

THE GRADIENT OF HEAVY METALS IN NEW DEPOSITED SEDIMENTS IN THE DANUBE FLOODPLAIN

A. NEAGOE, V. IORDACHE, F. BODESCU, S. CRISTOFOR, A. VĂDINEANU

*Bucharest University, Department of Systems Ecology and Sustainable Development,
Spl. Independetei 91-95, Bucharest, Romania*

Abstract: In 1999 it was hypothesized that the pollution associated to the Yugoslavian conflict might lead to an upstream-downstream gradient of heavy metals concentrations in new deposited sediments in the Danube floodplain. Testing of the hypotheses was done in two steps: assessing the distribution in 1999, and checking the patterns of distribution in 2000, in the absence of the pollution sources associated with the conflict. Sampling was done in 15 landscapes of the Danube floodplain. Cu and Cd presented the hypothesized gradient in 1999, but not in 2000. It is concluded that in the case of these metals strong pollution sources might have existed during the Yugoslavian conflict.

Introducere

Problema efectelor conflictului din Iugoslavia asupra mediului a stat in centrul atentiei structurilor guvernamentale cu responsabilitati in domeniu inca din timpul evenimentelor. Dupa incetarea conflictului acestea au lansat si asigurat cadrul de aplicare a unui program de monitorizare complexa.

Derularea programului a constituit un excelent exercitiu de colaborare intre partenerii consorțiului de institutii implicate si finantatorul activitatii. De altfel, una din recomandarile cheie are in vedere tocmai mentinerea cadrului de cooperare si operational initiat in cursul anului 1999 in vederea asigurarii conditiilor de continuitate a modului de abordare a Sistemului Dunarii Inferioare, cu toate efectele pozitive ce vor decurge la nivelul perfectionarii activitatii de monitoring.

Intre activitatile desfasurate in cadrul programului de Universitatea din Bucuresti, Departamentul de Ecologie Sistemica si Dezvoltarea Durabila (UB-DES), a intrat si "Monitorizarea efectelor in sistemele ecologice de lunca".

Includerea sistemelor ecologice din lunca in programul de monitorizare a fost necesara deoarece:

- Conditiiile de inundatie ampla si prelungita pe durata conflictului si dupa incetarea acestuia au facilitat transferul catre zona inundabila a Dunarii.

Emiterea unui set de ipoteze cu privire la distributia longitudinala (pe gradientul amonte-aval) a concentratiilor de metale in compartimente biotice si abiotice s-a impus deoarece:

- In general in sistemele fluviale exista o crestere a contaminarii spre aval (Amoros si Petts, 1993)

In baza consideratiilor de mai sus s-a emis un pachet de ipoteze, intre care si urmatoarea:

- Concentratiile de metale grele in compartimentele biotice si abiotice dupa conflictul din Iugoslavia descresc in lunca si Dunare dinspre amonte spre aval.

Un gradient de tipul celui formulat mai sus ar putea fi un indiciu al existentei unei surse punctiforme de poluare foarte intensa (asociata conflictului din Iugoslavia). Problema de rezolvat a constat in testarea acestei ipoteze si evaluarea, in acest fel, a existentei unor efecte datorate conflictului din Iugoslavia.

Metode

Pe langa campania din 1999, cand au fost prelevate probe din 11 complexe de ecosisteme localizate pe gradientul amonte-aval (dupa cum este descris in paragraful de mai jos), au fost prelevate si probe de sediment depus in urma inundatiei majore din anul 2000 din 15 complexe locale situate intre km 790 (amonte Calafat) si km 175 pe Dunare (O. Fundu Mare).

Prelevarea a fost facuta, ca si in 1999, incepand de la tarm pana in mlastinile din interiorul complexelor investigate. Localizarea sistemelor studiate in mod extensiv este indicata in figura 1.

