

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”, CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**MONITORIZAREA METALELOR
PRIORITARE/PRIORITAR
PERICULOASE PRIN TEHNICI
SPECTRALE MODERNE ÎN
MANAGEMENTUL DEȘEURILOR**

Drd. Chim. RALUCA-MARIANA DRÂMBĂREAN

(Căsătorită HAȚEGAN)

CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC

Prof. Univ. Dr. CONSTANTIN MĂRUȚOIU

CLUJ NAPOCA

2013

CUPRINS

I. OBIECTIVELE TEZEI ȘI CONTRIBUȚIILE ȘTIINȚIFICE.....	1
1.1. Cadrul general	1
1.2. Obiective generale și specifice	1
1.3. Noutatea și contribuția științică în domeniu	3
1.3.1. Elemente de noutate	3
1.3.2. Contribuții originale	4
II. STADIUL REGLEMENTĂRIILOR ȘI POLITICILOR DE MANAGEMENT INTEGRAT A DEȘEURILOR ÎN EUROPA ȘI ROMÂNIA	5
III. DEȘEURILE, SURSE DE MATERIALE RECICLABILE ȘI DE POLUARE A MEDIULUI	9
IV. EVALUAREA RISCULUI DE CONTAMINARE A MEDIULUI CU METALE PRIORITARE/PRIORITAR PERICULOASE DE CĂTRE DEȘEURI.....	10
V. TEHNICI SPECTRALE MODERNE DE MONITORIZARE A METALELOR PRIORITARE ȘI PRIORITAR PERICULOASE ÎN DEȘEURI.....	11
VI. MONITORIZAREA UNOR METALE PRIORITARE/PRIORITAR PERICULOASE PRIN TEHNICI SPECTRALE MODERNE ÎN PROCESUL DE MANAGEMENT INTEGRAT AL DEȘEURILOR MEDICALE PERICULOASE	13
6.2.1. Descrierea instalației de incinerare a deșeurilor Hoval Multizon GG 24, Cluj Napoca	13
6.2.2. Caracteristicile și managementul deșeurilor incinerate și a deșeurilor rezultate în urma incinerării.....	14
6.4. Evaluarea conținutului de metale prioritare și prioritar periculoase în cenușile de la incineratorul Hoval Multizon Cluj Napoca	15
6.5. Evaluarea factorilor de îmbogățire, factorilor de contaminare și a gradului de contaminare a cenușilor cu metale prioritare și prioritar periculoase	18
6.6. Evaluarea conținutului de metale prioritare și prioritar periculoase în particulele de cenușă zburătoare din emisiile în aer de la incineratorul Hoval Multizon Cluj Napoca.....	20
VII. EVALUAREA RISCULUI DE CONTAMINARE A MEDIULUI DE CĂTRE DEȘEURILE MUNICIPALE ȘI INDUSTRIALE DEPOZITATE ÎN DEPOZITE NECONFORME DIN REGIUNEA 6 NV A ROMÂNIEI	21
7.3. Evaluarea riscului de contaminare a apei și solului de către depozitul neconform de deșeuri municipale Pata Rât, Cluj - Napoca	21
7.3.1. Descrierea sitului și strategia de prelevare a probelor.....	21
7.3.2. Monitorizarea calității levigatului generat de deșeurile din depozitul Pata Rât.....	22
7.3.3. Monitorizarea calității apei pârâului Zapodie	26
7.3.4. Monitorizarea calității solului în zona depozitului Pata Rât	28

7.4. Analiza Componentelor Principale și Analiza de Cluster pentru levigatul de la depozitul Pata Rât.....	30
7.5. Studiu comparativ privind monitorizarea metalelor prioritare/prioritar periculoase în depozitele de deșeuri municipale și deșeuri industriale din Regiunea 6 NV	33
7.6. Analiza Componentelor Principale și Analiza de Cluster pentru depozitele de deșeuri municipale și industriale.....	35
VIII. MONITORIZAREA METALELOR PRIORITARE/PRIORITAR PERICULOASE ÎN	
MANAGEMENTUL DEȘEURILOR SPECIALE	36
8.2.3. Evaluarea compoziției levigatului de baterii uzate	36
8.2.4. Levigarea plumbului din sticla de ecrane CRT	37
IX. VALIDAREA UNEI METODE ANALITICE BAZATĂ PE	
SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE	
CU SURSĂ CONTINUĂ PENTRU DETERMINAREA RAPIDĂ,	
SECVENȚIALĂ A METALELOR PRIORITARE/PRIORITAR	
PERICULOASE ÎN PROBE DE SOL	37
X. REZULTATE OBTINUTE, ELEMENTE DE NOUȚATE ȘI CONCLUZII GENERALE.	
POSIBILITĂȚI DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR	46
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	49

1.1. Cadrul general

Cunoașterea impactului asupra mediului datorită deșeurilor depozitate, care pot conține substanțe prioritare și prioritar periculoase care nu sunt stabile sau au tendință de bioacumulare este de cea mai mare importanță. Deșeurile depozitate pot conține substanțe organice și metale prioritare/prioritar periculoase, care adesea sunt eliberate din deșeu, fie în fază gazoasă, fie în fază lichidă într-un levigat ca urmare a biodegradării deșeurilor. Cu alte cuvinte, procesele de degradare pe care le suferă deșeurile în depozite sunt factorii cheie în înțelegerea impactului deșeurilor asupra mediului. Pe lângă deșeurile industriale sunt generate cantități imense de deșeuri municipale, colectate selectiv sau neselectiv, stocate în depozite conforme sau neconforme, sau sunt fie reutilizate, fie reciclate. La nivel mondial fiecare locuitor generează în medie 250 kg de deșeuri pe an, care se cuantifică la o cantitate de 2.3 Mtone de deșeuri [1]. Cele mai multe dintre aceste deșeuri municipale sunt la ora actuală depozitate și doar o mică fracțiune, de regulă sub 10% sunt reciclate sau reutilizate.

Începând cu anii '90 problematica monitorizării metalelor prioritare/prioritar periculoase în deșeuri municipale sau industriale a fost introdusă în normativele legislative specifice protecției mediului și a fost abordată în tot mai multe publicații științifice. Sunt considerate prioritare, metalele precum antimoniu, argint, arsen, bariu, beriliu, bor, cobalt, crom, cupru, molibden, seleniu, staniu, taliu, telur, titan, uraniu, vanadiu și zinc, care reprezintă un risc semnificativ de poluare asupra mediului acvatic și folosințelor de apă și prin intermediul acestora asupra omului. Metalele prioritar periculoase (cadmiu, mercur, nichel și plumb) sunt acele metale care pe lângă faptul că sunt toxice, sunt persistente în mediu și tind să se bioacumuleze.

Clasificarea metalelor în cele două categorii este în concordanță cu Directivele 2000/60/CE și 2008/105/CE care stabilesc cadrul de politică comunitară în domeniul apei [3,4].

1.2. Obiective generale și specifice

Obiective generale:

1. Monitorizarea unor metale prioritare și prioritar periculoase prin tehnici spectrale moderne bazate pe spectroscopia de emisie atomică și spectrometria de masă în plasma cuplată inductiv (ICP-AES și ICP-MS) în procesul de management integrat al deșeurilor medicale incinerate și a impactului asupra factorilor de mediu (apă și sol) a deșeurilor depozitate în depozite municipale neconforme respectiv conforme.

Ambele metode spectrale sunt standardizate pentru analize multielementale simultane din probe de apă.

2. Validarea unei metode moderne de determinare și monitorizare a unor metale prioritare și prioritar periculoase prin spectroscopia de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă (HR-CS FAAS) din soluri contaminate industrial sau datorită depozitelor de deșeuri. Această metodă spectrală este doar de curând disponibilă comercial și toate metodele standardizate bazate pe absorbția atomică utilizează spectroscopia de absorbție atomică de joasă rezoluție cu surse de linii (LR-LS AAS) caracterizată prin viteză mică de analiză în regim secvențial.

Obiective specifice:

1. Stadiul actual privind managementul deșeurilor în Uniunea Europeană și România și stadiul implementării managementului integrat al deșeurilor în România cu focalizare pe Regiunea 6 NV.
2. Evaluarea compoziției materiale și chimice a deșeurilor și a stadiului dezvoltării de tehnologii care au la bază reutilizarea și reciclarea deșeurilor, ca surse de materii prime secundare și surse de energie.
3. Monitorizarea conținutului de metale prioritare (As, Co, Cr, Cu, Sb, Tl, V) și prioritar periculoase (Cd, Hg, Ni, Pb) prin ICP-MS din cenușa de incinerare a deșeurilor medicale periculoase de la instalația Hoval Multizon din Cluj Napoca.
4. Evaluarea riscului de contaminare a mediului (sol și aer) cu metale prioritare și prioritar periculoase în urma procesului de incinerare prin compararea valorilor experimentale cu cele de referință din legislația în domeniu.
5. Evaluarea riscului de contaminare a mediului (apă și sol) de către levigatul generat de deșeurile depozitate în depozitul neconform de deșeuri municipale solide (DMS) Pata Rât.
6. Evaluarea comparativă a riscului de contaminare a solului cu metale prioritare/prioritar periculoase (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) de către deșeurile DMS depozitate în depozite neconforme din Regiunea 6 N-V. Depozitele luate în considerare în acest studiu au fost: Pata Rât - Cluj-Napoca, Urbana - Bistrița, Câmpia-Turzii, Dej, Gherla, aflate în faza de monitorizare post închidere.
7. Evaluarea riscului de contaminare a solului de către deșeurile depozitate în câteva depozite industriale din Regiunea 6 NV (Cesom - Dej, Someș - Dej, HCH - Turda, Uzina Electrică - Zalău, Iaifo - Zalău, Silcotub - Zalău, Ario - Bistrița, Dan Steel - Beclean) cu metale prioritare și prioritar periculoase (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

8. Compararea riscului de contaminare a solului de către deșeurile municipale solide și deșeurile din depozitele industriale considerate în studiu.
9. Evaluarea riscului de contaminare a apei de către levigatul generat de deșeuri de baterii uzate și levigatul generat de deșeuri de echipamente electrice și electronice (DEEE).
10. Interpretarea rezultatelor prin metode de statistică multivariată (Analiza Componentelor Principale PCA și Analiza de Cluster CA).
11. Validarea unei noi metode de analiză a metalelor prioritare (Ag, Co, Cr, Cu, Zn) și prioritar periculoase (Cd, Ni și Pb) din sol prin spectroscopia de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă (HR-CS FAAS) în regim secvențial rapid.

1.3. Noutatea și contribuția științică în domeniu

Datele din literatură au arătat lipsa unor informații complete privind natura și contribuția deșeurilor depozitate în depozite neconforme și conforme, și a gestionării lor sub aspectul poluării cu metale prioritare și prioritar periculoase a solului și apei în România. Totodată, nu există studii sistematice cu privire la conținutul de metale prioritare și prioritar periculoase în diferitele fracțiuni ale deșeurilor pentru a înțelege drumul pe care acestea îl pot avea în mediu.

Originalitatea tezei este determinată în mare parte de faptul că problema metalelor prioritare și prioritar periculoase și monitorizarea acestora în deșeuri nu a fost abordată la noi în țară sub forma unui studiu complex și complet, care să considere diferite tipuri de depozite și deșeuri ca surse potențiale de contaminare a solului și apei. Astfel, rezultatele obținute în urma parcurgerii programului de doctorat a permis stabilirea unui management sigur a diferitelor categorii de deșeuri, respectiv evaluarea riscului de contaminare în aceste condiții.

1.3.1. Elemente de noutate

Elementele de noutate a tezei de doctorat care derivă din tema de cercetare abordată sunt:

- ⇒ Identificarea și cuantificarea impactului asupra mediului cauzat de metalele prioritare și prioritar periculoase provenite din depozite de deșeuri municipale neconforme și de la instalația de incinerare a deșeurilor medicale;
- ⇒ Identificarea și cuantificarea impactului asupra mediului cauzat de metalele prioritare și prioritar periculoase provenite din depozite de deșeuri industriale, comparativ cu depozitele de deșeuri municipale;

- ⇒ Elaborarea de măsuri durabile din punct de vedere economic și ecologic, în ceea ce privește sistemul de management integrat al DMS;
- ⇒ Evaluarea riscului de contaminare a solului cu metale prioritare și prioritar periculoase (provenite din depozite de deșeuri industriale/municipale și cenușă de incinerare) prin metode moderne, care au la bază determinarea indicilor de contaminare: Factorul de îmbogățire, Factorul de contaminare și Gradul de contaminare, în acord cu metodologia lui Hakanson [18];
- ⇒ Interpretarea avansată a rezultatelor analitice obținute în studiul de monitorizare a câtorva depozite de deșeuri municipale și industriale, prin metode statistice multivariate (PCA și CA);
- ⇒ Validarea unei noi metode analitice la determinarea și monitorizarea a 8 elemente prioritare și prioritar periculoase din soluri contaminate prin noul concept instrumental HR-CS FAAS, de curând disponibil pe piață, ca alternativă la metodele standardizate bazate pe spectroscopia de emisie atomică în plasma cuplată inductiv (ICP-AES) și spectroscopia de absorbție atomică în flacără de joasă rezoluție cu sursă de linii (LR-LS FAAS).

1.3.2. Contribuții originale

Contribuțiile originale ale tezei, aduse prin cercetările efectuate au fost următoarele:

1. **Stabilirea unui sistem de monitorizare și furnizare de informații complete sub aspectul poluării cu metale prioritare/prioritar periculoase** de către cenușa de incinerare, respectiv depozite de deșeuri industriale și municipale, prin utilizarea metodologiei indicilor de contaminare, care a permis obținerea unei prioritizări a contaminanților, respectiv o clasificare a deșeurilor/depozitelor cu cel mai mare nivel de contaminare, respectiv cu cel mai mare risc potențial de contaminare a solului.
2. **Identificarea surselor de proveniență a contaminanților prioritari/prioritar periculoși și a ponderilor acestora într-un levigat de deșeuri municipale, respectiv în compoziția solului din zona depozitelor de deșeuri municipale/industriale, prin metoda avansată a Analizei Componentelor Principale (PCA).** Totodată, analiza PCA a permis **stabilirea indicatorilor chimici de calitate care au cea mai mare influență asupra contaminării levigatului și solului** din zona acestor depozite.
3. **Gruparea parametrilor chimici și a depozitelor studiate prin metoda Analizei de Cluster în funcție de proveniența contaminanților din surse de origine comună sau diferită de deșeuri.**

4. **Lărgirea aplicabilității noului concept instrumental bazat pe spectroscopia de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă (HR-CS FAAS)**, ca tehnică de monitorizare și determinare a metalelor prioritare/prioritar periculoase din probe de sol, în domeniul managementului deșeurilor. Originalitatea acestui studiu pentru practica analitică a fost determinată de lipsa datelor publicate în literatura de specialitate cu privire la validarea utilizării HR-CS FAAS în acest domeniu, metodă foarte atractivă prin viteza sa, capabilitatea multielementală și ușurința de operare în ceea ce privește optimizarea și depășirea interferențelor spectrale.

Rezultatele cercetărilor din prezenta teză de doctorat au fost diseminate astfel: 5 articole publicate în reviste ISI totalizând un factor de impact de 6.422, 16 articole publicate în reviste BDI, 4 lucrări prezentate sub formă de comunicări orale („Relația Mediu & Agricultură & Industrie: Conflict și Sinergie”, "R"- Regenerare, Reabilitare și Restaurare a Solului- de la Concept la Realizare, USAMV Cluj Napoca, "Managementul deșeurilor municipale - O mare responsabilitate", Cluj Napoca, Baia Mare, "Gestionarea deșeurilor menajere-provocari și soluții", Cluj Napoca) și 5 lucrări prezentate sub formă de postere la conferințe naționale și internaționale în România, și Slovacia.

II. STADIUL REGLEMENTĂRILOR ȘI POLITICILOR DE MANAGEMENT INTEGRAT A DEȘEURILOR ÎN EUROPA ȘI ROMÂNIA

De aproximativ 20 de ani Uniunea Europeană își clădește politica de mediu în jurul conceptului de dezvoltare durabilă. Dezvoltarea durabilă prin prisma problematicei deșeurilor înseamnă în primul rând gestionarea integrată a acestora, încurajând colectarea selectivă la sursă și valorificarea cu precădere a acestora.

Actele legislative ale Uniunii Europene în domeniul gestionării deșeurilor includ numeroase directive, regulamente și decizii care au ca obiectiv principal reducerea efectelor negative provocate de generarea și gestionarea deșeurilor asupra mediului și a sănătății.

Politica protecției mediului, în România se clădește începând cu anii 90. Conformarea cu politica UE privind managementul deșeurilor a început să fie asigurată odată cu anul 2000, prin dezvoltarea adecvată a legislației. Toate principiile, prioritățile, obiectivele și țintele directivelor din acest domeniu au fost preluate și transpuse în legislația românească.

Principalele acte normative, în domeniul gestionării deșeurilor, în Uniunea Europeană și corespondentul acestora în România sunt prezentate în Tabelul 2.2.

În România, sunt două căi importante de gestionare a deșeurilor:

1. Depozitarea - o metodă clasică, care necesită investiții mai mari în vederea realizării de depozite conforme care să corespundă legislației în vigoare. Date recente au arătat că depozitarea rămâne în continuare principala opțiune de gestionare a deșeurilor municipale și aproximativ 80% din depozitele municipale funcționale din România sunt neconforme și pot fi surse de poluare pentru mediu [14].

2. Incinerarea – o metodă modernă prin care se reduc cantitățile de deșeuri depozitate, dar rămâne problema cenușii, în care se pot concentra metalele prioritare și prioritar periculoase. Deși această tehnologie este utilizată în țările europene dezvoltate la toate categoriile de deșeuri, în țara noastră este aplicată doar deșeurilor industriale și medicale periculoase. Cenușa de incinerare se elimină în principal în depozite de deșeuri municipale neconforme sau conforme, și poate constitui un risc de contaminare prin levigarea în apă a metalelor prioritare și prioritar periculoase [14]. Acesta este și cazul depozitului de la Pata Rât, unde este depozitată cenușa rezultată din incinerarea deșeurilor medicale periculoase de la instalația Hoval Multizon din Cluj-Napoca.

Stadiul de implementare a gestionării deșeurilor municipale la nivelul anului 2010 este prezentat în Tabelul 2.3 [14].

În ciuda unui progres vizibil privind implementarea legislației în domeniul deșeurilor (a crescut gradul de acoperire cu servicii de salubritate de la 63% în 2009 la 70 % în 2010, au fost realizate și puse în operare un număr de 27 depozite conforme cu standardele europene, și 91 de facilități de tratare a deșeurilor). La nivelul anului 2010, România se numără printre statele membre cu cea mai mare pondere de depozitare a deșeurilor municipale (99% conform CE Eurostat-2012, 95% conform ANPM, 2011) [14,31].

Practica incinerării, în România, a fost aplicată inițial deșeurilor medicale, în cuptoarele de incinerare spitalicești, care în cel mai bun caz eliminau particulele grosiere din gazele de ardere. Reglementările stricte au obligat echiparea incineratoarelor cu sisteme moderne de alimentare a deșeurilor, dispozitive evaluate de purificare a gazelor de ardere, cazane de recuperare a energiei, sisteme de control, înregistrare și urmărire a parametrilor, condițiilor de funcționare și concentrațiilor poluanților. Datorită noilor cerințe legislative, în 2004 a demarat procesul de închidere etapizată a instalațiilor neconforme cu cerințele Directivei 2000/76/CE [15] și dezvoltarea tehnologiilor ecologice în domeniul incinerării.

