



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00430**

(22) Data de depozit: **23/07/2020**

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. 1/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ INOE2000, FILIALA
INSTITUTUL DE CERCETĂRI, PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ
CLUJ-NAPOCA STR.DONATH, NR.67,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• HOAGHIA MARIA-ALEXANDRA,
ALEEA BORSA, NR.1, BL.R1, AP.38,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• ROMAN CECILIA, STR.PIAȚA ABATOR,
BL.B, AP.5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

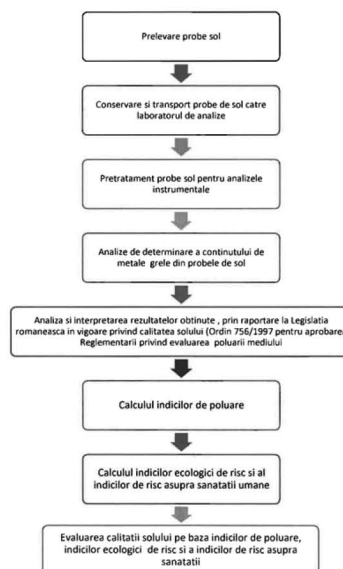
(54) **METODĂ INOVATIVĂ DE EVALUARE A CALITĂȚII SOLULUI
ȘI A RISCULUI DATORAT CONTAMINĂRII CU METALE
GRELE UTILIZÂND INDICI DE POLUARE ȘI INDICI DE RISC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de evaluare a calității solului și a riscului datorat contaminării solului cu metale grele prin utilizarea unor indici ecologici de risc și indici de risc asupra sănătății. Metoda conform invenției are următoarele etape:

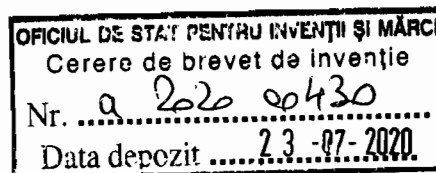
- prelevarea probelor de sol,
- conservarea și transportul probelor de sol către laboratoarele de analize chimice autorizate, de preferat către laboratoarele RENAR,
- pretratarea probelor de sol în vederea efectuării analizelor chimice pentru determinarea conținutului de metale grele,
- efectuarea analizelor chimice de determinare a cantității de metale grele,
- analiza și interpretarea rezultatelor obținute prin raportare la Legislația românească în vigoare referitoare la calitatea solului,
- după obținerea rezultatelor analizelor chimice, datele privind conținutul de metale grele se utilizează la calcularea indicilor de poluare, calculul indicilor ecologici de risc și a indicilor de risc asupra sănătății umane, astfel încât, cu ajutorul rezultatelor obținute se evaluează calitatea, nivelul de contaminare și nivelul de risc al probelor de sol analizate.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





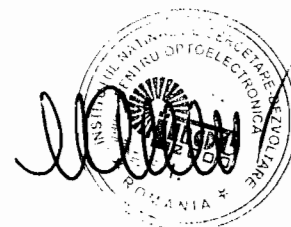
Metoda inovativa de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele utilizand indici de poluare si indici de risc

DESCRIERE

Inventia se refera la o metoda inovativa de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele prin utilizarea unor indici de poluare si de evaluare a gradului de risc datorat contaminarii cu metale grele, folosind indici ecologici de risc si indici de risc asupra sanatatii.

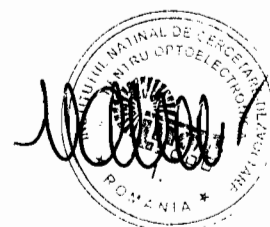
Solul are un rol semnificativ in stabilitatea socio-economica prin prisma nutrientilor pe care ii contine, dar si a poluantilor pe care ii poate „gazdui” (Baltas si colab., 2020). In contextul modern al industrializarii, urbanizarii, al dezvoltarii si aplicarii diverselor practici in domeniul agriculturii si respectiv al dezvoltarii societatii, **poluarea solului** este considerata a fi unul dintre cele mai ingrijoratoare procese de degradare a solului. Estimativ, la nivel european exista un numar de peste 2.5 milioane de situri poluate, avand consecinte serioase in ceea ce priveste sanatatea mediului si, implicit, sanatatea omului (Aragon si colab., 2019; EEA, 2014).

Cauzele poluarii solului sunt emisiile, deversarile si deseurile rezultate in urma proceselor industriale (industria chimica, industria otelului, constructoare de masini, textila, farmaceutica, alimentara), exploatarilor miniere excesive, dar si a unor procese naturale de provenienta geologica (procesele litologice legate de rocile parentale si procese pedologice rezultate in urma altor procese care au loc in sol, respectiv: eroziune, transport, formarea unor compusi in sol, existenta unor anomalii geochimice). Alte surse naturale de contaminanti chimici sunt unele procese atmosferice precum depuneri atmosferice rezultate in urma emisiilor vulcanilor si a proceselor de degazare desfasurate in sistemele acvatice subterane (Mazurek si colab., 2020; Weissmannova si Pavlovsky, 2017). Printre principalii contaminanti ai solului se numara substante si compusi organici (pesticide - insecticide, fungicide, erbicide; solventi clorinati, hidrocarburi aromatice policiclice - metilbenzen, benzen; uleiuri minerale, dioxine, furani, bifenili policlorurati), substante si compusi anorganici (compusi ai azotului, metale grele) (Weissmannova si Pavlovsky, 2017).



