



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului



***IMPACTUL ASUPRA MEDIULUI ȘI BIOACUMULAREA
METALELOR GRELE ÎN ORGANISMELE ACVATICE DIN
SECTORUL ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE***

-Rezumatul tezei de doctorat-

Coordonator științific:

Prof. univ. dr. ing. Carmen Teodosiu

Doctorand:

Oana-Alexandra Jitar (Plavan)

IAȘI – 2015

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **20 Aprilie 2015** la ora **11^o**, în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"IMPACTUL ASUPRA MEDIULUI ȘI BIOACUMULAREA METALELOR GRELE ÎN ORGANISMELE ACVATICE DIN SECTORUL ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE"

elaborată de doamna **Jitar Oana-Alexandra (căs. Plavan)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. Prof. dr. ing. Dan Cașcaval,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof. dr. ing. Carmen Teodosiu,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof. dr. Mircea Nicoară,
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | referent oficial |
| 4. Prof. dr.chim.Camelia Drăghici,
Universitatea Transilvania Brașov | referent oficial |
| 5. Conf.dr.ing. Brîndușa Mihaela Robu,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

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

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagîț



MULȚUMIRI,

Doresc să aduc sincere mulțumiri persoanelor care mi-au fost alături în elaborarea și finalizarea acestei lucrări și m-au sprijinit de-a lungul celor trei ani de cercetări doctorale.

*Aduc sincere mulțumiri îndrumătorului științific, doamna profesor univ. doctor ing. **CARMEN TEODOSIU** pentru susținerea acordată în toți acești ani, pentru contribuția pe care a avut-o la formarea mea științifică în toate etapele programului doctoral, pentru efortul depus, și numeroasele explicații și sugestii oferite.*

*Mulțumesc domnului profesor univ. dr. **Mircea Nicoară** de la Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Facultatea de Biologie, pentru acceptul de a-mi fi în comisia de îndrumare, pentru accesul la infrastructura de cercetare precum și pentru susținerea de care a dat dovadă pe parcursul realizării acestei teze.*

*Mulțumesc doamnei conf. dr. ing. **Brîndușa Robu** pentru acceptul de a-mi fi în comisia de îndrumare și pentru frumoasa colaborare pe care am avut-o pentru realizarea studiilor de impact asupra mediului.*

*Deasemenea doresc să îi aduc mulțumiri doamnei cercetător științific dr. **Andra Oros**, de la INCDM Constanța, pentru materialele puse la dispoziție și pentru frumoasa colaborare.*

Doresc să mulțumesc membrilor din comisia de analiză a tezei de doctorat pentru aprecierile asupra acestei lucrări.

*Mulțumesc colegului meu drd. **Ștefan Strungaru**, de la Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Facultatea de Biologie, atât pentru foarte buna colaborare cât și pentru nenumăratele încurajări oferite de-a lungul timpului.*

Mulțumesc colegilor din grupul de cercetare al doamnei prof. univ. dr. ing. Carmen Teodosiu pentru colaborare și încurajări.

Nu în ultimul rând țin să aduc mulțumiri întregii mele familii pentru susținere și încurajare, îndeosebi soțului și fiicei mele, fără a căror înțelegere și sprijin mi-ar fi fost greu în realizarea acestei teze.

CUPRINS

INTRODUCERE	6
CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ȘTIINȚIFICE PRIVIND IMPACTUL POLUĂRII CU METALE GRELE ASUPRA MEDIULUI MARIN	12
1.1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR EFECTUATE PRIVIND POLUAREA CU METALE GRELE ÎN MAREA NEAGRĂ	12
1.1.1. <i>Metale grele cu grad ridicat de toxicitate</i>	<i>14</i>
1.1.2. <i>Bioacumularea metalelor grele</i>	<i>16</i>
1.1.3. <i>Sursele de poluare cu metale grele în Marea Neagră.....</i>	<i>19</i>
1.1.4. <i>Studii realizate la nivel internațional privind poluarea cu metale grele în Marea Neagră.....</i>	<i>21</i>
1.1.5. <i>Studii realizate la nivel național privind poluarea cu metale grele în Marea Neagră.....</i>	<i>24</i>
1.2. CADRUL LEGISLATIV	28
1.2.1. <i>Cadrul legislativ privind mediul marin</i>	<i>28</i>
1.2.2. <i>Programe Europene de Monitorizare Marină</i>	<i>29</i>
1.2.3. <i>Directiva Strategică Europeană Marină.....</i>	<i>31</i>
1.2.4. <i>Directiva Cadru Apă.....</i>	<i>31</i>
1.3. CERCETĂRI EFECTUATE PRIVIND EVALUAREA IMPACTULUI ȘI RISCULUI DE MEDIU	37
1.3.1. <i>Cadrul legislativ pentru evaluarea impactului și riscului de mediu</i>	<i>40</i>
1.3.2. <i>Managementul riscului.....</i>	<i>45</i>
CAPITOLUL 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	47
2.1. METODE DE EVALUARE A IMPACTULUI ȘI RISCULUI INDUS ASUPRA MEDIULUI DE METALELE GRELE.....	47
2.1.1. <i>Descrierea metodei matricii de evaluare rapidă a impactului asupra mediului (MERI)</i>	<i>49</i>
2.1.2. <i>Aplicarea metodei MERI pentru evaluarea impactului produs de metalele grele</i>	
2.1.3. <i>Cuantificarea integrată a impactului și riscului de mediu</i>	<i>52</i>
2.1.4. <i>Metoda integrată de evaluare cantitativă (SAB)</i>	<i>53</i>
2.2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE PENTRU DETERMINAREA METALELOR GRELE...57	
2.2.1. <i>Aria de prelevare.....</i>	<i>57</i>

2.2.2. Materiale, metode de prelevare, conservare și analiza probelor de apă	59
2.2.3. Prelevarea, conservarea, prelucrarea și analiza probelor de sedimente	59
2.2.4. Prelevarea, conservarea, prelucrarea și analiza organismelor marine	60
2.2.5. Ecologia speciilor studiate	61
2.2.6. Determinarea metalelor grele prin metoda spectrometriei cu absorbție atomică.....	71
2.2.7. Verificarea calității analizei pentru determinarea metalelor grele.....	80
2.2.8. Prelucrarea datelor	80
CAPITOLUL 3. EVALUAREA IMPACTULUI ȘI RISCULUI INDUS DE METALE GRELE ASUPRA MEDIULUI MARIN	82
3.1. SURSELE DE POLUARE CU METALE GRELE PENTRU SECTORUL ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE	82
3.1.1. Agenți contaminanți și surse de poluare.....	83
3.1.2. Sursele punctiforme de poluare semnificative.....	85
3.1.3. Descrierea activităților principalilor poluatori	87
3.2. EVALUAREA IMPACTULUI PRINCIPALELELOR SURSELE DE POLUARE PUNCTIFORME PRIN APLICAREA METODEI MERI.....	94
3.2.1. Principalele surse poluatoare punctiforme de pe uscat identificate	94
3.3. EVALUAREA IMPACTULUI POLUĂRII CU METALE GRELE PENTRU APA ȘI SEDIMENTELE DIN ZONA ROMÂNEASCĂ A MĂRII NEGRE	99
3.4. APLICAREA METODEI INTEGRATE (SAB) PENTRU EVALUAREA IMPACTULUI ȘI RISCULUI INDUS DE METALE GRELE ASUPRA MEDIULUI PENTRU APA RECEPTORI NATURALI	105
3.5. EVALUAREA IMPACTULUI ȘI RISCULUI INDUS ASUPRA MEDIULUI DE METALE GRELE ÎN APĂ ȘI SEDIMENTELE DIN ZONA ROMÂNEASCĂ A MĂRII NEGRE PRIN METODA SAB	112
3.6. CONCLUZII PARȚIALE.....	116
CAPITOLUL 4. BIOACUMULAREA METALELOR GRELE ÎN ORGANISMELE ACVATICE DIN SECTORUL ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE	118
4.1. DETERMINAREA METALELOR GRELE ÎN APA ȘI SEDIMENTELE DIN ZONA LITORALULUI ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE	119
4.1.1. Determinarea metalelor grele în apă	119
4.1.2. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în sedimente.....	130
4.2.DETERMINAREA CONCENTRAȚIILOR METALELOR GRELE ÎN BIOTA.....	139
4.2.1. Determinarea concentrațiilor metalelor grele și bioacumularea (BCF) acestora în alge.....	139

4.2.2. Determinarea concentrațiilor metalelor grele și bioacumularea (BCF) acestora în moluște.....	149
4.2.3. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în pești și estimarea ratei de ingestie/preluare a acestora (EMI) prin consumul speciilor de pești studiați de către diferiți consumatori.....	157
CONCLUZII PARȚIALE	178
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI	180
BIBLIOGRAFIE	186

Introducere

Apa reprezintă una dintre resursele critice ale dezvoltării durabile, dar este esențial legată de dezvoltarea unor ramuri industriale, de dezvoltarea agriculturii și conservarea biodiversității.

Managementul integrat al resurselor de apă a apărut din nevoia de a trata într-o manieră cât mai eficientă problemele legate de diminuarea poluării resurselor de apă (Teodosiu și colab., 2011). Acest concept face referire la toate resursele de apă: ape subterane, de suprafață, bazine riverane, bazine de coastă și maritime, dar și aspecte care vizează utilizatorul uman, care trebuie să beneficieze în mod durabil de acestea (Teodosiu și Bârjoveanu, 2011).

Metalele grele din mediu provin din diferite surse: activități industriale, transport, combustibili fosili, agricultură, urbanizare și alte activități umane. Eliberarea în mediu natural a unor cantități mari de metale grele creează problemele datorită persistenței lor. Acestea se pot acumula în lanțul trofic prezentând un pericol semnificativ pentru sănătatea umană (Gorur și colab., 2012).

Marea Neagră este o mare interioară datorită poziționării geografice în raport cu Oceanul Planetar, *"caracterul de mare semi-închisă, un bazin hidrografic uriaș, precum și particularitățile sale hidrobiologice unice fac din Marea Neagră un ecosistem extrem de sensibil și expus la poluări"* (Nicoară, 2008). Modificarea parametrilor fizici, chimici și biologici ai Mării Negre se datorează impactului antropic asupra întregului bazin, iar eutrofizarea este grăbită prin cantitățile enorme de elemente biogene aduse de Dunăre, Nipru și Nistru.

S-a observat că după 1970, toate sectoarele (subsistemele) Mării Negre au avut de suferit datorită impactului major produs de industrie și agricultură, intensificându-se astfel poluarea cu compuși ale nitraților și fosfaților (eutrofizare), poluarea cu compuși organici prioritari și metale grele. De-a lungul profilului coastei există și alte forme de poluare cum ar fi: stațiile de epurare care deversează ape uzate insuficient epurate, poluarea cu petrol, poluarea cu alte substanțe toxice, poluarea cu metale grele provenite din industrie. Programele de monitorizare a ecosistemului Mării Negre au apărut ca urmare a necesității de îmbunătățire a stării

ecosistemului din această mare. Aceste programe comune de cercetare științifică și schimburi de date cu țările riverane pentru soluționarea problemei de protejare și conservare a mediului marin, au fost inițiate în România după 1989.

Conform Directivei Cadru Strategia pentru mediul marin (2008/56/CE), România trebuia să furnizeze informațiile necesare pentru elaborarea programului de măsuri, care să permită atingerea stării ecologice bune a ecosistemului marin până în 2020. Determinarea Stării Ecologice Bune (SEB) este făcută pe baza unui număr de 11 descriptori calitativi stabiliți în Anexa I a directivei. Printre acești descriptori se numără și descriptorii **contaminanți** în care se încadrează și metalele grele. În cazul metalelor grele, programul național actual de monitoring s-a focalizat doar pe determinarea concentrațiilor din apă, sedimente și moluște, în ideea de a extinde matricile analizate, la pești și identificarea surselor de poluare. **Pornind de la acest aspect putem preciza că această lucrare de doctorat are o contribuție majoră în ceea ce privește evaluarea calității mediului marin privind concentrațiile metalelor grele (zona de coastă) deoarece s-au identificat o parte dintre sursele de poluare punctiforme și s-au determinat prin proceduri experimentale concentrațiile metalelor grele în apa, sedimente și biotă (alge, moluște și pești).**

Poluarea cu metale grele este subiectul principal abordat în această lucrare de doctorat datorită toxicității acestor elemente atât pentru mediul marin cât și pentru hidrobionți. Chiar dacă activitățile industriale din zona de coastă s-au redus ca intensitate, în zona românească sedimentele sunt cele care rămân încă poluate pentru o lungă perioadă, capacitatea de refacere a ecosistemului fiind un proces îndelungat.

Prezenta teză de doctorat cu caracter interdisciplinar intitulată **“IMPACTUL ASUPRA MEDIULUI ȘI BIOACUMULAREA METALELOR GRELE ÎN ORGANISMELE ACVATICE DIN SECTORUL ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE”**, are o tematică de mare interes, deoarece identifică gradul de poluare chimică cu metale grele din zona de coastă a Mării Negre și evaluează impactul și riscul indus de metalele grele asupra mediului acvatic marin. Este o lucrare care abordează domeniile Ingineriei Mediului și Științei Mediului (Ecologie/Biologie), domenii importante de cercetare științifică.

Prezența a numeroase surse de poluare cu metale grele și cunoașterea impactului lor puternic asupra ecosistemului acvatic a fost principala cauză ce a

determinat această temă privind bioacumularea metalelor grele în organismele acvatice reprezentative pentru sectorul românesc al Mării Negre.

Obiectivul principal al cercetărilor științifice prezentate în teza de doctorat este acela de a evalua impactul și riscul indus asupra mediului de poluarea cu metale grele generate de principalele surse de poluare situate de-a lungul coastei românești a Mării Negre și determinarea concentrațiilor metalelor grele din apă, sedimente și biotă, pentru a calcula factorul de bioconcentrare a acestora, încercându-se un calcul estimativ al ratei de ingestie/ preluare a metalelor prin consumul de pește pentru om (copii și adulți).

Atingerea acestui obiectiv major de cercetare a presupus parcurgerea unor **obiective specifice** cum ar fi:

O₁. Inventarierea surselor de poluare naturale și antropogene din zona românească a Mării Negre;

O₂. Identificarea principalilor poluanți;

O₃. Evaluarea impactului și riscului de mediu în apa de suprafață, apa marină și sedimente considerând sursele de poluare majore;

O₄. Evaluarea gradului de poluare a mediului, (apă, sediment și biotă) în zona de studiu prin metode fizico-chimice și spectrometrie cu absorbție atomică;

O₅. Examinarea diferențelor de bioacumulare a metalelor la diferite niveluri trofice și calculul estimativ al cantității de metal absorbită pentru un anumit consum de pește;

O₆. Formularea de concluzii și recomandări privind posibilitatea reducerii impactului pe care poluarea cu metale grele îl are asupra rețelelor trofice acvatice din Marea Neagră, precum și diseminarea rezultatelor științifice obținute în cadrul comunității științifice dar și a organismelor guvernamentale interesate.

Activitățile specifice parcurse pentru realizarea acestui studiu sunt descrise în cadrul fiecărui capitol al tezei.

Structurată pe **două părți principale**, această lucrare de doctorat încearcă să redea într-o manieră cât mai obiectivă starea actuală (în ceea ce privește poluarea cu metale grele) a ecosistemului de coastă a Mării Negre, precum și impactul produs de metalele grele asupra mediului marin. Abordarea originală integrativă privind caracterizarea prin evaluări de mediu a impactului și riscului indus de metalele grele în zona costieră este combinată cu determinările metalelor grele în apă /sedimente/biotă.

Partea întâi este constituită din primele două capitole. **Capitolul 1** cuprinde atât stadiul actual al cercetărilor științifice cu privire la evaluarea impactului și riscului de mediu, bioacumularea metalelor grele, cât și cadrul legislativ. În **Capitolul 2** sunt prezentate materialele și metodele de cercetare utilizate pentru îndeplinirea obiectivelor specifice.

A doua parte a tezei de doctorat este reprezentată de următoarele două capitole care cuprind contribuțiile originale privitoare la evaluarea impactului și riscului de mediu indus de metalele grele, determinarea concentrațiilor acestora prin metode de analiză specifice, studiul bioacumulării lor în țesutul muscular al unor organisme marine și estimarea ratei de ingestie prin consumul unor specii de pește din zona costieră românească a Mării Negre. Pentru prima dată s-au efectuat determinări ale metalelor grele în probe de apă, sedimente, alge, moluște, și pești utilizând tehnica High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (HR-CS-GF AAS). Această metodă permițând determinarea elementelor cu o acuratețe mult mai ridicată față de metoda clasică AAS, deoarece analiza spectrală permite procesarea fiecărui semnal în vederea eliminării posibilelor interferențe cu alte elemente care pot conduce la rezultate eronate. Acesta este printre primele studii din România care abordează bioacumularea metalelor din mediu în organismele acvatice marine studiate, analizându-se diferite tipuri de țesuturi.

Capitolul 1 prezintă stadiul actual al cercetărilor privind cele două teme abordate și anume evaluarea impactului și riscului de mediu și cercetările efectuate pentru analiza metalelor grele și studiul bioacumulării acestora în organismele acvatice. În acest capitol s-a realizat o încadrare a temei în domeniul științific abordat și o sinteză a celor mai recente studii, considerând articolele și publicațiile apărute în

fluxul principal de publicații pe plan internațional. În cadrul acestui capitol se regăsește și **Cadrul legislativ** în contextul evaluării de mediu, calității apelor de suprafață și protejării mediului marin.

În **Capitolul 2** sunt prezentate în detaliu partea experimentală, materialele și metodele de lucru utilizate pentru evaluarea impactului și riscului de mediu, descrierea celor două matrici folosite (metoda matricii de evaluare rapidă (MERI) și metoda integrată de evaluare a impactului și riscului de mediu (SAB)) și principiile de lucru a acestora. Capitolul continuă cu descrierea metodologiei (spectrometria cu absorbție atomică cu cuptor de grafit AAS) pentru analiza metalelor grele în apă, sedimente și biotă în vederea calculării **factorului de bioconcentrare** la unele organisme acvatice corelat cu mediul lor de viață (sedimente/apă). Tot în cadrul acestui capitol sunt prezentate formulele de calcul pentru prelucrarea datelor: analiza statistică, calculul factorului de transfer și al ratei de ingestie prin consumul unor specii de pești. În acest capitol sunt prezentate și organismele studiate (biotă) și anume: alge verzi și roșii din genul *Cladophora* Kutzing, 1843, *Ulva* și *Ceramium* Roth, 1797, două specii de moluște (*Mytilus galloprovincialis*, *Rapana venosa* și unsprezece specii de pește *Atherina boyeri* Risso, 1810, *Mullus barbatus ponticus* Essipov, 1927, *Solea vulgaris* Quensel, 1806, *Alosa pontica* Eichwald, 1838, *Sprattus sprattus* Lineaus, 1758, *Trachurus mediterraneus ponticus* Aleev, 1956, *Neogobius melanostomus* Pallas, 1811, *Belone belone* Linnaeus 1761 și *Engraulis encrasicolus* Lineaus, 1758, *Sardina pilchardus* Walbaum, 1792, *Pomatomus saltatrix* Linnaeus, 1766).

