

UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului "Cristofor
Simionescu"



MONITORIZAREA POLUANȚILOR PRIORITARI ÎN APE DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTE ÎN BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Doctorand:
Roxana ZAIȚ (GALAN)

IAȘI, 2023

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **10 Februarie 2023** la ora **10.00** în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu" din Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"MONITORIZAREA POLUANȚILOR PRIORITARI ÎN APE DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTE ÎN BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET"

elaborată de doamna chim. **Zaiț Roxana (Galan)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof.univ.dr.habil ing. Volf Irina

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

președinte

Prof.univ.dr.ing. Teodosiu Carmen

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

conducător de doctorat

Dr.habil Mihai Marcela

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

referent oficial

Prof.univ.dr.habil.biol. Mircea-Nicușor Nicoară

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

referent oficial

Conf.univ.dr.habil.ing Brîndușa-Mihaela Slușer

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

referent oficial

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



RECTOR, /

Prof.univ.dr.ing Dan CAȘCAVAL

Secretar universitate,

Cristina
Ing. Cristina NAGÎȚ

Mulțumiri

*Această teză de doctorat este rezultatul a 4 ani de eforturi susținute și a fost realizată sub coordonarea științifică a doamnei prof.univ.dr.ing. **CARMEN TEODOSIU**. Am fost onorată să lucrez și să mă perfecționez sub îndrumarea Domniei Sale, o personalitate cu o experiență vastă în domeniul Ingineriei Mediului și doresc să îi adresez deosebite mulțumiri și profundă recunoștință pentru susținerea, îndrumarea, motivarea și încrederea acordate în această etapă de formare profesională.*

*Recunoștința mea se îndreaptă către toți membrii din comisiile de evaluare și îndrumare, pentru disponibilitate, sugestii, recomandări și susținerea permanentă. Mulțumesc doamnei conf.dr.habil.ing. **Brîndușa Slușer** pentru frumoasa colaborare și susținere în efectuarea studiilor de impact asupra mediului.*

Deasemenea le mulțumesc colegilor din grupul de cercetare coordonat de doamna prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu, îndeosebi doamnei șef lucrări dr.ing. Daniela Fighir, doamnei cercetător dr.biol. Oana Plăvan și dr.ing. Andreea Gherghel pentru colaborare și sprijinul acordat.

Sincere mulțumiri adresez conducerii și colegilor de la Administrația Bazinală de Apă Siret, din cadrul serviciilor: Laborator, Monitoring și Hidrologie pentru datele și materialele puse la dispoziție, cât și pentru susținerea și sprijinul lor.

Mulțumesc tuturor acelorora care mi-au fost alături în elaborarea și finalizarea acestei lucrări și m-au sprijinit de-a lungul acestor ani. Apreciez enorm tot ce ați făcut pentru mine.

Alese mulțumiri adresez familiei mele pentru dragostea și susținerea necondiționate, în special soțului și fiului meu, care mi-au fost aproape pe tot parcursul acestor ani.

Roxana

CUPRINS

INTRODUCERE	1
CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ȘTIINȚIFICE PRIVIND MONITORIZAREA, EVALUAREA IMPACTURILOR DE MEDIU ȘI RISCURILOR ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE A POLUANȚILOR PRIORITARI	9
1.1. Stadiul actual al cercetărilor științifice privind monitorizarea poluanților prioritari în apele de suprafață și sedimente	9
1.1.1. Poluanți prioritari anorganici. Metale grele	9
1.1.2. Poluanți prioritari organici. Micropoluanți organici	12
1.1.3. Studii la nivel internațional privind monitorizarea poluanților prioritari în ape de suprafață și sedimente	20
1.1.4. Cadrul legislativ	29
1.1.5. Studii realizate la nivel național privind monitorizarea poluanților prioritari	31
1.2. Stadiul actual al cercetărilor științifice privind evaluarea impacturilor de mediu și riscurilor asupra sănătății umane a poluanților prioritari	38
1.2.1. Cadrul legislativ pentru evaluarea impactului și riscului de mediu	38
1.2.2. Evaluarea impactului asupra mediului (EIM)	40
1.2.3. Evaluarea riscului asupra mediului (RA)	44
1.2.4. Evaluarea riscului pentru sănătate	47
CAPITOLUL 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	49
2.1. Materiale și metode de cercetare pentru determinarea poluanților prioritari	49
2.1.1. Prelevarea, conservarea și analiza probelor de apă	49
2.1.2. Prelevarea, conservarea și analiza probelor de sediment	53
2.1.3. Metodele de analiză a poluanților prioritari	57
2.1.4. Metoda spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) – determinarea As	57
2.1.5. Metoda spectrometriei cu absorbție atomică – determinarea Cd, Ni și Pb	62
2.1.6. Metoda spectrometriei de fluorescență atomică – determinarea Hg	67
2.1.7. Metoda cromatografiei de lichid de înaltă performanță cu detector de fluorescență (LC-FLD) – determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice: naftalina, fenantren, fluoranten, antracen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(ghi)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren	70
2.1.8. Metoda cromatografiei gazoase cu detector cu captură de electroni (GC -ECD) - determinarea compușilor organoclorurați: α , β , γ – HCH și p, p' – DDT	76
2.1.9. Metoda cromatografiei gazoase cu detector cu captură de electroni (GC -ECD) - determinarea di-2-etil-hexil-ftalat(DEHP)	84
2.2. Metode de evaluarea a calității apei. Indicele calității apei	88
2.2.1. Descrierea metodei indicelui calității apei – WQI	88
2.3. Metode de cercetare pentru evaluarea impacturilor de mediu și riscurilor asupra sănătății umane induse de poluanții prioritari	90
2.3.1. Evaluarea impactului utilizând matricea de evaluare rapidă – MERI	92
2.3.2. Aplicarea metodei MERI pentru evaluarea impactului produs de poluanții prioritari	95
2.3.3. Metoda de evaluare integrată a impactului și riscului de mediu - SAB	96
2.3.4. Aplicarea metodei integrate pentru evaluarea impacturilor și riscurilor de mediu	98
2.4. Metode de evaluare a riscului pentru sănătate	101
2.4.1. Evaluarea toxicității și pericolele pentru sănătate - Metodologia USEtox	101
CAPITOLUL 3. MONITORIZAREA APELOR DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTELOR	105
3.1. Descrierea zonei de studiu	107
3.1.1. Prezentarea spațiului hidrografic Siret	107

3.1.2. Punctele de prelevare și indicatorii monitorizați	112
3.1.3. Modul de utilizare al terenului în spațiul hidrografic Siret	112
3.2. Prezentarea poluatorilor din bazinul hidrografic Siret	118
3.2.1. Sursele de poluare principale identificate – scurtă descriere	120
3.3. Evaluarea calității apelor din bazinul hidrografic Siret	127
3.3.1. Monitorizarea poluanților anorganici prioritari în apele de suprafață	128
3.3.2. Monitorizarea poluanților organici prioritari în apele de suprafață	133
3.3.3. Monitorizarea poluanților anorganici și organici prioritari în sedimente	144
3.3.4. Evaluarea calității apei din bazinul râului Siret prin metoda indicelui aritmetic ponderat a calității apei (WAWQI)	160
Concluzii parțiale	170
CAPITOLUL 4. EVALUAREA IMPACTULUI ȘI RISCURILOR GENERATE DE POLUANȚII PRIORITARI ASUPRA APELOR DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTELOR DIN BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET	173
4.1. Evaluarea impactului și riscului de mediu prin aplicarea metodei MERI în bazinul râului Siret	175
4.1.1. Aplicarea metodei MERI pentru apă în bazinul râului Siret	175
4.1.2. Aplicarea metodei MERI pentru sedimente în bazinul râului Siret	180
4.2. Evaluarea impactului și riscului de mediu prin aplicarea metodei integrate SAB în bazinul râului Siret	185
4.2.1. Aplicarea metodei SAB pentru apă în bazinul râului Siret	185
4.2.2. Aplicarea metodei SAB pentru sedimente în bazinul râului Siret	189
4.3. Ecotoxicitatea și rezultatele evaluării riscului pentru sănătatea umană	193
4.3.1. Scorul impactului asupra sănătății umane	196
4.3.2. Scorul impactului asupra toxicității ecologice	202
4.4. Analiza critică	206
Concluzii parțiale	208
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	211
ANEXE	216
BIBLIOGRAFIE	255
PREZENTAREA ACTIVITĂȚII ȘTIINȚIFICE	275

Notă: În rezumatul tezei de doctorat se prezintă într-o formă succintă introducerea, materialele și metodele de cercetare și o parte din rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat notațiile și numerotarea pentru capitolele, paragrafele, figurile și tabelele utilizate în cadrul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Apa este o resursă esențială pentru întreținerea vieții și dezvoltarea economică și socială. Apele de suprafață sunt cele mai frecvent exploatate resurse de apă dulce, care, de-a lungul timpului, au fost afectate de expansiunea urbană, industrializare, dezvoltarea agriculturii, turismului și alte activități antropice.

Mulți poluanți sunt eliberați în apă provocând probleme mediului și sănătății ființelor umane (Deepika Dimri și colab., 2021). Astfel, în ultimii ani, o problemă îngrijorătoare este prezența din ce în ce mai mare a poluanților în apele de suprafață, inclusiv pesticide, metale grele, produși chimici, produse farmaceutice și cosmetice, plastifianți (Enju și colab., 2014). Prezența acestor poluanți conduce la degradarea ecosistemului acvatic și la înrăutățirea treptată a calității apei (Ustaoglu și colab., 2020). Pericolele pentru sănătate, efectele ecotoxicologice, caracteristicile bioacumulative și de degradare induse în mediul acvatic de acești poluanți prioritari, influențează atât biota acvatică, cât și performanța și costurile stațiilor de tratare a apei pentru potabilizare și de epurare a apelor uzate (Teodosiu și colab., 2018).

Ca răspuns la criza apei și pentru asigurarea siguranței alimentării cu apă potabilă într-un mod integrat, la nivelul bazinelor hidrografice, în statele membre ale Uniunii Europene, a fost elaborată și pusă în aplicare Directiva-cadru privind apa (DCA, Directiva 2000/60/CE), precizând că până în 2015, toate apele de suprafață și subterane ar fi trebuit să atingă o stare bună (Gavrilescu și colab., 2020; Giri și colab., 2020). Deoarece există o relație directă între managementul integrat al resurselor de apă la nivel de bazin hidrografic și implementarea DCA este util să se verifice stadiul implementării DCA înainte de a evalua problemele de durabilitate legate de corpurile de apă de suprafață. Activitățile întreprinse pentru implementarea DCA se referă în special la Planurile de management ale bazinelor hidrografice și la programele de monitorizare pentru controlul poluanților actuali, cât și al poluanților prioritari și emergenți (Teodosiu și colab., 2018).

Monitorizarea poluanților prioritari incluși în DCA și alte convenții internaționale privind apa, cum ar fi Convenția pentru protecția mediului marin din Atlanticul de Nord-Est (OSPAR), prezintă un interes major (Tornero și Hanke, 2016). Poluanții organici persistenți, bifenilii policlorurați și hidrocarburile aromatice policiclice au toxicitate ridicată (Nicola și colab., 2014; Silva Barni și colab., 2014) și, chiar dacă concentrațiile măsurate sunt scăzute, unii dintre aceștia sunt greu biodegradabili, având proprietăți cancerigene și mutagene (Sollicec și colab., 2021). Dintre poluanții prioritari, metalele grele au deteriorat grav ecosistemele acvatice de-a lungul timpului (Robu și colab., 2015; Neamțu și colab., 2021).

Ca și în cazul altor poluanți, aceștia sunt reintroduși în ecosistemul acvatic atât prin procese naturale, cât și antropice.

Evaluarea calității apei este indispensabilă pentru implementarea politicilor de protecție a apei și alocarea optimă a diferitelor surse de apă în funcție de utilizările acestora. Monitorizarea și evaluarea calității apei în mod regulat ajută la elaborarea strategiilor de management, dar și pentru controlul poluării generat de urbanizarea sporită și dezvoltarea economică și socială a apelor de suprafață (Kachroud și colab., 2019). Prevenirea poluării poate fi asigurată prin eșantionare, colectarea datelor, analiza și interpretarea rezultatelor, toate acestea integrate în procesul de luare a deciziilor, contribuind astfel la perfecționarea cerințelor de monitorizare și a măsurilor de protecție a mediului (Robu și colab., 2009; Kachroud și colab., 2019). Orice modificare observată în sistemul de apă poate furniza dovezi rapide pentru luarea măsurilor de îmbunătățire, deja implementate sau poate iniția întreprinderea diferitelor acțiuni pentru controlul poluării (Nastuneac și colab., 2019).

Problemele cu care se confruntă țările în curs de dezvoltare sunt aprovizionarea cu apă și managementul integrat al apei. Managementul calității apei presupune colectarea unor seturi mari de date (de indicatori de calitate) și analizarea lor, date care pot fi dificil de evaluat și de sintetizat (Uddin și colab., 2021).

Deși, România a înregistrat progrese în ultima perioadă, realitatea este că economia este bazată în continuare pe consumul intensiv de resurse, societatea și administrația caută încă o viziune unitară, iar capitalul natural este afectat de risc, de daune globale care ar putea deveni ireversibile (Planul Național de Management BH Dunărea, 2016). Conform Strategiei Naționale de Dezvoltare Durabilă a României, Orizonturi 2013–2020–2030, doar 57,5% din lungimea totală a râului monitorizat este adecvată pentru consum, iar din cauza nivelului de poluare a apelor de suprafață, doar 45,5% este utilizabilă tehnic pentru potabilizare.

Deoarece managementul integrat al apei este o problemă de interes internațional, oamenii de știință și practicienii colaborează pentru a dezvolta noi instrumente și metode care să îmbunătățească și să ajute în procesul de luare a deciziilor. Atunci, când se abordează monitorizarea poluanților prioritari și evaluarea impacturilor și riscurilor de mediu, efectele de ecotoxicitate, cancerigene și necancerigene, ar trebui considerați și factorul de expunere și pericolele pentru sănătate (Zait și colab., 2022b).

Mai mult, agenda internațională pentru sustenabilitatea globală a stabilit ca unul dintre obiectivele principale ale dezvoltării durabile (SDG6) este „asigurarea și managementul apei și apelor uzate pentru toată omenirea”, cu obiective specifice privind calitatea și eficiența utilizării apei și managementul resurselor de apă care ar trebui atinse până în 2030, astfel

încât pericolele pentru sănătatea umană să fie minimizate așa cum o cere organizația Națiunilor Unite (Teodosiu și colab., 2012; Gitau și colab., 2016; Pacheco și colab., 2022).

Pentru a atinge acest obiectiv, noi metodologii și strategii pentru a evalua efectele negative, ecotoxicitatea și expunerea la substanțe chimice trebuie să fie actualizate la nivel internațional (Saouter și colab., 2017; Fantke și colab., 2018; Fantke și colab., 2021). Pentru a lua decizii de succes cu privire la efectele negative, generate de metalele grele și substanțele chimice organice persistente, asupra mediului și asupra organismelor vii, este necesar să se aplice pe scară largă cele mai recente metode de evaluare a impactului și riscurilor, abordări și modele integrate de evaluare. Comisia Europeană recomandă, împreună cu evaluarea pericolelor pentru sănătate, evaluarea riscurilor și evaluarea ciclului de viață (LCA) și aplicarea modelului USEtox.

În acest context, teza de doctorat are în vedere monitorizarea poluanților prioritari în apele de suprafață și sedimentele din mai multe secțiuni ale bazinului râului Siret, evaluarea calității apei prin metoda indicelui aritmetic ponderat a calității apei (Weighted Arithmetic Water Quality Index – WAWQI), evaluarea impactului și riscurilor de mediu induse de acești poluanți prin aplicarea metodei de evaluare rapidă (MERI) și metoda integrată îmbunătățită (SAB), precum și aplicarea metodologiei USEtox pentru a evalua pericolele pentru sănătate și efectele ecologice ale poluanților prioritari anorganici și organici, cancerigeni și necancerigeni.

Putem preciza că această lucrare de doctorat are o contribuție majoră în ceea ce privește cercetarea și implementarea Planului de Management Bazinal al râului Siret și implementarea obiectivelor Directivei Cadru de Apă.

Prezenta teză de doctorat, intitulată **"MONITORIZAREA POLUANȚILOR PRIORITARI ÎN APE DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTE ÎN BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET"**, are o tematică de mare interes deoarece identifică gradul de poluare cu metale grele și micropoluanți organici prioritari al apelor de suprafață și sedimentelor din bazinul râului Siret și evaluează impactul și riscul indus de acești poluanți asupra ecosistemului acvatic.

Scopul și obiectivele studiului

Existența a numeroase surse de poluare antropice (industria alimentară, industria chimică, industria extractivă, industria fertilizanților, celuloză și hârtie, agricultura, fermele zootehnice etc.) la nivelul bazinului hidrografic Siret și prezența micropoluanților organici și anorganici în mediul acvatic influențează calitatea apelor de suprafață și a sedimentelor, provocând efecte negative semnificative asupra ecosistemului acvatic și implicit asupra sănătății umane. Luând în considerare aceste aspecte, este necesară monitorizarea poluanților prioritari în ecosistemele acvatice și evaluarea impacturilor și riscurilor de mediu,

a pericolelor ecologice și pentru sănătate, pentru o mai bună includere în procesele decizionale, la nivel de bazin hidrografic.

Obiectivul principal al cercetărilor științifice prezentate în teza de doctorat este acela de a evalua efectele poluanților prioritari asupra ecosistemelor acvatice din bazinul hidrografic Siret prin intermediul evaluărilor de calitate a apei, de toxicitate, impact și risc.

Pentru atingerea acestui obiectiv, au fost dezvoltate două direcții principale de cercetare, după cum urmează:

1. Evaluarea calității apelor de suprafață și a sedimentelor din bazinul râului Siret;

2. Evaluarea impactului și riscului de mediu, a pericolelor pentru sănătate și a efectelor ecologice induse de poluanții prioritari anorganici și organici, cancerigeni și necancerigeni.

Prezentarea obiectivelor principale și specifice ale tezei de doctorat este realizată în Figura 1.

Pentru a realiza cele două direcții menționate mai sus, au fost dezvoltate următoarele obiective și activități specifice:

- ✚ Alegerea secțiunilor de monitorizare pentru acest studiu și identificarea surselor de poluare;

- ✚ Identificarea poluanților prioritari prezenți în apele de suprafață și sedimentele din bazinul hidrografic Siret;

- ✓ Analiza în laborator a indicatorilor de calitate monitorizați pentru diferite secțiuni;

- ✓ Prelucrarea datelor și corelarea cu buletinele de sinteză și rapoartele anuale;

- ✚ Evaluarea calității apei și sedimentelor din bazinul râului Siret considerând poluanții prioritari anorganici și organici;

- ✓ Monitorizarea poluanților prioritari în apele de suprafață și sedimente;

- ✓ Evaluarea calității apei folosind metoda indicelui aritmetic ponderat a calității apei;

- ✚ Evaluarea impactului și riscului de mediu, a pericolelor pentru sănătate și efectelor ecologice induse de poluanții prioritari anorganici și organici, cancerigeni și necancerigeni;

- ✓ Propunerea a două matrici de evaluare a impactului și riscului de mediu, și anume, metoda de evaluare rapidă a impacturilor și riscurilor de mediu (MERI) și metoda integrată pentru evaluarea impacturilor și riscurilor de mediu (SAB), pentru apă și sedimente;

- ✓ Cuantificarea impactului și riscului cu ajutorul matricei de evaluare rapidă MERI;

- ✓ Evaluarea integrată a impactului și riscului bazată pe ecotoxicitatea și factorul de expunere a fiecărui poluant prioritar considerat în evaluarea noastră;
- ✓ Evaluarea ecotoxicității și a pericolelor pentru sănătate.



Figura 1. Strategia de lucru folosită pentru îndeplinirea obiectivului acestei teze de doctorat

Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat conține un capitol introductiv în care sunt prezentate scopul și obiectivele tezei de doctorat, 4 capitole în care sunt prezentate stadiul actual al cercetărilor din literatura de specialitate, materialele și metodele de cercetare utilizate pentru îndeplinirea obiectivelor specifice și două capitole cu contribuțiile originale, respectiv **Capitolul 3** și **Capitolul 4**. Partea originală a **Capitolului 3** o reprezintă abordarea integrată de monitorizare atât a poluanților prioritari anorganici, cât și organici la nivelul bazinului râului Siret și corelarea cu evaluarea indicelui de calitate a apei - WQI (Water Quality Index). În **Capitolul 4** elementele de originalitate se referă la aplicarea metodologiei USEtox împreună cu metoda integrată îmbunătățită pentru a evalua pericolele pentru sănătate și efectele ecologice ale poluanților prioritari anorganici și organici, cancerigeni și

necancerigeni. Ultimul capitol prezintă concluzii generale și unele recomandări referitoare la necesitatea monitorizării poluanților prioritari în ecosistemele acvatice și a evaluării impacturilor și riscurilor de mediu, a pericolelor ecologice și pentru sănătate, la nivel de bazin hidrografic.

Teza de doctorat conține un număr de 275 pagini, 38 tabele, 59 figuri și un număr de 462 referințe bibliografice dintre care 10 sunt referințe web.

În **Introducere** sunt prezentate aspecte referitoare la necesitatea monitorizării poluanților prioritari în apele de suprafață și sedimentele din bazinele hidrografice, precum și importanța evaluării impacturilor și riscurilor de mediu, a efectelor ecologice și pentru sănătate induse în ecosistemele acvatice de acești poluanți. Tot în acest capitol sunt prezentate și obiectivele și structura tezei de doctorat.

Capitolul 1 descrie stadiul actual al cercetărilor privind monitorizarea poluanților prioritari anorganici și organici în ape de suprafață și sedimente, dar și analiza cercetărilor efectuate în vederea evaluării calității apei, a impacturilor și riscurilor de mediu, a efectelor ecotoxicologice și pentru sănătate a acestor poluanți la nivel național și internațional.

Capitolul 2 prezintă în detaliu materialele și metodele de cercetare, etapele de lucru parcurse pentru determinarea concentrațiilor de poluanți prioritari (metale și micropoluanți organici) din probele de apă și din probele de sedimente. În acest capitol sunt descrise amănunțit și metodologiile de lucru pentru: evaluarea calității apei prin utilizarea indicelui calității apei (WQI); evaluarea impactului prin aplicarea matricei de evaluare rapidă (MERI); evaluarea integrată a impactului și riscului de mediu (SAB), respectiv, evaluarea toxicității și pericolelor pentru sănătate utilizând metodologia USEtox.

Capitolele 3 și 4 prezintă contribuțiile originale pentru evaluarea calității apei din bazinul hidrografic Siret și pentru evaluarea impacturilor și riscurilor de mediu, efectelor ecotoxicologice și pentru sănătate induse de poluanții prioritari la nivel de bazin hidrografic.

În **Capitolul 3** al tezei s-au monitorizat poluanții prioritari din 21 de secțiuni pentru apă (18 râuri și 3 lacuri) și 5 secțiuni (3 râuri și 2 lacuri) pentru sedimente, în perioada 2015-2020, în bazinul râului Siret. De asemenea, s-a evaluat calitatea apei din bazinul râului Siret, pe baza concentrației măsurate a poluanților prioritari anorganici și organici prin metoda indicelui aritmetic ponderat a calității apei (Weighted Arithmetic Water Quality Index – WAWQI), timp de 6 ani (2015-2020). În acest capitol original s-a luat în calcul cercetarea poluanților prioritari la nivelul bazinului râului Siret și calitatea apei s-a evaluat într-o manieră integrată, corelând monitorizarea datelor cu Indicele Calității Apei (WQI) și funcția ARCGIS.

