



ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN
BACĂU



EVALUATED BY
IEP
EUA-Institutional Evaluation Programme
www.eua.be/iep



MONITORIZAREA POLUĂRII CU METALE GRELE ÎN ZONA BAZINULUI HIDROGRAFIC SIRET, PE SECȚIUNEA JUDEȚULUI BACĂU

Conducător științific:

Conf. univ.dr.ing. Iuliana Mihaela Lazăr

Doctorand:

**Nadejde Marius-
Ionel**

BACĂU 2018

MULȚUMIRI

Drumul parcurs în vederea realizării tezei de doctorat a fost unul lung, cu urcușuri și uneori coborișuri, dar întotdeauna orice greu întâlnit a făcut ca traseul parcurs să fie din ce în ce mai motivant și mai interesant, cu dorința de a ajunge la linia de final reprezentată de susținerea publică a tezei și obținerea titlului de doctor. Tot respectul și toate mulțumirile mele se îndreaptă și pentru toți cei care în cei 5 ani au contribuit la desfășurarea, realizarea și finalizarea tezei cu succes și în cele mai bune condiții.

Țin să mulțumesc doamnei conferențiar dr. ing. Iuliana Mihaela Lazăr, conducătorul științific al prezentei tezei, pentru că m-a ghidat și m-a susținut în toată perioada studiilor, m-a ajutat cu explicații simple sau mai complexe pentru a putea înțelege, interpreta și formula concluzii pe baza rezultatelor obținute.

Aduc mulțumiri în mod deosebit, dumneavoastră, membrilor comisiei de evaluare pentru că ați acceptat să apreciați această teză de doctorat și pentru disponibilitatea de care ați dat dovadă prin participarea la această susținere.

Domnului conferențiar univ. dr. Dorel Ureche și doamnei conferențiar univ.dr. Camelia Ureche pentru susținerea morală pe care mi-au oferit-o, pentru implicarea și ajutorul pe care l-au oferit în deplasările pe teren pentru colectarea materialului biologic, pentru explicațiile oferite într-un mod profesional și răbdător cu privire la identificarea speciilor, la modul lor de viață, la determinarea caracteristicilor morfologice ale fiecărui individ colectat, dar și la realizarea unor documente științifice corecte.

Doresc să adresez mulțumiri și domnului prof. dr. ing. Gabriel Lazăr și comisiei de îndrumare pentru coordonare, înțelegere și pentru sprijinul constant acordat pe tot parcursul cercetărilor și elaborării lucrării, pentru răbdarea de care au dat dovadă atunci când au fost solicitați pentru lămurirea unei probleme.

Îmi exprim recunoștința și adresez mulțumiri soției mele care m-a sprijinit, m-a ajutat, m-a încurajat ori de câte ori apărea o problemă. Mulțumesc și familiei mele pentru că m-a suportat și tolerat și pentru că mi-a fost alături.

Colegilor mei de la doctorat le mulțumesc pentru atmosfera deosebită în care am lucrat dar și pentru ideile împărtășite în anumite situații.

Mulțumesc cadrelor didactice din Departamentul Inginerirea Mediului și conducerii Universității *Vasile Alecsandri* din Bacău pentru sprijinul oferit prin asigurarea condițiilor

pentru desfășurarea acestui program de doctorat și pentru îndrumările de specialitate extrem de utile.

Drd. Nădejde Marius-Ionel

CUPRINS

1. **INTRODUCERE**.....Eroare! Marcaj în document nedefinit.
 - 1.1. *Scopul cercetării***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 1.2. *Obiectivele cercetării***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 1.2.1. Obiective principale**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 1.2.2. Obiective secundare**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
 - 1.3. Planul (capitolele) tezei**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

PARTEA I. PREZENTAREA STADIULUI ACTUAL PENTRU CERCETĂRILE ȘTIINȚIFICE CARE CURPIND EFECTELE POLUĂRII MEDIULUI ACVATIC CU METALE GRELE.....Eroare! Marcaj în document nedefinit.

Capitolul 1. METALELE GRELE ȘI ROLUL LOR CA POLUANȚI AI ECOSISTEMELOR ACVATICEEroare! Marcaj în document nedefinit.

- 1.1. *Poluarea. Clasificări***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 1.2. *Bioacumularea metalelor grele***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 1.3. *Mecanismele de acumulare și de eliminare a metalelor***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 1.4. *Impactul dat de poluarea cu metale grele asupra ecosistemelor acvatice*.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 1.5. *Legislația cu privire la ecosistemele acvatice* .**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

Capitolul 2. BIOMONITORIZAREA POLUĂRII LA NIVELUL ECOSISTEMELOR ACVATICE.....Eroare! Marcaj în document nedefinit.

- 2.1. *Indicatori de calitate ai ecosistemelor***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 2.2. *Clasificarea bioindicatorilor calității ecosistemelor acvatice***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 2.3. *Potențiali bioindicatori utilizați în monitoringul ecosistemelor acvatice***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 2.4. *Biodisponibilitatea metalelor grele pentru organismele acvatice***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

Capitolul 3. PREZENTAREA STADIULUI ACTUAL AL CERCETĂRILOR ȘTIINȚIFICE REFERITOR LA BIOMONITORIZAREA POLUĂRII CU METALE GRELE ÎN ECOSISTEMELE ACVATICE DULCICOLE (RÂURI)Eroare! Marcaj în document nedefinit.

- 3.1. *Analiza ecosistemului prin intermediul faunei piscicole***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 3.2. *Analiza ecosistemului prin intermediul acumulării de compuși chimici***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**
- 3.3. *Analiza ecosistemului prin intermediul acumulării de metale grele***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

CONCLUZII REFERITOARE LA STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR Eroare!
Marcaj în document nedefinit.

**PARTEA A II-A. METODOLOGIA DE LUCRU PENTRU OBTINEREA DATELOR
EXPERIMENTALE**.....Eroare! Marcaj în document nedefinit.

**CAPITOLUL 4- METODE DE MONITORIZARE ȘI INVESTIGARE A POLUĂRII
DINTR-UN ECOSISTEM ACVATIC POSIBIL CONTAMINAT CU METALE GRELE**
.....Eroare! Marcaj în document nedefinit.

4.1. Metode de biomonitorizare a poluării **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

4.1.1. Utilizarea nevertebratelor ca indicatori ai poluării apelor **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

4.1.2. Utilizarea plantelor ca indicatori biologici ai poluării **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

4.1.3. Utilizarea vertebratelor în procesul de monitorizare a poluării **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

4.2. Metode de analiză spectrale..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

4.2.1. Spectrometria de emisie în flacără..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

4.2.2. Spectrometria de absorbție atomică (SAA) **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

4.2.3. Spectrometria de absorbție în infraroșu (FTIR) **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

CAPITOLUL 5 - PRELEVAREA PROBELOR.....Eroare! Marcaj în document nedefinit.

5.1. Materiale necesare prelevării, conservării și prelucrării probelor de apă, sediment și material biologic. Descrierea instrumentelor utilizate în desfășurarea cercetării..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2. Aria de prelevare a probelor **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.1. Delimitarea suprafeței Bazinului hidrografic Siret **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.2. Hidrografie **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.3. Relief..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.4. Geologie..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.5. Clima..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.6. Resurse de apă..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.7. Surse de poluare pentru aria studiată **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.2.8. Puncte de prelevare a probelor..... **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

5.3. Deplasarea în teren și prelevarea probelor **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

**CAPITOLUL 6 - METODOLOGIA DE LUCRU PENTRU STABILIREA
CARACTERISTICILOR FIZICE ȘI CHIMICE ALE PROBELOR ANALIZATE**
.....Eroare! Marcaj în document nedefinit.

6.1. Determinarea proprietăților fizico-chimice ale probelor de apă **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

6.2. Investigarea fizico-chimică a probelor de sedimente **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

6.3. Prelucrarea materialului biologic colectat (fauna piscicolă)**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

CAPITOLUL 7 - METODOLOGIA DE LUCRU APLICATĂ PENTRU IDENTIFICAREA CANTITĂȚII DE METALE GRELE**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

7.1. Digestia.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

7.2. Spectroscopia de absorbție în infraroșu FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) utilizată pentru analiza solzilor de pește**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

7.2.1. Analiza spectrală a solzilor de pește**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

7.3. Spectroscopia de absorbție atomică în flacără (SAA)**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

7.3.1. Concentrația metalelor grele în probele de apă, sediment și material biologic**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

7.4. Determinarea factorului de bioacumulare (BAF- Bio-accumulation factor).....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

CAPITOLUL 8 -INSTRUMENTE DE PRELUCRARE A DATELOR OBTINUTE ÎN URMA ANALIZELOR.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

8.1. Utilizarea Software-ului Statistic IBM SPSS versiunea 20 (SPSS) pentru prelucrarea statistică a datelor obținute**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

8.2. Utilizarea programului ORIGIN Pro, versiunea 8.5, în prelucrarea datelor experimentale.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

8.3. Utilizarea Software-ului Unscrambler® X versiunea 10 pentru prelucrarea datelor experimentale.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

PARTEA A III-A. REZULTATE OBTINUTE IN URMA ANALIZEI DATELOR EXPERIMENTALE.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

CAPITOLUL 9. REZULTATE PRIVIND CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APEI ȘI SEDIMENTELOR ȘI CARACTERISTICILE MORFOLOGICE ALE FAUNEI PISCICOLE.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

9.1. Rezultate obținute în urma determinării caracteristicilor fizico-chimice ale apei **Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

9.1.1. Rezultate privind pH-ul și conductivitatea electrică a apei**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

9.2. *Rezultate în urma determinării caracteristicilor fizico-chimice ale sedimentelor***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

9.2.1. Rezultate privind pH-ul probelor**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

9.2.2. Rezultate privind conductivitatea electrică a probelor**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

9.3. *Caracteristici morfologice ale faunei piscicole investigate***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

CAPITOLUL 10. BIOACUMULAREA METALELOR GRELE LA NIVELUL ORGANISMELOR ACVATICE.....**Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

10.1. *Identificarea concentrației metalelor grele în apă și sedimente***Eroare! Marcaj în document nedefinit.**

10.1.1. Determinarea metalelor grele în apă	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
10.1.2. Identificarea concentrațiilor de metale grele în sedimente	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
10.2. <i>Determinarea concentrațiilor metalelor grele în fauna piscicolă</i>	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
10.2.1. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în mușchi, branhii și solzi	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
10.3. <i>Factorul de Bioacumulare (BAF)</i>	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
CAPITOLUL 11. ANALIZA PROBELOR PRIN INTERMEDIUL SPECTROSCOPIEI FTIR	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
CAPITOLUL 12. REZULTATE OBȚINUTE ÎN URMA PRELUCRĂRII STATISTICE A DATELOR EXPERIMENTALE	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
12.1. <i>Corelații între caracteristicile morfologice și concentrația de metale grele din pești</i>	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
12.1.1. Solzi	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
12.1.2. Branhii.....	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
12.1.3. Mușchi.....	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
CONCLUZII	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
CONTRIBUȚII ORIGINALE	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
VALORIFICAREA REZULTATELOR OBȚINUTE	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
Articole publicate în reviste cotate ISI	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
Articole în curs de evaluare pentru publicare în reviste cotate ISI	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
Articole publicate în reviste indexate BDI	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
Participări în cadrul Conferințelor Naționale și Internaționale:	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
BIBLIOGRAFIE	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
LISTA DE FIGURI	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
LISTA DE TABELE	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
ANEXA 1	Eroare! Marcaj în document nedefinit.

1. INTRODUCERE

Metalele grele reprezintă elemente chimice care sunt prezente în mod natural în sistemele ecologice (Greger, 2004), dar odată cu exploatarea au devenit poluanți. Toate aceste exploatări au dus la apariția în mediul acvatic a pericolelor din sursele antropice care au început să fie mult mai mari comparativ cu intrările din sursele naturale (Adriano, 2001). Un

metal se poate caracteriza printr-un factor de îmbogățire antropogenă. Factorul acesta este procentul ce se asociază doar surselor antropice calculate din totalul de emisii anuale ale unui metal. Astfel, acest factor are următoarele valori pentru : Pb - 97%, Cd - 89%, Zn - 72%, Hg - 66%, și Mg - 12% (*Postolache și Postolache, 2000*). Acest factor de îmbogățire antropogenă împreună cu potențialul de toxicitate al metalelor indică prioritatea care trebuie acordată atunci când se aleg metalele care ar trebui să fie analizate (Iordache, 2009).

Metalele grele prezintă interes atât din punct de vedere industrial cât și ecologic și biologic. Există multe metale care prezintă interes datorită proprietăților lor toxice sau datorită faptului că ele sunt esențiale pentru sănătatea și supraviețuirea viețuitoarelor animale și vegetale (Sarkar, 2002). Este important de știut că cel mai des se acordă importanță poluării dar și toxicității (Alloway, 1994). Metalele care au un rol important în viața organismelor pot fi în cantitate mare: K, Mg, Ca, Na, sau numai niște urme (sub 1 mg/kg țesut): Cu, Fe, Mn, Zn, Se, Co, Mb, Cr, Ni, Si, V, As (*Postolache și Postolache, 2000*).

