

**UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRONOMICE
ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ BUCUREȘTI**

Facultatea de Agricultură

TEZĂ DE DOCTORAT

*Cercetări privind unii compuși organici
persistenți din solurile arealelor urbane*

Conducător științific:

Prof. dr. Mihail Dumitru

Doctorand:

Chimist Mihaela Preda

București – 2008

REZUMAT

Poluanții organici persistenti (POPs) sunt substanțe organice sau amestecuri ale acestora cu o serie de însușiri comune, și anume:

- persistentă foarte ridicată în mediu și abilitate de a ajunge la regiuni îndepărtate de sursa originală;
- rezistență foarte ridicată la degradarea chimică și biologică;
- toxicitate foarte crescută, având potențialul de a provoca daune animalelor și omului chiar la concentrații foarte scăzute;
- bioacumulare de-a lungul lanțului trofic, proprietate ce derivă din caracterul lor lipofil și care face ca, de la concentrații relativ scăzute în sol și apă, să se ajungă la concentrații foarte ridicate la animale și om.

Existența POPs este relativ recentă, datând după al doilea război mondial, odată cu avântul pe care l-a luat producția industrială. Astăzi, POPs sunt prezenți aproape pretutindeni: sol, apă, aer, sedimente, alimente. Oamenii și animalele de jur împrejurul globului poartă cantități de POPs care uneori se află aproape sau chiar la niveluri ce pot provoca pagube. Din numeroșii POPs care sunt relevanți în mediu, 12 din cei mai persistenti și bioacumulativi au fost identificați cu prioritate. Acești 12 POPs "prioritari" au devenit ținta unui tratat global al Programului de Mediu al Națiunilor Unite (UNEP). Convenția de la Stockholm din 21-23 mai 2001 a stabilit cei 12 POPs:

- **8 pesticide:** aldrin, endrin, clordan, difenil-diclor-triclorețan (DDT), dieldrin, heptaclor, mirex, toxafen;
- **2 produși industriali:** hexaclorbenzen (HCB), bifenilii policlorurați (PCBs);
- **2 produși secundari nedorți:** dioxine (PCDDs) și furani (PCDFs)

Lucrarea de față își propune, pe de o parte evaluarea gradului de încărcare cu poluanți organici persistenti a solurilor din areale urbane, și pe de altă parte, să aducă informații cu privire la comportarea în sol a unora dintre acești compuși. Dintre poluanții organici persistenti s-au studiat 6 compuși PCBs (cu numerele IUPAC 28, 52, 101, 138, 153, 180), DDT (cu izomeri și metaboliți) și 3 insecticide organoclorurate ciclodienice (aldrin, dieldrin, heptaclor).

Lucrarea este structurată în opt capitole. Astfel, în prima parte a lucrării, s-a făcut o documentare cu privire la solurile urbane și poluanții organici persistenti, apelându-se la literatura de specialitate din țară și străinătate. Ca urmare, primele trei capitole prezintă stadiul cercetărilor naționale și internaționale în domeniu. S-au studiat aspecte legate de solurile urbane, cum ar fi: definirea, formarea, clasificarea, proprietățile solurilor urbane, factorii poluanți care pot apărea în aceste soluri precum și aspecte legate de remedierea lor. De asemenea, au fost prezentați poluanții organici persistenti și s-a justificat includerea lor în lista Convenției de la Stockholm. Sunt prezentate principalele caracteristici ale POPs, prin aceasta înțelegând structura chimică, proprietăți fizice și chimice, aspecte obligatorii pentru înțelegerea comportării lor în mediu. S-au studiat aspecte legate de sursele de poluare, de formele și căile de migrare ale acestora în mediu, precum și aspecte referitoare la impactul lor asupra mediului înconjurător. În ceea ce privește comportarea lor în sol, s-au studiat adsorbția, mobilitatea și degradarea.