Poluarea cu metale grele este cauzata in principal de activitatile antropogene, contributiile majore fiind reprezentate de exploatarile si procesarile miniere, industria metalurgica, traficul, industria electronica. Activitatile miniere, in special cele desfasurate in minele din care se extrag metale neferoase pot genera si cauza scurgeri de cantitati ridicate de metale grele direct in mediul inconjurator (sol si apa). Studii recente indica o poluare severa cu metale grele a solurilor, apelor si sedimentelor rezultate in activitatile de exploatare miniera (Qiao si colab., 2020).

Metalele grele (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) sunt considerate substante periculoase hazardoase prin insasi caracteristicile lor specifice si anume mobilitate, persistenta, toxicitate, bioacumulare, biodisponibilitate, biomagnificare in lantul trofic (importanta factorilor biologici: specia, interactiuni trofice, adaptare biochimica/fiziologica) si capacitatea de a rezista perioade foarte indelungate in mediul inconjurator fara a se degrada (Weissmannova si Pavlovsky, 2017; Zhao si colab., 2014). Metalele grele se acumuleaza in sol in principal din cauza depunerilor atmosferice uscate si umede din diferite surse. Principala si cea mai importanta sursa a metalelor grele este reprezentata de arderea combustibililor fosili, transport (trafic, tip drum, compozitia combustibilului, tip motor), emisiile industriale (industria chimica, industria otelului, industria metalurgica, mineritul, industria electronica, industria din domeniul constructiilor) si managementul deseurilor (Weissmannova si Pavlovsky, 2017). Conform numeroaselor studii recente legate de calitatea mediului, metalele grele sunt considerate substante toxice daunatoare emise in urma activitatilor antropice (Rostami si colab., 2020; Qiao si colab., 2020; Sultana si colab., 2017; Weissmannova si Pavlovsky, 2017). Dispersia metalelor grele in mediul inconjurator este datorata si favorizata de geologia, climatul local si de caracteristicile geografice (Weissmannova si Pavlovsky, 2017). Ca urmare a acestor activitati, la nivel global mediul inconjurator si sanatatea umana pot fi afectate de potentiale riscuri ecologice si riscuri de sanatate. Calitatile solului (fertilitatea, biodiversitatea, circuitul apei, microclimatul ariei) sunt afectate si degradate ca rezultat al contaminarii cu metale grele. Spre deosebire de apa si aer, solul se regenereaza mult mai lent, fiind un factor de mediu imobil, care nu se dizolva, astfel incat activitatile de regenerare si de remediere se desfasoara foarte greu. Solul are caracteristici si structura unice, actionand ca un filtru si „suport” de depozitare pentru substante toxice si, in speta, pentru metale grele. Astfel incat, prevenirea poluarii si monitorizarea calitatii solului sunt foarte importante in activitatea de protecti a solului, deoarece poluarea cu metale grele este



practic aproape ireversibila (Weissmannova si Pavlovsky, 2017). Exista diverse **metodologii de evaluare a calitatii solului**, printre care unele dintre cele mai eficiente sunt aplicarea unor indici de poluare si indici ecologici.

Indicii de poluare reprezinta instrumente puternice in determinarea surselor de poluare a solului si in evaluarea calitatii acestuia. Totodata, cu ajutorul indicilor se poate evidentia nivelul de poluare, se pot identifica efectele negative asupra mediului, putandu-se evalua impactul activitatilor antropogene asupra resurselor de sol. Prin monitorizarea solului se poate preveni deteriorarea avansata, importanta cu precadere in ariile protejate cum sunt spre exemplu parcurile sau rezervatiile naturale (Mazureka si colab., 2017). Indicii de poluare ai solului depind de caracteristici variate cum ar fi proprietatile chimice (continut total/recuperat, cantitatea disponibila/extractibila, speciere/fractionare), biochimice (activitatea enzimelor, hidroliza diacetatului de fluoresceina) si microbiologice (structura comunitatii microbiale, biomasa microbiana, respiratia specifica, coeficientul microbial) (Mazureka si colab., 2017). Indicii de poluare se calculeaza pe baza continutului fiecarui metal greu (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) in parte, din proba de sol. Acesti indici se utilizeaza pentru clasificarea solurilor in diverse clase, in functie de gradul de poluare.

Printre indicii de poluare cu metale grele se numara **indicele de geoacumulare** (I_{geo}). Acest indice ia in considerare raportul dintre concentratia de metal greu si nivelul de fond din sol corespunzator fiecarui tip de sol. Se utilizeaza o constanta cu valoarea de 1,5 cu rolul de a stabili fluctuatiile naturale ale metalelor prezente in mediul inconjurator si de a stabili impactele antropice de amploare redusa. Rezultatele indicelui de geoacumulare clasifica proba de sol intr-una dintre cele sapte (7) clase de calitate ale solului (necontaminat ($I_{geo} \leq 0$), necontaminat catre contaminat moderat ($0 \leq I_{geo} < 1$), contaminat moderat ($1 \leq I_{geo} < 2$), contaminat moderat catre puternic moderat ($2 \leq I_{geo} < 3$), puternic contaminat ($3 \leq I_{geo} < 4$), puternic catre extrem de contaminat ($4 \leq I_{geo} < 5$), extrem de contaminat ($I_{geo} > 5$)) (Mazureka si colab., 2017).