Problema metalelor presupune două situații speciale : în prima situație se pune accentul pe excesul metalelor în unele compartimente ale ecosistemelor, fapt ce duce la perturbarea funcționalității acestora și totodată la daune asupra sănătății oamenilor, și în cel de al doilea caz problema este legată de deficiența cantitativă a anumitor metale, în sistemele agricole, aspect care face să apară o limitare a productivității (Agarwal, 2009). Metalele sunt considerate a fi o categorie foarte importantă de poluanți care pe deasupra sunt toxici și stabili. Comparativ cu poluanții organici, metalele grele nu sunt biodegradabile, ele au un caracter puțin mobil fapt pentru care acestea pot persista mult mai mult timp în sol, în sedimente (Adriano, 2001). Metalele grele nu sunt create de procesele biologice sau chimice dar nici nu sunt distruse. Aceste procese au capacitatea de a face posibilă doar o trecere a metalului de la o valență la alta sau de la o formă organică la una anorganică (Fairbrother și colab., 2007). O problemă principală ce este asociată persistenței metalelor este legată de capacitatea de bioacumulare și cea de bioamplificare a lor, fenomene ce pot determina o creștere a metalului în ecosistem (Iordache, 2009), atrăgând după ea riscuri care pot fi pe un termen mai lung în sistemele ecologice. Pentru a face o diferențiere a toxicității metalelor grele trebuie ținut cont de proprietățile chimice ale acestora dar și a compușilor lor, însă trebuie luate în calcul proprietățile organismelor care sunt expuse contaminării (Duffus, 2002). Însă, nu întotdeauna un potențial ridicat de bioacumulare implică în mod obligatoriu și un potențial ridicat de toxicitate, situația diferind de la un element la altul. Contaminarea cu metale grele a ecosistemelor reprezintă o problemă cu o importanță foarte mare deoarece

acestea pătrund în lanțurile trofice și au efecte asupra funcționării biocenozelor (Adams și colab., 2000).

1.1. Scopul cercetării

Pornind de la acest aspect al poluării cu metale grele a ecosistemelor acvatice, subiectul principal abordat în cadrul tezei de doctorat îl reprezintă tocmai poluarea cu metale grele a unui ecosistem acvatic dulcicol, bazinul hidrografic Siret, pe aria județului Bacău, datorită toxicității acestor elemente asupra mediului acvatic dar și asupra organismelor. Totodată lucrarea are ca scop și determinarea bioacumulării metalelor grele la nivelul faunei piscicole, efectele negative produse fiind atât la nivelul peștilor cât și la nivelul sănătății umane. Chiar dacă în aria studiată sursele de poluare s-au mai redus, sedimentele reprezintă acea porțiune din mediu care rămâne poluată o perioadă mare de timp, astfel capacitatea ecosistemului de a se reface fiind posibilă pe termen mai lung. Gradul de noutate al tezei de doctorat este dat tocmai de biomonitorizarea calității unui ecosistem acvatic, bazinul hidrografic Siret, pe tronsonul județului Bacău, utilizându-se tehnici nedistructive de investigare (analiza solzilor de pește), fără a influența în mod negativ starea fiziologică a faunei piscicole. Utilizând o astfel de tehnică prietenoasă mediului pot fi realizate cercetări pe specii de pești care sunt protejate prin lege, fiind nevoie doar de câțiva solzi pentru analiză și nu de peștele întreg. Astfel, peștii după sustragerea unui număr mic de solzi își pot continua ciclul de viață.

1.2. Obiectivele cercetării

1.2.1. Obiective principale

- Evaluarea impactului și a riscului ce apare în mediu din cauza poluării cu metale grele.
- Determinarea concentrației de metale din apă, sedimente și fauna piscicolă, având în vedere dinamica speciilor de pești și strânsa legătură dintre acestea și condițiile de mediu.

1.2.2. Obiective secundare

- caracterizarea stării ecologice a apelor din aria investigată pe baza elementelor fizico-chimice, biologice și hidromorfologice;
- evaluarea statutului de conservare a speciilor de importanță comunitară;
- propunerea și evaluarea metodologiei de monitorizare;
- stabilirea de măsuri de monitorizare și conservare pentru speciile de pești, în vederea dezvoltării durabile a regiunii.

1.3. Planul (capitolele) tezei

Această lucrare conține un număr de **26** de tabele, **51** de figuri, toate insumate într-un număr de **172** de pagini, structurate în **trei părți**, după cum urmează:

Prima parte cuprinde informații referitoare la stadiul actual al cercetărilor în domeniul poluării cu metale a ecosistemului acvatic. Această parte este structurată la randul ei în **3 capitole**, astfel: **Capitolul 1** cuprinde noțiuni despre metalele grele și rolul lor ca poluanți ai ecosistemelor acvatice, noțiuni despre bioacumularea metalelor grele și mecanismele de bioacumulare, informații cu privire la impactul acestor metale asupra ecosistemelor acvatice precum și legislația în vigoare referitoare la ecosistemele acvatice.

Capitolul 2 conține informații despre: indicatorii de calitate ai unui ecosistem acvatic, este întocmită o clasificare a bioindicatorilor calității ecosistemelor acvatice, se prezintă potențialii bioindicatori ce pot fi folosiți în monitoringul ecosistemelor acvatice și totodată sunt prezentate informații referitoare la biodisponibilitatea metalelor în mediul acvatic.

Capitolul 3 cuprinde stadiul actual al cercetărilor privind biomonitorizarea poluării cu metale grele a ecosistemelor acvatice dulcicole (râuri), fiind prezentate diferite metode de analiză a ecosistemelor acvatice precum fauna piscicolă, acumularea de compusi chimici și acumularea de metale grele.

Partea a doua a tezei cuprinde metodologia de lucru folosită pentru realizarea cercetărilor. În această parte sunt incluse **5 capitole**. Astfel, în **Capitolul 4** sunt prezentate metodele de monitorizare a poluării cu metale grele a ecosistemelor acvatice, fiind descrise aici metode de biomonitorizare precum utilizarea nevertebratelor bentonice, a plantelor precum și a vertebratelor, dar și metode de analiză spectrală între care spectroscopia de emisie în flacără, spectroscopia de absorbție atomică și spectroscopia de absorbție în infraroșu.

Capitolul 5 conține informații referitoare la prelevarea probelor, fiind descrise aici materialele ce au fost necesare pentru a preleva probele de apă, sediment și faună piscicolă.

De asemenea este descrisă aria de investigare, precum și etapa de deplasare în teren și de prelevare a probelor.

În **Capitolul 6** este prezentată metodologia de lucru în vederea determinării caracteristicilor fizico-chimice ale probelor analizate. În cadrul acestui capitol se explică metoda de lucru utilizată pentru analiza fizico-chimică a apei, a probelor de sediment și metoda utilizată pentru investigarea faunei piscicole.

Capitolul 7 cuprinde noțiuni despre metodologia de lucru utilizată pentru a determina conținutul de metale grele din probele colectate. Este descrisă digestia acidă prin intermediul căreia probele solide s-au transformat în probe lichide ce au fost mai apoi analizate cu ajutorul Spectroscopiei de Absorbție Atomică. De asemenea este prezentată metodologia pentru analiza spectrală a solzilor de pește precum și cea de determinare a factorului de bioacumulare a metalelor. **Capitolul 8** cuprinde instrumentele de prelucrare a datelor cu ajutorul cărora au fost prelucrate toate datele experimentale obținute în urma analizelor pe întreaga perioadă a cercetării.

Partea a treia a tezei cuprinde rezultatele obținute în urma prelucrării datelor experimentale. Această parte este structurată în **4 capitole**. **Capitolul 9** cuprinde rezultatele privind caracteristicile fizico-chimice ale apei și sedimentelor colectate și analizate precum și caracteristicile morfologice ale faunei piscicole supuse analizelor. În **Capitolul 10** sunt prezentate rezultatele privind bioacumularea metalelor grele în apă, în sediment și în organelle faunei piscicole investigate (solzi, branhii, muschi). Tot în acest capitol sunt incluse și rezultatele factorului de bioacumulare calculat prin raportarea concentrației din organul investigat la concentrația de metal din apă și apoi din sedimente.

Capitolul 11 cuprinde rezultatele obținute în urma analizei probelor din fauna piscicolă prin intermediul Spectroscopiei în infraroșu. **Capitolul 12** conține rezultatele obținute în urma corelațiilor datelor obținute pentru apă, sediment și organele peștilor.

CAPITOLUL 9. REZULTATE PRIVIND CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APEI ȘI SEDIMENTELOR ȘI CARACTERISTICILE MORFOLOGICE ALE FAUNEI PISCICOLE

9.1. Rezultate obținute în urma determinării caracteristicilor fizico-chimice ale apei

Caracteristicile fizico-chimice ale apei (pH, conductivitate, oxigen dizolvat, temperatură) au fost determinate direct în teren, utilizându-se aparatele: WTW inoLab Multi 740 și aparatul SPARK.

Elementele relevante obținute prin prelucrarea datelor pentru pH și conductivitate sunt prezentate în cadrul capitolului 9. Fiecare element (figură, diagramă, tabel) este numerotat individual și referit în cadrul capitolului prin antetul său Tabel xx sau Figura xx.

9.1.1. Rezultate privind pH-ul și conductivitatea electrică a apei

pH-ul probelor de apă a fost determinat în conformitate cu standardul SR EN ISO 10523:2012. Determinarea acestui parametru este foarte importantă deoarece pH-ul apei poate avea influențe asupra ciclului de viață al faunei piscicole.

Rezultatele obținute pentru pH sunt prezentate pe fiecare râu analizat.

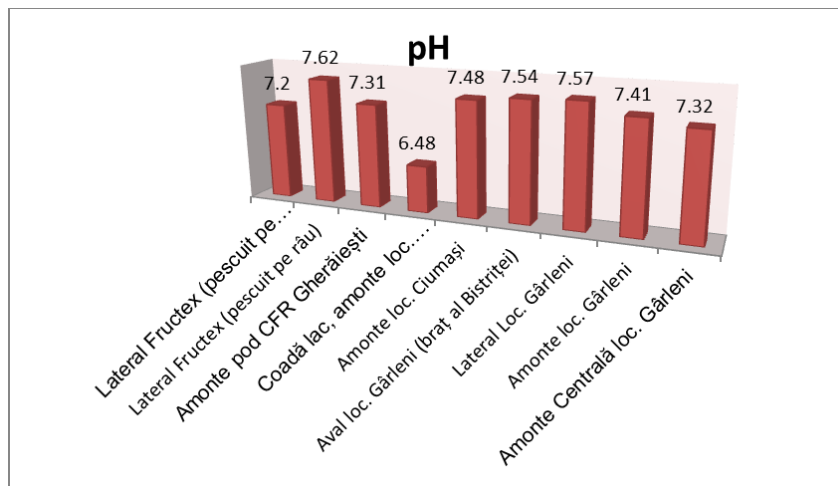


Figura 27. pH-ul probelor de apă colectate de pe râul Bistrița

Pe râul Bistrița, se poate observa din Figura 27 că valorile pH-ului sunt situate în intervalul 6.48-7.62, cu alte cuvinte un pH acid spre neutru și slab basic, în majoritatea punctelor de colectare de pe acest râu pH-ul fiind slab alcalin.

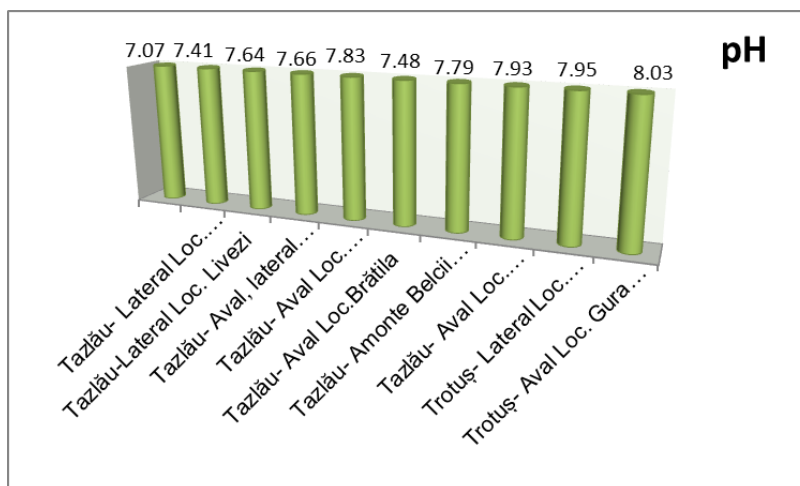


Figura 28. pH-ul probelor de apă colectate de pe râul Tazlău

pH-ul variază în funcție de fiecare punct de prelevare în parte, astfel că pentru râul Tazlău (Figura 8) valorile pH-ului variază între 7.07 și 8.03. Aceste valori pot permite afirmarea faptului că apa râului este una slab alcalină, rezultat datorat, în mare măsură, compoziției acesteia.

