**Proiectul component PN 23 29 01 01:**

# “Cercetări privind inventarul de emisii în sol al unor poluanţi organici persistenţi – etapă importantă a implementării la nivel naţional a Regulamentului UE 1021/2019”

**- 2024 -**

**Responsabil,**
**Dr. Preda Mihaela**

**Faza: 3/2024:** Stabilirea protocolului de realizare a metodologiei de inventariere a emisiilor în sol de bifenil policloruraţi şi hidrocarburilor aromatice polinucleare

**Obiectivul fazei**: Selectarea şi caracterizarea studiilor de caz, descrierea surselor de poluare și a amplasamentelor, descrierea modului de recoltare, caracterizarea fizico-chimică a solurilor din zonele selectate.

Pentru stabilirea protocolului de realizare a metodologiei de inventariere a emisiilor în sol de bifenil policloruraţi şi hidrocarburilor aromatice polinucleare au fost parcurse următoarele etape:

- Etapa de birou, care constă în identificarea surselor de poluare, întocmirea schemei de recoltare, pregătirea campaniei de recoltare;
- Etapa de recoltare a probelor de sol;
- Etapa de laborator.

Au fost selectate mai multe studii de caz în care au fost identificate posibile surse de poluare a solului cu PCBs și PAHs: Ploiești, Brașov, București, Pitești, Râmnicu-Vâlcea, Slatina, Delta Dunării

**Etapa de birou**

Selectarea zonelor investigate s-a bazat pe faptul că toate sursele de poluare cu acești compuși au fost identificate:

- Combustia - incinerarea deșeurilor, activitățile casnice;
- Activitatea industrială – fabricarea lacurilor, vopselurilor, coloranților, transformatoarele și condensatoarele electrice, rafinarea petrolului și producerea energiei;
- Traficul auto și feroviar
- Dragarea canalelor navigabile
- Agricultura (arderea miriștilor)

**Etapa de recoltare a probelor de sol**

Au fost recoltate probe de sol medii, obținute prin amestecul a 5 probe colectate din colțurile și centrul unei suprafețe de 5 x 5 $m^2$. În situația în care a existat o sursă potențială fixă (de exemplu o fabrică de vopseluri) recoltarea s-a făcut pe direcția celor 4 puncte cardinale si la distanță crescătoare față de sursă după cum au fost posibilitățile în teren. Toate probele s-au recoltat de la suprafață solului.

**Etapa de laborator**

Au fost determinate proprietățile fizice și chimice ale solului (pH, fracțiuni granulometrice, materie organică, argilă, conductivitate electrică, azot, fosfor, potasiu, nitrați) care influențează, conform literaturii de specialitate, comportarea în sol a compușilor studiați.

Au fost folosite următoarele metode:

- Determinarea pH in suspensie apoasa 1:2,5;  SR 7184-13:2001
- Determinarea conductivității electrice specifice, SR ISO 11265+A1: 1998
- Determinarea conținutului de humus: oxidare umedă; STAS 7184/21-82
- Determinarea conținutului de azot (Nt): metoda Kjeldahl; STAS 7184/2-85
- Determinarea conținutului de fosfor (PAL): extracție în acetat-lactat de amoniu; STAS 7184/19-82
- Determinarea conținutului de potasiu (KAL): extracție în acetat-lactat de amoniu; STAS 7184/18-80.
- Determinarea conținutului de nitrați, metodă ICPA.
- Determinarea compoziției granulometrice, metodă ICPA.

**Faza: 4a/2024:** Validarea metodologiei de inventariere a emisiilor de PCBs și PAHs în sol pe studii de caz având ca sursă de poluare procesele de combustie

**Obiectivul fazei**: Validarea metodologiei de inventariere a emisiilor în sol de compuși PCB și PAH luând în considerare solurile potențial poluate prin procese de combustie.

Au fost identificate următoarele procese de combustie:

- Combustie prin incinerare

A fost selectat incineratorul de deșeuri periculoase din comuna Brazi.

Emisiile de PCBs și PAHs pot să apară în timpul incinerărilor deşeurilor municipale şi industriale, de aceea această operaţiune trebuie controlată atent, în special în privința temperaturii de ardere (peste 1100 °C) (*Berdowski şi colab., 1997*). Probele de sol au fost recoltate din imediata vecinătate a incineratorului.

- Combustia produselor petroliere

A fost selectată una dintre cele mai importante rafinării de petrol din țară situată în Ploiești

Solurile din apropierea rafinăriei să fie contaminate cu PAHs deoarece, pe de o parte acești compuși se găsesc în petrolul brut și pe de altă parte se formează combustia incompletă a substanțelor organice și a produselor petroliere, proces numit pirogenic (Abdel-Shafy și Mansour, 2016).