În **Capitolul 4** sunt evaluate impacturile și riscurile de mediu prin intermediul a două metode: matricea de evaluare rapidă a impactului asupra mediului (MERI) și metoda de evaluare integrată a impactului și a riscului bazată pe ecotoxicitatea și factorul de expunere

al fiecărui poluant prioritar considerat în acest studiu. În acest capitol sunt evaluate și efectele ecotoxicologice și pericolele pentru sănătate induse de poluanții prioritari. Capitolul 4 reprezintă **prima evaluare** care determină influența poluanților prioritari anorganici și organici asupra ecosistemului acvatic la nivel de bazin hidrografic și pericolele pentru sănătatea umană, luând în considerare și cuantificarea integrată a impactului și riscurilor asupra mediului.

Ultimul capitol prezintă concluziile generale obținute în urma evaluării efectelor poluanților prioritari asupra ecosistemelor acvatice din bazinul hidrografic Siret prin intermediul evaluărilor de calitate a apei, de toxicitate, impact și risc. În cadrul acestui capitol sunt prezentate constatările, sugestiile/recomandările privind activitățile/acțiunile viitoare.

Finalul tezei de doctorat conține referințele bibliografice consultate pentru întocmirea stadiului actual al cercetărilor realizate, pentru monitorizarea poluanților prioritari anorganici și organici, evaluarea calității apelor de suprafață, evaluarea impactului și riscului de mediu, evaluarea toxicității și pericolelor pentru sănătate induse de poluanții prioritari.

În încheierea tezei este prezentată lista cu articolele publicate in extenso în reviste cotate Web of Science cu factor de impact și lista cu lucrări susținute la manifestări științifice (conferințe, congrese, simpozioane, seminarii).

Caracterul original al teze de doctorat constă în **abordarea integrată de monitorizare** atât a poluanților prioritari anorganici, cât și organici la nivelul bazinului râului Siret și corelarea cu evaluarea WQI (Water Quality Index) pentru o mai bună includere în procesele decizionale, dezvoltarea unei noi formule pentru evaluarea impactului și riscurilor de mediu prin metoda integrată (SAB) și aplicarea metodologiei USEtox împreună cu metoda integrată îmbunătățită pentru a cuantifica impacturile și riscurile asupra mediului și pentru a evalua pericolele pentru sănătate și efectele ecologice ale poluanților prioritari anorganici și organici, cancerigeni și necancerigeni, la nivel de bazin hidrografic.

Rezultatele obținute pe durata perioadei de pregătire doctorală au fost diseminate în 2 articole științifice publicate in extenso în reviste cotate Web of Science cu factor de impact și 4 lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale sub formă de poster.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ȘTIINȚIFICE PRIVIND MONITORIZAREA, EVALUAREA IMPACTURILOR DE MEDIU ȘI RISCURILOR ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE A POLUANȚILOR PRIORITARI

Obiectivul principal al acestui capitol a fost acela de a prezenta analiza cercetărilor efectuate în vederea monitorizării poluanților prioritari din ape de suprafață și sedimente, a evaluării impacturilor de mediu și riscurilor asupra sănătății umane a acestor poluanți, la nivel național și internațional.

1.1. Stadiul actual al cercetărilor științifice privind monitorizarea poluanților prioritari în apele de suprafață și sedimente

Poluanți prioritari (PP) sunt substanțe cu risc semnificativ de poluare asupra mediului acvatic și prin intermediul acestuia asupra omului și folosințelor de apă. Substanțele periculoase/prioritar periculoase sunt substanțe sau grupuri de substanțe toxice, persistente și care tind să bioacumuleze (HG570/2016).

Poluarea cu substanțe prioritare se datorează evacuărilor de ape uzate provenite din surse punctiforme sau difuze de poluare, surse care conțin poluanți anorganici (metale grele) și micropoluanți organici.

1.1.1. Poluanți prioritari anorganici. Metale grele

Metalele grele sunt contaminanți severi datorită toxicității, persistenței și naturii lor bioacumulative în mediu (Ouyang și colab., 2002).

Metalele grele sunt poluanți omniprezenți, cu potențial toxic chiar la nivele reduse de expunere. Numeroase studii au cercetat și identificat efectele nefavorabile ale expunerii la diferite metale grele asupra sănătății umane, inclusiv asocierea cu risc crescut de cancer (Saha și colab., 2016).

În prezentul studiu sunt analizate cinci metale cu un grad ridicat de toxicitate: arsenul, cadmiul, mercurul, nichelul și plumbul.

1.1.2. Poluanți prioritari organici. Micropoluanți organici

În prezentul studiu sunt analizați poluanții prioritari organici de tipul: pesticide organoclorurate, hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) și 2(di-etil-hexil)ftalatul.

Deoarece nu pot fi îndepărtați prin procedee convenționale de tratare a apelor de suprafață sau reziduale aduc noi provocări în ceea ce privește selecția adecvată a tehnologiilor din punct de vedere tehnic, economic și ecologic (Teodosiu și colab., 2018).

1.1.3. Studii la nivel internațional privind monitorizarea poluanților prioritari în ape de suprafață și sedimente

Monitorizarea poluanților prioritari în apele de suprafață

Poluarea apei este cea mai importantă preocupare pentru mediu, o prioritate pentru autoritățile de mediu. Principalul instrument al politicii europene de apă pentru reducerea poluării chimice a corpurilor de apă de suprafață este Directiva-Cadru privind apa (DCA) (EU, 2000), care stabilește o strategie împotriva poluării apei care presupune stabilirea unei liste de substanțe care prezintă un risc semnificativ pentru sau prin mediul acvatic, dar și managementul integrat al resurselor de apă la nivel de bazin hidrografic (EU, 2001). Poluanții prioritari se caracterizează prin ecotoxicitatea cronică sau persistența lor în mediu (Muñoz, 2008).

Monitorizarea poluanților prioritari în sedimente

Sedimentele sunt părți integrante, esențiale și dinamice ale bazinelor hidrografice, respectiv ale corpurilor de apă de suprafață.

Monitorizarea sedimentelor în conformitate cu Directiva 2008/105/CE, impune stabilirea unui plan integrat de gestionare a apei pentru fiecare bazin hidrografic.

Sedimentele contaminate sunt cunoscute a fi o sursă majoră de metale grele și poluanți organici persistenți în ecosistemele acvatice (IKSR 2003).

CAPITOLUL 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

În acest capitol sunt descrise materialele, metodele de cercetare și etapele de lucru parcurse pentru:

1. Determinarea poluanților prioritari – este descris modul de lucru pentru prelevarea și prelucrarea probelor de apă și sedimente și determinarea concentrațiilor de metale grele (As, Cd, Hg, Ni și Pb) și micropoluanți organici (hidrocarburi aromatice policiclice: naftalina, fenantren, fluoranten, antracen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a) piren, benzo(ghi)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren; pesticide organoclorurate: α , β și γ -hexaclorciclohexan (α , β și γ - HCH), p, p'- diclor difenil triclorometan (p, p'- DDT) și di-2-etil-hexil-ftalat (DEHP)).

2. Evaluarea a calității apei - descrierea metodei indicelui calității apei – Water Quality Index – WQI.

3. Evaluarea impacturilor de mediu - prin metoda de evaluare rapidă - MERI, metoda de evaluare integrată a impactului și riscului de mediu - SAB și **Evaluarea toxicității și pericolele pentru sănătate** - Metodologia USEtox.

CAPITOLUL 3. MONITORIZAREA APELOR DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTELOR

Scopul principal al cercetării în cadrul acestui capitol a fost acela de a monitoriza poluanții anorganici și organici prioritari și de a evalua calitatea apei în bazinul râului Siret.

Abordarea acestui capitol s-a bazat pe rezultatele determinate în cadrul programului de monitorizare prevăzut în Planul de management al Administrației Bazinale de Apă Siret.

Strategia de lucru folosită pentru îndeplinirea obiectivului acestui studiu a avut în vedere următoarele aspecte:

- ✚ Monitorizarea poluanților organici și anorganici prioritari în apele de suprafață și sedimentele din bazinul râului Siret;
- ✚ Evaluarea calității apei din bazinul râului Siret, pe baza concentrației măsurate a poluanților prioritari anorganici și organici prin metoda indicelui aritmetic ponderat a calității apei (Weighted Arithmetic Water Quality Index – WAWQI).

3.1.2. Punctele de prelevare și indicatorii monitorizați

Pentru evaluarea calității apei în bazinul râului Siret au fost luate în considerare 21 de secțiuni de prelevare pentru apele de suprafață și 5 secțiuni de prelevare pentru sedimente. Probele de apă au fost prelevate anual de 2/4/8/12 ori, în perioada 2015 - 2020, iar cele de sedimente o singură dată pe an (așa cum este prezentat în Tabelul 3.1. și Figura 3.3). Poluanții prioritari analizați, metodele asociate și concentrațiile maxime admise sunt prezentate în Tabelul 3.2.

3.1.3. Modul de utilizare al terenului în spațiul hidrografic Siret

Pentru o mai bună monitorizare și pentru evaluarea evoluției spațiale a calității apelor în bazinul râului Siret, pentru toate secțiunile, s-a ținut cont și de modul de utilizare a terenului pe o rază de 5 km (o arie estimată de 78,5 km² în jurul fiecărui punct de prelevare), după cum este prezentat în Tabelul 3.3. Pentru stabilirea zonei s-a utilizat software ArcGIS versiunea 10.7. În jurul fiecărei stații de monitorizare s-a stabilit o zonă cu raza de 5 km pentru a identifica potențialele influențe/surse locale de poluare.

Utilizarea terenului din bazinul râului Siret și punctele de prelevare (localizările stațiilor de monitorizare) sunt prezentate în Figura 3.3 și Tabelul 3.3.

Tabel 3.1. Puncte de prelevare și indicatorii de calitate evaluați, în perioada 2015–2020

Punct de prelevare	Latitudine	Longitudine	Tipul secțiunii de prelevare	Nr. probe recoltate / an						Indicatorii de calitate monitorizați
				2015	2016	2017	2018	2019	2020	
R1 - Siret-Siret (Granița cu Ucraina)	47° 58' 58.08" N	26° 2' 11.85" E	Râu transfrontalier	12	12	12	12	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP, DEHP
				1						sediment: Cd, Hg, Pb, HAP, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, p, p' - DDT
R2 - Suceava - Tișăuți	47° 37' 45.96" N	26° 19' 8.13" E	Aval de orașul Suceava	2	4	12	8	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP, DEHP
R3 - Solca priză Solca	47° 42' 3.67" N	25° 47' 28.62" E	Secțiune de potabilizare	12	4	4	4	4	4	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R4 - Moldova - Fundul Moldovei	47° 32' 15.57" N	25° 24' 52.15" E	Stație de referință	4	4	4	4	4	4	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R5 -Moldova - Baia	47° 24' 55.22" N	26° 11' 20.88" E	Secțiune de potabilizare	12	12	8	4	8	8	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R6 - Bârnărel - Crucea	47° 18' 57.95" N	25° 33' 46.18" E		12	12	4	4	4	4	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R7 - Băișescu - Ostra	47° 22' 4.3" N	25° 43' 8.83" E		4	4	4	4	4	4	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R8 - Dorna - Dorna Candreni	47° 21' 16.58" N	25° 16' 6.74" E		12	12	8	4	8	8	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R9 - Ciobanus - Ciobanus	46° 23' 6.86" N	26° 9' 54.7" E		4	4	8	4	8	8	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R10 -Moldova - Timișești	47° 14' 27.05" N	26° 33' 35.6" E		12	12	12	8	8	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R11 - Moldova - Roman	46° 54' 54.93" N	26° 55' 24.26" E	Aval de orașul Roman	2	4	12	8	8	8	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP, DEHP
R12 - Bistrița - aval Bacău	46° 30' 8.84" N	26° 57' 28.93" E	În aval de stația de epurare a municipiului Bacău	2	4	12	4	8	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP, DEHP
R13 - Trotuș - aval Lunca	46° 35' 15.46" N	26° 0' 20.7" E	Izvorul râului Trotuș	2	4	12	4	8	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP, DEHP

Punct de prelevare	Latitudine	Longitudine	Tipul secțiunii de prelevare	Nr. probe recoltate / an						Indicatorii de calitate monitorizați
				2015	2016	2017	2018	2019	2020	
R14 - Trotuș - Vrânceni	46° 12' 30.48" N	26° 54' 2.6" E	Aval de platforma industrială Onești	2	4	12	8	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, DEHP
R15 - Trotuș - Adjud	46° 7' 59.99" N	27° 11' 0" E	Amonte de confluența cu râul Siret	2	4	12	8	8	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, DEHP
				1						sediment: Cd, Hg, Pb, HAP, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, p, p' - DDT
R16 - Slănic - Slănic Moldova	46° 11' 56.81" N	26° 25' 15.6" E	Amonte Slanic Moldova	4	4	4	4	8	4	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R17 - Uz - Poiana Uzului	46° 19' 54.5" N	26° 19' 36.73" E	Amonte lac Uz	12	12	12	12	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
R18 - Siret - Șendreni	46° 20' 5.55" N	26° 23' 18.39" E	Amonte de confluența cu fluviul Dunărea	12	12	12	12	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
				1						sediment: Cd, Hg, Pb, HAP, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, p, p' - DDT
L1 - Lac Bucecea	45° 44' 33.81" N	27° 21' 5.97" E	Secțiune de potabilizare	12	12	12	12	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
				1						sediment: Cd, Hg, Pb, HAP, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, p, p' - DDT
L2 - Lac Batca Doamnei	47° 46' 58.58" N	26° 21' 38.46" E		12	12	12	12	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
L3 - Lac Poiana Uzului	46° 55' 55.81" N	26° 20' 34.2" E		12	12	12	12	12	12	apă: As, Cd, Hg, Ni, Pb, HAP
				1						sediment: Cd, Hg, Pb, HAP, α-HCH, p, p' - DDT

Tabel 3.2. Poluanții prioritari analizați, metodele asociate și concentrațiile maxime admise

Parametrii de calitate		Metoda de analiză	Concentrația maximă admisă (CMA) pentru apele de suprafață conform HG 570/2016	Concentrația maximă admisă (CMA) pentru sedimente conform Ordinului 161/2006	Unitatea de măsură	
apă	sedimente				apă	sedimente
As		Metoda de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) – conform standard ISO 17294-2:2005 și Metoda spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit standard ISO 15586:2004	7,2		μg/l	μg/Kg
Cd	Cd		0,08	800		
Ni			4			
Pb	Pb		1,2	85000		
Hg	Hg	Metoda spectrometriei de fluorescență atomică conform standard ISO 17852:2009	0,007	300		
Naftalină	Σ HAP	Metoda cromatografiei de lichid de înaltă performanță (HPLC) cu detector de fluorescență după extracția lichid-lichid conform standard ISO 17993:2006	2	1000		
Antracen			0,1			
Fenantren			0,03			
Fluoranten			0,0063			
Benzo(b)fluoranten			0,017			
Benzo(k)fluoranten			0,017			
Benzo(ghi)perilen			0,0082			
Benzo(a)piren			0,00017			
Benzo(a)antracen			0,00017			
Indeno(1,2,3 - cd) piren			0,00017			
α-HCH	Σα, β și γ-HCH	Metoda cromatografiei gazoase după extracția lichid-lichid conform standard ISO 6468: 2000	0,02	10		
β-HCH				0,05		
γ-HCH	γ-HCH					
	p, p' - DDT					
DEHP		Metoda cromatografiei gazoase pentru determinarea ftalaților conform ISO10301:2007	1,3			

Tabelul 3.3. Utilizarea terenului (%) în jurul stațiilor de prelevare pe o rază de 5 km în jur

Secțiuni monitorizate	Aria %			
	Zone urbane, industriale și unități comerciale	Zone agricole	Zone forestiere și vegetație forestieră	Zone umede și corpuri de apă
R1	11,32	86,24	0,23	2,21
R2	20,55	75,60	1,57	2,28
R3	6,42	16,54	77,04	-
R4	10,91	37,15	51,94	-
R5	6,47	52,49	36,46	4,58
R6	0,09	2,86	96,80	0,25
R7	5,20	6,42	88,38	-
R8	-	51,63	48,37	-
R9	-	1,60	98,40	-
R10	12,82	74,96	5,30	6,92
R11	24,86	68,23	2,95	3,96
R12	16,75	57,82	7,95	17,48
R13	11,08	34,46	54,47	-
R14	9,63	45,28	42,46	2,64
R15	12,37	69,75	11,33	6,55
R16	1,22	0,47	98,31	-
R17	1,07	1,20	94,08	3,65
R18	22,48	59,45	12,56	5,51
L1	6,20	79,99	6,68	7,14
L2	24,14	17,36	54,44	4,06
L3	2,08	11,57	82,64	3,71

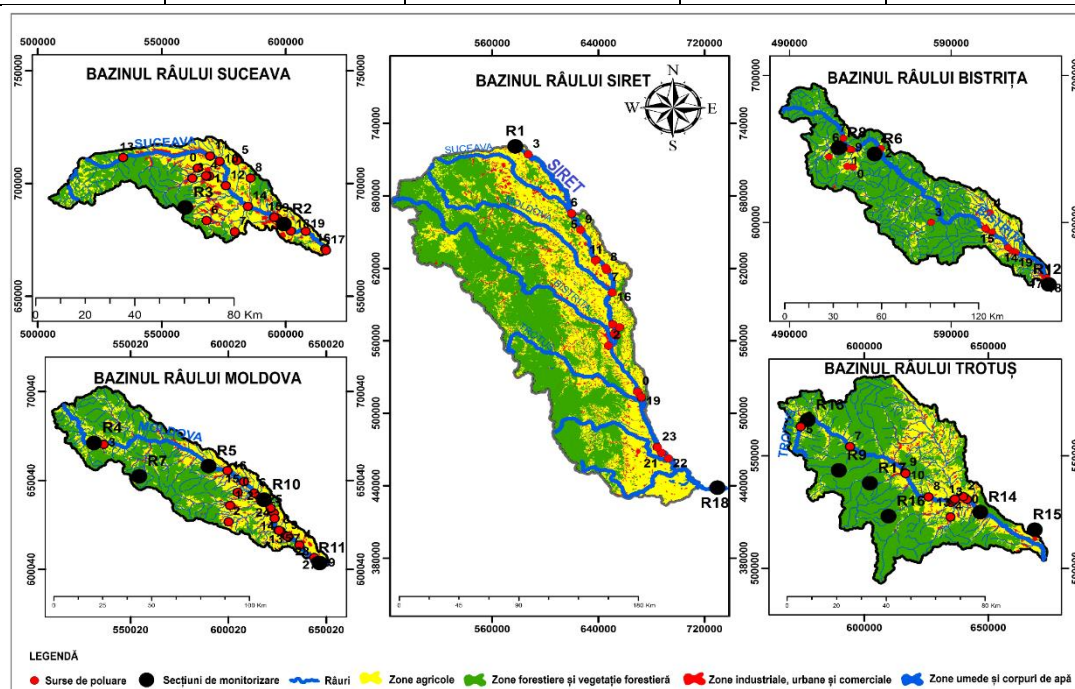


Figura 3.4. Surse de poluare și stații de monitorizare a calității apei

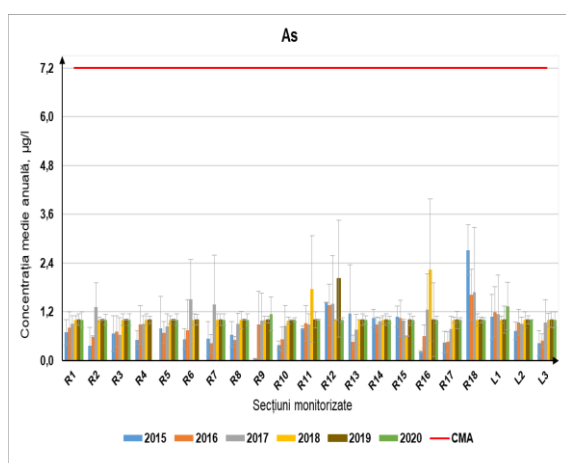
3.3. Evaluarea calității apelor din bazinul hidrografic Siret

Rezultatele monitorizării poluanților prioritari prezenți în apele de suprafață din bazinul râului Siret, în cele 21 de secțiuni (18 râuri și 3 lacuri) și în cele 5 secțiuni de sedimente sunt prezentate în Figurile 3.5 (a - e) și 3.6 (a - n), respectiv 3.7 (a - c), 3.8. (a - e) și 3.9 (a,b).

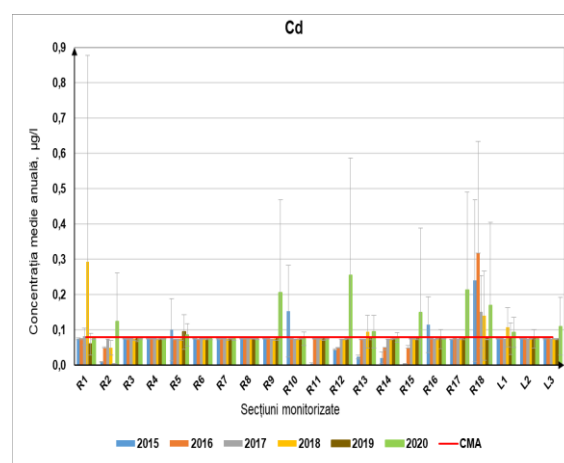
3.3.1. Monitorizarea poluanților anorganici prioritari în apele de suprafață

Pe baza rezultatelor monitorizării exprimate ca medii anuale a concentrațiilor de metale grele (As, Cd, Hg, Ni și Pb) măsurate în zona de studiu, în perioada 2015 - 2020 (Figura 3.5 a–e), se poate observa că distribuția valorilor este diferită în funcție de stațiile de prelevare, ceea ce se poate datora variațiilor parametrilor fizico-chimici din coloana de apă (pH, salinitate, potențial redox și concentrația liganzilor organici), variațiilor spațiale (adâncimea sau sursa de contaminare) și sezonului de prelevare.

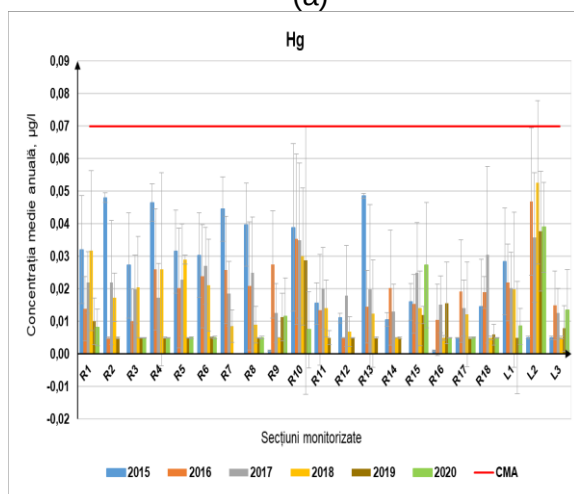
Nichelul și plumbul au avut cele mai mari valori ale concentrațiilor medii anuale, depășind concentrația maximă admisă (CMA) în majoritatea punctelor de prelevare.