Partea a doua a lucrării conține rezultate originale și debutează cu capitolul patru în care sunt prezentate metodele și tehnicile utilizate. Astfel, pentru stabilirea conținutului de POPs din sol s-au utilizat extracția cu solvenți organici și determinarea gaz – cromatografică. Sunt prezentate cele două metode de separare gaz - cromatografică a POPs, și anume: separarea pe coloană umplută și separarea pe coloană capilară. În ceea ce privește comportarea acestor compuși în sol s-au efectuat experimente de adsorbție apelându-se la legislația Comunității Europene și s-a urmărit evoluția pe care o au microflora bacteriană, fungică și respirația solului într-un sol poluat cu compuși PCB.

Capitolul cinci al lucrării prezintă rezultatele referitoare la gradul de încărcare cu POPs a solurilor din arealele urbane luate în studiu: București, Ploiești, Iași, Baia-Mare. S-au recoltat probe de sol din zone considerate reprezentative, și anume: parcuri, grădini, străzi, intersecții, zonele industriale, grădini de legume, groapa de gunoi Glina. Rezultatele obținute indică prezența bifenililor policlorurați în zonele cu trafic auto intens, în zona gropii de gunoi Glina și în zonele industriale ale orașelor luate în studiu, în special ale municipiului Ploiești. Dacă în București și Iași se poate vorbi de o poluare "punctiformă" cu acești compuși, în Ploiești situația este diferită, aici un procent însemnat de probe de sol fiind încărcate cu compuși PCBs.

Studii cu privire la migrarea pe profilul de sol a compușilor bifenili policlorurați au fost făcute la groapa de gunoi Glina și în albia minoră a Dâmboviței unde adâncimea de

recoltare a fost 0-100 cm. S-a constatat că, deși acești compuși nu sunt mobili în sol, totuși ei pot apărea și la adâncimi mari, probabil datorită perturbării straturilor de sol din mediul urban.

Conținutul de insecticide organoclorurate ciclodienice nu ridică probleme, un număr relativ mic de probe fiind contaminate și în concentrații mici. În schimb, conținutul de DDT depășește uneori limitele permise de legislația în vigoare. Deși nivelul de fond al concentrației acestui compus este mic și a scăzut simțitor în ultimii ani, totuși există puncte, în special în gospodăriile din zonele periurbane, unde conținutul lui depășește chiar și pragul de intervenție pentru folosințe sensibile. Prin studiul concentrației izomerilor DDT, lucrarea de față atrage atenția asupra posibilității utilizării DDT chiar și după ce acesta a fost interzis prin lege.

Rezultatele referitoare la comportarea compușilor organici persistenți în sol s-au obținut în urma experimentelor de adsorbție și a testelor biologice efectuate. Astfel, pentru estimarea constantei de adsorbție s-a urmărit prin proceduri specifice adsorbția unuia dintre compușii bifenili policlorurați (PCB 101) pe patru tipuri de sol diferite din punct de vedere al proprietăților fizice și chimice. S-a constatat că adsorbția acestor compuși depinde în mare măsură de conținutul de materie organică și de cel de argilă, nefiind influențată de pH. Valorile constantei de adsorbție descresc în ordinea: cernoziom, preluvosol roșcat, aluviosol și antrosol. Ele au valori foarte mari, de ordinul miilor, ceea ce explică reținerea puternică a acestora în sol și cresc foarte mult cu creșterea gradului de clorurare. Astfel se explică de ce compușii PCBs sunt mai persistenți în sol.

Un alt aspect al comportării este acela al degradării în sol. Pentru a obține informații despre acest subiect s-a realizat un biotest în care s-a urmărit pe o perioadă de patru luni evoluția microflorei bacteriene, fungice și a respirației solului într-un sol poluat cu PCB 28, compusul cel mai ușor degradabil dintre cei șase studiați. Concluzia a fost că specia *Pseudomonas* este implicată în biodegradarea acestor compuși. În ceea ce privește evoluția microflorei bacteriene în solul tratat cu PCB 28, s-a constatat că efectul toxic maxim se manifestă după o lună de la debutul experimentului. După 4 luni se mențin diferențe între varianta martor și fiecare tratament în parte, dar valorile numărului total de bacterii încep să crească, semn al restaurării echilibrului în sol.