➢ Arderea combustibililor de la termocentrale

Există studii care au pus în evidență formarea neintenționată a PCBs, în special a celor înalt clorurați, în diferite zone ale termocentralei în care se produce combustia (Ishikawa și colab., 2007). Probele de sol au fost prelevate pe două adâncimi din imediata vecinătate a unei termocentralei din București

Figura 1. Incendiu la groapa de gunoi Ruteni

➢ Incendiile pot fi intenționate și neintenționate:

- Accidentele, spre exemplu incendiul de la o fabrică de pigmenți și coloranți din Jilava. Recoltarea s-a făcut la două zile după incendiu.
- Incendiile de vegetație

Incendiile de la gropile de gunoi și depozitele de deșeuri: Vidra, Ruteni, Botoșani, depozitul de deșeuri Chitila.

- Activităţile casnice cum ar fi arderea deşeurilor, arderea lemnului sau cărbunelui pentru încălzire pot fi surse de PAHs (*Gupte şi colab., 2016*). Au fost recoltate probe de sol din cartiere vechi ale Ploieștiului, unde locuințele au sobe sau centrale pe lemne.
- Industria metalurgică feroasă și neferoasă poate fi o sursă de PCBs prin procesele de combustie care au loc (Yang și colab., 2018). În acest caz solul a fost recoltat de la rafinăria de alumină din Tulcea.

**Conținutul de compuși bifenil policlorurați**

Conținutul total de compuși PCB este cuprins între valori care sunt sub limita de cuantificare a metodei (0,0001 mg/kg pentru fiecare izomer) și 0,147 mg/kg, valoare care depășește de circa 15 ori pragul superior al valorilor normale (< 0,01 mg/kg) dar este sub pragul de alertă (0,25 mg/kg). Cele mai ridicate conținuturi au fost înregistrate în punctele P16 și P17 recoltate de la groapa de gunoi Vidra. Valori ridicate ale concentrației totale de PCBs au fost obținute și în punctele P11 și P12 recoltate de la groapa de gunoi Ruteni unde conținuturile a fost 0,099 mg/kg dar și în punctul P14 (groapa de gunoi Botoșani 2) și P19 (termocentrala) (figura 2).

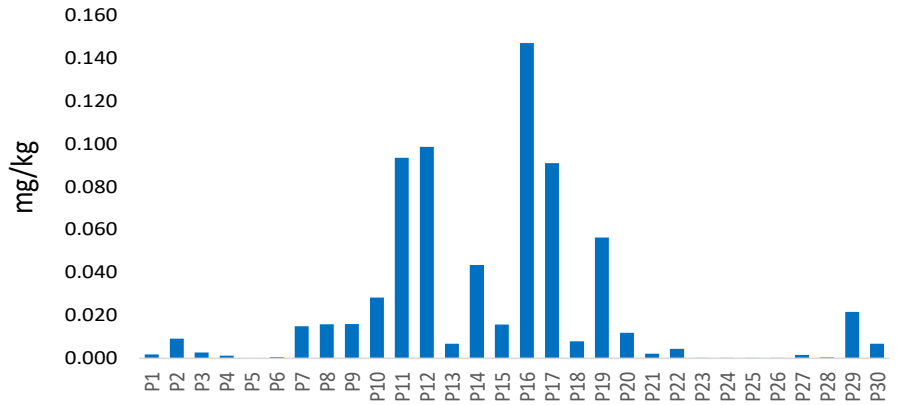


Figura 2. Conținutul total de PCBs în soluri potențial poluate prin procese de combustie

În ceea ce privește contribuția celor 7 izomeri la conținutul total de PCB, s-au constatat următoarele:

- PCB 28, izomerul cu 3 atomi de clor în moleculă, cel mai volatil și cel mai ușor degradabil, a fost pus în evidență cu o concentrație medie de 0,001 mg/kg, valoare de 10 ori mai mare decât pragul superior al valorilor normale (<0,0001 mg/kg), dar de două ori mai mică comparativ cu pragul de alertă (0,002 mg/kg). Cea mai ridicată valoare a concentrației de 0,012 mg/kg a fost obținută în punctul P20 recoltat din solul situat în imediata vecinătate fabricii de pigmenți și coloranți din Jilava unde a avut loc un incendiu (figura 3). Această concentrație este peste pragul de intervenție (0,01 mg/kg) și cel mai probabil este rezultatul incendiului care a avut loc cu câteva zile înaintea recoltării.