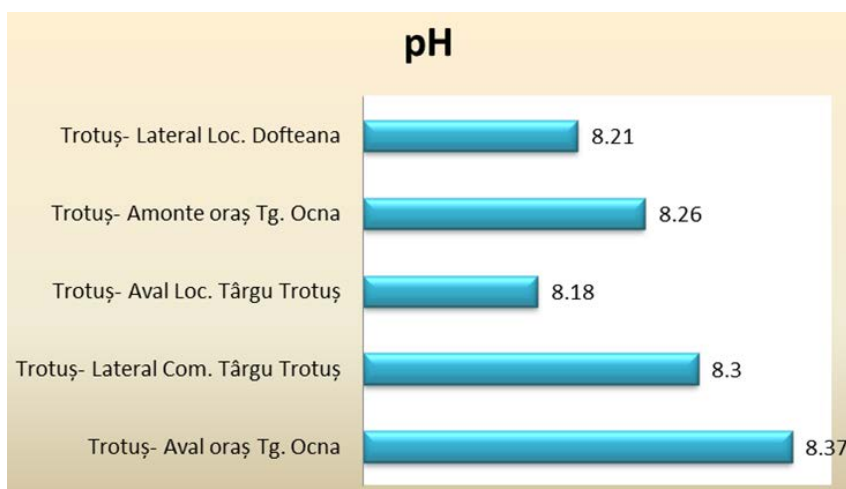


Figura 29. pH-ul probelor de apă colectate de pe râul Trotuș

Un pH bazic are și apa colectată de pe râul Trotuș. Astfel, în Figura 29 se observă că intervalul de variație a pH-ului pe acest râu este cuprins între 8.18 și 8.37. Comparativ cu celelalte râuri prezentate anterior, pe acesta se poate observa că valorile pH-ului sunt peste 8. Acest rezultat arată că apa din acest râu este mai alcalină decât pe celelalte râuri prezentate anterior.

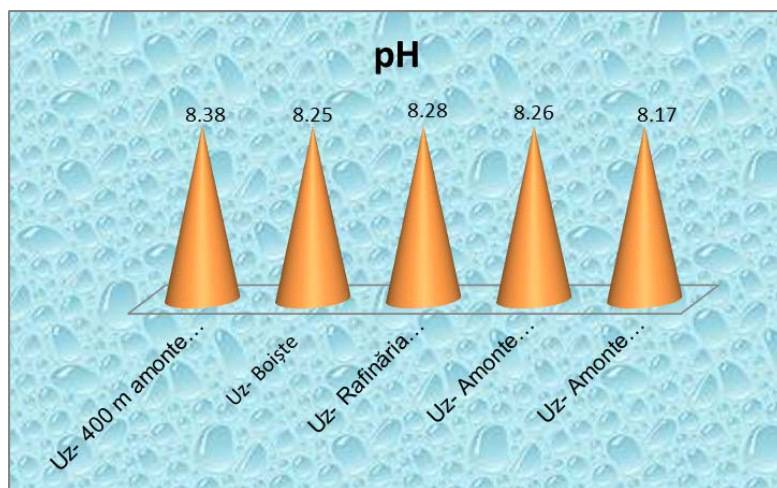


Figura 30. pH-ul probelor de apă colectate de pe râul Uz (aval de Baraj- zonă influențată de surse de poluare)

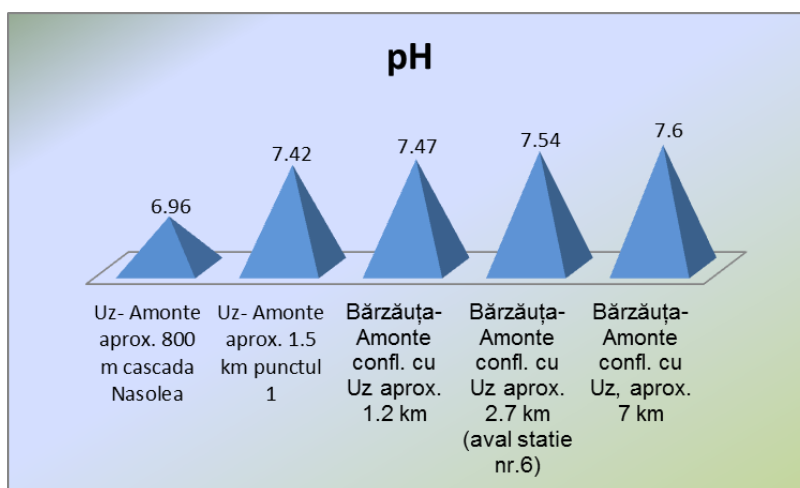


Figura 31. pH-ul probelor de apă colectate de pe râul Uz (amonte de Baraj- zonă lipsită de surse de poluare)

Calitatea apei influențează în mod direct pH-ul acesteia. Un caz concret poate fi observat pe râul Uz, în figurile 30 și 31. Astfel, în Figura 30 sunt prezentate puncte de prelevare de pe râul Uz, dar dintr-o zonă în care există surse de poluare, fie ea remanentă sau actuală. În Figura 31 sunt puncte de colectare tot de pe râul Uz, dar dintr-o zonă aflată în amonte de Baraj, zonă ce nu este amenințată de poluare. În cazul zonei poluate se poate observa că valorile pH-ului sunt cuprinse între 8.17 și 8.38, adică apa este alcalină, în timp ce în zona lipsită de poluare valorile pH-ului sunt sub 8 (6.96-7.6), apa fiind slab acidă, în unele puncte slab bazică). Aceste diferențe mici ce apar între cele două zone denotă clar apariția unor factori ce modifică calitatea apei.

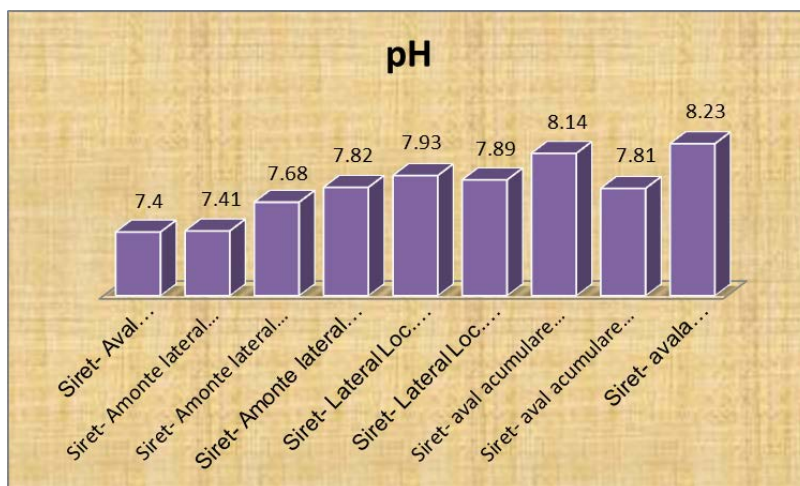


Figura 32. pH-ul probelor de apă colectate de pe râul Siret

Probele de apă colectate din diferite puncte ale râului Siret, au valori ale pH-ului cuprinse între 7.4 și 7.93 (Figura 32). Astfel, rezultatele indică atât variațiile ce sunt posibile de la un punct de colectare la altul cât și prezența unei slab bazice.

Determinările pentru conductivitatea apei s-au făcut conform standardului SR ISO 11263+A1:1998, fiind prezentate mai jos pentru fiecare curs de apă analizat.

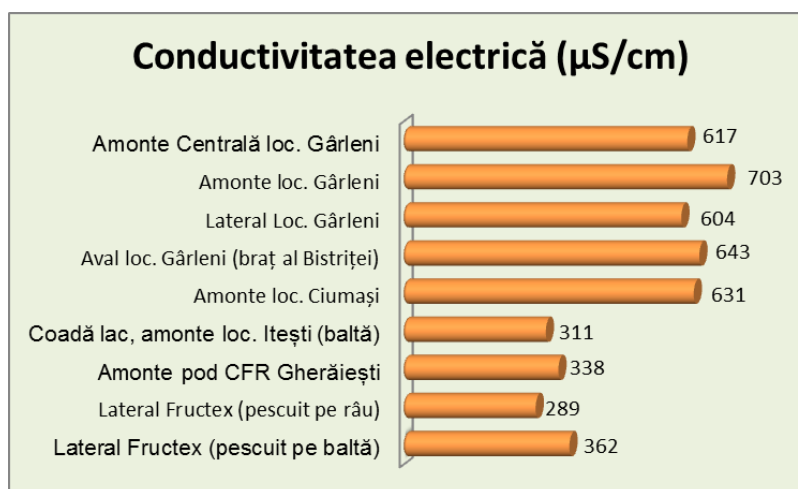


Figura 33. Conductivitatea electrică a apei colectate de pe râul Bistrița

Pe râul Bistrița, valorile conductivității electrice variază între 289 μS/cm și 703 μS/cm (Figura 33). Variația este observată în funcție de punctul din care s-au făcut colectări, cea mai mare valoare a conductivității observându-se în amonte de localitatea Gârleni.

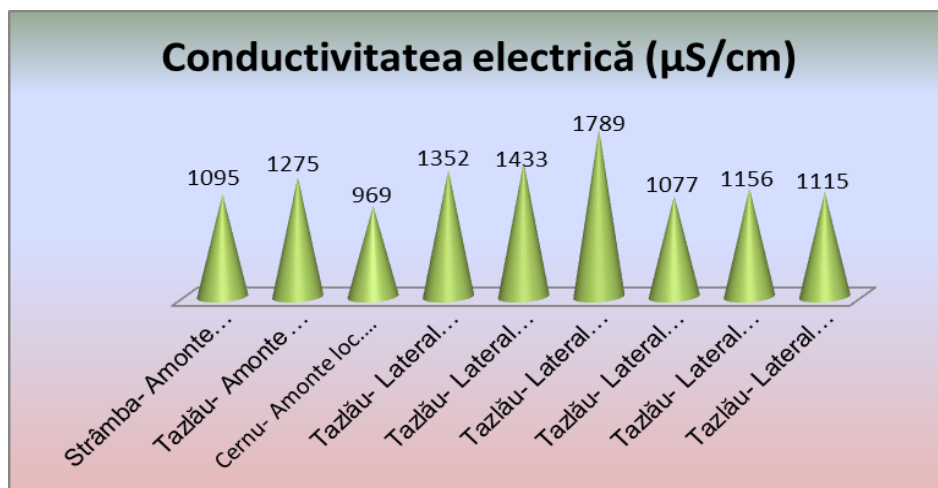


Figura 34. Conductivitatea electrică a apei colectate de pe râul Tazlău

Comparativ cu râul Bistrița, pe râul Tazlău, valorile conductivității sunt mult mai ridicate. Astfel, în funcție de punctul de colectare, conductivitatea variază de la 969 µS/cm la 1789 µS/cm (Figura 34).

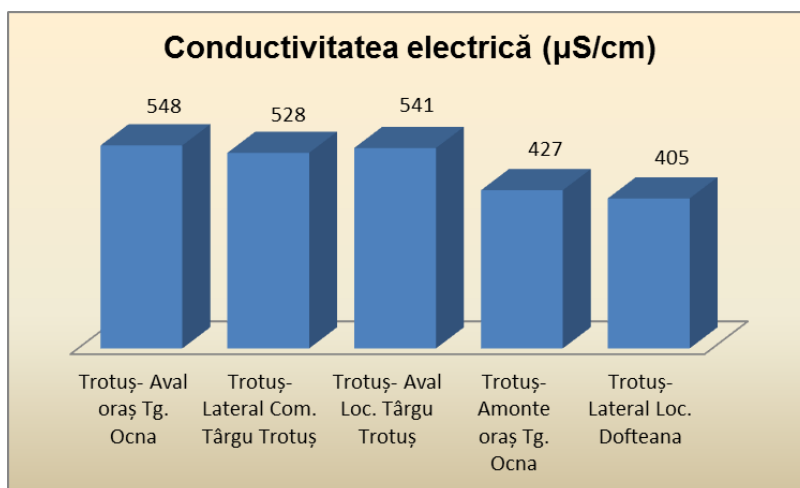


Figura 35. Conductivitatea electrică a apei colectate de pe râul Trotuș

Pe râul Trotuș, valorile conductivității electrice variază, astfel că cea mai mică valoare înregistrată este de 405 µS/cm, în timp ce cea mai mare valoare a conductivității este de 548 µS/cm (Figura 35).