Indicele de poluare (IP) utilizeaza valori de referinta pentru metalele grele din sol, spre exemplu nivelul preindustrial, nivelul mediu al crustei, nivelul de fond, valorile de baza, sau valorile maxime admise. In functie de rezultatele obtinute, solul poate fi necontaminat ($IP < 1$), moderat contaminat ($1 \leq IP \leq 3$) sau puternic contaminat ($3 \leq IP$).

Nivelul de contaminare (NP) utilizeaza trei clase de contaminare ($NP < 1$ – nu exista contaminare, $NP = 1$ – nivele de baza de contaminare si $NP > 1$ – exista contaminare).

Indicele de poluare Nemerow (IP_N) evalueaza nivelul de contaminare al solului si calitatea acestuia prin cinci (5) clase de calitate, respectiv sol curat ($IP_N \leq 0,7$), sol caracterizat de valori ale metalelor grele care ating limitele de atentionare ($0,7 \leq IP_N \leq 1$), sol usor contaminat ($1 \leq IP_N \leq 2$), sol contaminat moderat ($2 \leq IP_N \leq 3$) si sol contaminat puternic ($3 \leq IP_N$).

Metalele grele pot fi transferate in corpul uman ca urmare a contactului dermic, ingestiei unei ape contaminate sau unor alimente contaminate si inhalatiei. Concentratii ridicate de metale grele se acumuleaza in organisme datorita eliminarii biologice indelungate si lipsei biodegradarii (Weissmannova si Pavlovsky, 2017). Efecte asupra sanatatii sunt mutatii genetice care apar la nastere, cancer, boli ale inimii si ale altor organe vitale, infertilitate, neurotoxicitate, afectiuni ale sistemului osos (Rostami si colab., 2020; Sultana si colab., 2017).

Evaluarea riscului la metale grele este cruciala avand in vedere stabilirea/determinarea/evidentierea existentei unui risc potential sau a gradului de risc la toxicitate.

Riscul la toxicitate pe care il prezinta solurilor poluate depinde in primul rand de biodisponibilitatea contaminantilor toxici, apoi de concentratia totala a poluantilor, respectiv a metalelor grele (Aragon et al., 2019). In ceea ce priveste riscul la metale grele, transferul metalelor grele din sol prin lantul trofic sau depunerile atmosferice cu finalitate in alimente cauzeaza efecte cronice la consumatori. Ca urmare a expunerii cronice la metale grele, efecte mutagenice si carcinogenice (cancer, diaree, boli cardiovasculare, boli ale rinichilor) pot avea loc in organismele umane, animale sau in plante (Sultana si colab., 2017; Weissmannova si Pavlovsky, 2017). Sunt deosebit de importante atat controlul cat si limitarea acumularii metalelor grele in sol, respectiv in vegetale. Pentru a se controla nivelul riscului trebuie evaluat riscul prin utilizarea de diverse metode, printre care si metoda indicilor de risc. **Evaluarea riscului** este un instrument prin care se estimeaza magnitudinea afectiunilor rezultate in urma potentialului de hazard asupra sanatatii. Obiectivul general al evaluarii riscului este de a determina statutul de contaminare a solului si potentialele efecte negative rezultate in urma expunerii la metale grele.

Evaluarea riscului se poate realiza prin utilizarea unor **indici ecologici de risc** si a unor **indici de risc asupra sanatatii**.

Indicii ecologici de risc sunt metode cu ajutorul carora gradul de risc ecologic cauzat de contaminarea cu metale grele se cuantifica si se clasifica in categorii de risc. **Indicele ecologic potential** (IEP) cuantifica raspunsul toxic al metalului greu raportata la valoarea indicelui de

poluare. Conform acestui indice exista cinci clase de risc conform carora calitatea solului este evaluata, respectiv risc ecologic scazut ($IEP < 40$), risc ecologic moderat ($40 < IEP \leq 80$), risc ecologic considerabil ($80 < IEP \leq 160$), risc ecologic ridicat ($160 < IEP \leq 320$), risc ecologic serios ($IEP > 320$).

Probabilitatea de toxicitate (IEP) este un instrument potrivit pentru a evalua impactul negativ asupra calitatii solului din punct de vedere al gradului de toxicitate al contaminantului cu ajutorul caruia se calculeaza indicele. Metoda se aplica pentru a identifica si prioritiza ariile caracterizate de potentiale hazarde rezultate ca urmare a prezentei si continutului ridicat de metale grele.

Indicii de risc asupra sanatatii sunt indici care stabilesc existenta unui risc potential asupra sanatatii prin prisma continutului de metale grele care caracterizeaza solul cu diverse functii (agricole, de agrement, spatiu rezidential). Pentru a cuantifica riscul asupra sanatatii este important a se cunoaste functiile solului, tipul de activitati desfasurate si daca modul de locuire a terenului (implica si date privind media varstei locuitorilor, media greutatii corporale, frecventa utilizarii terenului). Riscul poate fi determinat atat pentru fiecare metal greu analizat, cat si pentru continutul total de metale grele. Indicii de risc asupra sanatatii care pot fi utilizati sunt coeficientul de hazard si indicele de hazard.