S-au prelevat probe de vegetatie terestra si palustra (parte supraterana si subterana), amfibieni si carabide, sediment depus si sediment /sol anterior inundatiei, urmarindu-se, in cazul probelor biologice, prelevarea acelorasi specii din toate complexele locale: *Rubus caesius* (doar frunze), *Salix* sp. (radacini adventive), *Xanthium* sp. (indivizi tineri), *Sparganium* sp. (doar frunze), *Lythrum salicaria*, *Rana* sp. (juvenili), carabidul *Pseudophonus rufipes*.

Probele din mlastini si lacuri au inclus specii vegetale (de ex. *Salvinia natans*, *Ceratophyllum demersum*, *Nymphoides peltata*, *Trapa natans*, *Typha latifolia*) si gasteropodele *Viviparus acerosus*, *Planorbarius corneus* si *Physa acuta*.

Radacinile adventive de *Salix* au fost prelevate deoarece s-a presupus ca reflecta concentratiile de metale din apa pe timpul inundatiei majore (care s-a suprapus cu perioada de conflict), juvenili de *Rana* sp. pentru ca ar putea reflecta concentratiile de metale imediat dupa retragerea apei, iar plantele anuale (*Xanthium* sp.) si carabidele pentru a vedea daca sedimentul nou depus (posibil contaminat) a avut o influenta asupra concentratiilor de metale in aceste populatii.

Speciile ubicuitare *Rubus caesius* si *Lythrum salicaria* au fost alese deoarece rezultate anterioare obtinute utilizand ca metoda de determinare a metalelor activarea cu neutroni (Pantelica si colab., 1998) indicasera o complementaritate a lor cu *Xanthium* sp. in ce priveste metalele care sunt concentrate preferential.

Toate probele din lunca prelevate in 1999 au avut minim noua unitati de proba, din care s-a preparat o proba compozita (doua subprobe, pentru partea subterana si supraterana, in cazul plantelor). In 2000 s-au prelevat doar probe de sediment depus, in cate trei unitati de proba, care s-au analizat separat.

Metodele de mineralizare au fost digestie umeda cu apa regala pentru sediment, digestie uscata pentru plante, digestie umeda cu acid azotic in cazul probelor animale. S-au utilizat materiale de referinta pentru sol si plante.

Probele de gasteropode s-au analizat diferentiat pe tesuturi. Determinarile s-au facut prin F-AAS si GF-AAS cu spectrometre Perkin-Elmer, Varian si Unicam. Metalele de interes ecotoxicologic analizate au fost Zn, Cu, Cr, Cd si Pb.

In continuare vom prezenta rezultatele testarii ipotezei de mai sus in cazul compartimentului "sediment depus dupa inundatie". In mod specific pentru acest compartiment au fost emise doua ipoteze distincte:

- in 1999, in prezenta surselor de poluare asociate conflictului, exista un gradient amonte aval al concentratiilor de metale in sedimentul depus;
- in 2000, in absenta surselor de poluare asociate conflictului, nu se mai inregistreaza gradientul amonte aval observat in 1999.

Rezultate

Concentratiile de metale in sedimentul nou depus au prezentat in 1999 o descrestere pe gradientul longitudinal (de la km 800 la km 100) si pe cel transversal (dinspre mlastini catre grind) in cazul Zn (de la 394 la 32 ppm), Cu (114-10 ppm), Cr (77-21 ppm) si Cd (3.54-0.59 ppm), dar nu si in cazul Pb (care a variat intre 9 si 87 ppm cu valori maxime in sectorul kilometrilor 400-600). Ipoteza secundara referitoare la faptul ca tiparul observat in 1999 in cazul sedimentului depus nu se mai repeta in 2000 a fost confirmata in cazul Cu si Cd (figura 2a,b). O serie de valori ridicate ale concentratiilor de metale in sedimentul depus au fost observate in anul 2000 in aval de unii dintre afluentii Dunarii (**Tab. 1**).