Capitolul 3 prezintă rezultate originale cu privire la evaluarea impactului și riscului de mediu indus de metalele grele în sectorul românesc (zona de coastă) al Mării Negre.

În acest capitol s-au identificat și caracterizat principalele surse de poluare punctiforme din zona de coastă românească a Mării Negre, conform datelor furnizate de instituțiile acreditate Institutul de Cercetare și Dezvoltare Marină Grigore Antipa (INCDM Constanța) și Administrația Bazinală de Apă Dobrogea Litoral (ABADL Constanța). Datele de monitorizare generate (pentru anii 2010, 2011, 2012) au fost prelucrate cu ajutorul matricilor de evaluare a impactului, pentru a putea evidenția influența acestor surse de poluare asupra ecosistemului Mării Negre.

În **Capitolul 4**, se prezintă experimentele realizate pentru determinarea concentrațiilor metalelor grele în apă, sedimente și biotă. Pentru biotă s-au selectat organisme reprezentative pentru ecosistemul acvatic din zona românească a Mării Negre (moluște, pește și alge). Analizele s-au concentrat asupra zonelor în care există influență antropică. Pentru câteva dintre organismele analizate s-a calculat factorul de bioconcentrare, corelat cu concentrațiile din sedimente și apă. S-au identificat țesuturile care acumulează concentrații ridicate de metale grele. Concentrațiile obținute au fost comparate cu valorile maxim admise de legislația la nivel național și european aflată în vigoare. Cunoscând concentrațiile metalelor grele în pești s-a încercat un calcul estimativ a ratei de ingestie / preluare a metalelor prin consumul de pește pentru copii și adulți conform literaturii de specialitate. Toate datele obținute au fost interpretate în conformitate cu datele existente privind poluarea cu metale grele a ecosistemului Mării Negre.

Teza de doctorat se încheie cu prezentarea concluziilor finale generale, a contribuțiilor originale, anexelor, tabelelor, figurilor și bibliografiei.

Contribuțiile originale din teza de doctorat au fost publicate în reviste din fluxul internațional de publicații sau comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale după cum urmează:

- 4 articole publicate în reviste cotate ISI cu factor de impact,
- 1 articol publicat într-o revistă indexată BDI,
- 3 comunicări orale prezentate la conferințe naționale și internaționale
- 7 postere la conferințe naționale și internaționale,
- 1 training de specializare pentru AAS în mai 2013 în Germania .

Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor științifice privind impactul poluării cu metale grele asupra mediului marin

Obiectivul principal al acestui capitol a fost acela de a prezenta cercetările efectuate în domeniul evaluării impactului și riscului de mediu și al bioacumulării metalelor grele, la nivel național și internațional.

1.1. Stadiul actual al cercetărilor efectuate privind poluarea cu metale grele în Marea Neagră

Metale grele sunt printre cele mai nocive dintre poluanți și sunt de interes particular din cauza toxicității lor pentru oameni.

Poluarea cu metale grele în mediul marin este o problemă globală. Proprietățile fizice și chimice ale apei permit dizolvarea unei game largi de substanțe chimice provenite din activitățile antropice.

Metalele grele prezente în mediul acvatic sunt asociate cu transportul atmosferic, precipitații etc. Reziduurile industriale și agricole și cele provenite din apele uzate menajere sunt cele mai importante surse de metale grele. Prezența lor în mediul acvatic a devenit o preocupare majoră în întreaga lume datorită semnificației lor ecologice pentru astfel de sisteme (Rocha și colab., 2014).

1.1.2. Bioacumularea metalelor grele

Bioacumularea este un subiect frecvent abordat în ultima perioadă în domeniul de cercetare și **analiză a riscului pentru mediu** deoarece reprezintă expunerea organismului la diverși poluanți din mediu. În ultimul deceniu s-a dovedit că **bioacumularea** și **bioamplificarea** substanțelor chimice, prin intermediul lanțului trofic sau al lanțului alimentar, poate fi o condiție necesară pentru evidențierea efectelor adverse la nivelul speciilor și indivizilor (Beek, 2000).

Potențialul redox, alături de alți parametri fizico-chimici (pH-ul, diferiți compuși organici, substratul humic, particulele complexe, prezența sau absența altor metale, anioni, diferite legături ionice, temperatura, salinitatea, intensitatea luminii, oxigenul dizolvat) prezintă un rol important în bioacumularea metalelor grele.

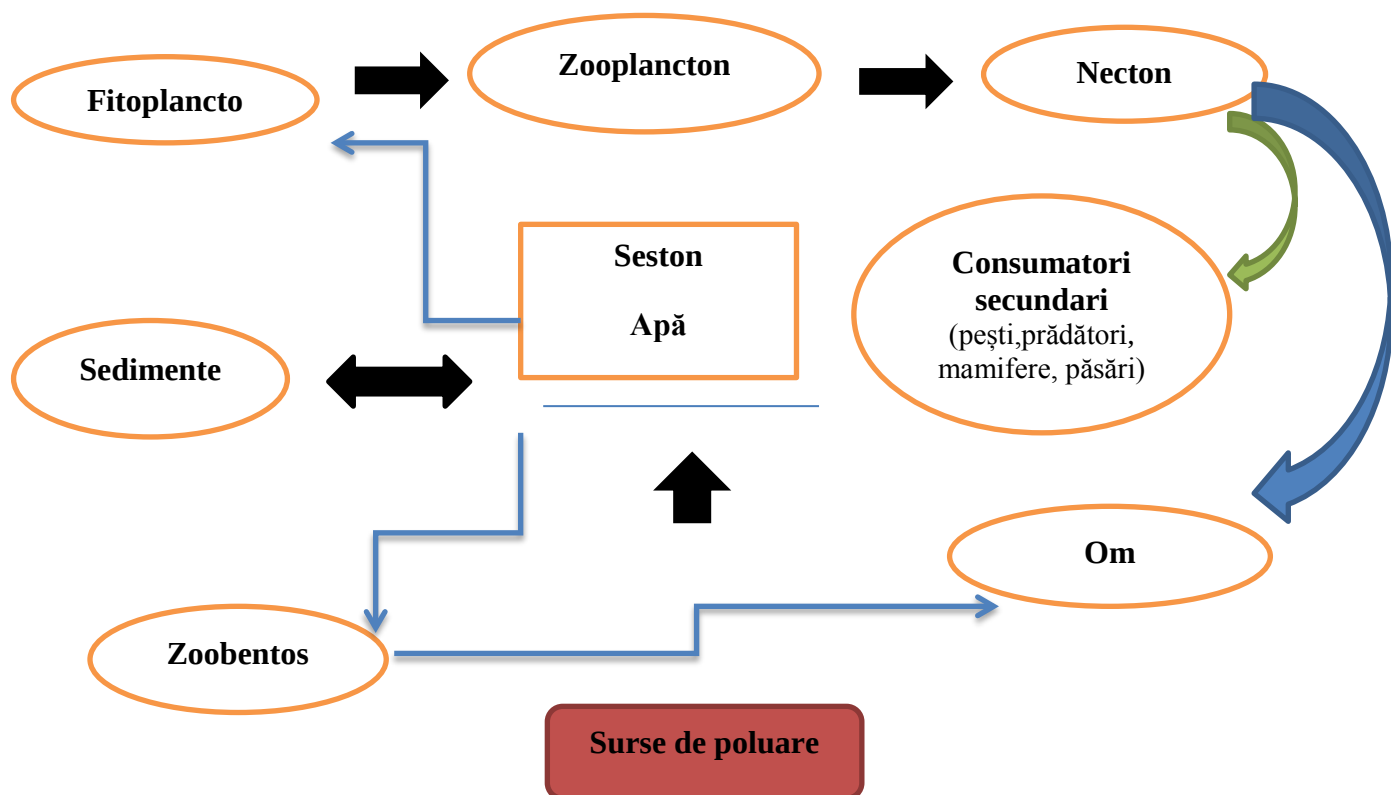


Figura 1.1. Bioacumularea metalelor grele într-un lanț trofic (Jitar și colab., 2013)

La un potențial redox scăzut, metalele se leagă de sulfurile din sediment devenind astfel imobile. Salinitatea ridicată influențează formarea clorurilor metalice, acest factor împiedicând absorbția lor de către plante și alte organisme. (Prasad și colab., 2001).

Capitolul 2. Materiale și metode de cercetare

În acest capitol sunt descrise materialele, metodele de cercetare și etapele de lucru parcurse (I) pentru evaluarea impactului și riscului de mediu respectiv (II) determinarea concentrațiilor metalelor grele pentru a calcula **factorul de bioconcentrare și estimarea ratei de ingestie/ preluare** a metalelor prin consumul de pește de către om (copii și adulți). Organismele care au fost analizate în cadrul prezentei lucrări sunt: alge verzi și roșii din genul *Cladophora* Kutzing, 1843, *Ulva* și *Ceramium* Roth, 1797, două specii de moluște (*Mytilus galloprovincialis*, *Rapana venosa*) și unsprezece specii de pește (*Atherina boyeri* Risso, 1810, *Mullus barbatus*

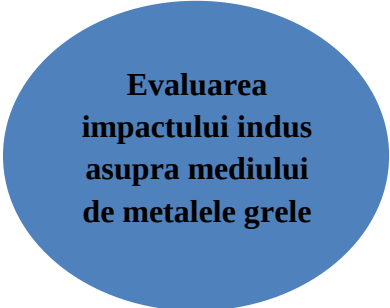
ponticus Essipov, 1927, *Solea vulgaris* Quensel, 1806, *Alosa pontica* Eichwald, 1838, *Sprattus sprattus* Lineaus, 1758, *Trachurus mediterraneus ponticus* Aleev, 1956, *Neogobius melanostomus* Pallas, 1811, *Belone belone* Linnaeus 1761 și *Engraulis encrasicolus* Lineaus, 1758, *Sardina pilchardus* Walbaum, 1792, *Pomatomus saltatrix* Linnaeus, 1766).

Capitolul 3. Evaluarea impactului și riscului indus de metale grele asupra mediului marin

Scopul principal al cercetării în cadrul acestui capitol a fost acela de a evalua impactul și riscul produs asupra mediului de poluarea cu metale grele generate de principalele surse de poluare românești situate de-a lungul coastei Mării Negre și evaluarea impactului și riscului metalelor grele din apa și sedimentele acesteia.

Abordarea acestui capitol s-a bazat pe rezultatele determinate în cadrul programului de monitorizare a mediului marin de către instituțiile acreditate.

Tabel 3.1. Strategia de lucru folosită pentru îndeplinirea obiectivului acestui studiu

SCOPUL	OBIECTIVE	ACTIVITĂȚI DESFĂȘURATE
	O₁. Inventarierea surselor de poluare naturale și antropogene din zona românească a Mării Negre.	A1 - identificarea surselor de poluare principale pentru zona costieră a Mării Negre conform programului de monitorizare desfășurat de instituțiile acreditate.
	O₂. Identificarea agenților contaminanți	A1 - prelucrarea datelor preluate din buletinele de sinteza și rapoarte anuale; A2 - analiza și stabilirea indicatorilor de calitate pe care se vor aplica matricile (Ni, Cu, Cd, Pb, Cr, Fe, Hg).
	O₃. Evaluarea impactului și riscului de mediu în apa de suprafață de la	A1 - propunerea a două matrici de evaluare a impactului și riscului de mediu conform indicatorilor folosiți;

	sursele de poluare, apa marină și sedimente.	A2 - descrierea matricilor și a principiilor de lucru utilizate; A3 - evaluarea impactului indus de metalele grele asupra mediului.
--	---	--

Una dintre definițiile Evaluării Impactului de Mediu (EIM) spune că "EIM este "procesul de identificare, prezicere, evaluare și atenuare biofizică, socială" sau EIM este un proces întreprins pentru a identifica beneficiile și efectele nocive ale proiectelor, planurilor sau politicilor privind componentele fizice, biologice, și socio-economice ale mediului (Gilbuena și colab., 2013).

3.2. Evaluarea impactului principalelor surse de poluare punctiforme prin aplicarea Metodei MERI

Această metodă a fost aplicată în vederea evaluării impactului asupra mediului indus de metalele grele generate de principale surse de poluare reprezentative pentru coasta românească a Mării Negre (conform datelor generate de **ABADL** Constanța) și evaluarea impactului concentrațiilor metalelor grele în apa și sedimentele marine pentru a putea observa starea actuală în ceea ce privesc concentrațiile metalelor grele în apele Mării Negre (conform **Rapoartelor privind starea mediului marin și costier pentru anii 2010, 2011, 2012**, INCDM Constanța).

3.2.1. Principalele surse poluatoare punctiforme de pe uscat identificate

S₁ – RAJA CT SE Constanța Nord

S₂ – RAJA CT SE Constanța Sud

S₃ – RAJA CT SE Eforie Sud

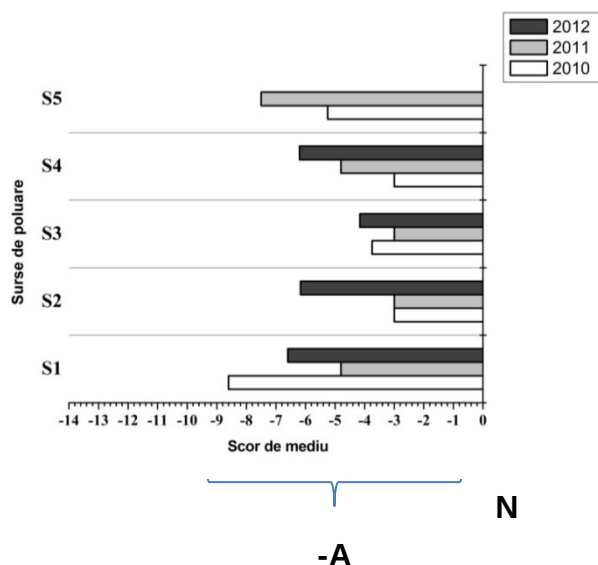
S₄ – RAJA CT SE Mangalia

S₅ – Rompetrol Rafinare



Principalele surse de poluare punctiforme identificate de ABADL Constanța

ABA-DL monitorizează efluentul evacuat în Marea Neagră, cu o frecvență trimestrială în Laboratorul de Calitatea Apei acreditat RENAR.



Cuantificarea impactului prin metoda MERI a arătat că aceste surse au un impact ușor negativ ce duce la schimbări negative nesemnificative **Es total** aparținând **categoriei - A: Schimbări/ impact ușor negative**. (Fig. 3.7), toate concentrațiile poluanților analizați fiind sub limita admisă conform NTPA 001/2005 (HG 352/2005).

Figura 3.7. Reprezentarea grafică a scorul final obținut prin metoda MERI pentru sursele de poluare punctiforme

Aceste surse de poluare identificate care aparțin RAJA Constanța și Rompetrol Rafinare nu au o contribuție majoră în ceea ce privește poluarea cu metale grele a zonei litorale de coastă a Mării Negre. Evaluarea impactului prin metoda matricei MERI a arătat o oarecare diferență între scorurile de mediu obținute pentru sursele de poluare (Fig. 3.7). S-a putut observa că sursa S₁ (Stația de epurare Constanța Nord) are cel mai ridicat scor de impact (-6,67) comparativ cu celelalte stații, fiind urmată de stația S₅ (Rompertol Rafinare) care a avut un ES final de -6,37.

3.3. Evaluarea impactului poluării cu metale grele pentru apa și sedimentele din zona românească a Mării Negre

Determinarea concentrației metalelor grele în anul 2010, 2011, 2012 s-a efectuat în cadrul programului de monitoring al **INCDM** Constanța, prin analiza eșantioanelor de apă marină (orizont suprafață sediment superficiale) și biota din zonele tranzitorii (Sulina – Portita, 5 - 20 m), costiere (Gura Buhaz, Constanța Est, Cazino Mamaia, Constanța Nord, Constanța Sud, Eforie, Mangalia, Vama Veche, 0 – 20 m) și marine (adâncimi peste 20 m) (în total, 44 de stații de monitorizare, 13 profile), (*Raport privind starea mediului marin și costier în anii 2010 /2011/2012*).

Notele au fost acordate conform **principiilor de lucru** descrise în **Capitolul 2**, luându-se în considerare și precizările făcute în rapoartele de mediu publicate de INCDM Constanța.

Pentru sedimentele marine în 2011 în rapoarte este menționat că unele eșantioane au înregistrat ușoare depășiri ale CMA, cea mai mare pondere având-o Cd și Ni, iar cea mai redusă Pb și Cr. În apropierea Dunării, Constanța Sud, Mangalia toate concentrațiile sedimentelor au depășit limitele admisibile.