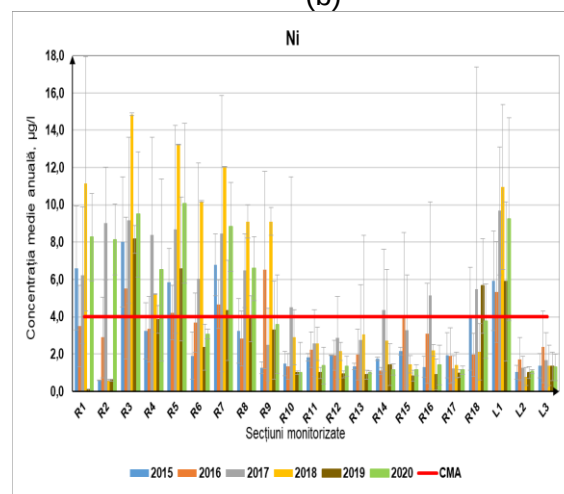
(a)



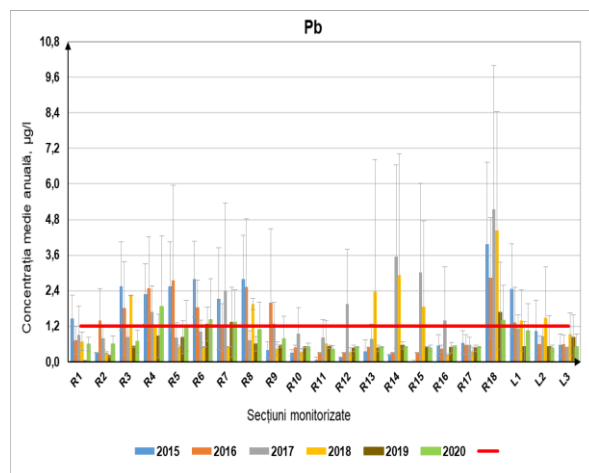
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.5. Rezultatele monitorizării în perioada 2015–2020 în punctele de prelevare a râurilor (R1-R18) și punctele de prelevare a lacurilor (L1-L3): (a) arsen; (b) cadmiu; (c) mercur; (d) nichel; (e) plumb.

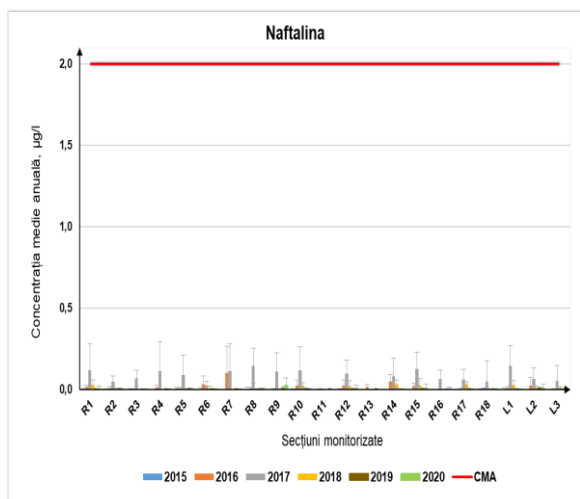
Principalele surse de poluare sunt companiile chimice și platformele industriale situate în apropiere. Dintre metalele analizate, Ni și Pb au înregistrat concentrații medii anuale semnificativ mai mari, care au depășit CMA în unele dintre punctele de prelevare. O posibilă cauză poate fi datorată apelor uzate menajere și industriale, reziduurilor provenite din deșeuri, precipitare, activitățile miniere (CN uraniu Crucea, respectiv SC Sinarom Mining Group SRL), ape provenite prin scurgeri din activități agricole, prin infiltrarea în sol.

În cazul metalelor grele se poate observa o poluare reziduală, cu efecte pe termen lung. Reziduurile acestor substanțe se acumulează în soluri, ape și produse vegetale și se regăsesc după decenii sau chiar mai mult. Pentru un râu, calitatea apei este rezultatul mai multor parametri independenți cu variații locale și temporale care sunt influențați și de debitul de apă.

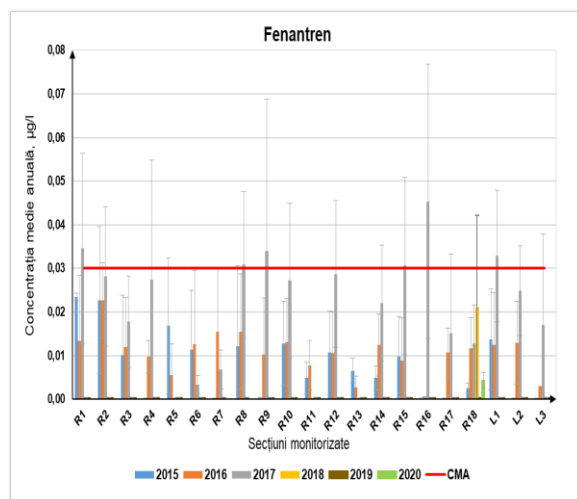
3.3.2. Monitorizarea poluanților organici prioritari în apele de suprafață

O mare varietate de poluanți organici prioritari sunt prezenți în apa râului, inclusiv hidrocarburi aromatice policiclice, pesticide organoclorurate și esteri ftalici.

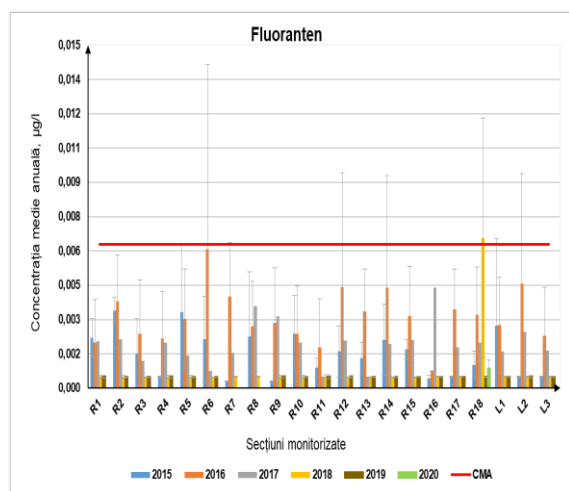
Sursa primară de micropoluanți organici din mediu o reprezintă evacuările industriale și menajere. În industrie se folosesc cantități mari (milioane de tone) de substanțe chimice sintetice pentru a produce produse, din care multe sunt utilizate în activitățile de zi cu zi.



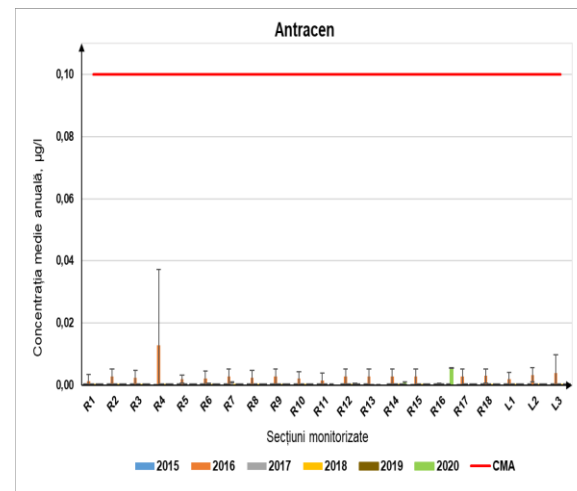
(a)



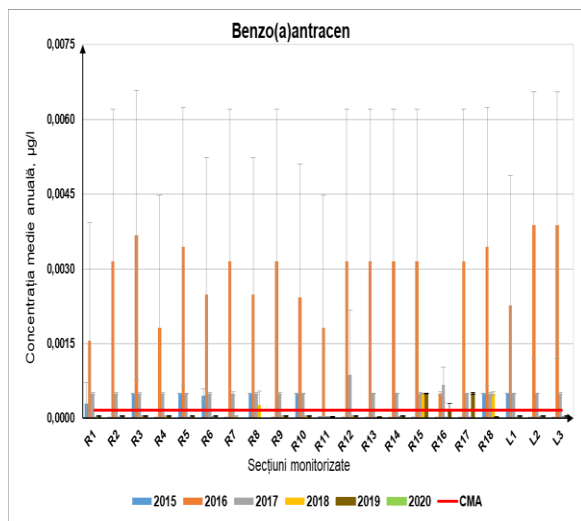
(b)



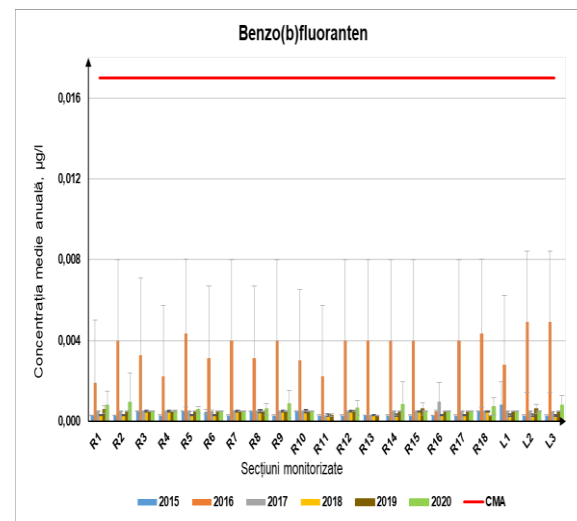
(c)



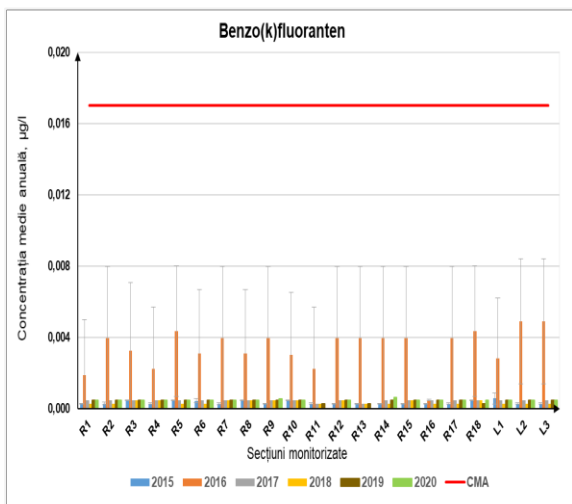
(d)



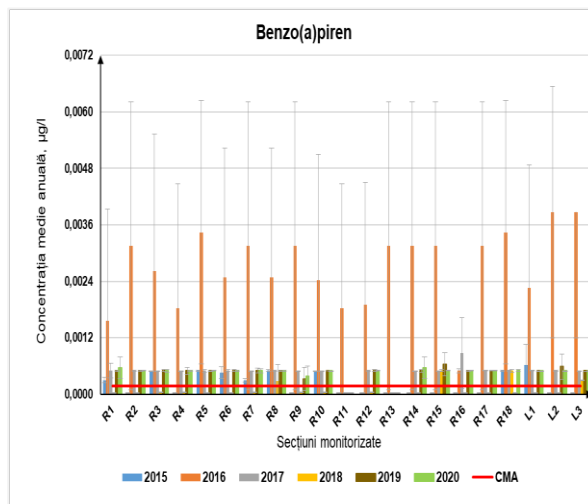
(e)



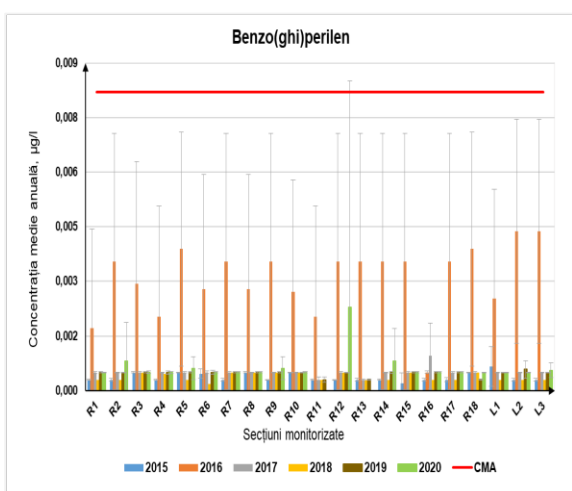
(f)



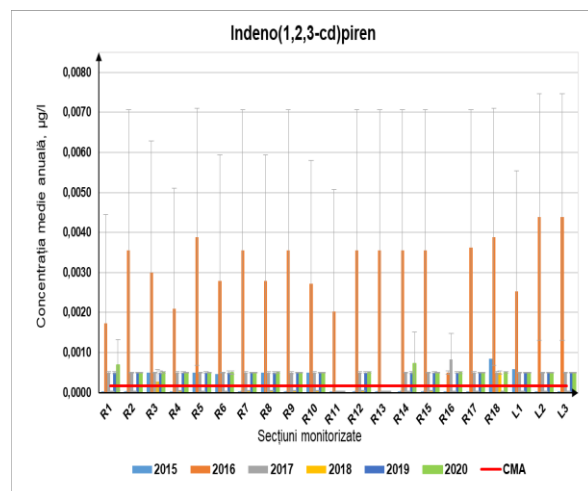
(g)



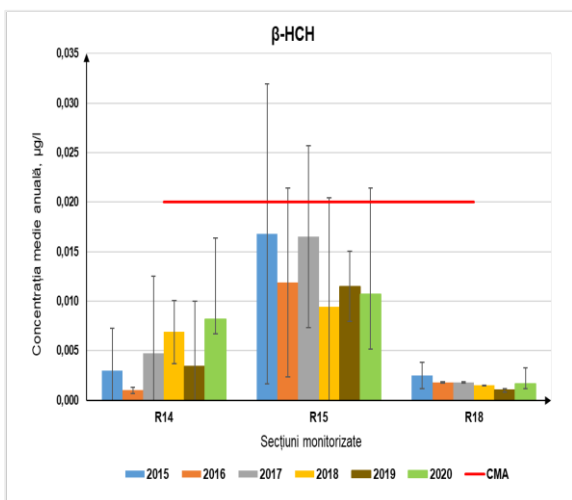
(h)



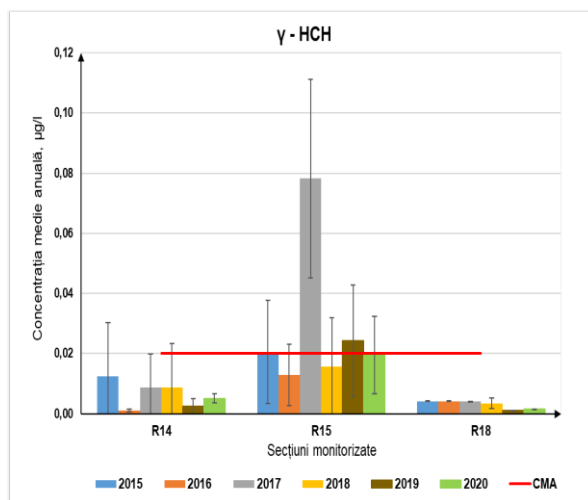
(i)



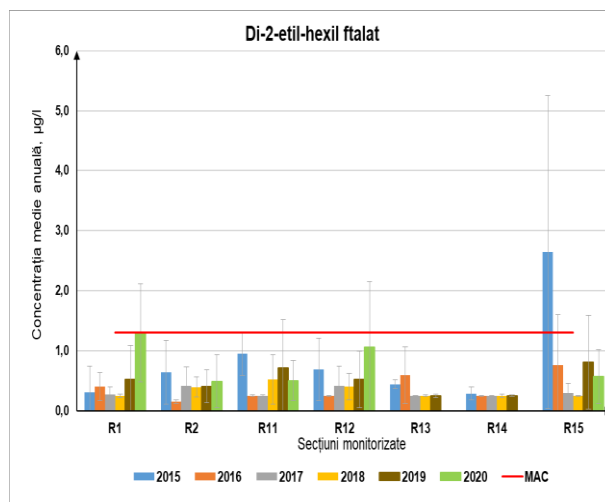
(j)



(l)



(m)



(n)

Figura 3.6. Rezultatele monitorizării în perioada 2015–2020 în punctele de prelevare a râurilor (R1-R18) și punctele de prelevare a lacurilor (L1-L3): (a) naftalina; (b) fenantren; (c) fluoranten; (d) antracen; (e) benzo(a)antracen; (f) benzo(b)fluoranten; (g) benzo(k)fluoranten; (h) benzo(a)piren; (i) benzo(ghi)perilen; (j) indeno(1,2,3-cd)piren; (k) α -hexaclorciclohexan; (l) β -hexaclorciclohexan; (m) γ -hexaclorciclohexan; (n) di-2-etil-hexil-ftalat.

Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) au fost identificate în toate secțiunile în perioada studiată.

Valorile concentrațiilor medii de HAP înregistrate în 2016 au fost cele mai ridicate față de ceilalți ani, fiind predominante în majoritatea probelor. HAP-urile se pot acumula în sedimente, pot fi adsorbite pe particulele în suspensie (Lopes și colab., 2012, Verhaert și colab., 2013; Park și colab., 2015), pot fi transportate pe distanțe lungi, iar în condiții hidrodinamice (scurgeri de pe versanți, inundații, precipitații) pot ajunge din nou în masa de apă.

Dintre poluanții prioritari din categoria pesticidelor organoclorurate au fost identificați izomerii hexaclorciclohexanului (α -HCH, β -HCH, γ -HCH). Concentrații relevante au fost obținute în trei dintre secțiunile monitorizate din bazinul râului Siret în perioada 2015 - 2020, și anume, R14, R15 și R18 (Figura 3.6 k-m).

Numărul corpurilor de apă cu stare de calitate bună a crescut în ultimul an față de 2015, respectiv, de la 80% în 2015 la 93% în 2021. Per total, calitatea apei s-a îmbunătățit în 2020 față de anii precedenți, cu excepția unor poluanți, cum ar fi cadmiu, nichel, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(a)piren, α -HCH și β HCH, di-2-etil-hexil-ftalat. Se poate observa că, în zona studiată, calitatea apei este relativ scăzută în punctele de prelevare care sunt situate în apropierea locațiilor în care se desfășoară activități agricole și industriale. Chiar și așa, tendința observată este de scădere a nivelului de poluare, astfel încât starea bună a apelor pentru toate corpurile de apă să fie atinsă până în 2027, așa cum se precizează în Master planul fluviului Dunărea.

3.3.3. Monitorizarea poluanților anorganici și organici prioritari în sedimente

Monitorizarea poluanților prioritari din sedimente s-a concentrat asupra poluanților anorganici (Cd, Hg, Pb) și organici (Σ HAP, α - HCH, β - HCH, γ - HCH și p,p' - DDT).

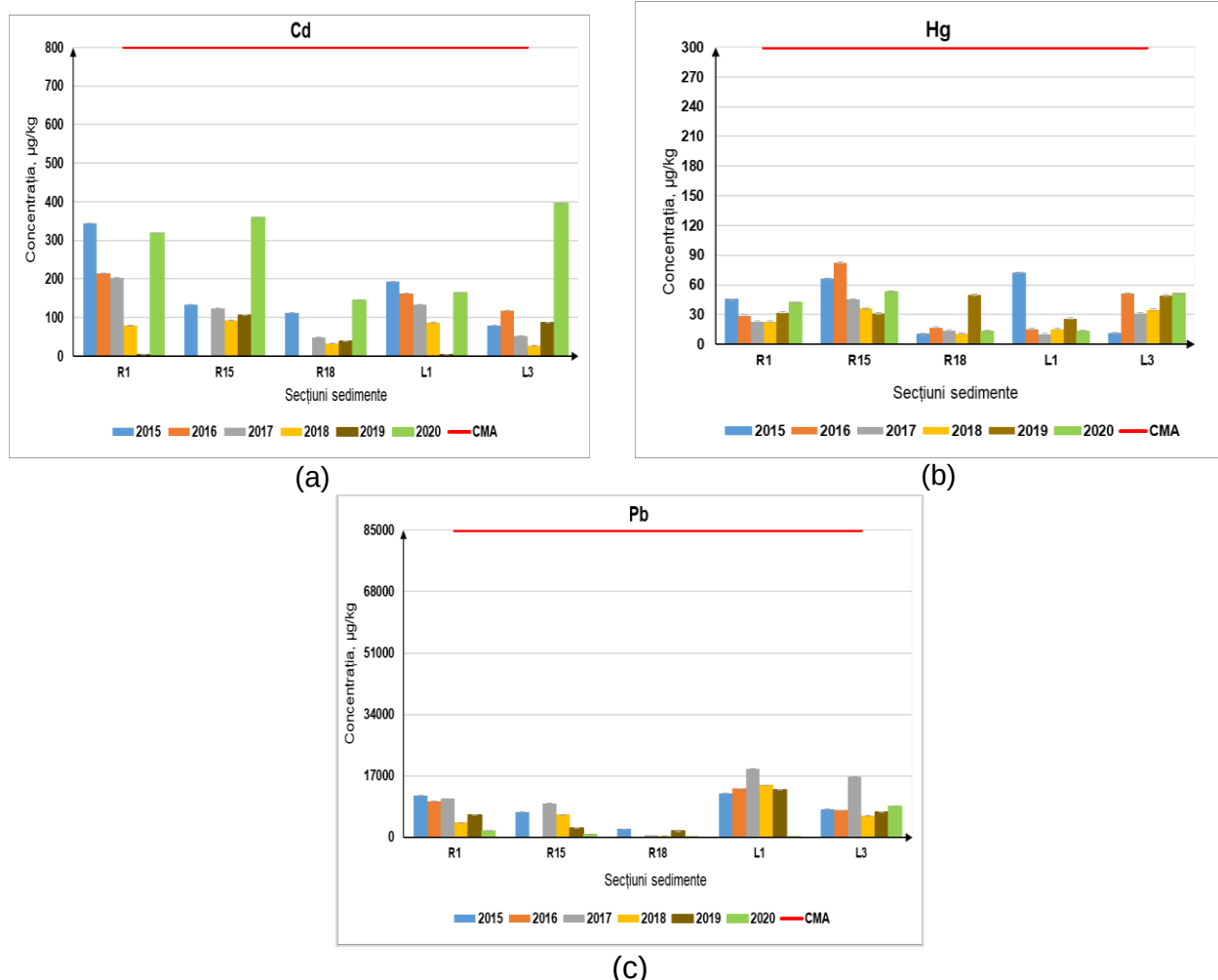


Figura 3.7. Rezultatele monitorizării în perioada 2015 - 2020 a sedimentelor în punctele de prelevare (râuri: R1, R15 și R18 și lacuri: L1 și L3): (a) Cd; (b) Hg; (c) Pb

Nici unul dintre metalele analizate, în perioada 2015 – 2020 nu a depășit valoarea maximă admisă.

În general, s-a constatat că valorile concentrațiilor de metale identificate în sedimentele din lacuri sunt mai ridicate comparativ cu cele din râuri. În lacurile de acumulare, barajul face curgerea apei să încetinească, particulele fine din apă se scufundă, iar metalele se acumulează în sedimente (Akindele și colab., 2020). Rezultatele monitorizării sedimentelor ne arată că nu există o sursă majoră de contaminare cu Cd, Hg și Pb.