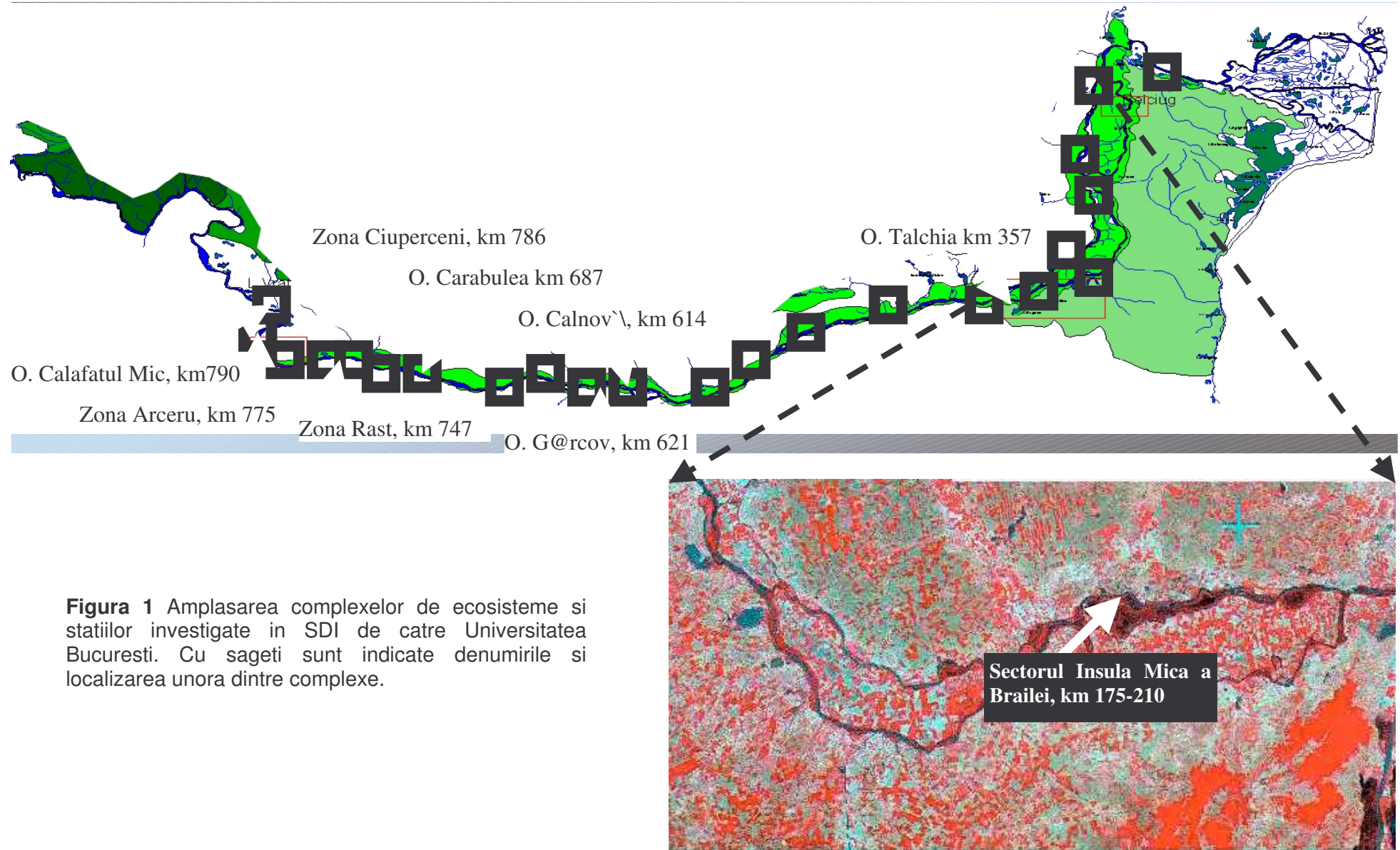


Figura 1 Amplasarea complexelor de ecosisteme si statiilor investigate in SDI de catre Universitatea Bucuresti. Cu sageți sunt indicate denumirile si localizarea unora dintre complexe.

Tabelul 1 Distributia metalelor studiate in sedimentul depus dupa inundatie in anul 2000 (medie si deviatie standard).