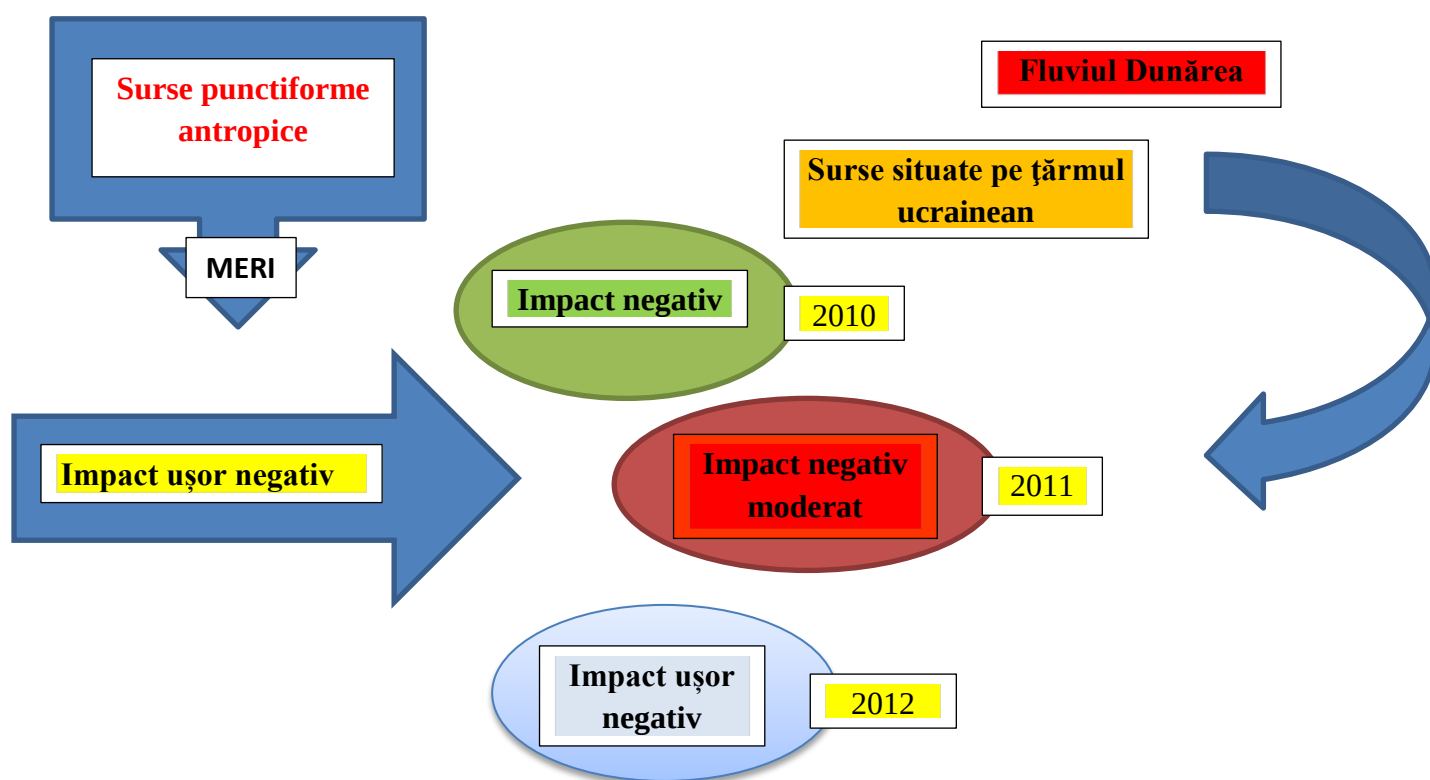


Figura 3.9. Evaluarea impactului de mediu pentru indicatorul de mediu – APA emisari și apa marină (metoda MERI)

Scorurile finale obținute după aplicarea matricei MERI (Figura 3.11/ anexa 2) pentru apă și sedimente sunt:

ES_{apa}2010-»-18 (Schimbări/ impact negativ, -B)

ES_{apa}2011-»-34,2 (Schimbări/ impact negativ moderat, -C)

ES_{apa}2012-»-7,4 (Schimbări/ impact ușor negativ, -A)

ES_{sedimente}2010-»-58,2 (Schimbări/ impact negativ semnificativ, -D)

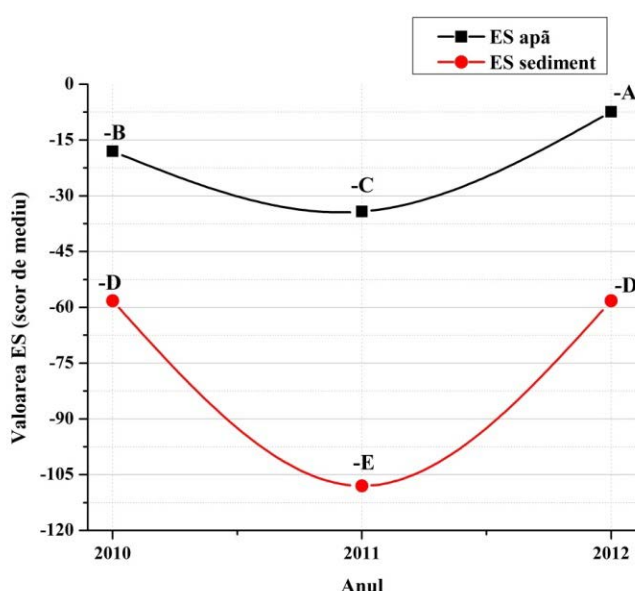
ES_{sedimente}2011-»-108 (Schimbări/ impact negativ major, -E)

ES_{sedimente}2012-»-58,2 (Schimbări/ impact negativ semnificativ, -D)

Notă: Es-Scor de mediu

Conform rezultatelor matricii *MERI* pentru componenta de mediu **apă**, în anul 2010 a rezultat un **impact negativ**, în 2011 un **impact negativ moderat**, observându-se o îmbunătățire pentru anul 2012 unde conform evaluării efectuate (ES) prezintă un **impact ușor negativ**. S-a observat în cazul apei o variabilitate a scorurilor obținute ce se datorează variațiilor concentrațiilor metalelor grele din coloana de apă influențate de factorii hidrochimici. Exceptând cadmiul și cuprul mediile concentrațiilor metalelor au avut o tendință de scădere pentru anul 2011. Concentrațiile de metale grele mai scăzute din coloana de apă sunt asociate cu materii organice în suspensie sau sunt absorbite la nivelul sedimentelor.

Pentru **sedimente ES** indică un **impact negativ semnificativ** în 2010, **impact negativ major** în 2011, valorile finale ale scorurilor de mediu pentru anul 2012 încadrându-se în același domeniu din 2010 (Fig. 3.11.).



Concentrațiile ridicate ale metalelor grele în sedimente și apă prezintă un risc pentru mediu. Aceste elemente se acumulează în țesuturile organismelor vii (bioacumulare) trecând la diferite niveluri trofice fenomen cunoscut ca bioamplificare (Khan și colab., 2010).

Figura 3.11. Reprezentarea grafică a rezultatelor evaluării impactului de mediu conform matricii MERI pentru apa și sedimentele din zona românească a Mării Negre în anii 2010-2012

Pentru sedimente s-a observat o diferență semnificativă între rezultatele matricii MERI datorită variațiilor mediilor concentrațiilor metalelor grele raportate în cei trei ani. Notele s-au acordat luând în considerare tipul de poluant, concentrația determinată a acestuia și cu câte procente a depășit limitele admise. În 2011 mediile concentrațiilor pentru cadmiu, cupru și nichel au fost mai ridicate comparativ cu cele raportate pentru anii 2010 respectiv 2012, rezultând un **impact negativ major**.

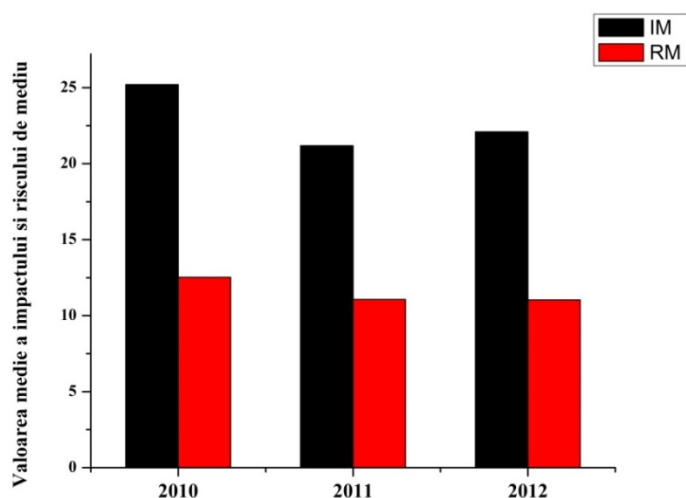
Acumularea metalelor în sedimentele marine este un risc pentru ecosistem, iar concentrațiile metalelor grele din acestea pot oferi informații istorice cu privire la poluarea unei zone. Spre deosebire de mulți poluanți organici, metalele nu se degradează, ci rămân în mediul înconjurător (Sur și colab., 2012).

3.4. Aplicarea metodei integrate (SAB) pentru evaluarea impactului și riscului indus de metale grele asupra mediului pentru apa receptori naturali

3.5.1. Cuantificarea impactului și riscului indus asupra mediului de metalele grele în apa receptori naturali

Componentei de mediu apă i s-a atribuit nota **1** pentru **importanța** și **0.5** pentru **probabilitate**.

Aplicarea metodei integrate de evaluare a impactului considerând aceeași bază de date ale indicatorilor de calitate monitorizați și concentrațiile determinate care au fost



utilizate și în metoda MERI prezentată anterior a condus la același rezultat final și anume atât impactul de mediu cât și riscul de mediu se afla sub scorul de 100 ceea ce înseamnă că **mediul este neafectat** de activitățile prestate la surse iar **riscul de mediu este neglijabil**.

Figura 3.12. Reprezentarea grafică a rezultatelor evaluării impactului și riscului de mediu prin metoda SAB pentru anii 2010-2012 la sursele de poluare (S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5)

Discutabil este faptul că deși toate stațiile de epurare per ansamblu nu prezintă un impact semnificativ asupra mediului s-a putut observa (Figura 3.13. și Figura 3.14.) că stația S_3 –Stația Eforie Sud (stație de epurare) atât în anul 2010 cât

și în anul 2011 are un scor mai ridicat al impactului și riscului de mediu. Un argument ar fi că aceasta fost supusă unor lucrări de reabilitare (2 ani), care s-au finalizat în 2013, iar stația de epurare este în prezent una modernă care cuprinde treapta de epurare avansată.

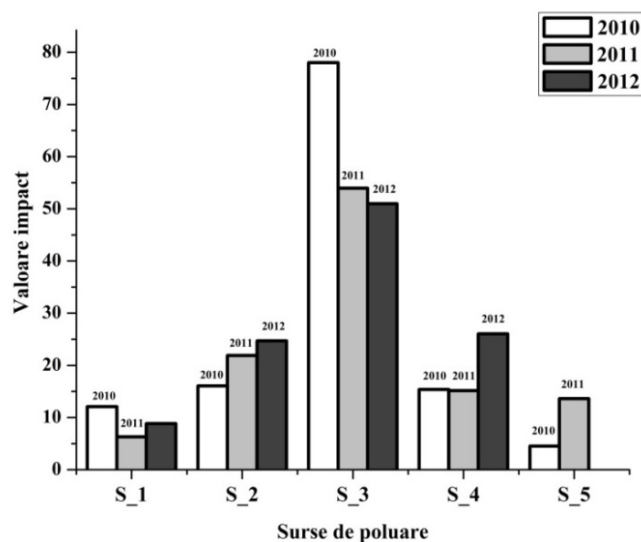


Figura 3.13. Reprezentarea grafică a rezultatelor *evaluării impactului* asupra mediului prin metoda SAB pentru sursele punctiforme

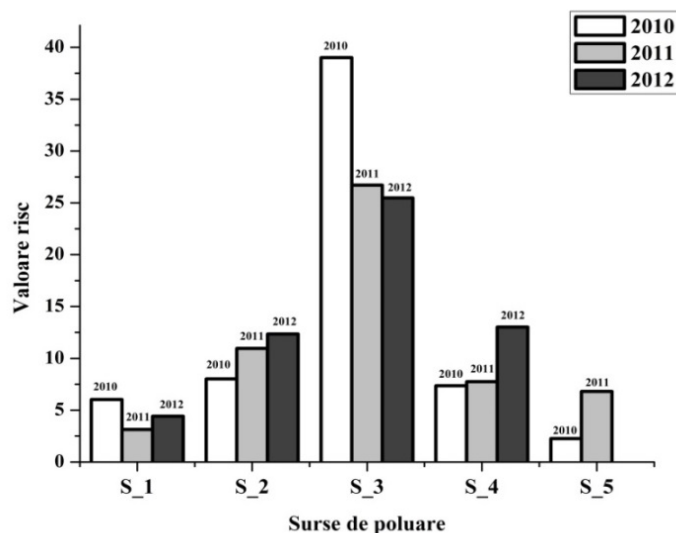


Figura 3.14. Reprezentarea grafică a rezultatelor *evaluării riscului* asupra mediului prin metoda SAB pentru sursele punctiforme

3.5. Evaluarea impactului și riscului indus asupra mediului de metale grele în apă și sedimentele din zona românească a Mării Negre prin metoda SAB

Evaluarea riscului adaugă o valoare semnificativă evaluării impactului, iar aspectul pozitiv în utilizarea evaluării impactului și riscului de mediu constă în faptul că oferă o evaluare holistică ce permite integrarea aspectelor de mediu (Hyett, 2010). Pentru această evaluare a impactului asupra mediului scorurile de impact de mediu acordate au la bază două aspecte:

- **Magnitudinea** impactelor de mediu ce depinde de concentrația poluantului în mediu.
- **Importanța** impactelor de mediu, este acordată pe o scară de la 0 la 1, unde 1 este importanța maximă.

Notele acordate importanței și probabilității au fost cele prezentate mai jos, iar calculele s-au efectuat după formulele prezentate în **capitolul 2**.

Componenta	Importanța	Probabilitate
Apa	1	0.5
Sedimente	0.85	0.85

Metoda integrată (SAB) aplicată pe aceiași indicatori de calitate privind concentrația de metale grele pentru anul **2010** a arătat un **impact de mediu datorat efectelor activităților umane în limite admisibile** pentru apă, iar pentru sedimente, impactul asupra mediului a sugerat **un mediu grav afectat de activitățile umane**, riscul de mediu fiind **neglijabil** pentru apă și **inacceptabil** pentru sedimente.

În anul **2011** atât pentru apă cât și pentru sedimente impactul de mediu a crescut indicând un **impact datorat activităților umane provocând stări de disconfort** pentru apă și mediu **grav afectat de activitățile umane** pentru sedimente (Fig. 3.16. și Fig. 3.18.). Pentru sedimente a rezultat un **risc major** fiind necesare măsuri de prevenire, control și remediere. Acest fapt poate fi explicat datorită inundațiilor din anul 2010 care au avut o contribuție semnificativă în ceea ce privește poluarea bazinelor hidrografice în special pentru Dunăre și se reflectă la nivelul sedimentelor care acumulează metalele grele.

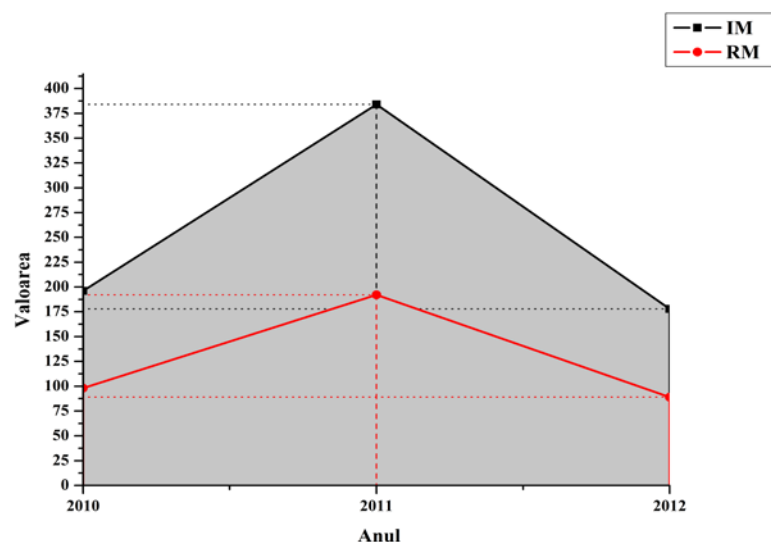


Figura 3.16. Reprezentarea grafică a rezultatelor evaluării impactului și riscului de mediu calculat pentru componenta de mediu **apă - Marea Neagră** prin metoda **SAB**

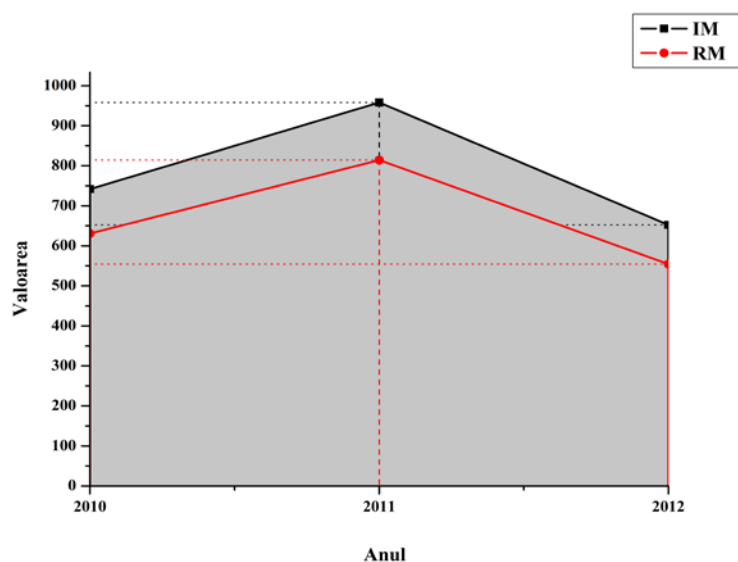


Figura 3.18. Reprezentarea grafică a rezultatelor evaluării impactului și riscului de mediu calculat pentru **sedimente** prin metoda **SAB**

Conform aceleiași metode (SAB) aplicată în anul **2012** pentru **apă** impactul se încadrează între valorile de 100 - 350 ceea ce sugerează că **mediul este supus efectelor activităților umane în limitele admisibile**, iar riscul de mediu este mai mic de 100, adică **neglijabil**. Pentru **sedimente** impactul de mediu a rezultat ca fiind **supus efectelor activităților umane provocând tulburări formelor de viață** (500-700), riscul de mediu având un nivel inacceptabil pentru care sunt necesare măsuri de prevenire, control.

Capitolul 4. Bioacumularea metalelor grele în organismele acvatiche din sectorul românesc al Mării Negre

În cadrul acestui capitol sunt reprezentate rezultatele experimentelor prin care au fost determinate concentrațiile metalelor grele în apă, sedimente și biotă (organismele prezentate în capitolul 2) în vederea calculării factorului de bioconcentrare, realizându-se un calcul estimativ al ratei de ingestie/preluare a metalelor grele prin consumul speciilor de pești analizați de către om (copii și adulți). Au fost identificate țesuturile care acumulează diferite tipuri de metale grele și s-au comparat mediile concentrațiilor determinate cu legislația națională și europeană în vigoare.

4.1. Determinarea metalelor grele în apa și sedimentele din zona litoralului românesc al Mării Negre

Stațiile din zona litoralului românesc al Mării Negre pentru care s-au efectuat determinări ale concentrațiilor metalelor grele (Cd, Cu, Pb, Ni, Cr) pentru sedimente și apă în anii 2011-2012 au fost Cazino Constanța (S_1), Constanța Nord (S_2), Constanța Sud (S_3), Zona Eforie Sud (S_4), Costinești (S_5), Mangalia (S_6) și Vama Veche (S_7). Toate experimentele privind determinarea concentrațiilor metalelor grele au fost efectuate în *Laboratorul de Analiză și Control – Factori de Mediu* din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, în *Laboratorul de Ecotoxicologie Acvatică* din cadrul Facultății de Biologie din Iași și în cadrul laboratorului *Măsurători și Analize* (LMA) / Compartiment Poluare Marină al INCDM „Grigore Antipa”, Constanța.

