

UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE POLITEHNICA
BUCUREȘTI

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii
Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII

Nr. Decizie Senat _____ din _____

REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări asupra variabilității spațiale a metalelor grele în
sedimentele superficiale și moluștele bivalve de pe platoul
continental nord vestic al Mării Negre**

**Investigations on the spatial variability of heavy metals in surface
sediments and bivalve molluscs from the northwestern
continental shelf of the Black Sea**

Autor: CS III ing. Andra Ștefania COROIU (BUCȘE)

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Oana Cristina PÂRVULESCU

COMISIA DE DOCTORAT

Funcția	Titlul, Prenume, NUME	Afilieră
Președinte	Prof. dr. ing. Ileana RĂU	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Oana Cristina PÂRVULESCU	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
Referent	Prof. dr. ing. Tănase DOBRE	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
Referent	CS I. dr. Dan Lucian VASILIU	INCD GeoEcoMar din Constanța
Referent	Conf. dr. ing. Narcis Mihai DUȚEANU	Universitatea POLITEHNICA Timișoara

București, 2024

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București

Școala Doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică

**CERCETĂRI ASUPRA VARIABILITĂȚII SPAȚIALE A METALELOR
GRELE ÎN SEDIMENTELE SUPERFICIALE ȘI MOLUȘTELE
BIVALVE DE PE PLATOUL CONTINENTAL NORD VESTIC AL
MĂRII NEGRE**

Autor: CSIII ing. Andra-Ștefania COROIU (BUCȘE)

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Oana-Cristina PÂRVULESCU

București, 2024

CUPRINS

CAPITOLUL I.....	6
REFERAT DE LITERATURĂ	6
1.1. Metale grele/oligoelemente prezente în mediul acvatic	6
1.1.1. Arsen.....	6
1.1.2. Crom.....	6
1.1.3. Nichel	6
1.1.4. Cupru	7
1.1.5. Zinc.....	7
1.1.6. Mercur	7
1.1.7. Cadmiu.....	7
1.2. Aspecte referitoare la contaminarea cu metale grele/oligoelemente a sedimentelor marine	7
1.3. Aspecte referitoare la contaminarea cu metale grele/oligoelemente a moluștelor <i>Mytilus galloprovincialis</i>	8
1.4. Surse potențiale de contaminare cu metale grele/oligoelemente în zona românească a Mării Negre	8
CAPITOLUL II	9
ZONA DE STUDIU, MATERIALE ȘI METODE	9
2.1. Zona de studiu	9
2.2. Prelevarea probelor	10
2.2.1. Prelevarea probelor de sedimente	10
2.2.2. Prelevarea probelor de moluște bivalve	11
2.3. Pregătirea probelor în vederea analizării în laborator.....	11
2.4. Determinarea concentrațiilor metalelor din probele de sedimente și moluște bivalve <i>M.</i> <i>galloprovincialis</i>	12
2.5. Determinarea conținutului total de carbon organic și conținutului de carbonat de calciu	12
2.6. Controlul calității datelor obținute.....	12
2.7. Determinarea granulometriei sedimentelor marine	13
2.8. Indici de poluare	13
2.9. Prelucrarea datelor	13
2.9.1. Prelucrarea grafică a datelor	13

2.9.2. Prelucrarea statistică a datelor	13
CAPITOLUL III	14
CONTAMINAREA CU METALE GRELE/OLIGOELEMENTE A SEDIMENTELOR DE SUPRAFAȚĂ DIN ZONA ROMÂNEASCĂ A MĂRII NEGRE	14
3.1. Distribuția spațială a metalelor grele/oligoelemente și potențiale surse de contaminare în sedimentele colectate în august–septembrie 2019.....	14
3.1.1. Obiective	14
3.1.2. Zona de studiu	14
3.1.3. Rezultate și discuții	14
3.1.3.1. Analiza granulometrică, conținutul total de carbon organic și conținutul de CaCO ₃ în sedimentele de suprafață din zona investigată.....	14
3.1.3.2. Concentrațiile metalelor grele/oligoelementelor în sedimentele de suprafață și surse potențiale de contaminare	15
3.1.3.3. Factorul de contaminare	19
3.1.4. Concluzii.....	20
3.2. Distribuția spațială a metalelor grele/oligoelemente și potențiale surse de contaminare în sedimentele colectate în august–septembrie 2018.....	20
3.2.1. Obiective	20
3.2.2. Zona de studiu	20
3.2.3. Rezultate și discuții	20
3.2.3.1. Analiza granulometrică și conținutul total de carbon organic în sedimentele de suprafață din zona investigată	20
3.2.3.2. Concentrațiile metalelor grele/oligoelementelor în sedimentele de suprafață și surse potențiale de contaminare	21
3.2.3.3. Indici de poluare	24
3.2.4. Concluzii.....	25
CAPITOLUL IV	26
Contaminarea cu metale grele/oligoelemente a moluștelor bivalve <i>Mytilus galloprovincialis</i> din zona românească a Mării Negre.....	26
4.1. Nivelurile concentrațiilor de metale grele în țesutul moale al moluștelor <i>M.</i> <i>galloprovincialis</i> din Marea Neagră, zona Sfântu Gheorghe.....	26
4.1.1. Obiective	26
4.1.2. Zona de studiu	26
4.1.3. Rezultate și discuții	26
4.1.4. Concluzii.....	30
4.2. Nivelurile concentrațiilor de metale grele/oligoelemente din țesutul moale al moluștelor <i>M. galloprovincialis</i> din Marea Neagră, zona Portului Agigea.....	30

4.2.1. Obiective.....	30
4.2.2. Zona de studiu.....	30
4.2.3. Clasificare midii, analiză și parametri.....	30
4.2.4. Rezultate.....	30
4.2.4.1. Caracteristici fizico-chimice ale apei mării.....	30
4.2.4.2. Masa de țesut moale și indicele de masă (MY) al moluștelor analizate.....	31
4.2.4.3. Conținutul de metale grele/oligoelemente din țesutul moale al midiilor.....	31
4.2.4.4. Rezultatele analizei statistice.....	31
4.2.5. Discuții.....	32
4.2.5.1. Parametrii fizico-chimici ai apei mării.....	32
4.2.5.2. Fazele gametogenezei midiilor.....	32
4.2.5.3. Conținutul de metale grele/oligoelemente în țesutul moale al midiilor.....	33
4.2.5.3.1. PCA.....	34
4.2.5.3.2. Comparație cu alte studii și nivelurile maxime permise ale concentrațiilor elementelor analizate.....	35
4.2.6. Concluzii.....	35
CAPITOLUL V.....	36
CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE.....	36
CONTRIBUȚII PERSONALE.....	38

Cuvinte cheie:

poluare, Marea Neagră, metale grele, sedimente, indici de poluare, moluște bivalve

CAPITOLUL I

REFERAT DE LITERATURĂ

1.1. Metale grele/oligoelemente prezente în mediul acvatic

Metalele grele sunt compuși anorganici prezenți în mod natural în crusta terestră și în organisme, multe dintre elemente având roluri cheie în procesele metabolice. Cu toate acestea, introducerea artificială a acestor elemente în mediu, poate duce la acumularea, uneori în exces, în mediu și/sau biotă, ducând la depășiri ale limitelor admise/recomandate de norme și standardele de mediu sau de sănătate.

1.1.1. Arsen

Arsenul (As) este elementul chimic cu numărul atomic 33 și masa atomică 74,92 u încadrându-se în categoria metaloidelor.

Principalele surse de As în mediul marin sunt aporturile fluviale, apele subterane și sedimentele marine (Neff, 1997; Belivermiset al., 2016). Algele marine acumulează arseniatul (AsO_4^{-3}) din apă, reduc As^{5+} la As^{3+} , transformă arsenitul (AsO_3^{-3}) în diferiți compuși organoarsenici și apoi eliberează compușii de AsO_3^{-3} și organoarsenic în apa de mare (Neff, 1997).

1.1.2. Crom

Cromul (Cr) face parte din grupa metalelor tranziționale și are numărul atomic 24, masa atomică 51,996 u și patru izotopi stabili, cel mai răspândit fiind ^{52}Cr (84%) (Adriano, 1986).

În mediul înconjurător, Cr este prezent sub forma cromitului și poate înlocui, de asemenea, Fe^{3+} și Al^{3+} în majoritatea mineralelor (Faust și Aly, 1981). În ceea ce privește poluarea cu Cr din mediul acvatic, aceasta provine în principal din fabricile de vopseluri, vopsitorii și din procesele industriale de finisare a metalelor (Krishnamurthy și Wilkens, 1994).

