



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL NAȚIONAL
DE CERCETĂRI ECONOMICE
„Costin C. Kirilăscu”

„Proiect cofinanțat din Fondul Social European
prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007- 2013”

Investește în oameni!



Universitatea de Vest “Vasile Goldiș” din Arad

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**EVALUAREA NIVELULUI PLUMBULUI ȘI
CADMIULUI ÎN RELAȚIILE TROFICE SOL-APĂ-
PLANTĂ-ANIMAL DIN ZONA HAȚEG ÎN
VEDEREA ESTOMPĂRII ACȚIUNILOR CARE
PUN ÎN PERICOL SIGURANȚA ȘI
SECURITATEA ALIMENTARĂ**

**Conducător de doctorat,
Prof. univ. dr. DANIELA BRATOSIN**

**Doctorand:
Valerica-Letiția MURGOI
(IONESCU-GRUIA)**

**- Arad-
2014**

CUPRINS

INTRODUCERE

CAPITOLUL I

SECURITATEA ȘI SIGURANȚA ALIMENTARĂ

1.1. Conceptele de securitate alimentare și siguranța alimentelor

1.2. Securitatea alimentară: populația și alimentația

1.3. Siguranța alimentară

1.4. Legislația europeană

1.4.1. Pachetul legislativ european de igienă

1.5. Legislația națională în domeniul securității și siguranței alimentului

1.5.1. Noul pachet de igienă

1.6. Biodiversitatea – o garanție pentru securitatea alimentară și

siguranța alimentului

CAPITOLUL II

PLUMBUL ȘI CADMIUL – METALE GRELE CU POTENTIAL POLUANT ȘI IMPACT ASUPRA SECURITĂȚII ȘI SIGURANȚEI ALIMENTARE

2.1. Plumbul

2.1.1. Particularitățile fizico-chimice ale plumbului

2.1.2. Surse de plumb

2.1.3. Cinetica și distribuția plumbului în mediu

2.1.4. Efectele toxice ale plumbului în organism

2.2. Cadmiul

2.2.1. Particularitățile fizico-chimice ale cadmiului

2.2.2. Surse de cadmiu

2.2.3. Cinetica și distribuția cadmiului în mediu

2.2.4. Efectele toxice ale cadmiului în organism

CAPITOLUL III

COMBINAȚIILE CHIMICE ALE METALELOR GRELE PLUMB ȘI CADMIU ÎN SOL

3.1. Combinațiile chimice anorganice

3.2. Combinațiile chimice organice

3.3. Rețelele cristaline ale metalelor grele

PARTEA II - CERCETĂRI PROPRII

CAPITOLUL IV

SCOPUL LUCRĂRII

4.1. Motivația, scopul și obiectivele lucrării

CAPITOLUL V

MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE ÎN CADRUL CERCETĂRIILOR PROPRII

5.1. Prelevarea probelor de sol

5.2. Prelevarea probelor de apă

5.3. Prelevarea probelor vegetale

5.4. Prelevarea bioindicatorilor de poluare

5.5. Prelevarea de țesuturi și organe

5.6. Monografia zonei de interogare științifică (Țara Hațegului)

CAPITOLUL VI

REZULTATE PERSONALE ȘI DISCUȚII PRIVIND NIVELUL DE CONTAMINARE CU PLUMB

6.1. Rezultate personale obținute privind nivelul de contaminare cu

plumb a solului

6.1.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu plumb a solului

6.2. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu plumb a apelor de suprafață

6.2.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu plumb a apelor de suprafață

6.3. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu plumb a surselor de hrană pentru vânatul mare

6.3.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu plumb a surselor de hrană pentru vânatul mare

6.4. Rezultate și discuții privind nivelul plumbului în bioindicatori

6.4.1. Concluzii parțiale privind nivelul plumbului în bioindicatori

6.5. Rezultate și discuții privind concentrația plumbului în țesuturi și organe de vânat mare

6.5.1. Concentrația plumbului în țesuturi și organe de căprior (*Capreolus capreolus*)

6.5.1.1. Concluzii parțiale privind concentrația plumbului în țesuturi și organe de căprior (*Capreolus capreolus*)

6.5.2. Concentrația plumbului în țesuturi și organe de mistreț (*Sus scrofa*)

6.5.2.1. Concluzii parțiale privind concentrația plumbului în țesuturi și organe de mistreț (*Sus scrofa*)

CAPITOLUL VII

REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND NIVELUL DE CONTAMINARE CU CADMIU

7.1. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu cadmiu a solului

7.1.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu cadmiu a solului

7.2. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu cadmiu a apelor de suprafață

7.2.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu cadmiu a apelor de suprafață

7.3. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu cadmiu a surselor de hrană pentru vânatul mare

7.3.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu cadmiu a surselor de hrană pentru vânatul mare

7.4. Rezultate și discuții privind nivelul de cadmiu în bioindicatori

7.4.1. Concluzii parțiale privind nivelul de cadmiu în bioindicatori

7.5. Rezultate și discuții privind nivelul de cadmiu în țesuturi și organe de vânat mare

7.5.1. Concentrația cadmiului în țesuturi și organe de căprior (*Capreolus capreolus*)

7.5.1.1. Concluzii parțiale privind concentrația cadmiului în țesuturi și organe de căprior (*Capreolus capreolus*)

7.5.2. Concentrația cadmiului în țesuturi și organe de mistreț (*Sus scrofa*)

7.5.2.1. Concluzii parțiale privind concentrația cadmiului în țesuturi și organe de mistreț (*Sus scrofa*)

CAPITOLUL VIII

REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND BIOCONCENTRAREA ȘI BIOACUMULAREA METALELOR GRELE (PLUMB ȘI CADMIU) ÎN BIOTA ANIMALĂ

8.1. Bioconcentrarea metalelor grele (plumb, cadmiu) în bioindicatori

8.2. Bioacumularea metalelor grele (plumb, cadmiu) la vânatul mare

8.2.1. Bioacumularea metalelor grele (plumb, cadmiu) în țesuturi și organe de căprior (*Capreolus capreaolus*)

8.3. Concluzii parțiale privind bioconcentrare/bioacumulare în biota animală

CAPITOLUL IX

CONCLUZII GENERALE

Lista de abrevieri

Lista lucrărilor științifice realizate în cadrul tezei de doctorat

Bibliografie

Anexe

INTRODUCERE

Progresele științei din ultimele decenii, realizate mai ales, de când omenirea a avut înțelepciunea să-și dedice eforturile îmbunătățirii vieții pe planeta pe care trăiește, au permis dezvoltarea unor fapte de mare importanță nu numai pentru prezent ci și pentru perspectivele existenței pe pământ.

Îmbunătățirea standardului de viață al unui număr din ce în ce mai mare de locuitori ai globului, precum și ridicarea nivelului de cunoștințe științifice și tehnice al omenirii au condus neîncetat la o creștere a volumului producției de bunuri și implicit la un consum crescut de resurse, având ca urmare atât tendința de secătuire a rezervelor limitate de resurse ale ecosferei cât și acumularea inadmisibilă de deșeuri, neîncadrate în ciclurile naturale și deci generatoare de poluări.

În acest mod conflictul dintre procesele ciclice naturale ale ecosferei și cele liniare ale tehnologiilor create și susținute de actuala tehnologie umană s-a accentuat progresiv, ajungându-se la ceea ce astăzi se numește **„criză a mediului înconjurător”** sau o **„criză ecologică”**.

Dezvoltarea economică și socială din ultima vreme impune luarea unor măsuri sistematice pentru împiedecarea exploatării neraționale a solului și subsolului, precum și pentru protecția aerului, a apelor, a faunei și a florei pe întreaga planetă. Devin din ce în ce mai frecvente cazurile de poluare avansată a solului, cu efecte dăunătoare asupra dezvoltării normale a vieții, de aceea se impune un control al calității mediului ambiant, deci, stabilirea gradului de poluare (Roman, 1994; Burtică *et al.*, 2000).