Tabelul 2.2. Principalele normative privind managementul deșeurilor în Uniunea Europeană și România implementate după anul 2000

Legislație europeană	Legislație românească	Conținut
<i>Directiva Cadru 2008/98/CE</i> privind deșeurile [2]	➤ <i>Legea 211/2011</i> privind regimul deșeurilor [33]	Prevederi referitoare la gestionarea tuturor categoriilor de deșeuri inclusiv a deșeurilor periculoase, a uleiurilor uzate și medicale prin prevenirea, creșterea eficienței reciclării acestora și reducerea efectelor adverse determinate de managementul lor
<i>Decizia Comisiei 2001/118/CE</i> privind lista de deșeuri [20]	➤ <i>Hotărârea de Guvern 856/2002</i> privind evidența gestiunii deșeurilor și aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase [34]	Listele privind categoriile și tipurile de deșeuri, codificate în funcție de activitățile de generare și modalitățile de evidență a acestora
<i>Directiva 1999/31/CE</i> privind depozitarea deșeurilor [10]	➤ <i>Hotărârea de Guvern 349/2005</i> privind depozitarea deșeurilor [11] ➤ <i>Ordinul 757/2004</i> Normativul tehnic privind depozitarea deșeurilor [12]	Cadrul pentru desfășurarea activității de depozitare a deșeurilor, atât pentru realizarea, exploatarea, monitorizarea, închiderea și urmărirea postînchidere a depozitelor noi, cât și a depozitelor existente, în condiții de protecție a mediului și a sănătății populației
<i>Decizia Consiliului 2003/33</i> de stabilire a unor criterii și proceduri de admitere a deșeurilor în depozitele de deșeuri [21]	➤ <i>Ordinul 95/2005</i> privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri [35]	Criteriile pentru acceptarea deșeurilor în clasele de depozite.
<i>Directiva 2000/76/CE</i> privind incinerarea deșeurilor [15]	➤ <i>Hotărârea de Guvern 128/2002</i> privind incinerarea deșeurilor [16] ➤ <i>Hotărârea de Guvern 268/2005</i> pentru modificarea și completarea Hotărârii Guvernului 128/2002 privind incinerarea deșeurilor [17] ➤ <i>Ordinul 756/2004</i> Normativul tehnic privind incinerarea deșeurilor [9]	Reglementează activitățile de incinerare și co-incinerare și măsurile de control și urmărire a acestor instalații Calendarul de închidere etapizată a instalațiilor vechi de ardere a deșeurilor medicale (HG 268)

Legislație europeană	Legislație românească	Conținut
<i>Directiva 94/62/CE</i> privind ambalajele și deșeurile de ambalaje [22]	➤ <i>Hotărârea de Guvern 621/2005</i> privind gestionarea ambalajelor și a deșeurilor de ambalaje [36]	Stabilește măsuri, ținte și obiective pentru limitarea producerii deșeurilor de ambalaje, colectarea, reciclarea, refolosirea sau alte forme de recuperare a acestor deșeuri. Totodată este prevăzută reducerea la minim a compoziției în substanțe periculoase (Cd, Cr, Hg, Pb), a masei și volumului ambalajului, cu accent pe conceperea ambalajelor refolosibile sau recuperabile.
<i>Directiva 2006/66/CE</i> privind bateriile și acumulatorii și deșeurile de baterii și acumulatori [23]	➤ <i>Hotărârea de Guvern 1132/2008</i> privind regimul bateriilor și acumulatorilor și al deșeurilor de baterii și acumulatori [37]	Reglementează limite pentru conținutul de cadmiu, mercur și plumb în bateriile și acumulatorii introduși pe piață și stabilește ținte și obiective privind colectarea, tratarea, reciclarea și eliminarea deșeurilor de baterii și de acumulatori
<i>Directiva 2012/19/CE</i> privind deșeurile de echipamente electrice și electronice (DEEE) [24]	➤ <i>Hotărârea de Guvern 1037/2010</i> privind deșeurile de echipamente electrice și electronice [38]	Stipulează prevederi privind prevenirea producerii de DEEE, precum și ținte privind colectarea, refolosirea, reciclarea și alte forme de valorificare a acestora
<i>Directiva 2011/65/UE</i> privind restricțiile de utilizare a anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice [6]	➤ <i>Hotărârea de Guvern 992/2005</i> privind limitarea utilizării anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice [39]	Introduce restricții referitoare la conținutul de Pb, Cd, Hg și Cr (VI) în echipamentele electrice și electronice (EEE)

Tabelul 2.3. Date de implementare a gestionării deșeurilor municipale, în România la nivelul anului 2010 [14]

Cantități de deșeuri municipale generate (tone)	Cantități de deșeuri municipale valorificate (tone)	Cantități de deșeuri municipale depozitate (tone)	Număr total de depozite	Număr depozite conforme	Număr depozite neconforme	Număr instalații de transfer și/sau sortare	Număr instalații de compostare
5823321	296000	6777280	133	27	106	70	21

III. DEȘEURILE, SURSE DE MATERIALE RECICLABILE ȘI DE POLUARE A MEDIULUI

În acest capitol a fost realizată o clasificare a deșeurilor după proveniență pe patru grupe principalele și după gradul de pericolozitate în funcție de concentrația metalelor periculoase/prioritar periculoase levigabile [21,35]. De asemenea, categoriile de deșeuri monitorizate în teza de doctorat (deșeurile municipale și asimilabile, deșeurile de echipamente electrice și electronice, bateriile și acumulatorii uzați, cenușa de incinerare, levigatul de depozit) au fost caracterizate din punct de vedere al compoziției materiale și chimice, ca surse de materiale reciclabile dar și de poluare a mediului cu metale prioritare/prioritar periculoase.

Scopul cunoașterii compoziției deșeurilor este legat în primul rând de metoda de gestionare ce trebuie aplicată, pentru a evita pe cât posibil riscul de contaminare al mediului cu substanțe prioritare sau prioritar periculoase. Cunoașterea compoziției deșeurilor este importantă și din punctul de vedere al reciclării acestora, deoarece deșeurile trebuie colectate pe cât se poate selectiv, pe categorii de materiale (sticlă, plastic, lemn, metale), sau deșeurile colectate neselectiv trebuie sortate pe aceste categorii de materiale, sau chiar în cadrul unei categorii pe subcategorii.

Studiul compoziției chimice a arătat un caracter eterogen al conținutului de metalele prioritare/prioritar periculoase care apar în diversele tipuri de deșeuri. De asemenea, a fost observată o contribuție importantă în ceea ce privește metalele prioritare și prioritar periculoase în fluxul DMS, DEEE, baterii și acumulatori, cenușă de incinerator și levigatul generat de fracțiunea biodegradabilă din deșeurile DMS. Pe baza acestor date poate fi evidențiat riscul diferit de contaminare a mediului, în funcție de natura deșeurilor și de conținutul de metale prioritare și prioritar periculoase. De exemplu, cenușa de focar de la incineratoarele de deșeuri este un deșeu nepericulos, iar cenușa zburătoare este un deșeu periculos. Deșeurile de baterii și acumulatori prezintă risc mai mare de contaminare a mediului decât deșeurile de DEEE sau masele plastice separate din DEEE.

Evaluarea datelor din literatură privind gestionarea deșeurilor a indicat dezvoltarea unor sisteme de management integrat și tehnologii bazate pe (i) reutilizare, (ii) reciclare primară, mecanică și chimică (prin piroliză, termoliză și hidroliză), (iii) valorificare energetică prin incinerarea deșeurilor, (iv) depozitare în condiții sigure a deșeurilor originale sau a celor rezultate din reciclare și conversie la energie.

IV. EVALUAREA RISCULUI DE CONTAMINARE A MEDIULUI CU METALE PRIORITARE/PRIORITAR PERICULOASE DE CĂTRE DEȘEURI

Evaluarea riscului potențial de contaminare a mediului de către deșeuri poate fi obținută fie din compararea valorilor parametrilor contaminanților din deșeuri cu standardele de calitate pentru componentele mediului, respectiv prin utilizarea unor indici relativi de contaminare cu metale a deșeurilor rezultate în urma prelucrării diverselor materiale.

Pentru evaluarea riscului de contaminare a mediului cu metale prioritare și prioritar periculoase provenite din deșeuri, în prezenta teză, au fost dezvoltate 3 metode:

Metoda standardelor de calitate:

- ✓ Pentru soluri (O 756/1997) [120], aplicată rezultatelor probelor de cenușă de incinerare, sol din zona depozitelor de deșeuri considerate în studiu.
- ✓ Pentru apă de suprafață/apă subterană/ape uzate (O 161/2005; L 458/2002; HG 352/2005) [19,121,143], aplicată probelor de apă colectate din pârâul Zapodie, respectiv probelor de levigat de la depozitul Pata Rât.

Metoda indicilor relativi de contaminare:

- ✓ Factorul de îmbogățire (EF) [128,129] a fost utilizat pentru a evalua gradul de îmbogățire antropogenică a metalelor prioritare și prioritar periculoase în probele de cenușă de incinerare. A fost calculat ca raport între conținutul metalului față de un element de referință în probă și conținutul metalului și elementului de referință în fondul geochimic al rocilor de suprafață [126].
- ✓ Factorul de contaminare (CF), introdus de Hakanson [18], calculat ca raportul dintre concentrația contaminantului în proba studiată și valoarea sa de fond [126] a fost aplicat rezultatelor obținute pe probe de cenușă și sol;
- ✓ Gradul de contaminare (CD) [18], calculat prin însumarea factorilor de contaminare a fost utilizat pentru evaluarea gradului de contaminare a solului din zona depozitelor de deșeuri studiate, respectiv a cenușii de incinerare.

Utilizarea indicilor de contaminare prezentați anterior este utilă din punctul de vedere al evaluării riscului de contaminare a solului și sedimentelor de către deșeurile depozitate datorită faptului că poate fi obținută o prioritizare (ierarhizare) a contaminanților, respectiv clasificarea siturilor contaminate. Pe baza acestei clasificări, pot fi evidențiate foarte ușor

siturile cu cel mai mare nivel de contaminare, respectiv cu cel mai mare risc potențial de contaminare a solului și sedimentelor.

Metode de statistică multivariată:

✓ Analiza Componentelor Principale (PCA). Această abordare avansată a fost utilizată pentru evaluarea și interpretarea datelor experimentale în vederea evidențierii originii contaminanților și ponderilor acestora în descrierea variabilității compoziției levigatului și solului, prin metoda Varimax.

✓ Analiza de Cluster (CA) este o tehnică chemometrică prin care se clasifică obiectele unui sistem în câteva categorii, numiți clusteri, pe baza apropierii sau similarității lor, fără a face o asumare apriori.

PCA și CA și-au dovedit utilitatea în interpretarea rezultatelor analizelor de mediu prin evidențierea originii naturale sau antropogenice a unor contaminanți în probe de mediu (sol, apă, sedimente, cenușă, etc.) [119,244-252].

Evaluarea statistică a fost aplicată pentru levigatul de la depozitul Pata Rât și pe probele de sol de la depozitele DMS și de deșeuri industriale studiate. Această abordare avansată a interpretării rezultatelor a permis obținerea de date suplimentare în ceea ce privește sursele de proveniență a componentelor prioritare/prioritar periculoase într-un levigat de DMS, respectiv gruparea indicatorilor chimici de calitate care au cea mai mare influență asupra variabilității compoziției chimice a levigatului și solului și a depozitelor într-o Analiză de Cluster.

V. TEHNICI SPECTRALE MODERNE DE MONITORIZARE A METALELOR PRIORITARE ȘI PRIORITAR PERICULOASE ÎN DEȘEURI

Deoarece concentrația metalelor în deșeuri este mică, pentru monitorizarea lor au fost utilizate tehnici spectrale de înaltă sensibilitate, care permit determinarea la concentrații de ordinul $\mu\text{g ml}^{-1}$ sau chiar ng ml^{-1} .

Astfel pentru determinarea Hg s-a utilizat spectroscopia de fluorescență atomică cu generare de vapori reci (CV-AFS), conținutul de As a fost determinat prin metoda generării de hidrură și detecție prin spectroscopia de absorbție atomică cu atomizare în cuptor de cuarț (HG-QFAAS), descrisă în referințele [233,234]. Celelalte metale studiate au fost determinate prin tehnici spectrale moderne bazate pe spectroscopia de emisie atomică și spectrometria de masă în plasma cuplată inductiv (ICP-AES și ICP-MS), respectiv prin spectroscopie de absorbție atomică în flacără (FAAS) și cuptor de grafit (GFAAS).

O clasificare a tehnicilor spectrale utilizate în monitorizarea metalelor din deșeuri este prezentată în Figura 5.1.

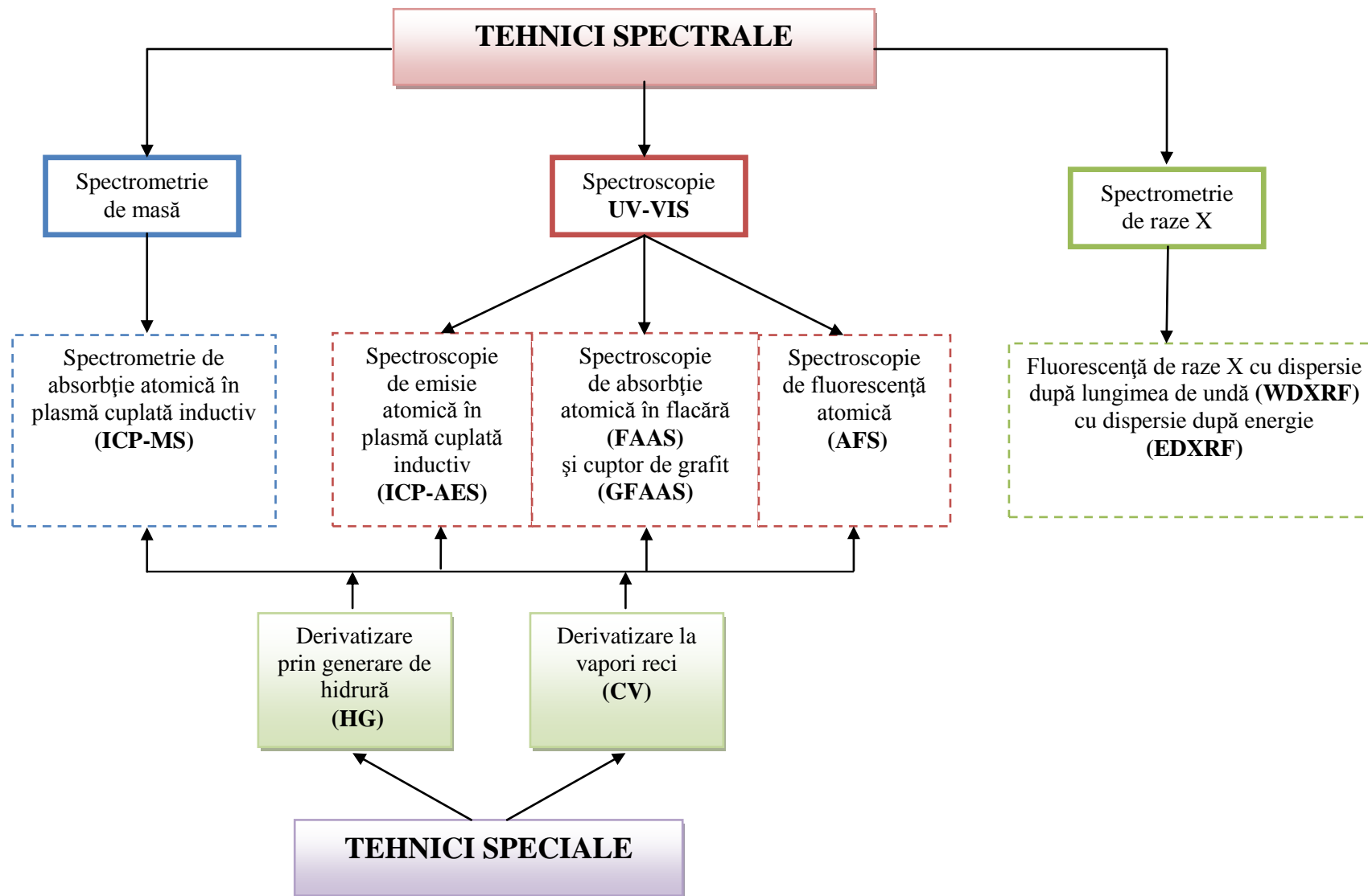


Figura 5.1. Clasificarea tehnicilor spectrale de monitorizare a metalelor din deșeuri

PARTEA EXPERIMENTALĂ

VI. MONITORIZAREA UNOR METALE PRIORITARE/PRIORITAR PERICULOASE PRIN TEHNICI SPECTRALE MODERNE ÎN PROCESUL DE MANAGEMENT INTEGRAT AL DEȘEURILOR MEDICALE PERICULOASE

6.2.1. Descrierea instalației de incinerare a deșeurilor Hoval Multizon GG 24, Cluj Napoca

Studiul de monitorizare a conținutului de metale prioritare (As, Co, Cr, Cu, Sb, Tl, V) și prioritar periculoase (Cd, Hg, Ni, Pb) din cenușa de incinerare a deșeurilor medicale periculoase a fost realizat la incineratorul Hoval Multizon Hoval Multizon GG 24 (produs de firma Hoval AG Elveția) din Cluj Napoca pe perioada 2009-2012. Această instalație de incinerare (pusă în funcțiune în anul 2005) este singura de acest fel din Transilvania și incinerează în principal deșeuri medicale provenite de la spitalele din Cluj-Napoca și alte orașe din Transilvania.

Diagrama schematică a funcționării incineratorului este prezentată în Figura 6.3.

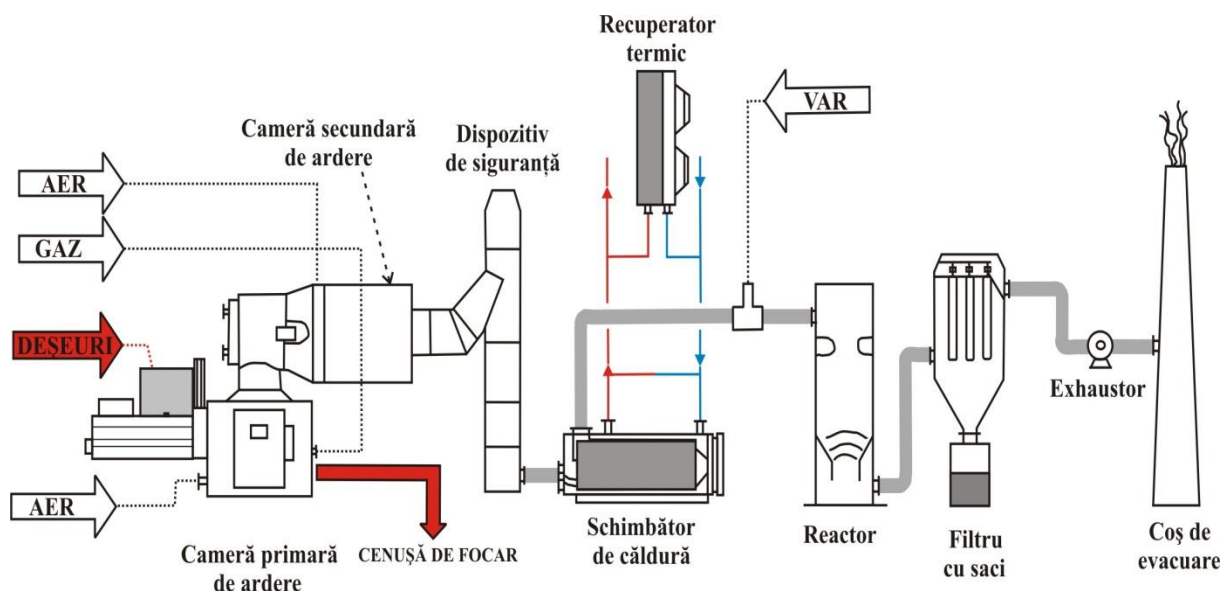


Figura 6.3. Diagrama schematică a incineratorului Hoval Multizon GG 24 [200,205]

Tehnologia de incinerare se caracterizează printr-un randament ridicat de combustie și recuperare a căldurii gazelor de ardere prin generare de abur, în cinci etape [200]:

- Combustia primară (elementară) la o temperatură între 800 - 900 °C;
- Combustia secundară (completă) la temperaturi de 1000 – 1400 °C;
- Recuperarea căldurii gazelor de ardere prin generare de abur;
- Purificarea chimică a gazelor de ardere cu var;
- Purificarea fizică prin filtrarea gazelor de ardere.

6.2.2. Caracteristicile și managementul deșeurilor incinerate și a deșeurilor rezultate în urma incinerării

Deșeurile care rezultă din procesul tehnologic de incinerare sunt cenușa de focar depozitată la depozitul Pata Rât, cenușa zburătoare reținută pe filtre și sorbalitul recirculat.