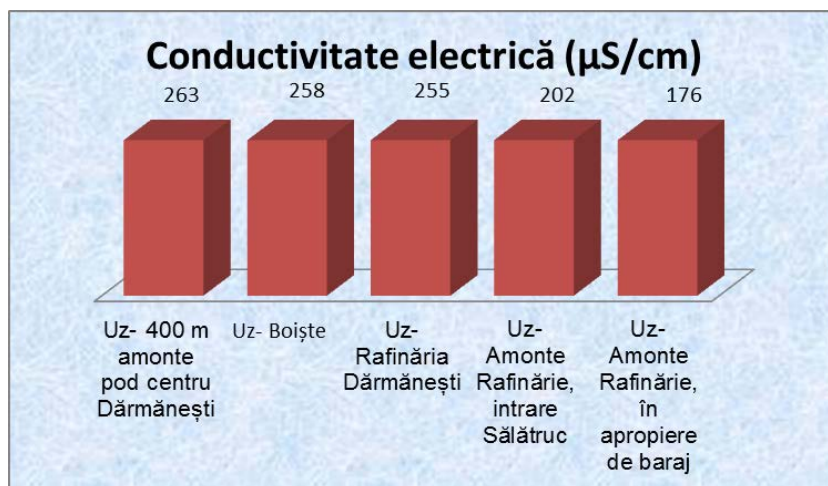


Figura 36. Conductivitatea electrică a apei colectate de pe râul Uz (zonă influențată de poluare)

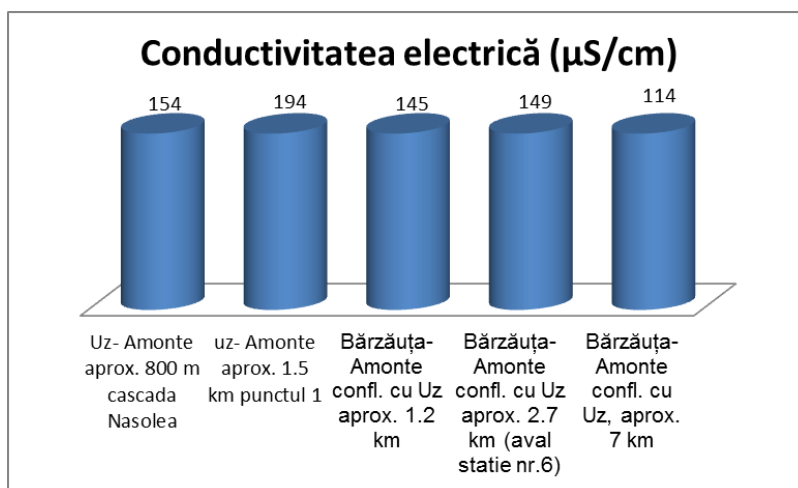


Figura 37. Conductivitatea electrică a apei colectate de pe râul Uz (zonă lipsită de poluare)

În cazul probelor colectate de pe râul Uz, o parte dintre ele dintr-o zonă amenințată de poluare (Figura 36) și o parte dintr-o zonă fără surse de poluare (Figura 37), situația privind conductivitatea electrică este următoarea: valori mici ale conductivității au fost determinate în cazul probelor de apă colectate din zona neafectată de poluare (Figura 37), cu valori cuprinse între 114 și 194 μS/cm, în timp ce valori ceva mai ridicate au fost înregistrate în zona amenințată de poluare, intervalul valorilor, în acest caz, fiind 176-263 μS/cm (Figura 36).

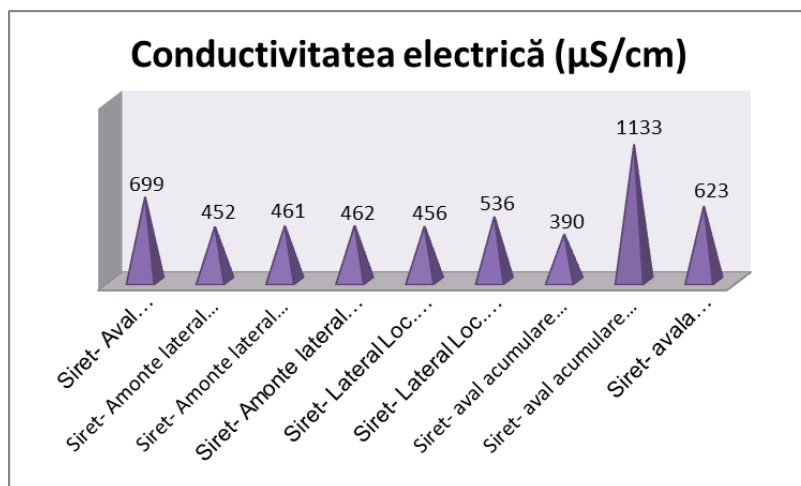


Figura 38. Conductivitatea electrică a apei colectate de pe râul Siret

Valorile conductivității electrice a apei, pentru probele colectate din diferite puncta ale râului Siret sunt prezentate în Figura 38. Astfel, se poate observa că intervalul de valori în care variază conductivitatea este cuprins între 390 μS/cm și 1133 μS/cm.

9.2. Rezultate în urma determinării caracteristicilor fizico-chimice ale sedimentelor

Probele de sedimente au fost colectate din fiecare punct de prelevare, de unde s-au colectat atât probe de apă cât și de material biologic. Din fiecare punct au fost colectate trei probe de sedimente, una de pe malul stang al râului, una din centru și una de pe malul drept, de la o adâncime de aproximativ 20 cm, pentru a putea fi luată în calcul și poluarea remanentă. Toate probele au fost păstrate la frigider până la analize ulterioare.

9.2.1. Rezultate privind pH-ul probelor

Probele de sol au fost supuse pentru determinarea pH-ului standardului SR ISO 10390: 2015: Calitatea solului. Determinarea pH-ului. Astfel, pentru fiecare probă în parte s-a obținut mai întâi o soluție apoasă, prin amestecul, într-un raport de 1:5, sediment cu apă distilată. În tabelul 5 sunt prezentate rezultatele obținute pentru pH-ul sedimentelor colectate de pe trei râuri: Siret, Trotuș și Uz. Astfel, se poate observa că valorile pH-ului pentru cele trei râuri se încadrează în categoria alcalină, diferențele între cele trei zone de colectare (mal stâng, mal drept și centru) nefiind semnificative.

Tabelul 5. Valorile pH-ului pentru probele de sediment colectate de pe râurile Siret, Trotuș, Uz

DENUMIRE PROBA	pH		
	Mal stang	Mal drept	Centru
Râul SIRET			
Siret- Amonte lateral Loc. Prăjești	8.17	8.13	8.14
Siret- Lateral Loc. Prăjești	8.33	8.32	8.38
Siret- Lateral Loc. Prăjești (amonte punct 2 aprox 800 m)	8.13	8.15	8.12
Râul TROTUȘ			
Trotuș- Aval oraș Tg. Ocna	8.34	8.45	8.36
Trotuș- Lateral Com. Târgu Trotuș	8.07	8.07	8.05
Trotuș- Aval Loc. Târgu Trotuș	8.27	8.32	8.32
Trotuș- Amonte oraș Tg. Ocna	7.94	7.84	7.88
Trotuș- Lateral Loc. Doftena	7.97	8.33	8.15
Râul UZ			
Uz- 400 m amonte pod centru Dărmănești	8.43	8.37	8.26
Uz- Boiște	8.19	8.18	8.15
Uz- Rafinăria Dărmănești	8.16	8.2	8.17
Uz- Amonte Rafinărie	8.11	8.09	7.92
Uz- Amonte Rafinărie, în apropiere de baraj	8.38	8.39	8.31

9.2.2. Rezultate privind conductivitatea electrică a probelor

Acest parametru a fost determinat în conformitate cu standardul SR ISO 11263+A1:1998. Astfel, și pentru acest parametru a fost necesară obținerea soluției apoase, folosindu-se același raport, sediment și apă, de 1:5. Rezultatele obținute pentru trei râuri din bazinul hidrografic Siret sunt prezentate în tabelul 6. Așa cum poate fi observat, valorile conductivității prezintă variații minore în cele trei zone analizate (mal stâng, mal drept și centru). Dacă se face o comparație între valorile pentru fiecare râu se poate constata faptul că pe râul Trotuș valorile conductivității sunt ușor mai ridicate față de valorile de pe râurile Uz și Siret, aceasta datorită faptului că diferă compoziția sedimentelor analizate.

Tabelul 6. Valorile conductivității pentru probele de sediment colectate de pe râurile Siret, Trotuș, Uz

DENUMIRE PROBA	Conductivitatea electrică ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Mal stang	Mal drept	Centru
Râul SIRET			
Siret- Amonte lateral Loc. Prăjești	164.5	173	153.6
Siret- Lateral Loc. Prăjești	127.4	136.2	127.5
Siret- Lateral Loc. Prăjești (amonte punct 2 aprox 800 m)	227	252.6	233.6
Râul TROTUȘ			
Trotuș- Aval oraș Tg. Ocna	340	742.6	310.6
Trotuș- Lateral Com. Târgu Trotuș	256	246	269
Trotuș- Aval Loc. Târgu Trotuș	559.6	219	230
Trotuș- Amonte oraș Tg. Ocna	160.1	185.2	174.2
Trotuș- Lateral Loc. Dofteana	140.3	153.5	192.3
Râul UZ			
Uz- 400 m amonte pod centru Dărmănești	199.6	170.9	158.4
Uz- Boiște	217	252	253
Uz- Rafinăria Dărmănești	137.06	430	152.3
Uz- Amonte Rafinărie	163.5	160.4	424
Uz- Amonte Rafinărie, în apropiere de baraj	115.3	112.6	118.6

9.3. Caracteristici morfologice ale faunei piscicole investigate

În cadrul acestui capitol vor fi prezentate informații cu privire la caracteristicile morfologice a trei specii de pești colectați dintr-o porțiune a râului Siret, aval Acumulare Galbeni, de pe canalul de infiltrație și de pe râul principal. Astfel, pentru fiecare specie în parte, *Carassius gibelio*, *Rhodeus sericeus amarus* și *Scardinius erythrophthalmus*, s-au măsurat următorii parametri: lungimea totală, lungimea fără coadă, lungimea capului, lățimea peștelui, grosimea precum și greutatea acestuia, utilizându-se o balanță analitică și un șubler.

Toate datele privind caracteristicile morfologice ale speciilor *Carassius gibelio*, *Rhodeus sericeus amarus* și *Scardinius erythrophthalmus* au fost prelucrate și sintetizate sub forma unui tabel (Tabel 7).

Pentru specia *Rhodeus sericeus amarus* indivizii studiați pentru cele două segmente ale râului, au prezentat caracteristici morfologice diferite. Astfel media valorilor pentru fiecare caracteristică morfologică la speciile colectate de pe canalul de infiltrație este: 5.7 cm (lungimea corpului), 0.6 cm (grosimea corpului), 1.4 cm (înălțimea corpului), 4.6 cm (lungimea fără coadă), 0.8 (lungimea capului) și 2.6 g (greutatea). Pentru aceeași specie, dar colectată de pe râul principal media valorilor a fost mai mică comparativ cu cea a valorilor de pe canalul de infiltrație: 5.1 cm (lungimea corpului), 4.2 cm (lungimea fără coadă), 0.7 (lungimea capului), 1.2 cm (înălțimea corpului), 0.7 cm (grosimea corpului) și 2.1 g (greutatea) (Tabel 7.a).

Pentru celelalte două specii de pești investigate media valorilor caracteristicilor morfologice se prezintă astfel: pentru exemplarele de *Carassius gibelio* de pe canalul de infiltrație: 7.1 cm (lungimea corpului), 5.7 cm (lungimea fără coadă), 1.5 (lungimea capului), 2.2 cm (înălțimea corpului), 0.9 cm (grosimea corpului) și 7.4 g (greutatea), iar pentru speciile de pe râul principal: 7.9 cm (lungimea corpului), 6.4 cm (lungimea fără coadă), 1.7 (lungimea capului), 2.5 cm (înălțimea corpului), 1 cm (grosimea corpului) și 12.5 g (greutatea) (Tabel 7.b). Pentru exemplarele speciei *Scardinius erythrophthalmus* de pe canalul de infiltrație valorile obținute sunt: 7.6 cm (lungimea corpului), 6 cm (lungimea fără coadă), 1.4 (lungimea capului), 1.8 cm (înălțimea corpului), 0.8 cm (grosimea corpului) și 5.2 g (greutatea), iar pentru râul principal: 5.4 cm (lungimea corpului), 4.4 cm (lungimea fără coadă), 0.9 (lungimea capului), 1.2 cm (înălțimea corpului), 0.5 cm (grosimea corpului) și 2 g (greutatea) (Tabel 7.c).

CAPITOLUL 10. BIOACUMULAREA METALELOR GRELE LA NIVELUL ORGANISMELOR ACVATICE

În cadrul acestui capitol vor fi prezentate rezultatele ce s-au obținut după prelucrarea datelor experimentale în vederea calculării factorului de bioacumulare. Au fost identificate și țesuturile care acumulează metale grele, fiind realizate comparații ale mediilor concentrațiilor determinate cu legislația națională și europeană în vigoare.

10.1.1. Determinarea metalelor grele în apă

Probele de apă prelevate în teren au fost conservate cu acid azotic (1%) și păstrate la rece până la depozitarea lor în frigider, pentru analiza ulterioară a metalelor grele.

În continuare sunt prezentate rezultatele privind concentrația de metale grele din probele de apă colectate de pe râurile Uz și Siret, pentru metalele Cd și Pb. Astfel, așa cum poate fi observat din Tabelul 5 valorile concentrației de Cd, pentru probele colectate de pe râu, sunt mai mici față de concentrațiile determinate la probele colectate de pe canalul de infiltrație. Dacă s-ar raporta valorile obținute la limitele maxime admise pentru cadmiu (0,005 mg/L) (Ordinul 161/2007) în apele de suprafață, atunci s-ar putea afirma că pentru probele de pe râu marea lor majoritate sunt sub limita admisă pentru Cd, doar două probe având valori ridicate (0,07 mg/L și 0.162 mg/L), acestea putându-se datora surselor de poluare existente în zona de colectare. În cazul probelor de apă colectate de pe canalul de infiltrație, situația este diferită, astfel că, așa cum se poate observa din Tabelul 8 toate valorile obținute sunt mai mari decât limitele maxime admise, fapt ce poate indica o apă cu o calitate inferioară, ce poate influența negativ buna dezvoltare a organismelor prezente în aceasta. Analizând rezultatele obținute pentru Pb, pe cele două zone investigate, se poate constata că apa face parte din categoria 4 și 5 (Ordinul 161/2006).