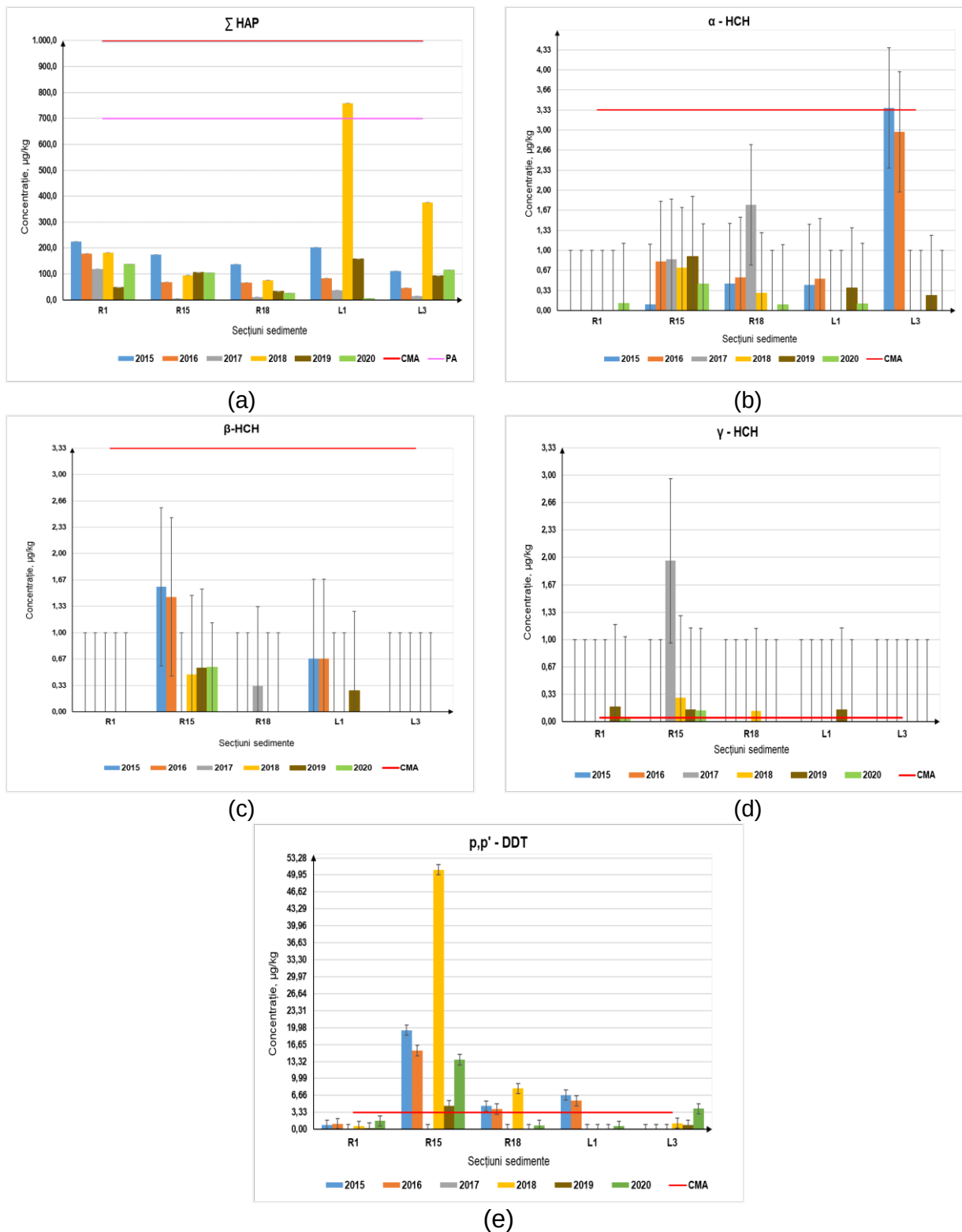


Figura 3.8. Rezultatele monitorizării sedimentelor în perioada 2015 - 2020 în punctele de prelevare (râuri: R1, R15 și R18 și lacuri: L1 și L3): (a) Σ HAP; (b) α - HCH; (c) β - HCH; (d); γ - HCH; și (e) p,p'-DDT.

HAP au fost identificate atât în sedimentele din lacuri, cât și în cele din râuri, în toată perioada studiată. Valorile au fost exprimate ca sumă de 10 HAP.

Se poate observa faptul că valorile concentrației totale de HAP în sedimentele monitorizate din bazinul hidrografic Siret urmăresc o traiectorie descrescătoare în perioada 2015 - 2017, atingând în anul 2018 o valoare maximă, după care descresc din nou din 2019 până în 2020. În cazul concentrației totale de HAP, în probele de apă tendința nu se păstrează. Începând cu 2015 și până în 2017 se observă că panta variației concentrației este crescătoare, în 2018, atingând valoarea minimă, iar apoi urmând aceeași pantă crescătoare până în 2020 (Figura 3.9 a și b).

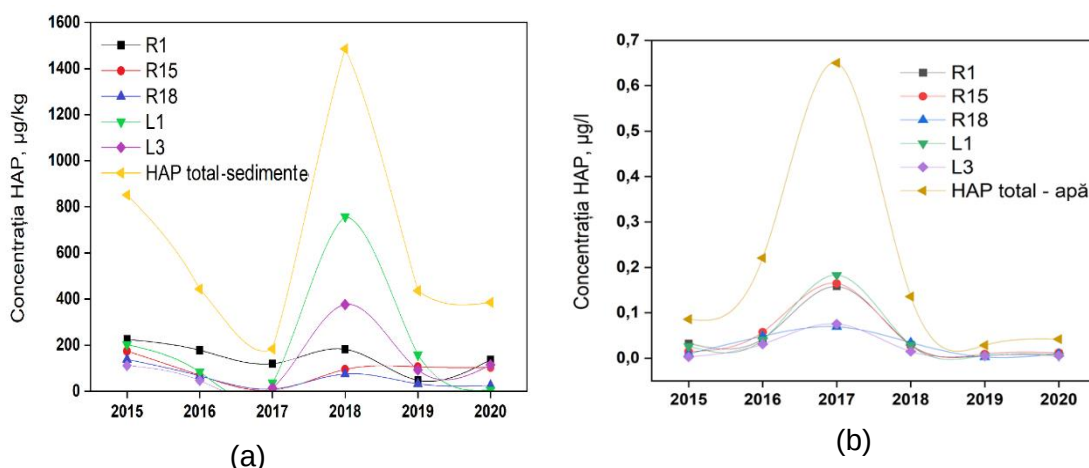


Figura 3.9. Variația concentrației totale de HAP în sedimente (a) și în apă (b) în secțiunile monitorizate din bazinul hidrografic Siret, în perioada 2015 – 2020.

Monitorizarea efectuată în ultimii șase ani a evidențiat o mare varietate de surse de poluare, iar concentrațiile maxime admise au fost depășite pentru majoritatea indicatorilor de calitate a apei în unele stații de prelevare. Principalele surse de poluare sunt stațiile de epurare a apelor uzate municipale sau industriale, activitățile agricole, minerit sau silvicultură. Pe baza rezultatelor, se poate observa că cele mai mari concentrații de poluanți prioritari au fost măsurate în anul 2016.

3.3.4. Evaluarea calității apei din bazinul râului Siret prin metoda indicelui aritmetic ponderat a calității apei (WAWQI)

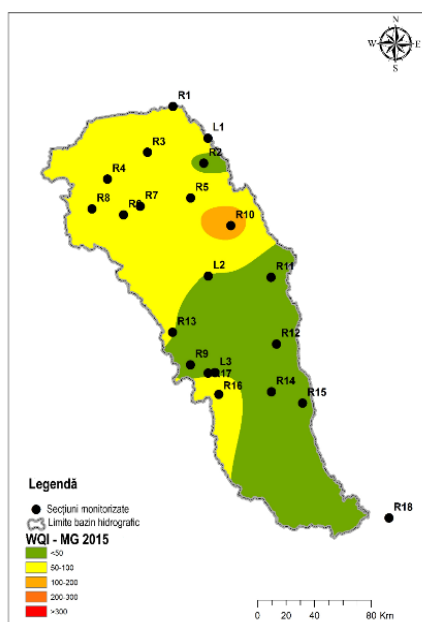
Rezultatele obținute prin determinarea WQI au fost ilustrate folosind ArcGIS 10.7 pentru a reprezenta clasele de calitate pentru fiecare punct de eșantionare ales (Figura 3.10). Clasificarea calității apei de suprafață în bazinul râului Siret ia în considerare categoria descrisă de Ramakrishnaiah și colab., 2009.

Rezultatele indică faptul că acest indice de calitate a apei este un instrument accesibil, care facilitează interpretarea datelor, și este recomandat pentru monitorizarea calității apelor de suprafață, fiind și un indicator al stării ecologice a ecosistemelor acvatice. Valorile ridicate ale WQI obținute pentru anumite puncte de prelevare sunt direct influențate de sursele de

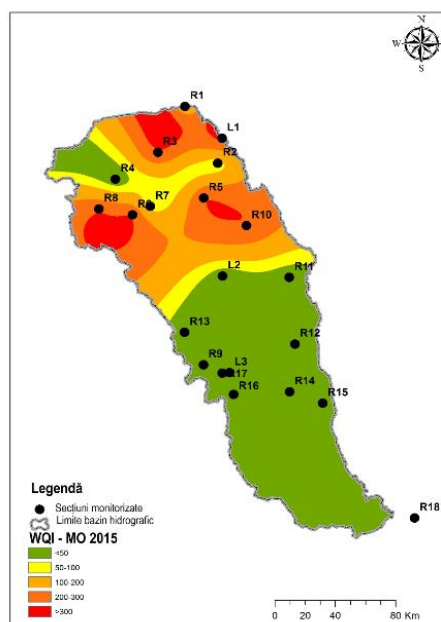
poluare antropică, cum ar fi deversările de ape uzate urbane și rurale, care sunt insuficient epurate sau neepurate (R3, R5) și activitățile agricole (de exemplu, fermele de animale la R9).

În partea de nord a zonei studiate, în secțiunile R4, R6, R7, R8, o influență negativă majoră asupra calității apelor de suprafață este dată de activitățile miniere, asociate emisiilor de metale grele.

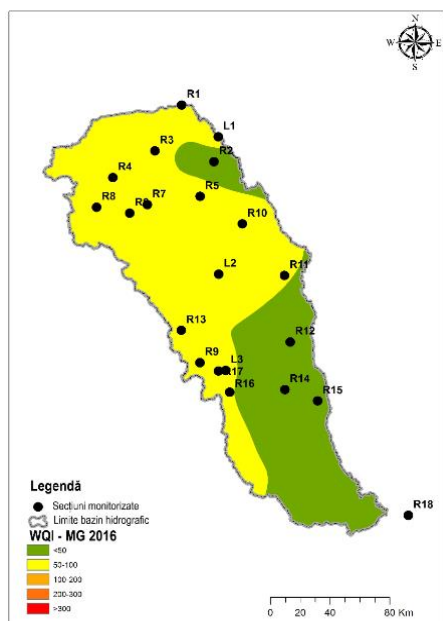
În cele mai multe cazuri, valorile concentrației poluanților sunt mai mari în aval, din cauza factorilor de stres semnificativi de mediu din platformele industriale sau companiile chimice. În acest caz, s-a constatat că zonele cele mai afectate sunt secțiunile situate în aval de platformele industriale, cum ar fi de exemplu secțiunile: R14 (râu Trotuș – Vrânceni) și R15 (râu Trotuș – Adjud), situate în aval de platforma industrială chimică Borzești – Onești. Chimcomplex Borzești este unul dintre cei mai mari producători de reactivi chimici și pesticide din România.



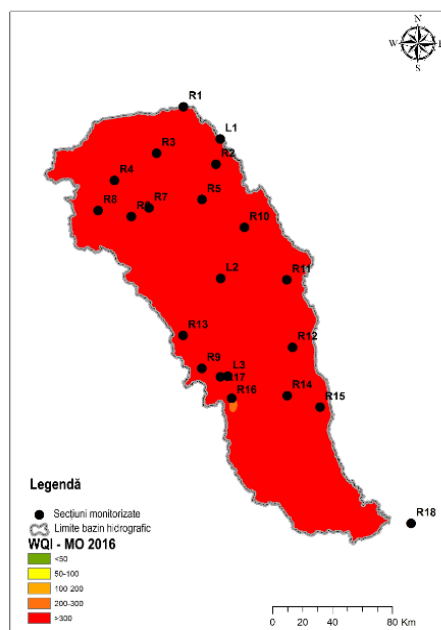
(a)



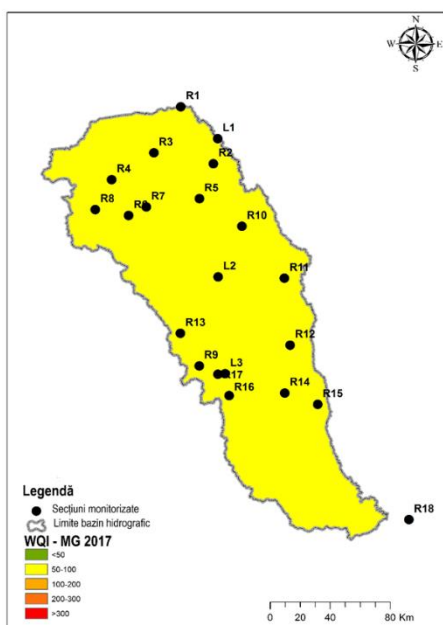
(b)



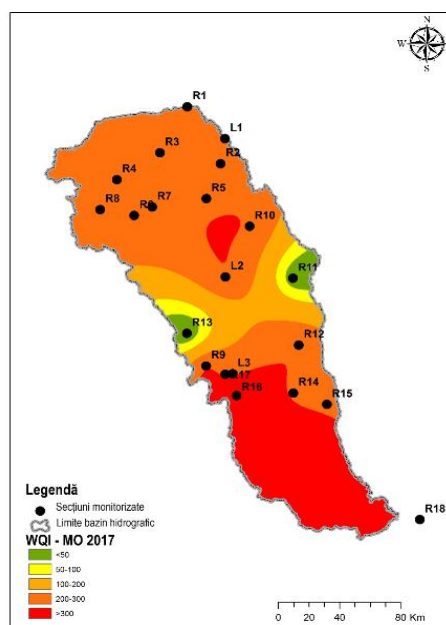
(c)



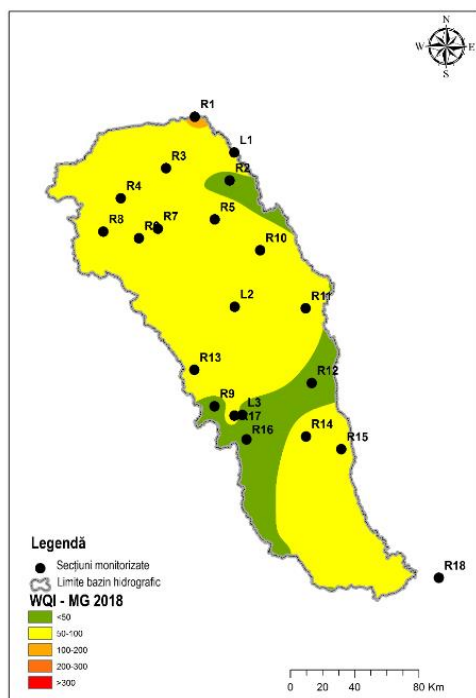
(d)



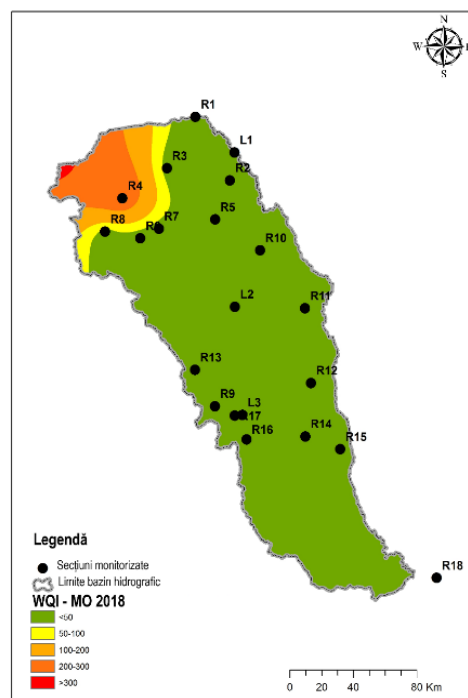
(e)



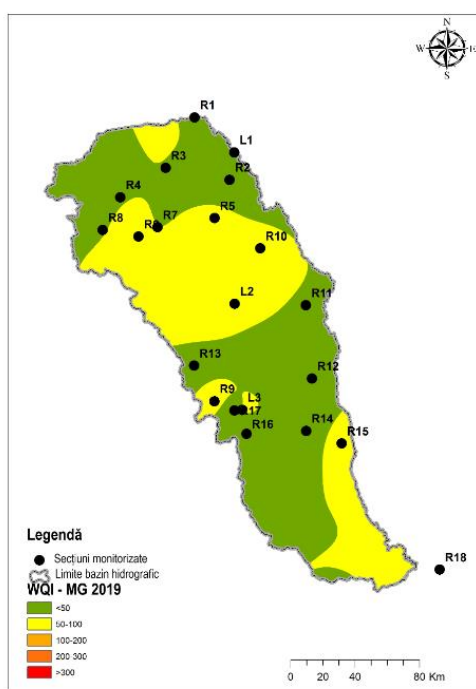
(f)



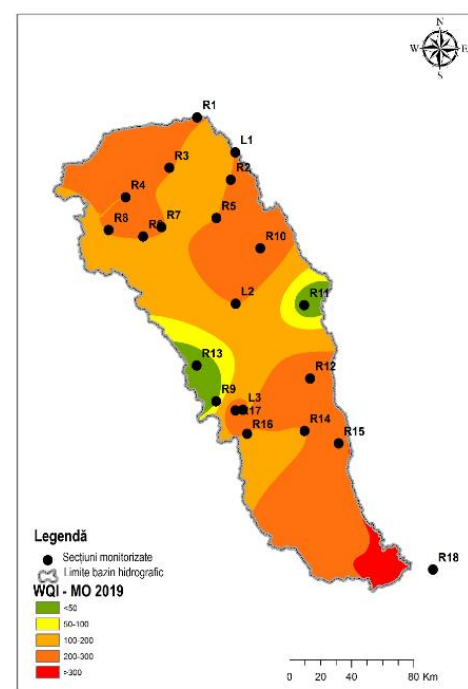
(g)



(h)



(i)



(j)

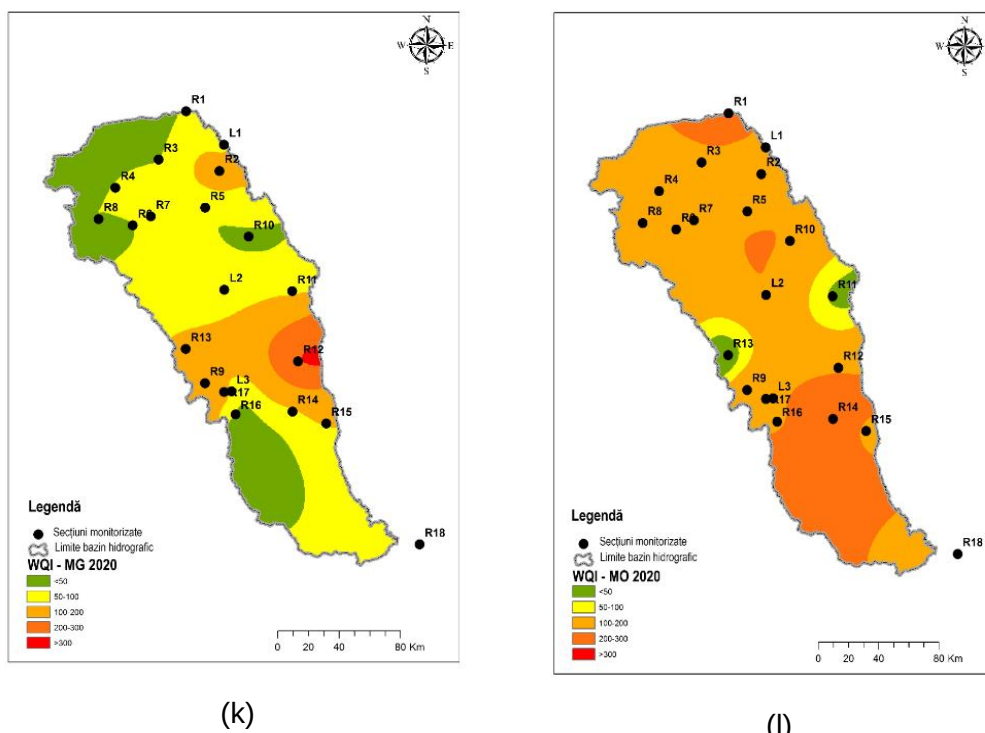


Figura 3.10. Distribuția spațială pentru WQI calculată pentru poluanții prioritari organici și anorganici în perioada 2015–2020 pentru bazinul râului Siret: (a) WQI - MG 2015, (b) WQI - MO 2015; (c) WQI - MG 2016; (d) WQI - MO 2016; (e) WQI - MG 2017; (f) WQI - MO 2017; (g) WQI - MG 2018; (h) WQI - MO 2018; (i) WQI - MG 2019; (j) WQI - MO 2019; (k) WQI - MG 2020; (l) WQI - MO 2020 (Zaiț și colab., 2022).

Evaluarea calității apei, în zona studiată, prin WQI a condus la următoarele rezultate: calitatea apei este relativ scăzută, mai ales în punctele de prelevare situate în apropierea zonelor în care se desfășoară activități agricole și industriale și este influențată în mare măsură de calitatea principalilor afluenți (ex. râurile Suceava, Moldova, Bistrița și Trotuș), dar și de calitatea efluenților stațiilor de epurare a apelor uzate. În general, calitatea apei a scăzut de-a lungul râului Siret de la intrarea acestuia în țară, în partea de nord (R1 – Siret - granița cu Ucraina) până la confluența cu fluviul Dunărea (R18 – Siret - Șendreni). Chiar și așa, s-a observat că nivelul de poluare a scăzut de la an la an și se așteaptă să urmeze această tendință în anii următori.

Constatările din acest capitolul au arătat că, în mare parte, calitatea apei este nepotrivită pentru aprovizionarea cu apă potabilă, fiind influențată de calitatea afluenților săi principali, precum și de efluentul stațiilor de epurare a apelor uzate.

CAPITOLUL 4. EVALUAREA IMPACTULUI ȘI RISCURILOR GENERATE DE POLUANȚII PRIORITARI ASUPRA APELOR DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTELOR DIN BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET

În cadrul acestui capitol sunt prezentate rezultatele obținute pentru evaluarea efectelor poluanților prioritari asupra ecosistemelor acvatice din bazinul râului Siret prin intermediul evaluărilor de toxicitate, impact și risc.

Acest studiu se concentrează pe următoarele obiective:

- (1) Cuantificarea impactului și riscului de mediu cu ajutorul matricei de evaluare rapidă a impactului asupra mediului (MERI);
- (2) Evaluarea integrată a impactului și a riscului bazată pe ecotoxicitatea și factorul de expunere al fiecărui poluant prioritar considerat în evaluarea noastră;
- (3) Evaluarea ecotoxicității și evaluarea pericolelor pentru sănătate.

4.1. Evaluarea impactului și riscului de mediu prin aplicarea metodei MERI în bazinul râului Siret

Strategia de evaluare a impactului asupra mediului a fost adaptată și aplicată pentru componentele de mediu **apă de suprafață** și **sedimente**.