Evoluția cantităților de deșeuri incinerate, pe categorii, la instalația de incinerare Hoval Multizon GG 24 și a cenușii de focar rezultate sunt prezentate în Figura 6.4.

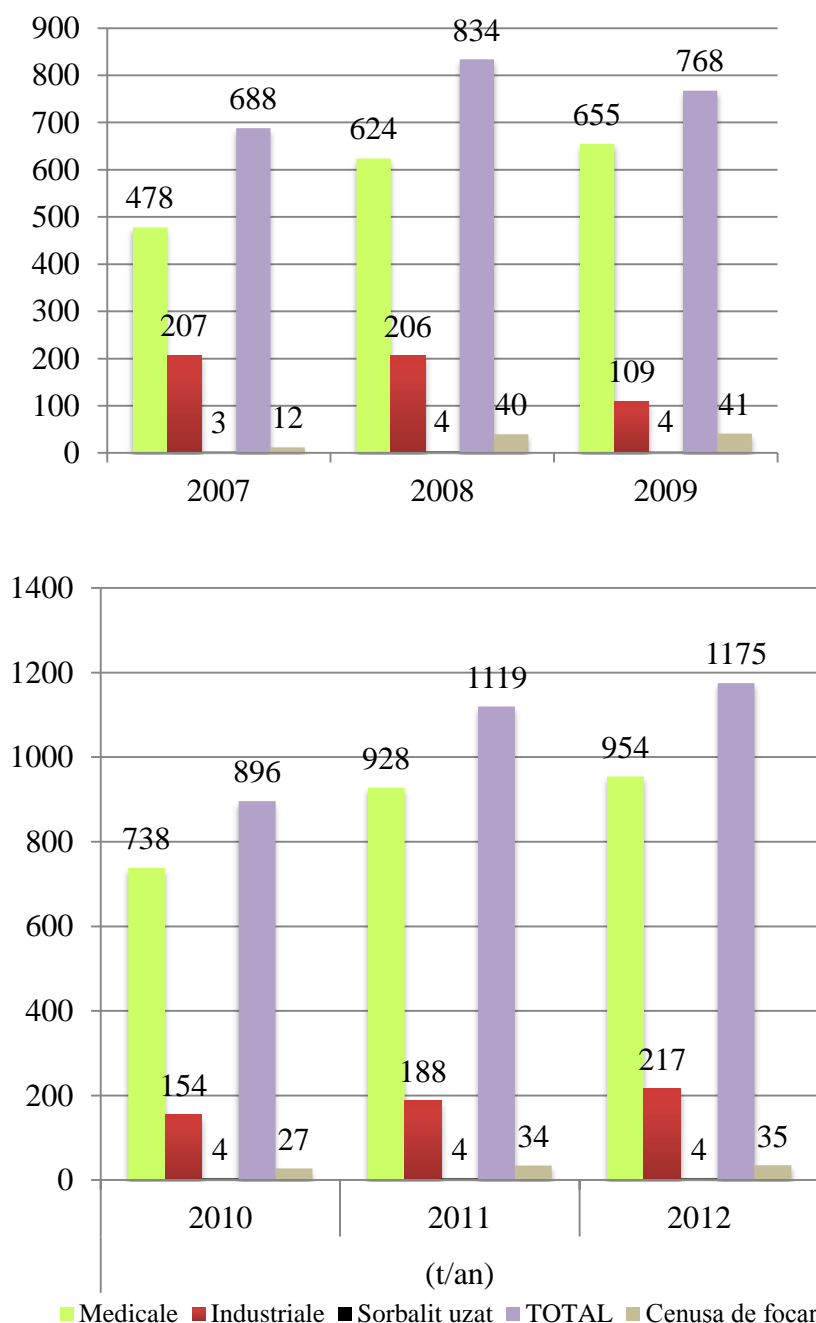


Figura 6.4. Evoluția cantităților de deșeuri, pe categorii la instalația de incinerare Hoval Multizon GG 24. (2007-2009) - date din referința [206]; (2010-2012) - informații personale obținute de la proprietarul instalației

6.4. Evaluarea conținutului de metale prioritare și prioritar periculoase în cenușile de la incineratorul Hoval Multizon Cluj Napoca

A fost studiată distribuția metalelor prioritare/prioritar periculoase în cenușa de focar, cenușă zburătoare reținută în echipamentele de desprăfuire a gazelor de ardere și cenușă zburătoare din emisiile în atmosferă. Pentru monitorizarea conținutului de metale în cenușa de focar și cea din sistemul de desprăfuire a gazelor au fost colectate câte 5 probe în șarje diferite în anul 2009. Pentru evaluarea riscului de contaminare a cenușii zburătoare, evacuate în atmosferă prin coș au fost colectate câte două probe pentru anii 2007 - 2012.

Un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv, Perkin-Elmer SCIEX (model ELAN DRC II, Toronto, Canada) a fost utilizat pentru determinarea conținutului de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Mn, V, Tl și As în cenușa de focar, cenușa zburătoare reținută pe filtrele uscate de desprăfuire a gazelor respectiv în cenușa zburătoare din gazele reziduale evacuate în atmosferă. Pentru determinarea Hg s-a utilizat spectroscopul CV-AFS Hydra-F, Teledyne (Leeman Instruments, USA).

Verificarea corectitudinii analizelor prin ICP-MS și CV-AFS a fost efectuată prin optimizarea parametrilor de funcționare pe probe CRM, observându-se că nu există diferențe semnificative între valorile găsite și cele certificate pentru un interval de încredere de 95%.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.9. Același tabel prezintă concentrația medie a 4 probe de sol colectate în anul 2009 în zona depozitului de deșeuri municipale Pata Rât, unde se depozitează cenușa de focar. Valorile obținute sunt comparate cu cele normale, de alertă și intervenție pentru soluri sensibile conform Ordinului 756/1997 [120].

Din analiza datelor prezentate în Tabelul 6.9, rezultă că în cenușa de focar pentru toate elementele nu sunt depășite valorile normale din soluri. Astfel, cenușa de focar ca și deșeu este încadrată în prima grupă (nepoluată) comparativ cu valorile de alertă din soluri sensibile. În consecință cenușa respectivă poate fi stocată într-un depozit de deșeuri municipale fără nici un risc de contaminare a solului.

În ceea ce privește conținutul de metale în solul de la depozitul Pata Rât, au fost observate depășiri ale valorilor normale pentru Hg, As, Cu, Ni și ale pragului de alertă pentru Pb, în soluri sensibile. S-a concluzionat că, depășirea acestor valori în solul din zona depozitului Pata Rât nu poate fi pusă pe seama cenușii de focar depozitate în acest depozit municipal.

În ceea ce privește cenușa zburătoare colectată din echipamentele de desprăfuire de pe filtrele cu sorbalit au fost observate depășiri ale tuturor valorilor (valori normale, prag de alertă și intervenție) în soluri sensibile pentru toate elementele studiate, fiind încadrată în grupa a 3-a ceea ce corespunde unui deșeu puternic poluat.

Tabelul 6.9. Concentrația elementelor în cenușa de focar, cenușa zburătoare colectată în echipamentul de desprăfuire și sol colectat din zona depozitului de deșuri municipale Pata Rât, comparativ cu referința în soluri sensibile [206].

Categorie element	Element	Cenușa focar		Cenușa zburătoare reținută pe filtre				Sol colectat de la Pata Rât		Ghid sol sensibil [120] (mg kg ⁻¹)		
		Conținut (mg kg ⁻¹) ^a	Raport val. norm. sol	Conținut (mg kg ⁻¹) ^b	Raport val. norm. sol	Raport val. alertă sol	Raport val. intervenție sol	Conținut (mg kg ⁻¹) ^c	Raport val. norm. sol	Valori normale	Prag alertă	Prag intervenție
Prioritar periculoase	Cd	0.02	0.02	9.82	9.82	3.27	1.96	0.37	0.37	1	3	5
	Hg	0.08	0.80	2.33	23.30	2.33	1.17	0.8	8.00	0.1	1	2
	Ni	2.80	0.14	2200	110.00	29.33	14.67	20.8	1.04	20	75	150
	Pb	1.18	0.05	2200	88.00	44.00	22.00	61.1	2.44	25	50	100
Prioritare	As	4.8	0.96	18.1	3.62	1.21	0.72	14.8	2.96	5	15	25
	Co	1.25	0.08	200	13.33	6.67	4.00	5.45	0.36	15	30	50
	Cr	2.75	0.09	2400	80.00	24.00	8.00	11.3	0.38	30	100	300
	Cu	2.20	0.11	3500	175.00	35.00	17.50	25.2	1.26	20	100	200
	Sb	4.85	0.97	40.9	8.18	3.27	2.05	4.5	0.90	5	12.5	20
	Tl	0.05	0.50	1.7	17.00	3.40	0.85	0.08	0.80	0.1	0.5	2
	V	3.32	0.07	170	3.40	1.70	0.85	40.8	0.82	50	100	200
	Mn	1.95	0.00	380	0,42	0,25	0,15	870	0,97	900	1500	2500

^a - Valori determinate în cenușa de focar (n=5)

^b - Valori determinate în cenușa din echipamentul de desprăfuire (n=5)

^c - Valori determinate în probele de sol de la Pata Rât (n=4)

Pe baza rapoartelor dintre conținutul în cenușă/valori de referință pentru soluri cu folosință sensibilă au fost calculate ponderile elementelor prioritare/prioritar periculoase conținute în cele două tipuri de cenuși la riscul de contaminare, prezentate în Figura 6.10.

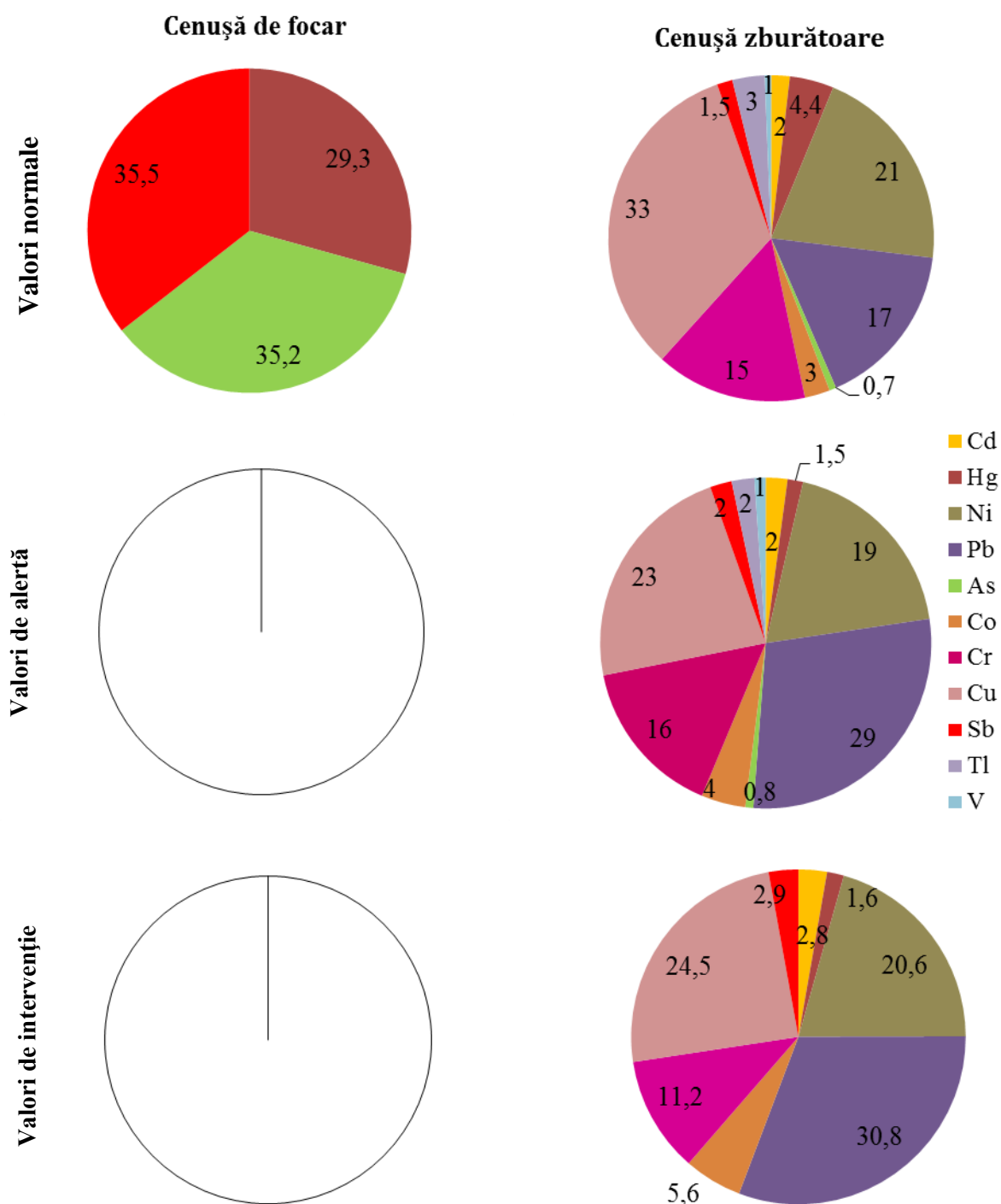


Figura 6.10. Contribuția (%) a elementelor prioritare/prioritar periculoase conținute în cenușa de focar și cenușa zburătoare de la Instalația Hoval Multizon la riscul de contaminare a solurilor sensibile

Concentrația foarte ridicată a metalelor în cenușa reținută pe sorbalit este în principal datorită Pb, Cu, Ni și Cr, ponderea acestor elemente privind riscul de contaminare a solului față de valorile de intervenție fiind pentru Pb (30.8%) > Cu (24.5%) > Ni (20.6%) > Cr (11.2%).

După cum arată Figura 6.10, spre deosebire de cenușa zburătoare în care se concentrează Pb, Cu, Ni și Cr, în cenușa de focar se concentrează în special Sb, As și Hg. Ponderea acestor elemente la contaminarea posibilă a solului față de valorile normale fiind de 35.5% pentru Sb, 35.2% pentru As și 29.3% pentru Hg.

6.5. Evaluarea factorilor de îmbogățire, factorilor de contaminare și a gradului de contaminare a cenușilor cu metale prioritare și prioritar periculoase

Au fost evaluați factorii de îmbogățire (EF) ai metalelor în cenușa de focar și cenușa zburătoare reținută pe saci, în raport cu Sakan și Buat - Menard [128, 129], considerând concentrația Mn ca referință, factorii de contaminare (CF) și gradul de contaminare (CD) calculați în concordanță cu Hakanson [18], rezultatele fiind prezentate în Tabelul 6.10.

Ordinea de îmbogățire a metalelor prioritare/prioritar periculoase de la moderat spre extrem de sever este următoarea: În cenușa de focar: sever (V<Pb<Tl<Cr) < foarte sever (Cu<Co<Ni) < extrem de sever (Cd<Hg<As<Sb). În cenușa zburătoare reținută pe filtre ordinea de îmbogățire este următoarea: moderat (Tl<V) < sever (Hg<As) < foarte sever (Co) < extrem de sever (Cr<Cd<Ni<Pb<Cu<Sb). Poate fi remarcat faptul că șase elemente (Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Sb) determină o contaminare extrem de severă a cenușii zburătoare, față de 4 elemente în cenușa de focar (Cd, Hg, As, Sb). Este evidentă cea mai mare îmbogățire pentru Sb, în ambele categorii de cenușă.

Dacă se consideră însă factorii de contaminare și gradul de contaminare pot fi observate diferențe semnificative în ceea ce privește ierarhizarea cenușilor. Astfel, ordinea factorilor de contaminare de la mic spre foarte ridicat în cenușa de focar este următoarea: mic (V<Pb<Tl<Cr<Cu<Co<Ni<Cd<Hg) < considerabil (As) < foarte ridicat Sb. În cazul cenușii zburătoare ierarhizarea factorilor de contaminare este următoarea: moderat (Tl<V) < foarte ridicat (Hg<As<Co<Cr<Cd<Pb<Ni<Cu<Sb).

După cum s-a arătat anterior cenușa zburătoare prezintă un grad foarte ridicat de contaminare, ponderea elementelor la aceasta fiind de (8.8% Cr < 12.9% Cd < 14.1% Pb < 18% Cu < 26.2% Sb. Spre deosebire de gradul foarte mare de contaminare a cenușii zburătoare, cenușa de focar prezintă un grad de contaminare doar considerabil datorat în special Sb, cu o pondere de 88% și As cu o pondere de 12%.

Reprezentarea ponderilor contaminanților metalici studiați în cenușa zburătoare și de focar este redată în Figura 6.11.

Tabelul 6.10. Factorii de îmbogățire, factorii de contaminare și gradul de contaminare a cenușilor cu metale prioritare și prioritar periculoase

Factor de îmbogățire (EF) ^a							
Tip cenușă	Nu	Minor	Moderat	Moderat sever	Sever	Foarte sever	Extrem de sever
	0 < EF ≤ 1	1 < EF ≤ 3	3 < EF ≤ 5	5 < EF ≤ 10	10 < EF ≤ 25	24 < EF ≤ 50	EF > 50
De focar					V(17.5)<Pb(18.5) <Tl(20.5)<Cr(24.2)	Cu(27.1)<Co(38.5)<Ni(43.1)	Cd(62.8)<Hg(98.5)<As(984)<Sb(7461)
Zburătoare			Tl(3.6)<V(4.5)		Hg(14.1)<As(19.1)	Co(31.6)	Cr(108)<Cd(158)Ni(173)≤Pb(173)<Cu(221) <Sb(323)
Factor de contaminare (CF) ^b							
Tip cenușă	Mic		Moderat		Considerabil		Foarte ridicat
	CF<1		1 < CF ≤ 3		3 < CF ≤ 6		CF > 6
De focar	V(0.06)<Pb(0.06)<Tl(0.07)<Cr(0.08)<Cu(0.09) <Co(0.13)<Ni(0.14)<Cd(0.20)<Hg(0.32)				As(3.2)		Sb(24.3)
Zburătoare			Tl(2.3)<V(2.8)				Hg(9.3)<As(12.1)<Co(20)<Cr(69)<Cd(100)<Pb(110)< Ni(110)<Cu(140)<Sb(205)
Grad de contaminare (CD) ^b							
Tip cenușă	Mic		Moderat		Considerabil		Foarte mare
	CD < 8		8 < CD ≤ 16		16 < CD ≤ 32		CD > 32
De focar					27.5 (datorat în principal Sb)		
Zburătoare							780 (datorat în special Cr <Cd <Pb<Ni<Cu <Sb)

^aCalculat în acord cu Sakan și Buat- Menard [128, 129] față de valorile de fond în crusta de suprafață [126, 127] -Mn referință

^bCalculate în raport cu Hakanson [18] față de valorile de fond în crusta de suprafață [126, 127]

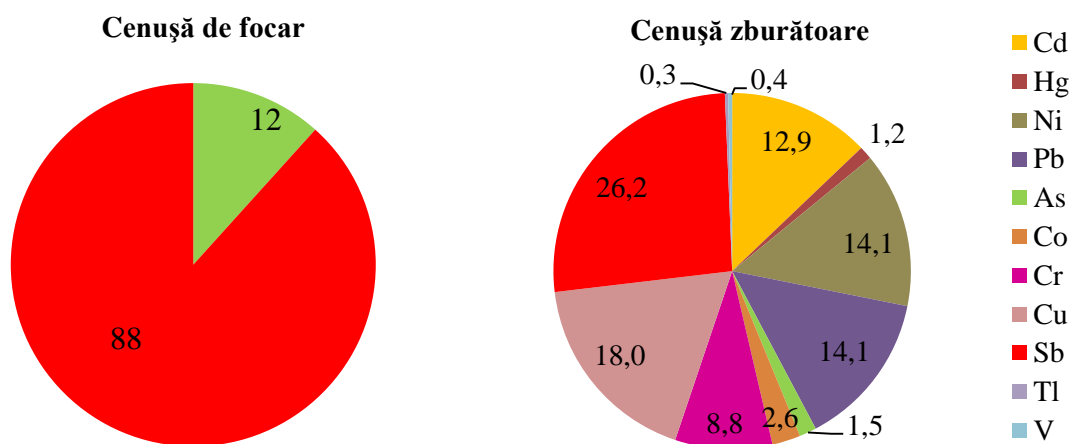


Figura 6.11. Ponderea metalelor prioritare/prioritar periculoase la contaminarea cenușii de focar și cenușii zburătoare rezultate în Instalația Hoval Multizon.