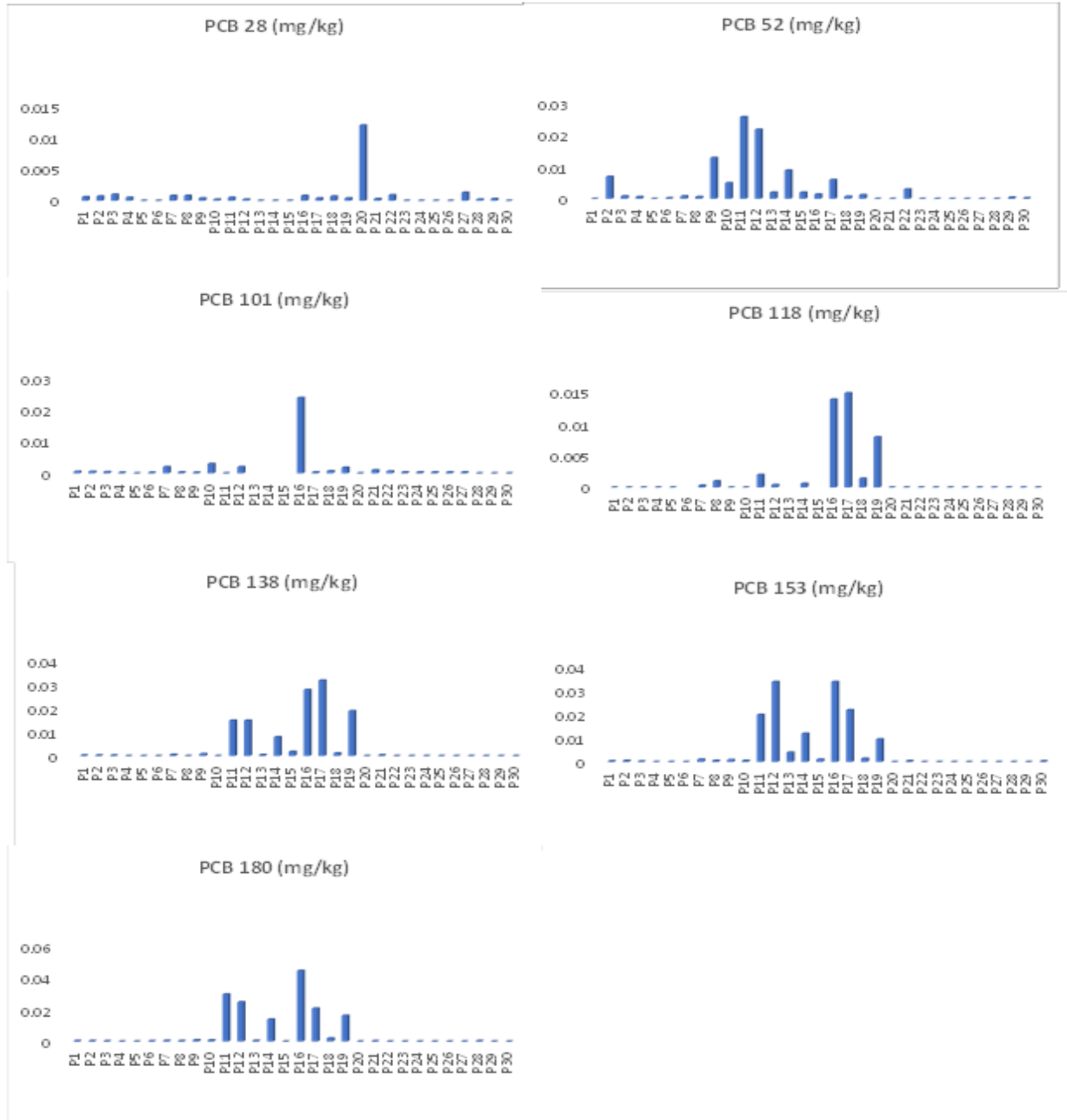


Figura 3. Conținutul izomerilor PCB în solurile potențial poluate prin procese de combustie

- PCB 52 este izomerul cu 4 atomi de clor în moleculă. În acest caz 33,3% din probele de sol analizate au conținuturi normale, 43,3% au conținuturi mai mari decât pragul superior al valorilor normale, dar mai mici decât pragul de alertă, 13,4% au concentrații care ating și chiar depășesc pragul de alertă, iar 10% depășesc chiar pragul de intervenție (figura 3). Cele mai ridicate valori au fost obținute la gropile de gunoi Ruteni și Botoșani și în zona rezidențială a municipiului Ploiești.
- Izomerii pentaclorurați, PCB 101 și PCB 118 au o contribuție mai mică la conținutul total de PCBs. Concentrațiile lor sunt fie normale, fie depășesc pragul superior al valorilor normale, dar sunt mult mai mici decât pragul de alertă. Cele mai ridicate valori au fost obținute, în ambele cazuri, la groapa de gunoi Vidra.
- În cazul izomerii hexaclorurați, PCB 138 și PCB 153, 10% din probele de sol analizate au conținuturi care depășesc ușor pragul de alertă de 0,01 mg/kg. Cele mai ridicate valori au fost obținute în solurile recoltate de la gropile de gunoi Ruteni și Botoșani și termocentrala din București.
- O situație similară se întâlnește și în cazul izomerului heptaclorurat, PCB 180. În acest caz 13,4% din probele analizate au concentrații care depășesc pragul de alertă, cele mai mari valori fiind înregistrate la gropile de gunoi Vidra, Ruteni, Botoșani și din nou la termocentrală.