1.1.3. Nichel

Nichelul (Ni) face parte din grupa metalelor tranziționale, are numărul atomic 28, masa atomică 58,71 u și cinci izotopi stabili, din care cei mai abundenți sunt ^{58}Ni (67,9%) și ^{60}Ni (26,2%). Concentrația Ni în litosferă este de 55 ppm (Li, 2000), în apa râurilor 0,8 $\mu\text{g/L}$, iar în oceane 0,47 $\mu\text{g/L}$.

1.1.4. Cupru

Cuprul (Cu) are numărul atomic 29, masa atomică 63,546 u, doi izotopi stabili, *i.e.*, ^{63}Cu (69,2%) și ^{65}Cu (30,8%), și aparține grupului de metale tranzitionale. Cu prezintă o abundență moderată în sedimentele marine (Li, 2000), în care se asociază cu fracțiile minerale de argilă, în mod particular cu cele care conțin carbon organic și oxizi de mangan (Garrels și Christ, 1965).

1.1.5. Zinc

Zincul (Zn) face parte din grupa metalelor tranzitionale, are numărul atomic 30, masa atomică 65,39 u, cinci izotopi stabili, cel mai abundent fiind ^{64}Zn (49%), și un radioizotop (^{65}Zn). Concentrația de Zn în litosferă este de aproximativ 80 ppm, principalele surse fiind ZnS, ZnCO₃, Zn₂SiO₄ și ZnO (Reimann și de Caritat, 1998).

1.1.6. Mercur

Mercurul (Hg) are numărul atomic 80, masa atomică 200,59 u și face parte din grupa elementelor metalice. Hg are șapte izotopi stabili (^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg și ^{204}Hg) și este unul dintre cele mai toxice elemente ca urmare a ciclului biogeochimic și a capacității de bioamplificare în lanțul trofic, având consecințe majore asupra ecosistemului acvatic și a organismului uman. În litosferă, concentrația Hg este de aproximativ 0,05 ppm.

1.1.7. Cadmiu

Cadmiul (Cd) are numărul atomic 48, masa atomică 112,40 u și prezintă șapte izotopi stabili, din care ^{112}Cd și ^{114}Cd sunt cei mai abundenți (Nriangu, 1980a).

Atât în apele oceanice, cât și în apele râurilor, concentrația de Cd este de 0,08–0,80 μg/L (Gaillardet et al., 2003; Chester, 2000).

1.2. Aspecte referitoare la contaminarea cu metale grele/oligoelemente a sedimentelor marine

Sedimentele marine joacă un rol crucial în transportul și depozitarea metalelor grele/oligoelementelor. Pe de o parte, elementele sunt înmagazinate în sedimente ca urmare a sedimentării și chelării/adsorbției acestora, iar pe de altă parte, acestea pot fi eliberate prin desorbție (Wang și colab, 2020; Xie și colab., 2019).

Metalele grele/oligoelementele determinate în ecosistemele marine au devenit o preocupare serioasă ca urmare a surselor lor multiple de proveniență, a non-biodegradabilității, a toxicității, cât și a bioacumulării și bioamplificării de-a lungul lanțului trofic acvatic (Zhao și colab., 2017; Zhou și colab., 2022). Acestea provin fie din surse

naturale (e.g., deversarea râurilor, scurgeri pluviale, erupții vulcanice, incendii de vegetație, furtuni de nisip/praf, intemperii și eroziune de roci/sol) sau antropice (e.g., activități portuare, turism, ape insuficient epurate, efluenți agricoli și industriali, arderea combustibililor fosili, incinerarea deșeurilor, activități de construcții, minerit și extracție, rafinarea țițeiului și alte procese industriale, foraj offshore pentru țiței/gaz și transportul aferent) (Sánchez-García și colab., 2010; Romano și colab., 2022). De asemenea, aceste elemente pot fi produse *in situ* de organisme marine (Rubio și colab., 2000).

1.3. Aspecte referitoare la contaminarea cu metale grele/oligoelemente a moluștelor *Mytilus galloprovincialis*

Mytilus galloprovincialis a suscitat un mare interes în rândul oamenilor de știință, deoarece a devenit o specie de moluște emblematică în cadrul Programul „Mussel Watch”, una din cele mai vechi inițiative privind monitorizarea poluării (Goldberg și colab., 1983; Cantillo, 1998). Aceste moluște sunt bioindicatori („organisme santinelă”) ai calității mediului datorită capacității lor de a acumula poluanți în diferite țesuturi prin activitatea intensă de filtrare, naturii lor sedentare, abundenței, distribuției geografice și toleranței la schimbările de mediu și poluare (Çevik și colab., 2008).

1.4. Surse potențiale de contaminare cu metale grele/oligoelemente în zona românească a Mării Negre

Marea Neagră este o mare semi-închisă, făcând parte din Marea Mediterană, conectată la bazinul principal prin diverse strâmtoari și bazine, incluzând Strâmtoarea Bosfor, Marea Marmara, Strâmtoarea Dardanele și Marea Egee (Tătui F., 2017). Cu o suprafață de 423488 km² și o adâncime medie de 1271 m, Marea Neagră comunică la sud cu Marea Mediterană, prin strâmtoarea Bosfor, iar la nord este conectată cu Marea Azov, prin strâmtoarea Kerch.

Zona românească a Mării Negre este supusă unor multiple presiuni naturale și antropice determinate de deversările Dunării, eroziunea costieră, diferite activități portuare, turistice, industriale, deversări de ape uzate netratate sau insuficient epurate (Catianis și colab., 2016; Oros, 2019). După anii 2000 în schimb, când România a început să implementeze Directiva-Cadru privind apa (2000/60/CE) și Directiva-Cadru privind Strategia Marină (2008/56/CE), s-a remarcat o tendință de scădere a concentrației metalelor grele/oligoelementelor în ecosistemul marin.

CAPITOLUL II

ZONA DE STUDIU, MATERIALE ȘI METODE

2.1. Zona de studiu

Pentru a putea aprecia calitatea mediului marin din punct de vedere al contaminării sedimentelor și biotei cu metale grele și a identifica principalele surse de poluare din fiecare zonă de interes, s-au prelucrat o serie de date colectate în decurs de 2 ani (2018-2019), în timpul campaniilor de teren organizate de INCD GeoEcoMar din Constanța în cadrul proiectului Nucleu **PN 19 20 01 02: “Cercetări multidisciplinare în scopul îmbunătățirii cunoașterii interacțiunii dintre schimbările climatice și presiunile antropice și efectele acesteia asupra ecosistemului Mării Negre”**.

Zona de studiu a fost aleasă pentru a oferi o acoperire spațială cât mai completă a șelfului românesc și pentru a surprinde cât mai bine impactul uman și diversitatea condițiilor hidrologice, geo- și hidrochimice care sunt rezultatul atât a influenței activităților umane, cât și a variațiilor climatice sau a contextului geografic, cum ar fi vecinătatea Dunării și aportul de apă dulce al acesteia. Zona de studiu și harta stațiilor de prelevare sunt prezentate în fig. 2.1 și fig. 2.2.

Probele de sedimente s-au colectat în august 2018, din 22 de stații situate la adâncimi ale apei în intervalul 13,5–67 m și în august–septembrie 2019, din 32 de stații situate la adâncimi ale apei cuprinse între 12,7 și 149 m.

De asemenea, în perioada februarie–iunie 2019 s-au colectat moluște bivalve (midii) *Mytilus galloprovincialis* din două zone ale litoralului românesc (zona de nord - Sfântu Gheorghe și zona de sud - Agigea) și s-a determinat concentrația unor contaminanți anorganici din țesutul moale al acestora.

Midiile din zona Sfântu Gheorghe au fost colectate în mai 2019 de la 5 stații de prelevare (S1–S5), situate la adâncimi ale apei cuprinse între 43,2 și 54,2 m. Midiile din zona sudică Agigea au fost colectate în perioada februarie–iunie 2019 din 2 stații (A și B) localizate pe cele două diguri artificiale din cadrul danelor exterioare ale Portului Agigea.