6.6. Evaluarea conținutului de metale prioritare și prioritar periculoase în particulele de cenușă zburătoare din emisiile în aer de la incineratorul Hoval Multizon Cluj Napoca

În ceea ce privește cenușa zburătoare evacuată în atmosferă cu emisiile gazoase, după filtrare a fost evaluat conținutul de Hg, $\Sigma(\text{Cd, Tl})$ și $\Sigma(\text{Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V})$.

Rezultatele monitorizării pe perioada anilor 2007-2012 comparativ cu valorile limită de emisie stabilite prin HG 128/2002 privind incinerarea deșeurilor [16] sunt prezentate în Tabelul 6.11 pentru un timp de colectare de 30 de minute [206].

Tabelul 6.13 Evoluția valorilor medii anuale a metalelor prioritare/prioritar periculoase din gazele emise în aer [206]

	Hg (mg m^{-3})	$\Sigma(\text{Cd, Tl})$ (mg m^{-3})	$\Sigma(\text{Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V})$ (mg m^{-3})
VLE ^a	0.05	0.05	0.5
2007	0.001	0.02	0.41
2008	0.001	0.002	0.48
2009	0.003	0.006	0.09
2010	0.0006	0.005	0.14
2011	0.0008	0.005	0.24
2012	0.001	0.01	0.36
Media	0.0010	0.008	0.29
Deviație standard	0.0009	0.006	0.15

^a- Valori limită de emisie. măsurate la 30 minute conform HG 128/2002 [16]

Din Tabelul 6.11 rezultă că pe toată perioada de monitorizare nu au fost depășite valorile limită de emisie, ceea ce dovedește că tehnologia de incinerare este foarte sigură și nu prezintă risc de contaminare a aerului în condiții normale de operare.

Astfel, instalația de incinerare a deșeurilor medicale periculoase, studiată se bazează pe o tehnologie sigură de incinerare și nu prezintă risc de contaminare cu metale prioritare/prioritar periculoase a solului prin cenușa de focar, respectiv a aerului prin emisia gazelor de incinerare.

VII. EVALUAREA RISCULUI DE CONTAMINARE A MEDIULUI DE CĂTRE DEȘEURILE MUNICIPALE ȘI INDUSTRIALE DEPOZITATE ÎN DEPOZITE NECONFORME DIN REGIUNEA 6 NV A ROMÂNIEI

A fost evaluat riscul de contaminare a mediului de către deșeurile municipale și industriale depozitate în câteva depozite neconforme din Regiunea 6 NV. Din cele 35 de depozite municipale au fost luate în considerare în acest studiu următoarele depozite: Pata Rât Cluj Napoca, Gherla, Câmpia Turzii, Dej și Bistrița. Depozitarea a fost sistată în perioada 2005-2012, depozitele fiind în curs de ecologizare și/sau monitorizare post-închidere. În cazul depozitelor industriale s-au studiat următoarele: Ario-Bistrița, Daniel Steel Beclean, Cesom Dej și Someș Dej, Uzina Electrică, Iaifo și Silocotub Zalău, respectiv fostul depozit de HCH de la Turda. În toate județele din Regiunea 6 NV au fost demarate lucrările de realizare a unor Sisteme/Centre de management integrat al deșeurilor SMID/CMID, primul depozit conform fiind pus în funcțiune în Oradea în 2005. În județul Cluj au demarat lucrările CMID în anul 2012.

7.3. Evaluarea riscului de contaminare a apei și solului de către depozitul neconform de deșeuri municipale Pata Rât, Cluj - Napoca

7.3.1. Descrierea sitului și strategia de prelevare a probelor

Depozitul de deșeuri municipale de la Pata Rât este situat la o distanță de 15 km față de Cluj - Napoca, în zona șoselei de centură a orașului. În partea de est, depozitul este mărginit de pârâul Zapodie, la o distanță de doar 2-10 m, un afluent al râului Someșul Mic. Depozitul a fost pus în funcțiune în anul 1973 și a fost proiectat pentru o capacitate de 3,5 milioane tone de deșeuri municipale, la o suprafață de 9 ha și o durată de operare de 30 de ani. Durata de exploatare a depozitului a fost crescută însă la 37 de ani, în prezent depozitul având o suprafață de aproximativ 18 ha. Cantitatea actuală de deșeuri municipale depozitate fără o separare preliminară sau pre-tratament este în jur de 8-10 milioane tone, fiind depășită cu mult capacitatea de proiectare a depozitului. În anul 2010 a fost sistată depozitarea deșeurilor municipale și au fost demarate lucrări de ecologizare. La ora actuală depozitul este parțial ecologizat iar levigatul rezultat din descompunerea deșeurilor biodegradabile, este colectat prin intermediul unui dren cu lungimea de 1720 m [213-216].

Pentru evaluarea riscului de contaminare a apei și solului de către depozitul neconform de deșeuri municipale Pata Rât, Cluj – Napoca au fost prelevate 4 probe de sol din zona depozitului

Pata Rât în anul 2009 și câte 4 probe de levigat anual pe perioada 2007-2011. De asemenea, au fost prelevate câte două probe de apă din pârâul Zapodie, în amonte și în aval de depozitul de deșeuri.

În cadrul depozitului de la Pata Rât a fost evaluat conținutul de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn prin FAAS în sol, respectiv în levigat conținutul aceluiași metale prin GFAAS, As prin HG-QFAAS și Hg prin CV-AFS. În levigat au fost determinați și alți parametri precum: ionii amoniu, clorură, azotit, azotat, fosfat, sulfat, substanțele extractibile în eterul de petrol, pH-ul și conductivitatea electrică, consumul chimic de O₂ prin titrare cu K₂Cr₂O₇, respectiv conținutul total de substanțe dizolvate. Parametri suplimentari determinați pe lângă metale, au fost importanți deoarece pe baza lor a putut fi evidențiat rolul descompunerii deșeurilor biodegradabile în poluarea levigatului în prima etapă, și apoi a pârâului Zapodie, solului și apei subterane prin infiltrare.

7.3.2. Monitorizarea calității levigatului generat de deșeurile din depozitul Pata Rât

Rezultatele de monitorizare a calității levigatului generat de deșeurile din depozitul Pata Rât sunt prezentate în Tabelul 7.16. Pentru evaluarea riscului de contaminare valorile obținute au fost comparate cu valorile de referință privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate HG 352/2005 [19], cu cele corespunzătoare calității (V) - stare proastă a apelor de suprafață din Ordinul 161/2006 [121], respectiv cu pragul de alertă pentru apa subterană în acord cu 458/2002[143].

Conform Tabelului 7.16 din punctul de vedere al metalelor prioritare și prioritar periculoase, doar Cu și Cr determină o contaminare a levigatului, ca urmare a depășirii valorilor limită de încărcare a acestor metale în apele uzate, care pot fi evacuate într-un receptor natural. Concentrația mai mare a Cu și Cr în levigat se explică prin faptul că aceste metale formează complecși solubili cu materia organică, stabili pe un domeniu larg de pH, chiar la valori < 5 [238, 239].

Spre deosebire de contaminarea cu metale prioritare/prioritar periculoase, levigatul prezintă o încărcare ridicată cu substanțe anorganice și organice greu oxidabile, care împiedică autoepurarea, pusă în evidență prin depășirea parametrului CCO-Cr. Astfel au fost observate depășiri pentru toți poluanții anorganici sub formă de anioni (clorură, azotit, azotat, sulfat) și pentru cationul amoniu. De asemenea, au putut fi observate depășiri a conținutului de substanțe extractibile în eterul de petrol.

Tabelul 7.16. Indicatorii chimici de calitate pe perioada 2007-2011 ai levigatului generat de deșeurile depozitate la Pata Rât, Cluj-Napoca, comparativ cu valorile limită de încărcare a poluanților în apele uzate care pot fi evacuate în receptori naturali, și valorile limită în apa de suprafață și subterană [218]

Anul	Parametri medii anuali ^a																	
	pH	CCO-Cr (mg l ⁻¹ O ₂)	TDS ^a (mg l ⁻¹)	Cl ⁻¹ (mg l ⁻¹)	NO ₂ ⁻ N (mg l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ N (mg l ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ - P (mg l ⁻¹)	P total (mg l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	NH ₄ ⁺ - N (mg l ⁻¹)	Pb (μg l ⁻¹)	Cr (μg l ⁻¹)	As (μg l ⁻¹)	Ni (μg l ⁻¹)	Cd (μg l ⁻¹)	Cu (μg l ⁻¹)	Hg (μg l ⁻¹)	Extractibile în eter de petrol (mg l ⁻¹)
2007	7.64	1718	15720	6629	0.21	12.3	0.16	0.20	1534	110.4	43	1490	13	235	77	324	2.9	27
2008	7.31	970	2932	1448	0.45	10.7	0.07	0.14	1731	151.3	60	1970	8	73	18	144	3.0	30
2009	7.88	1250	1953	876	0.50	16.8	0.06	0.15	392	108	50	500	3	20	15	110	3.0	50
2010	8.90	2036	4991	862	1.00	24.0	0.05	0.06	666	49.4	50	1200	3	20	17	140	3.1	44
2011	7.89	1156	7593	2770	0.56	51.1	0.07	0.14	653	48.3	100	700	3	130	70	141	3.1	47
Media	7.92	1426	6638	2517	0.54	23.0	0.08	0.14	995	93.5	61	1172	6	96	39	172	3.0	40
Deviația standard	0.59	439	5518	2426	0.29	16.5	0.04	0.05	596	44	23	594	4	90	31	86	0.08	10
Valori referință ape uzate ^b	-	125	2000	500	0.3	5.6	-	1	600	2	200	1000	100	500	200	100	50	20
Rapoarte ^b	-	11.4	0	5.0	1.8	4.1	-		1.7	46.7		1.2	0	0	0	1.7	0	2.0
Valori referință apă (V) ^c	-	>125	>1300	>300	>0.3	>11.2	>0.9	>1.2	>300	>3.2	>50	>250	>100	>100	>5	>100	>1	-
Rapoarte ^c	-	11.4	0	8.4	1.8	2.1	0	-	3.3	29.2	1.22	4.7	0	1.0	7.8	1.7	3	-
Valori referință apă subterană ^d	-	-	-	250	0.15	11.2	0.5	-	250	0.5	10	50	10	20	5	100	1	-
Rapoarte ^d	-	-	-	10.1	3.6	2.1	0	-	4.0	187	6.1	23.4	0	4.8	7.8	1.7	3	-

^aValori medii anuale obținute pe baza analizelor trimestriale

^b Valori de referință din HG 352/2005 [19] privitoare la condițiile de descărcare a apelor uzate în mediu acvatic

^c - Valori de referință din Ordinul 161/2006 [121] privitoare la condițiile de calitate a apelor de suprafață. Referință calitatea ecologică (V) - proastă

^d - Valori de referință pentru apa potabilă în acord cu 458/2002[143]; Referință prag de alertă pentru apa subterană

Pe baza rezultatelor obținute a fost calculată ponderea contaminanților din levigat privind riscul de contaminare a pârâului Zapodie prin scurgerea levigatului necolectat. Ponderea unui contaminant a fost calculată ca raportul dintre valorile medii experimentale și valorile limită de referință din standardele de calitate a apelor uzate, de suprafață, apelor subterane. În acest calcul nu au fost considerați parametri de calitate, care prezintă un raport subunitar (fosfatul și fosforul total), metalele (Pb, As, Ni, Cd, Hg), care nu prezintă risc de contaminare în concordanță cu HG 352/2005 [19]. De asemenea, nu a fost inclus în calcul conținutul de substanțe total dizolvate în levigat, deoarece acesta se referă la un grup de substanțe și nu la un contaminant specific. Ponderea poluanților cu risc de contaminare a pârâului Zapodie comparativ cu valorile de referință din cele trei standarde sunt prezentate în Figurile 7.12, 7.13, 7.14.

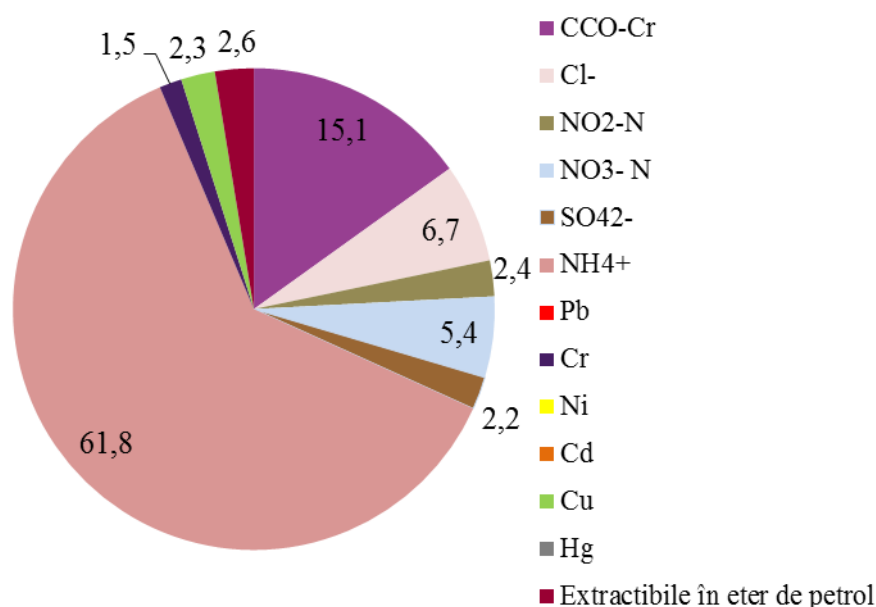


Figura 7.12. Ponderea contaminanților la riscul potențial de contaminare a pârâului Zapodie cu levigat din deșeurile depozitate la Pata Rât. Valori de referință pentru apele uzate conform HG 352/2005 [19].

În concordanță cu Figura 7.12, cel mai mare risc de contaminare a pârâului Zapodie se datorează ionului de amoniu (61.8%), respectiv a substanțelor oxidabile cu $K_2Cr_2O_7$ (15.1%), clorură (6.7%), azotat (5.4%), azotit (2.4%) și sulfat (2.2%). Substanțele organice extractibile în eterul de petrol, care nu se elimină prin procesul de autopurificarea a apelor, au o pondere la riscul de contaminare de 2.6%. În ceea ce privește metalele, ponderea la riscul de contaminare, considerând ca referință valorile limită din HG 352/2005 [19], din punctul de vedere al contaminanților analizați este următoarea: Cr (1.5%) < Cu (2.3%).

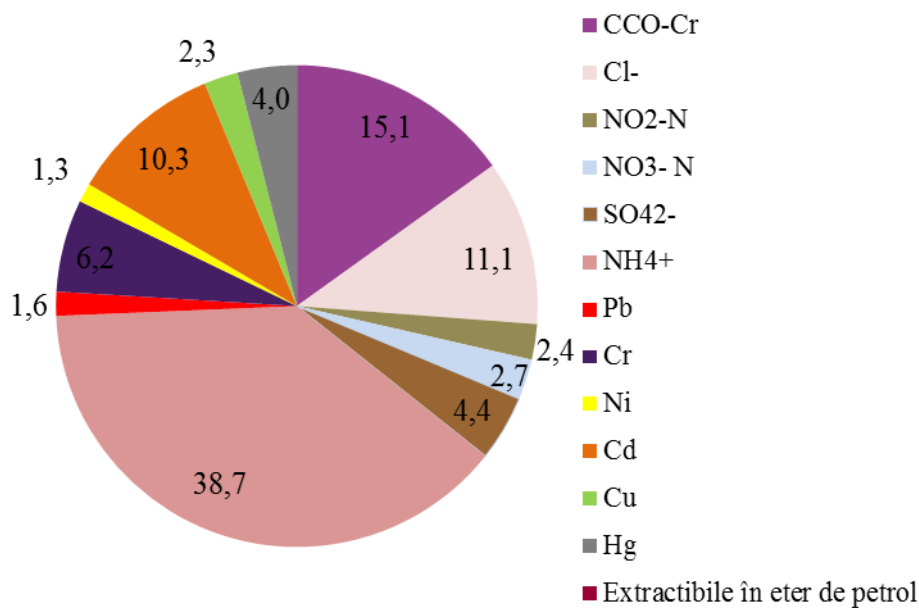


Figura 7.13 Ponderea contaminanților la riscul potențial de contaminare a pârâului Zapodie cu levigat din deșeurile depozitate la Pata Rât. Valori de referință a calității apelor de suprafață; calitatea ecologică (V) – proastă [121].

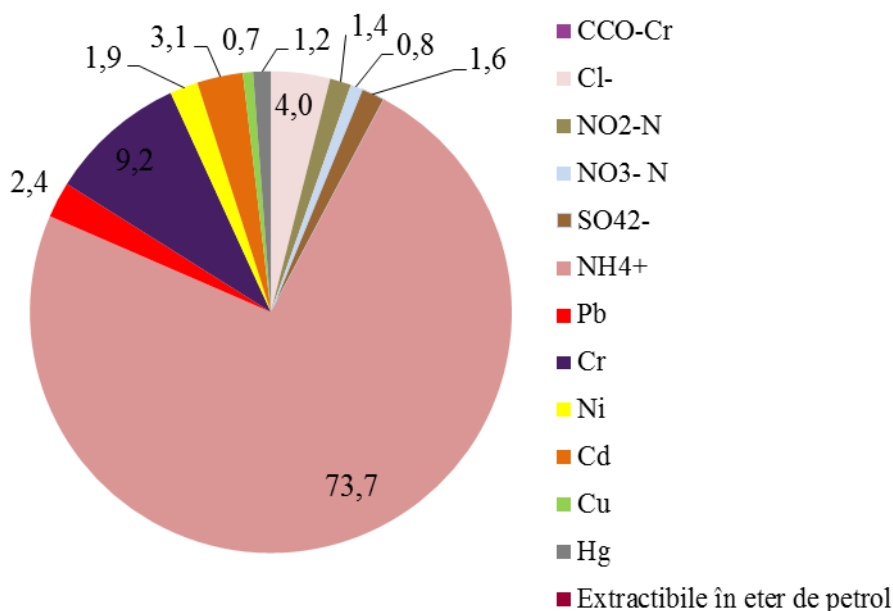


Figura 7.14. Ponderea contaminanților la riscul potențial de contaminare a apelor subterane cu levigat din deșeurile depozitate la Pata Rât. [141, 142].

În concordanță cu Figura 7.13 sunt depășite în levigat valorile pentru toate metalele, cu excepția As. Astfel, ponderea metalelor prioritare/prioritar periculoase la riscul de contaminare a

pârâului Zapodie de către levigat este de aproximativ 26%, în principal datorită metalelor prioritare periculoase Cd (10.3%), Cr (6.2%) și Hg (4%). A putut fi observată ponderea însemnată asupra riscului de contaminare a ionilor de amoniu (38.7%) clorură (11.1%), respectiv a substanțelor oxidabile prin parametrul CCO-Cr (15.1%).

În ceea ce privește contaminarea posibilă a apelor subterane prin infiltrarea levigatului (Figura 7.14.) a fost observat că ionii de amoniu au avut o pondere covârșitoare, iar dintre metale este posibilă contaminarea cu Cr (9.2%) și Cd (3.1%). Contaminarea apelor subterane cu azotit, azotat, sulfat, clorură și metale precum Pb, Ni, Cu și Hg este foarte puțin probabilă.

7.3.3. Monitorizarea calității apei pârâului Zapodie

Tabelul 7.17 prezintă valorile parametrilor chimici și biochimici determinați pentru 2 probe de apă colectate din pârâul Zapodie în amonte și aval de depozitul Pata Rât. Comparativ, sunt prezentate ca referință valorile pentru apele de suprafață pe cele 5 calități, în acord cu 161/2006 [121]. Conținutul de metale a fost determinat prin spectroscopia de absorbție atomică în cuptor de grafit GFAAS, a arsenului prin HG-QFAAS și a mercurului prin CV-AFS.