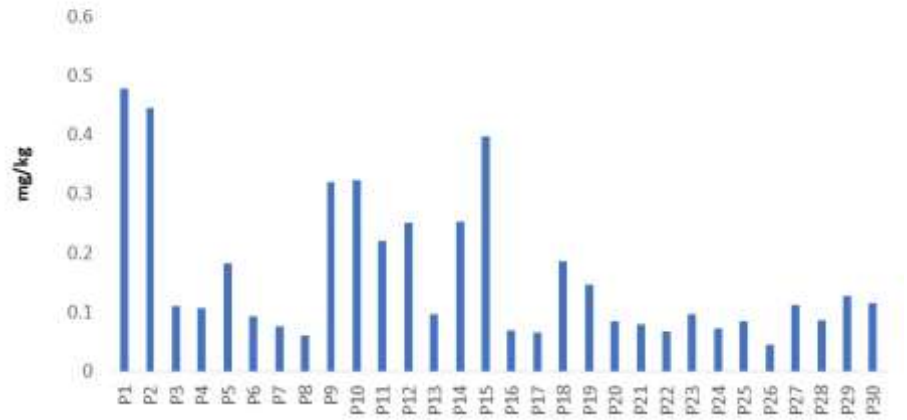


Figura 4. Conținutul total de PAHs în solurile potențial poluate prin procese de combustie

Conținutul total de hidrocarburi aromatice polinucleare în solurile studiate este cuprins între 0,046 mg/kg și 0,478 mg/kg cu o medie de 0,164 mg/kg. Toate probele de sol sunt contaminate cu acești compuși, 46,6% având concentrații normale (< 0,1 mg/kg), iar restul au conținuturi care depășesc valorile normale dar sunt sub pragul de alertă de 7,5 mg/kg. Cele mai mari valori au fost obținute în probele de sol recoltate de la rafinăria de petrol din Ploiești, din zona rezidențială veche a Ploieștiului, de la combinatul de alumină Tulcea și de la gropile de gunoi Ruteni și Botoșani (figura 4).

În concluzie, se poate aprecia faptul că în zonele în care există procese de combustie, apare și poluarea cu compuși bifenili policlorurați și hidrocarburi aromatice polinucleare. Concentrațiile totale de PCBs și PAHs din sol depășesc în unele situații valorile normale, dar sunt mai mici decât pragul de alertă.