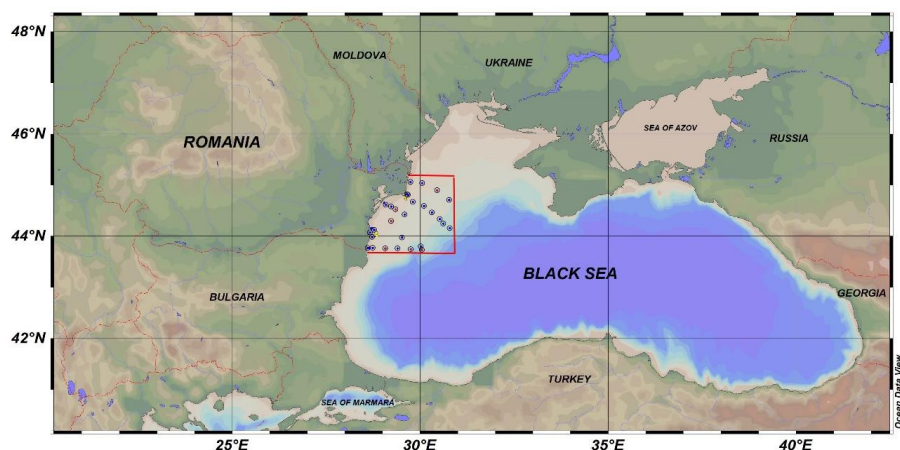


Figura 2.1. Zona de studiu și stațiile din programul de cercetare.

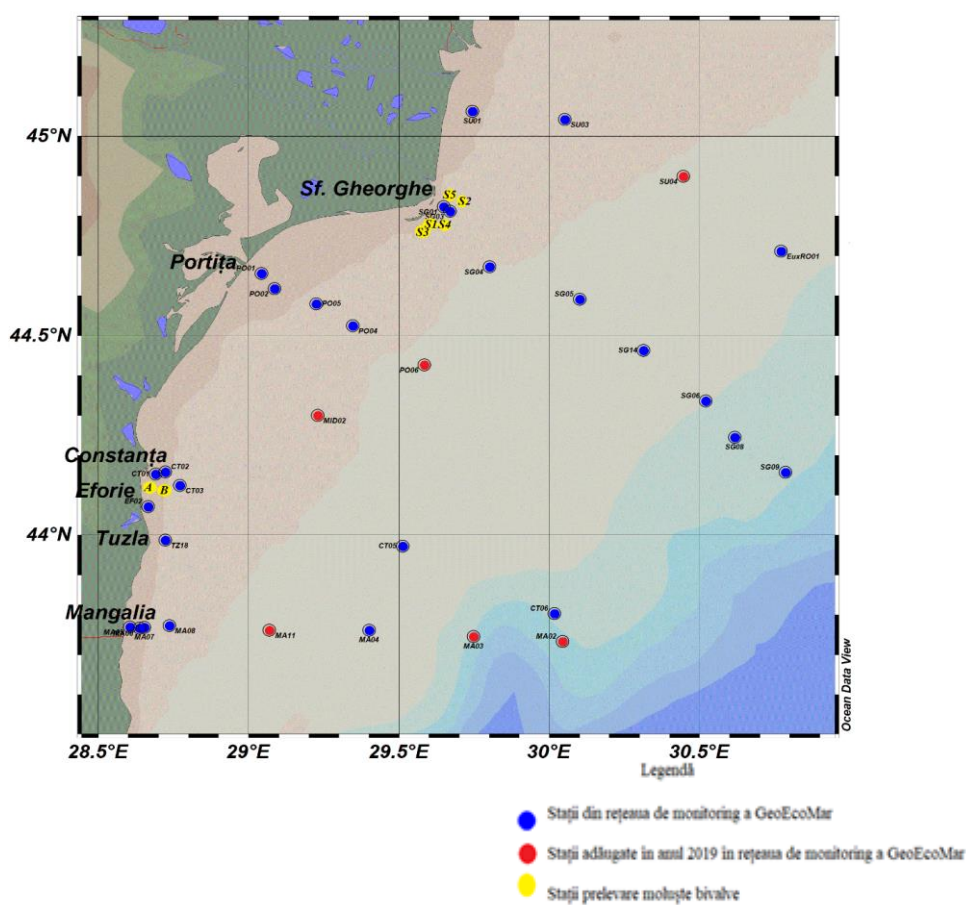


Figura 2.2. Harta stațiilor investigate în perioada 2018–2019.

2.2. Prelevarea probelor

2.2.1. Prelevarea probelor de sedimente

Probele de sedimente marine au fost colectate în cadrul campaniilor de teren efectuate în luna august 2018 și luna septembrie 2019, la bordul navei oceanografice pentru cercetări științifice multidisciplinare *RV Mare Nigrum*, dotată cu laboratoare specifice fiecărui

domeniu pentru cercetare marină și echipamente specializate, necesare recoltării probelor, atât din coloana de apă, cât și din sedimente sau biotă.

Investigațiile din Marea Neagră în timpul celor două campanii de teren au presupus achiziții de date batimetrice, măsurători fizico-chimice *in situ* și recoltare de probe de sedimente și de biotă, care au fost ulterior analizate în laboratoarele de Geochimie, Sedimentologie și Biologie din cadrul Institutului Național pentru Geologie și Geoecologie marină – GeoEcoMar, sucursala Constanța.

Colectarea probelor de sedimente s-a efectuat cu ajutorul sistemelor de prelevare Van Veen și Multicorer MARK II.

2.2.2. Prelevarea probelor de moluște bivalve

Probele de moluște bivalve *M. galloprovincialis* prelevate din zona de nord a șelfului românesc au fost colectate folosind o dragă (pentru probe biologice) cu lungimea de 6 m și dimensiunea ochiului de 4 cm. Prelevarea s-a făcut în timpul unei expediții de cercetare cu nava *RV Mare Nigrum*, în luna mai 2019.

Moluștele *M. galloprovincialis* colectate din zona Portului Agigea au fost prelevate manual, cu ajutorul unei echipe de scafandri profesioniști, de pe un substrat artificial stâncos (dig), distanța dintre punctele de prelevare fiind de aproximativ 0,4 km, iar adâncimea apei de aproximativ 8 m. Prelevarea s-a făcut lunar, în perioada februarie–iunie 2019.

2.3. Pregătirea probelor în vederea analizării în laborator

Probele de sedimente au fost uscate în etuvă timp de 24–48 ore la 105 °C (timpul variind în funcție de tipul sedimentului), apoi mojarate folosind un mojar electric Fritsch/RM 200, trecute prin site cu diametrul ochiurilor de 250 μm și plasate în plicuri de hârtie până la analiza lor ulterioară.

Probele de moluște au fost congelate până la momentul analizării. Lungimea (L) și masa (m_w) midiei umede (după dezghețare și îndepărtarea excesului de apă prin tamponare) au fost măsurate folosind un șubler și o balanță analitică (Kern, Germania). Conținutul cochiliei a fost cântărit (după îndepărtarea excesului de lichid prin tamponare), liofilizat la -55°C timp de 48 h, folosind un liofilizator ilShin BioBase, Olanda, apoi mărunțit cu un mojar și pistil înainte de analiza metalelor grele.

2.4. Determinarea concentrațiilor metalelor din probele de sedimente și moluște bivalve *M. galloprovincialis*

Pentru a determina concentrația unor elemente (Cr, Cu, Ni, Zn, As, Pb, Rb, Sr Zr și V) și a unor oxizi metalici (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 și MnO) s-a utilizat un spectrometru de fluorescență cu raze X cu energie dispersată ED-XRF SPECTRO XEPOS (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany), pentru determinarea concentrației de Hg s-a folosit un analizor de mercur Milestone DMA-80 (Milestone Srl, Sorisole, BG, Italy), iar pentru determinarea Co și Cd din moluște s-a utilizat un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS).

2.5. Determinarea conținutului total de carbon organic și conținutului de carbonat de calciu

Conținutul total de carbon organic (TOC) a fost determinat folosind o metodă titrimetrică (Gaudette și colab., 1974), care a constat în oxidarea carbonului cu $K_2Cr_2O_7$ în exces, în prezența acidului sulfuric concentrat, și titrarea excesului cu sare Mohr, utilizând ca indicator difenilamină.

Conținutul de carbonat de calciu ($CaCO_3$) a fost determinat folosind o metodă titrimetrică. Proba de sediment s-a tratat cu un volum determinat de HCl 0,9 N și excesul de acid s-a determinat prin titrare cu NaOH 0,9 N, în prezență de fenolftaleină (Black, 1965).