Solul este acea parte a scoarței pământului în care se petrec procesele biologice. Solul este un sistem dinamic, deschis, cu organizare proprie, a cărei funcționalitate depinde de fluxul energetic pe care-l primește din cosmos, energie prelucrată de covorul vegetal și stocată în materia organică și parțial în materialul mineral alterat fiind rezultat al interacțiunii dintre litosferă și biosferă, puternic dependent de condițiile climatice și într-o mare măsură influențat de modalitatea utilizării lui în economia agricolă (Grainer, 1958).

Sub acest aspect fizic, solul este format din particule solide de forme și dimensiuni variabile, cunoscute sub denumirea de granule. Spațiile rămase libere formează porii solului iar volumul total al solului constituie porozitatea. Porozitatea solului depinde de mărimea granulelor și de așezarea și uniformitatea acestora. Structura mecanică a solului determină o serie de calități sau proprietăți fizice cu rol important pentru plantele ce cresc în sol.

Din punct de vedere chimic se poate afirma, fără a greși prea mult, că solul conține totalitatea substanțelor chimice cunoscute. Cantitatea în care aceste substanțe sunt răspândite în sol însă, poate fi foarte variabilă de la un sol la altul.

Solul se găsește în interdependență reciprocă cu atmosfera, hidrosfera și biosfera și ca urmare cea mai mare parte a acestor elemente chimice trec din sol în aer, dar mai ales în apă și în plante (Manescu, 1982; Kuhl, 1976; Alfani *et al.*, 1996).

Consecința firească a acestui fenomen este încărcarea mai mare sau mai mică a apei și plantelor cu elemente chimice și în primul rând minerale. Excesul sau carența în minerale a solului va determina excesul sau carența minerală a apei și alimentelor vegetale. Deoarece animalele își procură alimentele minerale din apă și plante, excesul sau carența acestora se răsfrânge și asupra animalelor și produselor obținute (Budeanu & Calinescu, 1982; Ciarnău, 2000).

În final, omul, consumatorul acestor produse (animale sau vegetale) inclusiv a apei, este direct influențat de compoziția acestora și deci indirect de compoziția chimică a solului (Brighigna *et al.*, 1997).

Poluarea solului este consecința unor deprinderi care nu respectă regulile de igienă sau a unor practici necorespunzătoare. Ea este determinată în principal de:

- utilizarea nerațională a îngrășămintelor și a substanțelor fitofarmaceutice;
- rezidurile menajere, fiziologice și industriale;
- acțiunea factorilor poluanți ai apei și ai aerului.

Sursele principale de poluare ale solului sunt activitățile de metalurgie neferoasă, extracția și prepararea minereurilor neferoase.

Principalele surse de poluare a solului în zona Hațegului sunt poluarea istorică (minerit și metalurgie) și poluarea prin intermediul iazurilor de decantare ale uzinelor de preparare situate în acest perimetru, haldelor de steril de mină rezultate în urma activităților de exploatare și a apelor de mină care se evacuează din galeriile existente în zonă.

Poluarea mediului, care și întinde amenințarea asupra întregii planete, a ajuns la un punct în care atacă omul și mediul său de viață. Toți agenții poluanți noi sau cunoscuți din vechime se răspândesc cu iuteală în aer, în apă și în sol, generând, dezvoltând și propagând unul dintre cele mai grave pericole pe care le-a întâmpinat civilizația modernă.

Ca o ironie a sorții, nu stihiiile naturii sau populațiile vegetale și animale sunt acelea care amenință omul și condițiile lui de existență, ci însăși omul prin activitatea sa generală, insuficient controlată și neadaptată în întregime la realitățile naturale înconjurătoare, amenință echilibrul ecologic.

Dacă agenții poluanți ar rămâne pe locul în care au fost produși, problema poluării ar deveni simplu de rezolvat. În realitate aceștia se răspândesc în mediul ambiant, propagând poluarea, uneori până la nivel terestru global (Stugren & Killyen, 1975; Teușdea, 2000; Tufescu & Trufescu, 1981; Vespremeanu, 1981).

De aceea, pentru rezolvarea problemei poluării mediului ambiant este foarte important să se cunoască pe lângă sursele de poluare și natura agenților poluanți, precum și căile lor de răspândire în mediu. Solul este reprezentat prin partea superficială a scoarței terestre și s-a format pe fondul mineral al acesteia ca urmare a unui complex de procese mecanice, fizice, chimice și biologice desfășurate pe lungi perioade de timp. Grosimea medie a solului este apreciată la circa 1,5 m, reprezentând 0,0037% din grosimea medie a scoarței terestre, care este de 40 km (Vlaicu, 1996; Resmerița, 1983).

Principalele surse de poluare ale solului sunt în general reziduurile solide, lichide și gazoase și antrenările de pulberi cu reziduuri gazoase, care sunt de proveniență menajeră, industrială, agrozootehnică și radioactivă (Șchiopu, 1997; Zamfir, 1975).

Între incontestabilele reușite ale geniului uman din ultimii 50 de ani, trebuie inclusă descoperirea rolului biologic al unui important număr de metale grele, a căror existență a fost atestată mai de mult, dar a căror importanță în desfășurarea vieții a fost demonstrată relativ recent.

Unele dintre metale sunt componente normale ale organismului vegetal și animal, având mare importanță fiziologică, altele în cantități mici sunt componente ale enzimelor (Cu, Zn, Mn) (Străjescu, 1979; Rădulescu, 2001).

Intensificarea producției agricole nu a avut în vedere, în suficientă măsură, și calitatea produselor în care aceste elemente joacă un rol important. Utilizarea insecticidelor, fungicidelor și îngrășămintelor chimice pentru tratamentul solului și al culturilor de cereale ar putea duce la un dezechilibru între minerale, prin formarea de combinații sau antagonisme induse de către producții chimice rezultați, făcând astfel inutilizabile aceste produse, prin incapacitatea organismului de a le asimila (Baciu, 1982; Bennett *et al.*, 1996; Mănescu, 1978).

Metalele grele pot avea un efect poluant asupra solului și plantelor care cresc pe acest sol, mai ales dacă se găsesc în exces. Unele metale grele precum Cd, Pb, Hg, etc. pot fi considerate poluante chiar dacă se găsesc în cantități limitate, datorită toxicității lor foarte mari (Rădulescu, 2001).

*

*

*

Totalitatea cercetărilor și rezultatelor prezentate au fost realizate prin intermediul Programului POSDRU/CPP107/DMI 1.5/S/77082, „Burse doctorale de pregătire ecoeconomică și bioeconomică complexă pentru siguranța și securitatea alimentelor și furajelor din ecosisteme antropice” .

Mulțumiri speciale aduc colegilor din cadrul Universității de Vest ”Vasile Goldiș” din Arad, Facultății de Științe ale Naturii, Inginerie și Informatică și Institutului de Științe ale Vieții al

Universității de Vest "Vasile Goldiș" din Arad, care mi-au oferit sprijinul lor pe întreaga perioadă de elaborare a tezei.

CAPITOLUL I. SECURITATEA ȘI SIGURANȚA ALIMENTARĂ

Contextul în care se studiază strategiile privind securitatea alimentară, trebuie să pornească de la teoria ecosistemului, în care există o legătură interactivă între mediul natural, mediul antropic și mediul comportamental uman. Toate aceste sisteme cuprind elemente care furnizează materie, energie și informație, care pot fi transformate prin procese fizice, biologice și sociale pentru a crea un flux al resurselor de la un mediu la altul.