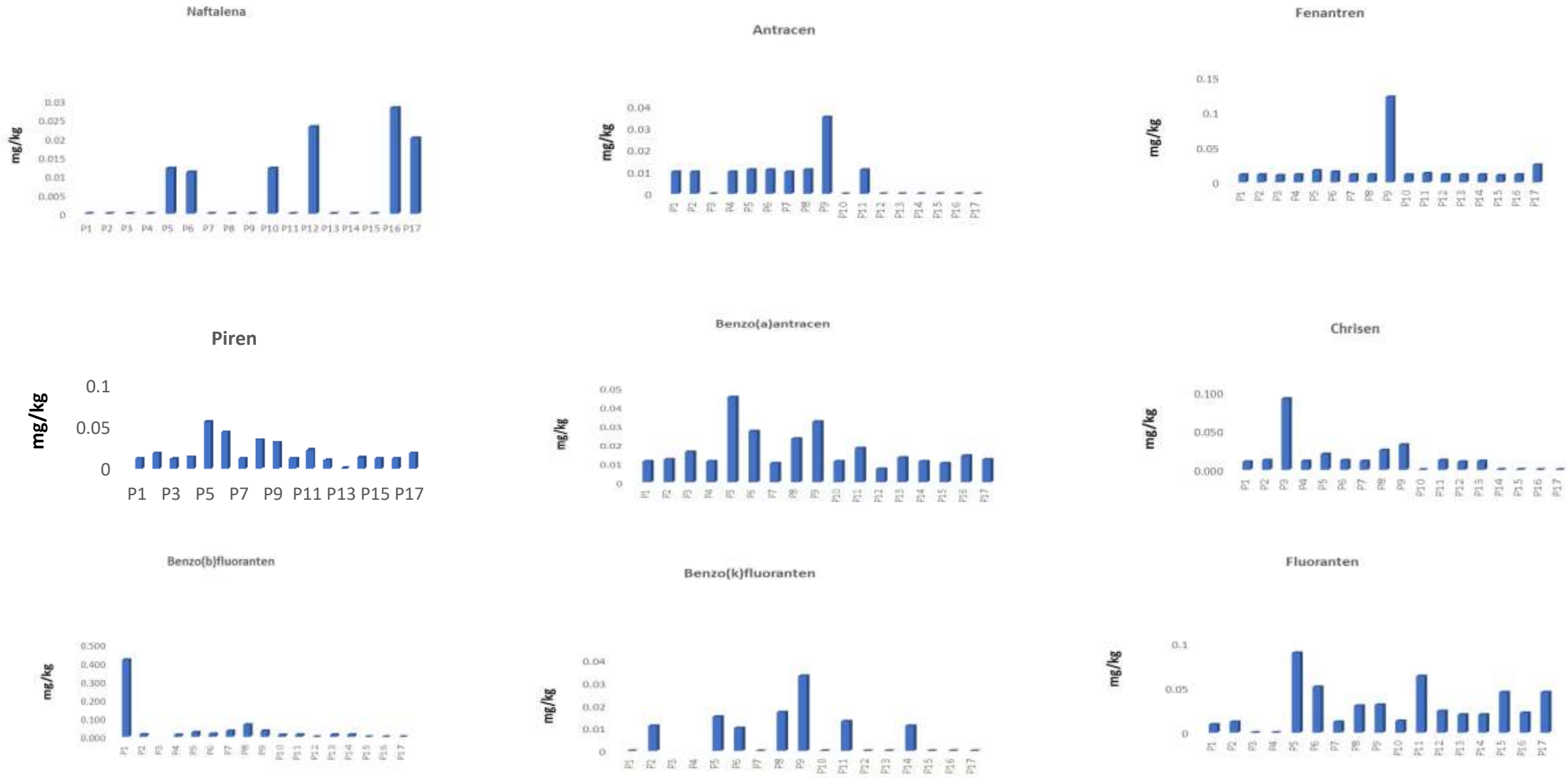


Figura 5. Conținutul compușilor PAHs în solurile potențial poluate prin procese de combustie

**Faza: 4b/2024:** Validarea metodologiei de inventariere a emisiilor de PCBs şi PAHs în sol pe studii caz având ca sursă de poluare dragarea canalelor navigabile din Delta Dunării

**Obiectivul fazei:** Validarea metodologiei de inventariere a emisiilor în sol de compuși PCB și PAH cu ajutorul studiului de caz Delta Dunării

Una din sursele de poluare cu bifenili policloruraţi și hidrocarburi aromatice polinucleare o reprezintă dragarea canalelor navigabile ale Dunării care generează cantităţi considerabile de sedimente și sol contaminate cu PCBs și PAHs. În timp, acești poluanți sunt deversați în mediul acvatic unde sunt adsorbiți de sedimente și sol datorită caracterului lor hidrofob (Combi, 2016). 12 probe de sol au fost recoltate pe trei adâncimi din patru profile situate în două zone din Delta Dunării: Dunăvăț (P1D și P2D)și Carasuhat (P1C și P2C) (figura 6). Dunăvăț are 2538 ha, mai puțin de 40% din suprafață a fost utilizată în agricultură din 1985. Carasuhat are 3380 ha din care 84,7% a fost utilizat în agricultură. Zonele folosite pentru agricultură au fost reduse începând cu 2008, ca rezultat al renaturării.