Complexe insulare	Tip de UHGM	Km	Cu		Zn		Cr		Cd		Pb	
			Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS
O. Fundu Mare	grind inalt	175	24.35	3.59	35.22	12.65	24.55	7.58	0.98	0.13	10.65	2.31
O. Fundu Mare	depresiune	175	62.14	9.86	204.30	34.26	62.59	19.65	1.93	0.25	58.81	9.64
Complexe ripariene												
Aval Ialomita	tarm	242	28.64	6.25	44.58	10.84	8.97	1.65	0.68	0.19	10.52	2.67
Aval Ialomita	grind	242	75.48	16.74	187.22	29.67	31.25	3.26	2.06	0.31	37.25	10.51
Amonte Ialomita	tarm	246	30.58	0.78	80.11	2.52	14.31	2.98	1.06	0.09	11.24	1.58
Amonte Ialomita	grind jos	246	108.34	24.09	182.33	36.44	41.00	4.36	2.35	0.37	25.64	4.55
Amonte Ialomita	prival secat intern	246	60.25	16.24	225.71	6.49	65.63	14.25	2.98	0.33	40.23	6.97
Calarasi/Chiciu	tarm	372	25.64	5.41	106.39	12.58	10.25	2.83	1.32	0.16	7.35	2.01
Spantov	tarm	400	54.21	6.25	65.28	13.65	12.88	2.63	2.06	0.28	12.24	0.98
Spantov	grind	400	91.88	16.87	198.67	23.66	79.38	20.54	3.15	0.34	41.2	5.87
Oltenita/Aval Arges	tarm/grind	425	102.34	20.64	132.58	9.81	76.26	10.38	2.64	0.49	23.25	4.66
Gostinu	tarm	450	36.57	6.48	226.80	24.18	7.11	1.11	0.68	0.07	12.37	2.57
Gostinu	grind	450	78.60	16.57	269.57	13.64	43.58	5.68	1.66	0.12	39.82	8.54
Amonte Giurgiu	grind jos	481	49.39	4.35	147.04	12.52	17.42	2.94	1.01	0.16	9.54	3.88
Amonte Giurgiu	grind inalt	481	56.39	5.37	163.75	26.00	22.33	6.37	1.57	0.25	42.11	10.74
Zimnicea amonte port	grind	555	60.09	5.17	180.86	28.71	44.35	9.88	0.98	0.2	10.19	3.66
T. Magurele amonte port	tarm	597	42.20	6.26	135.82	11.11	11.70	1.49	0.57	0.08	18.75	4.58
Corabia aval port	grind	628	16.98	3.27	65.41	6.57	67.42	16.87	1.35	0.24	3.54	1.04
Corabia aval port	grind	628	64.20	12.47	125.49	23.64	46.11	10.49	0.68	0.19	9.27	1.93
Bechet amonte	tarm	687	41.71	10.46	94.92	21.21	52.3	13.67	0.98	0.08	12.98	2.57
Bechet amonte	grind/depresiune	687	48.67	9.77	121.92	23.27	78.7	19.89	1.57	0.31	52.10	15.66
Amonte Jiu	tarm	681	25.58	5.40	77.07	17.82	10.45	2.67	0.68	0.26	3.57	0.84
Amonte Jiu	grind	681	53.63	5.87	172.58	26.22	12.64	1.89	0.85	0.22	19.01	6.41
Rast	tarm	747	57.20	5.67	198.64	13.54	42.31	10.55	0.89	0.16	5.36	2.22
Arceru	grind	775	68.31	9.97	245.45	29.40	61.25	6.57	1.68	0.23	40.91	9.81
Arceru	tarm/grind	775	52.27	10.38	205.29	31.94	34.87	3.61	0.67	0.16	9.88	2.61
Ciuperceni	tarm	786	50.09	2.04	226.90	29.98	22.57	2.19	0.87	0.18	12.52	3.48
Ciuperceni	depresiune	786	60.59	15.87	205.54	75.40	43.85	3.94	1.59	0.24	35.47	11.04
Calafat amonte	tarm	795	43.11	12.04	132.68	24.57	31.2	6.72	0.98	0.23	16.3	8.12
		Min	16.98		35.22		7.11		0.57		3.54	
		Max	108.34		269.57		79.38		3.15		58.81	