2.6. Controlul calității datelor obținute

Acuratețea (exactitatea) analizelor elementelor din sedimente a fost evaluată folosind un material de referință certificat (CRM) de la NCS Testing Technology Co., Ltd. (Beijing, China), *i.e.*, NCS DC 73022. Valorile măsurate și certificate ale concentrației elementelor și Al_2O_3 în NCS DC 73022, indică o acuratețe ridicată a metodelor analitice [valori ale coeficientului de recuperare (*CR*) în intervalul 96,0–104,8%].

Acuratețea (exactitatea) analizelor elementelor din materialul biologic a fost evaluată folosind materiale de referință certificate de la Institutul Național de Standarde și Tehnologie (NIST) și Agenția Internațională pentru Energie Atomică (IAEA), *i.e.*, SRM 2976 (țesut de midii ca matrice) și IAEA 407 (țesut de pește ca matrice).

Valorile coeficientului de recuperare (*CR*) pentru ambele materiale de referință certificate variază între 82% și 116%, indicând o acuratețe acceptabilă a procedurilor analitice aplicate.

2.7. Determinarea granulometriei sedimentelor marine

Pentru analiza mărimii particulelor sedimentelor s-a utilizat metoda de cernere-difracție folosind sita vibrantă AS 200 Basic (Retsch, Haan, NRW, Germany) și analizorul cu laser Mastersizer 2000E (ver.5.20) (Malvern Instruments, Malvern, Worcs, UK).

2.8. Indici de poluare

Starea de contaminare a sedimentelor a fost evaluată pe baza factorului de contaminare (CF) (Håkanson, 1980), indicelui de geo-acumulare (I_{geo}) (Müller, 1969) și factorului de îmbogățire (EF) (Taylor, 1964). Indicii de poluare au fost determinați folosind ecuațiile (2.4)–(2.6), în care E este concentrația elementului (Al, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn) în probă și E_b concentrația de referință a elementului (în sedimentul necontaminat). Valorile medii ale concentrațiilor elementelor raportate de Turekian și Wedepohl (1961) au fost utilizate ca valori de referință ($Al_b = 8\% = 80000$ mg/kg, $As_b = 13$ mg/kg, $Cr_b = 90$ mg/kg, $Cu_b = 45$ mg/kg, $Hg_b = 0.40$ mg/kg, $Ni_b = 68$ mg/kg, $Pb_b = 20$ mg/kg, and $Zn_b = 95$ mg/kg).

$$CF = CF_E = \frac{E}{E_b}, E = Al, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn \quad (2.4)$$

$$I_{geo} = I_{geo,E} = \log_2 \left(\frac{CF_E}{1.5} \right) \quad (2.5)$$

$$EF = EF_E = \frac{CF_E}{CF_{Al}} \quad (2.6)$$

2.9. Prelucrarea datelor

2.9.1. Prelucrarea grafică a datelor

Prelucrarea grafică a datelor în vederea evidențierii distribuției spațiale și temporale a metalelor grele din sedimente s-a realizat folosind programul OCEAN DATA VIEW (versiunea 4.7.10) (Schlitzer, 2002).

2.9.2. Prelucrarea statistică a datelor

Procesarea statistică a datelor s-a realizat cu ajutorul programelor STATISTICA ver. 10 (StatSoft, Tulsa, OK, USA) și XLSTAT ver. 2019.1 (Addinsoft, New York, NY, USA). Coeficientul de corelație Pearson (r) a fost utilizat pentru a evalua puterea și direcția corelațiilor liniare între diferiți parametri.

CAPITOLUL III

CONTAMINAREA CU METALE GRELE/OLIGOELEMENTE A SEDIMENTELOR DE SUPRAFAȚĂ DIN ZONA ROMÂNEASCĂ A MĂRII NEGRE

3.1. Distribuția spațială a metalelor grele/oligoelemente și potențiale surse de contaminare în sedimentele colectate în august–septembrie 2019

3.1.1. Obiective

Obiectivele acestui studiu au fost: (i) evaluarea distribuției spațiale a Al și a unor metale grele/oligoelemente, *i.e.*, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn, în sedimentele de suprafață colectate de la 32 de stații situate la adâncimi ale apei de 12,7–149 m în zona românească a Mării Negre; (ii) evaluarea stării de contaminare a sedimentelor pe baza factorului de contaminare (*CF*); (iii) stabilirea efectelor principalilor factori de mediu (adâncimea apei, textura sedimentelor, conținutul de materie organică și carbonat de calciu) asupra acumulării metalelor grele/oligoelementelor și identificarea posibilelor surse de contaminare prin aplicarea analizei statistice. Rezultatele obținute în acest studiu au fost publicate în revista *Frontiers in Marine Science* (Bucșe și colab., 2024).

3.1.2. Zona de studiu

Distribuția celor 32 de stații de prelevare în zona investigată este ilustrată în fig. 2.2. Stațiile din zonele de prelevare ale probelor au fost poziționate astfel: 28 de stații au fost poziționate de-a lungul a 5 transecte, *i.e.*, Sulina–E (SU01, SU03 și SU04), Sf. Gheorghe–SE (SG01, SG03, SG04, SG06, SG08, SG09 și SG14), Portița–SE (PO01, PO02 și PO04–06), Constanța–SE (CT01–03, CT05 și CT06) și Mangalia –E (MA02–08, și MA11), una între transectele Sulina–E și Sf. Gheorghe–SE (EuxRO01) și alte 3 au fost în zonele Midia, Eforie și Tuzla (MID02, EF02 și TZ18).

3.1.3. Rezultate și discuții

3.1.3.1. Analiza granulometrică, conținutul total de carbon organic și conținutul de CaCO₃ în sedimentele de suprafață din zona investigată

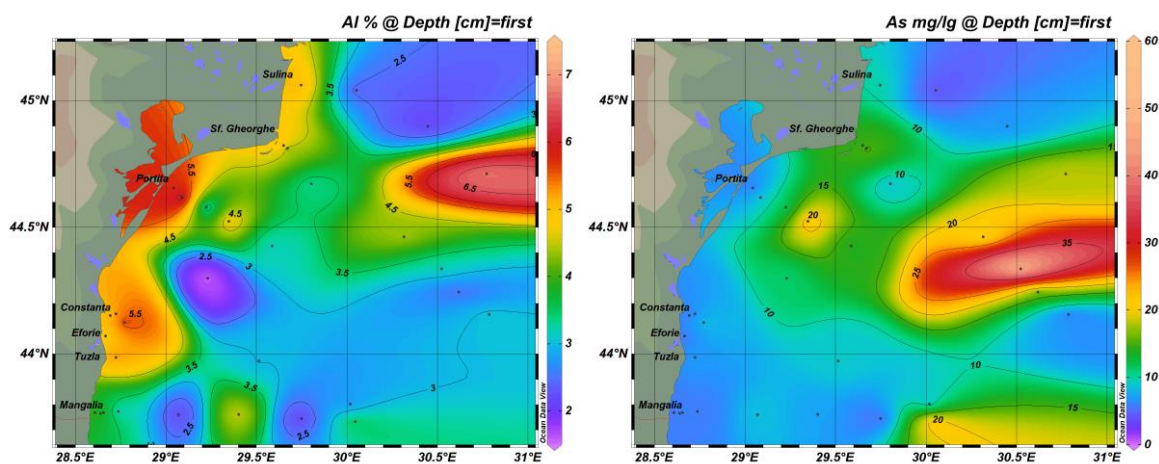
În funcție de procente de nisip, silt și argilă, sedimentele de suprafață colectate au fost în mare parte de tip silt argilos și silt nisipos.

Niveluri mai mari ale conținutului de nisip (48,3–82,7%), precum și niveluri mai mici ale conținutului de argilă (3,1–7,8%) și TOC (0,02–0,43%) au fost depistate în sedimentele din stațiile de joasă adâncime (adâncimi ale apei de 16–27 m) situate la sud de zonele gurii Dunării, *i.e.*, PO01, CT01, EF02, MA05 și MA06 (în apropiere de Portița, Constanța, Eforie și Mangalia). Valori mai mari ale TOC (> 2%) au fost determinate în sedimentele de suprafață colectate de la stațiile EuxRO01 (2,60%), PO04 (2,54%), PO06 (2,11%), SG04, SG06 și SG08 (2,04–2,17%), situate la adâncimi mai mari ale apei (42–119 m).