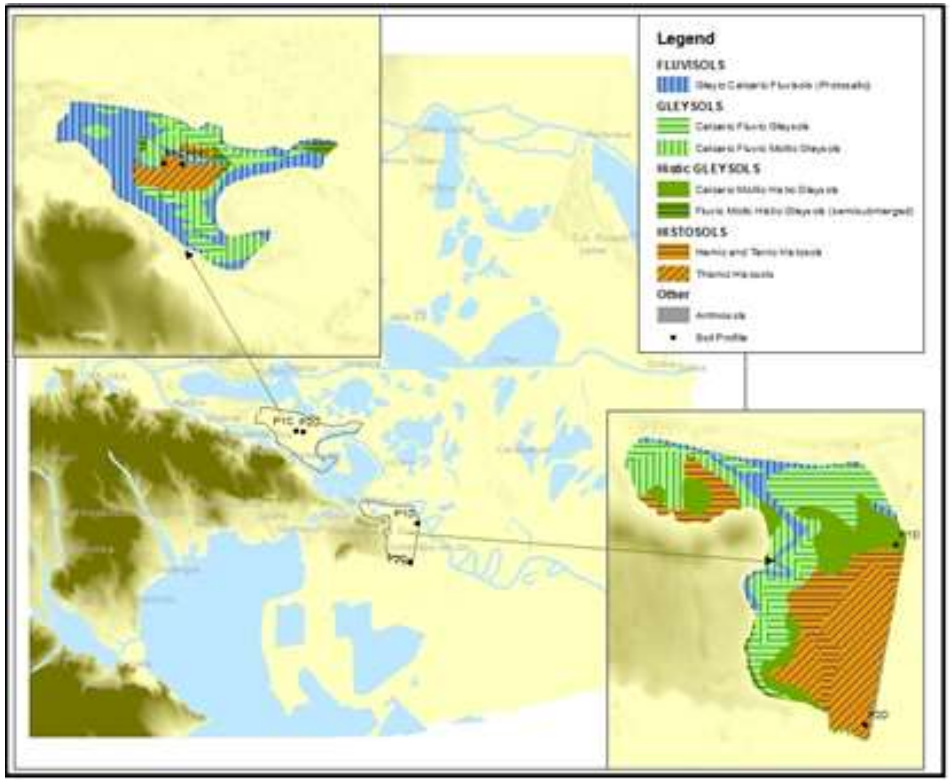


Figura 6. Localizarea profilelor de sol din Dunăvăț și Carasuhat

**Compușii bifenil policlorurați**

Rezultatele referitoare la concentrația totală de compuși PCB (suma izomerilor cu numere IUPAC 28, 52, 101, 118, 138, 153 și 180) în cele 4 profile din Dunăvăț și Carasuhat sunt prezentate în figura 7. Se poate observa că valoarea medie a concentrației totale de PCBs depășește ușor pragul superior al valorilor normale (<0,01 mg/kg). Chiar și valoarea cea mai ridicată a concentrației este de 10 ori mai mică decât pragul de alertă (0,25 mg/kg).

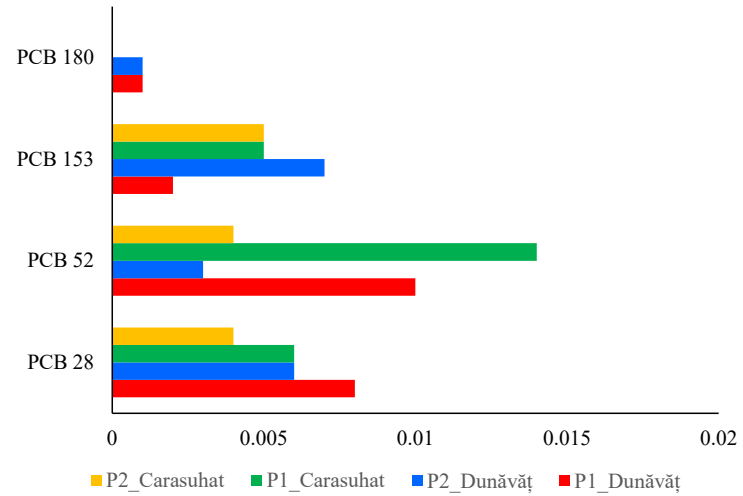


Figura 7. Conținutul de PCBs în probele de sol recoltate din Dunăvăț și Carasuhat

**Conținutul de hidrocarburi aromatice polinucleare**

Concentrația totală medie de hidrocarburi aromatice polinucleare în Dunăvăț și Carasuhat este de 0,103 mg/kg, valoare care este la limita valorilor normale (<0,1 mg/kg) conform Ordinului 756/1997. Profilul compușilor PAH în funcție de numărul de nuclee din moleculă este prezentat în figura 8.

Hidrocarburile cu 3 nuclee în moleculă contribuie în proporție de 58,3% la concentrația totală de PAHs. Este vorba în principal de antracen și fenantren. Rezultate similare au fost obținute de Jia și colab., în 2021. PAHs cu 5 nuclee în moleculă, respectiv benzo(b)- și benzo(k)fluoranten contaminează doar două probe recoltate din Dunăvăț.

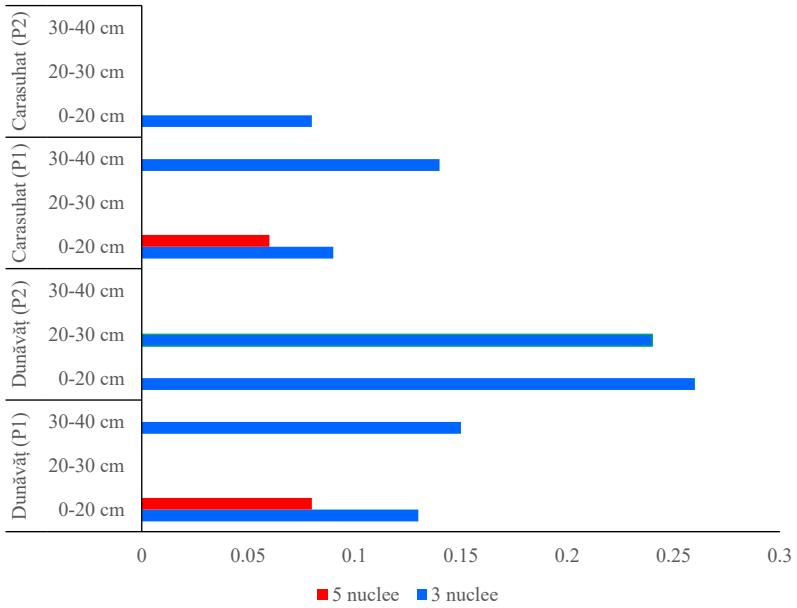


Figura 8. Profilul PAHs în probe de sol recoltate din Dunăvăț și Carasuhat

**Faza: 5a/2024:** Validarea metodologiei de inventariere a emisiilor de PCBs şi PAHs în sol pe studii caz având ca sursă de poluare fabricarea vopselurilor, adezivilor, coloranților

**Obiectivul fazei**: Validarea metodologiei de inventariere a emisiilor în sol de compuși PCB și PAH cu ajutorul studiului solurilor potențial poluate prin fabricarea vopselurilor, adezivilor, colorantilor.