Ecosistemele naturale, seminaturale și antropizate precum și sistemul socio-economic cuprind elemente care furnizează materie, energie și informație, care pot fi transformate prin procese fizice, biologice și sociale pentru a crea un flux al resurselor de la un mediu la altul.

Astăzi există o abordare ecologică care este direcționată pe diferitele legături pe multinivele, inclusiv legătura dintre oameni și mediul lor, și factorii numeroși care au impact asupra sănătății și nutriției.

Interacțiunea dintre diferitele medii este privită și ca o relație dintre micromediul (indivizi care posedă cunoștințe, capacități și atitudini, gospodării cu resurse) și macromediul (comunități, guverne, evenimente internaționale, industria alimentară, economia, politici, programe de asistență alimentară). Abordarea ecosistemului uman înlesnește înțelegerea diferitelor activități și interconexiuni în cadrul securității alimentare și a bunăstării.

CAPITOLUL II. PLUMBUL ȘI CADMIUL – METALE GRELE CU POTENȚIAL POLUANT ȘI IMPACT ASUPRA SECURITĂȚII ȘI SIGURANȚEI ALIMENTARE

Plumbul (Pb) este un element metalic cu numărul atomic 82, greutatea atomică 207,21. Se cunosc 4 izotopi stabili, cu numărul de masă 204 (1,48%), 206 (23,59%), 207 (22,64%), 208 (52,29%) și nouă izotopi artificiali radioactivi. Căldura specifică 0,0293, densitatea 11,36, punctul de topire 327,5⁰ C, punctul de fierbere 1.750⁰ C.

Determinarea analitică a plumbului se face astfel:

- calitativ: sub formă de PbS, precipitat negru, limita de recunoaștere este 2 μg Pb, limita de diluare 1:3·10⁶ și ca PbSO₃, precipitat alb, limita de recunoaștere este 0,05 μg Pb, limita de diluare 1:10⁶, cu ditizonă, precipitat roșu cărămiziu, limita de recunoaștere este 0,04 μg Pb, limita de diluare 1:1,2 ·10⁶;
- cantitativ: gravimetric prin precipitare, calcinare, cântărire ca PbSO₄; volumetric se titrează cu o soluție de K₂Cr₂O₇; iodometric se titrează cu soluție KIO₃, sau prin titrare cu Na₂MoO₄, în prezență de eozină.

Până la ora actuală nu se cunoaște o funcție esențială a plumbului în organism, dar dacă ne gândim la aviditatea naturală cu care bovinele, consumă orice compus care conține plumb se poate spune că plumbul este necesar organismului. Dar până când se va descoperi dacă el este necesar sau nu, el are o reputație din ce în ce mai proastă datorită efectelor sale foarte toxice. Cunoscut și întrebuințat din cele mai vechi timpuri, plumbul, a constituit și constituie un poluant major al mediului înconjurător. Acumularea lui în cantități mari în sol, ca urmare a poluării, are drept consecință absorbția pasivă în plante. Absorbția în organisme se realizează lent și are loc în principal pe cale gastrointestinală. Fenomenul este accelerat la organismele tinere sau la cele cu regim deficitar în calciu (Davidescu *et al.*, 1988).

Toxicitatea plumbului și a compușilor cu plumb este mai mică decât a arseniului și mercurului, dar ca și acestea, plumbul provoacă intoxicații cronice. Ingerarea zilnică de 0,5 mg Pb conduce la intoxicație cronică (Hernandez *et al.*, 1987; Alfani *et al.*, 1996).

Intoxicația cu plumb poate fi de origine alimentară sau profesională și poartă denumirea de saturnism. Plumbul este toxic pentru creier, rinichi, sistemul reproducător și sistemul cardiovascular. S-a constatat că expunerea la plumb provoacă tulburări ale funcției intelectuale, el fiind un pericol în special pentru copii. Câteva studii au arătat că expunerile la plumb, pot reduce semnificativ coeficientul de inteligență al copiilor de școală, fiecare 10 μg/dl crește nivelul de plumb în sânge, această creștere fiind asociată cu o scădere de 5 puncte a coeficientului de inteligență (Breckle & Kahle, 1992).

În cazul plumbului, doza toxică este greu de stabilit, toxicitatea acestuia depinzând de specie, vârstă, sex, greutate corporală etc. (Crivineanu *et al.*, 1996).

În mod normal, plumbul nu se găsește în organism, nu are un rol esențial pentru organism, ci prezența lui se datorează pătrunderii accidentale datorită poluării, sub acțiunea unor factori favorizanți (Măcinic, 2011).

După ce pătrunde în organism, plumbul difuzează în țesuturi și se depozitează în oase (principalul loc de depozitare) și în țesuturile moi (în cantități mai reduse): rinichi, ficat, pulmoni, splină, cord, creier, mușchi, piele.

Plumbul acționează asupra tubului digestiv provocând constipație urmată sau nu de diaree, fecale negre (sulfura de plumb) (Crivineanu *et al.*, 1996); asupra aparatului renal provocând congestie, degenerescență renală; asupra sistemului nervos: necroză laminară corticală, edem urmat de spongioză, necrobioză neuronală (Elson, 2004); asupra aparatului locomotor provocând depuneri de plumb la nivelul oaselor lungi, reumatism de plumb (Chalkley *et al.*, 1998) și asupra aparatului cardio-vascular provocând degenerescență miocardică (Kjellstrom, 1986).

2.2.1. Particularitățile fizico-chimice ale cadmiului

Cadmiul (Cd) este un element metalic cu numărul atomic 48, greutatea atomică 112,41. Se cunosc 8 izotopi stabili, cu numărul de masă 106 (1,4%), 108 (1,0%), 110 (12,8%), 111 (13,0%), 112 (24,2%), 113 (12,3%), 114 (28%), 116 (7,3%) și șase izotopi artificiali radioactivi. Căldura specifică 0,0549, duritatea 8,65, punctul de topire 321⁰C, punctul de fierbere 768⁰C. În natură se găsește sub formă de combinații (CdS), în minereuri de zinc. Se obține prin oxidarea sulfurii în prezența aerului și reducerea CdO rezultat, cu cărbune. Se separă de Zn prin distilare fracționată. Metalul greu are valența 2 și este atacat de O₂, de halogeni, de sulf la temperaturi mai înalte. Este rezistent față de aerul uscat, în aer umed se acoperă cu un strat de oxid. Acest metal greu, are tendința de a forma combinații complexe. Se întrebuințează în aliaje pentru a mări rezistența metalelor față de agenții de coroziune, în special față de apa de mare (Spacu, 1978).

Determinarea analitică a cadmiului se face:

- calitativ: cu hidrogen sulfurat în mediu acid, precipită CdS, galbenă; cu difenilcarbazidă dă o colorație albastră - violetă, limita de recunoaștere este 0,8 - 1 μg Cd, limita de diluare 1: 1,25 · 10⁴;
- cantitativ: gravimetric: precipitate sub formă de CdNH₄PO₄, calcinare și cântărire sub formă de Cd₂P₂O₇; volumetric: se precipită CdS, se filtrează, sulfura separată se titrează cu o soluție de iod, care oxidează H₂S rezultat, iar excesul de iod se titrează cu Na₂S₂O₃ în prezența amidonului ca indicator.

Deși este prezent în țesuturi la plante și animale, uneori în concentrații importante, cadmiului nu i s-a atribuit până acum o funcție esențială. El este cunoscut mai ales datorită efectelor toxice, devenind în ultimii ani un toxic de temut alături de plumb și mercur (Král *et al.*, 1989).