Coeficientul de hazard (C_H) se calculeaza in functie de aportul cronic zilnic (ACZ), de continutul de metale grele, de doza de referinta a metalului greu si de greutatea corporala. In functie de rezultatele obtinute solul va fi caracterizat de prezenta sau lipsa riscului asupra sanatatii. **Indicele de hazard** este un alt indice care cuantifica posibilul risc datorat unui set de metale grele.

Utilizarea indicilor de risc este importanta in protectia solului si implicit in protectia sanatatii omului si ariilor protejate.

Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel international

La nivel international exista studii in care calitatea solului este evaluata cu ajutorul unor indici de poluare iar in acest sens pot fi mentionate urmatoarele: „Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview)”, 2017, Weissmannova H.D si Pavlovsky J., *Environmental Monitoring and Assessment*; “Pollution indices as comprehensive tools for evaluation of the accumulation and provenance of potentially

toxic elements in soils in Ojcow National Park”, 2019, Mazureka R., Kowalska J.B., Gasiorek M., Zadrozny P., Wieczorek J., Journal of Geochemical Exploration; “Environmental monitoring and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils”, 2020, Rostami S., Kamani H., Shahsavani S., Hoseini M., Human and Ecological risk Assessment: An International Journal.

Exista preocupari legate de utilizarea indicilor de poluare sau indicilor de evaluare a riscului dovedite si prin existenta unui numar relativ redus de brevete de inventie, printre care amintim: **CN104636627A** – Soil heavy metal ecologic risk evaluation method; **CN101949920A** – Method for determining pollution level of polluted soil.

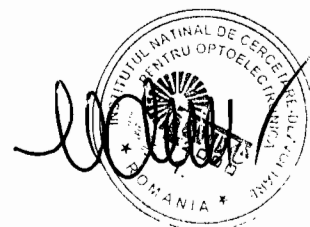
Studiile mentionate nu prezinta clar o metoda concisa prin care se evalueaza calitatea solului, utilizand un set de indici de poluare, indici de risc, pentru cunatificarea carora sa se utilizeze valori de alerta sensibile si valori de interventie ale metalelor grele studiate. **In cuantificarea indicilor din cadrul studiilor mentionate mai sus se utilizeaza valorile de fond ale metalelor grele luate in calcul, specifice fiecarei zone de studiu, spre deosebire de valorile utilizate in cerea de inventie propusa in care se propune utilizarea valorilor date pentru pragurile de alerta si pragurile de interventie (reglementate si specifice pentru fiecare tip de sol, indiferent de locatia ariei analizate).**

Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel national

Studiul de literatura efectuat pentru redactarea prezentei cereri de brevet a aratat ca la nivel national, nu exista brevete cu tematica evaluarii calitatii solului prin utilizarea indicilor de poluare si evaluarea riscului, folosind indici de risc.

Scopul inventiei

Se propune o metoda de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele utilizand indici de poluare si indici de risc poate care sa poata fi apoi utilizata in elaborarea unui management adecvat al zonei analizate. Cu ajutorul acestei metode moderne, inovative, nivelul de contaminare cu metale grele poate fi cuantificat, evidentiindu-se clar gradul de contaminare si prezenta unui posibil risc ecologic sau risc asupra sanatatii umane. Inventia ajuta intr-un mod clar si concis la remedierea/reconstructia (dupa caz) a zonei analizate si poate sta la baza elaborarii unui management integrat al solului in vederea prevenirii si stoparii contaminarii cu metale grele in sol.



Descriere inventie

Metoda de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele utilizand indici de poluare si indici de risc este o metoda inovativa, moderna prin care se evalueaza calitatea solului intr-o maniera detaliata, rezultatele oferind informatii referitoare la gradul de contaminare si de risc. Metoda se compune dintr-un set de etape succesive descrise in fig. 1. Prima etapa componenta se refera la *1. prelevarea probelor de sol*, urmata de etapa 2. *conservarii si transportului probelor de sol* catre laboratoarele de analize chimice (se recomanda laboratoare autorizate RENAR). 3. *Pretratarea probelor de sol in vederea efectuarii analizelor chimice* este etapa urmatoare, dupa care in etapa care urmeaza acesteia se efectueaza 4. *analiza chimica de determinare a continutului de metale grele, analiza si interpretarea rezultatelor obtinute*. Etapa urmatoare se refera la 5. *Analiza si interpretarea rezultatelor prin raportare la Legislatia romaneasca in vigoare*, referitoare la calitatea solului. Dupa obtinerea rezultatelor analizelor chimice, datele privind continutul de metale grele se utilizeaza in 6. *calculul indicilor de poluare*, 7. *calculul indicilor ecologici de risc si indicilor de risc asupra sanatatii umane*. Cu ajutorul rezultatelor privind valorile indicilor de poluare, indicilor ecologici de risc si a indicilor de risc asupra sanatatii 8. *se evalueaza calitatea, nivelul de contaminare si nivelul de risc al probelor de sol analizate*.

In **Tabele 1-3** se prezinta indicii aplicati pentru descrierea poluarii, riscului ecologic si a riscului asupra sanatatii: indicii de poluare cu metale grele, formulele de calcul utilizate si semnificatiile fiecarui element constitutiv, nivelele de poluare, nivelele de risc ecologic si nivelele de risc asupra sanatatii.