Figura 9. Poziționarea punctelor de recoltare în apropierea unei fabrici de vopseluri și adezivi

Au fost identificate următoarele fabrici de vopseluri, adezivi, coloranți:

- Producător român de vopseluri de interior și exterior, adezivi, grunduri, lacuri, aracet și polistiren, situat în sud estul municipiului Ploiești (figura 9). Probele de sol au fost recoltate pe direcția celor patru puncte cardinale.
- Fabrica de vopseluri din localitatea Prejmer situată la 20 km nord est de Brașov unde sunt produse lacuri, vopseluri, grunduri, emailuri pentru lemn și metal, tencuieli decorative. De aici au fost recoltate probe medii pe direcția a trei puncte cardinale.
- Producător de lacuri și vopsele decorative din Popești Leordeni. Portofoliul companiei cuprinde și emailuri, tencuieli, adezivi pentru construcții, produse de hidroizolație și polistiren.
- Fabrică de coloranți și pigmenți din Jilava.
- Stația de emulsie Euroconstruct Progresul

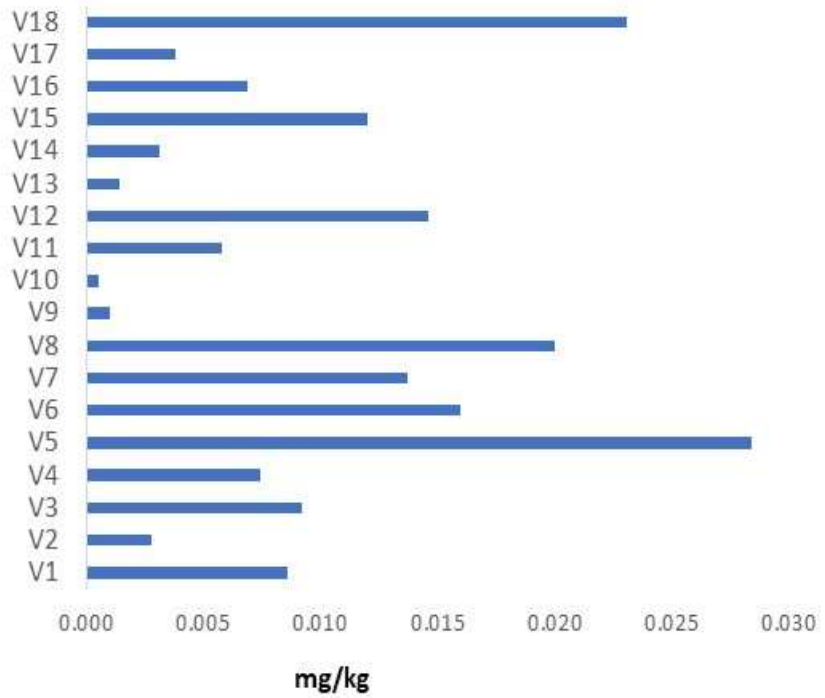


Figura 10. Conținutul total de PCBs în solurile situate în vecinătatea fabricilor de vopseluri