Concentrația de $CaCO_3$ ($CaCO_3$) a variat între 10,1% și 57,9%, prezentând o tendință de creștere spre larg. Sedimentele ușor calcaroase ($CaCO_3$ în intervalul 10-30%) și cele calcaroase ($CaCO_3$ în intervalul 30–50%) au fost depistate la 16 stații și, respectiv, 6 stații. Cele mai scăzute niveluri de $CaCO_3$ (10,1% și 10,5%) au fost identificate în sedimentele din stațiile din apropierea gurii Sulinei (SU01) și Sf. Gheorghe (SG01) (adâncimi ale apei de 16,6 m și, respectiv 20,6 m).

3.1.3.2. Concentrațiile metalelor grele/oligoelementelor în sedimentele de suprafață și surse potențiale de contaminare

Distribuțiile spațiale ale concentrațiilor de aluminiu (Al), arsen (As), crom (Cr), cupru (Cu), mercur (Hg), nichel (Ni), plumb (Pb) și zinc (Zn) în sedimentele de suprafață din zona de studiu sunt prezentate în fig. 3.3.



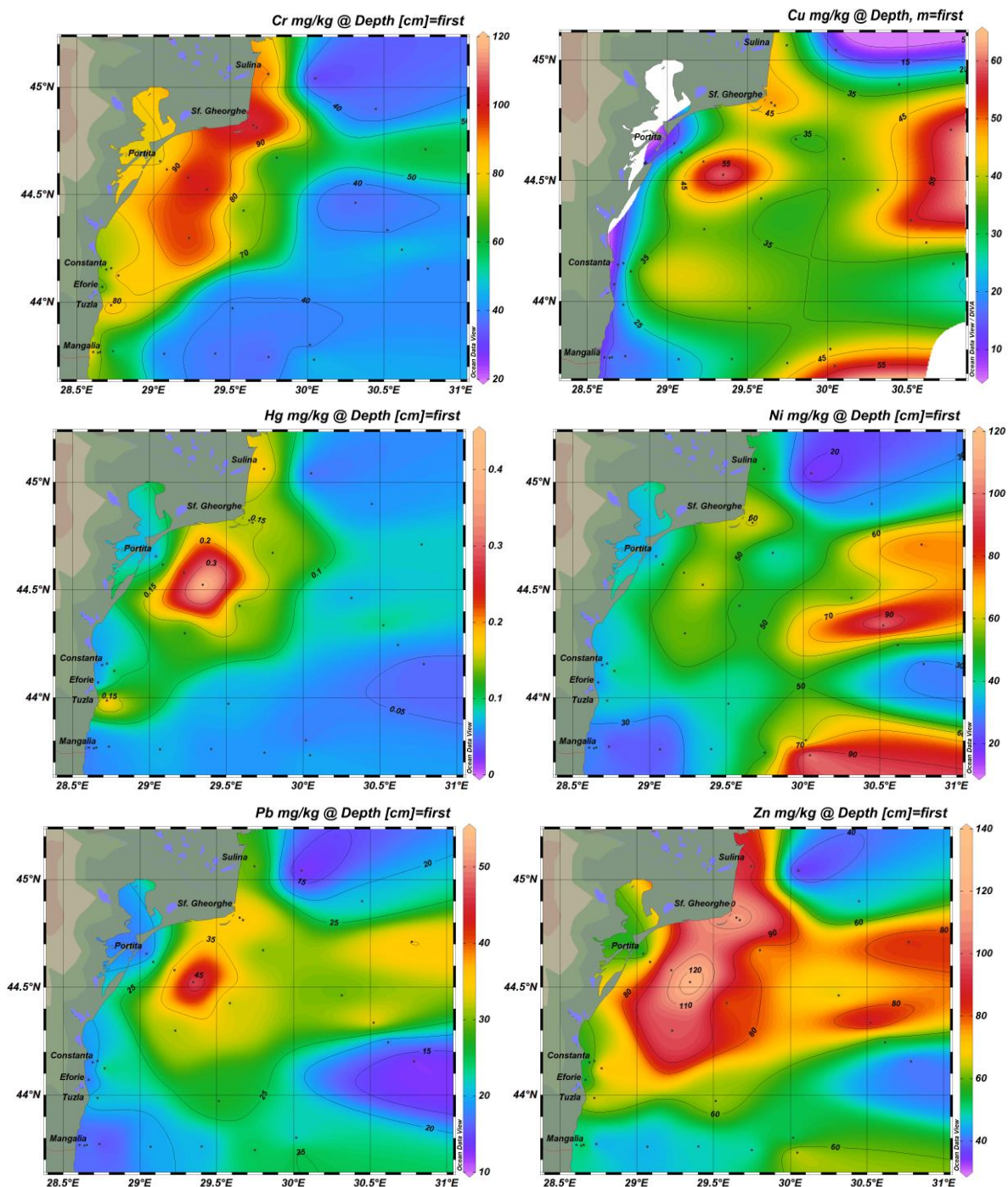


Figura 3.3. Distribuțiile spațiale ale concentrațiilor de Al, As, Cr, Hg, Cu, Ni, Pb și Zn în sedimentele de suprafață.

Niveluri mai mari ale concentrației de As (10,0–57,1 mg/kg), Cu (33,7–62,9 mg/kg), Ni (48,0–118,0 mg/kg), Pb (26,1–50,8 mg/kg) și Zn (68,8–135,0 mg/kg) au fost determinate în sedimentele de la stațiile PO04–PO06, SG01, SG03, SG06, EUXRO01, MID02, SU01, CT03 și MA02. Niveluri mai mari ale concentrației de Hg (0,08–0,45 mg/kg) au fost determinate în sedimentele de la stațiile PO02, PO04–PO06, TZ18, SG01, SG03, SG04,

SG06, EUXRO01, MID02, SU01, CT02, CT03 și MA07. De asemenea, valorile maxime ale concentrațiilor de Cu (62,9 mg/kg), Hg (0,45 mg/kg), Pb (50,8 mg/kg) și Zn (135,0 mg/kg) au fost depistate în sedimentele de la stația PO4. Niveluri mai mari ale concentrației de Al (5,2–7,0%) și Cr (59,8-103,0 mg/kg) au fost determinate în sedimentele colectate de la stațiile PO01, PO02, EUXRO01, SG01, CT02, CT03, TZ18, SU01 și PO04. Sedimentele de suprafață colectate de la stațiile MA05–07, SG03, PO05, PO06 și MID02 au avut, de asemenea, niveluri crescute ale concentrației de Cr (60,8–114,0 mg/kg).

Valorile proprii corespunzătoare primilor 3 componenți principali (PC), *i.e.*, PC1 (6,72), PC2 (3,74) și PC3 (1.21), au fost > 1. Primii 3 PC au explicat 83,3% (48,0% + 26,7% + 8,6%) din varianța totală. Doar PC1 și PC2, care au explicat 74,7% din varianța totală, s-au utilizat în continuare în analiza multivariată. Rezultatele prezentate în tabelul 3.4 și fig. 3.4 indică faptul că cele mai importante variabile sunt conținutul de As, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, TOC, nisip, silt, argilă și, într-o oarecare măsură, adâncimea apei pentru PC1 și conținutul de Al și Cr, adâncimea apei, conținutul de CaCO₃, și, într-o oarecare măsură, concentrațiile de Hg, Pb și Zn pentru PC2.

Tabel 3.4. Coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axele PC1 și PC2.

No.	Variabila		PC1	PC2
	Denumire	Simbol		
1	Concentrația de Al	<i>Al</i>	-0,02	-0,62
2	Concentrația de As	<i>As</i>	0,70	-0,01
3	Concentrația de Cr	<i>Cr</i>	0,16	-0,88
4	Concentrația de Cu	<i>Cu</i>	0,95	-0,02
5	Concentrația de Hg	<i>Hg</i>	0,59	-0,57
6	Concentrația de Ni	<i>Ni</i>	0,79	-0,06
7	Concentrația de Pb	<i>Pb</i>	0,87	-0,39
8	Concentrația de Zn	<i>Zn</i>	0,78	-0,59
9	Adâncimea apei	<i>h</i>	0,42	0,76
10	Conținutul de TOC	<i>TOC</i>	0,85	0,27
11	Conținutul de nisip	<i>Sand</i>	-0,85	-0,30
12	Conținutul de silt	<i>Silt</i>	0,82	0,30
13	Conținutul de argilă	<i>Clay</i>	0,81	0,25
14	Conținutul de CaCO ₃	<i>CaCO₃</i>	0,09	0,93

Nivelurile semnificative ale coordonatelor pe axele PC1 și PC2 sunt evidențiate cu caractere aldine.