Cadmiul este înrudit cu zincul, dar mai puțin abundent în natura. S-a evidențiat prin efectul toxic asupra plantelor și animalelor. În sol, cadmiul poate fi întâlnit în concentrații de 0,01 până la 7 ppm. Conținutul natural în cadmiu poate fi sporit prin administrarea îngrășămintelor cu fosfor și irigarea cu ape uzate. Cadmiul are o mobilitate ridicată, este slab reținut de sol și este ușor absorbit de către plante. Conținutul normal de cadmiu în plante este cuprins între 0,1 și 0,8 ppm, valorile mai mari de 1 ppm fiind considerate toxice. Efectele toxice la animale și oameni au fost observate în urma consumării repetate a unor plante al căror conținut în cadmiu este în jur de 3 ppm. Toxicitatea cadmiului, se manifestă prin perturbarea activității enzimaticе, efect explicat prin afinitatea lui față de grupările tioloce (-SH) din enzime sau din proteine. Deși nu este esențial pentru organismele animale, practic fiind absent la naștere, el se acumulează în țesuturi odată cu vârsta. În privința concentrației totale de cadmiu din organism există un important dimorfism sexual la toate speciile, în sensul că țesuturile masculine conțin mai mult cadmiu decât țesuturile feminine (Davidescu *et al.*, 1988; Kühl, 1976; Keller *et al.*, 2000; Hernandez *et al.*, 1987).

Datorită timpului său de înjumătățire mare, cadmiul se acumulează în organism cu vârsta. Organismul uman conține aproximativ 30 mg cadmiu total, din care aproximativ 10 mg se găsesc în rinichi și 4 mg în ficat. Sursa cea mai importantă de contaminare cu cadmiu o constituie industria, mai ales industria metalelor neferoase și arderea combustibililor. Se apreciază că atunci când solul conține mai mult de 2 - 15 ppm Cd și concentrația în vegetația care crește pe acest sol, este la fel de mare se poate vorbi de nivel toxic (Král *et al.*, 1989).

2.2.4. Efectele toxice ale cadmiului în organism

Cadmiul este un puternic inhibitor enzimatic, în special al enzimelor sulfhidrice.

Legarea cadmiului de metalotionină împiedică, parțial, ionii liberi de cadmiu să-și exercite efectele toxice. Ca urmare a degradării metalotioninei, în celule apare din nou cadmiul ionic. Acesta inițiază apariția unei noi metalotionine, care, apoi, face legătura cu cadmiul, protejând astfel celula împotriva efectului toxic al acestuia. Atunci când capacitatea de legare a metalotioninei este saturată, începe să se manifeste toxicitatea cadmiului (Blazka & Shaikh, 1991).

Intoxicația acută cu cadmiu la om, cu doze de 1500 până la 8900 mg (20-30 mg/kg g.c) a avut ca rezultat efectul fatal, dar, în general, intoxicațiile letale cu cadmiu sunt rare.

Cadmiul are numeroase efecte adverse:

- hepato-renale: foarte puternic toxic renal, necroză, fibroză renală, degenerescență hepatică (Beiglbock *et al.*, 2002);
- asupra aparatului respirator: emfizem pulmonar (Antonioniou *et al.*, 2010);
- asupra sistemului osos: osteoporoză, osteomalacie;
- asupra aparatului reproducător: castrare chimică datorată competiției cu zincul (Blazka & Shaikh, 1991);
- asupra aparatului cardio-vascular: hipertensiune, chiar preinfarct;
- sanguine: anemie hipocromă (Ghergariu, 1980);
- cancerigene;
- teratogene (Bokori & Fecete, 1995);
- mutagene;
- tulburări nervoase: agresivitate;
- imunotoxice (Chalkley *et al.*, 1998);
- neurotoxice (la om);
- abdominale, dureri în zona lojelor renale și în zona hepatică (Lu *et al.*, 1990).

În formele subcutanate și cronice apare pigmentarea galbenă a smalțului dentar, anemie hipocromă, leziuni renale, osteoporoză, necroza celulelor Langerhans.

Clinic, intoxicația acută cu cadmiu se manifestă prin: refuzul hranei, colici.

CAPITOLUL III. COMBINAȚIILE CHIMICE ALE METALELOR GRELE PLUMB ȘI CADMIU ÎN SOL

Studiile care s-au făcut în ultima vreme și mai ales cercetările roentgenografice asupra mineralelor permit o clasificare a compușilor metalelor grele, bazată pe compoziția chimică și structura cristalelor.

Elementele cu caracter metalic, în stările lor de oxidare inferioare (unu, doi, trei și în unele cazuri chiar patru) formează în sol combinații cu majoritatea oxoacizilor. Dintre acestea cele mai numeroase și în același timp cele mai importante, datorită efectelor pe care le au asupra dezvoltării plantelor, sunt carbonații, azotații, sulfații, dar și sărurile acizilor carboxilici (Pîrvu, 1983; Geru, 1980).

CAPITOLUL IV. SCOPUL LUCRĂRII

Teza de doctorat își propune să analizeze dinamica plumbului și cadmiului în relațiile trofice sol – apă – plante – animale de interes cinegetic.

Există numeroase studii pe plan internațional, privind metalele grele, în cazul concret plumbul și cadmiul, care se referă la surse naturale și antropice, circuitul și transformările suferite de plumb și cadmiu în mediu (atmosfera, sol, apă), fenomenele de bioacumulare, biomagnificarea și efectele toxice.

În cazul expunerii ecosistemelor natural la plumb, s-au semnalat:

- la păsări – tulburări de comportament, incapacitatea de a zbura, vulnerabilitate față de prădători, tulburări de reproducere, imunosupresie;
- la mamifere - mai mult în condiții experimentale – tulburări de reproducere, stare de letargie, comportament social stereotipic (modificat față de tiparul comportamental), tardivizare în creștere și dezvoltare, anemie, imunosupresie.

Expunerea la cadmiu este responsabilă, atât la păsări cât și la mamifere de tulburări de reproducere (retardarea dezvoltării gonadelor), alterări hepatice și renale, osteoporoză, imunosupresie.

Motivația cercetărilor derivă din faptul că pe plan național, există cercetări privind nivelul contaminării cu metale grele a mediului, efecte toxice asupra animalelor de laborator și de interes economic, dar informațiile privind impactul asupra ecosistemelor terestre și acvatice sunt precare.

În literatura de specialitate nu s-au întâlnit referiri directe la dinamica plumbului și cadmiului în relațiile sol – apă – plantă - animale de interes cinegetic.

În această situație, prin cercetările efectuate se aduce un plus de cunoaștere în domeniu, iar datele obținute vor putea conduce la cunoașterea stării de fapt în Țara Hațegului. Totodată,

rezultatele obținute vor servi eforturilor de restaurare și protecție a mediului, la refacerea ecosistemelor afectate, în special de impactul cumulative al stresului antropic.

Obiectivele cercetărilor:

- Evaluarea gradului de contaminare cu plumb și cadmiu a solului;
- Evaluarea gradului de contaminare cu plumb și cadmiu a ecosistemelor acvatice reofile;
- Evaluarea nivelului plumbului și cadmiului în bioindicatorii poluării cu metale grele a ecosistemului *Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*;
- Concentrația plumbului și cadmiului în țesuturi și organe provenite de la animale de interes cinegetic;
- Bioconcentrarea și bioacumularea metalelor grele (plumb și cadmiu) în biota animală.

CAPITOLUL V. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE ÎN CADRUL CERCETĂRIILOR PROPRII

Prelevarea probelor de sol, apă și bioindicatori s-a efectuat din zone considerate cu nivel diferit de poluare, iar prelevarea de țesuturi și organe provenite de la animale de interes cinegetic s-a făcut din fondurile cinegetice 57 Gantaga, respective fondul 45 Valea Fierului. Cele două fonduri menționate anterior se regăsesc în Țara Hațegului și sunt singurele fonduri cinegetice ce se regăsesc Țara Hațegului.