4.1.1. Determinarea metalelor grele în apă

Comparativ cu anul 2012, în 2011 mediile concentrațiilor metalelor grele în apă au fost mai ridicate, cu excepția cadmiului (Fig. 4.3 și 4.4). Cu a înregistrat cele mai mari valori la stația Cazino Constanța (S_1) ($30.66 \pm 5.23 \mu\text{g l}^{-1}$) > Mangalia (S_6) ($21.66 \pm 15.18 \mu\text{g l}^{-1}$) > Vama Veche (S_7) ($21.26 \pm 15.08 \mu\text{g l}^{-1}$), în timp ce Pb a prezentat valori ale concentrațiilor determinate experimental mai mari la stația Cazino (S_1) ($12.93 \pm 12.73 \mu\text{g l}^{-1}$) > Eforie Sud (S_4) ($9.64 \pm 5.20 \mu\text{g l}^{-1}$) > Vama Veche (S_7) ($9.79 \pm 9.36 \mu\text{g l}^{-1}$) > Constanta Nord (S_2) ($9.30 \pm 8.02 \mu\text{g l}^{-1}$), după cum este prezentat și în Fig. 4.3.

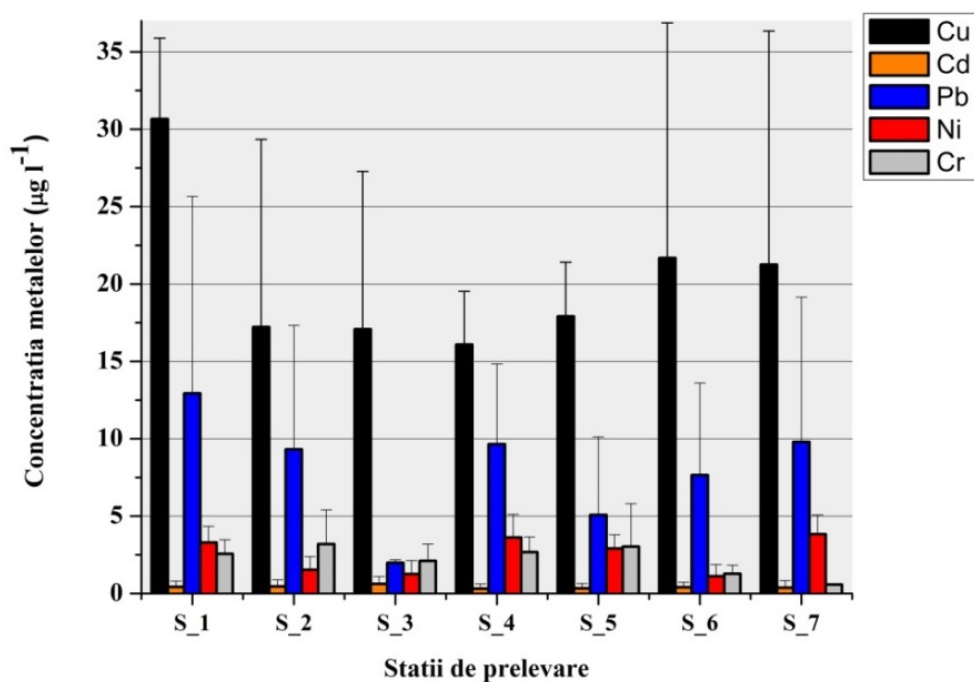
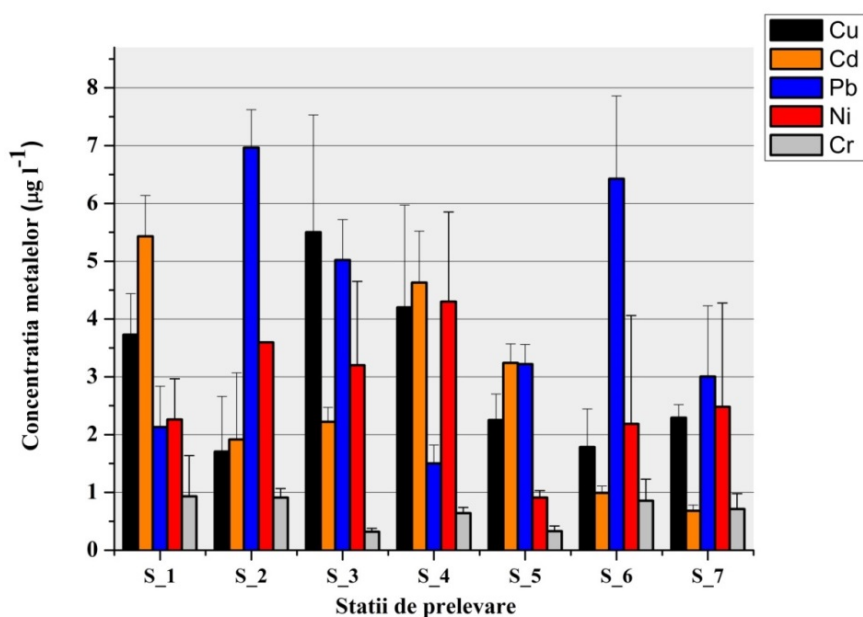


Figura 4.3. Reprezentarea grafică a concentrațiilor metalelor grele determinate experimental (media±SD) în apă în anul 2011 (Jitar și colab., 2014)

Concentrațiile ridicate ale metalelor grele în apă determinate în stația Casino Constanța (S₁) și Constanța Sud (S₃) se pot datora prezenței activităților portuare și comerciale, iar pentru celelalte stații de prelevare (Constanța Nord, Eforie Sud și Mangalia) datorită poziționării lor în apropierea stațiilor de epurare. În anul 2012, Pb-ul a înregistrat cea mai mare valoare a concentrațiilor în stația Constanța Nord (S₂) ($6.96 \pm 0.65 \mu\text{g l}^{-1}$) și Mangalia (S₆) ($6.42 \pm 1.43 \mu\text{g l}^{-1}$), în timp ce Cu a înregistrat cea mai mare concentrație în stația Casino Constanța ($5.43 \pm 0.70 \mu\text{g l}^{-1}$), urmat de Eforie Sud (S₄) ($4.63 \pm 0.89 \mu\text{g l}^{-1}$) (Fig. 4.4)

Din reprezentarea grafică a valorilor concentrațiilor metalelor grele în zona de studiu putem observa că acestea nu au aceeași distribuție pe parcursul anilor 2011-2012 (Fig. 4.5 - 4.9), ceea ce se poate datora variațiilor parametrilor fizico-chimici în coloana de apă (pH, salinitate, potențial redox și concentrația de liganzi organici), a variațiilor spațiale (adâncime sau sursa de contaminare) și a sezonului de prelevare, după cum este precizat și în studiile de specialitate (Coatu și colab., 2013).



Fgiura 4.4. Reprezentarea grafică a concentrațiilor metalelor grele determinate experimental (media±SD) în apă 2012 (Jitar și colab., 2014)

Tabel 4.1. Concentrațiile metalelor grele în apă $\mu\text{g l}^{-1}$ (valorile medii±SD, minima și maxima) din sectorul românesc al Mării Negre (toate stațiile incluse) și date comparative

Element Regiune	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Referințe
Romania- M. Neagra, 2005	2.67	11.66	8.67	4.33	9.67	Popa, 2010 ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Romania- M. Neagra, 2006	1.37	4.67	3.33	4.00	2.67	Popa, 2010 ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Romania- M. Neagra, 2007	39.67	9.13	4.00	50.00	6.86	Popa, 2010 ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Romania- M. Neagra, 2008	1.50	5.00	1.00	5.00	4.00	Popa, 2010 ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Estul Mării Negre	3	17.5-39.0	7.5-20.5	ND	ND	Cevik și colab., 2008
Romania- M. Neagră	1.38 (0.01- 3.21)	5.29 (0.13- 15.91)	3.91 (0.03- 10.24)	3.47 (0.35-9.24)	1.17 (0.01-5.21)	Raportul 2010, INCDM ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Marea Neagră – Bosfor	1.5-3.1*	150-270*	238-322*	810-4340*	660-1470*	Nisbet și colab., 2010
Romania- M. Neagră	0.38 (0.02- 1.35)	10.01 (0.01-51.97)	22.96 (0.24-68.70)	5.72 (0.01-30.59)	2.52 (0.01- 22.94)	Raportul 2011, INCDM ($\mu\text{g l}^{-1}$)

Romania-M. Neagră (2011)	0.41±0.10 (0.31-0.62)	8.05 ± 3.57 (1.98-12.93)	20.26±5.05 (16.08-30.66)	2.50 ± 1.16 (1.12-3.83)	2.19 ± 0.96 (0.58-3.19)	Jitar și colab., 2014
Romania-M. Neagră	2.19±2.04 (0.40-9.12)	3.29±1.96 (1.13-8.61)	2.08±1.60 (0.18-8.36)	4.27±3.70 (0.81-22.78)	1.22±0.90 (0.28-5.1)	Raportul 2012, INCDM ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Sinop- Râul Kizilirmak	13-50	25-30	15-200	81-94	ND	Bat și colab., 2012
Romania-M. Neagră (2012)	2.72±1.79 (0.68-5.43)	4.03±2.12 (1.5-6.96)	3.06±1.43 (1.70-5.5)	2.70±1.10 (0.91-4.3)	0.67±0.25 (0.32-0.93)	Jitar și colab., 2014

Notă: Concentrațiile sunt exprimate în $\mu\text{g l}^{-1}$ cu excepția valorilor marcate cu (*) care sunt exprimate în ng l^{-1}

Conform datelor comparative s-a putut observa că nivelurile concentrațiilor metalelor grele în apa Mării Negre în perioada 2011-2012 au prezentat tendințe de scădere în raport cu anii 2005-2008 pentru cadmiu, nichel și plumb. Considerând *Raportul de Mediu* din 2011 pentru apă s-a constatat că valorile din raport au fost puțin mai ridicate decât cele din studiul prezent, dar trebuie să se țină seama de faptul că acele medii cuprind valori ale concentrațiilor metalelor grele și din zona nordică a litoralului, și anume din apele tranzitorii și maritime. În 2012 (studiul prezent), Pb-ul are concentrația medie mai mare decât cea prezentată în *Raportul privind starea mediului marin și costier, 2012* (Tabelul 4.1).

4.1.2. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în sedimente

Conform datelor obținute în 2011, cele mai mari medii ale concentrațiilor înregistrate au fost pentru Cu ($98.87 \pm 20.01 \mu\text{g g}^{-1}$), Cd ($4.44 \pm 1.25 \mu\text{g g}^{-1}$), Ni ($56.56 \pm 29.02 \mu\text{g g}^{-1}$) și Cr ($45.85 \pm 19.77 \mu\text{g g}^{-1}$) la stația Constanța Sud (S_3) (Fig. 4.10), în timp ce la stația Constanța Nord (S_2) cele mai mari concentrații înregistrate au fost pentru Pb ($22.66 \pm 6.01 \mu\text{g g}^{-1}$) (Fig. 4.10). Nivelurile concentrațiilor ridicate per ansamblu înregistrate la stațiile Constanța Sud (S_3) și Eforie Sud (S_4), (Fig. 4.10), pot fi datorate stării *necorespunzătoare* a epurării apelor uzate din 2010 (conform *Raportului privind starea factorilor de mediu în județul Constanța pentru anul 2012*), sau activităților din portul Constanța Sud, punctele de prelevare fiind chiar în incinta portului/respectiv ieșire din port.

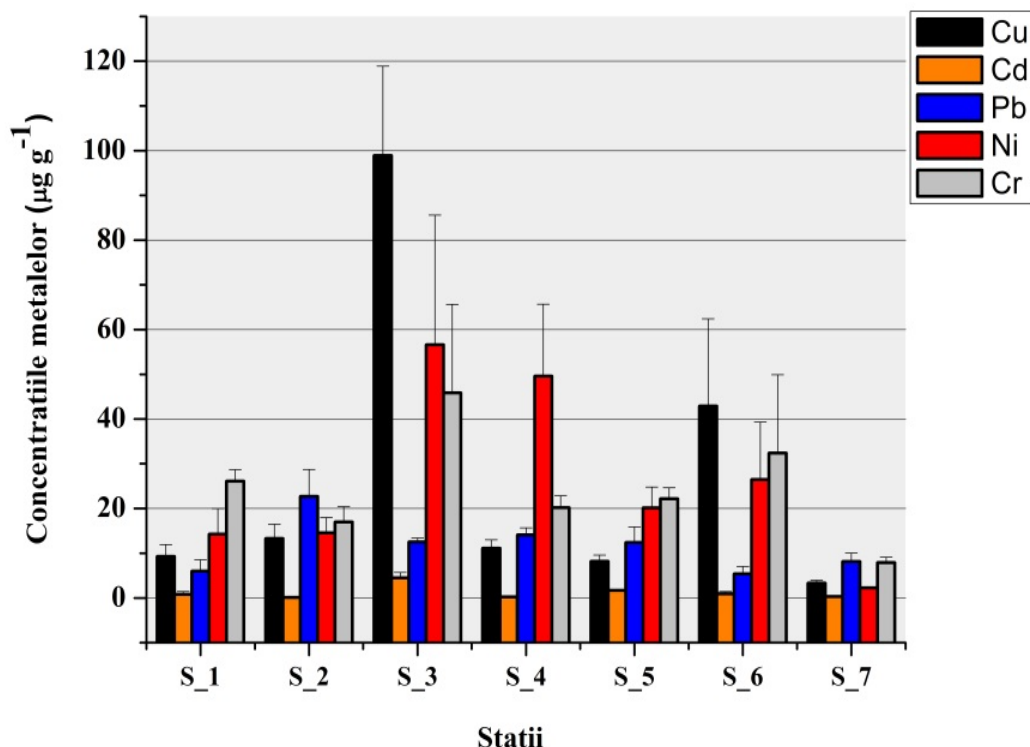


Figura 4.10. Reprezentarea grafică a concentrațiilor metalelor grele determinate experimental (media±SD) în sedimente în anul 2011 (Jitar și colab., 2014)

Mediile concentrațiilor metalelor grele determinate experimental în 2012 au fost în general mai scăzute comparativ cu 2011, excepție făcând stația Constanța Sud (S_3) unde valorile au fost mai mari (comparativ cu celelalte stații) pentru Cu ($47.47 \pm 20.03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Cd ($2.92 \pm 1.03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Ni ($51.36 \pm 20.11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Cr ($63.9 \pm 20.33 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Plumbul în 2012 a atins valoarea medie maximă la stația Eforie Sud ($15.62 \pm 1.99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (stația de epurare Eforie Sud a fost inclusă într-un program de reabilitare pentru perioada 2011-2013) și stația Constanța Nord ($14.17 \pm 2.86 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Fig. 4.11.).

Valorile concentrațiilor determinate experimental în sedimente au evidențiat diferențe semnificative între 2011 și 2012 ($p < 0.05$) pentru Cu și Cd pentru stațiile S_2 , S_3 și S_7 , iar pentru Ni și Cr pentru stația S_3 .

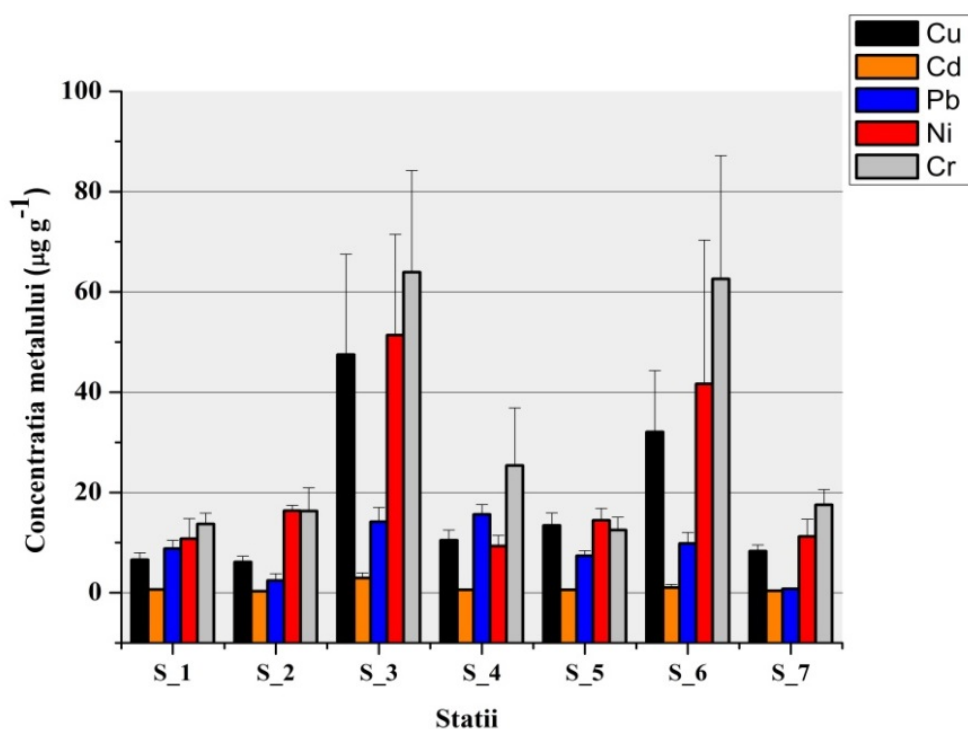


Figura 4.11. Reprezentarea grafică a concentrațiilor metalelor grele determinate experimental (media $\pm$ SD) în sedimente în anul 2012 (Jitar și colab., 2014)

Luând în considerare toate stațiile din care s-au prelevat probe experimentale pentru apă, sedimente, biotă, pentru ambii ani de studiu, nivelurile concentrațiilor metalelor grele în sedimente descresc de la Cu la Cd în următoarea ordine: **Cu>Ni>Cr>Pb>Cd**.

Conform datelor obținute pentru anul 2011, nu au fost evidențiate diferențe semnificative între stații pentru concentrațiile de Cu, Cr, Cd și Ni (testul ANOVA $p>0.05$), în timp ce pentru Pb acest test a indicat diferențe semnificative între stațiile S₅ și S₆, la stația S₅ înregistrându-se concentrații mai ridicate decât la S₆.