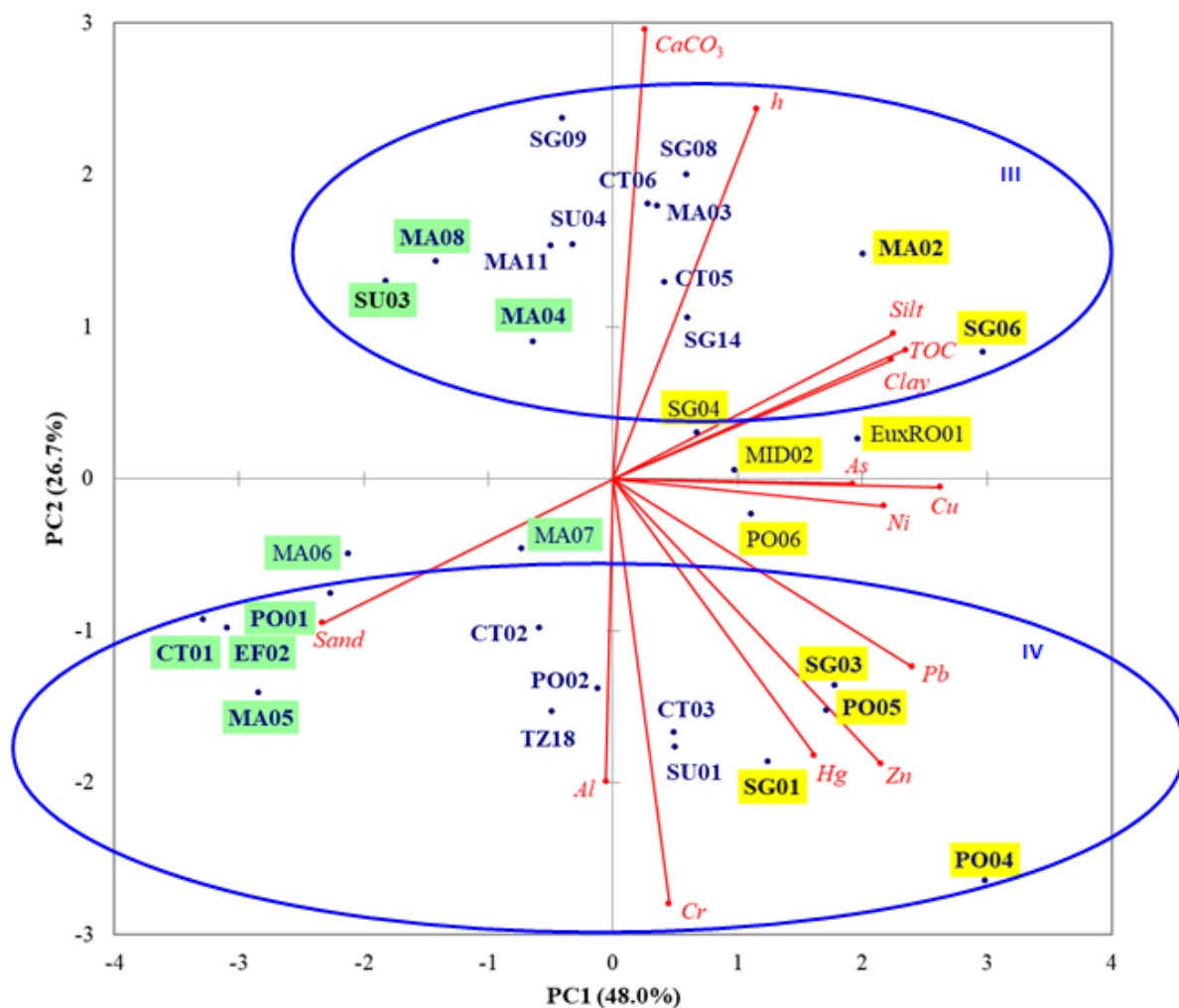


Figura 3.4. Proiecții ale variabilelor (Al , As , Cr , Cu , Hg , Ni , Pb , Zn , h , TOC , $Sand$, $Silt$, $Clay$, and $CaCO_3$) și probele (colectate din 32 de stații) pe axele PC1 și PC2; grupul I (9 stații evidențiate cu verde): SU03, PO01, CT01, EF02 și MA04–08; grupul II (10 stații evidențiate cu galben): EuxRO01, SG01, SG03, SG04, SG06, PO04–06, MID02 și MA02; grupul III (13 stații evidențiate cu caractere albine): SU03, SU04, SG06, SG08, SG09, SG14, CT05, CT06, MA02–04, MA08 și MA11; grupul IV (13 stații evidențiate cu caractere albine): SU01, SG01, SG03, PO01, PO02, PO04, PO05, CT01–03, EF02, TZ18 și MA05.

În conformitate cu coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axa PC1 specificate în tabelul 3.4, As , Cu , Hg , Ni , Pb și Zn (coordonațe în intervalul 0,59–0,95) au fost asociate cu argilă, silt și particule de materie organică (coordonațe în intervalul 0,81–0,85). Analiza de corelație a indicat, de asemenea, că As , Cu , Hg , Ni , Pb , Zn , $Clay$, $Silt$ și TOC au fost corelate direct între ele ($0,28 \leq r \leq 0,93$), iar fiecare dintre aceste variabile a fost corelată invers cu $Sand$ ($-0,99 \leq r \leq -0,34$).

În consecință, dimensiunea particulelor sedimentelor și conținutul total de carbon organic au avut o influență semnificativă asupra distribuției conținutului de As , Cu , Hg , Ni , Pb și Zn în sedimentele de suprafață. Numeroase studii publicate în literatura de specialitate

au evidențiat că argila, siltul și particulele de materie organică sunt purtători importanți de metale grele/oligoelemente în sedimente (Rubio și colab., 2000). Pe de o parte, fracțiile de sediment mai fine (argilă și silt) au o suprafață specifică mai mare decât fracția mai grosieră (nisip), deci o capacitate mai mare de adsorbție a elementelor și materiei organice (Xu; și colab., 2016; Zhou și colab., 2022). Pe de altă parte, materia organică care acoperă aceste granule fine poate reține o mare varietate de metale grele/oligoelemente.

3.1.3.3. Factorul de contaminare

Rezultatele obținute pentru factorul de contaminare indică următoarele:

- o contaminare considerabilă cu As ($CF_{As} = 4,39$) și o contaminare moderată cu Cu ($CF_{Cu} = 1,24$), Ni ($CF_{Ni} = 1,71$), Pb ($CF_{Pb} = 1,89$) și Zn ($CF_{Zn} = 1,05$) pentru sedimentele colectate de la stația SG06;
- o contaminare moderată ($0 < CF_E < 3$ pentru toate metalele grele investigate și $1 \leq CF_E < 3$ pentru cel puțin un singur element) în sedimentele colectate de la 22 de stații (SU01, SU04, EuxRO01, SG01, SG03, SG04, SG14, PO02, PO04–06, MID02, CT02, CT03, CT05, CT06, TZ18, MA02–05 și MA07);
- sedimentele colectate de la stația MID02, situată în zona de influență a Dunării, au prezentat o contaminare moderată cu Cr, Pb și Zn, determinată în principal de descărcările Dunării, aporturile antropice de poluanți din Portul Midia, rafinărie și descărcările de ape uzate;
- sedimentele colectate din stațiile SG01 și SG03 (situat lângă gura brațului Sf. Gheorghe) și PO04 și PO05 (situat în apropierea platformelor de foraj de petrol și gaze) au fost contaminate moderat cu Cr, Cu, Pb și Zn; de asemenea, sedimentele prelevate din stațiile SG03 și PO04 au prezentat o contaminare moderată cu As, în timp ce sedimentele colectate de la stația PO04 au prezentat o contaminare moderată cu Hg; metalele grele depistate în aceste sedimente au provenit în principal din descărcările Dunării, descărcările de ape uzate, turism, extracția petrolului și a gazelor, eroziunea rocilor/solului;

Pe baza valorilor medii ale CF_E , *i.e.*, $CF_{Pb,m} = 1,23$, $CF_{As,m} = 0,86$, $CF_{Cu,m} = 0,73$, $CF_{Cr,m} = 0,72$, $CF_{Zn,m} = 0,72$, $CF_{Ni,m} = 0,67$, $CF_{Hg,m} = 0,26$, sedimentele din zona de studiu au prezentat o contaminare moderată cu Pb și o contaminare scăzută cu celelalte elemente investigate.