Tabel 1. Indicii de poluare si nivelele de poluare aplicati probelor de sol

Indice de poluare	Formula de calcul	Descriere factori	Nivele de poluare
Indicele de geoacumulare (I_{geo})	$I_{geo} = \log_2 \frac{C}{V_p \times 1,5}$	C – concentratia metalului greu analizata V_p – valoarea pragului de alerta sau pragului de interventie, conform legislatie in vigoare 1,5 – coeficient utilizat datorita existentelor posibilelor variatii ale valorilor standard si variatii litologice	Sol necontaminat: $I_{geo} \leq 0$, Sol necontaminat catre contaminat moderat: $0 \leq I_{geo} < 1$, Sol contaminat moderat: $1 \leq I_{geo} < 2$ Sol contaminat moderat catre puternic moderat: $2 \leq I_{geo} < 3$, Sol puternic contaminat: $3 \leq I_{geo} < 4$, Sol puternic catre extrem de

Indice de poluare	Formula de calcul	Descriere factori	Nivele de poluare
Indicele de poluare (PI)	$PI = \frac{C}{V_p}$		contaminat: $4 \leq I_{geo} < 5$, Sol extrem de contaminat: $I_{geo} > 5$, Sol contaminat: $PI < 1$, Sol contaminat moderat: $1 \leq PI \leq 3$, Sol puternic contaminat: $3 \leq PI$.
Nivelul de contaminare (NC)	$NC = \sqrt[n]{PI_1 \times PI_2 \times \dots \times PI_n}$		Nu exista contaminare: $NC < 1$, Nivele de baza de contaminare $NC = 1$, Exista contaminare: $NC > 1$.
Indicele de poluare Nemerow (IP_N)	$IP_N = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n IP_i\right)^2 + \frac{IP_{i_{max}}^2}{n}}$	IP_{max} – valoarea maxima a indicelui de poluare n – numar total de metale grele determinate	Sol curat: $IP_N \leq 0,7$, Sol caracterizat de valori ale continutului de metale grele care ating limitele de atentionare: $0,7 \leq IP_N \leq 1$, Sol usor contaminat: $1 \leq IP_N \leq 2$, Sol contaminat moderat: $2 \leq IP_N \leq 3$, Sol contaminat puternic : $3 \leq IP_N$.

Tabel 2. Indicii ecologici de risc si nivelele de riscuri ecologice

Indici ecologici de risc	Formula de calcul	Descriere factori	Nivele de risc ecologic
Probabilitate de toxicitate (P_t)	$P_t = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C}{EIM}}{n}$	C – concentratiile de metale grele determinate in probele de sol, EIM – efectul interval-mediana n – numarul de metale grele analizate.	Exista 9 % probabilitate de toxicitate : $P_t \leq 0,1$, Exista 21 % probabilitate de toxicitate : $0,1 < P_t \leq 0,5$, Exista 49 % probabilitate de toxicitate : $0,5 < P_t \leq 1,5$, Exista 76 % probabilitate de toxicitate : $P_t > 5,0$.
Indicele ecologic de risc (IR)	$IR = \sum_{i=1}^n R_i$; $R = C_T \times IP$	R – riscul ecologic potential C_T – coeficientul de raspuns toxic	Potential ecologic de risc scazut : $IR < 150$, Potential ecologic de risc moderat : $150 < IR < 300$, Potential ecologic de risc considerabil : $300 < IR < 600$, Potential ecologic de risc foarte ridicat: $IR > 600$.

Tabel 3. Indicii de risc asupra sanatatii si nivelele de riscuri asupra sanatatii

Indici de risc asupra sanatatii	Formula de calcul	Descriere factori	Nivele de risc
Aportul cronic zilnic (ACZ)	$ACZ = \frac{C_{metal} \times C_{factor} \times Z_{ingestie}}{G_c}$	C_{metal} – continutul de metale grele C_{factor} – factorul de concentrare $Z_{ingestie}$ – ingestia zilnica G_c – greutatea corporala a consumatorului	-
Coeeficient de hazard (C_H)	$C_H = \frac{ACZ \times C_{metal}}{Drf \times G_c}$	Drf – doza de referinta G_c – greutatea corporala	Nu exista risc asupra sanatatii: $C_H < 1,0$ Exista risc asupra sanatatii $C_H > 1,0$.
Indicele de hazard cumulat (I_H)	$I_H = \sum_{i=1}^i CH_{As} + CH_{Cd} + CH_{Cu} + CH_{Ni} + CH_{Pb} + CH_{Zn}$	CH_{As} – coeficient de hazard calculat pentru continutul de As; CH_{Cd} – coeficient de hazard calculat pentru continutul de Cd; CH_{Cu} – coeficient de hazard calculat pentru continutul de Cu; CH_{Ni} – coeficient de hazard calculat pentru continutul de Ni; CH_{Pb} – coeficient de hazard calculat pentru continutul de Pb; CH_{Zn} – coeficient de hazard calculat pentru continutul de Zn;	Nu exista risc cumulat asupra sanatatii: $I_H < 1,0$ Exista risc cumulat asupra sanatatii: $I_H > 1,0$.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia

- Evaluarea calitatii solului prin integrarea unui set de indici de poluare, indici ecologici de risc si indici de risc asupra sanatatii, valori care descriu gradul de poluare actualizat al zonei respective rezultat al activitatii antropice (practici agricole, industria din zona);