4.1.1. Aplicarea metodei MERI pentru apă în bazinul râului Siret

Componenta de mediu este **apa de suprafață** (râuri și lacuri), iar metoda MERI a fost aplicată în vederea evaluării impactului asupra mediului indus de poluanții prioritari: metale grele (MG) și micropoluanți organici (MO) în 21 de secțiuni de apă de suprafață (18 râuri și 3 lacuri) din bazinul hidrografic Siret în perioada 2015 – 2020.

Evaluarea impactului prin aplicarea metodei MERI a fost făcută pentru fiecare secțiune monitorizată, considerând poluanții prioritari organici și anorganici prevăzuți în HG 570/2016. Conform acestei metodologii s-au constatat doar impacturi negative. Scorurile de mediu pentru indicatorii de calitate evaluați (ESi) au variat de la 0 (lipsă schimbări/nu se aplică) la -108 (schimbări/impact negativ major).

Cele mai ridicate scoruri de mediu au fost înregistrate în perioada 2016 – 2017, observându-se o ușoară îmbunătățire în anul 2018, iar apoi, în anii următori (2019 și 2020) scorurile de mediu încadrându-se în aceeași categorie **(-C: schimbări /impact negativ moderat)** ca în anii 2016 – 2017.

Din Figura 4.2. se poate observa că valorile înregistrate pentru scorurile de mediu în partea de nord a bazinului hidrografic Siret au fost mai mari, atât în cazul metalelor grele, cât și în cazul micropoluanților organici.

Scorurile de mediu determinate în urma aplicării matricei MERI pentru metalele grele au fost mai ridicate, comparativ cu cele obținute pentru micropoluantii organici, în majoritatea secțiunilor monitorizate în perioada 2015 – 2020. În cele mai multe cazuri, s-a constatat că valoarea obținută pentru scorurile de mediu (ESi) în cazul indicatorilor de calitate: Ni, Pb și benzo(a)piren a fost maximă -108, ceea ce indică o poluare semnificativă.

Scoruri de mediu de -108 s-au înregistrat și pentru Cd în unele secțiuni, dar și pentru benzo(a)antracen și indeno(1,2,3 cd)piren. Acești poluanți sunt compuși cu un nivel ridicat de toxicitate, carcinogen/mutagen care au impact asupra ecosistemelor acvatice și prezintă riscuri pentru sănătatea umană (Teodosiu și colab., 2018).

Este binecunoscut faptul că impactul activităților antropice își pun amprenta poluării apelor de suprafață, ceea ce poate fi observat în secțiunile R3 - R8, R15, R18 și L1.

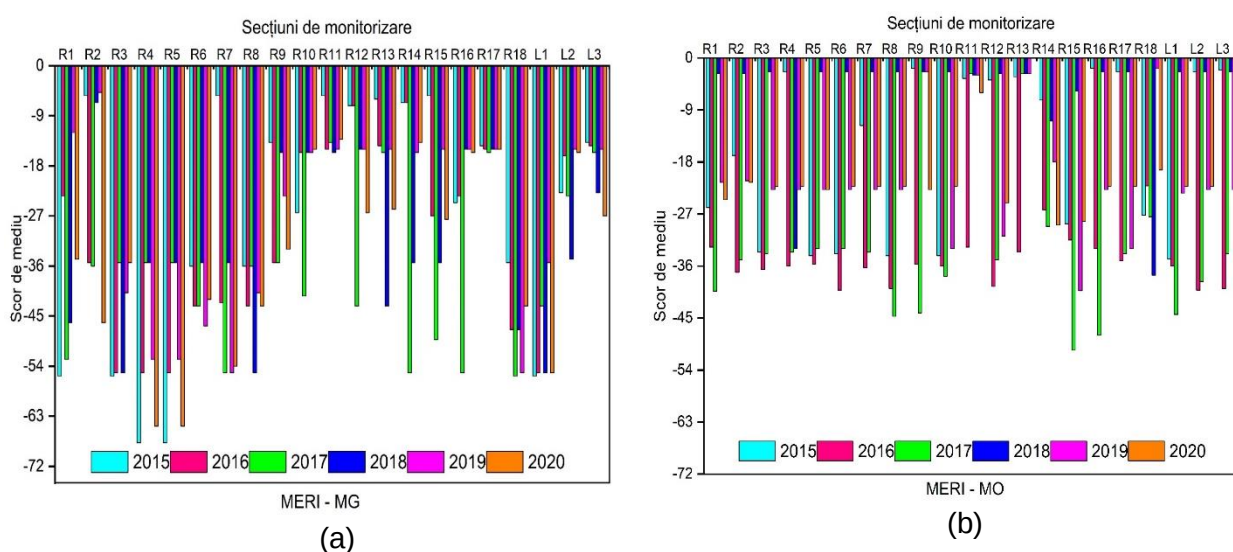


Figura 4.2. Scorurile de mediu pentru apă obținute prin aplicarea matricei MERI, în perioada 2015-2020 pentru: a) metale grele, b) micropoluantii organici

În consecință, sursele de poluare identificate pentru zona de studiu au o contribuție majoră în ceea ce privește poluarea cu metale grele și micropoluantii organici ceea ce se reflectă în scorurile de mediu obținute.

4.1.2. Aplicarea metodei MERI pentru sedimente în bazinul râului Siret

Metoda MERI a fost aplicată pentru evaluarea impactului asupra mediului indus de următorii poluanți prioritari: metale grele (Cd, Hg și Pb) și micropoluantii organici (Σ HAP: naftalina, fenantren, fluoranten, antracen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(ghi)perilen și indeno(1,2,3-cd)piren; α -HCH; β -HCH; γ -HCH și p,p'-DDT) în 5 de secțiuni (3 râuri și 2 lacuri) din bazinul hidrografic Siret în perioada 2015 – 2020. Cuantificarea impactului prin metoda MERI ia în considerare doar impactul negativ asupra mediului. Toate concentrațiile determinate pentru **Cd**, **Hg**, **Pb** și

Σ HAP au fost sub CMA (Ord.161/2006: Directiva 2008/105/2008), s-au înregistrat depășiri pentru γ -HCH și p,p'-DDT, în toate secțiunile, în perioada evaluată. Cele mai mari valori, în perioada 2015-2020 au fost în secțiunea de râu R15 râu Trotuș la Adjud, iar anul cu cel mai mic scor de impact în cazul sedimentelor este anul 2017 după cum se observă în Figura 4.3.

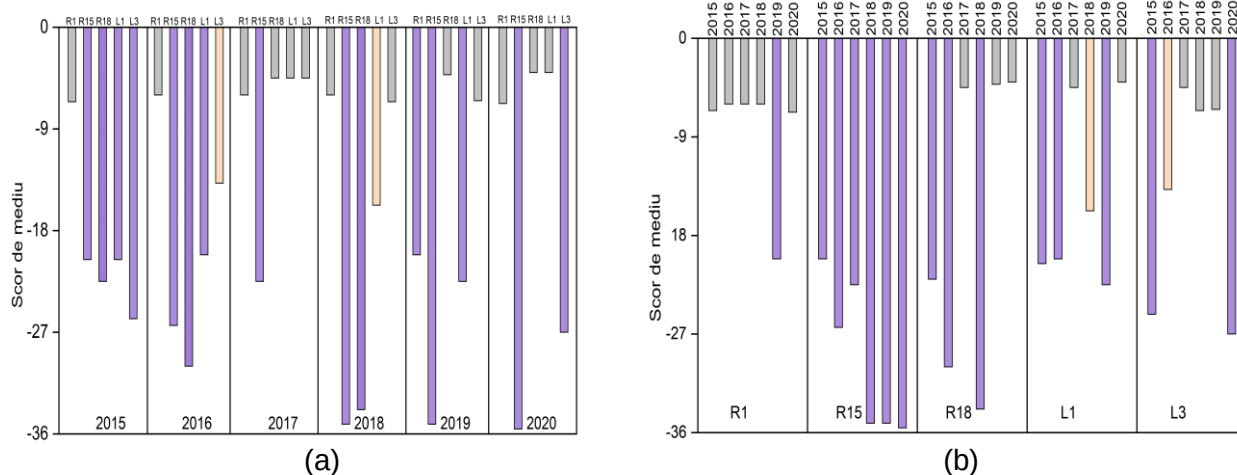
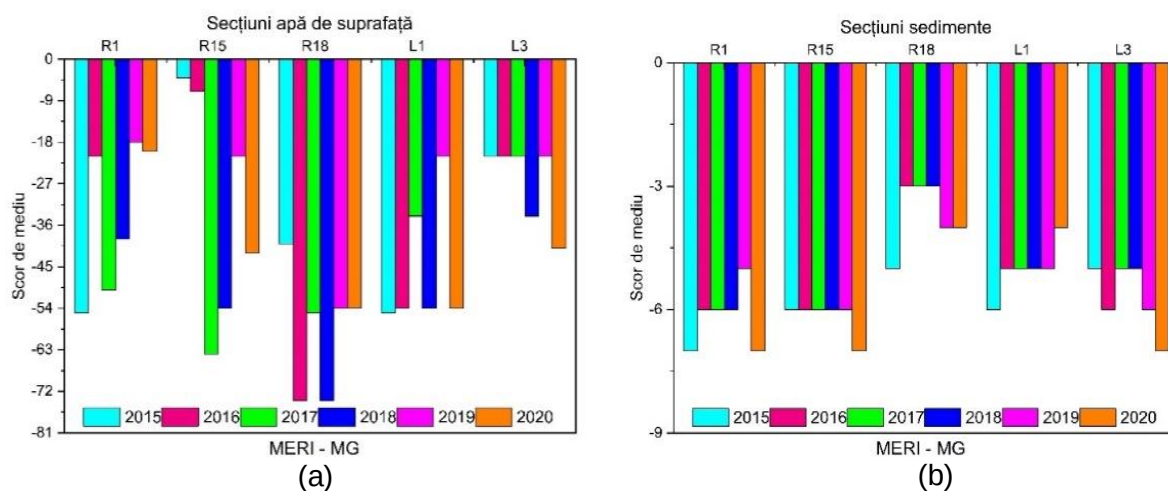


Figura 4.3. Impactul global al componentei de mediu **sediment**: (a) în perioada 2015-2020; (b) luând în considerare punctele de eșantionare

Cuantificarea impactului și riscurilor de mediu, pentru metale grele și micropoluanti organici s-a realizat comparativ pentru **apă** și **sedimente**. Astfel, matricea MERI a fost aplicată în cele 5 secțiuni monitorizate (R1, R15, R18, L1 și L3) pentru apă și sediment, luând în considerare metalele grele (MG) și micropoluanti organici (MO). Pentru componenta de mediu **apă**, s-au luat în calcul concentrațiile medii anuale doar pentru indicatorii de calitate analizați și în cazul sedimentelor, în fiecare secțiune în parte, pentru a face posibilă compararea rezultatelor.



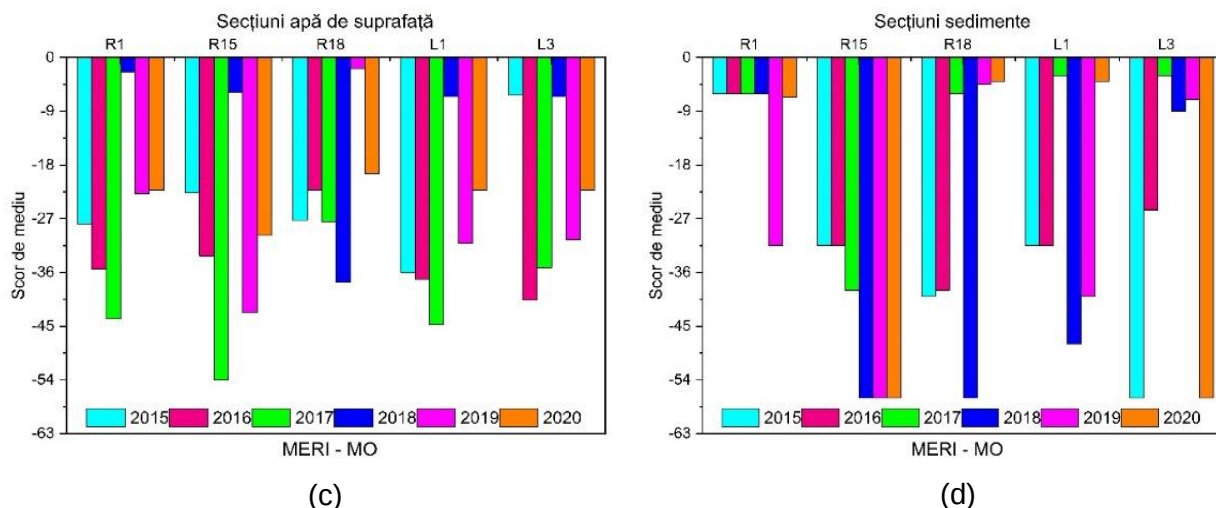


Figura 4.4. Scorurile de mediu obținute prin aplicarea matricei: (a) MERI – MG pentru apă; (b) MERI – MG pentru sedimente; (c) MERI – MO pentru apă; (d) MERI – MO pentru sedimente, în perioada 2015-2020.

Rezultatele evaluării impactului prin metoda MERI, în bazinul hidrografic Siret au relevat că impactul negativ este indus de activitățile antropice din zonă. S-a constatat că impactul produs de metalele grele în apă este semnificativ mai pronunțat, în comparație cu cel indus de micropoluhanții organici, iar nivelul de poluare a apelor de suprafață este mai ridicat, comparativ cu sedimentele, în perioada studiată (Figura 4.5).

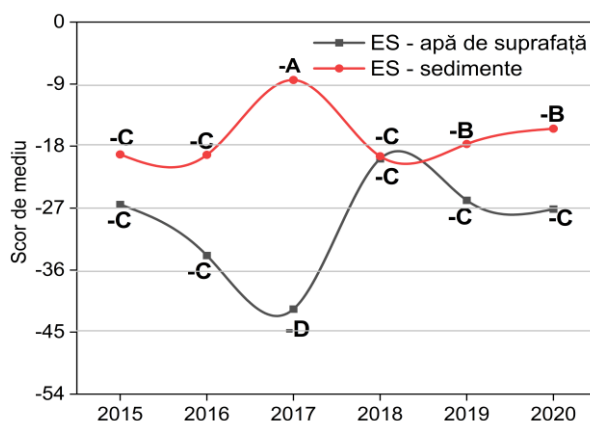


Figura 4.5. Reprezentarea grafică a rezultatelor evaluării impactului de mediu conform matricei MERI, pentru apă și sedimente, în perioada 2015 – 2020.

4.2. Evaluarea impactului și riscului de mediu prin aplicarea metodei integrate SAB în bazinul râului Siret

4.2.1. Aplicarea metodei SAB pentru apă în bazinul râului Siret

Metoda integrată pentru evaluarea impacturilor și riscurilor de mediu a fost aplicată în bazinul râului Siret folosind aceeași bază de date (indicatori de calitate monitorizați și concentrații determinate) ca și în cazul aplicării metodei MERI. În acest studiu, pentru evaluarea impactului și riscurilor de mediu, s-a dezvoltat o nouă formulă în care a fost integrat factorul de ecotoxicitate, Feco, calculat folosind modelul USEtox 2.01. Abordarea

integrată a considerat cuantificarea riscurilor ca o corelație directă cu nivelul de impact asupra calității mediului, în acest caz, calitatea apei de suprafață, probabilitatea de apariție a acesteia și factorul de expunere pentru fiecare poluant prioritar, luat în considerare în această evaluare. Astfel, rezultatele reflectă impactul asupra calității apei de suprafață pe baza concentrațiilor măsurate pentru întreaga perioadă, în raport cu pragul de alertă stabilit de standardele de mediu.

Se poate observa (Tabelul 4.3 și Figura 4.6) că în anul 2016, cu excepția secțiunii R16, scorul de mediu indică risc major. Secțiunea R1, situată la granița cu Ucraina prezintă risc semnificativ, în toți anii, în timp ce tronsonul râu 18 (R18), situat în partea de sud-est a bazinului hidrografic, la intrarea în fluviul Dunărea, este mai puțin poluat, dar totuși expus la riscuri mari.

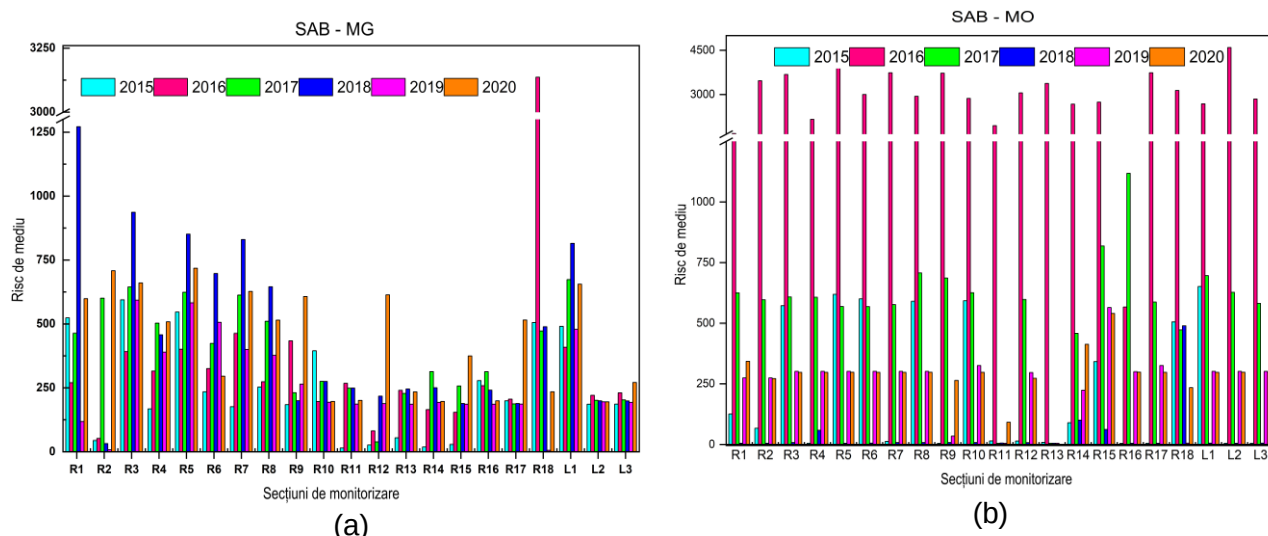


Figura 4.6. Riscuri de mediu obținute pentru apă prin aplicarea metodei SAB, în perioada 2015-2020 pentru: a) metale grele, b) micropoluanti organici

Impactul și riscul sunt cauzate în principal de prezența metalelor grele în ecosistemele acvatice în comparație cu poluanții organici prioritari monitorizați (Figura 4.6). În cazul metalelor grele s-au înregistrat impacturi și riscuri majore sau catastrofale, în timp ce în cazul poluanților organici există un nivel constant de poluare, la impacturi și riscuri semnificative sau majore. În cele mai multe cazuri, Cd, Ni, Hg, benzo(a)antracen și benzo(a)piren sunt principalii contributivi la impacturi și riscuri majore și catastrofale de mediu la scara bazinului hidrografic.

Trebuie menționat că, în ultimii 3 ani monitorizați (2018, 2019, 2020), tendința de impacturilor de mediu este descendentă atât pentru poluanții anorganici, cât și pentru cei organici. Cea mai periculoasă situație s-a înregistrat în 2016, când s-a raportat cel mai mare volum de precipitații și inundații, iar transportul și migrarea poluanților au avut loc.

4.2.2. Aplicarea metodei SAB pentru sedimente în bazinul râului Siret

Aplicarea metodei integrate de evaluare a impactului pentru sedimente considerând aceleași secțiuni și aceiași indicatori de calitate monitorizați ca în metoda MERI prezentată anterior în subcapitolul 4.1.2. Pentru anii 2015, 2019 și 2020, evaluarea rezultatelor aplicării metodei SAB a arătat un impact de mediu semnificativ și un risc asociat semnificativ probabil. În anul 2017, scorurile de mediu au fost cele mai scăzute atât pentru impact, cât și pentru risc, lucru constatat și în cazul aplicării matricei MERI. Anii 2016 și 2018 au arătat un impact de mediu major, riscul de mediu fiind semnificativ. Acest fapt poate fi explicat datorită inundațiilor din acești doi ani (2016 și 2018), care au avut o contribuție semnificativă în ceea ce privește poluarea bazinelor hidrografice, în special pentru Siret și se reflectă la nivelul sedimentelor care acumulează metale grele și micropoluanti organici (Figura 4.7).

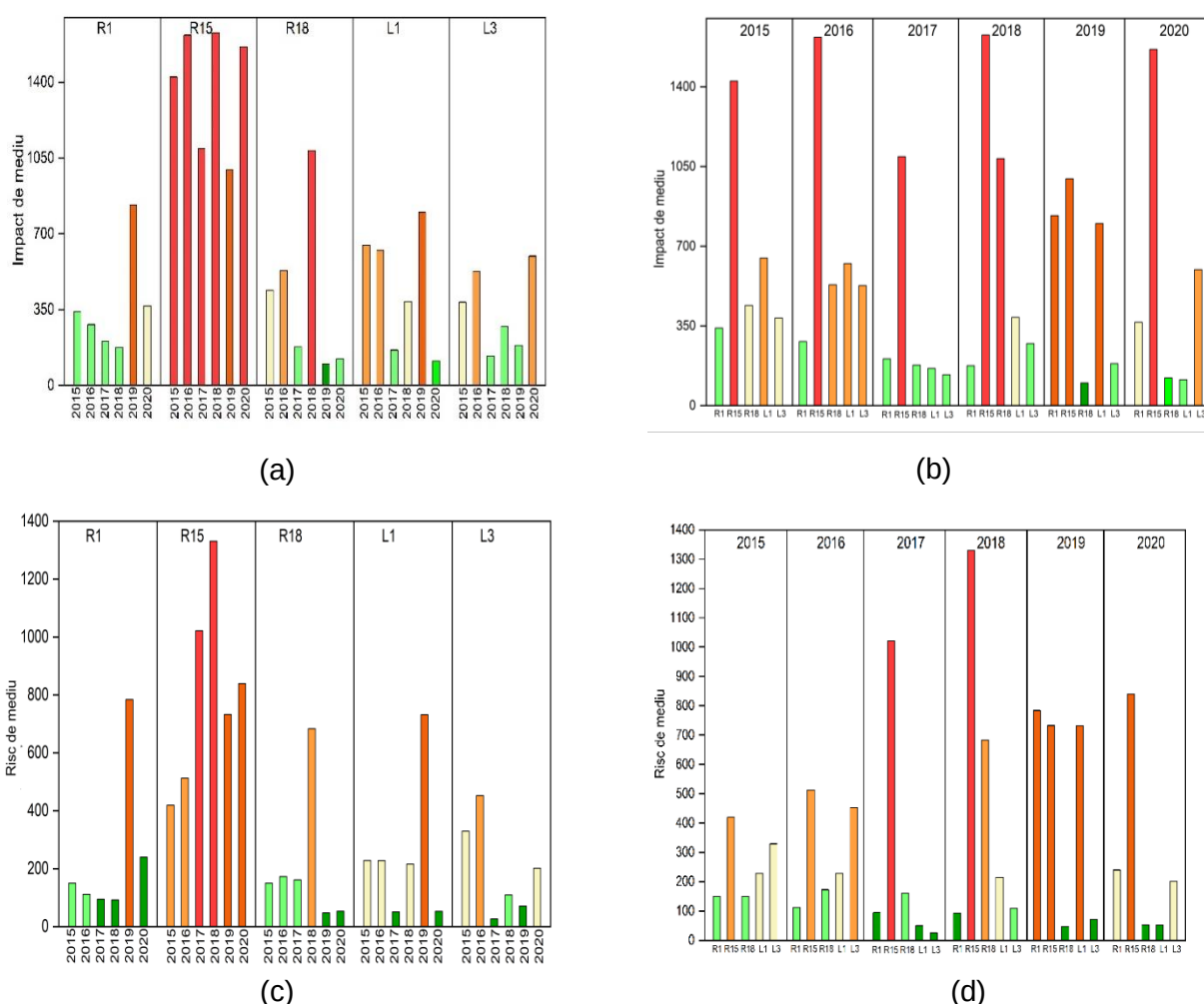


Figura 4.7. Impactul și riscul global al componentei de mediu **sediment**: (a) și (c) în funcție de punctele de eșantionare; (b) și (d) în perioada 2015-2020;

Metoda integrată SAB a fost aplicată, ca în cazul MERI, pentru **apă** și **sedimente**, respectiv pentru metale grele (SAB-MG) și micropoluanti organici (SAB-MO), cum se poate

vedea în Figurile 4.8 și 4.9. Rezultatele detaliate atât pentru apă, cât și pentru sedimente sunt prezentate în Anexa 3.