Tabel 4.2. Concentrațiile metalelor grele în sedimente $\mu\text{g g}^{-1}$ (valorile medii $\pm$ SD, minima și maxima) din sectorul românesc al Mării Negre (toate stațiile incluse) și date comparative

Element Regiune	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Referințe
România – Marea Neagră, 2005	0.75 (0.18-3.99)	15 (0.5-50.3)	32.2 (1.9-107.6)	66.4 (1-207)	61.9 (1-135)	Secieru și Secieru, 2002
România – Marea Neagră,	1.07	25.33	45.9	35.77	68	Popa, 2010

2005						
România – Marea Neagră, 2006	1.90	51.99	34.57	39.92	28.39	Popa, 2010
România – Marea Neagră, 2007	4.36	33	4.56	9.5	16.6	Popa, 2010
România – Marea Neagră, 2008	1.14	9.63	2.81	35.43	14.66	Popa, 2010
Turcia – Marea Neagră	<0.02	<0.01	23.0-59.9	104.6-128.1	231.9-2496.8	Balkis și colab., 2007
Turcia – Marea Neagră	<0.02	<0.01	52.03-56.86	23.61-26.53	70.02-74.24	Ergul și colab., 2008
Turcia – Marea Neagră	3.8-5.9	41.7-355.1	4.43-122	16.1-21.4	5.6-56.9	Cevik și colab., 2008
România – Marea Neagră	1.47 (0.12-3.20)	33.44 (10.41-70.36)	38.42 (6.17-81.64)	26.07 (6.18-48.28)	19.45 (5.19-39.84)	Oros, 2009
România – Marea Neagră	1.10 (0.01-4.59)	36.31 (2.95-122.17)	37.52 (3.88-143.09)	39.87 (3.17-143.29)	48.48 (4.66-158.01)	Raport INCDM, 2010
România – Marea Neagră 2011	1.20±1.51 (0.13-4.44)	11.59±5.96 (5.36-22.66)	26.68±34.37 (3.29-98.87)	26.25±19.82 (2.24-56.56)	24.50±12.09 (7.87-45.85)	Jitar și colab., 2014
România – Marea Neagră, 2011	1.94 (0.01-9.63)	25.06 (1.18-134.98)	39.98 (3.29-98.87)	48.66 (0.94-211.73)	52.51 (4.76-170.34)	Raport INCDM, 2011
România – Marea Neagră, 2012	1.03±0.83 (0.23-3.77)	11.27±10.72 (0.80-66.86)	26.63±28.68 (3.65-144.34)	45.39±34.89 (7.43-171.53)	45.47±29.78 (9.10-122.58)	Raport INCDM, 2012
România – Marea Neagră, 2012	0.90±0.91 (0.28-2.92)	8.42±5.52 (0.76-15.62)	17.76±15.86 (6.13-47.47)	22.15±17.03 (9.31-51.36)	30.26±22.90 (6.39-63.9)	Jitar și colab., 2014

4.2. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în biota

4.2.1. Determinarea concentrațiilor metalelor grele și bioacumularea (BCF) acestora în alge

Prezentul studiu a fost focalizat pe concentrațiile metalelor grele determinate experimental din genurile *Cladophora* sp., *Ulva* sp. și *Ceramium* sp. din sectorul românesc. Mediile concentrațiilor metalelor grele în *Ulva* sp. colectate în perioada 2011-2012 au fost: $17.44 \pm 8.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cu, $0.29 \pm 0.16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cd,

5.26±4.37 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Pb, 12.34±3.96 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Ni, 4.78±2.34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cr (în Tabelul 4.3 sunt redată mediile anuale pentru fiecare specie). Valorile pentru algele roșii (*Ceramium* sp.) 2011-2012 au fost: 16.02±2.78 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cu, 0.33±0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cd, 6.48±1.32 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Pb, 13.08±2.35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Ni, 6.70±2.54 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cr (Tabelul 4.3.).

Algele verzi (*Ulva* sp., *Cladophora* sp., *Enteromorpha* sp.) au avut cele mai ridicate valori ale concentrațiilor pentru Cu>Ni>Pb, în timp ce algele roșii au prezentat valori ridicate pentru Ni>Cu>Pb (vezi figurile 4.18-4.23), ceea ce înseamnă că ele acumulează bine aceste metale, lucru confirmat și în alte studii (Oros, 2009). În general algele verzi (*Ulva* sp.) și algele roșii (*Ceramium* sp.) au înregistrat valori mai scăzute în 2012 comparativ cu 2011, excepție făcând Cu, iar *Cladophora* sp. a înregistrat valori mai scăzute în 2012 (singura stație din care s-a prelevat această specie a fost Constanța Sud, considerată ca fiind puternic influențată de activitățile antropice). *Enteromorpha* sp. a prezentat valori mult mai scăzute decât celelalte specii analizate (Tabelul 4.3. și Fig. 4.17).

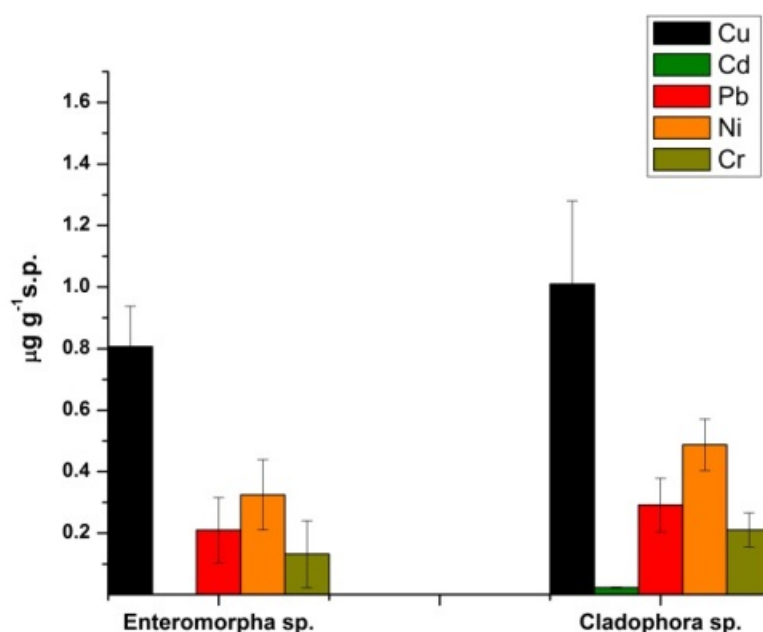


Figura 4.17. Concentrațiile metalelor grele înregistrate la două genuri de alge la stația Constanța Sud (2012)

Tabelul 4.3. Concentrația metalelor grele în alge, s.p. (determinări experimentale) din sectorul românesc al Mării Negre 2011-2012 (toate stațiile incluse) și date comparative

Element Taxon	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Referințe
<i>Ulva</i> sp. _2011	0.48±0.16	8.29±3.52	12.99±2.48	12.34±4.40	4.28±2.12	Jitar și colab., 2014
<i>Ulva</i> sp. _2012	0.39±0.20	2.83±3.61	23.37±11.21	7.74±2.74	2.64±2.65	Jitar și colab., 2014
<i>Ulva</i> sp.	0.27	4.58	4.93	3.68	-	Oros, 2009
<i>Ulva lactuca</i>	0.50-0.50*	0.1-23.5*	24.1-5.90*	3.85-8.10*	0 - 0.50*	Topcoughlu și colab., 2001
<i>Ceramium</i> sp._ 2011	0.32±0.14	6.83±1.32	16.01±2.78	13.07±2.71	6.70±2.54	Jitar și colab., 2014
<i>Ceramium</i> sp._ 2012	0.24±0.1	3.2±2.29	6.08±2.01	13.00±2.77	2.59±1.84	Jitar și colab., 2014
<i>Ceramium</i> sp.	0.11	2.77	2.74	3.28	-	Oros, 2009
<i>Ceramium rubrum</i>	0.45-0.81*	10.0-10.8*	6.05-15.9*	1.90-4.32*	0 -1.45*	Topcoughlu și colab., 2001
<i>Cladophora</i> sp._ 2012	<0.02	0.29±0.08 (0.2-0.4)	1±0.26 (0.7-1.29)	0.48±0.08 (0.41-0.58)	0.21±0.05 (0.13-0.27)	Studiul prezent
<i>Enteromorpha linza</i>	0.85±0.08*	3.4±1.72*	7.63±0.01*	6.95±0.51*	-	Topcoughlu și colab., 2001
<i>Enteromorpha</i> sp._ 2012	ND	0.21±0.10 (0.12-0.41)	0.80±0.13 (0.63-1.01)	0.32±0.11 (0.17-0.49)	0.13±0.10 (0.05-0.07)	Studiul prezent
<i>Enteromorpha</i> sp.	0.90	43.40	16.08	6.15	-	Oros, 2009
<i>Enteromorpha</i> sp._ 2013	0.02	0.38±0.24 (0.08-0.69)	1.42±0.68 (0.47-2.38)	0.43±0.21 (0.17-0.80)	0.19±0.16 (0.01-0.50)	Studiul prezent

*substanță uscată

Pentru aceste specii de alge s-a calculat factorul de bioconcentrare ($BCF_{\text{sedimente/apă}}$) după formula prezentată în Capitolul 2 și anume:

$$BCF = \frac{C_{\text{organism}}}{C_{\text{apă/sedimente}}}$$

Această formulă a fost utilizată pentru a se putea observa ce metale se acumulează în raport cu apa și cu sedimentele. Factorul de bioconcentrare a arătat că algele verzi acumulează Cu ($TF > 1$, $BCF_{\text{sed}} > 1$) și Pb (Tabelul 4.4) lucru confirmat și de alte studii de specialitate (Topcoughlu și colab., 2001, Oros, 2009). Cuprul este un microelement esențial pentru fotosinteză, dar în concentrații mari devine toxic, iar cadmiul este translocat în țesuturi vegetale ca urmare înlocuirii unor elemente

esențiale, cum ar fi calciul și potasiul, și devine toxic atunci când este acumulat în concentrații ridicate (Hassan și colab., 2013).

Bioconcentrarea metalelor grele în raport cu apa ($BCF_{ap\grave{a}}$) a arătat valori mai mari comparativ cu BCF_{sed} (Tabelul 4.5). Factorul de transfer a fost mai mare decât 1 ceea ce înseamnă că organismele studiate au capacitatea de a acumula respectivul element.

Tabel 4.4. BCF_{sed} – domeniile de variație a bioacumulării metalelor grele în alge (*Ulva* sp. și *Ceramium* sp. prelevate din stațiile Constanța Sud, Eforie Sud, Costinești, Mangalia și Vama Veche, iar *Cladophora* sp. și *Enteromorpha* sp. din stația Constanța Sud) în raport cu sedimentele (Jitar și colab. 2014)

Taxon	Anul prelevării	Cu	Cd	Pb	Ni	Cr
<i>Ulva</i> sp.	2011	1.36-1.72	0.13-0.18	1.45-1.82	0.61-0.67	0.16-0.53
	2012	1.73-4.79	0.07-0.09	0.05-0.7	0.5-2.67	0.02-0.37
<i>Ceramium</i> sp.	2011	1.55-1.61	0.05-0.11	0.99-1.03	0.46-0.65	0.24-0.36
	2012	1.28-2.24	0.2-0.69	0.02-2.21	0.41-1.14	0.02-0.46
<i>Cladophora</i> sp. și <i>Enteromorpha</i> sp.	2012	0.01-0.08	0-0.006	0.01-0.21	0.009-0.05	0.003-0.02

Tabel 4.5. $BCF_{ap\grave{a}}$ și indicatorii de calitate apei – domeniile de variație a bioacumulării metalelor grele în alge în raport cu apa (*Ulva* sp. și *Ceramium* sp. prelevate din stațiile Constanța Sud, Eforie Sud, Costinești, Mangalia și Vama Veche, iar *Cladophora* sp. și *Enteromorpha* sp. din stația Constanța Sud) (Jitar și colab. 2014)

Specii	Perioada	Cu	Cd	Pb	Ni	Cr
<i>Ulva</i> sp.	2011	0.49-0.72	0.84-1.70	0.41-6.05	2.26-4.84	1.28-11.36
	2012	0.008-0.8	3.74-4.97	0.42-2.27	1.16-13.56	1.84-11.08
<i>Ceramium</i> sp.	2011	0.60-0.86	0.3-1.10	0.68-2.20	2.53-11.84	6.87-11.91
	2012	0.5-0.62	0.2-0.84	0.07-6.05	3.11-4.25	0.79-1.28
<i>Cladophora</i> sp. și <i>Enteromorpha</i> sp.	2012	0.13-0.2	0-0.009	0.05-0.06	0.04-0.07	0.46-0.71

S-a putut observa că pentru algele din genul *Ceramium* sp., în 2012, factorul de bioconcentrare în raport cu sedimentele este mai ridicat la stația Costinești și

Vama Veche, iar speciile genului *Ulva* sp. au avut factorul de bioconcentrare mai mare la stația Constanța Sud.

În mediul marin sunt investigate de obicei macroalgele din zona costieră. Acestea, având un ciclu de viață mai mare, pot prezenta nivelurile concentrațiilor metalelor grele din apă pe termen lung. Trebuie totuși să se țină seama că aceste specii sunt dependente de variațiile mediului, mai ales în ceea ce privește absorbția metalelor grele (Forstner și Witmann, 1981). În concluzie, macroalgele pot fi utilizate ca bioindicatori ai poluării cu metale grele, conținutul de metale din țesutul lor fiind direct corelat cu cel din apă, ca și în cazul fitoplanctonului.

Un alt aspect important este acela că algele macrofite nu pot fi utilizate pentru evaluarea stării de calitate a apelor costiere cu substrat nisipos și a apelor tranzitorii marine, deoarece în această zonă macrofitele nu au condiții prielnice de dezvoltare datorită absenței substratului natural dur. Lista de specii macroalgale, considerate ca date de referință pentru apele costiere românești (substrat mixt), este reprezentată de speciile identificate în sectorul sudic al litoralului românesc al Mării Negre, potrivit datelor prezentate în *Planul de Management al SH Dobrogea Litoral* (Vol I).

4.2.2. Determinarea concentrațiilor metalelor grele și bioacumularea (BCF) acestora în moluște

Pentru acest studiu s-a luat în calcul analiza metalelor grele din țesuturile bivalvului *Mytilus galloprovincialis* și a melcului *Rapana venosa*, considerându-se aspectele precizate anterior cu privire la potențialul lor exploatabil pentru consumatorul uman.

În urma determinării metalelor grele, diferențele privind concentrațiile observate în perioada 2011-2013 depind de condițiile de mediu și de influențele antropice aspect prezentat în Tabelele 4.7-4.8.

În 2011 mediile valorilor concentrațiilor metalelor grele în țesutul de *Rapana venosa* la stațiile Costinești, Mangalia, Constanța Nord și Cazino Constanța s-au succedat în ordinea: Cu>Pb >Cd >Cr>Ni, comparativ cu 2012 (Cu>Cd>Pb>Ni) când mediile concentrațiilor au fost mai mici decât în anul anterior (Tabelul 4.7).

Tabelul 4.7. Concentrațiile metalelor grele în țesutul muscular al melcului *Rapana venosa*, $\mu\text{g g}^{-1}$ s.p. (media $\pm$ SD, valorile minime și maxime înregistrate) din sectorul românesc al Mării Negre

Element Referințe	Cu	Cd	Pb	Ni	Cr
Jitar și colab., 2014 date experimentale pentru 2011	18.32$\pm$5.41 (10.89-24.52)	1.10$\pm$1.23 (0.53-3.74)	1.29$\pm$1.03 (0.54-4.26)	0.52$\pm$0.33 (0.18-1)	0.88$\pm$0.63 (0.37-1.93)
Jitar și colab., 2014 date experimentale pentru 2012	7.77$\pm$5.39 (0.89-15.35)	1.64$\pm$0.76 (1.15-2.81)	0.27$\pm$0.16 (0.05-0.43)	0.90$\pm$0.44 (0.48-1.35)	0.62$\pm$0.15 (0.46-0.82)
Oros, 2009	11.48 (2.81-28.12)	0.38 (0.09-1.50)	0.75 (0.01-3.90)	0.84 (0.58-1.09)	0.31 (0.12-0.45)

Liang și colab. (2004), Topcoglu și colab. (2002), efectuează studii pe *Mytilus galloprovincialis* și *Rapana venosa* arătând că aceste specii pot fi folosite ca biomonitori pentru controlul poluării mediului acvatic cu metale grele, concentrațiile din biotă putând fi corelat cu cel din sedimente. Cevik și colab., (2008) precizează în concluziile studiului lor că țesutul moale de la *Mytilus galloprovincialis* este mai eficient în acumularea metalelor grele comparativ cu cochilia, Cu și Zn fiind elementele determinate ce au avut cele mai ridicate concentrații.

Tabelul 4.8. Concentrațiile metalelor grele în moluște, înregistrate în anul 2013 ($\mu\text{g g}^{-1}$ s.p.) (valoarea medie $\pm$ SD, minima și maxima înregistrată)

Element Taxon		Cd	Pb	Cu	Ni	Cr
<i>M. galloprovincialis</i>	mușchi	0.04$\pm$0.03 (0.001-0.08)	0.16$\pm$0.13 (0.02-0.26)	1.03$\pm$0.20 (0.6-1.13)	0.94$\pm$0.44 (0.47-1.68)	0.1$\pm$0.03 (0.05-0.16)
	hepatopancreas	0.28$\pm$0.23 (0.08-0.58)	0.24$\pm$0.15 (0.06-0.37)	1.24$\pm$0.27 (0.78-1.45)	1.22$\pm$0.78 (0.37-1.60)	0.13$\pm$0.09 (0.01-0.18)
<i>R. venosa</i>	mușchi	0.17$\pm$0.09 (0.02-0.29)	0.04 $\pm$0.02 (0.03-0.08)	9.27$\pm$2.69 (6.63-12.71)	0.27$\pm$0.22 (0.09-0.59)	0.12$\pm$0.11 (0.01-0.17)
	hepatopancreas	3.50$\pm$2.44 (0.52-8.44)	0.28$\pm$0.17 (0.08-0.46)	4.66$\pm$0.33 (4.28-4.79)	0.65$\pm$0.49 (0.24-1.5)	0.34$\pm$0.07 (0.25-0.46)

În anul 2013 s-au prelevat probe de moluște (peste 200 indivizi pentru specia *Mytilus galloprovincialis* și peste 60 indivizi pentru specia *Rapana venosa*), de la stațiile **Constanța Sud** (S₃) și **Eforie Sud** (S₄), luându-se în considerare concentrațiile mai ridicate de metale grele din sedimente, înregistrate în perioada 2011-2012, pentru a putea observa dacă transferul metalelor de la nivelul sedimentelor prezintă un pericol pentru moluște, mai exact dacă se depășesc limitele admisibile (CMA) în biotă pentru plumb și cadmiu, conform EC. 1881/2006.