Datele prezentate în Tabelul 7.17 arată o degradare a calității apei râului Zapodie datorită scurgerilor posibile de levigat, care nu se colectează din depozitul Pata Rât. Astfel, în amonte de depozitul Pata Rât apa pârâului s-ar putea încadra în starea ecologică de calitate IV (slabă), datorită ionului de amoniu. În aval de depozit apa se încadrează în calitatea V, datorită ionului de amoniu, conținutului total de substanțe dizolvate, CCO-Cr, CBO₅, azotit, azotat și fosfor total.

Ponderea poluanților care determină degradarea calității apei pârâului Zapodie, intrați odată cu levigatul de depozit este prezentată în Figura 7.15.

Ponderea unui poluant intrat în pârâu a fost considerată ca fiind direct proporțională cu diferența dintre concentrația poluantului în aval, față de cea în amonte, divizată cu valoarea de referință privind încadrarea apei pe o anumită stare ecologică, în cazul de față, calitatea V. Reprezentarea grafică evidențiază faptul că degradarea calității apei pârâului Zapodie se datorează în jur de 60% respectiv 30% intrării ionului de amoniu și a substanțelor oxidabile care consumă oxigenul dizolvat fizic în apă. Poate fi evidențiată de asemenea, o influență negativă a calității apei pârâului datorită intrărilor de azotit, azotat și compuși cu fosfor. Influența metalelor prioritare și prioritare periculoase studiate este nesemnificativă.

Tabelul 7.17. Valorile parametrilor chimici și biochimici determinați pentru probe de apă colectate din pârâul Zapodie în amonte și aval de depozitul Pata Rât [218].

		Parametri ^a														
	pH	TDS (mg l ⁻¹)	CCO-Cr (mg l ⁻¹ O ₂)	CBO5 (mg l ⁻¹ O ₂)	NO ₂ ⁻ - N (mg l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ - N (mg l ⁻¹)	P total (mg l ⁻¹)	NH ₄ ⁺ - N (mg l ⁻¹)	Pb (μg l ⁻¹)	Cr (μg l ⁻¹)	As (μg l ⁻¹)	Ni (μg l ⁻¹)	Cd (μg l ⁻¹)	Cu (μg l ⁻¹)	Hg (μg l ⁻¹)	
Amonte	8.13	2290	20.4	5.3	0.03	1.7	0.17	1.7	2.1	40.8	12.2	13.8	0.10	23	0.12	
Aval	8.9	6690	1210	50.0	0.37	21.3	1.3	65	3.1	43.0	14.5	17.6	0.50	24	0.14	
I ^b	6.5- 8.5	500	10	-	0.01	1	0.15	0.4	5	25	10	10	0.5	20	0.1	
II ^b		750	25	-	0.03	3	0.4	0.8	10	50	20	25	1	30	0.3	
III ^b		1000	50	-	0.06	5.6	0.75	1.2	25	100	50	50	2	50	0.5	
IV ^b		1300	125	-	0.3	11.2	1.2	3.2	50	250	100	100	5	100	1	
V ^b		>1300	>125	-	>0.3	>11.2	>1.2	>3.2	>50	>250	>100	>100	>5	>100	>1	
Diferență ^c	0.77	4400	1190	44.7	0.34	19.6	1.33	63.3	1	2.2	2.3	3.8	0.4	1	0.02	
Rapoarte ^d		0	9.5	0	1.1	1.8	1.1	19.8	0	0	0	0	0	0	0	

^a - Media a 5 măsurări succesive.

^b - Valori de referință din Ordinul 161/2006 [121] privitoare la condițiile de calitate a apelor de suprafață.

^c - Diferență concentrație contaminant aval – amonte ($C_{\text{aval}} - C_{\text{amonte}}$).

^d - Raport $(C_{\text{aval}} - C_{\text{amonte}}) / C_{\text{ref}}(V)$. Referință calitatea ecologică (V) – proastă [121].

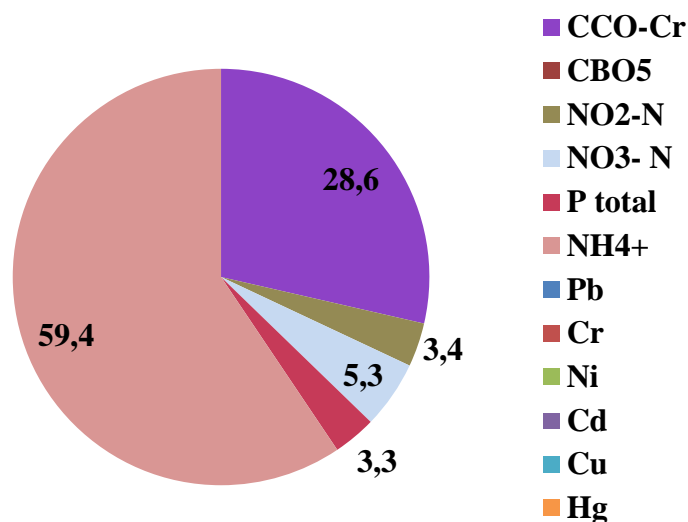


Figura 7.15. Ponderea intrărilor contaminanților cu levigatul scurs din depozitul Pata Rât în pâraul Zapodie. Ponderea a fost calculată conform relației:

$$P = (C_{aval} - C_{amonte}) / C_{ref(V)}$$

7.3.4. Monitorizarea calității solului în zona depozitului Pata Rât

În Tabelul 7.18 sunt prezentate rezultatele obținute la determinarea Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn din probe de sol colectate în zona depozitului Pata Rât și analizate prin FAAS. Rezultatele prezentate sunt media a 5 măsurări succesive efectuate pentru fiecare probă.

Tabelul 7.18. Rezultatele obținute la determinarea Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn din probe de sol colectate în zona depozitului Pata Rât [216,218].

Proba	Conținut mediu metale (mg kg ⁻¹) ^a					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Medie	0.37	11.3	25.2	20.8	61.1	86.4
Deviație standard	0.12	3.2	8.9	6.4	24.9	18.7
VN ^c	1	30	20	20	20	100
Valori de referință pentru soluri folosință sensibilă ^b						
VA ^d	3	100	100	75	50	300
VI ^e	5	300	200	150	100	600
Valori de referință pentru soluri folosință mai puțin sensibilă ^b						
VA ^d	5	300	250	200	250	700
VI ^e	10	500	500	500	1000	1500
Concentrații crustă ^f	0,098	35	25	20	20	71

^a - Valori medii obținute pe baza a 5 măsurări succesive la fiecare probă.

- ^b – Valori de referință conform ordinului 756/1997 [120].
^c – Valori normale (VN) conform ordinului 756/1997 [120].
^d – Valori de alertă conform ordinului 756/1997 [120].
^e – Valori de intervenție conform ordinului 756/1997 [120].
^f – Concentrații crustă de suprafață în acord cu Tylor [126].

Dintre cele 6 elemente studiate poate fi observată o depășire a nivelului de Pb corespunzătoare valorilor de alertă pentru soluri sensibile. În cazul Cu și Ni a putut fi observată doar o depășire a valorilor normale în sol. Pe baza acestui studiu, rezultă că cel mai mare risc de contaminare a solului de către deșeurile depozitate la Pata Rât se datorează Pb, probabil datorită bateriilor și acumulatorilor uzați și posibil datorită echipamentelor electrice și electronice de mari dimensiuni (televizoare, monitoare, etc.) din deșeuri.

Factorii de contaminare ai solului cu metalele prioritare și prioritar periculoase analizate, respectiv gradul mediu de contaminare a solului, calculate în raport cu metodologia lui Hakanson [18] sunt prezentați în Tabelul 7.19, considerând ca valori de referință de această dată, conținuturile în crusta de suprafață, în acord cu Tylor [126].

Tabelul 7.19. Factorii medii de contaminare (CF) a solului cu metale și gradul mediu de contaminare a solului de la depozitul de deșeuri municipale Pata Rât.

Factor de contaminare (CF)^a			
Mic	Moderat	Considerabil	Foarte ridicat
CF < 1	1 < CF ≤ 3	3 < CF ≤ 6	CF > 6
Cr (0,33), Cu (1.0)	Ni (1.1) Zn (1.2)	Pb(3.1) Cd (3.8)	
Gradul de contaminare (CD)^a			
Mic	Moderat	Considerabil	Foarte mare
CD < 8	8 < CD ≤ 16	16 < CD ≤ 32	CD > 32
	10.4		

^a - Valori medii pe baza analizei a 4 probe. Referința: concentrația în crusta de suprafață în acord cu Tylor [126], Tabelul 4.4, Capitolul 4.

Conform datelor prezentate în Tabelul 7.19, rezultă un factor considerabil de contaminare a solului din zona depozitului Pata Rât pentru Pb și Cd, unul moderat pentru Ni și Zn, respectiv moderat spre mic pentru Cu și unul mic pentru Cr. În concordanță cu acești factori, solul de la depozitul de deșeuri municipale Pata Rât se încadrează în categoria grad moderat de contaminare (CD = 10.4). Ponderea metalelor prioritare/prioritar periculoase la contaminarea solului din zona

respectivă, în concordanță cu metodologia lui Hakanson [18], este următoarea: Cd(33.3) > Pb(32.0%) > Zn(12.5 %) > Ni(11.0%) > Cu(8.8%) > Cr(3.0%).

În concluzie, poate fi spus că pe lângă riscul de contaminare a solului de la Pata Rât cu Pb, Ni și Cu ar trebui considerat și Cd.

7.4. Analiza Componentelor Principale și Analiza de Cluster pentru levigatul de la depozitul Pata Rât

Analiza statistică multivariată, (Analiza Componentelor Principale (PCA) și Analiza de Cluster (CA) a fost utilizată pentru evaluarea și interpretarea datelor experimentale în vederea evidențierii originii contaminanților și ponderilor acestora în descrierea variabilității compoziției levigatului.

Analiza PCA a fost realizată pe date normalizate, ca urmare a faptului că parametri chimici determinați au avut unități de măsură diferite și domeniul de variație a lor foarte larg. Normalizarea datelor în PCA tinde să crească influența variabilelor a căror varianță este mică (în cazul nostru metalele prioritare/prioritar periculoase) și reduce influența variabilelor a căror influență este mare.

În acord cu criteriul lui Kaiser numai componentele principale PCs cu valori mai mari decât 1.0 au fost reținute și supuse rotației varimax. Factorii de influență pentru diferiți parametri utilizați pentru a evidenția importanța relativă a unei variabile, comparativ cu alte variabile într-un PC au fost clasificați ca având corelație „puternică”, „moderată”, și „slabă”, corespunzând unor factori de influență cu valori > 0.75; 0.50-0.75 și respectiv 0.30-0.50 [253, 254].

Influența parametrilor asupra a 4 PCs, considerând ca variabile componentele determinate în levigat sunt prezentate în Tabelul 7.20. Cele 4 componente principale prezentate în Tabelul 7.20 descriu 80% din variabilitatea compoziției levigatului.

Primul factor (PC1) care descrie 32.2% din varianța totală a fost atribuită substanțelor anorganice dizolvate în levigat (cloruri și fosfați), care pot fi atribuite biodegradării deșeurilor care conțin în principal aceste elemente, și anume resturi de alimente și mase plastice biodegradabile. În acest factor poate fi observată includerea Ni, Cd și Cu cu un factor de influență mare și astfel, acest PC ar arăta și ponderea în principal a metalelor prioritare asupra variabilității compoziției levigatului. Corelația puternică dintre Cl⁻, fosfat și TDS, arată că majoritatea sărurilor anorganice dizolvate sunt sub formă de cloruri și fosfați. Poate fi observată o influență moderată pozitivă a As și fosforului total, respectiv una negativă datorită azotului. Acest factor arată că Ni, Cd și Cu apar în soluție, de regulă sub formă de cloruri. O sursă posibilă pentru Ni, Cd și Cu în acest factor ar putea fi atribuită printre altele deșeurilor electrice și electronice de mici dimensiuni (baterii Ni-Cd), iar a Cu datorită deșeurilor pe baza de pesticide

(exemplu oxiclорură de cupru). Aceasta este în concordanță cu corelația pozitivă între Cu și P total, care poate proveni de asemenea, din pesticide.

Tabelul 7.20. Ponderile a 4 componente principale care descriu variabilitatea compoziției levigatului.

Parametru	PC1	PC2	PC3	PC4
pH	-0.193	0.040	0.829**	-0.271
CCO-Cr	0.263	-0.279	0.806**	-0.054
TDS	0.878**	-0.012	0.118	0.125
Cl ⁻	0.875**	-0.071	-0.091	0.143
NO ₂ ⁻	-0.537*	0.187	0.684*	-0.093
NO ₃ ⁻	0.047	0.821**	0.131	-0.327
PO ₄ ³⁻	0.825**	-0.257	-0.144	0.182
P total	0.602*	-0.185	-0.634*	-0.042
SO ₄ ²⁻	0.284	-0.180	-0.274	0.782**
NH ₄ ⁺	-0.074	-0.502*	-0.618*	0.402
Pb	-0.043	0.866**	-0.191	-0.106
Cr	0.058	-0.203	-0.039	0.868**
As	0.622*	-0.361	-0.215	0.485
Ni	0.847**	0.087	-0.177	0.208
Cd	0.814**	0.360	-0.086	-0.021
Cu	0.817**	-0.259	0.034	0.252
Hg	-0.347	0.666*	0.298	-0.384
SE	-0.422	0.278	0.162	-0.720*
Variabilitate (%)	32.2	15.7	16.5	15.6

** Influență puternică asupra factorului > 0.75;

* Influență moderată asupra factorului > (0.50-0.75)

A doua componentă principală (PC2) cu o contribuție de 15.7% a fost atribuită, de asemenea, biodegradării deșeurilor, care duce la formarea de compuși cu azot (ioni de amoniu și azotat). Acest factor poate fi atribuit, în principal deșeurilor pe bază de textile, dar și a deșeurilor alimentare și din grădinarit. Acest factor pune în evidență și influența metalelor prioritar periculoase (Pb și Hg) a căror sursă ar putea fi deșeurile electrice și electronice de mici dimensiuni. Prezența Pb și Hg, între care apare corelație pozitivă poate fi atribuită și deșeurilor biodegradabile (ambalaje de alimente pe baza de oxopolietilenă biodegradabilă sau amidon). O altă sursă posibilă a acestor elemente prioritar periculoase ar putea să fie levigatele generate de acumulatori pe bază de Pb și bateriile pe bază de Hg. Corelația pozitivă între Pb, Hg și azotat arată că aceste metale se află în levigat sub formă de azotați. Poate fi evidențiată, în acest factor,

o corelație negativă între ionul de amoniu și cel de azotat, care arată o scădere a conținutului de ion de amoniu datorită oxidării acestuia la azotat.

Al treilea (PC3) cu o variabilitate de 16.5% a fost atribuit substanțelor oxidabile din levigat, dovadă fiind influența puternică a parametrului consum chimic de O_2 obținut prin titrarea cu $K_2Cr_2O_7$ a substanțelor oxidabile. Prezența compușilor pe bază de N (ion de amoniu și azotit) arată că acest factor poate fi atribuit deșeurilor biodegradabile cu conținut de azot (textile, resturi alimentare și deșeuri de grădinarit). Corelația pozitivă, chiar moderată, a consumului chimic de O_2 cu azotitul și lipsa corelației cu substanțele organice extractibile în eter, arată că O_2 din levigat este consumat în principal de către azotit și nu de către substanțele organice, care conform factorului lor de influență sunt rezistente la $K_2Cr_2O_7$. Factorul de influență mediu negativ al amoniului în acest PC față de cel al azotitului, evidențiază faptul că ionii de amoniu pot suferi o oxidare la azotit, o dată cu creșterea pH-ului, dovadă fiind și corelația pozitivă a azotitului cu pH-ul levigatului.

Al patrulea factor (PC4) cu o variabilitate de 15.6 % a fost atribuită biodegradării deșeurilor cu conținut de S, în principal hârtie, dar și textile, cauciuc și piele. Această atribuire este în concordanță cu factorul puternic de influență al sulfatului care rezultă pe seama microorganismelor ce metabolizează sulfurul. Prezența Cr cu un factor ridicat în PC4 evidențiază faptul că acesta are origine comună cu sulfatul. Principala sursă de Cr o constituie deșeurile pe bază de piele, în principal încălțăminte și haine din piele pentru a cărei tabăcire și colorare se utilizează săruri pe bază de Cr. Factorul negativ (-0.72) a substanțelor extractibile în eterul de petrol față de cel pozitiv al cromului arată că substanțele oxidabile extrase în eterul de petrol sunt oxidate cel mai probabil de sărurile de Cr în levigat.

Rezultatele obținute în PCA au fost confirmate prin gruparea parametrilor chimici din levigat în trei clusteri după cum urmează: descompunerea deșeurilor biodegradabile pe bază de azot (deșeuri de îmbrăcăminte, deșeuri alimentare), descompunerea deșeurilor cu conținut de sulf (haine și încălțăminte), iar al treilea cluster, degradării deșeurilor cu conținut de P și Cl (resturi alimentare, insecticide, pesticide, plastice) care grupează de fapt cei mai mulți contaminanți metalici (Cd, Ni, Cu și As).

În Figura 7.17 este prezentată dendograma clusterilor parametrilor chimici determinați în levigatul de la Pata Rât.

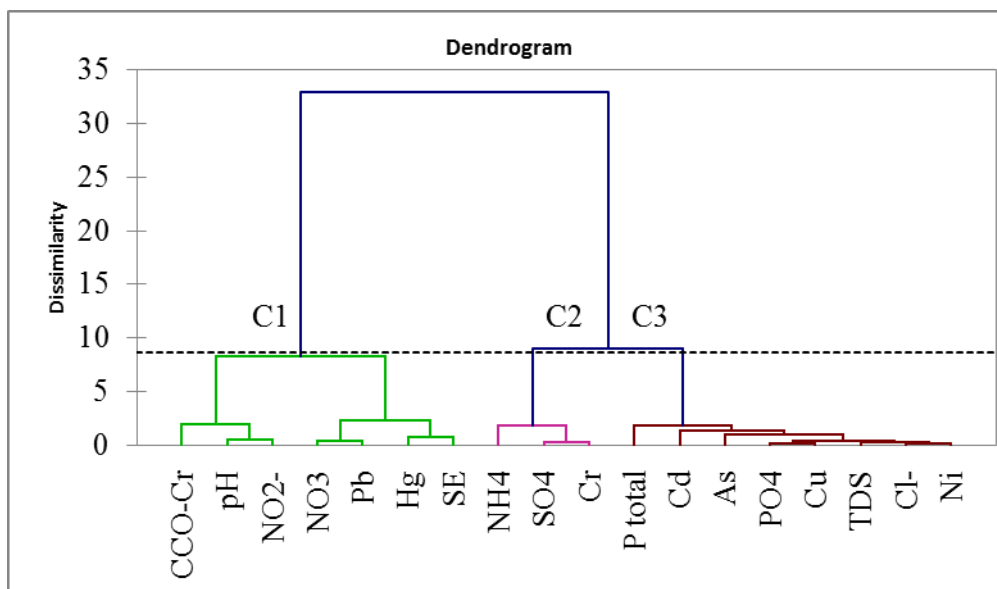


Figura 7.17. Dendrograma clusterilor parametrilor chimici din levigatul de la depozitul Pata Rât

7.5. Studiu comparativ privind monitorizarea metalelor prioritare/prioritar periculoase în depozitele de deșeuri municipale și deșeuri industriale din Regiunea 6 NV

Scopul acestui studiu a fost obținerea unor date comparative privind contaminarea solului cu metale prioritare/prioritar periculoase din depozitele de deșeuri municipale și depozitele de deșeuri industriale.

În ceea ce privește contaminarea solului cu metale în cazul depozitelor de deșeuri menajere au putut fi observate depășiri ale nivelelor normale în soluri pentru Cu, Ni, Pb și Cd, Cr, Zn. Nivelul cuprului a fost depășit la depozitele Pata Rât, Gherla, Câmpia Turzii și Bistrița, iar în cazul depozitului Gherla a fost depășită inclusiv valoarea de alertă a Cu în sol. Nichelul a depășit valorile normale la Pata Rât și Câmpia-Turzii, iar plumbul a depășit valoarea normală și cea de alertă la depozitele de la Pata Rât, Gherla, și Bistrița. În cazul Cd, Cr și Zn, au fost depășite valorile normale doar în cazul depozitului de la Gherla. În cazul depozitului de la Dej nu au fost depășite valorile normale pentru toate metalele studiate.