3.1.4. Concluzii

Acest studiu furnizează noi informații cu privire la nivelurile de concentrație ale unor elemente (Al, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn) în sedimentele de suprafață colectate în august–septembrie 2019 de la 32 de stații de prelevare situate în zona românească a Mării Negre, la adâncimi ale apei în intervalul 12,7–149 m. Valorile medii ale concentrațiilor elementelor investigate au fost următoarele: $Al_m = 3,9\%$, $As_m = 11,2 \text{ mg/kg}$, $Cr_m = 64,8 \text{ mg/kg}$, $Cu_m = 32,7 \text{ mg/kg}$, $Hg_m = 0,10 \text{ mg/kg}$, $Ni_m = 45,3 \text{ mg/kg}$, $Pb_m = 24,6 \text{ mg/kg}$ și $Zn_m = 68,0 \text{ mg/kg}$.

3.2. Distribuția spațială a metalelor grele/oligoelemente și potențiale surse de contaminare în sedimentele colectate în august–septembrie 2018

3.2.1. Obiective

Obiectivele acestui studiu au fost: (i) evaluarea distribuției spațiale a Al și a unor metale grele/oligoelemente, *i.e.*, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn, în sedimentele de suprafață colectate de la 22 de stații situate la adâncimi ale apei de 13,5–67 m în zona românească a Mării Negre; (ii) evaluarea stării de contaminare a sedimentelor pe baza următorilor indici: factorul de îmbogățire (*EF*), factorul de contaminare (*CF*) și indicele de geoacumulare (*Igeo*); (iii) stabilirea efectelor principalilor factori de mediu (adâncimea apei, textura sedimentelor, conținutul de materie organică) asupra acumulării metalelor grele/oligoelementelor și identificarea posibilelor surse de contaminare prin aplicarea analizei statistice. Rezultatele obținute în acest studiu au fost publicate în *Revista de Chimie* (Bucșe și colab., 2020).

3.2.2. Zona de studiu

Probele de sedimente din zona de studiu au fost prelevate din 22 de stații (adâncimi ale apei în intervalul 13,5–67 m), care acoperă apele platformei continentale a României (NV Mării Negre), în timpul expediției de cercetare multidisciplinară la bordul navei *RV Mare Nigrum* desfășurată în luna august 2018 (fig. 2.2). Stațiile luate în considerare sunt în zonele Sulina (SU01 și SU02), Sfântu Gheorghe (SG01, SG03–05), Portița (PO01, PO02, PO04 și PO05), Constanța (CT01–05), Eforie (EF02), Tuzla (TZ18) și Mangalia (MA04–08).

3.2.3. Rezultate și discuții

3.2.3.1. Analiza granulometrică și conținutul total de carbon organic în sedimentele de suprafață din zona investigată

În funcție de procente de nisip, silt și argilă, sedimentele de suprafață colectate au fost în mare parte de tip silt argilos.

Valorile *TOC* au fost cuprinse între 0,09% și 1,78%, cu un nivel minim în zona Portului Constanța (CT01) și unul maxim în zona Portița (PO04). Concentrații scăzute (<0,5%) s-au înregistrat la stațiile PO01 și MA05, iar concentrații mai mari de 1,5% s-au determinat la stațiile SG04, SG05, PO04 și CT05, aflate sub influența Dunării, dar și în zona Mangalia, la stațiile MA06 și MA07.

3.2.3.2. Concentrațiile metalelor grele/oligoelementelor în sedimentele de suprafață și surse potențiale de contaminare

Valorile concentrației elementelor (*Al, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb* și *Zn*) în sedimentele de suprafață prelevate de la stațiile investigate sunt prezentate în fig. 3.10.

Cele mai mari valori ale concentrației de *Al* (60640–64930 mg/kg) au fost detectate în zona gurilor de vărsare a Dunării (SU01, SG01 și SG03), iar valorile minime (19910 și 22510 mg/kg) au fost identificate în stațiile cele mai adânci din zona studiată, *i.e.*, MA04 (67 m) și CT05 (64,8 m).

Cele mai mari valori ale concentrației de *Cr* (> 90 mg/kg) au fost determinate în zona gurilor de vărsare a Dunării (SU01, SG01 și SG03), în zona Portița (PO02, PO04 și PO05) și zona Constanța (CT03); similar cu *Al*, cele mai mici valori ale concentrației de *Cr* (26,3 și 27,7 mg/kg) au fost detectate la cele mai adânci stații din zona studiată (MA04 și CT05).

Ni, Cu, și Zn au avut concentrații similare, cu valori crescute (58,4–59,3 mg/kg, 46,7–52,5 mg/kg, și 110,5–118,5 mg/kg) în zona gurilor de vărsare a Dunării (SU01, SG01 și SG03) și în zona Portița (PO04). Valori minime ale concentrațiilor de *Ni* și *Zn* (19,3 mg/kg și 22,7 mg/kg) s-au determinat la stația MA04, iar niveluri mai scăzute ale concentrației de *Cu* (6,9–7,5 mg/kg) s-au detectat la stațiile EF02, MA05 și MA06.

Cele mai mari niveluri ale concentrației de *As* (15,7 mg/kg și 17,2 mg/kg) au fost determinate la stațiile SG01 și SG03, în timp ce valori maxime ale concentrației de *Pb* și *Hg* (42,1 mg/kg și 0,23 mg/kg) s-au înregistrat la stația PO04; valorile minime ale concentrației de *As* și *Pb* (3,42 mg/kg și 11,6 mg/kg) au fost la stația MA04, iar cel mai scăzut nivel al concentrației de *Hg* (0,02 mg/kg) s-a înregistrat la stația EF02.