Pentru speciile *Mytilus galloprovincialis* și *Rapana venosa* a fost calculat $BCF_{ap\grave{a}/sediment}$ ($BCF = C_{organism}/C_{sedimente/ap\grave{a}}$) pentru stațiile Cazino Constanța, Constanța Nord, Costinești și Mangalia pentru perioada **2011-2012**. Tendința a fost de a acumula Cd și Cu în relație cu concentrațiile din sedimente și Cd, Ni, Cu în raport cu concentrațiile din apă (tabelele 4.9-4.10).

Tabelul 4.9. $BCF_{sedimente}$ – domeniile de variație a bioacumulării metalelor grele în moluște în raport cu sedimentele

Element Taxon	An prelevare	Cu	Cd	Pb	Ni	Cr
<i>M. galloprovincialis</i>	2011	0.19-0.27	0.25-1.09	0.07-0.12	0.06-0.13	0.01-0.06
	2012	0.18-0.49	0.3-0.63	0.005-0.001	0.005-0.001	0.002-0.1
<i>R. venosa</i>	2011	0.68-2.53	0.78-4.84	0.008-0.25	0.02-0.18	0.02-0.11
	2012	0.62-1.52	2.71-3.8	0.01-0.05	0.03-0.08	0.03-0.06

Tabelul 4.10. $BCF_{ap\grave{a}}$ – domeniile de variație a bioacumulării metalelor grele în moluște în raport cu apa

Element Taxon	An Prelevare	Cu	Cd	Pb	Ni	Cr
<i>M. galloprovincialis</i>	2011	0.33-0.60	0.006-0.14	0.005-0.16	0.20-0.58	0.22-0.44
	2012	0.86-3.80	0.09-0.14	0.01-0.06	0.20-1.16	0.30-0.36
<i>R. venosa</i>	2011	0.35-1.12	1.4-11.33	0.009-0.20	0.24-0.48	0.12-0.60
	2012	0.77-3.33	0.21-0.86	0.02-0.13	0.21-2.64	0.69-2.51

În 2011, pentru cadmiu, la specia *Rapana venosa* valoarea $BCF_{ap\grave{a}}$ a fost de 11.33 >1, bivalvul *Mytilus galloprovincialis* având de asemenea factorul de transfer corelat cu apa mai ridicat decât cel cu sedimentele, fapt normal, datorat **concentrațiilor mai ridicate din organism**.

4.2.3. Determinarea concentrațiilor metalelor grele în pești și estimarea ratei de ingestie/preluare a acestora (EMI) prin consumul speciilor de pești studiați de către diferiți consumatori

În studiul de față s-au efectuat experimente în perioada 2011-2014 cu unsprezece specii de pești din Marea Neagră. Pentru patru specii de pește (*Mullus barbatus*, *Atherina boyeri*, *Alosa pontica* și *Engraulis encrasicolus*), prelevați în perioada 2011-2012, s-a analizat doar țesutul muscular, iar pentru (*Sprattus sprattus* (prelevat în perioada 2011-2012), *Neogobius melanostomus*, *Solea vulgaris*, *Belone belone* și *Trachurus mediteraneus* (prelevați în perioada 2013)), s-au analizat probe din țesutul osos, muscular, piele și tract digestiv, pentru a putea observa care dintre țesuturi prezintă cea mai mare cantitate de metale grele acumulate.

În anul 2014 s-a analizat doar țesutul muscular al speciilor: *Sardina pilchardus* (sardina), *Pomatomus saltatrix* (lufar), *Trachurus mediteraneus p* (stavrid) și *Engraulis encrasicolus* (hamsie), și țesutul muscular, osos, tract digestiv și piele pentru speciile *Neogobius melanostomus* (guvid), și *Sprattus sprattus* (sprot).

Cuprul, plumbul și nichelul au avut media valorilor concentrațiilor mai mari în țesutul de *Mullus barbatus*, ceea ce poate fi corelat cu substratul și modul de hrănire (se hrănește cu crustacee mici bentonice, viermi și moluște). Concentrațiile medii de cupru au fost în general cele mai ridicate în speciile de pești analizați în perioada 2011-2012 (*Mullus barbatus*, *Atherina boyeri*, *Alosa pontica*), Cuprul fiind un element esențial în reacțiile enzimactice ale metabolismului (Olmedo și colab., 2013). Cadmiul a fost prezent în aceste specii în concentrații foarte mici, și este bine de precizat că expunerea la cadmiu poate afecta creșterea și reproducerea organismelor acvatice (Annabi și colab., 2013).

Valorile concentrațiilor metalelor grele determinate în speciile de *Neogobius melanostomus*, *Belone belone*, *Solea vulgaris* și *Trachurus mediteraneus ponticus* au variat în funcție de țesutul analizat. În **tractul digestiv**, nivelurile concentrațiilor au fost: Cd ($0.001 - 0.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Pb ($0.02 - 2.27 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Cu ($0.39 - 6.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Ni ($0.003 - 0.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Cr ($0.005 - 0.69 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) s.p.. Cele mai ridicate valori ale metalelor grele au fost pentru **cupru** în tractul digestiv la speciile bentonice

Neogobius melanostomus și *Solea vulgaris* (limba de mare) (Tabelul 4.13 și Fig. 4.33).

Tabelul 4.12. Concentrația metalelor grele în mușchiul de pește $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.p. (valoarea medie, minima și maxima înregistrată)

Element Referințe	Taxon	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr
Studiu prezent 2011-2012	<i>Sprattus sprattus</i>	<0.02	0.07 (0.01-0.16)	4.57 (1.92-9.29)	0.11 (0.06-0.3)	0.03 (0.006-0.08)
M. Neagră Bat și colab., 2012	<i>Spattus sprattus</i>	0.05-0.09	0.24-0.28	5.72-7.77	-	-
Oros, 2009	<i>Spattus sprattus</i>	1.06 (0.02-3.87)	1.11 (0.01-1.80)	8.25 (0.19-32.74)	2.60 (0.01-6.10)	
Jitar și colab., 2014	<i>Atherina boyeri</i>	0.02 (0.01-0.27)	0.16 (0.01-0.42)	2.92 (1.89-8.31)	0.07 (0.03-0.10)	0.03 (0.02-0.4)
Oros, 2009	<i>Atherina boyeri</i>	0.67 (0.01-1.76)	1.42 (0.01-4.85)	8.51 (0.49-24.85)	0.61 (0.28-0.93)	-
Jitar și colab., 2014	<i>Alosa pontica</i>	0.02 (0.01-0.16)	0.20 (0.01-0.32)	2.25 (1.43-3.94)	0.06 (0.01-0.32)	0.11 (0.01-0.13)
Jitar și colab., 2014	<i>Mullus barbatus</i>	0.02 (0.01-0.04)	0.32 (0.05-0.56)	3.48 (0.68-7.21)	0.27 (0.13-0.47)	0.02 (0.01-0.05)
Oros, 2009	<i>Mullus barbatus</i>	0.08 (0.01-0.21)	0.48 (0.18-0.66)	2.05 (0.28-4.53)	0.25 (0.06-0.43)	-
Samsun, Sinop, Terme [17]	<i>Mullus barbatus</i>	0.020±0.002*	0.92±0.12*	3.14±0.31*	-	-
Copat și colab., 2013 Marea Medit.	<i>Mullus barbatus</i>	<0.002	0.005±0.003	-	0.016±0.012	0.009±0.008
Jitar și colab., 2014	<i>Engraulis encrasicolus</i>	0.01-0.02	0.35-0.42	6.15-9.57	0.03-0.06	0.02-0.05
Nisbet si coalab., 2010	<i>Engraulis encrasicolus*</i>	0.035±0.005	0.70±0.07	2.73±0.21	-	-

* $\mu\text{g g}^{-1}$ substanță uscată

Tabel 4.13. Concentrațiile metalelor grele în **tractul digestiv** $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.p. înregistrate în speciile de pești colectați în 2013

Element Taxon	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr
<i>Neogobius melanostomus</i>	0.06±0.007	0.02±0.01	5.30±1.81	0.09±0.01	0.005±0.004
<i>Belone belone</i>	0.03±0.01	0.39±0.21	1.021±0.84	0.078±0.04	0.044±0.01
<i>Solea vulgaris</i>	0.06±0.04	2.27±4.06	6.50±5.39	0.80±0.88	0.69±0.84
<i>Trachurus mediterraneus ponticus</i>	0.06±0.10	0.04±0.07	0.39±0.64	0.003±0.005	0.003±0.006

Testele statistice (ANOVA) nu au arătat diferențe semnificative pentru concentrațiile metalelor grele în tractul digestiv la speciile analizate ($p>0.05$).

În tractul digestiv al speciilor de *Neogobius melanostomus* mediile concentrațiilor metalelor grele au scăzut în următoarea ordine $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr}$, la *Belone belone* (zărgan): $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$, la *Solea vulgaris* (limba de mare): $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr}$, și la *Trachurus mediterraneus ponticus* (stavrid): $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Ni} \geq \text{Cr}$, observându-se că în tractul digestiv **Cu**, **Cd** și **Pb** sunt metalele care s-au acumulat cel mai mult.

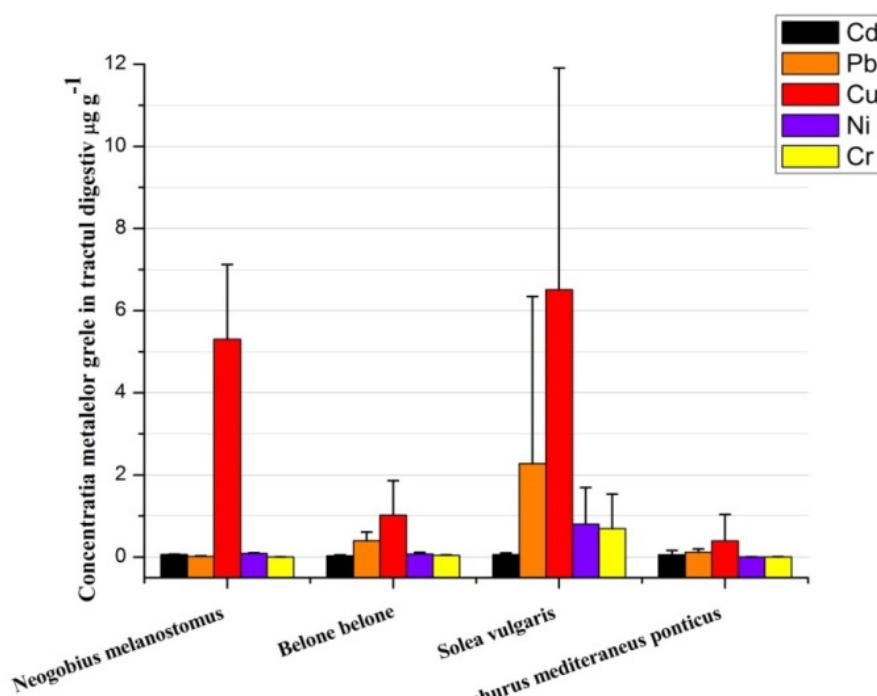


Figura 4.33. Concentrația metalelor grele (media±SD) în tractul digestiv din patru specii de pește $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2013)

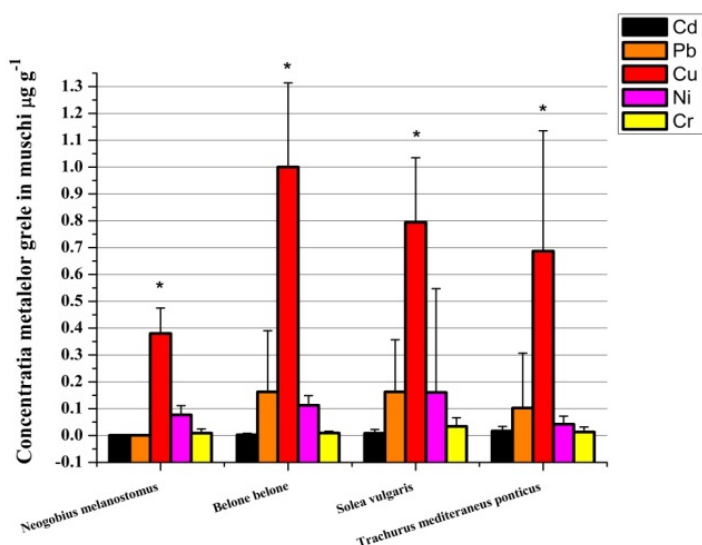
Domeniile de variație în țesutul muscular la speciile *Neogobius melanostomus*, *Belone belone*, *Solea vulgaris* și *Trachurus mediteraneus ponticus* au fost: 0.0008 – 0.016 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cd, 0.0008 – 0.16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Pb, 0.38 – 4.57 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cu, 0.04 – 0.16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Ni, 0.008 – 0.033 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cr, s.p., mediile concentrațiilor fiind prezentate în Tabelul 4.14. Singurul metal a cărei concentrație a prezentat o variație semnificativă în probele de mușchi a fost **cuprul** ($F=4.43$, $p=0.01$) care a fost determinat în concentrații mai mici la *Neogobius melanostomus* (guvid) (Fig. 4.34.).

Tabel 4.14. Concentrațiile metalelor grele în țesutul muscular $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.p. înregistrate pentru speciile de pești colectate în 2013

Element Taxon	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr
<i>Neogobius melanostomus</i>	<0.02	<0.02	0.38±0.09	0.09±0.07	<0.02
<i>Belone belone</i>	<0.02	0.16±0.22	1±0.31	0.11±0.03	0.009±0.003
<i>Solea vulgaris</i>	<0.02	0.16±0.19	0.79±0.24	0.16±0.68	0.33±0.03
<i>Trachurus mediteraneus ponticus</i>	0.01±0.01	0.10±0.20	0.20±0.68	0.04±0.30	0.01±0.01

Concentrațiile plumbului, cadmiului, nichelului și cromului nu au prezentat diferențe semnificative interspecifice pentru țesutul muscular (Fig. 4.34.).

Cele mai mici concentrații în mușchiul de pește au variat în ordinea: cadmiu<crom<nichel<plumb.



Țesutul muscular la speciile de *Neogobius melanostomus* și *Sprattus sprattus* a fost analizat și de către Stancheva și colab., (2013), (Marea Neagră, Bulgaria) pentru a determina concentrațiile metalelor grele, valorile acestora fiind sub limitele admise de FAO/WHO.

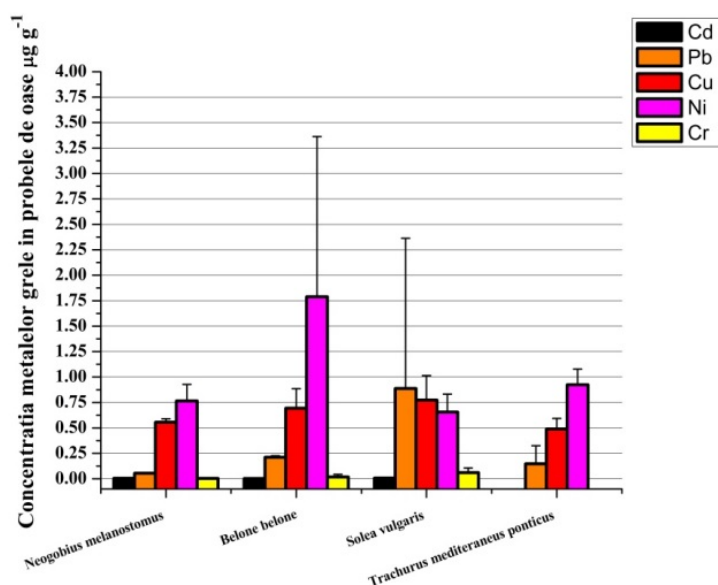
Figura 4.34. Concentrația metalelor grele (media±SD) în țesutul muscular al peștilor $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2013)

În probele de **oase** nu s-au observat variații semnificative interspecifice ale concentrațiilor metalelor grele ($p>0.05$), acestea variind între: $0.0018 - 0.007 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cd, $0.055 - 0.88 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Pb, $0.48 - 0.77 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cu, $0.65 - 1.78 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Ni, $0.0035 - 0.018 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cr s.p., mediile concentrațiilor fiind prezentate în Tabelul 4.15.

Tabel 4.15. Concentrațiile metalelor grele în țesutul **osos** de pește $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.p. înregistrate în speciile de pești colectate în 2013

Element Taxon	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr
<i>Neogobius melanostomus</i>	0.005 ± 0.007	0.05 ± 0.007	0.55 ± 0.035	0.76 ± 0.16	0.003 ± 0.004
<i>Belone belone</i>	0.0018 ± 0.002	0.21 ± 0.01	0.69 ± 0.19	1.78 ± 1.57	0.01 ± 0.02
<i>Solea vulgaris</i>	0.007 ± 0.007	0.88 ± 1.47	0.77 ± 0.24	0.65 ± 0.176	0.06 ± 0.04
<i>Trachurus mediteraneus ponticus</i>	-	0.14 ± 0.17	0.48 ± 0.10	0.92 ± 0.15	-

Cea mai mare medie a concentrațiilor în oase a fost înregistrată pentru Ni la specia *Belone Belone*>*Trachurus mediteraneus ponticus*>*Solea vulgaris*>*Neogobius melanostomus* (Fig. 4.35). Concentrațiile de plumb au valori crescute în oasele



peștilor analizați deoarece acesta este un element care se acumulează în principal în țesutul osos. Plumbul este absorbit prin epiteliu, branhii și intestin, după care este excretat rapid (Rocha și colab., 2014).