Tabelul 8. Concentrația de Cd și Pb determinată pentru probele de pe râul Siret

Proba	Punct prelevare	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
1	Râu	0.003	0.11
2		0.002	0.10
3		0.003	0.22
4		0.004	0.09
5		0.074	0.08
6		0.162	0.04

7		0.002	0.11
8		0.002	0.07
9		0.002	0.10
1	Canal de infiltrație	0.013	0.11
2		0.012	0.18
3		0.025	0.12
4		0.021	0.21
5		0.011	0.42
6		0.010	0.23
7		0.040	0.33
8		0.036	0.21
9		0.033	0.23
10		0.013	0.15
11		0.006	0.13

De pe râul Uz au fost colectate 7 probe de apă, care au fost supuse analizei concentrației metalelor Zn, Mn, Cd și Pb. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 9. Pentru Mn, valorile obținute indică faptul că apa se încadrează în clasele de calitate 1 și 2, valorile fiind sub limitele admise (0.1 mg/L), ceea ce denotă că zona respectivă este slab poluată sau lipsită de poluare. Rezultate favorabile referitoare la calitatea apei s-au obținut și în cazul zincului, acolo unde valorile se încadrează în marea lor majoritate sub limitele maxime admise pentru Zn (0.05 mg/l) (Ordinul 161/2006). Din punct de vedere a acumulării de Cd și de Pb, apa analizată prezintă o calitate bună pentru cadmiu și relativ bună pentru plumb, la acesta din urmă categoria de calitate a apei fiind una mijlocie.

10.1.2. Identificarea concentrațiilor de metale grele în sedimente

Pentru determinarea metalelor grele din sedimente a fost necesară obținerea unei soluții apoase. Astfel, sedimentele uscate au fost mărunțite cu ajutorul unui mojar cu pistil, după care au fost cernute printr-o sită cu dimensiunea ochilor de 2.0 mm. Probele astfel pregătite au fost supuse apoi procesului de mineralizare (digestie) pentru obținerea unei soluții apoase care, ulterior, să fie analizată în scopul determinării concentrației de metale grele.

În continuare sunt prezentate rezultatele ce au fost obținute în urma analizei probelor de sedimente colectate dintr-o porțiune a râului Siret, aval Acumulare Galbeni, precum și sedimente colectate de pe râul Uz. Probele au fost supuse analizei metalelor Cd și Pb,

rezultatele fiind prezentate în Tabelul 10. Așa cum se poate observa din tabel, concentrațiile înregistrate, pe râul principal, sunt ușor peste valoarea normală prevăzută în legislație (1 mg/kg), acestea fiind însă mult sub limita pragului de alertă (3 mg/kg) (Ordinul 756/1997). Aceste rezultate indică o ușoară poluare ce poate fi remanentă sau din surse recente. Pe canalul de infiltrație, valorile sunt peste limita normală specificată în legislație dar totuși valorile, deși sunt sub pragul de alertă, sunt mai ridicate comparativ cu râul principal, fenomen ce indică un grad ușor mai ridicat al contaminării sedimentelor. Concentrațiile de plumb determinate pe râul principal se află în cea mai mare parte în limitele normale specificate în legislație (20 mg/kg), sau foarte puțin peste acestea, o singură probă fiind mai ridicată față de restul (30.69 mg/kg) (Ordinul 756/1997), dar și aceasta fiind sub pragul de alertă de 50 mg/kg Pb. Valorile plumbului de pe canalul de infiltrație sunt mai ridicate față de cele de pe râul principal, fiind cuprinse-n intervalul 17.38 mg/kg-35.73 mg/kg. Astfel, aceste valori sunt majoritatea puțin peste limita normală dar sub pragul de alertă. Totuși valorile acestea mai ridicate față de râul principal denotă, o dată în plus, prezența unui grad mai ridicat de poluare pe canalul de infiltrație.

Pentru probele de pe râul Uz pe lângă cadmiu și plumb au fost analizate și manganul și zincul. Astfel, rezultatele arată că pentru mangan, concentrațiile găsite în sedimentele din cele 7 probe, și de pe fiecare mal, se află în limitele normale prevăzute în legislație (900 mg/kg), ceea ce dovedește lipsa surselor de poluare cu mangan pentru râul Uz. O situație similară apare și în cazul zincului (tabel 11), acolo unde toate valorile sunt mult mai mici decât valoarea normală (100 mg/kg) (Ordinul 756/1997), fapt ce denotă din nou o lipsă a surselor de poluare cu zinc pentru râu. Chiar dacă valorile pentru zinc, cât și pentru mangan, sunt în limite normale, se poate observa din Tabelul 11 o diferență la nivelul concentrațiilor pentru fiecare punct de unde au fost făcute prelevări și chiar diferențe de la un mal la altul, dovadă a compoziției diferite a solului. Referitor la concentrația de plumb din sedimentele ce au fost supuse analizei se poate observa că pentru toate cele 7 probe valorile sunt peste limita normală admisă (20 mg/kg), variind în funcție de malul de pe care au fost prelevate sedimentele analizate. Cu toate acestea, valorile determinate sunt mai mici față de pragul de alertă (50 mg/kg) (Ordinul 756/1997), ceea ce atrage atenția unei eventuale poluări cu plumb, o poluare care nu prezintă efecte negative dar care dacă nu se ia în considerare poate duce și la probleme mai grave. Pentru valorile cadmiului la nivelul probelor de sedimente, se poate constata că doar proba 7, probă ce este prelevată dintr-o zonă situată spre vărsarea râului, valorile sunt ușor peste valoarea normală (1 mg/kg), dar sub pragul de alertă (3 mg/kg),

concentrațiile din celelalte probe fiind sub valoarea normală, ceea ce arată din nou lipsa unei surse de poluare cu cadmiu.

Tabelul 11. Valorile concentrației de Mn, Zn, Pb și Cd în probele de sedimente colectate de pe râul Uz

		Proba						
		1	2	3	4	5	6	7
Mn (mg/Kg)	D	214.75	316.82	87.42	228.94	261.56	340.59	862.5
	C	305.38	490.99	295.33	289.25	356.91	995	554.13
	S	510.1	202.69	299.93	421.63	322.28	200.97	543.57
Zn (mg/Kg)	D	66.38	32.44	27.2	30.63	37.73	38.3	44.65
	C	36.62	36.45	28.7	32.15	36.02	46.28	43.29
	S	41.41	30.3	32.67	37.59	32.94	35.34	42.78
Pb (mg/Kg)	D	38.34	32.23	33.9	36.1	41.29	44.38	46.98
	C	33.09	37.26	36.24	38.13	42.45	44.38	48.61
	S	34.74	34.64	36.45	39.37	40.46	43.62	46.99
Cd (mg/Kg)	D	0.48	0.12	0.15	0.22	0.73	1.12	1.65
	C	0.62	0.36	0.76	0.73	1.56	1.25	1.45
	S	0.41	0.33	0.28	0.29	0.81	1.26	1.4

10.2. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în fauna piscicolă

Pentru determinarea concentrației de metale grele la nivelul faunei piscicole, a fost necesară o mineralizare a probelor biologice (solzi, branhii, mușchi), soluția apoasă obținută fiind analizată prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.

Determinările au fost făcute pentru material biologic colectat de pe râul Siret, din canalul de infiltrație dar și de pe râul principal. Din acest material speciile asupra cărora s-au făcut analizele au fost *Carassius gibelio*, *Rhodeus sericeus amarus*, *Scardinius erythrophthalmus*, iar metalele investigate au fost cadmiu și plumb.

10.2.1. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în mușchi, branhii și solzi

Valorile concentrațiilor de Cd și Pb în solzi, mușchi și branhii la cele trei specii de pești investigați sunt prezentate în Tabelul 12, pentru speciile colectate de pe cursul principal al râului și în Tabelul 13, pentru speciile colectate de pe canalul de infiltrație. Astfel, chiar dacă cele trei specii trăiesc în aceleași condiții ecologice, s-au identificat diferențe în ceea ce privește acumularea de metale. Aceste diferențe pot fi atribuite regimului alimentar al speciilor, nivelului lor trofic precum și gradientilor de contaminare. Așa cum se poate observa și din rezultatele obținute acumularea celor două metale la nivelul speciilor de pești investigate variază atât de la o specie la alta, cât și la nivelul aceleiași specii, atunci când sunt analizate organele, bioacumularea variind de la un organ la altul. Astfel pentru speciile de pești colectate de pe cursul principal al râului cea mai mare concentrație de plumb s-a acumulat la nivelul branhiilor pentru ambele specii de pești : *Carassius gibelio*, 1.981 μg/g Pb; *Scardinius erythrophthalmus*, 6.277 μg/g Pb. Pentru cadmiu situația este diferită, deoarece mușchii ambelor specii au fost cei care au acumulat cea mai mare concentrație de metale : *Carassius gibelio* 3.348 μg/g Cd; *Scardinius erythrophthalmus* 4.348 μg/g Cd.

La speciile colectate de pe canalul de infiltrație rezultatele privind acumularea celor două metale se aseamănă cu cele obținute la aceleași specii colectate de pe râu. Astfel, în cazul plumbului concentrația cea mai mare s-a acumulat tot la nivelul branhiilor, la ambele specii: *Carassius gibelio*, 2.807 μg/g Pb; *Scardinius erythrophthalmus*, 4.407 μg/g Pb. În situația cadmiului, datele din tabelul 3 arată că cea mai mare concentrație s-a acumulat tot la nivelul mușchilor, la ambele specii de pești investigate: *Carassius gibelio* 5.822 μg/g Cd; *Scardinius erythrophthalmus* 2.438 μg/g Cd.

În cazul speciei *Rhodeus sericeus amarus*, se va discuta doar de acumularea celor două metale la nivelul solzilor. Astfel că, pentru speciile de pe râu principal atât cadmiul cât și plumbul s-au acumulat în concentrație mult mai mare în solzii acestei specii comparativ cu concentrațiile găsite în solzii celorlalte două specii. Situația este aceeași și în cazul exemplarelor de pe canalul de infiltrație.

Pentru ambele puncte de colectare se poate observa că cele două specii acumulează concentrații diferite de metale grele, aceasta confirmând teoria potrivit căreia fiecare organism acumulează diferit metalele grele (Jayaprakash et al., 2015). Astfel, dacă se analizează datele din Tabelul 12 și din Tabelul 13 se poate afirma că specia *Scardinius erythrophthalmus* acumulează mult mai bine plumbul comparativ cu specia *Crassius gibelio*, acest rezultat făcând ca specia *Scardinius erythrophthalmus* să poată fi considerată o specie indicatoare a poluării apelor dulci cu plumb. În cazul cadmiului, datele ne indică o capacitate mai mare de acumulare a acestuia de către specia *Carassius gibelio*, fapt pentru care se poate considera că

această specie este indicată pentru a fi folosită atunci când se dorește monitorizarea unui ecosistem acvatic dulcicol din punct de vedere a poluării cu cadmiu.

10.3. Factorul de Bioacumulare (BAF)

Având în vedere legătura strânsă între fauna piscicolă și mediul în care trăiește, după determinarea concentrației de metale grele existente în probele de apă, sediment și pești, a fost necesară și o determinare a procentului în care speciile studiate au acumulat metale din apă sau sediment.

Factorul de bioacumulare poate fi definit ca fiind raportul între concentrația metalului analizat într-un organism și concentrația aceluiași metal în apă, pe perioada stării de echilibru (Jayaprakash et al., 2015). Absorbția metalelor poate fi diferită la nivelul fiecărui organism, ca și cum ar urma un mecanism de difuzie pasivă, analog cu cel al absorbției de oxigen (Oost et al., 2003). Factorul de bioacumulare poate fi calculat utilizând formula:

$$BAF = \frac{\text{Concentrația metalului în organul studiat}}{\text{Concentrația metalului în apă}} \quad (17)$$

În cazul sedimentelor factorul de bioacumulare se calculează cu aceeași formulă, înlocuindu-se concentrația metalului în organism cu concentrația metalului în sediment. Astfel formula de calcul va fi:

$$BAF = \frac{\text{Concentrația metalului în sediment}}{\text{Concentrația metalului în apă}} \quad (18)$$

Astfel, factorul de bioacumulare al metalelor Cd și Pb pentru fiecare organ aparținând indivizilor speciilor studiate a fost calculat și prezentat în tabelele de mai jos (Tabel 14 și Tabel 15). Astfel, pe baza valorilor calculate pentru factorul de bioacumulare, ordinea de acumulare a metalelor atât pentru apă cât și pentru sedimente este Cd>Pb. Cea mai mare bioacumulare de plumb și de cadmiu din apă pentru specia *Rhodeus sericeus amarus* se observă la nivelul solzilor, situație valabilă și în cazul bioacumulării de plumb și cadmiu din sedimente.