- Determinarea gradului de poluare nu tine cont de incarcatura de fond (care este o caracteristica geologica specifica a zonei de interes) deoarece in prezent in Romania nu exista harti cu valori de fond ale metalelor care sunt luate in considerare pentru calculul indicilor de poluare, indicilor ecologici si al indicilor de risc asupra sanatatii;
- In calculul indicilor din metoda propusa spre brevetare se utilizeaza valorile pragurilor de alerta si a celor de interventie specificate prin reglementarile in vigoare, valori actualizate, spre deosebire de restul metodelor si studiilor in care se utilizeaza valorile determinate chimic in momentul determinarii care contin si valorile de fond (background) (in prezent in Romania nu exista o harta a valorilor fondului solului), si fara sa permita o delimitare clara a contributiei antropice.

Exemplu de realizare a metodei de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele utilizand indici de poluare si indici de risc propusa spre brevetare

Se prezinta in cele ce urmeaza un exemplu de realizare a inventiei, cu etapele caracteristice pentru o proba de sol prelevata dintr-o zona post industrială (extractie miniera)

1. *Prelevarea probelor de sol, conform standardelor in vigoare* (STAS 7184/1-84 Soluri. Recoltarea probelor pentru studii pedologice si agrochimice). Inainte de prelevarea propriu zisa se elaboreaza o strategie si se elaboreaza planul de prelevare prin care se stabileste echipa de prelevare, echipamentele utilizate pentru efectuarea prelevarii, numarul campaniilor de prelevare, zona de prelevare, numarul si localizarea punctelor de prelevare (folosind tehnica GIS), adancimile de prelevare.
2. *Conservarea si transportul probelor de sol la laboratorul de analize chimice* – dupa prelevare, probele de sol se conserva in flacoane de sticla sau in pungi de polietilena codificate. Se transporta la laborator si se pastreaza la temperatura ambientala, departe de surse de contaminare.
3. *Pretratarea probelor de sol in vederea analizelor continutului de metale grele* – probele de sol se pregatesc conform standarului de pregatire a probelor de sol (ISO 11464:2006, Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical



analysis) si anume: dupa indepartarea partilor vegetale, rocilor si altor obiecte straine, probele de sol se omogenizeaza si se usuca in etuva la temperatura de 105 °C, timp de cel putin patru (4) ore. Dupa racire, probele se mojareaza pana la dimensiuni mai mici de 200 de microni. Urmeaza etapa de mineralizare cu apa regala (1:3, $\text{HNO}_3:\text{HCl}$) la temperatura si presiune controlate, conform standardului SR ISO 11466:1999, Calitatea solului. Extractia microelementelor solubile in apa regala. Dupa extractie, solutiile se filtreaza prin filtre cu dimensiunea porilor mai mica de 0.45 microni si se aduc la volume de 100 ml cu apa ultrapura.

4. *Analize de determinare a continutului de metale grele din probele de sol* (conform SR ISO 11047:1999 – Calitatea solului. Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului si zincului din extracte de sol in apa regala. Metodele prin spectrometrie de absorbtie atomica in flacara si cu atomizare electrotermica). Solutiile cu extracte din probele de sol se analizeaza prin spectrometrie de absorbtie atomica in flacara si cu atomizare electrotermica.
5. *Interpretarea rezultatelor* - Rezultatele obtinute se interpreteaza conform valorilor pragurilor de alerta si pragurilor de interventie din Legislatia romaneasca in vigoare (Ordin 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Reglementarii privind evaluarea poluarii mediului) pentru fiecare metal greu in parte, care a fost determinat.
6. *Calculul indicilor de poluare* - Dupa obtinerea rezultatelor referitoare la continutul de metale grele se calculeaza indicii de poluare, indicilor ecologici de risc si a indicilor de risc asupra sanatatii si nivelele de poluare
7. *Evaluarea calitatii solului* - Pe baza rezultatelor continutului de metale grele, indicilor de poluare, indicilor ecologici de risc si indicilor de risc asupra sanatatii (**Tabelele 4-7**) s-a procedat la evaluarea calitatii solului conform metodei propuse spre brevetare.
8. Conform rezultatelor obtinute solurile analizate pot fi caracterizate de un nivel de contaminare corespunzator uneia dintre clasele de contaminare pentru fiecare indice de poluare care s-a calculat. De asemenea gradul de risc ecologic si

prezenta sau lipsa riscului asupra sanatatii sunt determinare si stabilite in functie de rezultatele obtinute ca urmare a calcularii indicilor de risc.