5.1. Prelevarea probelor de sol

Prelevarea probelor de sol s-a făcut la trei adâncimi (20 cm, 40 cm, respectiv 80 cm). Prelevarea s-a făcut în pungi din material plastic, etichetate/adâncime/punct de prelevare.

Au fost prelevate și probe de sol umed (facies) provenit din ecosistemele acvatice reofile.

Probele prelevate au fost analizate la Institutul de Științe ale Vieții din cadrul Universității de Vest "Vasile Goldiș" din Arad unde au fost supuse protocolului de lucru în vederea determinării concentrației de plumb, respectiv cadmiu.

Localizarea punctelor de interogare s-a făcut prin intermediul unui GPS – GARMIN GPS 60.

Protocolul de lucru care a cuprins: prelevarea probelor de sol umed, localizarea punctelor de interogare, transportul probelor prelevate, pregătirea probelor în vederea determinării, respectiv determinarea concentrației intră în categoria – probe de control complet.

5.2. Prelevarea probelor de apă

Prelevarea probelor de apă s-a făcut din ecosistemele acvatice reofile din Țara Hațegului (Fig. 9).



Fig. 9. Prelevarea probelor de apă din ecosistemele reofile (*foto original*)

5.3. Prelevarea probelor vegetale

Prelevarea probelor vegetale s-a făcut din flora spontană aflată în Țara Hațegului în pungi de plastic, care în prealabil au fost etichetate.

Probele vegetale prelevate au fost: mușchi, plante erbacee, frunze, scoarță de copac. Determinarea plumbului și cadmiului s-a făcut în cadrul laboratoarelor de la Institutul de Științe ale Vieții din cadrul Universității de Vest “Vasile Goldiș” din Arad.

5.4. Prelevarea bioindicatorilor de poluare

Au fost prelevate probe de râme (*Lumbricus terrestris*) și melci (*Helix pomatina*), probe care au fost analizate în cadrul laboratoarelor ce aparțin Institutului de Științe ale Vieții din cadrul Universității de Vest “Vasile Goldiș” din Arad și au fost supuse protocolului de lucru în vederea determinării concentrației de plumb și cadmiu.

5.5. Prelevarea de țesuturi și organe

Au fost prelevate probe de țesuturi și organe provenite de la următoarele specii de animale de interes cinegetic: Căprior – *Capreolus capreolus*, Cerb comun – *Cervus elaphus* și porc mistreț – *Sus scrofa*.

Au fost prelevate probe de: ficat, rinichi, splină, pulmon, cord, testicul, mușchi striat, respectiv os.

Menționăm faptul că, prelevarea probelor s-a făcut de la animalele de interes cinegetic menționate mai sus care au provenit de pe fondurile de vânătoare 57 Gantaga, respectiv fondul 45 Valea Fierului.

Probele prelevate au fost prelucrate în cadrul laboratoarelor A.N.V.S.A. Arad respectiv Institutul de Științe ale Vieții din Arad și au fost supuse protocolului de lucru în vederea determinării concentrației de plumb și cadmiu.

Alegerea metodei de lucru pentru oricare din aceste elemente depinde de cantitatea metalului greu, cât și de necesitatea de a cuprinde cele două metalele grele într-o singură probă.

CAPITOLUL VI. REZULTATE PERSONALE ȘI DISCUȚII PRIVIND NIVELUL DE CONTAMINARE CU PLUMB

6.1. Rezultate personale obținute privind nivelul de contaminare cu plumb a solului

S-a constatat în ambele fonduri de vânătoare, scăderea semnificativă ($p < 0,01$) a concentrației plumbului în probele de sol prelevate de la 40 cm, comparativ cu cele de la 20 cm.

La adâncimea de 20 cm, concentrația plumbului în probele prelevate din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, a fost semnificativ mai crescută ($p < 0,01$) decât în probele provenite din Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

La adâncimea de 40 cm, diferența dintre concentrațiile determinate pentru cele două zone, a fost semnificativă. Concentrațiile plumbului au fost, totuși mai mari în cazul probelor provenite de la Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față de cele provenite de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga, de 4,85 ori, respectiv, de 4,4 ori.

6.1.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu plumb a solului

Studiul privind nivelul plumbului în solul din fondurile de vânătoare 57 Gantaga, respectiv, 45 Valea Fierului, a evidențiat că:

- Valorile concentrației plumbului în probele de sol recoltate în cele două Fonduri de vânătoare luate în studiu, au fost în limitele maxime admise, atât la adâncimea de 20 cm, cât și la adâncimea de 40 cm, pe întreaga perioadă de desfășurare a studiului (2012-2013);
- Valoarea concentrației plumbului a fost semnificativ ($p < 0,01$) mai mare la adâncimea de 20 cm comparativ cu 40 cm;
- În Fondul de vânătoare 57 Gantaga, la adâncimea de 20 cm, cele mai ridicate valori ale concentrației plumbului s-au înregistrat în anul 2012, iar cele mai scăzute în anul 2013;
- În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, la adâncimea de 20 cm, cea mai ridicată valoare a concentrației plumbului, s-a înregistrat în anul 2012;

- În funcție de valoarea concentrației plumbului în sol, la ambele adâncimi, ierarhia în ordine descrescătoare, a fost: Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului și apoi Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

6.2. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu plumb a apelor de suprafață

Concentrația plumbului în probele de apă provenite de la Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost puternic semnificativ ($p < 0,01$) mai mare, de 1,97 ori, decât în probele de apă provenite de Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

Nivelul plumbului a depășit limitele maxime admise pentru apele de suprafață (0,01 ppm, H.G. nr. 100/febr. 2002 – 205) și apa potabilă (0,01 ppm, Legea 458/2002) în ambele Ocoale Silvice. Sursa s-a încadrat în clasa de calitate V (Ord. MMGA nr. 161/2006).

Concentrația plumbului în probele de apă provenite de la Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ ($p < 0,01$) mai mare decât în probele de apă provenite de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga, de 2,82 ori.

Nivelul plumbului în apele de suprafață ce constituie sursă de apă de băut pentru vânat, din cele două fonduri de vânătoare, permite încadrarea acestora în toată perioada luată în studiu, în categoria de calitate V, proastă, conform Ordinului MMGA nr. 161/2006 pentru aprobarea normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a cursurilor de apă, publicată în Monitorul Oficial al României nr. 511 bis/13.06.2006. De asemenea, în perioada luată în studiu, concentrația plumbului a depășit concentrațiile maxime admise în apele de suprafață (0,01 ppm) și apa de băut (0,01 ppm).

În funcție de nivelul plumbului din sursele de apă de băut, care relevă nivelul de contaminare al zonei, ierarhia în ordine descrescătoare a fost: Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, urmat de Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

Nivelul plumbului în apele de suprafață din cele două fonduri permit încadrarea acestora în toată perioada luată în studiu în categoria de calitate V, conform Ordinului MMGA nr. 161/2007 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a cursurilor de apă, publicată în Monitorul Oficial al României nr. 511 bis/13.06.2006.

6.2.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu plumb a apelor de suprafață

Cercetările privind evaluarea siguranței surselor de apă pentru animale, din punct de vedere a nivelului plumbului, au evidențiat:

- Valorile concentrației plumbului în probele de apă recoltate în cele două fonduri de vânătoare, au depășit limitele maxime admise pentru apa potabilă și apele de suprafață, iar din punct de vedere al încadrării într-o clasă ecologică, s-au încadrat în clasa V ($> 0,05$ ppm);

- Cea mai ridicată valoare a concentrației plumbului de 38,17 ppm s-a înregistrat în apele de suprafață, în anul 2012, în Fondul de vânătoare 57 Gantaga;
- Cea mai ridicată valoare a concentrației plumbului în anul 2013 de 34,24 ppm, s-a înregistrat tot în probele de apă, în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului;
- În funcție de valoarea concentrației plumbului în apă, ierarhia în ordine descrescătoare, a fost: Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, urmat de Fondul de vânătoare 57 Gantaga

6.3. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu plumb a surselor de hrană pentru vânatul mare

Prin furaj suplimentar se înțelege fânul și grăunțele de cereale (orz, porumb și grâu) consumate de animale de interes cinegetic în perioadele deficitare alimentar.