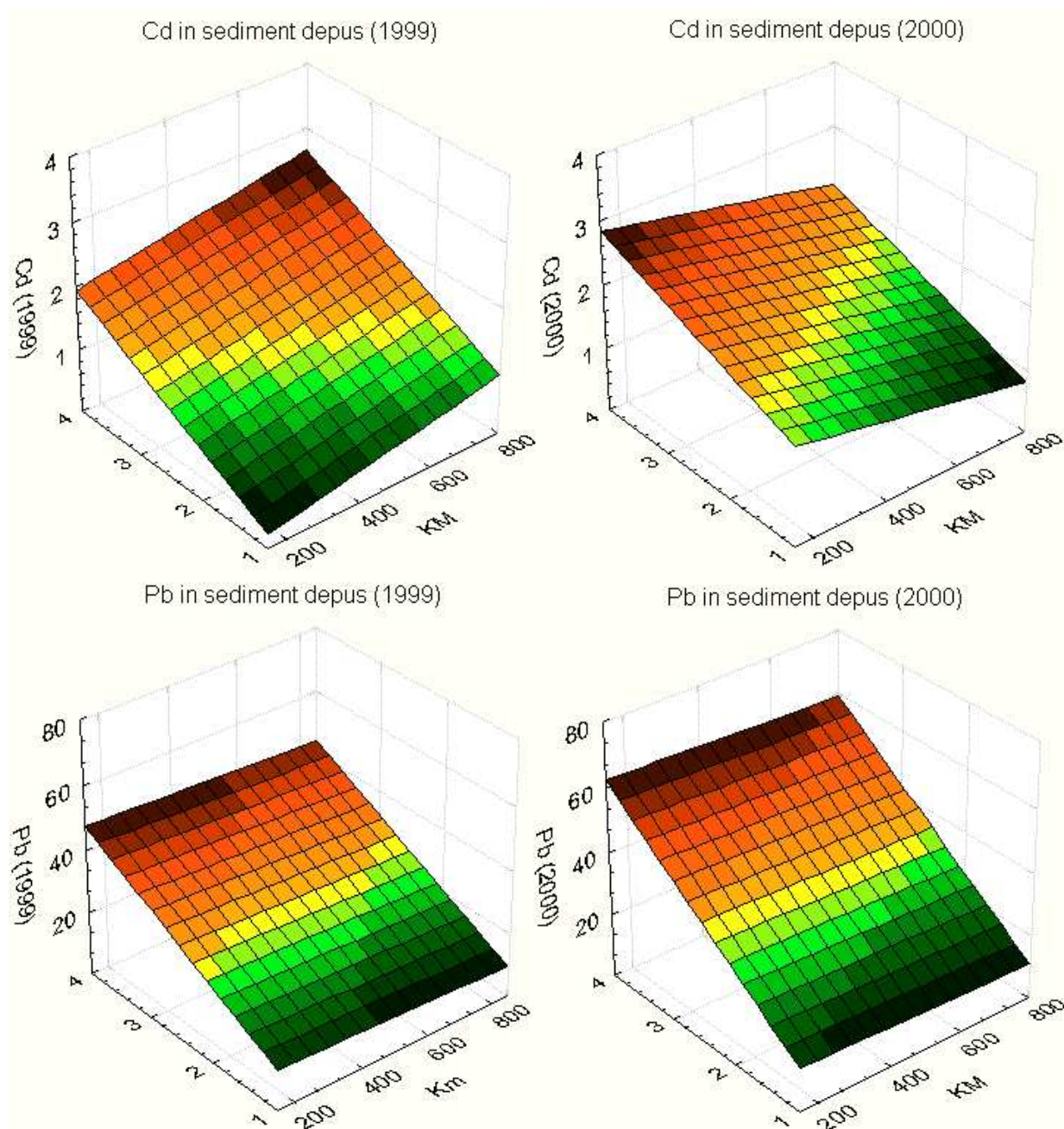


Figura 2a Distribuția Cd și Pb în sedimentul depus în 1999 (stanga) și 2000 (dreapta) pe gradientii amonte aval și transversal (planuri de regresie, valorile brute nu sunt reprezentate; 1 = tarm, 2 = grind, 3 = depresiune, 4 = mlăștini).