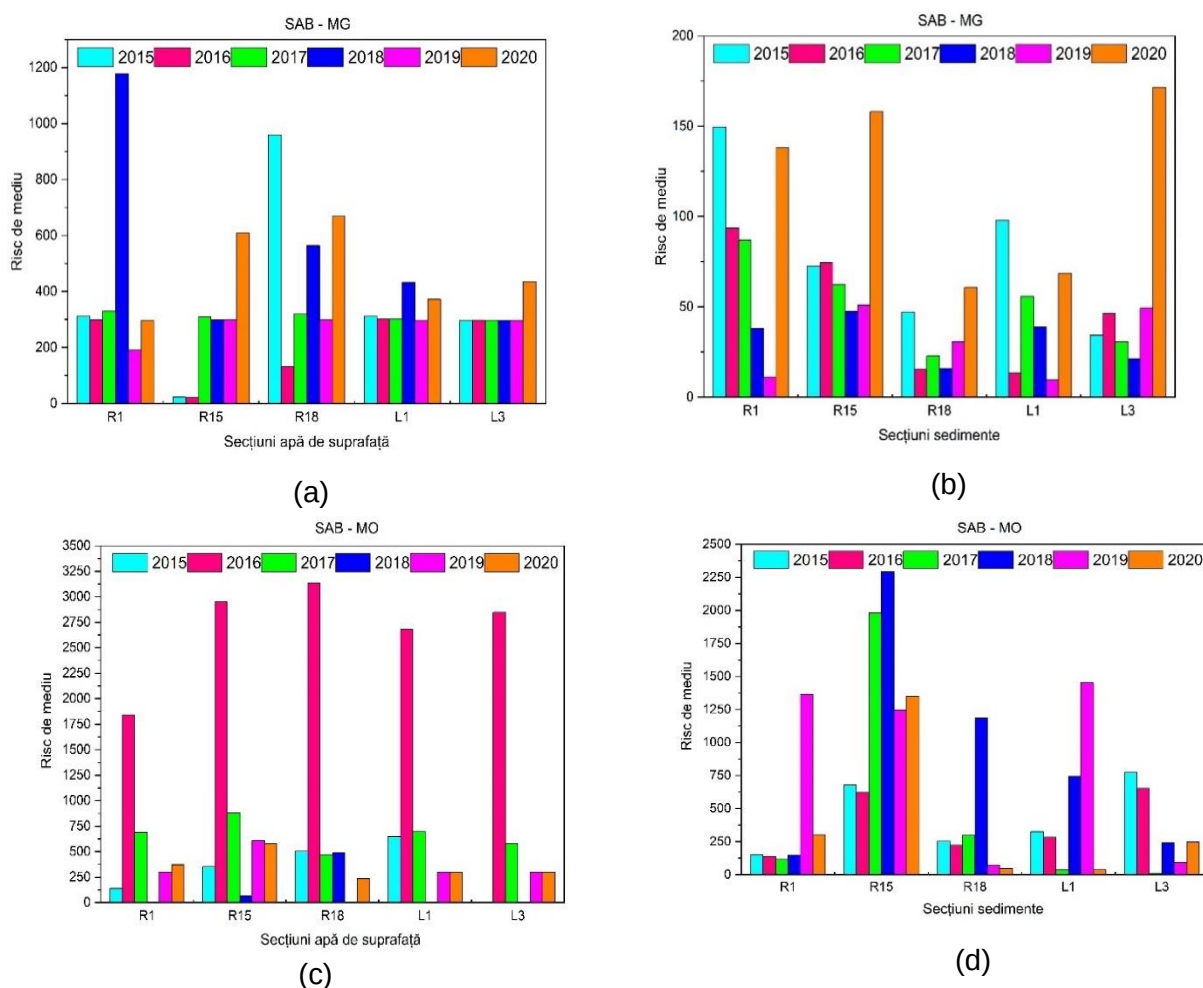


Figura 4.8. Riscuri de mediu obținute prin aplicarea metodei: (a) SAB-MG pentru apă; (b) SAB-MG pentru sedimente; (c) SAB-MO pentru apă și (d) SAB-MO pentru sedimente, în perioada 2015-2020.

În cazul metalelor grele din **apă** s-au înregistrat impacturi și riscuri semnificative, în timp ce în **sedimente** riscurile au fost nesemnificative. Pentru poluanții organici există un nivel constant de poluare, atât în apă, cât și în sedimente, variind de la impact semnificativ, la major sau catastrofal. Principalii contribuitori la impacturi și riscuri majore au fost pentru apă: Cd, Hg, benzo(a)antracen și benzo(a)piren, în timp ce pentru sedimente, o contribuție semnificativă au adus-o α -HCH; γ -HCH și p,p'-DDT.

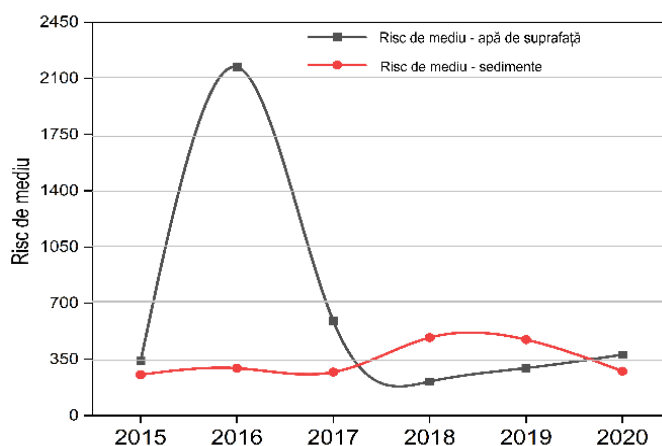


Figura 4.9. Reprezentarea grafică a rezultatelor evaluării riscului de mediu conform metodei integrate SAB, pentru apă și sedimente, în perioada 2015 – 2020.

4.3. Ecotoxicitatea și rezultatele evaluării riscului pentru sănătatea umană

Evaluarea pericolelor ecologice și pentru sănătate a folosit ca bază de date concentrațiile măsurate a 5 poluanți prioritari anorganici și 14 organici din bazinul râului Siret, din 18 secțiuni de râu monitorizate în perioada 2015–2020. Metodologia USEtox (www.usetox.org) a fost dezvoltată și aplicată pentru a evalua pericolele ecologice și pentru sănătate și impactul și riscurile asupra mediului în bazinul hidrografic (Zait și colab., 2022b). Conform disponibilității bazei de date USEtox, au fost caracterizate 10 substanțe chimice pentru evaluarea pericolelor pentru sănătatea umană, și anume As, Cd, Hg, Ni, Pb, naftalină, antracen, fluoranten, γ -HCH și DEHP, iar pentru evaluarea ecotoxicității încă 5 poluanți prioritari au fost luați în considerare (fenantren, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, α -HCH și β -HCH).

4.3.1. Scorul impactului asupra sănătății umane

Poluanții luați în considerare în acest studiu sunt persistenți, toxici și pot provoca diferite pericole acute și cronice pentru sănătate, chiar și la concentrații foarte scăzute. Sunt clasificați drept compuși toxici și cancerigeni și produc efecte adverse asupra sănătății. Contaminarea sistemelor acvatice cu acești poluanți reprezintă o problemă importantă de mediu, de îngrijorare privind sănătatea și, prin urmare, este crucial să se evalueze impactul acestora asupra sănătății umane și asupra mediului.

În acest studiu au fost explorate riscurile de sănătate cancerigene și necancerigene cauzate de ingestia orală pentru apa de băut deoarece apa din bazinul hidrografic servește ca alimentare cu apă. Cei mai mari factori de efect de toxicitate umană au fost generați pentru As, Cd și Pb, ceea ce a condus la scoruri de impact ridicate.

Rezultatele au fost structurate în două părți, luând în considerare efectele cancerigene și necancerigene pentru poluanții anorganici și respectiv organici. Scorurile impactului cancerigen calculate pentru efectele asupra sănătății umane cauzate de metalele grele sunt prezentate în Figura 4.10.

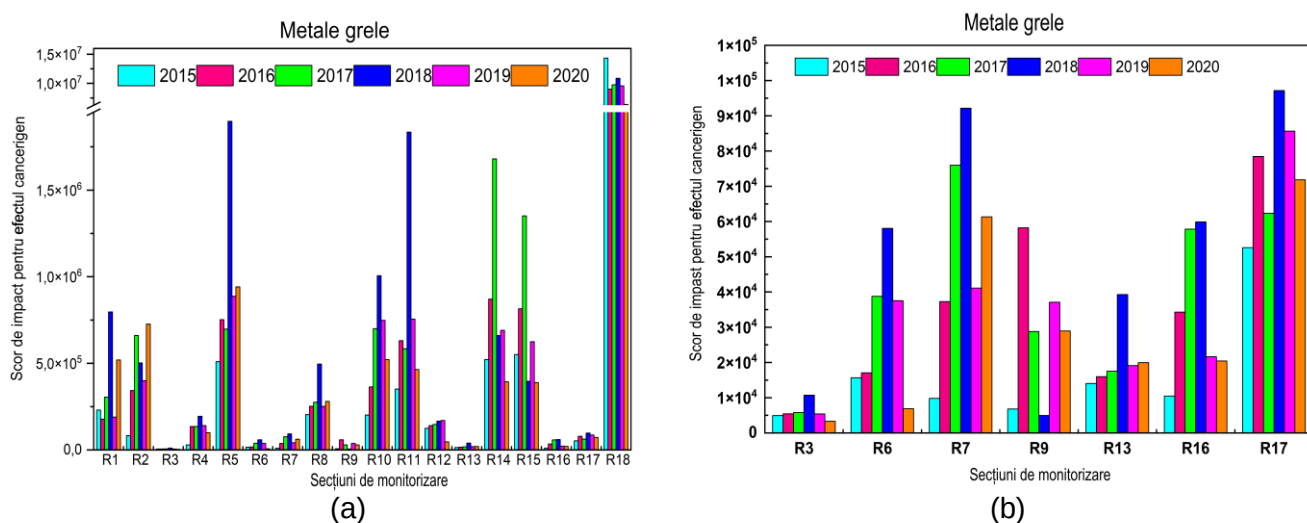


Figura 4.10. Scorul de impact cancerigen pentru metale grele: a) Secțiuni R1-R18 pe scara originală, b) Secțiuni selectate - vedere mai profundă (R3, R6, R7, R9, R13, R16, R17).

Se poate observa că în secțiunea R18, scorul de impact pentru efectele cancerigene datorate prezenței metalelor grele pentru întreaga perioadă de studiu prezintă cele mai mari valori, urmat de R11, R5, R14, și R15. Aceste valori pot fi explicate nu numai prin concentrațiile mai mari de poluanți, ci și prin debitele medii ale râurilor care pot fi corelate cu sursele de poluare (activități industriale). Scorurile de impact pentru efectul cancerigen au variat de la $3,29 \times 10^3$ la $1,43 \times 10^7$. Valorile obținute au demonstrat un risc cancerigen semnificativ pentru sănătate, în special în tronsonul râului R18. Cele mai mari scoruri de impact au fost obținute în 2015 în R18. Impactul a crescut în perioada 2015–2017, urmat de o scădere până în 2020. Aceeași tendință se observă și în Figura 4.11. Trebuie menționat că scorurile de impact au fost de 100 ori mai mici în cazul efectelor necancerigene.

În Figura 4.11, unde sunt prezentate efectele micropoluanților organici, cel mai mare scor de impact a fost înregistrat în R15, urmat de R11, R14 și R18. Valorile obținute au variat de la $2,77 \times 10^{-5}$ la $4,47 \times 10^1$, iar valorile au fost foarte mici (de 10.000 de ori mai mici) în comparație cu valorile obținute pentru metalele grele.

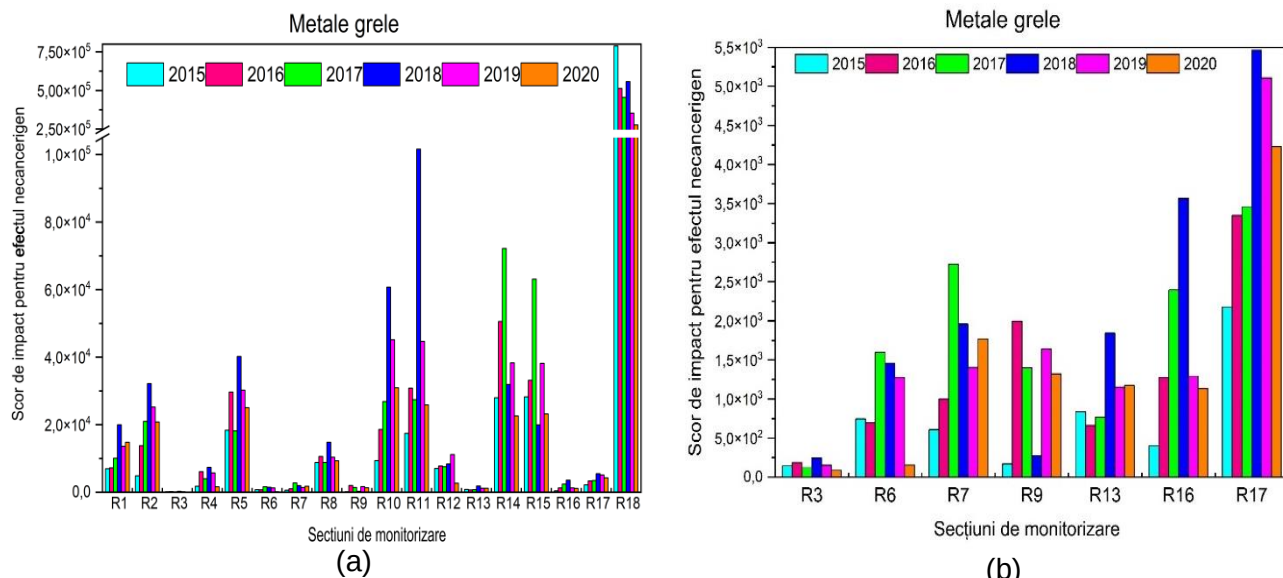


Figura 4.11. Scorul de impact necancerigen pentru metale grele (2015-2020): a) Secțiuni R1-R18 pe scara originală, b) Secțiuni selectate - vedere mai profundă (R3, R6, R7, R9, R13, R16, R17).

Se poate observa că scorurile de impact au scăzut în 2020, în afară de cele înregistrate pentru secțiunea de râu R1. Este necesar să înțelegem care dintre poluanți determină cel mai mare scor de impact și, prin urmare, a fost efectuată o analiză profundă. Trei metale grele (As, Ni și Pb) sunt responsabile pentru aceste scoruri de impact ridicate, iar procentele pentru fiecare poluant sunt prezentate în Tabelul 4.9.

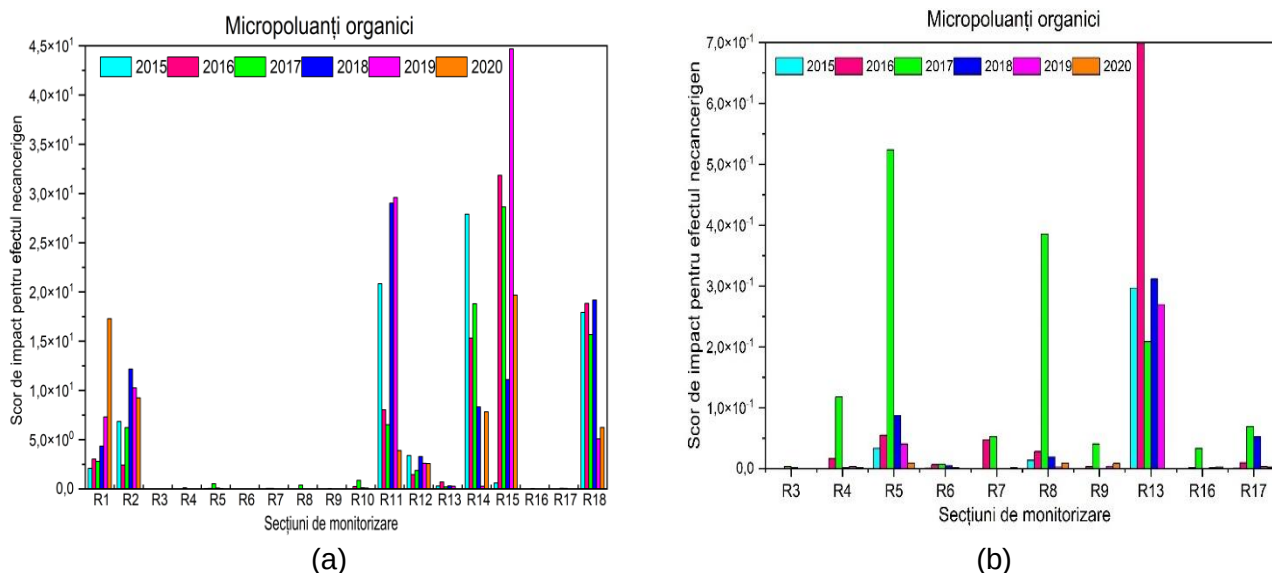


Figura 4.12. Scor de impact necancerigen pentru poluanții organici (2015-2020): a) secțiunile R1-R18 la scara originală, b) secțiunile selectate - vedere mai profundă (R3, R6, R7, R9, R13, R16, R17).

Tabelul 4.9. Contribuția metalelor grele la scorurile totale de impact pentru efecte cancerigene.

Poluant	Efect	2015	2016	2017	2018	2019	2020	TOTAL
		Contribuție (%)						
As	cancerigen	56,57	53,88	37,94	41,55	47,40	46,50	47,05
	necancerigen	75,54	72,28	61,94	62,62	79,09	78,74	70,91
Cd	cancerigen	0,09	0,16	0,04	0,08	0,06	0,12	0,09
	necancerigen	1,01	1,84	0,58	1,08	0,92	1,75	1,16
Hg	cancerigen	0,07	0,11	0,10	0,06	0,05	0,03	0,07
	necancerigen	0,79	1,26	1,38	0,79	0,70	0,51	0,92
Ni	cancerigen	19,94	20,62	31,53	25,90	36,70	38,03	28,17
	necancerigen	0,08	0,09	0,16	0,12	0,19	0,20	0,13
Pb	cancerigen	23,33	25,24	30,39	32,41	15,79	15,32	24,62
	necancerigen	22,57	24,53	35,94	35,39	19,10	18,80	26,88

După cum se poate observa în Tabelul 4.9, trei metale grele (As, Ni și Pb) prezintă dovezi ale efectelor cancerigene și necancerigene, două metale grele nu au nicio dovadă de efect cancerigen și necancerigen (Cd și Hg). Tabelul 4.10 prezintă doar contribuția micropoluantilor organici la impactul total al efectelor necancerigene. În acest caz, pot fi observate contribuții semnificative pentru DEHP și γ -HCH.

Tabelul 4.10. Contribuția micropoluantilor organici la scorurile totale de impact, exprimată în %.

Poluant	2015	2016	2017	2018	2019	2020	TOTAL
Naftalina	0,37	2,57	9,79	1,19	0,32	0,39	2,39
Fluoranten	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00	0,01	0,02
Antracen	0,02	0,12	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04
DEHP	69,56	64,66	47,15	66,21	79,03	70,26	66,70
γ -HCH	30,04	32,62	43,02	32,54	20,64	29,32	30,86

4.3.2. Scorul impactului asupra toxicității ecologice

Factorii de efect de ecotoxicitate asupra ecosistemelor de apă dulce generați de USEtox sunt prezentați în Tabelul 4.8, iar scorurile de impact pot fi observate în Figura 4.13. Rezultatele sunt exprimate ca scoruri de impact totale rezultate din însumarea scorului de impact obținut pentru metale grele sau poluanți organici, în fiecare secțiune de râu pentru fiecare an. Similar cu rezultatele anterioare obținute pentru toxicitatea umană, se poate observa (Figurile 4.13 și 4.14) că în secțiunea R18 scorul de impact prezintă cele mai mari valori, urmat de R14, R15, R5, R10 și R11. Aceste scoruri ridicate de impact pot fi corelate cu sursele de poluare, în special cu activitățile industriale. Valorile obținute demonstrează un risc de ecotoxicitate semnificativ al consumului și utilizării apei râului, în special în R18. După 2018, se observă o îmbunătățire a calității apei, mai ales în R18. În cazul R14 și R15,

În 2017 s-au obținut scoruri de impact ridicate, urmate de o scădere continuă a scorului de impact.

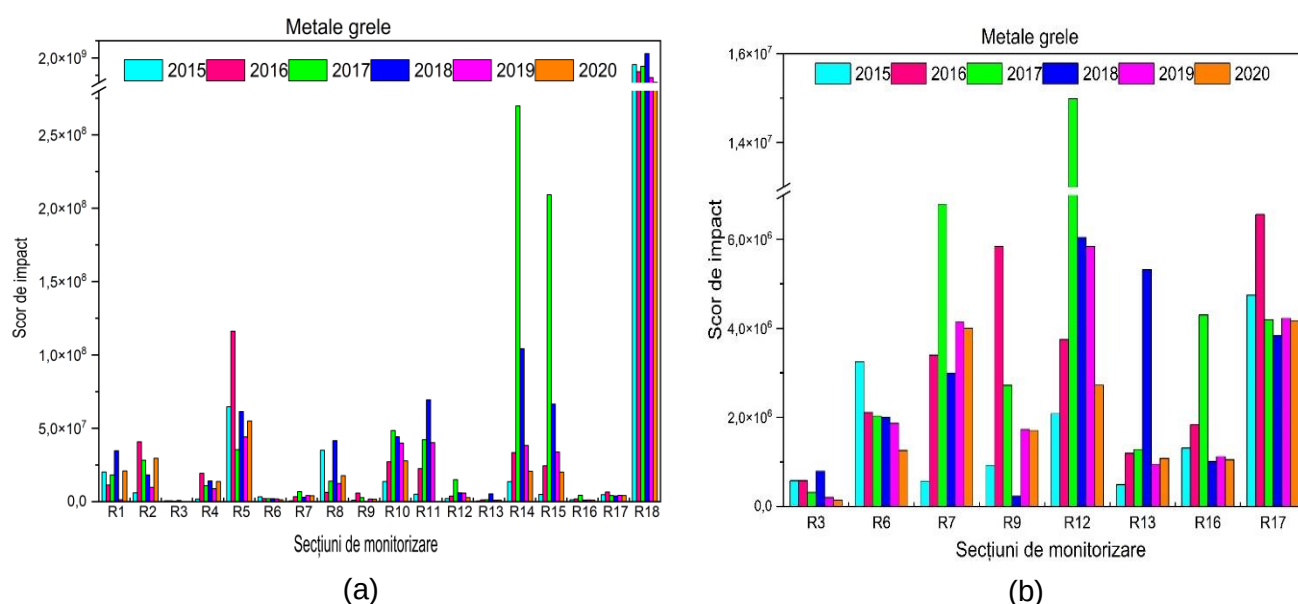


Figura 4.13. Scoruri de impact asupra ecotoxiciității generate de metale grele (2015-2020):
a) Secțiuni R1-R18 la scara originală,
b) Secțiuni selectate - vedere mai profundă (R3, R6, R7, R9, R13, R16, R17).