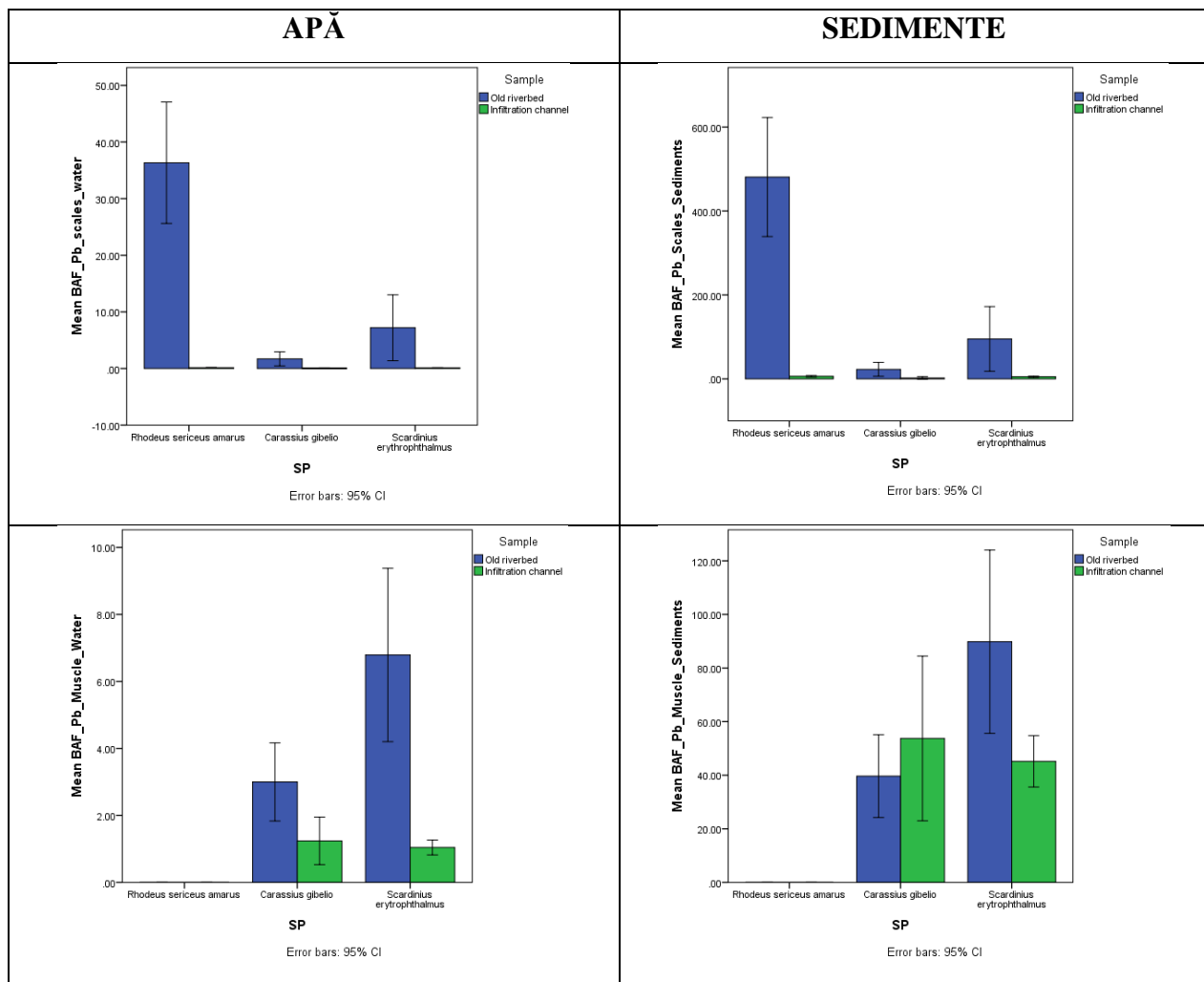
Specia *Scardinius erythrophthalmus* a prezentat cele mai bune valori pentru factorul de bioacumulare al plumbului la nivelul mușchilor și branhiilor atât raportat la apă cât și la sedimente. În ceea ce privește factorul de bioacumulare a cadmiului din apă și din sedimente la nivelul branhiilor, specia ce a răspuns cel mai bine a fost tot *Scardinius erythrophthalmus*.

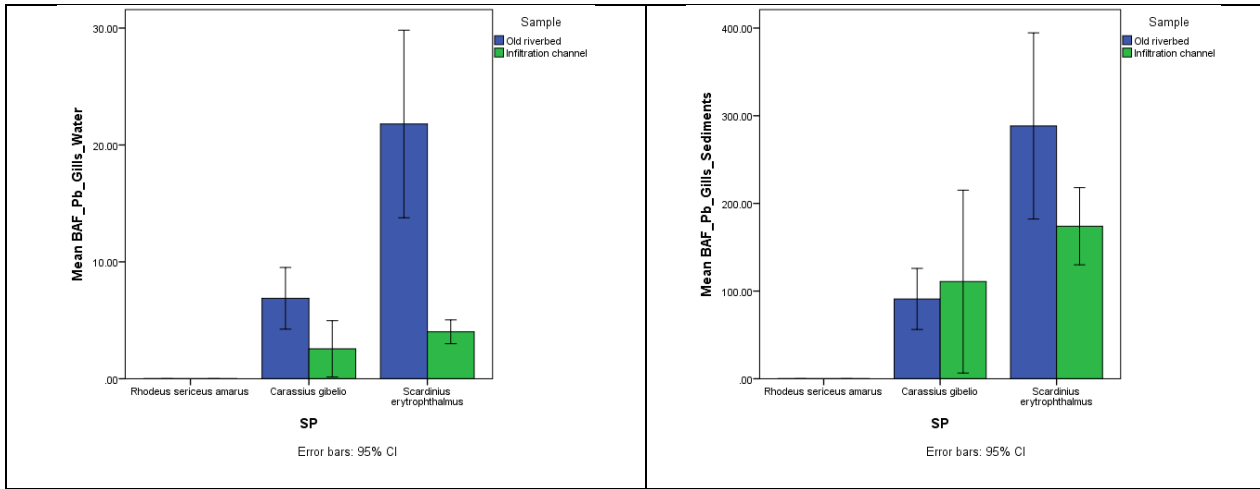
Specia *Carassius gibelio* a prezentat și ea răspuns pozitiv în cazul factorului de bioacumulare a cadmiului din apă la nivelul mușchilor, dar și în cazul factorului de bioacumulare a cadmiului din sedimente la nivelul mușchilor, doar că de această dată

diferența a apărut în funcție de punctul de colectare, astfel că specia *Carassius gibelio* a avut valori ale BAF mari pe canalul de infiltrație, iar specia *Scardinius erythrophthalmus* a avut valori mari ale BAF pe râul principal (Tabel 14 și Tabel 15).

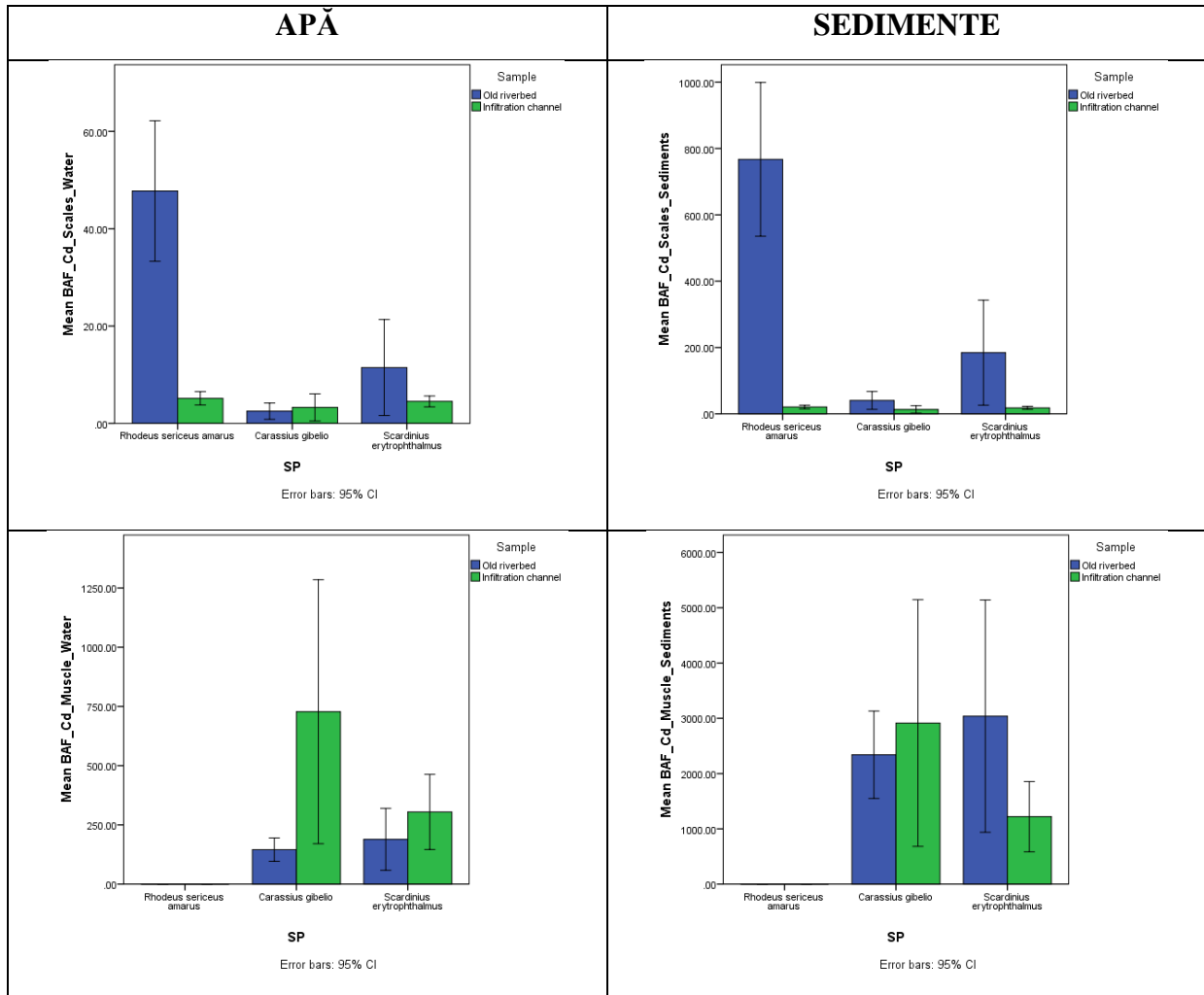
Analizând toate aceste informații se poate considera că cele două specii de pești *Scardinius erythrophthalmus* și *Carassius gibelio* pot fi considerate ca fiind buni indicatori ai poluării unui ecosistem dulcicol cu cadmiu sau plumb.

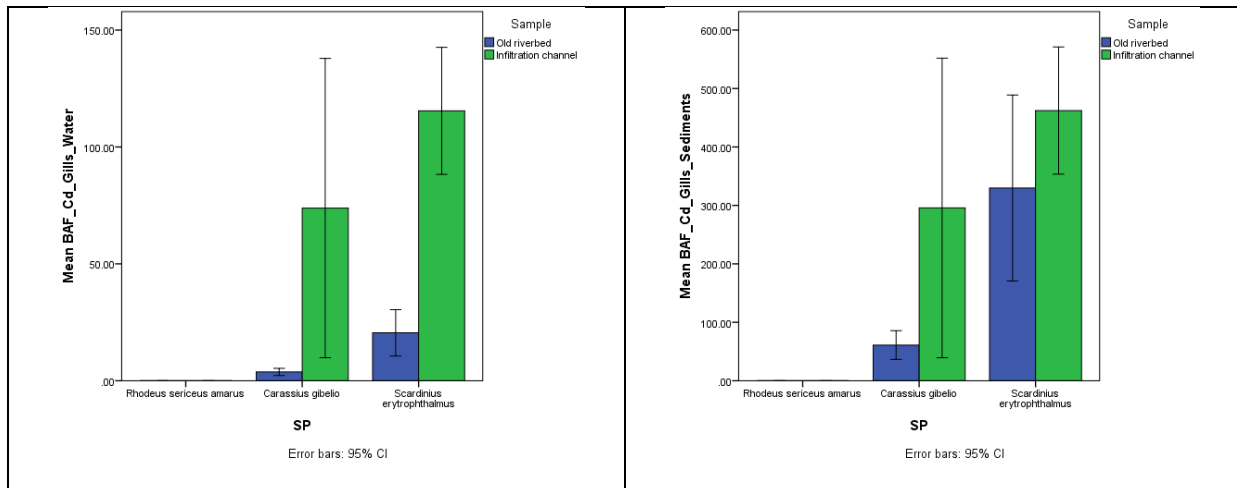
Tabelul 14 . Factorul de bioacumulare a plumbului din apă și din sedimente la nivelul organelor celor trei specii de pești investigați





Tabelul 15 . Factorul de bioacumulare a cadmiului din apă și din sedimente la nivelul organelor celor trei specii de pești investigați