În cazul depozitelor de deșeuri industriale, plumbul a depășit valorile normale în 6 dintre acestea, iar în cazul depozitului Uzinei Electrice Zalău a depășit valoarea de alertă pentru soluri sensibile. Ordonarea depozitelor în ordinea crescătoare a depășirilor este următoarea: Cesom Dej < Someș Dej < Silcotub Zalău < Turda (HCH) < Ario Bistrița < Uzina Electrică Zalău. În cazul cuprului au fost depășite valorile normale pentru depozitul Someș Dej, fostul depozit de HCH de la Turda, depozitul Uzinei Electrice Zalău, Iaifo Zalău și Dan Steel Beclean, ordinea depășirilor fiind următoarea: Beclean < Someș Dej < Uzina Electrică Zalău < Turda (HCH) < Iaifo Zalău. În cazul nichelului au fost depășite valorile normale pentru 3 depozite Ario Bistrița < Silcotub Zalău < Iaifo Zalău. Pentru Cr au fost depășite valorile normale pentru două dintre depozite, și

anume Uzina Electrică Zalău < Silcotub Zalău. În cazul Zn au fost depășite valorile normale pentru 3 depozite (Uzina Electrică Zalău < Iaifo Zalău < Beclean), iar în cazul depozitului Silcotub Zalău au fost depășite valorile de alertă pentru solurile cu folosință mai puțin sensibile (industriale). În cazul Cd au fost depășite valorile de alertă pentru soluri sensibile la Uzina Electrică Zalău, respectiv Beclean, iar în cazul depozitului de zgură Iaifo Zalău a fost depășită chiar valoarea de intervenție pentru soluri cu folosință mai puțin sensibilă.

A fost calculată ponderea la riscul de conatminare a solului cu Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn ca raportul dintre valorile determinărilor experimentale și valorile normale în sol, respectiv valorile de alertă pentru soluri cu folosință sensibilă. Metalele a căror concentrație nu au depășit aceste praguri nu au fost considerate în calcule.

Reprezentările grafice privind ponderea la riscul de contaminare a metalelor față de valorile normale și cele de alertă în soluri sensibile au scos în evidență contribuții importante ale Pb, Cu și Ni în cazul depozitelor municipale, respectiv ale Cd, Zn, Pb și Cu în cazul depozitelor industriale studiate.

Factorii medii de contaminare a metalelor în sol și gradul mediu de contaminare a solului, calculați în funcție de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn, pentru soluri colectate de la depozitele municipale și depozitele de deșeuri industriale, în concordanță cu metodologia lui Hakanson [18], considerând ca referință valorile din rocile de crusta de suprafață ale lui Taylor [126] au determinat ierarhizarea celor două tipuri de depozite în funcție gradul de contaminare a solului astfel:

- Dej (5.1-mic) < Bistrița (8.6-moderat) < Pata Rât (10.0-moderat) < Câmpia Turzii (10.7-moderat) < Gherla (43.2-foarte mare). Metalele care determină această ierarhizare, respectiv grad de contaminare sunt în principal: Cd, Pb și Cu.
- Cesom Dej (6.7-mic) < Turda HCH (8.5-moderat) < Someș Dej (10.9-moderat) < Ario Bistrița (10.9-moderat) < Dan Steel Beclean (17.1-considerabil) < Uzina Electrică Zalău (20.4-considerabil) < Silcotub Zalău (25.4-considerabil) < Iaifo Zalău (166-foarte mare). Solurile din zona depozitelor de deșeuri industriale care prezintă grad considerabil sau foarte mare de contaminare se datorează în principal cadmiului și plumbului, a celor cu grad moderat de contaminare se datorează în principal Pb, Cu, Ni și Zn.

Dacă în cazul depozitelor de deșeuri municipale acestea au prezentat în cea mai mare parte un grad moderat de contaminare a solului, în cazul depozitelor de deșeuri industriale, există 3 depozite cu grad considerabil de contaminare, respectiv unul cu grad foarte mare de contaminare.

7.6. Analiza Componentelor Principale și Analiza de Cluster pentru depozitele de deșeuri municipale și industriale

Analiza PCA a evidențiat că 78% din variabilitatea conținutului de metale în sol se datorează a 2 factori principali: primul în proporție de 45% datorat Cu, Pb și Zn iar al doilea în proporție de 33%, în principal cromului și într-o oarecare măsură cadmiului și nichelului. În zona depozitelor de deșeuri industriale variabilitatea este descrisă de trei factori principali în proporție de 80% (30.8% datorită Cd și Cu, 29% datorat în principal Zn, Ni și Cr și 20.9% datorat în principal Pb. Astfel, influența metalelor asupra variabilității compoziției solului pentru depozitele municipale scade în ordinea $Pb > Cu > Zn > Cr > Cd > Ni$, iar în zona depozitelor de deșeuri industriale scade în ordinea $Cd > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr$. A fost evidentă influența tipurilor de deșeuri depozitate asupra riscului de contaminare a solului. Prin analiza de cluster s-a arătat că solurile din zona depozitelor municipale au putut fi încadrate în 3 clusteri care grupează anumite depozite și anume (C1) Pata Rât și Bistrița, (C2) Dej și Câmpia Turzii iar (C3) Gherla. Nu a putut fi obținută o grupare pe clusteri în cazul depozitelor de deșeuri industriale, probabil datorită diferențelor semnificative între deșeurile depozitate în aceste depozite.

Dendograma, care arată gruparea depozitelor municipale pe clusteri, considerând ca parametri conținutul de metale prioritare/prioritar periculoase în sol, este prezentată în Figura 7.26.

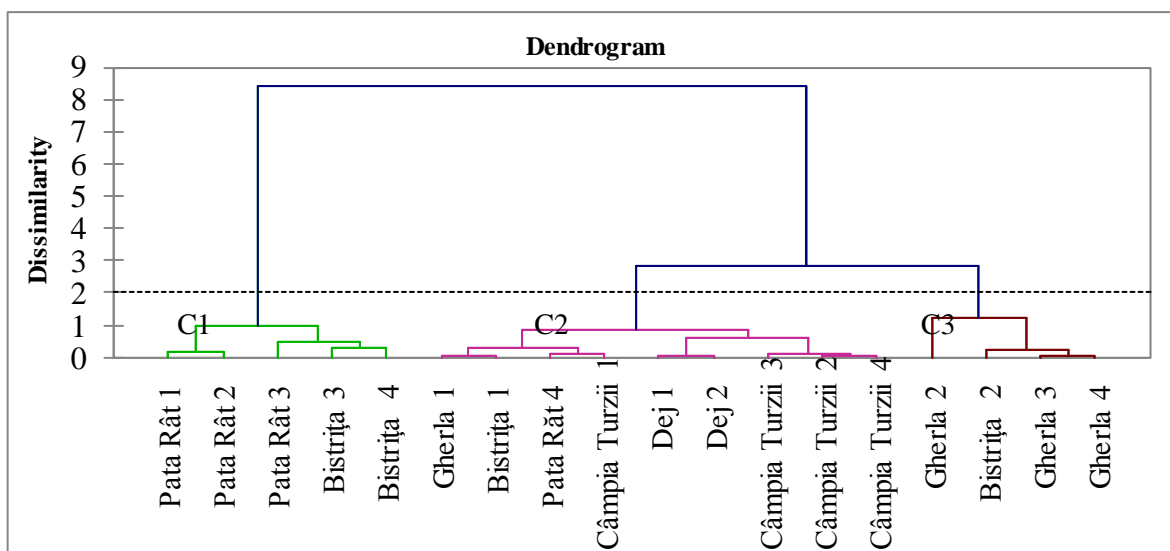


Figura 7.26. Dendograma clusterilor pe depozite municipale, obținută pe baza compoziției metalelor în sol

8.2.3. Evaluarea compoziției levigatului de baterii uzate

A fost determinat conținutul de metale prioritare/prioritar periculoase a două probe de levigat generat de baterii uzate, comparativ cu levigatul generat de deșeuri municipale biodegradabile, colectate neselectiv. Pe baza rapoartelor dintre conținutul în levigat și valorile de referință pentru apele reziduale care pot fi deversate în emisari naturali, în acord cu HG 352/2005 [19] au fost calculate ponderile metalelor la riscul de contaminare a apelor în cazul scurgerii de levigat. În acest calcul au fost considerate doar metalele pentru care au fost depășite valorile de referință.

Rezultatele au indicat că levigatele generate de bateriile uzate sunt mult mai contaminate, în principal cu metale prioritar periculoase (Hg, Pb și Ni), comparativ cu levigatul generat de deșeuri municipale colectate neselectiv, caz în care au fost observate depășiri pentru Cu și Cr, două metale prioritare, (Figura 8.4) [257].

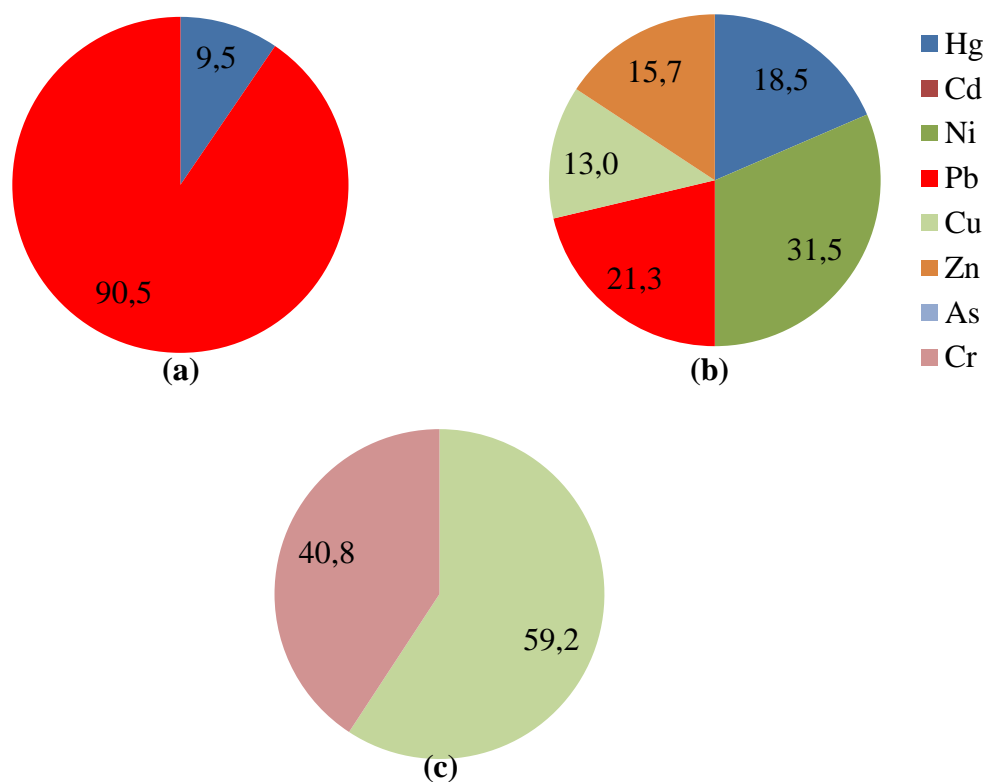


Figura 8.4. Ponderea metalelor privind riscul de contaminare a apei din emisarii naturale prin scurgere de levigat. (a), (b) levigat generat de baterii, (c) levigat generat de deșeuri municipale [257]

Deșeurile de baterii și acumulatorii uzați ar trebui să fie colectate selectiv și depozitate în depozite conforme cu normele europene, până la eventuala reciclare tehnologică prin recuperarea metalelor.

8.2.4. Levigarea plumbului din sticla de ecrane CRT

În Tabelul 8.6 [267] este prezentat conținutul de Pb în levigatul din sticla de ecran și sticla din pâlnie recuperate din ecranele CRT.

Tabelul 8.6. Conținutul de Pb (mg kg^{-1}) în levigatul din sticla din ecranele CRT [267]

Sticlă ecran	Sticlă Pâlnie
0.2 ^a	1.4 ^a

^a- media a 5 măsurări independente

Rezultatele obținute într-un levigat solid:apă de 1:10 [72], în acord cu Tabelul 8.6 arată că sticla din pâlnia ecranului prezintă un risc mai mare de contaminare cu Pb deoarece este depășită valoarea limitei de levigabilitate a Pb pentru deșeurile inerte (0.5 mg kg^{-1}), comparativ cu sticla din ecranul frontal, care poate fi considerată un deșeu inert.

Levigabilitatea mai mare a Pb din sticla pâlnie decât din sticla de ecran se datorează conținutului mai mare de Pb în pâlnie decât în ecranul propriu-zis, pe deoparte, iar pe de altă parte și de pH-ul mai mic al levigatului (7.88 în cazul sticlei din pâlnie față de 9.77 pH-ul levigatului din sticla de ecran propriu zis).

Este evident faptul că trebuie evitată păstrarea ecranelor CRT în contact cu apa de precipitații, deoarece aceste ecrane prezintă risc potențial de contaminare a apei, prin levigarea plumbului. De asemenea, rezultă că este necesară separarea sticlei din pâlnie care are un conținut ridicat de Pb de sticla de ecran, cu conținut scăzut de Pb.

IX. VALIDAREA UNEI METODE ANALITICE BAZATĂ PE SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE CU SURSĂ CONTINUĂ PENTRU DETERMINAREA RAPIDĂ, SECVENȚIALĂ A METALELOR PRIORITARE/PRIORITAR PERICULOASE ÎN PROBE DE SOL

În cadrul acestui capitol al tezei de doctorat se prezintă validarea unei metode analitice pentru determinarea secvențială rapidă a unor metale prioritare/prioritar periculoase (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn) în sol, bazată pe HR-CS AAS.

Importanța acestui studiu pentru practica analitică a avut la bază următoarele considerente:

- ❑ Metodele standardizate pentru analiza solului prin spectroscopie de absorbție atomică de joasă rezoluție, cu sursă de linii (LR-LS FAAS/GFAAS) sunt metode

monoelementale lente, iar spectroscopia de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv (ICP-AES) este o metodă multielementală rapidă, care implică costuri ridicate.

- ❑ Standardul ISO/IEC 17025-2005 [324] cere validarea înainte de utilizare a unei noi tehnici/metode pentru un anumit scop propus.
- ❑ Introducerea recentă pe piață a noului concept instrumental bazat pe spectroscopia de absorbție atomică de înaltă rezoluție, cu sursă continuă (HR-CS FAAS).
- ❑ Lipsa datelor publicate în literatura de specialitate referitoare la aplicabilitatea metodei (HR-CS FAAS) pentru determinarea metalelor prioritare/prioritar periculoase din probe de sol.

Metoda statistică Bland și Altman [326,327] a fost utilizată în analiza concordanței între metoda propusă și spectroscopia de emisie atomică în plasma cuplată inductiv, ca metodă standardizată pentru determinarea multielementală în sol [182].

Măsurătorile în FAAS au fost realizate pe un spectroscop de absorbție atomică cu flacără de înaltă rezoluție cu sursă continuă ContrAA 300 de la Analytik Jena AG (Jena, Germania), singurul producător la ora actuală de astfel de instrumentație.

Schema de principiu a spectroscopului HR-CS AAS ContrAA 300 este prezentată în Figura 9.1.

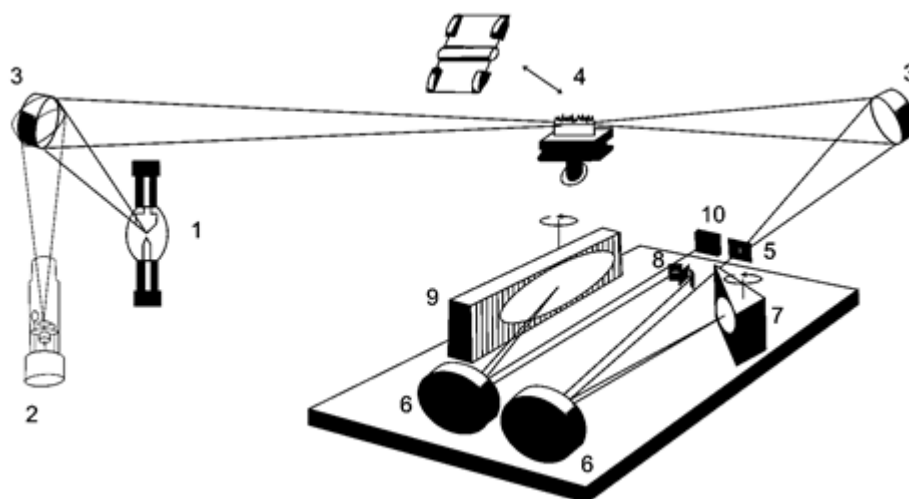


Figura 9.1. Schema spectroscopului ContrAA 300 (1 lampă de xenon cu arc scurt, 2 lampă catodică, 3 oglinzi eliptice, 4 pulverizator, 5 fanta de intrare, 6 oglinzi parabolice, 7 prismă, 8 oglinzi radiale, 9 rețea echelle, 10 detector CCD)

Spectroscopul ContrAA 300 este echipat pentru asigurarea sursei continue cu o lampă de xenon cu arc scurt XBO 301 (GLE, Berlin, Germania), potrivită pentru toate elementele.

Pentru determinările comparative a fost utilizat un spectroscop simultan de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv SPECTRO CIROS^{CCD} cu vizare axială a plasmei (Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germania), prezentat în Figura 9.3.

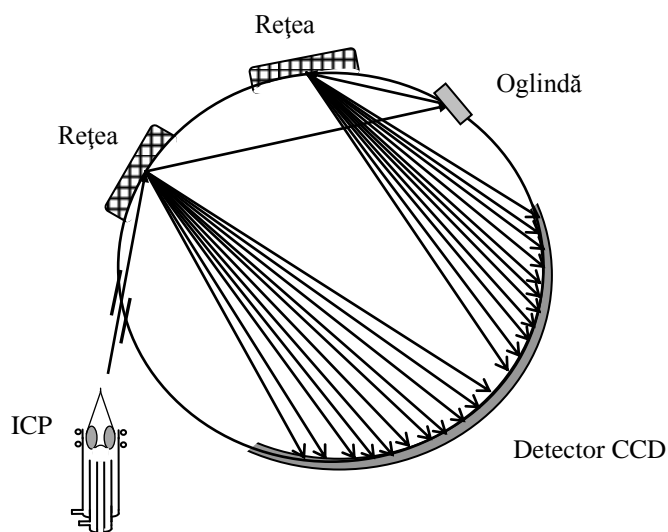


Figura 9.3. Schema de principiu a spectroscopului ICP-AES SPECTRO CIROS^{CCD}

Validarea a fost realizată pe baza unui studiu de performanță a noii metode (limita de detecție, limita de determinare, precizia și acuratețea [322,323].

Limitele de detecție și de determinare găsite în HR-CS FAAS și ICP-AES, în acord cu criteriul 3σ prezentate în Tabelul 9.4 [325] au arătat limite de detecție mai bune pentru Cr, Cu, Ni și Pb prin HR-CS FAAS decât prin ICP-AES.

Tabelul 9.4. Limitele de detecție (criteriul 3σ) și limitele de determinare (mg kg^{-1}) în sol [325].

	HR-CS-AAS			ICP-AES			Limitele de aplicabilitate a LR-LS-FAAS ^c
	λ (nm)	LOD ^a	LOQ ^b	λ (nm)	LOD ^a	LOQ ^b	
Ag	328.068	0.18	0.54	328.068	0.12	0.36	-
Cd	228.802	0.14	0.42	214.438	0.05	0.15	>2
Co	240.206	0.36	1.08	228.615	0.15	0.45	>12
Cr	357.869	0.25	0.75	267.716	1.4	4.2	>12
Cu	324.754	0.09	0.27	324.754	0.15	0.45	>5
Ni	232.003	1.0	3.0	305.082	2.5	7.5	>12
Pb	217.000	1.4	4.2	220.351	2.5	7.5	>15
Zn	213.856	0.18	0.54	213.856	0.04	0.12	>2

^a – LOD calculată pentru o cantitate de 1.000 g sol mineralizată și diluată la 100 ml soluție.