Dintr-o analiză mai profundă (Tabelele 4.11 și 4.12), s-a observat că în fiecare an al întregii perioade de studiu, cea mai mare contribuție la scorul total de impact a fost dată de plumb (Pb), care a avut și cel mai mare factor de efect de ecotoxicitate ($6,92 \times 10^4$ PAF·m³/kg), provocând efecte dăunătoare organismelor acvatice. Scorurile totale ale impactului au variat pentru metalele grele de la 2×10^3 la $2,25 \times 10^9$ și pentru poluanții organici între $2,72 \times 10^{-1}$ și $2,95 \times 10^6$. Ni și Cd sunt următorii contributory la scorul de impact total, cu o contribuție cuprinsă între 0,91% și 4,73% pentru Cd și 3,89% până la 10,65% în cazul Ni. În general, impactul ecologic și pericolele pentru sănătate se datorează în mare parte poluanților anorganici prioritari (metale grele).

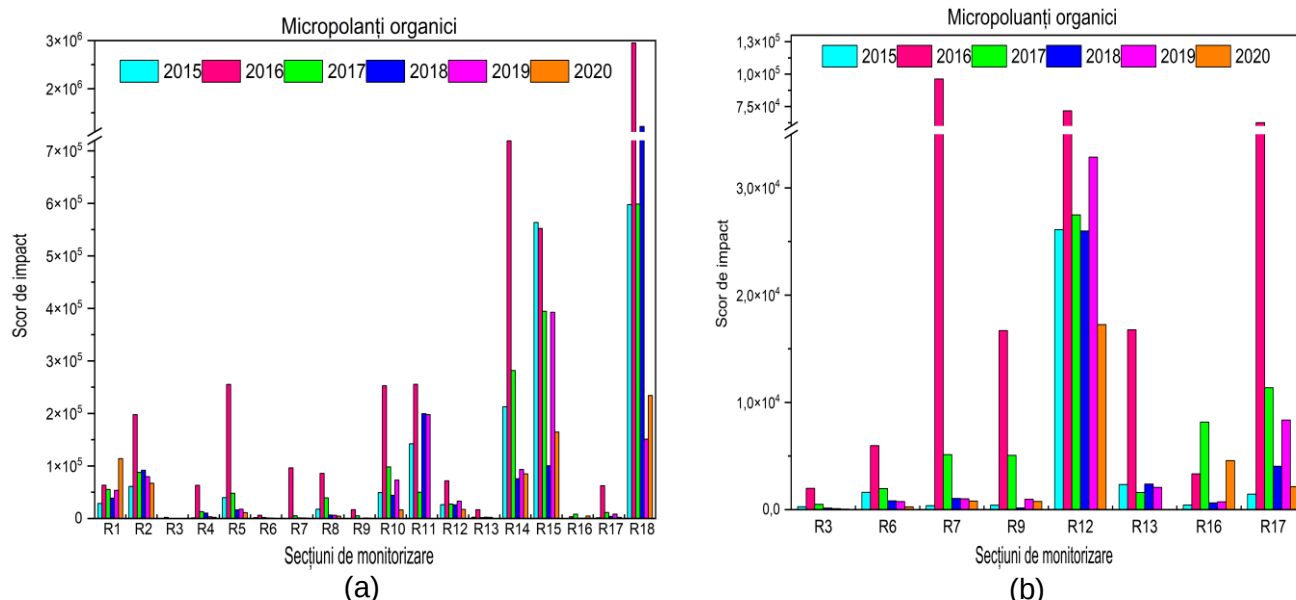


Figura 4.14. Scoruri de impact asupra ecotoxiciității generate de poluanții organici (2015-2020): a) Secțiuni R1-R18 la scara originală, b) Secțiuni selectate - vedere mai profundă (R3, R6, R7, R9, R13, R16, R17).

4.4. Analiza critică

Bazinele hidrografice sunt principalele surse de apă de suprafață pentru uz potabil și industrial. Astfel, atingerea până în 2030 a obiectivelor de dezvoltare durabilă privind calitatea și managementul apei este încă o provocare. Se recomandă în viitor să existe mai multe aplicații de reciclare și reutilizare a apelor uzate și, prin urmare, substanțele chimice prezente în sistemele de apă uzată, obligă oamenii de știință să dezvolte soluții pentru prevenirea și atenuarea efectelor acute și cronice asupra sănătății (Dara și colab., 2023; Zhuang și colab., 2023). Pe de altă parte, acest studiu a demonstrat că expunerea umană este direct corelată cu calitatea apei de alimentare, iar potențialul sinergism datorat coexpunerii la alți contaminanți de mediu trebuie să fie la fel de bine luat în considerare și integrat în noi modele și instrumente care ar putea prezice efectele negative viitoare probabile (Dara și colab., 2023). De exemplu, poluarea cu metale grele a solurilor agricole este o preocupare publică datorită potențialului ridicat de toxicitate și mobilitate, în timp ce activitățile miniere contribuie la acumularea de poluanți (Zhuang și colab., 2023; Vieira și colab., 2024). Cu toate acestea, poluanții prioritari s-au dovedit a influența calitatea apei, dăunează ecosistemelor și prezintă riscuri pentru sănătatea umană.

Tabelul 4.11. Scoruri de impact total obținute în perioada 2015-2020 și aportul metalelor grele

Poluant	2015		2016		2017		2018		2019		2020		TOTAL	
	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%
As	$3,81 \times 10^6$	0,21	$2,86 \times 10^6$	0,19	$2,45 \times 10^6$	0,11	$3,10 \times 10^6$	0,11	$2,71 \times 10^6$	0,24	$1,86 \times 10^6$	0,23	$1,68 \times 10^7$	0,16
Cd	$4,55 \times 10^7$	2,54	$6,50 \times 10^7$	4,25	$2,04 \times 10^7$	0,91	$4,76 \times 10^7$	1,74	$2,81 \times 10^7$	2,54	$3,81 \times 10^7$	4,73	$2,45 \times 10^8$	2,40
Hg	$1,09 \times 10^6$	0,06	$5,86 \times 10^6$	0,38	$1,49 \times 10^6$	0,07	$1,08 \times 10^6$	0,04	$6,55 \times 10^5$	0,06	$3,49 \times 10^5$	0,04	$1,05 \times 10^7$	0,10
Ni	$7,25 \times 10^7$	4,04	$5,94 \times 10^7$	3,89	$1,10 \times 10^8$	4,95	$1,11 \times 10^8$	4,06	$1,13 \times 10^8$	10,24	$8,60 \times 10^7$	10,65	$5,52 \times 10^8$	5,42
Pb	$1,67 \times 10^9$	93,15	$1,39 \times 10^9$	91,29	$2,09 \times 10^9$	93,96	$2,56 \times 10^9$	94,04	$9,63 \times 10^8$	86,91	$6,81 \times 10^8$	84,35	$9,37 \times 10^9$	91,91
TOTAL	$1,79 \times 10^9$	100	$1,53 \times 10^9$	100	$2,23 \times 10^9$	100	$2,73 \times 10^9$	100	$1,11 \times 10^9$	100	$8,07 \times 10^8$	100	$1,02 \times 10^{10}$	100

Tabelul 4.12. Scoruri de impact total obținute în perioada 2015-2020 și aportul micropoluantilor organici

Poluant	2015		2016		2017		2018		2019		2020		TOTAL	
	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%	$\sum IS_{eco}$	%
Naftalină	$8,15 \times 10^3$	0,47	$5,91 \times 10^4$	1,04	$2,24 \times 10^5$	13,00	$3,77 \times 10^4$	2,06	$9,68 \times 10^3$	0,87	$7,21 \times 10^3$	1,00	$3,46 \times 10^5$	2,70
Fenantren	$8,52 \times 10^4$	4,88	$2,07 \times 10^5$	3,65	$2,53 \times 10^5$	14,67	$2,51 \times 10^5$	13,67	$6,27 \times 10^3$	0,56	$3,97 \times 10^4$	5,48	$8,42 \times 10^5$	6,57
Fluoranten	$8,30 \times 10^4$	4,75	$2,24 \times 10^5$	3,96	$1,08 \times 10^5$	6,25	$3,16 \times 10^5$	17,20	$4,00 \times 10^4$	3,59	$3,55 \times 10^4$	4,90	$8,06 \times 10^5$	6,29
Antracen	$1,18 \times 10^5$	6,78	$8,98 \times 10^5$	15,84	$1,27 \times 10^5$	7,36	$1,87 \times 10^5$	10,18	$1,40 \times 10^5$	12,60	$1,35 \times 10^5$	18,57	$1,61 \times 10^6$	12,53
Benzo(a)antracen	$3,40 \times 10^5$	19,47	$3,49 \times 10^6$	61,57	$4,18 \times 10^5$	24,22	$3,88 \times 10^5$	21,14	$1,45 \times 10^5$	13,01	$2,66 \times 10^4$	3,67	$4,81 \times 10^6$	37,52
Benzo(a)piren	$1,50 \times 10^4$	0,86	$2,25 \times 10^5$	3,97	$1,81 \times 10^4$	1,05	$1,67 \times 10^4$	0,91	$1,19 \times 10^4$	1,07	$1,93 \times 10^4$	2,67	$3,06 \times 10^5$	2,39
DEHP	$7,70 \times 10^5$	44,11	$3,20 \times 10^5$	5,64	$2,40 \times 10^5$	13,88	$3,61 \times 10^5$	19,70	$5,41 \times 10^5$	48,52	$2,64 \times 10^5$	36,48	$2,50 \times 10^6$	19,48
α -HCH	$1,85 \times 10^4$	1,06	$7,60 \times 10^3$	0,13	$2,06 \times 10^4$	1,19	$2,93 \times 10^4$	1,60	$1,67 \times 10^4$	1,50	$1,92 \times 10^4$	2,66	$1,12 \times 10^5$	0,87
β -HCH	$1,61 \times 10^4$	0,92	$1,23 \times 10^4$	0,22	$1,68 \times 10^4$	0,97	$1,12 \times 10^4$	0,61	$1,16 \times 10^4$	1,04	$1,28 \times 10^4$	1,76	$8,07 \times 10^4$	0,63
γ -HCH	$2,92 \times 10^5$	16,71	$2,26 \times 10^5$	3,98	$3,01 \times 10^5$	17,41	$2,37 \times 10^5$	12,93	$1,92 \times 10^5$	17,25	$1,65 \times 10^5$	22,81	$1,41 \times 10^6$	11,02
TOTAL	$1,75 \times 10^6$	100	$5,67 \times 10^6$	100	$1,73 \times 10^6$	13,00	$1,83 \times 10^6$	100	$1,11 \times 10^6$	100	$7,24 \times 10^5$	100	$1,28 \times 10^7$	100

Acest studiu a analizat efectele prezenței poluanților prioritari anorganici și organici în ecosistemele acvatice și a demonstrat că există impacturi majore până la catastrofale asupra calității apei și ecosistemelor (Figura 4.15 a și b) în toate stațiile de monitorizare pentru toate cele 21 secțiuni, și totuși, în cazul expunerii la risc, situația este la un nivel semnificativ (Figura 4.15 c). Există o mare îngrijorare în partea de nord a bazinului râului Siret (R3, R5, R7 L1 și L2), unde au fost înregistrate valori majore de risc datorită prezenței Cd, Ni în concentrații mari și corelate cu toxicitatea și factorul de expunere al acestora. De asemenea, se poate observa că în această zonă, în jurul stației de monitorizare R5, sunt concentrate 29 de surse de poluare industrială, în timp ce R3, R7 și L2 sunt direct expuse la sursele de poluare. Prin urmare, activitățile agricole intens dezvoltate în această zonă, s-au dovedit a influența negativ calitatea apei de suprafață. Mai mult, secțiunea R3 este propusă pentru captarea și tratarea apei potabile. Astfel, rezultatele avertizează asupra posibilelor efecte nocive pe care substanțele chimice le pot avea asupra ecosistemelor acvatice și sugerează necesitatea unei analize amănunțite tipului surselor de poluare și a impactului asupra mediului și a atenuării riscurilor. Ar fi de interes pentru lucrările viitoare să se studieze modul în care acești poluanți se acumulează în legume și microfaună și să se investigheze atenuarea de la sursa de poluare prin lanțul trofic.

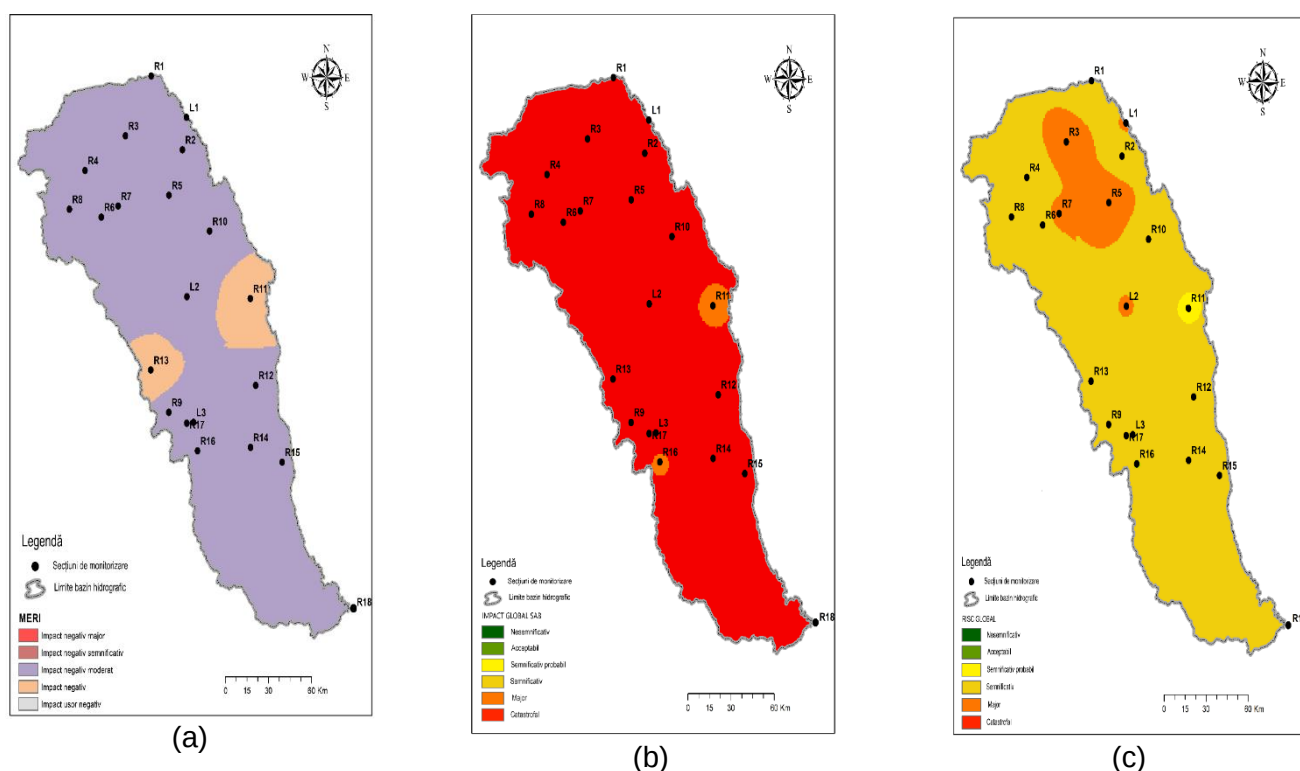


Figura 4.15. a) Distribuția globală a impactului asupra mediului prin metoda MERI;
b) Distribuția globală a impactului asupra mediului prin metoda SAB;
c) Distribuția globală a expunerii la risc.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Teza de doctorat intitulată **"Monitorizarea poluanților prioritari în ape de suprafață și sedimente în bazinul hidrografic Siret"** a avut ca obiectiv principal evaluarea efectelor poluanților prioritari asupra ecosistemelor acvatice din bazinul hidrografic Siret prin intermediul evaluărilor de calitate a apei, de toxicitate, impact și risc.

Lucrarea de doctorat subliniază importanța monitorizării poluanților prioritari și evaluării impacturilor și riscurilor de mediu, a pericolelor pentru sănătate și a efectelor ecologice induse de acești poluanți în apele de suprafață și sedimentele din bazinele hidrografice, contribuind, astfel, la îmbunătățirea Planurilor de Management Bazinal și la implementarea obiectivelor Directivei Cadru de Apă.

În continuare sunt prezentate principalele rezultate și concluzii ale tezei de doctorat:

A. Monitorizarea poluanților prioritari în apele de suprafață și sedimentele din bazinul hidrografic Siret. Evaluarea calității apei din bazinul râului Siret prin metoda indicelui aritmetic ponderat a calității apei (Weighted Arithmetic Water Quality Index – WAWQI).

1. Pentru monitorizarea poluanților prioritari în bazinul râului Siret s-au luat în considerare 21 secțiuni pentru apă și 5 secțiuni pentru sedimente, în perioada 2015-2020.

2. Monitorizarea poluanților prioritari din bazinul râului Siret a vizat poluanții prioritari anorganici (metale grele: As, Cd, Hg, Ni și Pb) și organici (naftalină, antracen, fenantren, fluoranten, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(ghi)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren, pesticide organoclorurate (POC) — alfa-hexaclorociclohexan (α -HCH), beta-hexaclorociclohexan (β -HCH), gama-hexaclorociclohexan (γ -HCH); p, p' - diclor difenil triclorometan (p, p' -DDT) și di(2-etil-hexil)ftalat (DEHP)), având în vedere limitele de detecție/limitele de cuantificare și luând în considerare interdependența cauză-efect atât pentru sursele de poluare difuză, cât și pentru cele concentrate.

3. Punctele de prelevare au fost selectate pentru a acoperi atât cursul natural al râului, cât și zonele afectate, identificând toate aspectele care pot influența calitatea apei în aval datorită stațiilor de epurare a apelor uzate, platformelor industriale și surselor de poluare difuză din agricultură.

4. În toate secțiunile monitorizate, atât pentru apă, cât și pentru sedimente, au fost prezente hidrocarburile aromatice policiclice (HAP). De asemenea, în cazul apei, s-au constatat valori semnificative, care au depășit concentrația maximă admisă (CMA) pentru metalele Ni și Pb, în unele puncte de prelevare. În schimb, rezultatele monitorizării sedimentelor, ne arată cu nu există la nivelul bazinului o sursă majoră de contaminare cu metale grele, cum ar fi Cd, Hg sau Pb.

5. S-a demonstrat că, în zona studiată, calitatea apei este relativ scăzută, mai ales în punctele de prelevare situate în apropierea zonelor în care se desfășoară activități agricole și industriale.

6. Pentru evaluarea calității apei a fost utilizat indicele aritmetic ponderat (Weighted Arithmetic Water Quality Index – WAWQI), iar rezultatele au fost ilustrate folosind programul Arc GIS 10.7. Valorile WAWQI au fost determinate prin luarea în considerare a metalelor grele (MG), micropoluantilor organici (MO) și respectiv a tuturor poluanților prioritari monitorizați în acest studiu.

7. Rezultatele evaluării calității apei au arătat că, în mare parte, calitatea apei în bazinul râului Siret, este nepotrivită pentru aprovizionarea cu apă potabilă și este influențată în mare măsură de calitatea principalilor afluenți și de calitatea efluenților stațiilor de epurare a apelor uzate. Calitatea apei a scăzut de-a lungul râului Siret de la intrarea acestuia în țară (la granița cu Ucraina) până la confluența cu fluviul Dunărea.

8. Acest studiu reprezintă **prima abordare integrată** de monitorizare atât a poluanților prioritari anorganici, cât și organici la nivelul bazinului râului Siret și corelarea cu evaluarea indicelui de calitate al apei, WAWQI, pentru o mai bună includere în procesele decizionale.

B. Evaluarea impactului și riscului de mediului indus de poluarea cu metale grele (MG) și micropoluanti organici (MO) în bazinul hidrografic Siret

9. Pentru evaluarea impactului și riscului indus poluanții prioritari (MG și MO) asupra mediului s-au considerat două matrici: Metoda matricii de evaluare rapidă a impactului asupra mediului (MERI) și Metoda integrată a impactului și riscului de mediu (SAB).

10. Matricile s-au aplicat pentru apa de suprafață (în 21 de secțiuni de monitorizare) și pentru sedimente (în 5 secțiuni de monitorizare), în perioada 2015-2020.

11. Evaluarea impactului prin aplicarea metodei MERI pentru **apă** a fost făcută pentru fiecare secțiune monitorizată, considerând poluanții prioritari organici și anorganici prevăzuți în HG 570/2016, iar pentru **sedimente** conform Ord.161/2006: Directiva 2008/105/2008.

12. Cuantificarea impactului și riscurilor de mediu prin metoda MERI pentru apă a arătat că în secțiunile monitorizate variază de la **-A: schimbări/impact ușor negativ la -C: schimbări/impact negativ semnificativ**, în perioada 2015 – 2020.

13. Cele mai ridicate scoruri de mediu au fost înregistrate în perioada 2016 – 2017, în majoritatea secțiunilor, observându-se o ușoară îmbunătățire în anul 2018, iar apoi, în anii următori (2019 și 2020) scorurile de mediu încadrându-se în aceeași categorie (**-C: schimbări /impact negativ moderat**) ca în anii 2016 – 2017.

14. Scorurile de mediu obținute în urma aplicării matricii MERI, în perioada 2015 – 2020, pentru metalele grele au fost mai mari decât cele obținute pentru micropoluanti organici, în majoritatea secțiunilor monitorizate. În cele mai multe cazuri, s-a constatat că

valoarea obținută pentru scorurile de mediu (ESi) în cazul indicatorilor de calitate: Ni, Pb și benzo(a)piren a fost maximă -108, ceea ce indică o poluare semnificativă.

15. Impactul activităților antropice își pune amprenta asupra poluării apelor de suprafață, ceea ce poate fi observat în secțiunile R3 - R8, R15, R18 și L1. În consecință, sursele de poluare identificate pentru zona de studiu au o contribuție majoră în ceea ce privește poluarea cu metale grele și micropoluanți organici, ceea ce se reflectă și în scorurile de mediu obținute.