Discuții

Distribuția metalelor în sedimentul nou depus în 1999 sugerează prezența unor surse puternice de poluare în amonte de zona investigată, care ar putea coincide cu cele din timpul conflictului. Absența scăderii concentrațiilor de Cu și Cd dinspre amonte spre aval în sedimentul depus în 2000 crește probabilitatea ca gradientul înregistrat în 1999 să fie datorat, în cazul acestor metale, existenței unor surse intense de poluare amonte de zona studiată, asociate conflictului din Iugoslavia.

Rezultatele referitoare la distribuția metalelor în alte compartimente din lunca în 1999 (Iordache și colab., 2000, Neagoe și colab., 2000, Iordache, 2001), au arătat că în majoritatea cazurilor ipoteza referitoare la gradientul amonte-aval nu este confirmată.

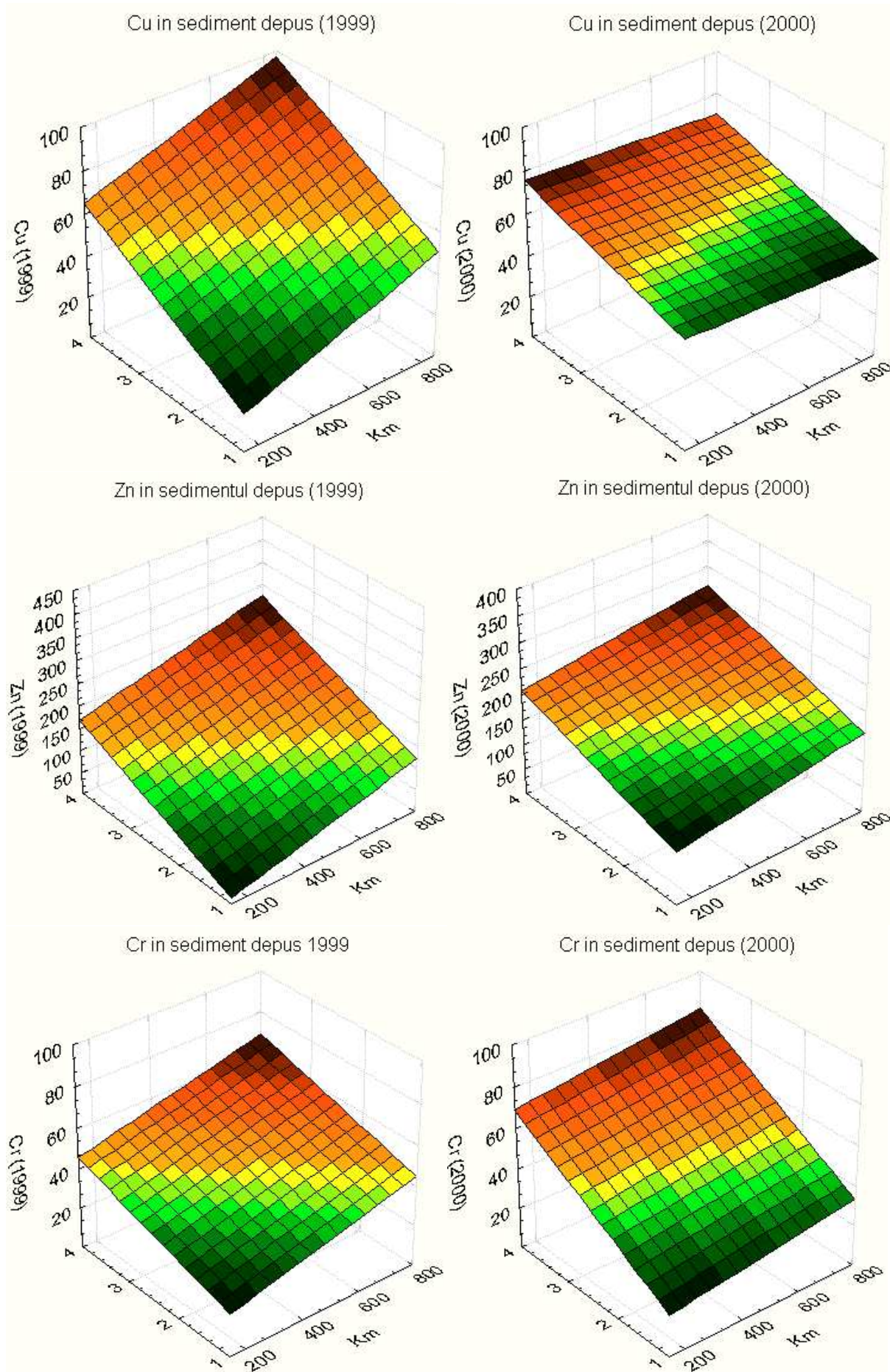


Figura 2b Distributia Cu, Zn si Cr in sedimentul depus in 1999 si 2000.

Conform surselor citate, concentratiile in sol pe gradientul amonte aval au prezentat in general un domeniu de variatie mai mic decat concentratiile din sedimentul nou depus (Zn de la 60 la 200 ppm, Cu 23-86, Cr 23-105 si Cd 0.5-2.48), exceptand Pb (5-96). Concentratiile in solul mlastinilor si depresiunilor a avut o tendinta de crestere dinspre amonte spre aval, in timp ce concentratiile in grinduri nu au avut