^b – LOQ considerată de trei ori LOD.

^c – În accord cu [223].

Acuratețea metodei analitice bazate pe HR-CS FAAS a fost verificată prin analiza a 4 probe certificate de referință. Rezultatele, în comparație cu cele găsite în ICP-AES, sunt prezentate în Tabelul 9.5 [325].

În acord cu datele din Tabelul 9.5, metoda analitică bazată pe HR-CS FAAS a asigurat o bună acuratețe cu regăsiri în domeniul 94-106%, similară cu valorile de 97-103% găsite în ICP-AES.

Precizia determinată într-un studiu de repetabilitate a 51 probe de sol este similară în HR-CS FAAS cu cea oferită de ICP-AES.

Studiul de validare a metodei bazate pe HR-CS FAAS, pentru determinarea elementelor pe un domeniu larg de concentrație, a fost realizat prin metoda Bland și Altman, considerând ICP-AES, ca metodă de referință.

Conform acestei metodologii statistice diferențele dintre metode sunt reprezentate grafic față de mediile celor două metode și liniile corespunzătoare abaterii sistematice, respectiv limitele de încredere și intervalul lor de încredere pentru 95% sunt indicate pe grafic.

În acord cu testul lui Bland și Altman nu există eroare sistematică între metode când diferențele rezultatelor se încadrează între limitele de încredere, și intervalul de încredere a diferenței medii conține valoarea 0. În plus, intervalul de încredere a limitelor inferioare și superioare pentru 95%, ar trebui să fie rezonabil de înguste, care este cazul unui mare număr de probe.

Reprezentările grafice Bland și Altman sunt prezentate în Figura 9.4, în timp ce descrierea statistică pentru un interval de încredere de 95% în Tabelul 9.7.

Conținutul a 3 elemente din cele 8 studiate (Cu, Pb și Zn) a acoperit un domeniu larg de concentrație cu valori individuale, grupate pe anumite subdomenii. Astfel, în cazul Cu, probele au fost împărțite în 2 grupe, cu conținuturi $< 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ (34 probe) și în domeniul $1000\text{-}22000 \text{ mg kg}^{-1}$ (16 probe). Distribuția conținuturilor de Pb a impus gruparea în 3 subgrupe: sub 1000 mg kg^{-1} (28 de probe), în domeniul $1000\text{-}10000 \text{ mg kg}^{-1}$ (14 probe) și respectiv $10000\text{-}60000 \text{ mg kg}^{-1}$ (13 probe). Gruparea probelor în 2 subdomenii a fost utilizată, de asemenea în cazul Zn, și anume sub 1000 mg kg^{-1} (30 de probe) și peste 1000 mg kg^{-1} (20 probe). Utilizarea unor domenii de concentrație mai înguste a asigurat o verificare mai bună a acurateții rezultatelor găsite în HR-CS FAAS și ICP-AES.

Reprezentările din Figura 9.4 și datele din Tabelul 9.7 demonstrează o bună concordanță între metode pentru un coeficient de încredere de 95%, lipsa erorilor sistematice, respectiv performanțele analitice ale noii metode prin limitele de detecție și determinare, precizia și corectitudinea, comparativ cu ICP-AES.

Tabelul 9.5. Valorile găsite (m=3 probe independente) în analiza probelor CRM de sol comparativ cu valorile certificate (mg kg⁻¹) [325]

	BCR 025-050 ^a			LGC 6135 ^a			LGC 6141 ^a			NCSDC			Regăsire ^b (%)	
	Găsit		Certificat	Găsit		Certificat	Găsit		Certificat	Găsit		Certificat	ICP-AES	HR-CS FAAS
	ICP-AES	HR-CS FAAS		ICP-AES	HR-CS FAAS		ICP-AES	HR-CS FAAS		ICP-AES	HR-CS FAAS			
Cd	340±45	383±76	369±46.3	-		-	-	-	-	2.50±0.5	2.40±0.2	2.45±0.3	97±17	101±15
Co	4.00±0.8	3.98±0.8	4.07±0.93	19±3	16±4	20±4	-	-	-	17.1±1.5	17.0±2.0	16.5±1.8	99±16	94±20
Cr	448±41	403±34	441±50.1	349±12	344±30	336±28	120±20	115±20	130±31	88±5	105±6	90±8	99±10	100±11
Cu	8.35±1.68	9.62±1.60	7.76±1.68	100±5	102±11	105±5	52.2±0.8	52.3±7.5	51.1±13	54±5	51±2	53±6	102±14	105±12
Ni	12.0±3.25	12.9±1.80	12.2±3.54	240±16	275±27	227±13	50±5	50±5	49±13	34±6	30±3	32	103±17	106±11
Pb	1448±108	1454±188	1447±203	400±21	395±10	391±16	75.1±12	74.1±10	75.8±16	78±5	75±5	79±12	100±10	99±10
Zn	55.0±8.14	60.6±11.0	51.8±8.29	316±18	339±26	316±41	167±30	168±30	169±39	248±38	245±24	251	101±14	105±14

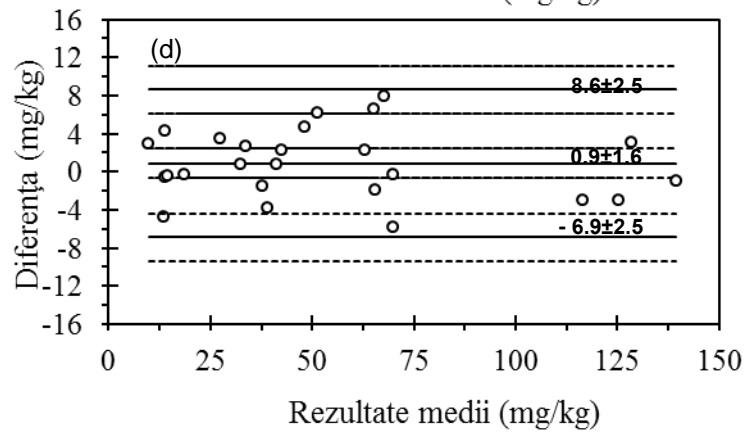
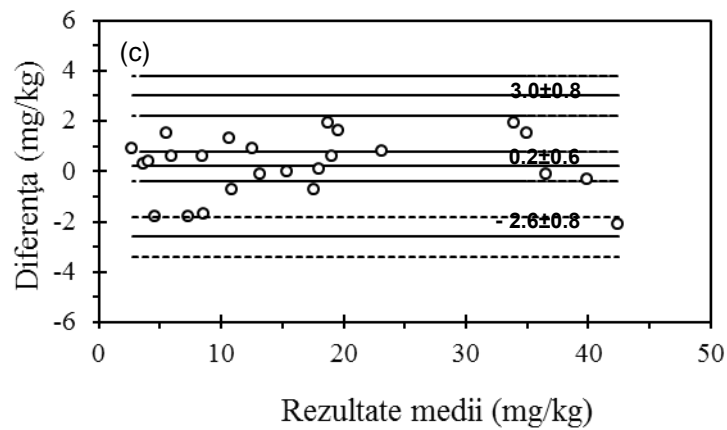
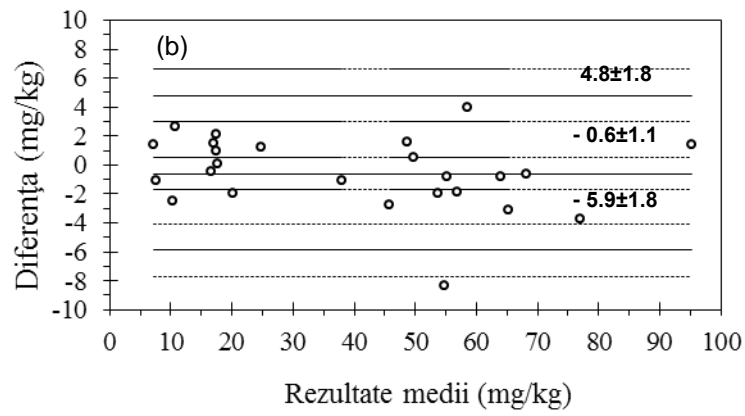
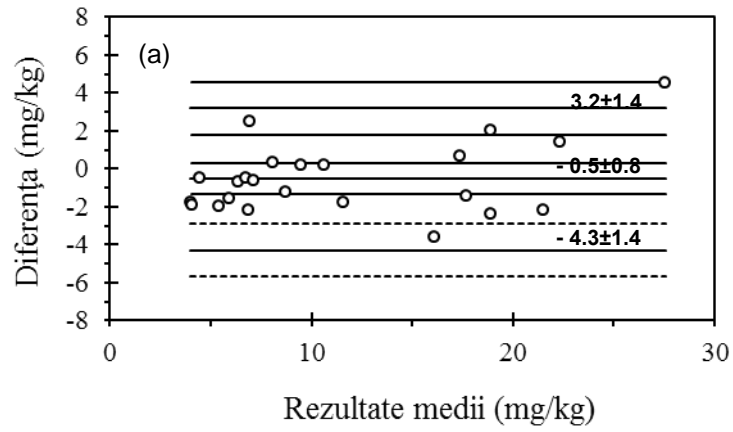
^a – medie ± U (U – incertitudine extinsă pentru 95% coeficient de încredere)

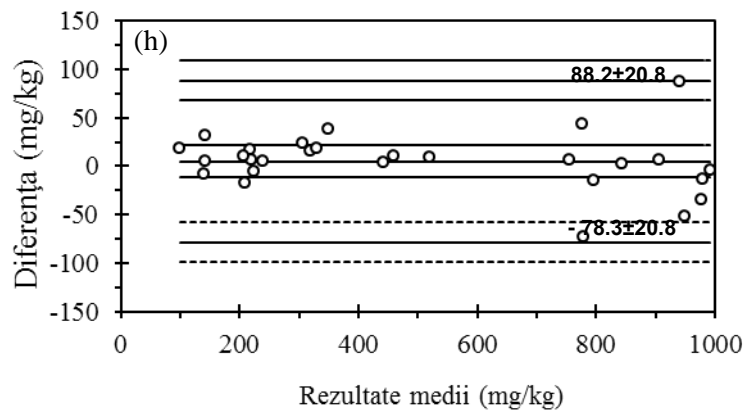
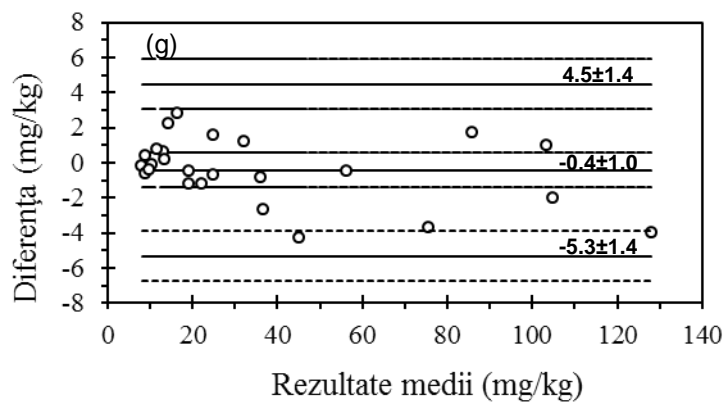
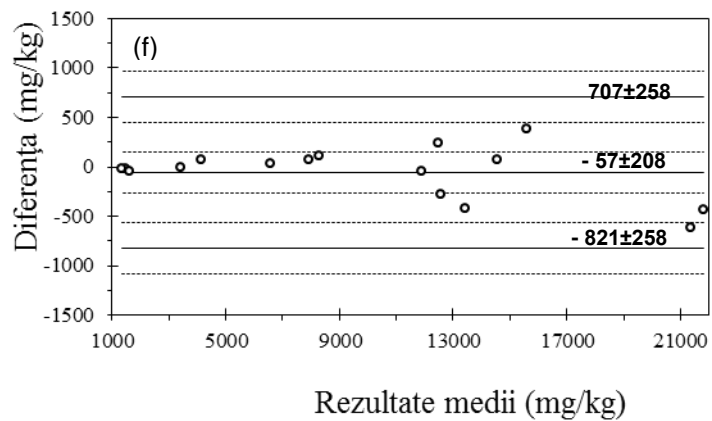
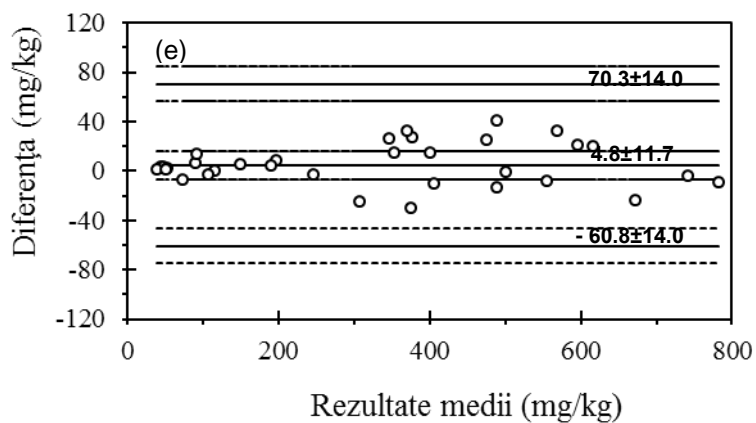
^b – regăsire medie pentru 95% coeficient încredere

Tablul 9.7. Descrierea statisticii pentru testul Bland și Altman (coeficient de încredere de 95%, m=3 probe independente) [325].

Element	Deviația standard în cadrul metodei (mg kg ⁻¹)		Deviația standard între metode (s _B) (mg kg ⁻¹)	Interval de încredere eroare sistematică $\bar{\Delta} \pm t \frac{s_B}{\sqrt{n}}$ (mg kg ⁻¹)	Interval de încredere limite de încredere $\bar{\Delta} \pm 1.96s_B \pm t \cdot s_{LL,UL}$ (mg kg ⁻¹)
	ICP-AES	HR-CS-FAAS			
Ag (n=25)	0.4	0.3	1.8	-0.5±0.8	-4.1±1.3 3.1±1.3
Cd (n=25)	1.0	0.8	2.7	-0.6±1.1	-5.9±1.8 4.8±1.8
Co (n=25)	0.7	0.7	1.4	0.2±0.6	-2.6±0.8 3.0±0.8
Cr (n=25)	1.3	1.4	3.9	0.9±1.6	-6.9±2.5 8.6±2.5
Cu (n=34) (<1000) ^a	30.1	18.7	33.4	4.8±11.7	-60.8±14.0 70.3±14.0
Cu (n=16) (1000-22000) ^a	260	246	390	-57±208	-821±258 707±258
Ni (n=25)	0.9	1.9	2.5	-0.4±1.0	-5.3±1.3 4.5±1.3
Pb (n=28) (<1000) ^a	29.6	22.9	42.5	4.9±16.5	78.3±20.8 88.2±20.8
Pb (n=14) (1000-10000) ^a	174	56	214	-36±123	-455±162 383±162
Pb (n=13) (10000-60000) ^a	712	494	1477	-243±893	-3138±1343 2652±1343
Zn (n=30) (< 1000) ^a	7.5	5.2	13.2	-3.3±4.9	-29.1±6.9 22.6±6.9
Zn (n=20) (> 1000) ^a	122	90	169	13±79	-319±100 345±100

^a – domeniu de concentrație în mg kg⁻¹; n – număr probe





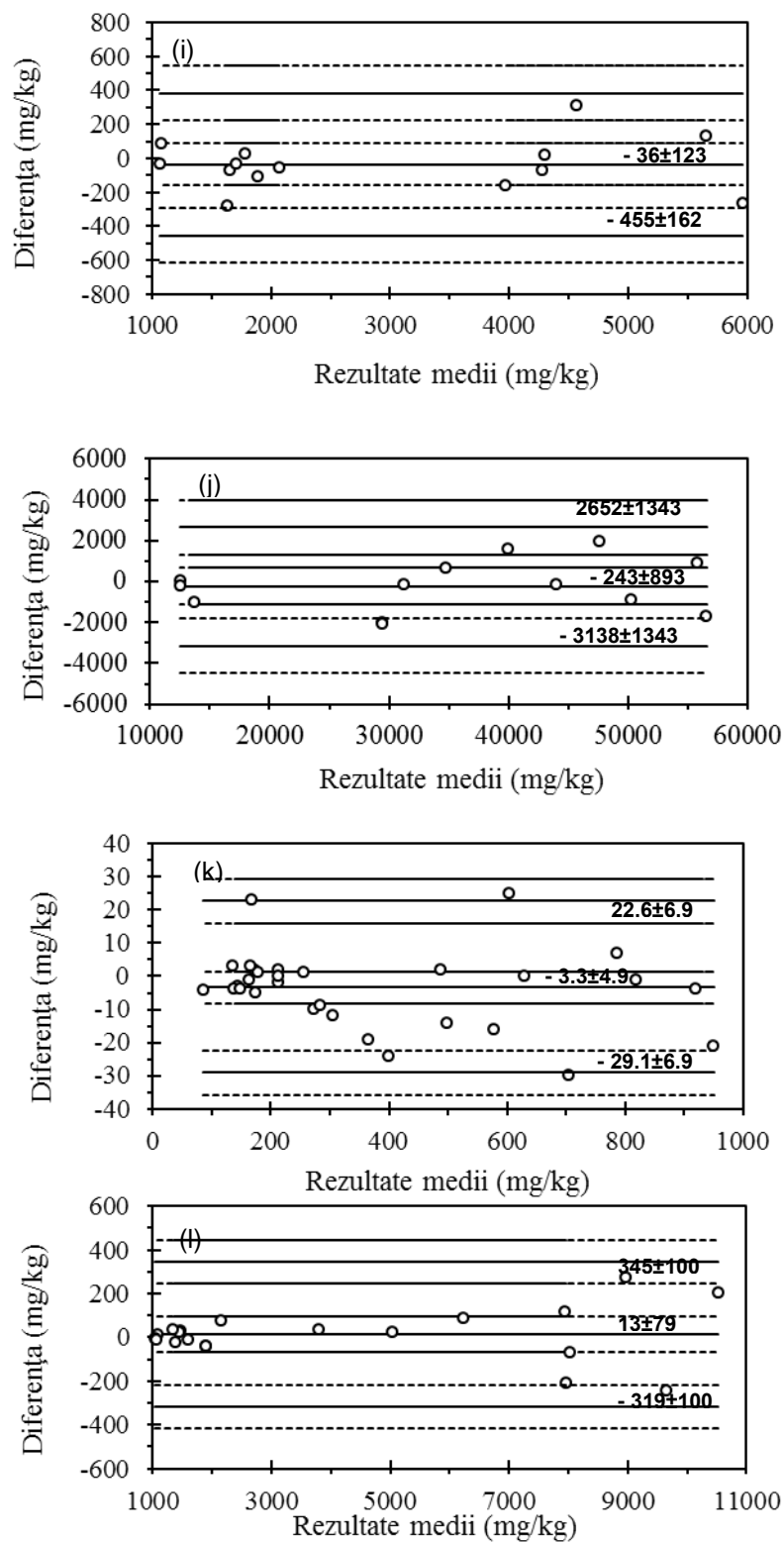


Figura 9.4. Reprezentările Bland și Altman: (a) Ag (n=25); (b) Cd (n=25); (c) Co (n=25); (d) Cr (n=25); (e) Cu (n=34 < 1000 mg kg⁻¹); (f) Cu (n=16 > 1000 mg kg⁻¹); (g) Ni (n=25); (h) Pb (n=28 < 1000 mg kg⁻¹); (i) Pb (n=12 între 1000-10000 mg kg⁻¹); (j) Pb (n=13 > 10000 mg kg⁻¹); (k) Zn (n=30 < 1000 mg kg⁻¹); (l) Zn (n=20 > 1000 mg kg⁻¹). n– număr probe [325].

În aceste circumstanțe este evident că noul concept instrumental, bazat pe HR-CS FAAS, poate fi utilizat cu succes pentru determinarea metalelor prioritare/prioritar periculoase în sol, cu performanțe similare cu acelea prezentate în ICP-AES.