Concentrația plumbului în plantele erbacee, scoarța și frunzele arborilor a fost mai mică decât nivelul maxim admis:

- în *plantele erbacee* de 4,76 ori în Fondul de vânătoare 57 Gantaga și de 1,78 ori în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului;
- în *scoarță* de 24,39 ori în Fondul de vânătoare 57 Gantaga respectiv de 26,31 ori în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului;
- în *frunze* de 25,64 ori în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, și de 12,98 ori în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului.

În plantele erbacee provenite din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, concentrația plumbului a fost semnificativ mai crescută ($p < 0,01$) față de concentrația plumbului în probele provenite de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

În ceea ce privesc probele de arbori, determinarea concentrației de plumb a fost făcută în scoarță și frunze. Concentrația plumbului în probele de scoarță de la Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, nu a prezentat diferențe semnificative ($p > 0,05$) față de concentrația plumbului din probele de scoarță de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga. În probele de frunze, concentrația plumbului în probele recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, a fost semnificativ mai mare ($p < 0,01$) decât cea din Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

Concentrația plumbului în flora spontană și furajul suplimentar a fost mai mare în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului comparativ cu Fondul de vânătoare 57 Gantaga, de 2,66 ori în plantele erbacee, de 2 ori pe furajul suplimentar, de 1,97 ori în frunzele arborilor, dar de 1,078 ori mai mică în scoarța arborilor.

Nivelul plumbului a fost mai mic decât nivelul maxim admis:

- în *plantele erbacee* de 5 ori în Fondul de vânătoare 57 Gantaga și de 1,78 ori în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului;

- în *scoarță* de 24,39 ori atât în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, cât și în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului;
- în *frunze* de ori 23,25 în Fondul de vânătoare 57 Gantaga respectiv de 13,15 ori în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului;

6.4. Rezultate și discuții privind nivelul plumbului în bioindicatori

În fiecare an (2012, respectiv 2013), au fost recoltate râme și melci, pentru a obține o vedere de ansamblu asupra factorului de risc al poluării ecosistemului terestru cu metale grele.

În anul 2012, concentrația plumbului a fost mai ridicată în probele de râme decât în probele de melci cu 22 % pentru probele recoltate din Fondul de vânătoare 57 Gantaga, și cu 4,8 % pentru cele recoltate Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului.

Concentrația plumbului în râmele provenite de la Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ mai crescută ($p < 0,01$) decât în râmele provenite de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

Concentrația plumbului în melcii din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ mai crescută ($p < 0,01$) decât în melcii proveniți de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

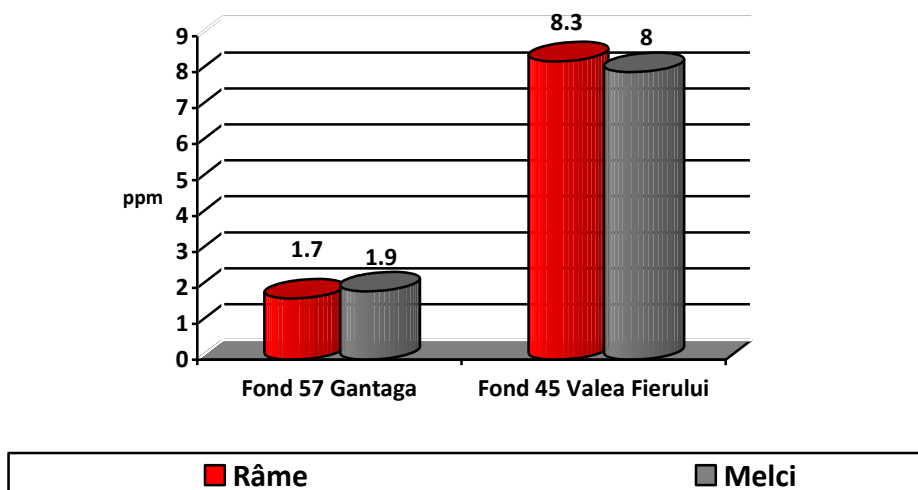


Fig. 16 - Reprezentarea grafică a concentrației plumbului (ppm) în bioindicatori în anul 2013

6.4.1. Concluzii parțiale privind nivelul plumbului în bioindicatori

Studiul privind nivelul plumbului în bioindicatorii poluării cu metale grele, *Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*, din Fondul de vânătoare 57 Gantaga, respectiv Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a evidențiat că:

- Nivelul plumbului din bioindicatorii poluării, *Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*, a fost direct proporțional cu gradul de poluare al zonelor luate în studiu în cazul râmelor, dar fără nici o corelație în cazul melcilor;

- Concentrația plumbului din bioindicatorii, *Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*, a fost semnificativ mai mare ($p < 0,01$) în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față de Fondul de vânătoare 57 Gantaga;
- În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului concentrația plumbului a fost mai mare în râme decât în melci, iar în Fondul de vânătoare 57 Gantaga concentrația plumbului a fost mai mare (concentrația medie) în melci față de râme;
- În Fondul de vânătoare 57 Gantaga, cea mai ridicată concentrație a plumbului în *Lumbricus terrestris*, respectiv *Helix pomatia* s-a înregistrat în anul 2012;
- Ținând cont de nivelul plumbului în sol (la cele două adâncimi – 20 cm, respectiv 40 cm), în flora spontană și furajul suplimentar și nivelul plumbului din cei doi bioindicatori ai poluării (*Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*), ierarhia în ordine descrescătoare a fost: Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, urmat Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

6.5. Rezultate și discuții privind concentrația plumbului în țesuturi și organe de vânat mare

În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului concentrația plumbului a fost mai mare decât L.M.A. de 1,55 ori în mușchi. Concentrația plumbului a fost mai mare decât L.M.A. de 161,1 ori în os, de 31,95 ori în ficat, de 21,3 ori în rinichi, de 12,7 ori în splină, de 6,75 ori în pulmon, de 5,9 ori în cord, de 1,9 ori în testicul.

În Fondul de vânătoare 57 Gantaga, ierarhia organelor în funcție de concentrația plumbului a fost: ficat, os, rinichi, pulmon, cord, splină, testicul și mușchi, iar în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, ierarhia a fost: os, ficat, rinichi, splină, pulmon, cord, testicul și mușchi.

Concentrația plumbului în probele de splină, testicul și mușchi recoltate din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ mai mare ($p < 0,01$) față de concentrația plumbului din aceleași organe recoltate din Fondul de vânătoare 57 Gantaga. Concentrația plumbului în probele de ficat și rinichi recoltate din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ ($p < 0,05$) mai crescută față de cea din probele recoltate din Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

În probele de cord, pulmon și os, nivelul plumbului nu a prezentat diferențe semnificative ($p < 0,05$) între cele două fonduri de vânătoare.

Cea mai mare concentrație de plumb în probele de țesuturi și organe în anul 2012 din Fondul de vânătoare 57 Gantaga a fost determinată în probele de ficat, pe când în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului în probele de os.

Concentrația plumbului în probele recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, a fost mai mare decât cea din probele recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga de 6,2 ori în mușchi, de 6,19 ori în os, de 3,16 ori în testicul, de 2,22 ori în splină, 1,12 ori în ficat și de 1,12 ori în rinichi, dar mai mică de 1,18 ori în pulmon și de 1,06 ori în cord.