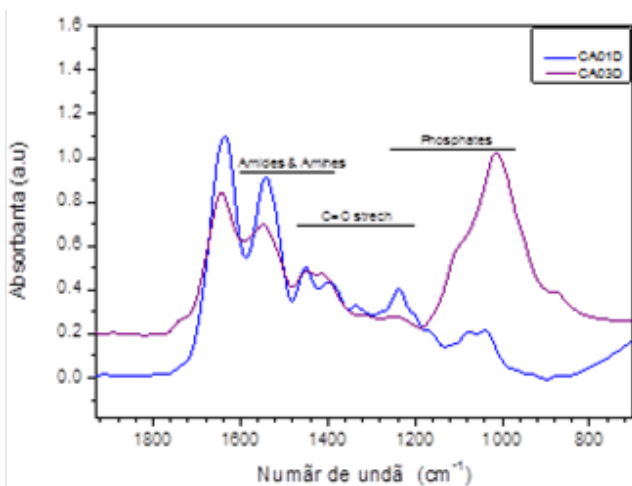




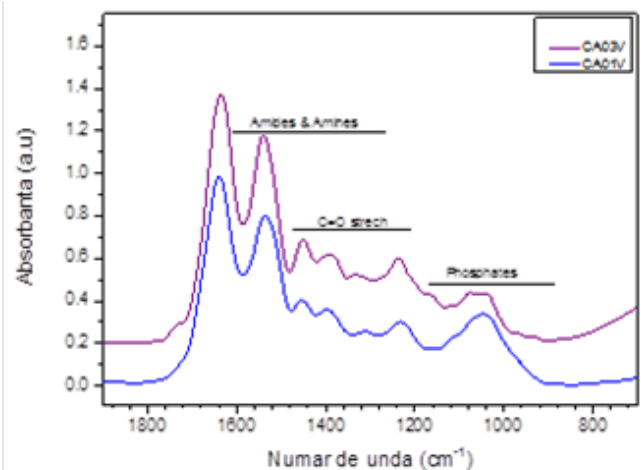
CAPITOLUL 11. ANALIZA PROBELOR PRIN INTERMEDIUL SPECTROSCOPIEI FTIR

Prin intermediul spectroscopiei în infraroșu cu Transformata Fourier (FTIR) au fost analizați solzii de pește prelevați de la specii de pești colectate de pe râul Siret, pentru analiza compoziției chimice.

În continuare sunt prezentate spectre ale unor specii de pești de apă dulce, colectați din bazinul hidrografic Siret, de pe râurile Siret și Uz. Aceste spectre au fost obținute în infraroșu și prelucrate ulterior cu ajutorul software-ului Origin Pro, versiunea 8.5. Operațiunile la care au fost supuse spectrele pentru a obține spectrele din figurile de mai jos au constat în : realizarea unei linii de bază, în normalizarea și netezirea spectrelor, pentru a elimina zgomotul, realizarea derivatei a doua precum și identificarea lungimilor de undă la care apar grupări funcționale implicate în legarea ionilor de metale.



a



b

Figura 39. Spectrele în infraroșu pentru fața dorsală (a) și ventrală (b) a solzilor speciei *Carassius gibelio*

Spectrele IR obținute se observă că diferă de la o specie la alta, dar și la aceeași specie, deoarece peștii analizați prezintă condiții de trai diferite, au metabolism diferit, sexe diferite, ani diferiți și regim alimentar diferit. Toate aceste aspect se răsfrâng și asupra structurii solzilor. Astfel, în Figura 39 a se pot observa două spectre realizate pe fața dorsală a solzilor ce aparțin a două exemplare de *Carassius gibelio*. Se observă diferențe în regiunea 1800-800 cm^{-1} , diferențe ce indică conform literaturii o prezență a ionilor metalici (Nadeema et al., 2008). Aceste diferențe se raportează la intensitatea pick-urilor ce apar pentru grupările amide și amine, fosfați sau C=O. În Figura 39 b sunt spectrele acelorași două exemplare de *Carassius gibelio*, dar pe fața ventrală a solzilor. Dacă se face o comparație între cele două se poate observa că spectrele de pe ventrală sunt diferite față de cele de pe dorsală, intensitatea grupărilor fosfat pe fața ventrală fiind mult mai scăzută față de dorsală, în timp ce pick-urile amidelor și aminelor sunt mai intense pe fața ventrală. Aceste modificări se pot datora implicării pe care o au grupările funcționale în absorbția metalelor, grupările având răspuns diferit la acțiunea metalelor (D'Souza et al., 2008).

Din Tabelul 16 se poate observa că pentru specia *Squalius cephalus* banda de la 1000 cm^{-1} apare doar pe fața ventrală a solzului. Banda de la 600 cm^{-1} este însoțită de banda de la 1035 cm^{-1} , iar benzile cu maxim la 1035 cm^{-1} și la 1080 cm^{-1} se regăsesc la partea dorsală a solzului de clean și dispar benzile de la 600 cm^{-1} și 1000 cm^{-1} . Pentru specia *Alburnus alburnus*, se poate constata din tabelul... că apariția benzii de la 1000 cm^{-1} nu este însoțită de celelalte benzi caracteristice legăturii P-O. Benzile cu maxim la 1035 cm^{-1} și la 1080 cm^{-1} apar în tandem în special la partea ventrală a solzului și pot fi asociate drept caracteristice pentru specia de oblete.

De la exemplarele de păstrăv colectate de pe râul Uz, au fost prelevați solzi ce au fost supuși analizei în infraroșu. Astfel în figurile de mai jos sunt prezentate spectre obținute pentru fața dorsală și ventrală a solzilor de păstrăv.

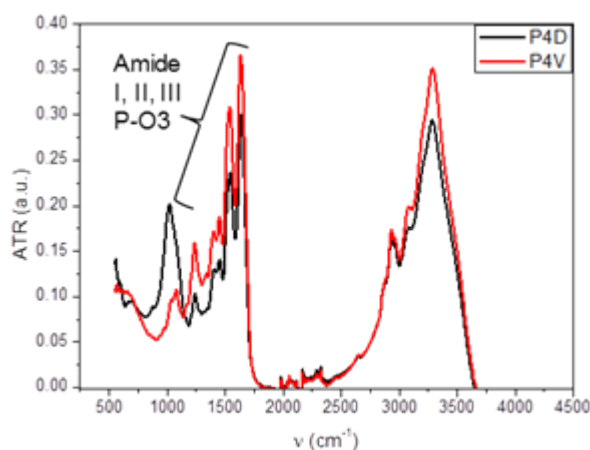


Figura 40. Spectrele în infraroșu pentru fața dorsală (P4D) și ventrală (P4V) a solzilor speciei *Salmo trutta fario*

În domeniul spectral $1700\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$ sunt prezente vibrațiile Amide I, II și III, care ne pot da informații utile cu privire la caracteristicile speciei de păstrăv. Tot în acest domeniu spectral se manifestă și vibrațiile moleculei P-O₃ (Figura 40). Banda largă din domeniul $3500\text{ cm}^{-1} - 2500\text{ cm}^{-1}$ este datorată legăturilor O-H, având două picuri la 2930 cm^{-1} și 3078 cm^{-1} (Figura 40).

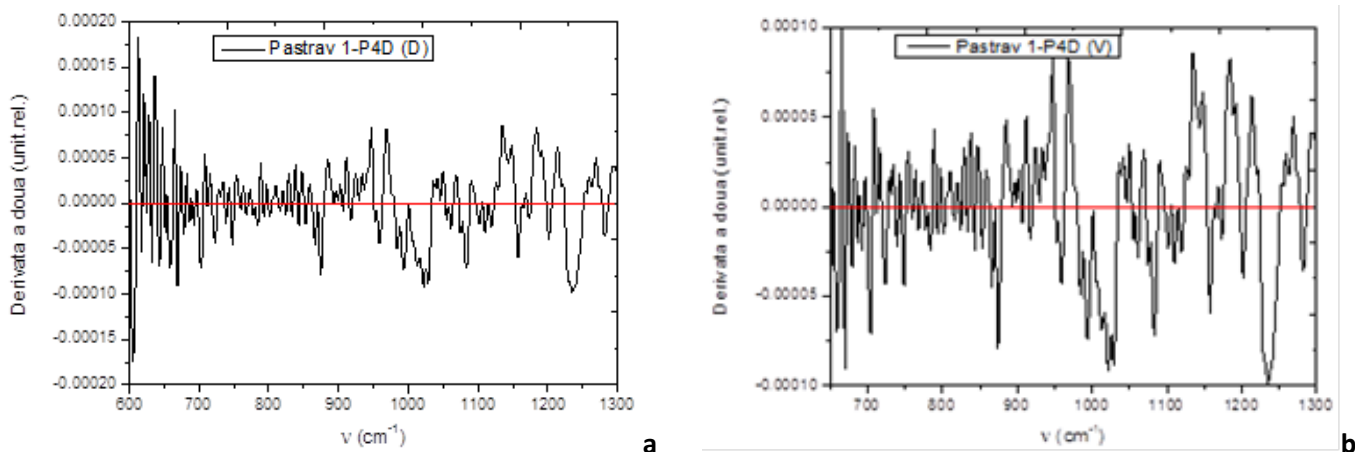


Figura 41. Derivata a doua pentru spectrele în infraroșu pe fața dorsală (a) și ventrală (b) a solzilor speciei *Salmo trutta fario*

În domeniul spectral $1500\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$, pentru a putea fi identificate diferențele spectrale pentru fața ventrală și dorsală s-a efectuat derivata de ordinul II (Fig 41 a și b). Din compararea celor două figuri se poate observa faptul că diferențele majore sunt în domeniul spectral $800\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$.

CAPITOLUL 12. REZULTATE OBȚINUTE ÎN URMA PRELUCRĂRII STATISTICE A DATELOR EXPERIMENTALE

12.1. Corelații între caracteristicile morfologice și concentrația de metale grele din pești

Aceste corelații au fost realizate pentru specii colectate dintr-o regiune a râului Siret, aval acumulare Galbeni, din două puncte : canalul de infiltrație și râul principal. Metalele investigate fiind reprezentate de plumb și de cadmiu.

12.1.1. Solzi

Acumularea celor două metale luate spre investigare (Cd și Pb) la nivelul diferitelor țesuturi ce aparțin la trei specii de pești diferite (*Carassius gibelio*, *Scardinius erythrophthalmus*, *Rhodeus sericeus amarus*) poate diferi datorită unei serii de variabile, precum: locul de prelevare a probelor, specia de pește investigat, caracteristicile morfologice ale speciilor precum și organele investigate. Astfel figurile de mai jos prezintă tocmai legătura dintre concentrația de metale din pești și caracteristicile lor morfologice. În continuare sunt prezentate rezultatele obținute pe baza prelucrării datelor pentru cele trei specii de pești investigate pe fiecare organ în parte.

În ceea ce privește Pb acumulat în solzi, rezultatele demonstrează că la specia *Scardinius erythrophthalmus* acumularea este strâns legată de caracteristicile morfologice ale speciei, afirmație susținută de valoarea mare a coeficientului de corelație Pearson (R), a cărui valoare este mai mare de 0,5 (0,872). Strânsa legătură dintre cele două variabile (concentrația de plumb și dimensiunile morfologice) este explicată și de valoarea mare a coeficientului de corelație ($R^2 = 0.760$), care indică faptul că 76% din acumularea concentrației de plumb în solzi este explicată, influențată de dimensiunile morfologice ale speciei (Figura 42).

În cazul cadmiului, legătura strânsă dintre acumularea metalului la nivelul solzilor și caracteristicile morfologice ale indivizilor studiați, este foarte evidentă tot la specia *Scardinius erythrophthalmus*, acolo unde coeficientul de corelație Pearson are o valoare de 0.830, deci mult peste 0.5. De asemenea corelația puternică este explicată și de coeficientul de corelație R^2 , a cărui valoare este de 0.688, aceasta explicând faptul că 68,8% din concentrația de cadmiu acumulată în solzi este influențată de caracteristicile morfologice ale indivizilor studiați (Figura 43). Pentru cadmiu o corelație ceva mai scăzută apare și în cazul solzilor speciei *Carassius gibelio*, acolo unde valoarea coeficientului de corelație Pearson este 0,622. Astfel, chiar dacă coeficientul de corelație este peste 0,5, valoarea coeficientului de determinare R^2 este doar 0.387 (Figura 44), ceea ce arată o ușoară dependență între cele două categorii de variabile (concentrația de cadmiu din solzi și caracteristicile morfologice).

12.1.2. Branhii

Având în vedere faptul că de la specia *Rhodeus sericeus amarus*, care este o specie protejată, s-au colectat doar solzi, în cazul branhiilor nu se va discuta decât situația acumulării celor două metale la speciile *Carassius gibelio* și *Scardinius erythrophthalmus*. Astfel cea mai bună acumulare de Pb în branhii s-a înregistrat la exemplarele de *Scardinius erythrophthalmus*. Factorul de corelație Pearson între variabila dependentă, reprezentată de concentrația de plumb din branhii, și variabila independentă (caracteristicile morfologice ale indivizilor analizați) prezintă o valoare mare, 0.853, ceea ce indică faptul că între cele două variabile există o corelație puternică, cu alte cuvinte că acumularea plumbului la nivelul branhiilor indivizilor din specia *Scardinius erythrophthalmus* depinde de caracteristicile morfologice ale indivizilor (lungime, grosime, greutate, etc.). Această idee este susținută și de valoarea coeficientului de determinare, $R^2 = 0,728$ (Figura 45), care indică faptul că 72,8% din concentrația de plumb acumulată în branhii este influențată de caracteristicile morfologice ale indivizilor studiați.