un tipar uniform de variatie. Concentratiile din probele de plante prezinta in majoritatea cazurilor tipare (metal/specie/tesut) de variatie dificil de interpretat. Semnalam in cazul Cr concentratii mari in toate speciile investigate in zona aval Jiu. De asemenea, concentratiile de Zn si Pb cresc dinspre amonte spre aval in radacinile adventive de *Salix* sp. Valori mari ale concentratiilor in amonte se inregistreaza si in cazul juveniilor de amfibieni. La carabide (specia *Pseudophonus rufipes*) nu s-a observat un tipar omogen de variatie longitudinala a concentratiilor (concentratiile medii de Zn au variat intre 66.86 si 141.16 ppm Zn, 1.21-21.19 Cu, 0.13-2.38 Cr, 0.27-1.62 Cd, 2.97-53.17 Pb). Radacinile adventive de salcie se dezvoltă in timpul inundatiilor lungi, cum a fost si cea din 1999 in perioada conflictului. Descresterea concentratiilor in radacinile adventive de salcie are loc pentru metale a caror concentratie a scazut catre aval si in apa Dunarii in timpul inundatiei (ICIM, 1999), ceea ce creste probabilitatea ca gradientul sa reflecte efectul conflictului. Km 690, in aval de care se afla complexele de ecosisteme cu cele mai mari concentratii de metale in plante si amfibieni este punctul de confluenta al Dunarii cu Jiul, un rau deosebit de poluat (MAPPM, 2000).