În probele de mușchi recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, concentrația plumbului în mușchi a fost de 1,66 ori mai mică decât L.M.A. Concentrația plumbului a fost mai mare decât L.M.A. de 39,2 ori în ficat, de 31,1 ori în os, de 14,7 ori în rinichi, de 9,1 ori în pulmon de 7,4 ori în cord, de 5,8 ori în splină și de 2 ori mai scăzută în testicul.

În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, concentrația plumbului a fost mai mare decât L.M.A. în mușchi de 2,25 ori. Comparativ cu L.M.A., concentrația plumbului a fost mai mare de 176,95 ori în os, de 30,9 ori în ficat, de 20,95 ori în rinichi, de 14 ori în splină, de 9,15 ori în cord, de 6,95 ori în pulmon, de 1,65 ori în testicul.

CAPITOLUL VII. REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND NIVELUL DE CONTAMINARE CU CADMIU

7.1. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu cadmiu a solului

În ambele Fondurile de vânătoare, concentrația cadmiului a fost puternic semnificativ mai scăzută la 40 cm comparativ cu 20 cm (de 38,46 ori în cazul probelor de sol din Fondul de vânătoare 57 Gantaga și de 29 ori în cazul celor din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului).

Concentrația cadmiului în probele provenite din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ mai crescută ($p < 0,01$) decât în probele provenite din Fondul de vânătoare 57 Gantaga, atât la adâncimea de 20 cm, cât și la cea de 40 cm.

Concentrațiile cadmiului au fost mai mari în cazul probelor provenite de la Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, față de cele provenite de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga, de 5,8 ori la 20 cm și de 7,69 ori la 40 cm.

Valorile concentrației cadmiului în sol la cele două adâncimi, nu au depășit limitele maxime admise. Atât în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, cât și în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, concentrația cadmiului a scăzut semnificativ ($p < 0,01$) la 40 cm comparativ cu 20 cm (în Fondul de vânătoare 57 Gantaga de 14 ori, iar în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului de 15,38 ori).

La adâncimea de 20 cm, concentrația cadmiului în probele recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ mai crescută ($p < 0,01$) decât în probele provenite din Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

La adâncimea de 40 cm, concentrația cadmiului din sol nu a prezentat diferențe semnificative ($p > 0,05$) față de concentrația cadmiului din probele recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

Concentrația cadmiului în probele de sol recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost mai mare decât cea în probele de sol din Fondul de vânătoare 57 Gantaga, de 2,85 ori la adâncimea de 20 cm și de 2,36 ori la adâncimea de 40 cm.

7.2.1. Concluzii parțiale privind nivelul de contaminare cu cadmiu a apelor de suprafață

Cercetările privind evaluarea siguranței surselor de apă pentru animale, din punct de vedere al nivelului cadmiului, au subliniat că:

- concentrația cadmiului în probele de apă recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga și Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost inferioară limitei maxime admise pentru apa de băut;
- din punct de vedere al calității apei și încadrării într-o clasă de calitate din punct de vedere ecologic, apele de suprafață în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, s-au încadrat în clasa a III-a în anul 2012, iar în anul 2013 în clasa a V; în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului s-a încadrat în clasa a V-a pe toată perioada studiului;
- în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, cea mai scăzută valoare a concentrației cadmiului, s-a înregistrat în anul 2012;
- în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, cea mai scăzută valoare a concentrației cadmiului, s-a înregistrat în anul 2012;
- în funcție de valoarea concentrației cadmiului în apă, ierarhia, în ordine descrescătoare, a fost: Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, urmat de Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

7.3. Rezultate și discuții privind nivelul de contaminare cu cadmiu a surselor de hrană pentru vânatul mare

Concentrația cadmiului în plantele din flora spontană și furajul suplimentar este redată în tabelele 29-30 și figurile 27-28. Prin furaj suplimentar se înțelege fânul și grăunțele de cereale (orz, porumb și grâu) consumate de animale de interes cinegetic în perioadele deficitare alimentar.

7.4. Rezultate și discuții privind nivelul de cadmiu în bioindicatori

Concentrația cadmiului în ambii bioindicatori a fost puternic semnificativ ($p < 0,01$) mai crescută în probele recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față de cea din probele provenite de la Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

Concentrațiile cadmiului în cazul bioindicatorilor poluării cu metale grele (râme și melci) au fost mai crescute în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față de Fondul de vânătoare 57 Gantaga de 9,5 ori în râme și de 9,87 ori în melci.

Concentrația cadmiului în râmele dar, și în melcii din Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, a fost semnificativ mai crescută ($p < 0,01$) decât în râmele și melcii proveniți din Fondul de vânătoare 57 Gantaga. Concentrația cadmiului a fost mai crescută în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față de Fondul de vânătoare 57 Gantaga, de 8,71 ori în râme și de 6,58 ori în melci.

7.5. Rezultate și discuții privind nivelul de cadmiu în țesuturi și organe de vânat mare

În probele recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, concentrația cadmiului a fost sub L.M.A. de 10,52 ori în rinichi, de 8,06 ori în ficat, de 5 ori în mușchi. Față de L.M.A., concentrația

cadmiului a fost mai mare de 2,8 ori în pulmon, de 1,5 ori în splină, de 1,1 în cord, mai mică de 2,22 ori în testicul și de 1,66 ori în os.

În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, concentrația cadmiului a fost mai mică decât L.M.A., de 3,04 ori în ficat, de 2,38 ori în mușchi, de 1,01 ori în rinichi; iar față de L.M.A. mai mare de 5,2 ori în splină, de 4,8 ori în pulmon, de 3,6 ori în cord, de 1,3 ori în testicul și mai mică de 1,05 ori în os.

În Fondul de vânătoare 57 Gantaga, ierarhia organelor în funcție de concentrația cadmiului a fost: rinichi, ficat, pulmon, splină, cord, os, mușchi și testicul, iar în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, ierarhia acestora a fost: rinichi, ficat, splină, pulmon, cord, testicul, mușchi, os.

Concentrația cadmiului a fost mai mare în probele recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului comparativ cu cea din probele recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, de 10,33 ori în rinichi, de 3,46 ori în splină, de 3,27 ori în cord, de 2,88 ori în testicul, de 2,64 ori în ficat, de 2,1 ori în mușchi, de 1,71 ori în pulmon și de 1,58 ori în os.

În probele recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, concentrația cadmiului a fost mai mică decât L.M.A. de 10,10 ori în rinichi, de 7,4 ori în ficat, de 4,16 ori în mușchi, dar față de L.M.A., mai mare de 2,6 ori în pulmon, de 2 ori în splină, de 1,2 ori în cord, iar mai mică de 2,2 ori în os și de 2 ori în testicule.

În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, concentrația cadmiului a fost mai mare decât L.M.A., de 1,234 ori în rinichi, mai mică de 2,17 ori în ficat, de 2,27 ori în mușchi, mai mare decât L.M.A. de 6,15 ori în splină, de 4,8 ori în pulmon, de 3,5 ori în cord, de 1,5 ori în testicule și egală în os.

În Fondul de vânătoare 57 Gantaga, ierarhia organelor în funcție de concentrația cadmiului a fost: rinichi, ficat, pulmon, splină, cord, mușchi, testicul și os, iar în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului, a fost: rinichi, ficat, splină, pulmon, cord, testicul, mușchi, os.

Concentrația cadmiului în probele de ficat, rinichi, pulmon, recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost semnificativ ($p < 0,01$) mai mare față de concentrația cadmiului din probele recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga.