Figura 4.35. Concentrația metalelor (media $\pm$ SD) grele în țesutul osos de pește $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2013)

Tabel 4.16. Concentrațiile metalelor grele în **piele** de pește $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.p. înregistrate în speciile de pești colectate în 2013

Element Taxon	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr
<i>Neogobius melanostomus</i>	--	0.01±0.02	0.79±0.26	0.39±0.06	0.01±0.01
<i>Belone belone</i>	0.002±0.002	2.79±2.85	2.31±1.07	0.45±0.48	0.06±0.04
<i>Solea vulgaris</i>	0.007±0.009	0.28±0.43	0.97±0.46	0.48±0.27	0.02±0.01
<i>Trachurus mediterraneus ponticus</i>	0.005±0.008	0.07±0.04	0.45±0.36	0.26±0.17	0.002±0.005

În **piele** s-au evidențiat **diferențe semnificative interspecifice** pentru plumb ($F=4.37$, $p<0.05$) și cupru ($F=5.61$, $p<0.05$). Valorile concentrațiilor au fost cuprinse între: $0.002 - 0.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cd, $0.07 - 2.79 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Pb, $0.45 - 2.31 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cu, $0.26 - 0.48 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Ni, $0.002 - 0.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pentru Cr, s.p. (Fig. 4.30). Specia *Belone belone* (zărganul) a prezentat la nivel tegumentar cele mai mari

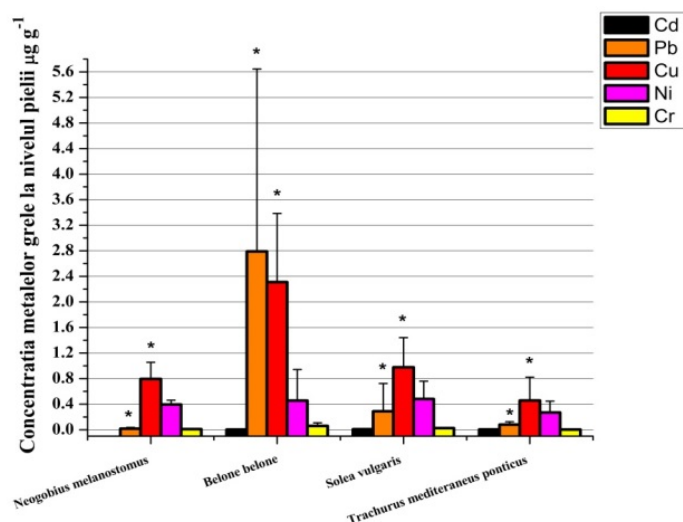


Figura 4.36. Concentrația metalelor grele (media±SD) în țesutul pielii de pește $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2013)

La guvid (*Neogobius melanostomus*) testul one way ANOVA a evidențiat **diferențe semnificative** ($p<0.05$) **intraspecifice** (compararea țesuturilor aceleiași specii) pentru Cd ($F=170.98$, $p<0.05$), Pb ($F=11.7$, $p<0.05$) și Cu ($F=33.58$, $p<0.05$) (Cd și Cu prezentând concentrații mai ridicate în tractul digestiv, iar Pb în oase).

În anul 2014 s-a analizat țesutul muscular al următoarelor specii de pește: *Neogobius melanostomus* (guvid), *Trachurus mediterraneus p* (stavrid), *Sardina pilchardus* (sardina), *Pomatomus saltatrix* (lufar), *Engraulis encrasicolus* (hamsie) și

Sprattus sprattus (sprot), iar reprezentarea grafică a mediilor concentrațiilor metalelor grele se poate observa în Fig. 4.37. În țesutul muscular cuprul a înregistrat cele mai ridicate concentrații la hamsie, nichelul și cadmiul la stavrid, iar cromul la sardine.

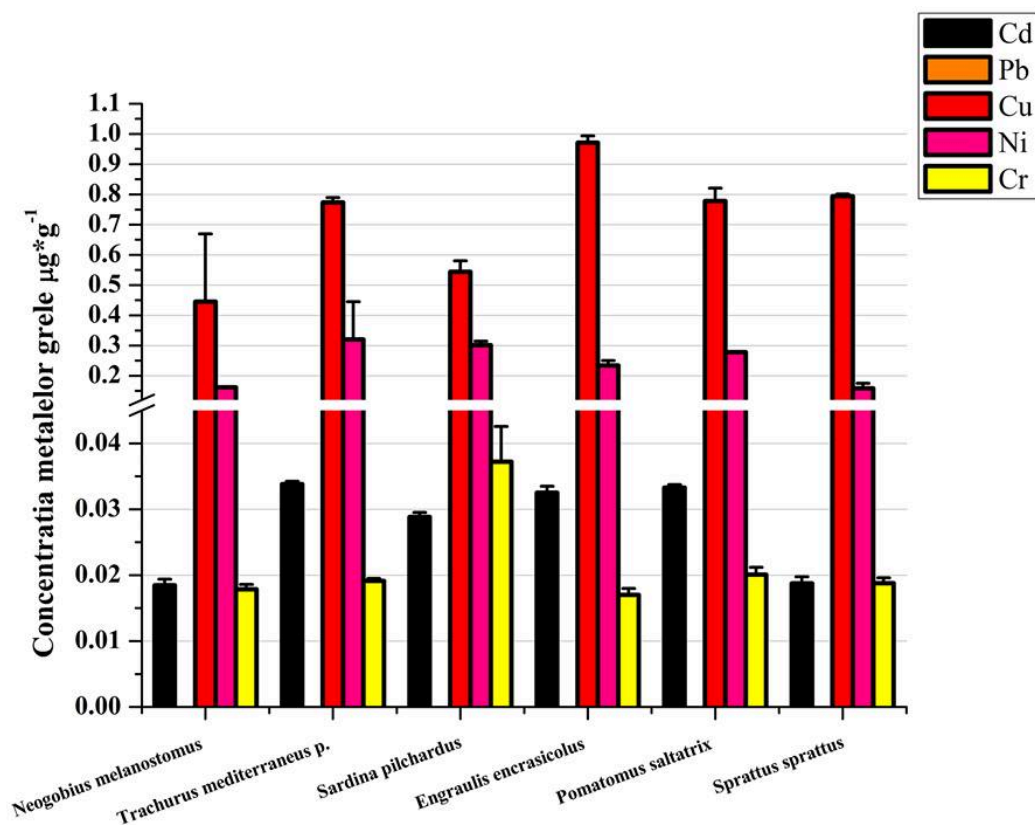


Figura 4.37. Concentrațiile metalelor grele (media±SD) în mușchii de pește prelevați în anul 2014

Cuprul a înregistrat concentrațiile cele mai ridicate ($10,43 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), în probe din tractul digestiv, urmate de probele tegumentare ($1,45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) al speciei *Neogobius melanostomus* (Fig. 4.39). *Sprattus sprattus* în comparație cu *Neogobius melanostomus* a înregistrat valori ale concentrațiilor metalelor analizate mai scăzute pentru toate metalele (Fig. 4.38-4.40).

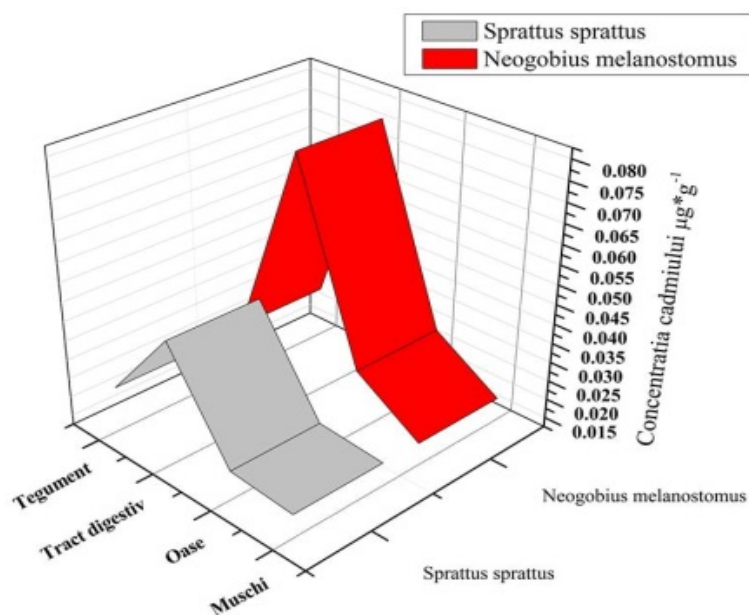


Figura 4.38. Media concentrațiilor cadmiului în țesuturile speciilor de *Sprattus sprattus* și *Neogobius melanostomus* colectați în anul 2014

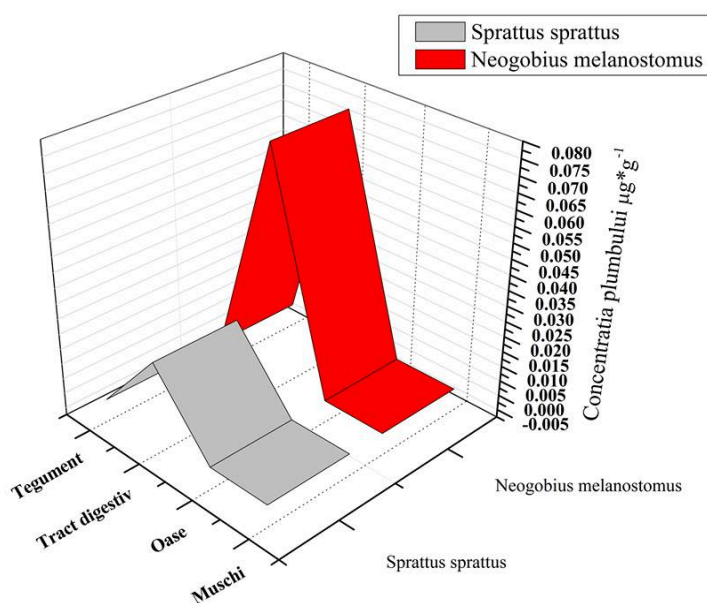


Figura 4.42. Media concentrațiilor plumbului în țesuturile speciilor de *Sprattus sprattus* și *Neogobius melanostomus* colectați în anul 2014

În ultimii ani, șprotul (*Sprattus sprattus*) și guvidul (*Neogobius melanostomus*) au fost cele mai importante specii din punct de vedere comercial în vestul Mării Negre. S-a putut observa că valorile concentrațiilor metalelor grele determinate în

țesutul muscular al acestor două specii în anul 2014 sunt scăzute comparativ cu celelalte țesuturi analizate.

Tabel 4.18. Concentrațiile metalelor grele ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.p.) înregistrate în muschiul pe pește în anul 2014

Specii	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr
<i>Neogobius melanostomus</i>	0.01±0.0009	nd	0.44±0.22	0.16±0.002	0.01±0.007
<i>Trachurus mediterraneus</i>	0.03±0.0004	nd	0.77±0.01	0.32±0.12	0.01±0.003
<i>Sardina pilchardus</i>	0.02±0.0006	nd	0.54±0.01	0.30±0.01	0.03±0.005
<i>Engraulis encrasicolus</i>	0.03±0.0009	nd	0.97±0.01	0.23±0.01	0.01±0.009
<i>Pomatomus saltatrix</i>	0.03±0.0004	nd	0.77±0.04	0.27±0.001	0.02±0.001
<i>Sprattus sprattus</i>	0.01±0.001	nd	0.79±0.007	0.15±0.01	0.01±0.008

În Tabelul 4.18 se poate observa că mediile valorilor concentrațiilor metalelor grele în mușchiul peștilor colectați în anul 2014 sunt mult mai scăzute comparativ cu cele din anii anteriori și anume 2011, 2012 și 2013.

În acest studiu, diferența de consum a fost calculată pentru o greutate de 16 kg /copil și o medie de 90 kg /adult. Această ecuație a fost adaptată după cea utilizată în diverse studii de specialitate (Gorur și colab., 2012, Copat și colab., 2013, Lei și colab., 2013).

Utilizând date raportate pentru pești în diferite studii efectuate pe metale grele, a fost calculată cantitatea de metal ingerată. În ultima decadă au fost observate variații ale concentrațiilor metalelor în muschiul de pește pentru diferite specii. Primul aspect ce poate fi observat este că expunerea cea mai mare este la copii, fiind de câteva ori mai mare decât la adulți. EMI s-a calculat după formula:

$$\text{EIM} = \left(P \times \frac{C}{GC} \right) \times 10^{-3}$$

Unde: **EMI** este estimarea ratei de ingestie ($\mu\text{g/kg}$), **P** este porția zilnică estimată, 100g pe zi (0,1 kg) în cazul nostru, **C** este concentrația elementului analizat în mușchiul de pește consumat ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ masă proaspătă) și **GC** este greutatea corporală a unui consumator adult/copil (kg).

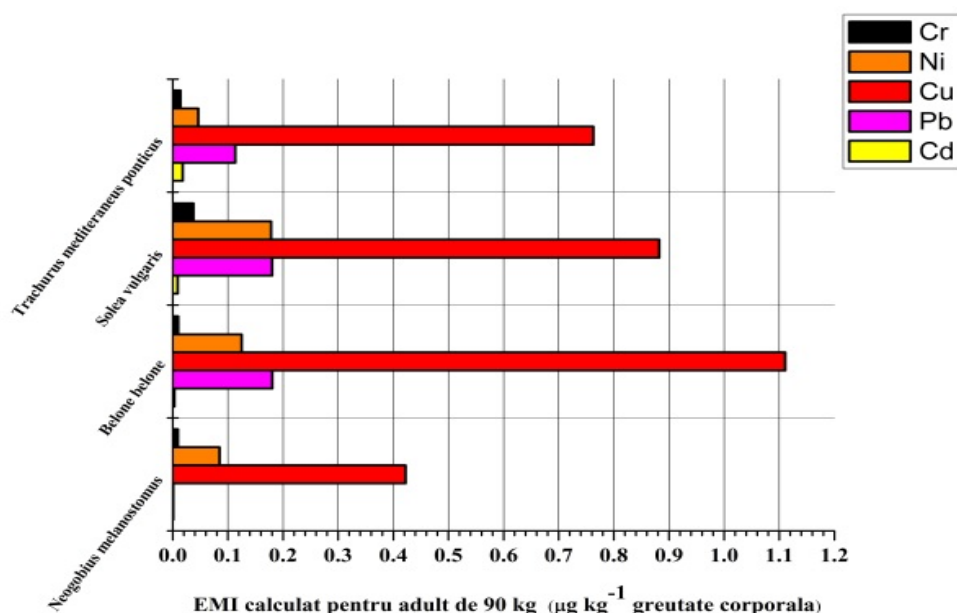


Figura 4.43. Reprezentarea grafică a rezultatelor estimării cantității de metal ingerate (EMI) pentru greutatea de 90 kg/adult;

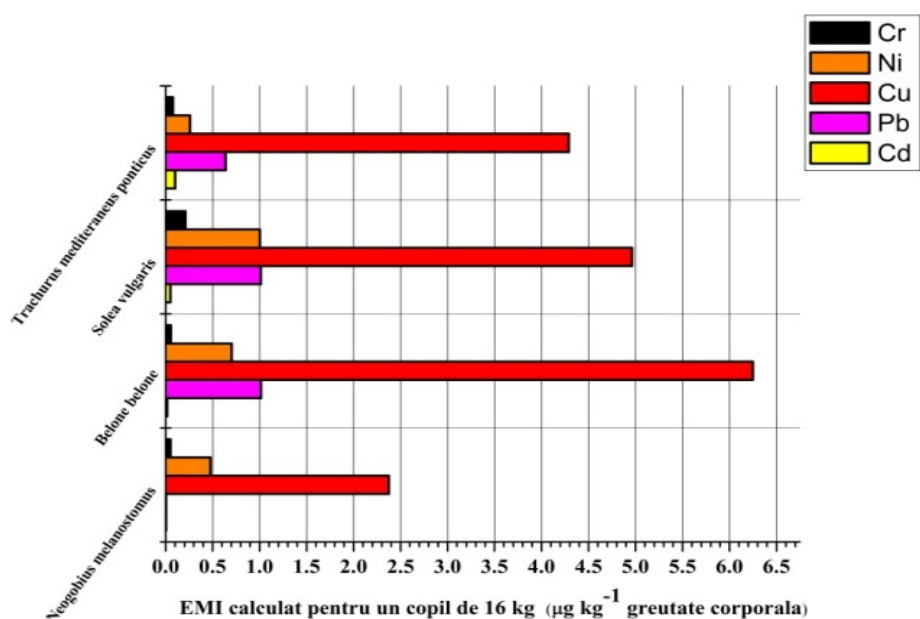


Figura 4.44. Reprezentarea grafică a rezultatelor estimării cantității de metal ingerate (EMI) pentru greutatea de 16 kg/copil;

Peștii analizați în acest studiu sunt pești de talie mică și nu prezintă nici un risc pentru consumatorul uman, concentrațiile metalelor grele fiind sub limitele admise prevăzute în directive EC No 1881/2006, valorile de "intake" estimate rezultând a fi foarte scăzute la adulți, iar la copii nedepășind pragul limită. S-a putut observa o scădere a valorilor concentrațiilor metalelor grele în mușchiul de pește comparativ cu studii anterioare prezentate de Boran și Altinok, (2010).

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Teza de doctorat intitulată "***Impactul asupra mediului și bioacumularea metalelor grele în organismele acvatice din sectorul românesc al Mării Negre***" a avut ca obiectiv principal evaluarea impactului și riscului indus asupra mediului de poluarea cu metale grele generate de principalele surse de poluare situate de-a lungul coastei românești a Mării Negre și determinarea concentrațiilor metalelor grele din apă, sedimente și biotă, pentru a calcula factorul de bioconcentrare a acestora, încercându-se un calcul estimativ al ratei de ingestie/ preluare a metalelor prin consumul de pește pentru om (copii și adulți).

În continuare se prezintă concluziile rezultate ca urmare a studiilor realizate în cadrul programului doctoral dar și câteva recomandări care ar putea contribui la remedierea situației existente.

În ultima perioadă nivelurile crescute de contaminanți au produs modificări drastice în ecosistemele acvatice. Datorită acestora s-a acordat atenție domeniilor care studiază acumularea și efectele toxice ale contaminanților asupra organismelor acvatice și preluarea/acumularea contaminanților în resursele marine destinate consumului uman.

Marea Neagră are un rol semnificativ pentru biodiversitatea caracteristică acestui tip de ecosistem, problemele majore fiind determinate de eutrofizare și poluare. În lucrările de specialitate se precizează că mari descărcări de compuși organici și anorganici au loc anual din râuri, industrie sau apele uzate.

A. Evaluarea impactului și riscului indus asupra mediului de poluarea cu metale grele generate de principalele surse de poluare românești situate de-a lungul coastei Mării Negre și evaluarea impactului și riscului indus de concentrațiile metalelor grele din apă și sedimente.