O acumulare foarte bună a plumbului s-a înregistrat și la specia *Carassius gibelio*, acolo unde valoarea coeficientului Pearson este de 0.847, iar cea a coeficientului de

determinare $R^2 = 0.717$ (Figura 46), ceea ce înseamnă că în proporție de 71,7 % caracteristicile morfologice ale indivizilor speciei *Carassius gibelio* influențează acumularea plumbului la nivelul branhiilor acestora.

Dacă în cazul plumbului ambele specii au prezentat o acumulare bună la nivelul branhiilor, situația se prezintă diferit în cazul cadmiului. De această dată, specia care a prezentat cele mai bune rezultate a fost *Carassius gibelio*. Coeficientul de corelație Pearson (R) a avut o valoare de 0.758, în timp ce coeficientul de determinare R^2 , a prezentat o valoare ușor peste 0,5, și anume 0.574 (Figura 48). În cazul speciei *Scardinius erythrophthalmus*, chiar dacă coeficientul de corelație Pearson are o valoare cu puțin peste 0,5, adică 0.537, coeficientul de determinare prezintă o valoare mică, sub 0,5, mai exact 0.289 (Figura 47), ceea ce indică o corelație slabă între concentrația de cadmiu din branhiile acestei specii și caracteristicile sale morfologice.

12.1.3. Mușchi

Acumularea plumbului la nivelul mușchilor se va discuta doar pentru speciile *Carassius gibelio* și *Scardinius erythrophthalmus*. Prin urmare, specia *Carassius gibelio*, este cea care a răspuns cel mai bine în ceea ce privește acumularea plumbului în mușchi, dovadă fiind coeficientul mare de corelație Pearson, $R = 0,921$, precum și coeficientul de determinare $R^2 = 0,849$ (Figura 49). Valoarea mare a celui din urmă coeficient arată că în proporție de 84,9% acumularea de plumb în mușchii indivizilor speciei *Carassius gibelio* este influențată de caracteristicile morfologice ale speciei.

Și în acest caz specia *Scardinius erythrophthalmus* dovedește încă o dată că este un bun acumulator, astfel că și la nivelul mușchilor aceasta a acumulat plumb. Pentru aceasta din urmă, analizele au dovedit o corelație bună între concentrația de plumb acumulată în mușchi și caracteristicile morfologice ale indivizilor analizați. Astfel, rezultatele sunt susținute de prezența unui coeficient de corelație Pearson de peste 0,5 ($R = 0,749$) precum și a unui coeficient de determinare, $R^2 = 0,561$ (Figura 50), astfel că într-un procent de 56,1 % caracteristicile morfologice ale indivizilor speciei studiate influențează acumularea plumbului în mușchi.

În cazul speciei *Carassius gibelio*, coeficientul de corelație a fost 0.515 iar cel de determinare 0.265 (Figura 51), mult mai mic decât 0,5, ceea ce ne indică faptul că nu există o

corelație foarte strânsă între cele două variabile (concentrația de cadmiu acumulată în mușchi și caracteristicile morfologice ale speciei), în timp ce specia *Scardinius erythrophthalmus* nu prezintă corelație între concentrația de metal și caracteristicile morfologice.

CONCLUZII

- În cadrul cercetărilor efectuate au fost utile analize precum: pH-ul, conductivitatea, concentrația de metale grele din apă, sedimente și biotă (fauna piscicolă), factorul de bioacumulare a metalelor precum și analize spectrale în infraroșu.
- Stabilirea caracteristicilor morfologice ale peștilor, este și ea foarte importantă deoarece, permite cunoașterea exactă a materialului ce urmează a fi analizat, cunoscând fiind faptul că acumularea de metale este influențată de caracteristicile morfologice ale speciei dar și de condițiile de mediu.
- Informațiile obținute cu privire la concentrația metalelor în apa și sedimentele colectate de pe cele două râuri aduc o dovadă în plus a prezenței ionilor metalici la nivelul solzilor.
- Concentrațiile de cadmiu și plumb determinate pentru probele analizate denotă calitatea apei pe cele două râuri, evidențiind totodată influența surselor de poluare în zonele cercetate.
- Analiza în infraroșu a solzilor de pește este o metodă nedistructivă, solzii putând fi prelevați de la pești, fără a influența ciclul lor biologic. Rezultatele obținute atât pentru

speciile de pe râul Siret cât și pentru cele de pe râul Uz, demonstrează utilitatea acestei metode.

- Analizele spectrale au dovedit existența la nivelul solzilor a diverse grupări funcționale (amide I, II, III, fosfați) ce prezintă răspuns la acțiunea ionilor metalici, fapt observat prin modificarea intensității benzilor de absorbție.
- Pe baza rezultatelor obținute s-a constatat că specia *Scardinius erythrophthalmus* răspunde cel mai bine la bioacumularea de plumb, din apă și sedimente, la nivelul branhiilor și mușchilor, pentru ambele puncte de colectare. Un răspuns favorabil s-a înregistrat la această specie și pentru bioacumularea cadmiului din apă și sedimente la nivelul branhiilor.
- Rezultatele arată că specia *Carassius gibelio* bioacumulează concentrații de cadmiu însemnate, atât din apă cât și din sedimente, la nivelul mușchilor. Având în vedere cele menționate anterior se poate remarca faptul că cele două specii *Scardinius erythrophthalmus* și *Carassius gibelio* pot fi considerate ca fiind buni indicatori ai poluării unui ecosistem dulcicol cu cadmiu sau plumb.
- Informațiile obținute în urma corelațiilor evidențiază legătura puternică între acumularea de metale grele în pești și caracteristicile lor morfologice.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

1. Realizarea unei sinteze cu privire la bioacumularea metalelor grele în ecosistemele acvatice, la efectele pe care acumularea de ioni metalici le provoacă organismelor acvatice precum și la cele mai frecvente categorii de bioindicatori utilizați în monitorizarea poluării ecosistemelor acvatice.
2. Propunerea unei metode nedistructive de analiză a faunei piscicole din punct de vedere al bioacumulării metalelor grele, și anume: analiza FTIR a solzilor de pește.
3. Toate experimentele efectuate, inclusiv deplasările în teren și colectarea probelor, au fost făcute fără abateri de la legislația în vigoare, o parte din concluziile obținute fiind sintetizate în două articole trimise spre evaluare la două reviste cotate ISI.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Adams, M.L., McGrath, S.P., Zhao, F.J., Nicholson, F.A., Sinclair, A.H., 2000, *Lead and cadmium as contaminants in UK wheat and barley*, HGCA conference: Crop management into the Millennium.
2. Adriano, D.C., 2001, *Trace Elements in Terrestrial Environments – Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals* (2nd Ed.), Springer-Verlag, p. 4-7
3. Agarwal, S.K., 2009, *Heavy metal Pollution*, APH Publishing Corporation, p. 3-7
4. Alloway, B.J., 1990, *Heavy metal in Soils*, Blackwell London, UK, p. 10
5. Alonso Carlos, García de Jalón Diego and Miguel Marchamalo, 2011, *Fish communities as indicators of biological conditions of rivers: methods for reference conditions*, Ambiantalia SPI.

6. Ciarnău, R. coordonator, *Ecologie și protecția mediului*, Ed. Economică, București, 2000, 45-53;
7. Cojoc Emilia, 2011, *Modelarea bioacumulării metalelor grele în plante de cultură din zona Copșa Mică*, Universitatea din București, Facultatea de Biologie, Secția de Ecologie și Protecția Mediului.
8. Dăneț A. Florin, 2010, *Analiză instrumentală. Partea I*, Editura Universității din București.
9. García R. and Báez A. P., *Atomic Absorption Spectrometry (AAS)*, 2012, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Mexico City, Mexico.
10. Gheoca Voichita, ***, *Bioindicatori și biomonitori*, Note de curs. Master EMSE an I.
11. Gorur K.F., Keser R., Akcay N., Dizman S., (2012), *Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea region of Turkey*, Chemosphere, Vol. 87, p. 356-361;
12. Jayaprakash M., SenthilKumar R., Giridharan L., Sujitha S.B., Sarkar S.K., Jonathan M.P., 2015, *Bioaccumulation of metals in fish species from water and sediments in macrotidal Ennorecreek, Chennai, SE coast of India: A metropolitan city effect*, Ecotoxicology and Environmental Safety 120: 243–255.
13. Labăr A. Vicențiu, 2008, *SPSS pentru științele educației. Metodologia analizei datelor în cercetarea pedagogică*, Editura Polirom, București.
14. Luis Benejam Vidal, 2008, "*Fish as ecological indicators in mediterranean freshwater ecosystems*". ISBN: 978-84-692-1410-7.
15. Mahino Fatima, Nazura Usmani si M. Mobarak Hossain, 2014, *Heavy metal in aquatic ecosystem emphasizing its effect on tissue bioaccumulation and histopathology: a review*, Journal of Environmental Science and Technology 7 (1): 1-15.
16. Oertel, N. and Salánki, J., 2003. Biomonitoring and Bioindicators in Aquatic Ecosystems. In: Ambasht RS, Ambasht NK (Eds.), Modern trends in applied aquatic ecology. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 219-246.
17. Paquin, P.R.; Gorsuch, J.W.; Apte, S.; Batley, G.E.; Bowles, K.C.; Campbell, P.G.C.; Delos, C.G.; Di Toro, D.M. Dwyer, R.L.; Galvez, F.; Gensemer, R.W.; Goss, G.G.; Hogstrand, C.; Janssen, C.R.; McGeer, J.C., Naddy, R.B.; Playle, R.C.; Santore, R.C., Schneider, U.; Stubblefield, W.A.; Wood, C.M.; Wu, K.B. (2002).

- "*The biotic ligand model- a historical overview.*". Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology. 133 (1-2): 3–35.
18. Popescu Camelia, 2010, *Poluarea cu metale grele - Factor major in deteriorarea ecosistemelor*, E C O S 22 - Revista de ecologie.
 19. Postolache, C., Postolache, C., 2000, *Introducere în ecotoxicologie*, Ed. Ars Docendi, p. 9-10
 20. SR ISO 10381/1998. *Calitatea solului*
 21. SR ISO 11465/1998. *Calitatea solului. Determinarea conținutului de substanță uscată și de apă, raportat la masă. Metoda gravimetrică.*
 22. SR ISO 10390/2015. *Calitatea solului. Determinarea pH-ului.*
 23. SR ISO 11263+A₁/1998. *Calitatea solului. Determinarea conductivității electrice specifice.*
 24. SR ISO 8288/2001: *Determinarea elementelor metalice utilizând spectrometria de absorbție atomică.*
 25. SR ISO 11047/1999: *Calitatea solului. Determinarea metalelor din extracte de sol în apă regală- metode prin SAA în flacără și atomizare electrotermică.*
 26. Teodosiu C., Lupu L., Ungureanu F., Ioan C., Robu B., Barjoveanu G., Ene S., Cojocariu C., (2011), *Managementul integrat al resurselor de apă la nivel de bazin hidrografic: instrumente informaționale și de comunicare*, Editura Politehniun Iași, ISBN 978-973-621-392-2.
 27. Ureche Dorel, 2008, *Studii ecologice asupra ihtiofaunei în Bazinul mijlociu și inferior al Râului Siret*, Ed. PIM, Iași.
 28. Vinodhini, R.; Narayanan, M., (2008). *Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish Cyprinus carpio (Common carp)*. Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (2), 179-182.
 29. Van der Oost R., Beyer J., Vermeulen N.P.E., 2003, *Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A Review*, Environ.Toxicol.Pharmacol. 13,57–149.
 30. Zhao S., C. Feng, W. Quan, X. Chen, J. Niu si Z.Shen, 2012, *Role of living environments in the accumulation characteristics of heavy metals in fishes and crabs in the Yangtze River Estuary, China*, Mar. Pollut.Bull, 64: 1163-1171.
 31. Zhou Qunfang, Jianbin Zhang, Jianjie Fu, Jianbo Shi, Guibin Jiang, 2008, *Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem*, Analytica Chimica Acta 606 135–150.

32. *** Institutul Național de Cercetare Dezvoltare Marină “Grigore Antipa”, 2012, *Determinarea stării ecologice bune pentru apele românești ale Mării Negre.*
33. *** <http://cadastru.8k.com/catalog.html>
34. ***FOURIER TRANSFORM INFRA-RED (FTIR) SPECTROSCOPY
<http://www.physics.nus.edu.sg/~L3000/Level3manuals/FTIR.pdf>
35. *** Thermo Nicolet Corporation, 2001, *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry.* <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
36. *** Planul de management al Spațiului Hidrografic SIRET.
37. *** www.rowater.ro/dasiret