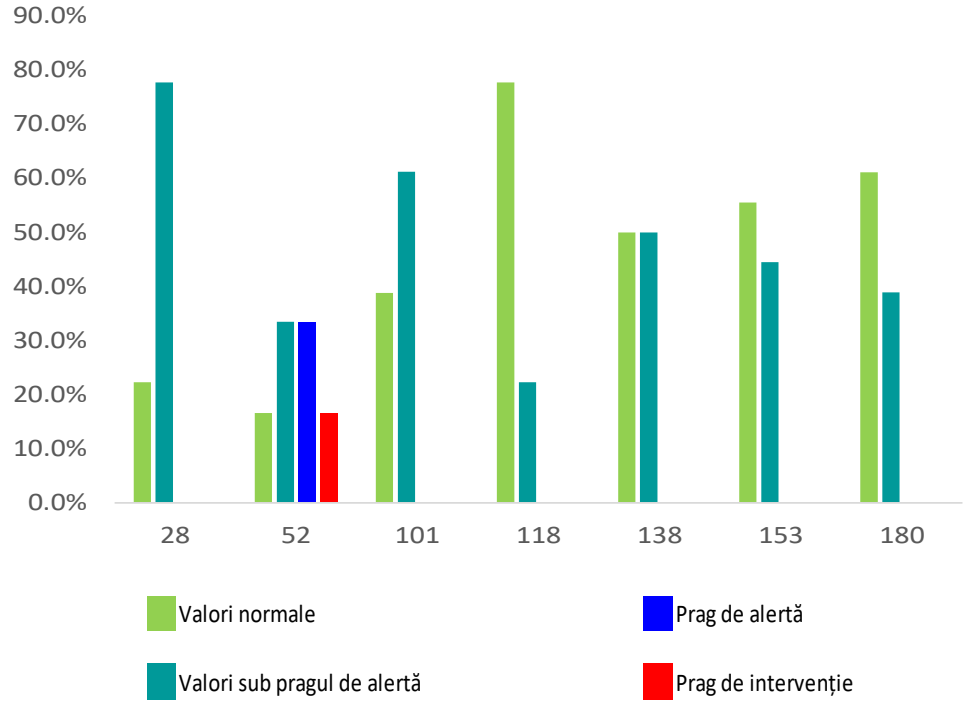


Figura 11. Ponderea în sol a celor șapte izomeri PCB

**Conținutul de hidrocarburi aromatice polinucleare**

Concentrația totală de hidrocarburi aromatice polinucleare în solurile recoltate din apropierea fabricilor de vopsele, coloranți, adezivi, pigmenți este cuprinsă între 0,046 mg/kg și 2,347 mg/kg cu o medie de 0,223 mg/kg. În conformitate cu Ordinul 756/1997 valorile normale ale concentrației totale de PAH în sol trebuie să fie mai mici de 0,1 mg/kg, ceea ce înseamnă că în cazul rezultatelor obținute în acest studiu 36,8% depășesc acest prag, restul fiind valori normale.

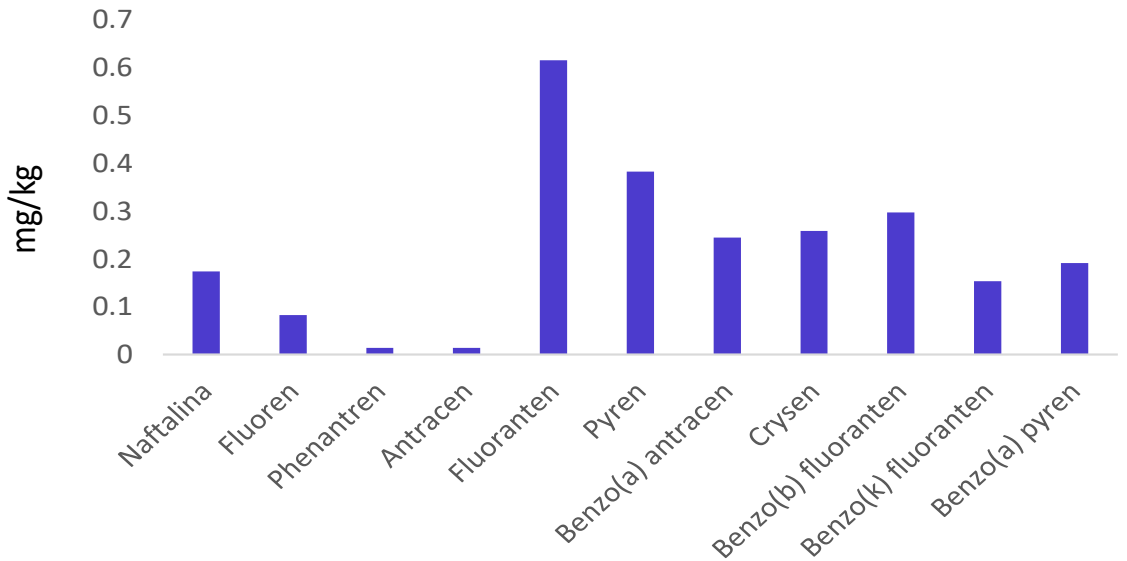


Figura 12. Concentrația compușilor PAH individuali în solurile recoltate din vecinătatea unor fabrici de vopseluri

## Diseminarea rezultatelor

Mihaela Preda, Victoria Mocanu, Veronica Tănase, 2024. ***Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils from Danube Delta***. Agrolife Scientific journal, Volumul 13, Numărul 2, 210-217.

Mihaela Preda, 2025. ***Validation of RP-UHPLC Method for Quantitative Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Soil***, Revista de Chimie, vol. 76, numărul 1

Mihaela PREDA, Veronica TĂNASE, Nicoleta Olimpia VRÎNCEANU, Florența JAFRI, Mihaela COSTEA, Bogdan-Ștefan OPREA, 2025. ***Assessment of Soil Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Bucharest: sources and distribution***, participare la Conferința Agriculture for Life, Life for Agriculture din 5-7 iunie 2025, acceptată spre publicare

Mirela Alina Sandu , Mihaela Preda, Veronica Tanase, Denis Mihailescu, Ana Virsta, Veronica Ivanescu, 2025. ***Trends in Polychlorinated Biphenyl Contamination in Bucharest's Urban Soils: A Two-Decade Perspective (2002–2022)***, Processes 13, 1357