Tabel 4. Metalele grele, standardul dupa care se aplica metoda de determinare a continutului de metale grele, pragurile de alerta si pragurile de interventie conform legislatiei in vigoare

Metal greu	Metoda de determinare a continutului de metale grele	Valoare metal greu determinata (mg/kg substanta uscata)	*Prag de alerta (mg/kg substanta uscata)	*Prag de interventie (mg/kg substanta uscata)
As	SR ISO 11047:1999 – Calitatea solului. Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului si zincului din extracte de sol in apa regala. Metodele prin spectrometrie de absorbtie atomica in flacara si cu atomizare electrotermica	10,86	15	25
Cd		1,8	3	5
Cr		24,07	100	300
Cu		28,33	100	200
Hg		0	1	2
Ni		25,3	75	150
Mn		604	1500	2500
Pb		125	50	100
Zn		142	300	600

*conform Ordinului 756/1997 pentru aprobarea Reglementarii privind evaluarea poluarii mediului

Tabel 5. Exemplu aplicare metoda propusa: rezultate indici de poluare si nivelul de poluare aferent rezultatelor indicilor de poluare

Metal greu	Indici de poluare determinati		Rezultat obtinut - Nivel poluare	
	Prag alerta	Prag interventie	Prag alerta	Prag interventie
	Igeo (Indicele de geoacumulare)			
As	0,12	-0,62	Sol necontaminat catre contaminat moderat	Sol necontaminat
Cd	-0,15	-0,89	Sol necontaminat	Sol necontaminat
Cr	-1,47	-3,05	Sol necontaminat	Sol necontaminat
Cu	-1,23	-2,23	Sol necontaminat	Sol necontaminat
Hg	0,00	0,00	Sol necontaminat	Sol necontaminat
Ni	-0,98	-1,98	Sol necontaminat	Sol necontaminat
Mn	-0,73	-1,46	Sol necontaminat	Sol necontaminat
Pb	1,91	0,91	Sol contaminat moderat	Sol necontaminat catre contaminat moderat
Zn	-0,49	-1,49	Sol necontaminat	Sol necontaminat
	Prag alerta	Prag interventie		
	IP (Indicele de poluare)			

Metal greu	Indici de poluare determinati		Rezultat obtinut - Nivel poluare	
As	0,72	0,43	Sol contaminat	Sol contaminat
Cd	0,60	0,36	Sol contaminat	Sol contaminat
Cr	0,24	0,08	Sol contaminat	Sol contaminat
Cu	0,28	0,14	Sol contaminat	Sol contaminat
Hg	0,00	0,00	Sol contaminat	Sol contaminat
Ni	0,34	0,17	Sol contaminat	Sol contaminat
Mn	0,40	0,24	Sol contaminat	Sol contaminat
Pb	2,50	1,25	Sol contaminat moderat	Sol contaminat moderat
Zn	0,47	0,24	Sol contaminat	Sol contaminat
As+Cd+Cr+Cu+Hg+ Ni+Mn+Pb	Prag alerta	Prag interventie		
	NC (Nivelul de contaminare)			
	0,069	0,005	Nu exista contaminare	Nu exista contaminare
As+Cd+Cr+Cu+Hg+ Ni+Mn+Pb	Prag alerta	Prag interventie		
	IPN (Indicele de Poluare Nemerow)			
	7,54	3,77	Sol contaminat	Sol contaminat

Tabel 6. Exemplu aplicare metoda propusa: rezultate indici de risc ecologic si nivelul de risc ecologic aferent rezultatelor indicilor de risc ecologic

Metal greu	Indici de risc ecologic determinati		Rezultat obtinut - Nivel risc ecologic	
	Prag alerta	Prag interventie	Prag alerta	Prag interventie
	Pt (Potentialul de toxicitate)			
As+Cd+Cr+Cu+Hg+ Ni+Mn+Pb	71,2	71,0	Exista 76 % probabilitate de toxicitate	Exista 76 % probabilitate de toxicitate
	Prag alerta	Prag interventie	Prag alerta	Prag interventie
	IR (Indicele de risc)			
As+Cd+Cr+Cu+Hg+ Ni+Mn+Pb	40,1	422	Potential ecologic de risc scazut	Potential ecologic de risc considerabil

Tabel 7. Exemplu aplicare metoda propusa: rezultate indici de risc asupra sanatatii umane si nivelul de risc asupra sanatatii umane aferent rezultatelor indicilor de risc asupra sanatatii umane

Metal greu	Indici de risc asupra sanatatii determinati	Rezultat obtinut - Nivel risc asupra sanatatii umane
	ACZ (Aportul Cronic Zilnic)	
As	0,16	-
Cd	0,03	-
Cr	0,34	-
Cu	0,40	-

Metal greu	Indici de risc asupra sanatatii determinati	Rezultat obtinut - Nivel risc asupra sanatatii umane
Hg	0,00	-
Ni	0,36	-
Mn	8,63	-
Pb	1,79	-
Zn	2,03	-
C_H (Coeficient de hazard)		
As	80,2	Exista risc asupra sanatatii
Cd	1,32	Exista risc asupra sanatatii
Cr	0,08	Nu exista risc asupra sanatatii
Cu	0,00	Nu exista risc asupra sanatatii
Hg	0,00	Nu exista risc asupra sanatatii
Ni	6,53	Exista risc asupra sanatatii
Mn	532	Exista risc asupra sanatatii
Pb	0,00	Nu exista risc asupra sanatatii
Zn	13,72	Exista risc asupra sanatatii
I_H (Indice de hazard)		
As+Cd+Cr+Cu+Hg+Ni+Mn+Pb	634	Exista risc cumulat asupra sanatatii

Avantajele metodei de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele utilizand indici de poluare, indici de risc ecologic si indici de risc asupra sanatatii sunt urmatoarele:

- Metoda propusa prin rezultatele obtinute care caracterizeaza intr-un mod clar si evident gradul de poluare existent al unei zone, poate fundamenta elaborarea planului de managemnet integrat al zonei respective in vederea remedierii/reconstrucției zonei
- Rezultatele obtinute prin aplicarea metodei elaborate poate ajuta factorii decizionali pentru elaborarea de politici si strategii fundamentate stiintific si analitic de prevenire a poluarii si degradarii calitatii solului, caracteristici deosebit de importante prin prisma capacitatii lente a solului de a se remedia.
- Metoda este foarte importanta pentru evaluarea calitatii solului din zonele si ariile protejate, respectiv in protejarea rezervatiilor naturale datorita impactului schimbarilor climatice asupra acestuia

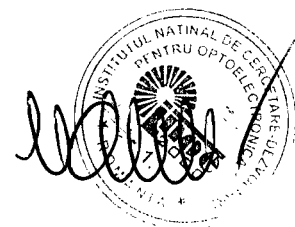
- Rezultatele obtinute intr-o maniera clara si bine definita contribuie la protectia sanatatii omului prin evaluarea riscului la metale grele.

Referinte bibliografice

1. Aragon M.S., Nakamaru Y.M., Garcia-Carmona M., Garzon F.J.M., Peinado F.J.M., **2019**, The role of organic amendment in soil affected by residual pollution of potentially harmful elements, *Chemosphere*, **237**, 124549.
2. Baltas H., Sirian M., Gokbayrak E., Ozcelik A.E., **2020**, A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey, **241**, 125015.
3. European Environment Agency (EEA), **2014**, Progress in management of contaminated sites (LSI 003). Publicata in mai 2014. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-ofcontaminated-sites-3/assessment>. Pagina online accesata in data de 13 Iulie 2020.
4. Kowalska J.B., Mazurek R., Gasiorek M., Zaleski T., **2018**, Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination – A review, *Environmental Geochemistry and Health*, **40**, 2395-2420.
5. Mazurek R., Kowalska J.B., Gasiorek M., Zadrożny P., Wiczorek J., **2019**, Pollution indices as comprehensive tools for evaluation of the accumulation and provenance of potentially toxic elements in soils in Ojców National Park, *Journal of Geochemical Exploration*, **201**, 13-30.
6. Mazurek R., Kowalska J., Gasiorek M., Zadrożny P., Józefowska A., Zaleski T., Kępka W., Tymczuk M., Orłowska K., **2017**, Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution, *Chemosphere*, **168**, 839–850.
7. Qiao D., Wang G., Li X., Wang S., Zhao Y., **2020**, Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China, *Chemosphere*, **248**, 125988.



8. Rostami S., Kamani H., Shahsavani S., Hoseini M., **2020**, Environmental monitoring and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils, Human and Ecological risk Assessment: An International Journal, DOI 10.1080/10807039.2020.1719030.
9. Sultana M.S., Rana S., Yamazaki S., Aono T., Yoshida S., **2017**, Health risk assessment for carcinogenic and non-carcinogenic heavy metal exposures from vegetables and fruits of Bangladesh, Cogent Environmental Science, **3**, 1291107.
10. Weissmannova H.D si Pavlovsky J., **2017**, Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview), *Environmental Monitoring and Assessment*, **189**, 616.
11. Zhao L., Xu Y., Hou H., Shanguan Y., Li F., 2014, Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China, Science of the Total Environment, 468, 654-662.
12. ***STAS 7184/1-84 Soluri. Recoltarea probelor pentru studii pedologice si agrochimice.
13. ***ISO 11464:2006, Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analysis.
14. ***SR ISO 11466:1999, Calitatea solului. Extractia microelementelor solubile in apa regala.
15. ***SR ISO 11047:1999 – Calitatea solului. Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului si zincului din extracte de sol in apa regala. Metodele prin spectrometrie de absorbtie atomica in flacara si cu atomizare electrotermica.



REVENDICARE

Metoda inovativa de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele utilizand indici de poluare si indici de risc **caracterizata prin aceea ca** se compune dintr-un set de etape succesive prin care se evalueaza calitatea solului intr-o maniera detaliata, rezultatele oferind informatii referitoare la gradul de contaminare si de risc: prima etapa componenta se refera la prelevarea probelor de sol, urmata de o etapa pentru conservarea si transportul probelor de sol catre laboratoarele de analize chimice (se recomanda laboratoare autorizate RENAR), apoi de etapa dedicata pretratarii probelor de sol in vederea efectuarii analizelor chimice pentru determinarea continutului de metale grele dupa care se efectueaza analiza chimica de determinare a continutului de metale grele, analiza si interpretarea rezultatelor obtinute urmata de analiza si interpretarea rezultatelor prin raportare la Legislatia romaneasca in vigoare, referitoare la calitatea solului iar dupa obtinerea rezultatelor analizelor chimice, datele privind continutul de metale grele se utilizeaza in calculul indicilor de poluare, calculul indicilor ecologici de risc si indicilor de risc asupra sanatatii umane astfel ca cu ajutorul rezultatelor privind valorile indicilor de poluare, indicilor ecologici de risc si a indicilor de risc asupra sanatatii se evalueaza calitatea, nivelul de contaminare si nivelul de risc al probelor de sol analizate.



Figura 1
Metoda inovativa de evaluare a calitatii solului si a riscului datorat contaminarii cu metale grele utilizand indici de poluare si indici de risc (etape componente)