Rezultatele obtinute sustin faptul ca monitorizarea de rutina a Sistemului Dunarii Inferioare trebuie sa includa si zona inundabila, nu doar sistemele acvatice lotice. Aceasta a fost, de altfel, una din concluziile principale ale raportului pe 1999 la "Programul de monitorizare complexa a starii mediului pe teritoriul Romaniei, in relatie cu urmarile ecologice ale conflictului din Iugoslavia". Reteaua transnationala de monitorizare in bazinul Dunarii (TNMN) din cadrul EPDRB se refera strict la o serie de parametri pentru caracterizarea compartimentelor sistemelor acvatice lotice, fara a lua in considerare zona inundabila. Insa conform Directivei Cadru Ape, recent adoptata de catre Comunitatea Europeana, intre elementele care trebuie caracterizate pentru evaluarea starii ecologice a sistemelor acvatice (prezentate in Anexa 5 a Directivei) sunt incluse si structura zonei ripariene, sau, in cazul lacurilor, a tarmului. Aceasta inseamna o recunoastere a faptului ca starea sistemului acvatic este strans dependenta de starea zonei sale ecotonale, sau de cea a complexelor de ecosisteme pe care le formeaza impreuna cu zona ripariana. Prin urmare, in conditiile alinierii la reglementarile europene, programele de monitorizare a sistemelor acvatice vor trebui sa includa si parametri pentru caracterizarea sistemelor ripariene. Reproiectarea monitoringului Sistemului Dunarii Inferioare apare ca o prioritate a cercetarii aplicative. Reactivarea consortiului care a implementat "Programul de monitorizare complexa a starii mediului pe teritoriul Romaniei, in relatie cu urmarile ecologice ale conflictului din Iugoslavia" in vederea abordarii directiei de cercetare mentionata mai sus apare, in acest context, ca oportuna.

Concluzii

Cu referire la ipoteza avansata:

- In cazul compartimentelor din zona inundabila ipoteza nu este in general confirmata. Atunci cand s-a inregistrat un astfel de gradient (in sedimentul nou depus si in radacinile adventive de salcie in 1999), nu intotdeauna el a putut fi asociat conflictului din Iugoslavia, deoarece s-a repetat in anul 2000. Cu si Cd sunt metalele al caror gradient descrescator in 1999 pare, conform rezultatelor noastre, a fi cel mai probabil datorat surselor de poluare asociate conflictului.

Cu referire la monitoringul de rutina al Sistemului Dunarii Inferioare:

- reproiectarea acestuia pentru a include zonele inundabile apare ca o prioritate a cercetarii aplicative in urma rezultatelor "Programul de monitorizare complexa a starii mediului pe teritoriul Romaniei, in relatie cu urmarile ecologice ale conflictului din Iugoslavia" si a noilor reglementari europene.

Bibliografie

1. Amoros C., G. E. Petts, 1993, Hydrosystemes fluviaux. MASSON. Paris, 300 pages
2. ICIM, 1999, Programul de monitorizare complexa a fluviului Dunarea si a Marii Negre in relatie cu consecintele ecologice ale conflictului din Iugoslavia, raport anual catre MAPPM, Institutul National de Cercetare – Dezvoltare pentru Protectia Mediului, Bucuresti, 86pp
3. Iordache, V, A. Neagoe, A. Cernatoni, M. State, T. Altorfer, E. Preda, S. Cristofor, A. Vadineanu, 2000, Heavy metals in the Danube floodplain related to the Yugoslavian conflict, In: Proceedings of the 5th Symposium on Environmental Contamination, Prague, Czech Republic, format CD-ROM

4. Iordache, V., 2001, Ecotoxicologia metalelor grele in Insula Mica a Brailei, Teza de doctorat, Universitatea din Bucuresti, Departamentul de Ecologie Sistemica si Dezvoltare Durabila, 300pp
5. MAPP, 2000, Raport privind starea mediului in Romania in anul 1999 (Ministry of Waters, Forests, and environmental protection, Report concerning the environment state in Romania during 1999), 65p
6. Neagoe A., V. Iordache, T. Altorfer, M. Pescaru, 2000, Metals in plants of Danube floodplain: deficiency or excess ?, Proceedings of the 4th International Symposium on "Metal elements in Environment, Medicine and Biology", Timisoara, Romania, *in curs de publicare*
7. Pantelica, A., V. Iordache, M. Salagean, A. Scarlat, 1998, Distribution of microelements in plant species from the Danube floodplain, in Proceedings of the 17th Conference of the Turkish Physical Society, Alanya, Turkey, 54-57