X. REZULTATE OBȚINUTE, ELEMENTE DE NOUȚATE ȘI CONCLUZII GENERALE. POSSIBILITĂȚI DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

După cum a fost arătat în capitolul I tematica tezei de doctorat a avut 2 obiective generale și 11 obiective specifice. Rezultatele obținute și concluziile care au decurs din fiecare obiectiv specific sunt următoarele:

- Monitorizarea stadiului privind managementul deșeurilor a pus în evidență implementarea unor sisteme de management integrat a deșeurilor (SMID) atât pentru deșeurile municipale cât și pentru cele speciale (DEEE, Baterii și acumulatori, medicale). Majoritatea depozitelor neconforme au sistat activitatea de depozitare, fiind în diferite stadii de ecologizare respectiv monitorizare post-închidere și toate crematoriile din spitale au fost închise. În anul 2005, în Regiunea 6 NV a fost pus în funcțiune primul depozit conform de deșeurii municipale, la Oradea, și primul incinerator conform de deșeurii medicale periculoase la Cluj Napoca, iar în anul 2012 au început lucrările de construcție pentru un CMID în județul Cluj.
- Evaluarea compoziției materiale și chimice a deșeurilor a relevat un conținut eterogen și diferite concentrații la indicatorii urmăriți, deșeurile municipale solide, DEEE, bateriile, acumulatorii fiind o sursă importantă de materii prime și energie. Un program de management integrat al deșeurilor se bazează pe cinci piloni: (i) reducerea cantităților de deșeurii la sursă, (ii) reutilizarea, (iii) reciclarea primară, mecanică și chimică a deșeurilor, (iv) valorificarea energetică a deșeurilor, (v) depozitarea în condiții sigure a deșeurilor originale sau a celor rezultate din reciclare și conversie la energie.
- Evaluarea conținutului de metale prioritare și prioritar periculoase în cenușile rezultate de la incinerarea deșeurilor medicale și industriale periculoase în instalația Hoval Multizon Cluj Napoca a determinat încadrarea cenușii de focar în categoria deșeurilor inerte, iar a cenușii zburătoare din filtrele de desprăfuire în categoria celor periculoase, fiind puternic poluată cu Pb, Cu, Ni, Cr, Co, Sb, Cd și Hg. Cenușa zburătoare evacuată în atmosferă sub formă de particule în suspensie nu prezintă risc de contaminare.
- Valorile înregistrate la evaluarea riscului de contaminare a apei de suprafață și subterane de către levigatul generat de deșeurile depozitate în depozitul neconform de DMS Pata

Rât au pus în evidență depășiri ale standardelor de calitate a apelor uzate care pot fi evacuate într-un receptor natural doar pentru Cu și Cr dintre metale. Cel mai mare risc de contaminare atât pentru apa de suprafață cât și pentru apa subterană se datorează în principal ionilor de amoniu, clorură, azotat, azotit și sulfat.

- Evaluarea calității apei pârâului Zapodie în zona depozitului Pata Rât a relevat o contaminare puternică cu ioni de amoniu proveniți din infiltrarea levigatului în apa pârâului și încadrarea acestuia în calitatea V - stare proastă.
- Contaminarea solului în zona depozitului neconform Pata Rât a fost atribuită în principal Pb pentru care s-au înregistrat depășiri ale pragului de alertă a solurilor sensibile, Cu și Ni care au depășit valorile normale, iar în conformitate cu metodologia lui Hakanson ar trebui luate în considerare și Cd și Zn.
- Studiul comparativ al riscului de contaminare a solului în zona depozitelor de deșeuri municipale a pus în evidență depășiri ale valorilor normale, de alertă și intervenție în soluri sensibile pentru Pb, Cu, Ni, în funcție de depozit. Între metalele studiate, Pb a înregistrat cele mai ridicate ponderi la riscul de contaminare față de valorile de alertă (100% în depozitele Pata Rât și Bistrița respectiv 53% la depozitul Gherla, restul de 47% fiind deținut de Cu).
- Evaluarea comparativă a riscului de contaminare a solului de către deșeurile depozitate în depozitele industriale a indicat existența unor concentrații mult mai mari de metale, comparativ cu depozitele de deșeuri municipale. În acest caz s-au constatat ponderi de 100% față de valorile de alertă pentru Pb (la Uzina Electrică Zalău), Zn (la Ario Bistrița) și Cd (la Dan Steel Beclean).
- În acord cu metodologia lui Hakanson depozitele DMS au prezentat de regulă un grad moderat de contaminare cu metale prioritare/prioritar periculoase, pe când depozitele industriale prezintă un grad considerabil de contaminare (Beclean, Uzina Electrică Zalău și Silcotub Zalău), respectiv un grad foarte mare de contaminare (Iaifo Zalău), datorate în principal Cd.
- Riscul de contaminare a apei de către levigatul generat de deșeurile de baterii uzate se datorează metalelor prioritar periculoase (Hg, Pb și Ni), iar a celui generat de deșeurile DMS Cu și Cr, două metale prioritare.
- Evaluarea riscului de contaminare cu Pb, din levigatul generat din sticla ecranelor CRT din DEEE, a stabilit că sticla din pâlnia ecranului prezintă un risc mai mare comparativ cu sticla din ecranul frontal, care poate fi considerată un deșeu inert.
- Interpretarea rezultatelor prin metode de statistică multivariată (PCA și CA) a permis stabilirea surselor de proveniență a componentelor prioritare/prioritar periculoase într-un

levigat de deșeu, gruparea indicatorilor chimici de calitate care au cea mai mare influență asupra variabilității compoziției chimice a levigatului și solului, respectiv gruparea indicatorilor chimici și a depozitelor într-o Analiză de Cluster.

- Validarea spectroscopiei de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă (HR-CS FAAS) prin testul statistic Bland și Altman a contribuit la lărgirea aplicabilității acestui concept ca alternativă la ICP-AES pentru analiza metalelor prioritare/prioritar periculoase (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn) din sol, datorită atractivității sale din punct de vedere a vitezei, capabilității analizei multielementale și a ușurinței de operare în ceea ce privește corecția interferențelor spectrale.

POSIBILITĂȚI DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

1. Obținerea de date suplimentare prin metode avansate de speciere elementală, care au la bază fracționarea metalelor în sol, respectiv în reziduul biodegradabil rezultat din deșeuri.
2. Efectuarea de studii comparative pe baza specierii elementale privind distribuția metalelor în solurile din zona depozitelor de deșeuri municipale și industriale, pentru stabilirea factorilor care au influență asupra mobilizării metalelor din deșeuri în straturile mai adânci ale solului.
3. Studiul de speciere elementală pentru fracționarea metalelor prioritare și prioritar periculoase în cenușile rezultate la incineratoare, respectiv în compostul rezultat la o stație de tratare mecano-biologică, pentru o eventuală influență asupra solurilor și apelor.
4. Studii privind implementarea unor tehnologii de recuperare a metalelor utile din DEEE și CRT, care implică atât analize elementale, cât și o speciere prin metode de analiză nedistructivă, cum ar fi analiza prin difracție de raze X și metode de analiză imagistică elementală a suprafeței materialelor.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Manage.*, 2009, **29**, 2625–264.
2. Directiva 2008/98/CE privind deșeurile și de abrogare a anumitor directive, Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2008, L312, 3-30, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:RO:PDF>, accesat la 14.02.2012.
3. Directiva 2000/60/CE de stabilire a unui cadru de politică comunitară în domeniul apei, Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2000, **6**, L 327, 193-264. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2000L0060:20090625:RO:PDF>, accesat la data de 19.11.2012.
4. Directiva 2008/105/CE privind standardele de calitate a mediului în domeniul apei, de modificare și de abrogare a Directivelor 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE ale Consiliului și de modificare a Directivei 2000/60/CE, Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2008, L 348, 84-97, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:ro:PDF>, accesat la data de 30.11.2012.
6. Directiva 2011/65/UE privind restricțiile de utilizare a anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice, Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2011, L 174, 88-110, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:RO:PDF>, accesat la data de 15.11.2012.
9. Normativ tehnic privind incinerarea deșeurilor nr. 756/2004, Ministerul Mediului și Gospodăririi Apelor, *Monitorul Oficial al României*, 2005, Partea I, 86bis, 3-76.
10. Directiva 1999/31/CE privind depozitele de deșuri, Consiliul European, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 1999, L 182, 1-19, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:05:31999L0031:RO:PDF>, accesat la data de 19.01.2011.
11. Hotărârea de Guvern 349/2005 privind depozitarea deșeurilor, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2005, Partea I, nr. 394.
12. Ordinul 757/2004 privind aprobarea Normativului tehnic privind depozitarea deșeurilor, Ministrul Mediului și Gospodăririi Apelor, *Monitorul Oficial al României*, 2005, Partea I nr. 86bis, 78-135.
14. Agenția Națională pentru Protecția Mediului, Raport Anual Privind Starea Mediului pentru anul 2011, http://www.anpm.ro/Mediu/raport_privind_starea_mediului_in_romania-15, accesat la data de 20.11.2012.
15. Directiva 2000/76/CE privind incinerarea deșeurilor, Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2000, L 332, 91-111, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:06:32000L0076:RO:PDF>, accesat la data de 14.10.2011.
16. Hotărârea de Guvern nr. 128/ 2002 privind incinerarea deșeurilor, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2002, Partea I, nr. 160 , 1-14.

17. Hotărârea de Guvern nr. 268/ 2005 pentru modificarea și completarea Hotărârii Guvernului nr. 128/2002 privind incinerarea deșeurilor, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2005, Partea I, nr. 332.
18. L. Hakanson, An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach, *Water Res.*, 1980, **14**, 975–1001.
19. Hotărârea de Guvern 352/2005 privind modificarea și completarea Hotărârii Guvernului nr. 188/2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2005, Partea I, 398, 1-13.
20. Decizia 2001/118/CE, Comisia Europeană, de modificare a Deciziei 2000/532/CE în ceea ce privește lista de deșeuri, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2001, L 47, 1-31, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:07:32001D0118:RO:PDF>, accesat la data de 22.01.2013.
21. Decizia 2003/33 de stabilire a unor criterii și proceduri de admitere a deșeurilor în depozitele de deșeuri, în conformitate cu articolul 16 și cu anexa II la Directiva 1999/31/CE (2003/33/CE), *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2003, L 11, 27-49, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:09:32003D0033:RO:PDF>, accesat la data de 22.01.2013.
22. Directiva 1994/62/CE privind ambalajele și deșeurile de ambalaje, Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 1994, L 365, 10-23, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1994:365:0010:0023:EN:PDF>, accesat la data de 15.01.2013.
23. Directiva 2006/66/CE privind bateriile și acumulatorii și deșeurile de baterii și acumulatori, Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2006, L266, 1-14, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:266:0001:0014:EN:PDF>, accesat la data de 15.01.2013.
24. Directiva 2012/19/CE privind deșeurile de echipamente electrice și electronice (DEEE), Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene, *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2012, L 197, 38-71, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:0038:0071:EN:PDF>, accesat la data de 15.02.2013.
31. Eurostat Uniunea Europeană , Landfill still accounted for nearly 40% of municipal waste treated in the EU27 in 2010, *Eurostat Press Office*, STAT/12/48, 2012, http://europa.eu/rapid/press-release_STAT-12-48_en.htm, accesat la data de 10.11.2012.
33. Legea 211/2011 privind regimul deșeurilor, Parlamentul României, *Monitorul Oficial*, 2011, Partea I nr. 837.
34. Hotărârea de Guvern 856/2002 privind evidența gestiunii deșeurilor și aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2002, Partea I, nr. 659.
35. Ordinul nr. 95/2005 privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor în fiecare clasă de depozit, Ministrul Mediului și Gospodăririi Apelor, *Monitorul Oficial al României*, 2005, Partea I, nr. 194 bis.

36. Hotărârea de Guvern 621/2005 privind gestionarea ambalajelor și a deșeurilor de ambalaje, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2005, Partea I, nr. 639.
37. Hotărârea de Guvern 1132/2008 privind regimul bateriilor și acumulatorilor și al deșeurilor de baterii și acumulatori, modificată și completată prin HG 1079/201, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2008, Partea I, 667.
38. Hotărârea de Guvern 1037/2010, privind deșeurile de echipamente electrice și electronice, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2010, Partea I, 728.
39. Hotărârea de Guvern 1470/2004 privind aprobarea Planului și Strategiei Naționale de Gestionare a Deșeurilor, Guvernul României, *Monitorul Oficial al României*, 2004, 954.
72. SR EN 12457-2:2003, Caracterizarea deșeurilor. Levigare. Test de verificare a conformității pentru levigarea deșeurilor granulare și a nămolurilor. Partea 2: Test cu o etapă pe șarjă la raportul lichid - solid de 10 l/kg pentru materiale cu dimensiunea particulei sub 4 mm (fără sau cu reducerea dimensiunii).
119. E. Levei, T. Frentiu, M. Ponta, C. Tanaselia, G. Borodi, Characterization and assessment of potential environmental risk of tailings stored in seven impoundments in the Aries river basin, Western Romania, *Chem. Cent. J.*, 2013, **7**: 5. <http://journal.chemistrycentral.com/content/pdf/1752-153X-7-5.pdf>, accesat 26.01.2013
120. Ordinul 756/1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului, Ministrul apelor, pădurilor și protecției mediului, *Monitorul Oficial al României*, 1997, Partea I, 303bis.
121. Ordinul 161/2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă, Ministrul Mediului și gospodăririi apelor, *Monitorul Oficial al României*, 2006, Partea I, 511.
126. S. R. Taylor, S. M. McLennan, The geochemical evolution of the continental crust, *Geophysics*, 1995, **33**, 241–265.
127. L. Hakanson, The quantitative impact of pH, bioproduction and Hg-contamination on the Hg-content of fish (pike), *Environ. Pollut. B Chem. Phys.*, 1980, **1**, 285-304.
128. S. M. Sakan, D. S. Đorđević, Dragan D. Manojlović, Polić S. Predrag, Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments, *J. Environ. Manage.*, 2009, **90**, 3382–3390.
129. P. Buat-Menard, R. Chesselet, Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter, *Earth Planet Sc. Lett.*, 1979, **42**, 399-411.
141. Legea protecției mediului 137/1997 republicată, Parlamentul României, *Monitorul Oficial al României*, 1999, Partea I, 512.
142. E. Radu, R. Balaet, F. Vliegthart, P. Schipper, Derivation of threshold values for groundwater in Romania, in order to distinguish point & diffuse pollution from natural Background levels, *Environ. Eng. Res.*, 2010, **15**, 85–91.
143. Legea 458/2002 privind calitatea apei potabile, Parlamentul României, *Monitorul Oficial al României*, 2002, Part I, 857.
182. ISO 22036:2008, Soil quality. Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP - AES).

200. M. Proorocu, R. Hațegan, G. Popita, The Management of Hazardous Medical Waste in 6 NW Region, Romania, *Buletin USAMV-CN*, 2006, **62**, 192-197.
205. M.J. Clarke, Introduction to Municipal Solid Waste Incineration, *Proceedings of the Air and Waste Management Association Annual Meeting*, Baltimore, MD, 2002.
206. R.M. Hațegan, A. Popovici, M. Șandor, G.E. Popița, C. Roman, E. Levei, C. Tănăselia, E. Cordoș, Monitoring of heavy metals distribution in waste incineration ash – Case Study, *Environ. Eng. Manag. J.*, 2011, **10**, 469-473.
213. M. Proorocu, R. Hațegan, A. Popovici, I. Oroian, A. Odagiu, The stage of the waste integrated management in the counties of 6NW Region, *ProEnvironment*, 2008, **2**, 10-14.
214. G. E. Popița, A. Popovici, R. M. Hațegan, Developing a municipal urban waste management integrated system in Cluj County, *AES Bioflux*, 2011, **3**, 194-205.
215. M. Proorocu, R. Hațegan, A. Popovici, I. Oroian, I. Așchilean, Strategy of the waste management in 6NW Region, *ProEnvironment*, 2008, **1**, 36-39.
216. R. M. Hațegan, G.E. Popița, I. Varga, A. Popovici, T. Frențiu, The environmental impact caused by heavy metals from the non-sanitary municipal landfill Pata Rât-Cluj Napoca, *Stud. U. Babeș-Bol. Che.*, 2012, **57**, 119-127.
218. G.E. Popița, I. Varga, A. Gurzau, F. Bence, A. Redey, T. Yuzhakova, R. M. Hațegan, C. Măruțoiu, Environmental impact and risk assessment in the area of “Pata Rât” Landfill, Cluj–Napoca, Romania, *Environ. Eng. Manag. J.*, 2013, **12**, 469-473.
238. E. J. M. Temminghoff, S. E.A. M, Van der Zee, F.A.M de Hann, Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter, *Environ. Sci. Techn.*, 1997, **31**, 1109-1115.
239. T. Frențiu, M. Ponta, E. Levei, E.A. Cordos, Study of partitioning dynamics of metals in contaminated soil using modified four-step BCR sequential extraction procedure, *Chem. Pap.*, 2009, **63**, 239-248.
244. O. Abollino, M. Malandrino, A. Giacomino, E. Mentasi, The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: a review: part I. Extraction procedures, univariate and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **688**, 104–121.
245. A. Giacomino, O. Abollino, O. Malandrino, E. Mentasi, The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: a review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **688**, 122–139.
246. I. Gergen, M. Harmanescu, Application of principal component analysis in the pollution assessment with heavy metals of vegetable food chain in the old mining areas, *Chem. Cent. J.*, 2012, **6**, 156.
247. E. Levei, T. Frențiu, M. Ponta, M. Senila, M. Miclean, Roman, C. Cordos, E. Characterisation of soil quality and mobility of Cd, Cu, Pb and Zn in the Baia Mare area Northwest Romania following the historical pollution, *Int. J. Environ. An. Ch.*, 2009, **89**, 635-649.
248. K. P. Singh, A. Malik, R. Kumar, P. Saxena, S. Sinha, Receptor modeling for source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere, *Environ. Monit. Assess.*, 2008, **136**, 183-196.

249. P. Simeonova, C. Sarbu, T. Spanos, V. Simeonov, S. Tsakovski, An advanced multivariate statistical approach to study coastal sediment data, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2006, **4**, 68-80.
250. C. Sârbu, J. W. Einax, Study of traffic-emitted lead pollution of soil and plants using different fuzzy clustering algorithms, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **390**, 1293-1301.
251. H. F. Pop, J. W. Einax, C. Sârbu, Classical and fuzzy principal component analysis of some environmental samples concerning the pollution with heavy metals, *Chemometr. Intell. Lab.*, 2009, **97**, 25-32.
252. T. Frentiu, M. Ponta, A. Mihaltan, E. Cordos, M. Frentiu, G. Lazaroiu, L. Traista, R. Indriesd, Qualitative assessment of heavy metals sources in pitcoal/biomass briquettes combustion using multivariate statistical analysis, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2009, **11**, 697 – 710.
253. F. Zhou, H. Guo, Y. Liu, Y. Jiang, Chemometrics data analysis of marine water quality and source identification in Southern Hong Kong, *Mar. Pollut. Bull.*, 2007, **54**, 745–756.
254. K.L. Lu, C.W. Liu, C.S. Jang, Using multivariate statistical methods to assess the groundwater quality in an arsenic-contaminated area of Southwestern Taiwan, *Environ. Monitor. Assess*, 2012, **184**, 6071–6085.
257. G.E. Popița, A. Popovici, R. Hațegan, Selective collection of Used Portable Batteries, *AES BioFlux, ProEnvironment*, 2010, **3**, 2066 – 1363.
267. A. Popovici, T. Rusu, V. Tofană, V. Dan, G. E. Popița, R. Hațegan, C. Măruțoiu, Study on recycling feasibility of activated glass from weee equipment treatment, *Environ. Eng. Manag. J.*, 2013, **12**, 359-364.
322. D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, I.M.C. Buydens, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, *Part A. Elsevier*, Amsterdam, 1997.
323. H. Gunzler, Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, *Springer Verlag*, Berlin, 1994
324. ISO/IEC 17025:2005, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- 325 T. Frentiu, M. Ponta, R. Hategan, Validation of an analytical method based on the high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for the fast-sequential determination of several hazardous/priority hazardous metals in soil, *Chem. Cent. J.*, 2013, 7:43.
326. J.M. Bland, G.D. Altman, Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement, *Lancet*, 1986, **i**, 307 – 310.
327. J.M. Bland, G.D. Altman, Measuring agreement in method comparison studies, *Stat Methods Med. Res.*, 1999, **8**, 135 – 160.