1. Pentru evaluarea impactului și riscului indus de metalele grele 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).
2. Matricile s-au aplicat pentru principalele surse de poluare identificate la Marea Neagră: $S_1 - S_5$ (stații de epurare aparținând RAJA Constanta și Rompetrol Rafinare), apa marină și sedimente.
3. Elementele originale se referă la partea de analiză integrată și cuantificarea impacturilor și riscurilor produse de metale grele studiate asupra efluenților din diverse surse de poluare punctiforme și asupra apei și sedimentelor mediului marin (zona de coastă), Fiind unul dintre primele studii din România care efectuează un studio de impact al surselor de poluare la Marea Neagră privind poluarea cu metale grele.
4. Sursele de poluare punctiforme identificate care aparțin RAJA Constanța și Rompetrol Rafinare nu au o contribuție majoră în ceea ce privește poluarea cu metale grele a zonei litorale de coastă a Mării Negre deoarece valorile medii anuale ale concentrațiilor metalelor grele se află sub limitele admise de NTPA 001/2005.
5. Cuantificarea impactului prin metoda MERI a arătat că aceste surse au un impact ușor negativ ce duce la schimbări negative nesemnificative ES_{total} aparținând **categoriei - A: Schimbări/ impact ușor negativ.**
6. Aplicarea metodei integrate de evaluare a impactului considerând aceeași bază de date a condus la același rezultat final – atât impactul de mediu cât și riscul se află sub scorul de 100, ceea ce înseamnă că mediul este neafectat de activitățile prestate la surse, iar riscul de mediu este neglijabil.
7. Conform rezultatelor matricii MERI pentru componenta de mediu **apă**, în anul 2010 a rezultat un impact negativ, în 2011 un impact negativ moderat,

observându-se o îmbunătățire pentru anul 2012, unde a rezultat un impact ușor negativ.

8. Pentru componenta de mediu **sedimente** în 2010 a rezultat un impact negativ semnificativ, un impact negativ major în 2011, valorile finale ale scorurilor de mediu indicând o îmbunătățire pentru anul 2012.
9. Metoda SAB confirmă rezultatele matricii MERI și pentru acești indicatori de mediu.
10. Sedimentele au prezentat un **impact negativ semnificativ** datorită concentrațiilor mari de metale grele, care ar putea afecta direct organismele bentonice cât și cele pelagice în cazul resuspendării particulelor în masa apei.
11. Conform rapoartelor de mediu, la nivelul sedimentelor s-au înregistrat concentrații ridicate în zonele aflate sub impact antropic direct (porturi și stații de epurare): Constanța Sud sau Mangalia.
12. În urma aplicării celor două matrici de evaluare a impactului s-a constatat că sursele antropogene analizate (stații de epurare) nu au o contribuție majoră la poluarea cu metale grele, motiv pentru care ar trebui luate în considerare și alte surse de poluare.

B. Bioacumularea metalelor grele în organismele acvatice din sectorul românesc al Mării Negre

1. Acesta este primul studiu din România care abordează bioacumularea metalelor din mediu în organismele acvatice studiate, analizându-se diferite tipuri de țesuturi și riscul privind consumul de pești cu importanță economică.
2. Determinarea concentrațiilor metalelor grele din sectorul românesc al Mării Negre și bioacumularea acestora în organismele acvatice s-a efectuat în vederea evaluării contaminării cu metale grele.
3. Pentru prima dată s-au efectuat determinări ale metalelor grele în probe de apă, sedimente, alge, moluște, și pești utilizând tehnica High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (HR-CS-GF AAS). Această metodă permițând determinarea elementelor cu o acuratețe mult mai ridicată față de metoda clasică AAS, deoarece analiza

spectrală permite procesarea fiecărui semnal în vederea eliminării posibilelor interferențe cu alte elemente care pot conduce la rezultate eronate.

4. Distribuțiile concentrațiilor metalelor grele în apă au variat pe parcursul anilor 2011-2012, ceea ce se poate datora parametrilor fizico-chimici ai coloanei de apă (pH, salinitate, potențial redox și concentrația de liganzi organici), variațiilor spațiale (adâncime sau sursa de contaminare) și sezonului de prelevare, dar nu s-au înregistrat diferențe semnificative între stații pentru același an de prelevare.
5. Conform datelor comparative, s-a putut observa că nivelurile concentrațiilor metalelor grele în apa Mării Negre au prezentat tendințe de scădere în raport cu anii precedenți pentru cadmiu, nichel și plumb.
6. La nivelul sedimentelor, distribuțiile spațiale ale concentrațiilor metalelor grele păstrează același trend pentru Cu, Pb și Ni în cei doi ani de studiu, iar analiza statistică a evidențiat câteva diferențe semnificative între stații pentru același an de prelevare.
7. Sursele terestre de poluare și-au făcut simțită prezența la stațiile Constanța Sud și Mangalia (stații de epurare și șantiere navale) unde s-au înregistrat concentrații mai ridicate ale metalelor grele (Cu, Pb, Cr).
8. Comparativ cu legislația națională (Ordinul 161/2006) mediile concentrațiilor metalelor grele în apă nu depășesc limitele prevazute.
9. Mediile concentrațiilor metalelor grele înregistrate în sedimente au fost mai mici în 2012 comparativ cu 2011, excepție făcând concentrațiile metalelor grele de la stația Constanța Sud, unde valorile au fost mai mari.
10. Cu excepția cuprului, cadmiului și nichelului (unde la stația Constanța Sud mediile concentrațiilor au fost mai mari decât CMA), mediile valorilor metalelor grele au fost sub limitele admise pentru sedimente conform Ordinului 161/2006 (0.8 ppm pentru cadmiu, 100 ppm pentru crom, 40 ppm pentru cupru, 35 ppm pentru nichel, 85 ppm pentru plumb).
11. Pentru biotă s-au selectat organisme reprezentative pentru ecosistemul acvatic din zona românească a Mării Negre (moluște, pește și alge). Analizele s-au concentrat asupra zonelor în care există influență antropică.
12. Acumularea/ concentrarea metalelor grele în biota diferă în funcție de specia analizată, tipul de metal și habitat.

13. Factorul de bioacumulare/bioconcentrare corelat cu sedimentele a arătat că algele verzi au acumulat în concentrații mai mari Cu ($TF > 1$, $BCF_{sed} > 1$) și Pb.
14. Valorile factorului de bioacumulare corelat cu concentrațiile din apă a arătat valori mai mari comparativ cu cele din sedimente, factorul de transfer fiind mai mare decât 1, ceea ce înseamnă că acele organisme au potențial de acumulare a metalelor grele.
15. Concentrațiile metalelor grele determinate în țesutul muscular la *Rapana venosa* au fost mai ridicate decât cele de la *Mytilus galloprovincialis*, hepatopancreasul fiind organul care a înregistrat cele mai ridicate valori.
16. Moluștele au arătat o tendință de a acumula Cd și Cu în relație cu concentrațiile din sedimente și Cd, Ni și Cu în raport cu apa.
17. La speciile de pește pentru care s-au analizat diferite tipuri de țesuturi, s-a evidențiat că în tractul digestiv au fost înregistrate cele mai mari concentrații ale metalelor grele, însă conform statisticii, fără diferențe semnificative pentru acest țesut.
18. Estimarea ratei de ingestie/preluare a metalelor grele prin consumul de pește a evidențiat că aceste specii (de talie mică) nu prezintă nici un risc pentru consumatorul uman (copii și adulți), valorile în studiul prezent fiind mult mai reduse comparativ cu studiile anterioare cu privire la peștii din Marea Neagră;
19. Atât la moluște cât și la pești concentrațiile medii nu au depășit legislația în vigoare EC 1881/2006.
20. OSPAR recomandă Criterii de Evaluare a Mediului pentru biota și sedimente, astfel nivelurile de concentrație ale contaminanților în mediul marin nu trebuie să depășească valorile maxime (Ord. 161/2006) pentru a putea fi evaluat ecosistemul ca fiind într-o stare ecologică bună.
21. Acest studiu contribuie la **evaluarea stării de calitate/ecologice a mediului marin (SEB-stare ecologică bună)** deoarece s-au analizat din cadrul Descriptorului "Contaminanți" **metalele grele** din Anexa 1 a DCSM (Directiva Cadru Strategia pentru Mediul Marin) luate în calcul și de Directiva Cadru privind Apa (2000/60/CE) precum și de directiva care stabilește normele de calitate a mediului în domeniul apă (2008/105/CE).

Recomandări:

- Evaluarea continuă a impactului și riscului indus asupra mediului conform valorilor obținute în urma studiului prezent pentru a evidenția veridicitatea datelor furnizate de instituțiile acreditate;
- Evaluarea concentrațiilor metalelor grele la deversările din porturi și șantiere navale;
- Evaluarea impactului concentrațiilor metalelor grele la deversările stațiilor de epurare (emisar natural) în perioada lunilor de vară;
- Determinarea concentrațiilor metalelor grele din speciile de pește răpitoare (de talie mare) din Marea Neagră.

Bibliografie selectivă

Beek B., (2000), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part J, Bioaccumulation, Ed. Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, p. 3-17;

Bervoets L., Blust R., (2003), Metal concentrations in water, sediment and gudgeon (*Gobio gobio*) from a pollution gradient: relationship with fish condition factor, *Environmental Pollution*, Vol. **126**, p. 9-19;

Cojocariu C., Barjoveanu G., Robu B., Teodosiu C., (2012), Integrated environmental impact and risk assessment of the agricultural and related industries in the Prut River basin, *Studia UBB Chemia*, Vol. **LVII**, 1, p. 151 – 166;

Ergul H. A., Topcuoglu S., Olmez E., Kirbasoglu C., (2008), Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. **78**, p. 396-402;

Gorur K.F., Keser R., Akcay N., Dizman S., (2012), Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea region of Turkey, *Chemosphere*, Vol. **87**, p. 356-361;

Jitar O., Teodosiu C., Nicoara M., Plavan G., (2013), Study of heavy metal pollution and bioaccumulation in the Black Sea living environment. *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. **12**, p. 1535-1445;

Jitar, O., Teodosiu C., Oros A., Plavan G., Nicoara M., (2014), Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea, *New Biotechnol.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2014.11.004>;

Mirinchev G.A. , Tzankov V., Kostova I.S., Mirincheva M.G., (1999), Impact of Bulgarian rivers on heavy metal pollution of the Black Sea, *Water Science and Technology*, Vol. **39**, **8**, p. 9-12;

Moncheva S., Namiesnik J., Apak R., Arancibia-Avila P., Toledo F., Seong-Gook K., Soon-Teck J., Gorinstein S., (2011), *Rapana venosa* as a bioindicator of environmental pollution, *Chemistry and Ecology*, Vol. **27**, **1**, p. 31-41;

Oros A., (2009), *The contributions to acknowledging the consequences of the heavy metals pollution on the coastal marine ecosystems from the Romanian littoral of the Black Sea, (Romanian)*, (PhD Thesis), University "Ovidius" of Constanta, Faculty of Natural and Agricultural Sciences, Romania;

Robu B. și Macoveanu M., (2010), *Evaluări de Mediu pentru Dezvoltare Durabilă*, Editura Ecozone, Iași;

Robu B., **Jitar O.**, Teodosiu C., Strungaru S., Nicoara M., Plavan G., (2015), Environmental impact and risk assessment of the main pollution sources from the Romanian Black Sea coast, *Environmental Engineering Management Journal*, Vol.**14**, No. 2, p. 331-340; <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>

Teodosiu C., Lupu L., Ungureanu F., Ioan C., Robu B., Barjoveanu G., Ene S., Cojocariu C., (2011), *Managementul integrat al resurselor de apă la nivel de bazin hidrografic: instrumente informaționale și de comunicare*, Editura Politehnicum Iași, ISBN 978-973-621-392-2.

Topcuoğlu S., Kirbasoglu C., Güngör N., (2002), Heavy metals in organisms and sediments from Turkish Coast of the Black Sea, 1997-1998, *Environmental International*, Vol. **27**, p. 521-526;

Van Sprang P., Delbeke K., Regoli L., Waetershoot H., Van Assche F., Adams W., Haesaerts D., Mattelet C., Bush A., Chung L., Verougstraete V., (2008), Assesment of metal Bioavailability and natural Background levels- WFD monitoring from the perspective of metals industry In: Water Framework Directive Ecological and Chemical Status Monitoring, Ed. John Wiley & sons, Ltd, p. 299;

*** Raport privind starea factorilor de mediu în județul Constanța pentru anul 2010;

*** Raport privind starea mediului marin și costier în anul 2010, http://www.rmri.ro/Home/Downloads/EnvStatusReport/RaportStareaMediului_2010.pdf;

*** Raport privind starea mediului marin și costier în anul 2011, http://www.rmri.ro/Home/Downloads/EnvStatusReport/RaportStareaMediului_2011.pdf

***Commission Regulation (EC) No. 629/2008 of 2 July 2008 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities, L 173, 6-9;

***Determinarea stării ecologice bune pentru apele românești ale Mării Negre, iulie, 2012, Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare Marină "Grigore Antipa" Constanța, http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/07/2012-07-17_evaluare_impact_planuri_determinare_stare_eco_buna_mare_negra.pdf;

***Report on the State of the marine and coastal environment in 2012, Marine Research, Issue, 43. <http://www.rmri.ro/Home/Downloads/Publications.RecherchesMarines/2013/paper01.pdf>.

PREZENTAREA ACTIVITĂȚII ȘTIINȚIFICE

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

1. **Jitar, O.**, Teodosiu C., Oros A., Plavan G., Nicoara M., (2014), BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN MARINE ORGANISMS FROM THE ROMANIAN SECTOR OF THE BLACK SEA, New Biotechnol. (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2014.11.004> (IF=2.10)
2. **Jitar O.**, Teodosiu C., Nicoara M., Plavan G., (2013), STUDY OF HEAVY METAL POLLUTION AND BIOACCUMULATION IN THE BLACK SEA LIVING ENVIRONMENT, Environmental Engineering Management Journal. February 2013, Vol. 12, No. 2, 271 – 276, <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/> (IF=1.11)
3. Robu B., **Jitar O.**, Teodosiu C., Strungaru S., Nicoara M., Plavan G., (2015), ENVIRONMENTAL IMPACT AND RISK ASSESSMENT OF THE MAIN POLLUTION SOURCES FROM THE ROMANIAN BLACK SEA COAST, Environmental Engineering Management Journal, Vol.14, No. 2, p. 331-340; <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/> (IF=1.25)
4. Strungaru S-A., Nicoara M., **Jitar O.**, Plavan G., (2015), INFLUENCE OF URBAN ACTIVITY IN MODIFYING WATER PARAMETERS, CONCENTRATION AND UPTAKE OF HEAVY METALS IN TYPHA LATIFOLIA L. INTO A RIVER THAT CROSSES AN INDUSTRIAL CITY, Journal of Environmental Health Science and Engineering. <http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0161-7> (IF=1.01)

Articole științifice publicate *in extenso* în reviste indexate BDI

Ștefan-Adrian Strungaru, Oana Jitar, Gabriel Plăvan, Mircea Nicoară – LEAD ACCUMULATION IN THE BODIES OF RANA TADPOLES (ANURA: RANIDAE), Analele Șt. ale Univ. „Al. I. Cuza” Iași, s. Biol. Anim., Tom LVIII, 2012: 93 – 98

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

1. Oana Jitar, Gabriel Plavan, Mircea Nicoara, Marius Andrei Rau, 2012 – *A REVIEW OF RESEARCH FOCUSED ON THE SEDIMENT POLLUTION WITH HEAVY METALS IN THE BLACK SEA*, Sesiunea Științifică anuală a facultății de Biologie, 26 -27 Octombrie, 2012, Iași, România.
2. Oana Jitar, Mircea Nicoara, Gabriel Plavan, Carmen Teodosiu, *STUDY UPON HEAVY METAL POLLUTION AND BIOACCUMULATION IN THE BLACK SEA LIVING ENVIRONMENT*, ELSEDIMA, 25-27 Octombrie 2012, Cluj-Napoca, România, International Conference
3. Oana Jitar, Mircea Nicoara, Gabriel Plavan, Carmen Teodosiu, 2012, *A REVIEW OF THE RESEARCH FOCUSED ON THE POLLUTION WITH HEAVY METALS IN THE BLACK SEA*, Centenary of Education in Chemical Engineering, Iași, 28-30 noiembrie, 2012, Romania, International Conference
4. Oana Jitar, Carmen Teodosiu, Andra Oros, Gabriel Plavan, Mircea Nicoara, *"BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN MARINE ORGANISMS FROM THE ROMANIAN SECTOR OF THE BLACK SEA "* International Conference Environmental Engineering and Management Integration Challenge for Sustainability, 18-21 september 2013, Viena, Austria, www.iceem.eu.
5. Gabriel Plavan, Ștefan Strungaru, Oana Jitar, Carmen Teodosiu, Mircea Nicoara, RISK ASSESSMENT OF FISH CONSUMPTION AND HEAVY METAL CONCENTRATIONS (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) IN FIVE SPECIES FROM ROMANIAN BLACK SEA COASTLINE, Sesiunea Științifică anuală a facultății de Biologie, 24-26 Octombrie, 2013, Iași, România.
6. Ștefan Strungaru, Oana Jitar, Gabriel Plavan, Mircea Nicoara, LEAD ACCUMULATION IN THE BODIES OF RANA TADPOLES (ANURA: RANIDAE), - Conferința Internațională - Ecology and Protection of Ecosystems, a-X-a editie, 7-9 noiembrie, 2013, Bacău, România.
7. Ștefan Strungaru, Oana Jitar, Gabriel Plavan, Mircea Nicoara, LEAD COMPOUNDS IN FRESHWATER ECOSYSTEMS DURING THE LAST CENTURY; TOXICITY AND THEIR EFFECTS ON AQUATIC ORGANISMS AND TO THE HUMANS, Simpozionul Național Studentesc "Mihai David", Ediția a IV, 22-24 noiembrie 2013 Iași – Rarău, România.
8. Ștefan Strungaru, Gabriel Plavan, Oana Jitar, Mircea Nicoara, IASI CITY'S IMPACT WITH HEAVY METALS IN NICOLINA RIVER, International Conference "New tools for sustainable management of aquatic living resources", AQUALIRES, 17-18 January 2014, București, România.
9. Oana Jitar, Carmen Teodosiu, Ștefan Strungaru, Mircea Nicoara, Gabriel Plavan, HEAVY METALS ANALYSIS, ESTIMATED METAL INTAKE AND RISK EXPOSURE BY CONSUMPTION OF FISH FROM BLACK SEA, Second International Conference on NATURAL AND ANTHROPIC RISKS – ICNAR 2014, Bacău, România, 4-7 Iunie, 2014, ISSN 2360-4018

10. Strungaru Stefan, Mircea Nicoara, Oana Jitar, Marius Rau, Gabriel Plavan, THE DEVELOPMENT AND PROGRESS OF WATER SUPPLY AND WASTEWATER TREATMENT IN ROMANIA, Second International Conference on NATURAL AND ANTHROPIC RISKS – ICNAR 2014, Bacău, România, 4-7 Iunie, 2014, ISSN 2360-4018

Cursuri de specializare:

1. Curs de specializare/training “**Aplication training session for HR-CS-AAS**” in May, 2013 in Uberlingen, Germany.
2. BREDEX course ,”**English Language Course run by British Romanian Educational Exchange Programe 2013**” la Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iasi.