Moartea componentei sensibile față de prezența în sol a poluantului determină îmbogățirea mediului nutritiv din sol cu cantități mari de substanțe organice proprii componentelor celulelor bacteriene sau fungice. Fungii filamentoși din sol,

microorganisme repute pentru oportunismul lor nutritiv remarcabil, exploatează abundența substratului, multiplicându-se intens. Acest fapt duce la creșteri cantitative ale populațiilor fungice asociate chiar cu sporirea diversității populațiilor. Așa se explică faptul că, la o lună de la începutul experimentului, atunci când populația de bacterii resimte cel mai mult efectul toxic al PCB 28, microflora fungică înregistrează o creștere semnificativă în solul cu concentrația cea mai mare de PCB 28.

Activitatea metabolică a populațiilor bacteriene și fungice este exprimată în valori ridicate ale respirației solului. Cele mai ridicate valori ale respirației sunt obținute după 1 lună, moment în care dimensiunea populației fungice este maximă.

Rezultatele obținute au fost interpretate statistic cu ajutorul metodei de comparație multiplă Tukey. S-a observat că, în ceea ce privește experimentele de adsorbție, modificarea concentrației inițiale a substanței test și a tipului de sol produc modificări asigurate statistic atât asupra concentrației în soluție la echilibru, cât și asupra cantității de compus adsorbit în sol. De asemenea, microflora fungică, bacteriană și respirația solului suferă modificări asigurate statistic la impactul cu concentrații diferite de PCB 28 și cu timpul.

Lucrarea se încheie cu capitoul de concluzii și cu citarea celor 188 de referințe bibliografice consultate.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
I. ASPECTE GENERALE PRIVIND SOLURILE URBANE.....	4
I. 1. Definirea solurilor urbane.....	4
I. 2. Procese de formare a solurilor urbane.....	5
I. 3. Aspecte ale clasificării solurilor urbane.....	6
I. 4. Particularitățile solurilor urbane.....	8
I. 5. Proprietăți fizice, chimice și biologice ale solurilor urbane.....	18
I. 6. Factori poluanți în solurile urbane.....	24
I. 7. Remedierea solurilor urbane.....	26
II. POLUANȚI ORGANICI PERSISTENȚI ÎN SOLURILE URBANE.....	35
II. 1. Introducere.....	35
II. 2. Principalele caracteristici ale POPs.....	36
II. 3. Surse de poluare ale mediului înconjurător cu POPs.....	48
<i>II. 3. 1. Surse de poluare cu insecticide organoclorurate ciclodienice.....</i>	<i>49</i>
<i>II. 3. 2. Surse de poluare cu DDT.....</i>	<i>49</i>
<i>II. 3. 3. Surse de poluare cu dioxine și furani.....</i>	<i>50</i>
<i>II. 3. 4. Surse de poluare cu HCB și mirex.....</i>	<i>52</i>
<i>II. 3. 5. Surse de poluare cu PCBs.....</i>	<i>52</i>
<i>II. 3. 6. Surse de poluare cu toxafen.....</i>	<i>53</i>
II. 4. Formele și căile de migrare ale POPs în mediul înconjurător.....	54
<i>II. 4. 1. Migrarea POPs în aer.....</i>	<i>54</i>
<i>II. 4. 2. Migrarea POPs în apă.....</i>	<i>55</i>
<i>II. 4. 3. Migrarea POPs în sol.....</i>	<i>56</i>
II. 5. Impactul POPs asupra mediului.....	57
<i>II. 5. 1. Impactul POPs asupra aerului.....</i>	<i>57</i>