CAPITOLUL VIII. REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND BIOCONCENTRAREA ȘI BIOACUMULAREA METALELOR GRELE (PLUMB ȘI CADMIU) ÎN BIOTA ANIMALĂ

8.3. Concluzii parțiale privind bioconcentrare/bioacumulare în biota animală

Studiul fenomenelor de bioconcentrare/bioacumulare în biota animală din fondurile de vânătoare, 57 Gantaga, respectiv Valea, a evidențiat că:

- factorul de bioconcentrare al plumbului în bioindicatorii poluării cu metale grele ai ecosistemului terestru, *Lumbricus terrestris* – râmă și *Helix pomatia* – melc, au evidențiat

valori mai mari în *Helix pomatia* comparativ cu *Lumbricus terrestris*, cu excepția Fondului de vânătoare 45 Valea Fierului;

- factorii de bioconcentrare ai cadmiului în bioindicatori cu metale grele ai ecosistemului terestru, *Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*, au prezentat valori mai mari în *Helix pomatia* comparativ cu *Lumbricus terrestris*, în cele două fonduri interogate;
- principalul organ de bioacumulare al plumbului la căprior a fost ficatul în Fondul de vânătoare 57 Gantaga și țesutul osos în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului;
- principalul organ de bioacumulare a cadmiului la căprior, a fost rinichiul, urmat de ficat și pulmon;
- existența de diferențe între speciile de cervide privind factorii de bioacumulare în țesuturi și organe.

CAPITOLUL IX. CONCLUZII GENERALE

Cercetările efectuate pe probe de sol, apă, bioindicatori (râme și melci) și pe organe recoltate de la vânatul mare din două fonduri de vânătoare (Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față respectiv Fondul de vânătoare 57 Gantaga) au condus la formularea următoarelor concluzii generale privind gradul de contaminare cu plumb și cadmiu:

1. Valorile concentrației plumbului în probele de sol recoltate în cele două fonduri de vânătoare luate în studiu, au fost în limitele maxime admise, atât la adâncimea de 20 cm, cât și la adâncimea de 40 cm, pe întreaga perioadă de desfășurare a studiului (2012-2013);
2. Valorile concentrației plumbului în probele de apă recoltate în cele două fonduri de vânătoare, au depășit limitele maxime admise pentru apa potabilă și pentru apele de suprafață;
3. Cea mai ridicată valoare a concentrației plumbului de 38,17 ppm s-a înregistrat în apele de suprafață, în anul 2012, în Fondul de vânătoare 57 Gantaga;
4. Concentrația plumbului în flora spontană (plantele erbacee, frunze, scoarță) a fost în limitele maxime admise în ambele fonduri de vânătoare;
5. Concentrația plumbului din bioindicatorii, *Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*, a fost semnificativ mai mare ($p < 0,01$) în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față de Fondul de vânătoare 57 Gantaga;
6. La căprior, în Fondul de vânătoare 57 Gantaga concentrația plumbului a depășit limita maximă admisă în mușchi, os, splină, pulmon și cord;
7. În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului concentrația plumbului a depășit limita maximă admisă la căprior în ficat, rinichi, mușchi os, splină, pulmon, cord și testicul;
8. La mistreț, în Fondul de vânătoare 57 Gantaga concentrația plumbului a depășit limita maximă admisă în ficat, os, splină, pulmon și cord;

9. În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului concentrația plumbului a depășit limita maximă admisă la mistreț în rinichi, mușchi, os, splină, pulmon și cord.
10. Concentrația cadmiului în probele de sol (20 cm și 40 cm) recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga, a fost inferioară limitei maxime admise, în timp ce la probele recoltate în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului au atins pragul de alertă pentru soluri sensibile cele recoltate de la adâncimea de 20 cm;
11. Concentrația cadmiului în probele de apă recoltate în Fondul de vânătoare 57 Gantaga și Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului a fost inferioară limitei maxime admise pentru apa de băut;
12. Concentrația cadmiului în flora spontană (plantele erbacee, frunze, scoarță) a fost în limitele maxime admise în ambele fonduri de vânătoare;
13. Concentrația cadmiului din bioindicatorii: *Lumbricus terrestris* și *Helix pomatia*, a fost semnificativ mai mare ($p < 0,01$) în Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului față de Fondul de vânătoare 57 Gantaga;
14. Concentrația cadmiului a fost mai mare în melci comparativ cu râmele, indiferent de nivelul de contaminare al zonei;
15. La căprior concentrația cadmiului a depășit limita maximă admisă în splină, pulmon, testicul și cord în ambele fonduri de vânătoare;
16. La mistreț, în Fondul de vânătoare 57 Gantaga concentrația cadmiului a depășit limita maximă admisă în rinichi, ficat, cord, pulmon și splină;
17. În Fondul de vânătoare 45 Valea Fierului concentrația cadmiului a depășit limita maximă admisă la mistreț în mușchi, ficat, rinichi, cord, pulmon, splină și testicul.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Alloway B.J., Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, ISBN 0470215984, 1990.
2. Badora A., Furrer G., Filipek T., Schulin R., The influence of Al13 on the solubility of cadmium and zinc in contaminated soil, *Jeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 448b, 13-17, 1997.
3. Baicu T., Combaterea integrată a bolilor și dăunătorilor și limitarea poluării cu pesticide, Ed. Ceres, București, pp 37, 1982.
4. Blazka M.E., Shaikh Z.A., Differences in cadmium and mercury uptakes by hepatocytes: role of calcium channels. *Toxicol Appl Pharmacol*. Sep 1;110(2), 355–363, 1991.
5. Breckle S.W., Kahle H., Effects of toxic heavy metals cadmium and lead on growth and mineral nutrition of beech, *Fagus sylvatica* L. *Vegetatio*, 1, 43-53, 101, 1992.
6. Dan V., Bahrim G., Nicolau A., Microbiologia produselor alimentare (capitolul 1) in *Tratat de industrie alimentara – probleme generale* (coordonator C. Banu), *Colectia Siguranta alimentara*, Ed. ASAB, Bucuresti, ISBN: 978-973-7725-62-2, II, 15-172, 2008.
7. Gardner S., Consumers and food safety: a food industry perspective. *Food, Nutrition and Agriculture* 8/9, FAO Publication, 1993.
8. Hernandez L.M., Rico C., Gonzalez J., Hernan A., Environmental contamination by lead and cadmium in plants from an urban area of Madrid, Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 38, 2, 203-208, 1987.
9. Kramer J.R., Allen H.E., Davison W., Godtfredsen K.L., Meyer J.S., Perdue E.M., Tipping E., van de Meent D., Westall J.C., Chemical Speciation and Metal Toxicity in Surface Waters", in *Reassessment of Metals Criteria for Aquatic Life Protection: Priorities for Research and Implementation*, H.L. Bergman, E.J. Dorward-King, editors, SETAC Press, Pensacola, FL, 45, 1997.
10. Kühl U.G., Toxikologische und biochemische Untersuchungen zur Feststellung subklinischer Cadmiumwirkungen bei Schafen, Inaug. Diss., Tierärztl. Hochschule Hannover, pp 43, 1976.
11. Ylaranta T., Effect of road traffic on heavy metal concentrations of plants. *Agricultural Science in Finland*, pp 4, 1, 35-48, 1995.
12. *** FAO, 2007 – The state of food and agriculture – paying farmers for environmental services. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. <http://www.fao.org/docrep/010/a1200e/a1200e00.htm>
13. *** SR ISO 11269-2 din martie 1999, Calitatea solului. Efectul substanțelor chimice asupra răsării și creșterii plantelor.

Titlul programului: „Programul Operațional Sectorial
Dezvoltarea Resurselor Umane
2007-2013”

Titlul proiectului: „*Burse doctorale de pregătire
ecoeconomică și bioeconomică
complexă pentru siguranța și
securitatea alimentelor și
furajelor din ecosisteme
antropice*”

Editorul Materialului: doctorand Valerica-Letiția
MURGOI (IONESCU-GRUIA)

Data publicării: 2014