16. Cuantificarea impacturilor și riscurilor de mediu, pentru metale grele și micropoluanți organici s-a realizat comparativ pentru apă și sedimente în 5 secțiuni monitorizate (R1, R15, R18, L1 și L3), luând în considerare metalele grele (MERI-MG) și micropoluanții organici (MERI-MO).

17. Conform rezultatelor matricii MERI-MG pentru componenta de mediu **apă** s-au obținut scoruri de impact de la ușor negativ la negativ major, iar pentru **sedimente** rezultatele MERI-MG indică, în toți anii, scoruri de impact fiind foarte mici (impact ușor negativ). În cazul aplicării metodei MERI-MO pentru apă și sedimente, valorile scorurilor de mediu au indicat atât pentru apă, cât și pentru sedimente variații de la impact ușor negativ la impact negativ moderat, scorurile totale pentru apă și sedimente încadrându-se la categorii impact negativ moderat.

18. Rezultatele evaluării impactului prin metoda MERI, în bazinul hidrografic Siret au relevat că impactul produs de metalele grele în apă este semnificativ mai pronunțat, în comparație cu cel indus de micropoluanții organici, iar nivelul de poluare a apelor de suprafață este mai ridicat, comparativ cu sedimentele, în perioada studiată (2015-2020).

19. **Elementele originale** se referă la dezvoltarea unei formule noi pentru evaluarea impactului și riscului de mediu prin metoda integrată (SAB), în care a fost introdus factorul de ecotoxicitate, Feco, calculat folosind modelul USEtox 2.01, iar rezultatele reflectă impactul pe baza concentrațiilor măsurate pentru întreaga perioadă, în raport cu pragul de alertă stabilit de standardele de mediu.

20. Conform rezultatelor obținute pentru anul 2016 scorurile de mediu pentru impact și risc depășesc pragul maxim de 1000, în toate secțiunile, ceea ce înseamnă că **mediul este degradat**, iar **riscul este catastrofal**. În 2017, cu excepția secțiunilor R11 și R13, scorurile pentru impact au depășit pragul maxim de 1000, iar în cazul riscului de mediu scorul se încadrează între **350-700**, (risc semnificativ probabil), în majoritatea secțiunilor.

Cele mai scăzute valori ale scorurilor de mediu s-au constatat în 2018 pentru majoritatea secțiunilor, excepție făcând secțiunile R4 și R18. Impactul și riscul sunt cauzate în principal de prezența metalelor grele în ecosistemele acvatice. În cele mai multe cazuri,

Cd, Ni, Hg, benzo(a)antracen și benzo(a)piren sunt principalii contributivi la impacturi și riscuri majore și catastrofale de mediu la scara bazinului hidrografic Siret.

21. În ultimii 3 ani monitorizați tendința de impact este descendentă atât pentru poluanții anorganici, cât și pentru cei organici. Cea mai periculoasă situație s-a înregistrat în 2016, când s-au raportat cel mai mare volum de precipitații și inundații, iar transportul și migrarea poluanților s-a produs.

22. Metoda integrată SAB a fost aplicată pentru **apă** și **sedimente**, respectiv pentru metale grele (SAB-MG) și micropoluanți organici (SAB-MO) în 5 secțiuni de monitorizare. Impactul și riscul de mediu, în cazul apei, este cauzat de prezența metalelor grele și a poluanților organici în ecosistemul acvatic, în timp ce, în cazul sedimentelor, este cauzat în cea mai mare măsură de poluanți organici prioritari.

23. Secțiunea cu cele mai mari scoruri pentru impact (1387,3) și risc (809,4) în cazul sedimentelor, a fost R15, impacturi de mediu datorate activităților industriale din zona platformei industriale Onești – Borzești, impacturi ce au generat risc major și un mediu grav afectat de activitățile din zonă.

24. În cazul metalelor grele din **apă** s-au înregistrat impacturi și riscuri semnificative, în timp ce în **sedimente** riscurile au fost nesemnificative. Contribuțiile majore la impacturile și riscurile de mediu, pentru apă, sunt datorate: Cd, Hg, benzo(a)antracen și benzo(a)piren, în timp ce, pentru sedimente, o contribuție semnificativă au adus-o α -HCH; γ -HCH și p,p'-DDT.

25. Rezultatele procesului de evaluare a impactului asupra mediului obținute, prin metoda SAB, au confirmat rezultatele obținute prin metoda MERI, atât pentru apă, cât și pentru sedimente. Scorurile de mediu ridicate subliniază efecte negative majore și, poluare semnificativă.

C. Ecotoxicitatea și rezultatele evaluării riscului pentru sănătatea umană

26. În acest studiu rezultatele riscurilor de sănătate cancerigene și necancerigene cauzate de ingestia orală pentru apa de băut au fost structurate în două părți, luând în considerare poluanți prioritari anorganici și organici.

27. Scorurile de impact pentru efecte cancerigene au fost generate doar pentru metale grele și au variat de la $3,29 \times 10^3$ la $1,43 \times 10^7$. În secțiunea R18 s-au înregistrat cele mai mari scoruri de impact, în 2015. Scorul de impact pentru efectele cancerigene se datorează prezenței metalelor grele și a crescut în perioada 2015 – 2017, iar apoi a scăzut până în 2020. Doar trei metale grele (As, Ni și Pb) prezintă dovezi ale efectelor cancerigene și necancerigene.

28. Valorile scorurilor de impact pentru efecte necancerigene au fost de 100 ori mai mici față de cele pentru efectele cancerigene, iar valorile obținute pentru micropoluanți

organici au variat de la $2,77 \times 10^{-5}$ la $4,47 \times 10^{-1}$, fiind de 10.000 de ori mai mici în comparație cu valorile obținute pentru metalele grele.

29. Variația scorurilor de impact asupra toxicității ecologice a variat pentru metalele grele de la 2×10^3 la $2,25 \times 10^9$ și pentru poluanții prioritari organici de la $2,72 \times 10^{-1}$ la $2,95 \times 10^6$. În cazul ecotoxicității sistemului acvatic, cea mai mare contribuție la scorul total de impact a fost dată de plumb, care a avut și cel mai mare factor de efect de ecotoxicitate ($6,92 \times 10^4 \text{ PAF} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$), provocând efecte dăunătoare organismelor acvatice.

30. Acest studiu a demonstrat că impactul ecologic și pericolele pentru sănătate, la nivelul bazinului hidrografic Siret, se datorează în mare parte metalelor grele, iar efectele nocive pe care acești poluanți le pot avea, la concentrații foarte mici, asupra organismelor neîntâ, sugerează că ar trebui aplicat un control mai mare asupra surselor de poluare și diminuarea impacturilor și riscurilor asupra mediului.

31. Metodele de evaluare dezvoltate pentru acest studiu pot fi replicate pentru a evalua pericolele ecologice și pentru sănătate la nivel de bazin hidrografic de către agențiile de protecție a mediului sau autoritățile de administrare a apelor.

Ca urmare a studiilor efectuate în cadrul acestei lucrări pot fi formulate următoarele **recomandări**:

- Monitorizarea continuă a surselor de poluare industrială și agricolă ar trebui corelată și cu procesul decizional privind managementul integrat al apei în această zonă.
- Investigarea influenței poluanților din sursele de poluare ale afluenților asupra calității apei ar trebui să includă nu numai indicatorii de calitate comuni, ci și determinarea indicatorilor vizând poluanții prioritari. Aceste experimente ar trebui să acopere mai multe puncte de prelevare și perioade mai lungi de timp (cel puțin 5 ani).
- Corelarea ar trebui să se facă cu măsurători privind calitatea sedimentelor și a biotei, astfel încât să se înțeleagă impactul asupra ecosistemelor acvatice și riscurile pentru sănătatea umană.
- Evaluarea impactului și riscului indus asupra mediului este utilă pentru a evidenția veridicitatea datelor furnizate de instituțiile acreditate.

Bibliografie selectivă

- Adimalla Narsimha, Qian Hui, (2019), Groundwater quality evaluation using water quality index (WQI) for drinking purposes and human health risk (HHR) assessment in an agricultural region of Nanganur, south India, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 176(4), 153–161, doi:10.1016/j.ecoenv.2019.03.066.
- Cao X., Lu L., Wang C., Zhang M., Yuan J., Zhang A., Song S., Baninla Y., Khan K., Wang Y., (2019), Hydrogeochemistry and quality of surface water and groundwater in the drinking water source area of an urbanizing region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109628, doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109628.
- Chaturvedi P., Shukla P., Giri B. S., Chowdhary P., Chandra R., Gupta P., Pandey A., (2021), Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants, *Environmental Research*, 194, 110664, doi:10.1016/j.envres.2020.110664.
- Crenna E., Jolliet O., Collina E., Sala S., Fantke P., (2020), Characterizing honey bee exposure and effects from pesticides for chemical prioritization and life cycle assessment, *Environment International*, 138, 105642, doi:10.1016/j.envint.2020.105642.
- Dimri D., Daverey A., Kumar A., Sharma A., (2020), Monitoring water quality of River Ganga using multivariate techniques and WQI in upper Ganga basin of Uttarakhand, India, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100375, doi:10.1016/j.enmm.2020.100375.
- Emadian S. M., Sefiloglu F. O., Akmehtmet Balcioglu I., Tezel U., (2020), Identification of core micropollutants of Ergene River and their categorization based on spatiotemporal distribution, *Science of The Total Environment*, 143656, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.1436.
- Fantke P., Chiu WA, Aylward L., Judson R., Huang L., Jang S., Gouin T., Rhomberg L., Aurisano N., McKone T., Jolliet O., (2021), Exposure and Toxicity Characterization of Chemical Emissions and Chemicals in Products: Global Recommendations and Implementation in USEtox, *International Journal of Life Cycle Assessment* 2021, 26, doi:10.1007/s11367-021-01889-y.
- Fatoki J.O., Badmus J.A., (2022), Arsenic as an Environmental and Human Health Antagonist: A Review of Its Toxicity and Disease Initiation, *Journal of Hazardous Materials Advanced*, 5, 100052, <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100052>.
- Gavrilesco D., Teodosiu C., David M., (2020), Environmental assessment of wastewater discharges at river basin level by means of waste absorption footprint, *Sustainable Production and Consumption*, 21, 33–46, <https://doi.org/10.1016/j.spc.2019.10.006>.
- Gilbuena R., Kawamura A., Medina R., Amaguchi H., Nakagawa N., Bui D., (2013), Environmental impact assessment of structural flood mitigation measures by a rapid impact assessment matrix (RIAM) technique: A case study in Metro Manila, Philippines, *Science of The Total Environment*, 456-457, 137–147, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.063.
- Jiménez-Oyola S., Escobar Segovia K., Garcia-Martinez MJ, Ortega M., Bolonio D., García-Garizabal I., Salgado B., (2021), Human Health Risk Assessment for Exposure to Potentially Toxic Elements in Polluted Rivers in the Ecuadorian Amazon, *Water*, 13, doi:10.3390/w13050613.
- Jitar O., (2015), Impactul asupra mediului și bioacumularea metalelor grele în organismele acvatice din sectorul românesc al Mării Negre – teză de doctorat.
- Jitar O., Teodosiu C., Oros A., Plavan G., Nicoara M., (2015), Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea, *New Biotechnology*, 32(3), 369–378, <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.11.004>.
- Jolliet O., Huang L., Hou P., Fantke P., (2020), High Throughput Risk and Impact Screening of Chemicals in Consumer Products, *Risk Analysis*, 41(4), doi:10.1111/risa.13604.
- Khosravi F., Jha-Thakur U., Fischer T.B., (2019), Enhancing EIA systems in developing countries: A focus on capacity development in the case of Iran, *Science of The Total Environment*, 670, 425-432, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.195.
- Kong J., Ma T., Cao X., Li W., Zhu F., He H., Sun C., Yang S., Li S., Xian Q., (2023), Occurrence, partition behavior, source and ecological risk assessment of nitro-PAHs in the sediment and water of Taige Canal, China, *Journal of Environmental Sciences*, 124, 782–793, doi:10.1016/j.jes.2022.02.034.
- Kothari V., Vij S., Sharma S.K., Gupta N., (2021), Correlation of various water quality parameters and water quality index of districts of Uttarakhand, *Environmental and Sustainability Indicators*, 9, 100093, <https://doi.org/10.1016/j.indic.2020.100093>.
- Nadejde M., (2018), Monitorizarea poluării cu metale grele în zona bazinului hidrografic Siret, pe secțiunea județului Bacău - teză de doctorat.
- Neamtu, R., Sluser, B., Plavan O., Teodosiu C., (2021), Environmental monitoring and impact assessment of Prut River cross-border pollution, *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(6), doi:10.1007/s10661-021-09110-1.
- Nicoara M., Zubcov E., Bagrin N., Borodin N., Strungaru S. A., Jurminscaia O., Plavan, G., (2015), Evaluation of environmental impact and risk in Prut River using five indicators (CBO5, CCO-Cr, SO42-, NO2-, NO3-), *Survey in Fisheries Sciences*, 1(2), 1–10, <https://doi.org/10.18331/sfs2015.1.2.1>.

- Nyambura C., Hasim N.O., Chege M.W., Tokonami S., Omonya F.W., (2020), Cancer and non-cancer health risks from carcinogenic heavy metal exposures in underground water from Kilimambogo, Kenya, *Groundw. Sustain. Dev.* 2020, 10, 100315.
- Ortiz de García S., García-Encina PA, Irusta-Mata R., (2017), The Potential Ecotoxicological Impact of Pharmaceutical and Personal Care Products on Humans and Freshwater, Based on USEtox™ Characterization Factors . A Spanish Case Study of Toxicity Impact Scores, *Science of the Total Environment*, 609, 429–445, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.148.
- Robu B.M., Jitar O., Teodosiu C., Strungaru Ș.-A., Nicoară M., Plăvan G., (2015), Environmental impact and risk assessment of the main pollution sources from the Romanian Black Sea Coast, *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(2), 331-340, doi: 10.30638/eemj.2015.033.
- Robu B., Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., (2008), Quantification of impact and risk induced in surface water by heavy metals: case study—Bahlui River, Iasi, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7:263–267.
- Robu B., Bulgariu, L., Bulgariu, D., Macoveanu, M., (2007), Environmental impact and risk quantification of minerals and heavy metals presence in surface water: Case Study – Bahlui River, Iasi, *Proceedings of International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE)*, Bucharest, in press *Revue Romaine de Chimie*.
- Robu B., Macoveanu M., (2010), *Evaluări de Mediu pentru Dezvoltare Durabilă*, Editura Ecozone, Iași, ISBN 979-973-7645-69-2, 148-200.
- Robu B.M., Caliman F.A., Betianu C., Gavrilescu M., (2007), Methods and procedures for environmental risk assessment, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 6, p. 573-592.
- Robu, B., Macoveanu, M., (2009), Strategic environmental assessment for plans, programs, policies in Romania: Multi-criterial method, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1451–1456.
- Saffari A., Ataei M., Sereshki F., Naderi M., (2017), Environmental impact assessment (EIA) by using the Fuzzy Delphi Folchi (FDF) method (case study: Shahrood cement plant, Iran). *Environment, Development and Sustainability*, doi:10.1007/s10668-017-0063-1.
- Shukla S., Saxena A., (2020), Appraisal of Groundwater Quality with Human Health Risk Assessment in Parts of Indo-Gangetic Alluvial Plain, North India, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, doi:10.1007/s00244-020-00771-6.
- Sluser B., Zait R., Neamtu R., Plavan O., Fighir D., Teodosiu C., (2022), Inorganic priority pollutants impact and risk assessment: comparative analysis of the Siret and Prut Rivers water quality (2022), 6th International Conference on Chemical Engineering, Iasi, Romania.
- Sluser B.M., **Galan R.**, Plavan O., Teodosiu C., (2019), Surface Water Quality Evaluation and Impact Assessment of Priority Pollutants in the Siret River Basin, Romania, *International Conference on Environmental Engineering and Management* 18 – 21 September 2019, Iași, Romania.
- Sluser B. M., Șchiopu A.M., Balan C., Pruteanu M., (2017), Postclosure influence of emissions resulted from municipal waste dump sites: A case study of the northeast region of Romania, *Environmental Engineering and Management Journal*, 16(4), 1017–1026. <https://doi.org/10.30638/eemj.2017.103>.
- Sluser B., Plavan O., Teodosiu C., (2022), Environmental Impact and Risk Assessment. In *Assessing Progress Towards Sustainability*; Elsevier, 2022; pp. 189–217.
- Teodosiu C., Bârjoveanu G., Robu B., Ene S.A.. (2012). Sustainability in the water use cycle: challenges in the Romanian context, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.11, 11, p. 1987-2000.
- Teodosiu C., Cojocariu C., Musteret C.P., Dascalescu I.G., Caraene I., (2009), Assessment of human and natural impacts over water quality in the Prut River Basin, Romania, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1439-1450.
- Teodosiu C., Gîlcă A.-F., G. Barjoveanu, S. Fiore, (2018), Emerging Pollutants Removal Through Advanced Drinking Water Treatment: a review on processes and environmental performances assessment, *Journal of Cleaner Production*, 197, doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.247.
- Teodosiu C., Robu B., Cojocariu C., Barjoveanu G., (2013), Environmental impact and risk quantification based on selected water quality indicators, *Natural Hazards*, doi:10.1007/s11069-013-0637-7.
- Teodosiu C.; Robu B., Cojocariu C., Barjoveanu G., (2015), Environmental Impact and Risk Quantification Based on Selected Water Quality Indicators, *Nat. Hazards* 2015, 75, 89–105, <https://doi.org/10.1007/s11069-013-0637-7>.
- Vijgen J., Fokke B., van de Coterlet G., Amstaetter K., Sancho J., Bensaiâh C., Weber R., (2022), European cooperation to tackle the legacies of hexachlorocyclohexane (HCH) and lindane, *Emerging Contaminants* 2022, Volume 8, pg.97-112, <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2022.01.003>.
- Wang W., Qu X., Lin D., Yang, K., (2021), Octanol-water partition coefficient (logKow) dependent movement and time lagging of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from emission sources to lake sediments: A case study of Taihu Lake, China, *Environmental Pollution*, 288, 117709, doi:10.1016/j.envpol.2021.117709.
- Yildiz T.rD., (2021), How can the effects of EIA procedures and legislation foreseen for the mining operation activities to mining change positively in Turkey?, *Resources Policy*, 72, 102018, doi:10.1016/j.resourpol.2021.102018. .
- Zaharia L., Ioana-Toroimac G., Morosan G.A., Galie A.C., Moldoveanu M., Canjevac I., Belleudy P., Plantak M., Buzjak N., Bocic N., Legout C., Bigot S., Ciobotaru N., (2018), Review of national methodologies for

- rivers' hydromorphological assessment: A comparative approach in France, Romania, and Croatia, *Journal Of Environmental Management*, 217, 735 – 746.
- Zait Galan R.**, Sluser B., Plavan O., Teodosiu C., (2021), Water quality assessment and priority pollutants monitoring in the Siret river basin, Romania, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM11, 8-10 Septembrie 2021, Muttentz, Switzerland.
- Zait R.**, Fighir D., Sluser B., Plavan O., Teodosiu C., (2022b), Priority pollutants effects on aquatic ecosystems evaluated through ecotoxicity, impact, and risk assessments, *Water* 2022, 14(20), 3237; <https://doi.org/10.3390/w14203237>.
- Zait R.**, Sluser B., Fighir D., Plavan O., Teodosiu C., (2022a), Priority Pollutants Monitoring and Water Quality Assessment in the Siret River Basin, Romania, *Water*, 14(1), 129; <https://doi.org/10.3390/w14010129>.
- Zait (Galan) R.**, Sluser B.M., Teodosiu C., (2021), Priority pollutants monitoring in the Siret River Basin, Romania, 4th International Conference of the Doctoral School "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, 19 – 21 Mai, 2021, Iasi, Romania.
- Zhuang Z., Wang Q., Huang S., NiñoSavala A.G., Wan Y., Li H., Schweiger A.H., Fangmeier A., Franzaring J., (2023), Source-Specific Risk Assessment for Cadmium in Wheat and Maize: Towards an Enrichment Model for China, *J. Environ. Sci.* 2023, 125, 723–734, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.02.024>.
- ***Administrația Națională Apele Române/Administrația Bazinală de Apă Siret, (2016-2021), Planul de Management al spațiului hidrografic Siret.
- ***HG 570/2016, Normativ prin care se reglementează la nivel național valorile concentrației maxime admisibile (CMA) pentru substanțele prioritare/prioritar periculoase din apele de suprafață.
- ***Legea Apelor nr.107/1996 cu modificările și completările ulterioare.
- ***Legea nr. 261/16.06.2004 pentru ratificarea Convenției privind poluanții organici persistenți, adoptată la Stockholm la 22 mai 2001 (publicată în Monitorul Oficial nr. 638/15.07.2004).
- ***<https://Rowater.Ro/Wp-Content/Uploads/2020/12/Probleme-Importante-de-Gospodarirea-Apelor-in-Sh-Siret-2019.Pdf>.
- ***<https://www.usetox.org/model/download>

PREZENTAREA ACTIVITĂȚII ȘTIINȚIFICE

Articole științifice publicate *in extenso* în reviste cotate *Web of Science* cu factor de impact

- 1. Zait R.**, Fighir D., Sluser B., Plavan O., Teodosiu C., (2022b), Priority pollutants effects on aquatic ecosystems evaluated through ecotoxicity, impact, and risk assessments, *Water* 2022, 14(20), 3237; <https://doi.org/10.3390/w14203237> (**Q2, IF=3.53**).
- 2. Zait R.**, Sluser B., Fighir D., Plavan O., Teodosiu C., (2022a), Priority Pollutants Monitoring and Water Quality Assessment in the Siret River Basin, Romania, *Water*, 14(1), 129; <https://doi.org/10.3390/w14010129> (**Q2, IF=3.53**).

Lucrări susținute la manifestări științifice (conferințe, congrese, simpozioane, seminarii)

- 1.** Sluser B.M, **Galan R.**, Plavan O., Teodosiu C., Assesment of priority pollutants and their impacts on water quality in the Siret River basin , Romania, 10th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM101, 18 -21 Septembrie 2019, Iași, România.
- 2. Zait (Galan) R.**, Sluser B.M., Teodosiu C., 2021, Priority pollutants monitoring in the Siret River Basin, Romania, 4th International Conference of the Doctoral School "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, 19 – 21 Mai, 2021, Iasi, Romania.
- 3. Zait Galan R.**, Sluser B., Plavan O., Teodosiu C., 2021, Water quality assessment and priority pollutants monitoring in the Siret river basin, Romania, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM11, 8-10 Septembrie 2021, Muttentz, Switzerland.

4. Sluser B., **Zait R.**, Neamtu R., Plavan O., Fighir D., Teodosiu C., Inorganic priority pollutants impact and risk assessment: comparative analysis of the Siret and Prut Rivers water quality (2022), 6th International Conference on Chemical Engineering, October 5-7, 2022 in Iasi, Romania.
5. **Zait R.**, Fighir D., Sluser B., Plavan O., Teodosiu C., (2023), Inorganic and organic priority pollutants monitoring in the Siret River Basin sediments and environmental impact assessment, Romania, 7th International Electronic Conference on Water Sciences, 15–30 March 2023 (*Accepted*).