<i>II. 5. 2. Impactul POPs asupra apelor</i>	57
<i>II. 5. 3. Impactul POPs asupra solului</i>	58
<i>II. 5. 4. Impactul POPs asupra regnului vegetal</i>	59
<i>II. 5. 5. Impactul POPs asupra regnului animal</i>	61
<i>II. 5. 6. Impactul POPs asupra omului</i>	68
III. COMPORTAREA POLUANȚILOR ORGANICI PERSISTENȚI ÎN SOL	71
III. 1. Adsorbția POPs în sol.....	71
III. 2. Mobilitatea POPs în sol.....	77
III. 3. Degradarea POPs în sol.....	78
III. 4. Comportarea insecticidelor organoclorurate ciclodienice în sol.....	78
III. 5. Comportarea DDT în sol.....	80
III. 6. Comportarea PCBs în sol.....	82
III. 7. Comportarea dioxinelor și furanilor în sol.....	85
IV. MATERIAL ȘI METODĂ	87
IV.1. Extracția și purificarea poluanților organici persistenți din sol.....	91
IV. 2. Determinarea gaz-cromatografică a poluanților organici persistenți.....	91
<i>IV.2.1. Separarea și dozarea gaz-cromatografică a insecticidelor organoclorurate incluse pe lista de la Stochkolm</i>	91
<i>IV.2.2. Separarea și dozarea gaz-cromatografică a PCBs</i>	97
IV.3. Estimarea coeficienților de adsorbție.....	101
<i>IV.3.1. Principiul metodei</i>	101
<i>IV.3.2. Caracterizarea și selecția solului</i>	103
<i>IV.3.3. Prepararea substanței test</i>	104
<i>IV.3.4. Experimente de adsorbție</i>	106
IV. 4. Evoluția microflorei bacteriene și fungice într-un sol poluat cu PCB 28.....	106

V. CERCETĂRI PRIVIND ABUNDENȚA UNOR POPs ÎN SOLURI DIN AREALE URBANE	109
V.1. Cercetări privind abundența PCBs în soluri din areale urbane.....	109
V.1.1. Abundența PCBs în soluri ale municipiului București.....	110
a. Abundența PCBs în soluri situate în parcuri, grădini, în vecinătatea străzilor și intersecțiilor.....	111
b. Abundența PCBs în soluri din vecinătatea Dâmboviței, între Vitan - Bârzești și Plătărești.....	115
c. Abundența PCBs în soluri situate în zona gropii de gunoi Glina.....	124
V.1.2. Abundența PCBs în soluri ale municipiului Ploiești.....	129
V.1.3. Abundența PCBs în soluri ale municipiului Iași.....	137
V. 2. Cercetări privind abundența insecticidelor organoclorurate considerate POPs în soluri din areale urbane.....	139
V.2.1. Abundența insecticidelor organoclorurate în soluri ale municipiului București.....	141
a. Abundența insecticidelor organoclorurate în soluri situate în zone aglomerate.....	141
b. Abundența insecticidelor organoclorurate în soluri situate în zona periurbană.....	144
c. Abundența insecticidelor organoclorurate în soluri situate în zona gropii de gunoi Glina.....	146
V.2.2. Abundența DDT în soluri ale municipiului Baia – Mare.....	148
V.2.3. Abundența DDT în soluri ale municipiului Iași.....	149
VI. CERCETĂRI PRIVIND COMPORTAREA COMPUȘILOR ORGANICI PERSISTENȚI ÎN SOL	152
VI.1. Estimarea coeficientului de adsorbție.....	152
VI.1.1. Adsorbția PCB 101 pe cernoziom.....	152
VI.1.2. Adsorbția PCB 101 pe preluvosol roșcat.....	153
VI.1.3. Adsorbția PCB 101 pe aluviosol.....	155

<i>VI.1. 4. Adsorbția PCB 101 pe antrosol</i>	155
VI.2. Factori care influențează adsorbția	161
<i>VI.2.1. Influența conținutului de argilă asupra constantei de adsorbție</i>	161
<i>VI.2.2. Influența conținutului de carbon organic asupra constantei de adsorbție</i>	162
<i>VI.2.3. Influența pH asupra constantei de adsorbție</i>	162
<i>VI.2.4. Influența gradului de clorurare asupra constantei de adsorbție</i>	163
VI. 3. Evoluția microflorei bacteriene, fungice și a respirației solului în sol poluat cu PCB 28	165
VII. CONCLUZII	177
VIII. BIBLIOGRAFIE	181