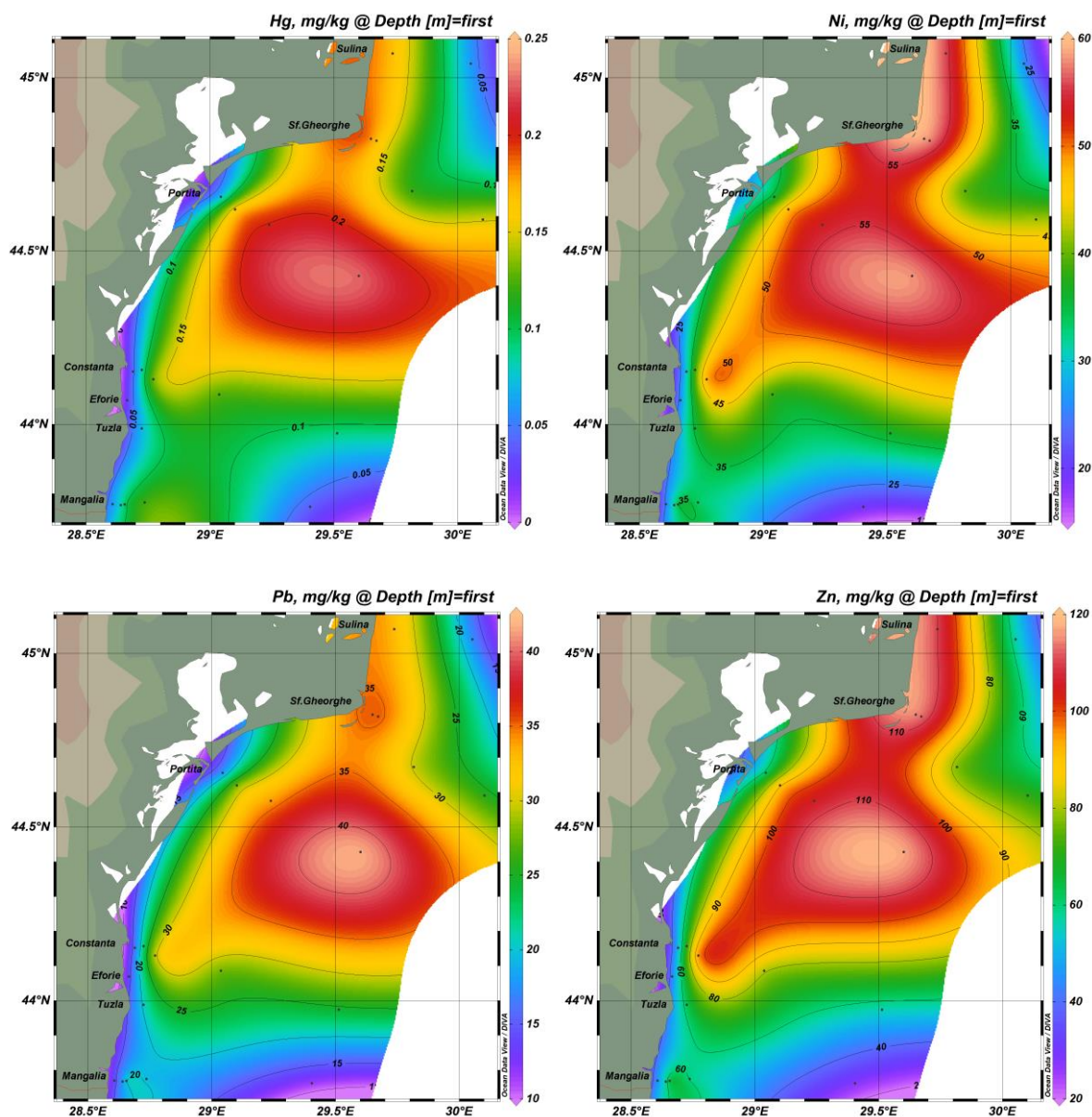


Figura 3.10. Distribuția spațială a Al, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn în sedimentele de suprafață ale litoralului românesc.

Valorile proprii corespunzătoare primilor 2 componente principali (PC), *i.e.*, PC1 și PC2, au fost > 1 . Primii 2 PC, care au explicat 84,5% (61,96% + 22,56%) din variația totală, s-au utilizat în continuare în analiza multivariată. Coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axele PC1 și PC2 sunt specificate în tabelul 3.12.

Matricea de corelație indică următoarele aspecte relevante:

- corelații pozitive puternice/foarte puternice între *As*, *Cu*, *Hg*, *Ni*, *Pb*, *Zn* și *Clay*, corelații negative foarte puternice între *Clay* și *Sand* ($r = -0,84$) și *Silt* și *Sand* ($r = -$

0,85), precum și corelații negative puternice între *Sand* și fiecare concentrație de As, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn;

- corelație pozitivă foarte puternică între *Al* și *Cr* ($r = 0,95$), precum și corelații negative puternice între adâncimea apei și *Al* ($r = -0,67$) și adâncimea apei și *Cr* ($r = -0,70$).

Tabel 3.12. Coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axele PC1 și PC2.

No.	Variabila		PC1	PC2
	Nume	Simbol		
1	Adâncimea apei	<i>Depth</i>	-0,01	0,95
2	Concentrația de TOC	<i>TOC</i>	-0,46	0,55
3	Concentrația de Al	<i>Al</i>	-0,62	-0,74
4	Concentrația de As	<i>As</i>	-0,90	-0,12
5	Concentrația de Cr	<i>Cr</i>	-0,57	-0,75
6	Concentrația de Ni	<i>Ni</i>	-0,98	-0,14
7	Concentrația de Cu	<i>Cu</i>	-0,96	0,11
8	Concentrația de Zn	<i>Zn</i>	-0,98	-0,15
9	Concentrația de Pb	<i>Pb</i>	-0,98	0,04
10	Concentrația de Hg	<i>Hg</i>	-0,93	0,03
11	Conținutul de nisip	<i>Sand</i>	0,83	-0,43
12	Conținutul de silt	<i>Silt</i>	-0,59	0,50
13	Conținutul de argilă	<i>Clay</i>	-0,81	0,22

Nivelurile semnificative ale coordonatelor pe axele PC1 și PC2 sunt evidențiate cu caractere aldine.

Figura 3.11. Proiecția variabilelor pe axele PC1 și PC2.

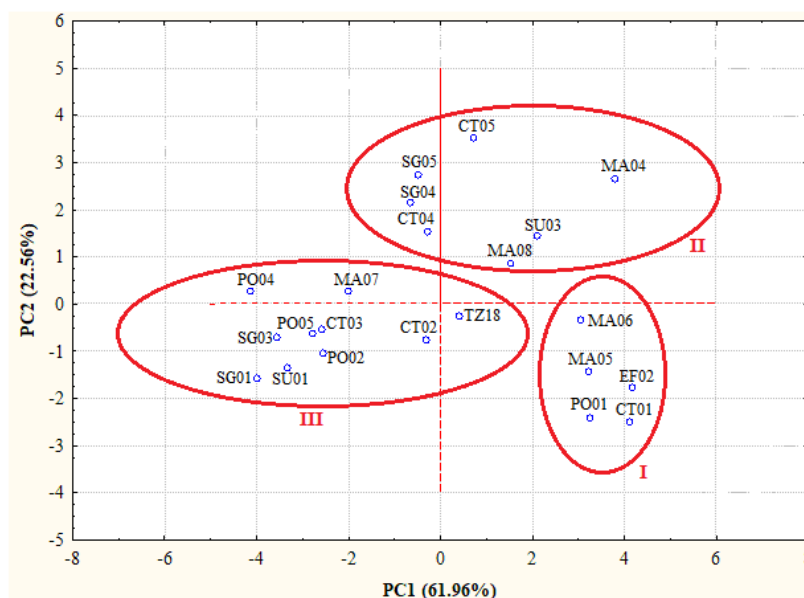


Figura 3.12. Proiecția probelor pe axele PC1 și PC2.

3.2.3.3. Indici de poluare

Valori mai mari decât 3 ale EF au fost determinate doar pentru Pb (o valoare maximă de 4,36) și Hg (o valoare maximă de 4,39). Valori crescute ale acestui indice pentru elementele Pb și Hg, care s-au înregistrat la stațiile SG04 (3,66 și 3,61), SG05 (3,03 și 4,39), CT04 (2,97 și 3,34) și CT05 (4,36 și 4,00), sunt cel mai probabil un efect al descărcărilor Dunării.

Valori mai scăzute ale factorilor EF_{Pb} (1,13–1,30) și EF_{Hg} (0,43–0,79) au fost determinate pentru sedimentele prelevate de la stațiile de mică adâncime PO01, CT01, EF02 și MA06, caracterizate de un conținut mai scăzut de argilă (4,50–11,43%) și un conținut mai mare de nisip (36,75–66,02%). De asemenea, cele mai mici valori ale factorului EF pentru Pb (1,13) și Hg (0,43) au fost înregistrate la stația EF02, de la care au fost colectate probe cu cel mai scăzut conținut de argilă (4,50%) și cel mai mare conținut de nisip (66,02%).

Asemenea factorilor EF_{Pb} și EF_{Hg} , cele mai mici valori ale factorilor EF_{As} (0,56), EF_{Cu} (0,27), EF_{Ni} (0,62) și EF_{Zn} (0,73) au fost identificate la stația EF02. De asemenea, niveluri mai scăzute ale factorului EF , *i.e.*, $EF_{As} = 0,56–0,64$, $EF_{Cu} = 0,27–0,48$, $EF_{Ni} = 0,61–0,74$ și $EF_{Zn} = 0,73–0,86$, au fost determinate pentru sedimentele prelevate de la stațiile PO01, CT01, EF02, MA05 și MA06, caracterizate de conținut scăzut de argilă și conținut crescut de nisip.

Toate valorile EF_{Cr} (1,10–1,86) s-au încadrat în intervalul 1–3 (îmbogățire minoră), valori mai mari fiind determinate la stațiile de mică adâncime din zona Mangalia, *i.e.*, MA05 (1,61), MA06 (1,86) și MA08 (1,72), precum și la unele stații din zona de influență a Dunării *i.e.*, SU03 (1,63) și SG04 (1,64).

68% din valorile factorilor EF_{Ni} (0,61–1,92) și EF_{Cu} (0,27–2,64) sunt cuprinse între 1 și 3, valori mai mari fiind la stațiile SG04 (1,41 și 1,79), SG05 (1,46 și 1,83) și CT05 (1,92 și 2,64). 73% din valorile factorilor EF_{As} (0,56–2,20) și EF_{Zn} (0,73–2,09) sunt cuprinse între 1 și 3, nivelurile maxime fiind înregistrate în zona de influență a Dunării, la stațiile CT05 pentru Zn și SG04 pentru As.

Distribuția spațială a factorului de contaminare ($CF = 0,15–2,88$), evidențiază o contaminare scăzută ($CF < 1$) și moderată ($1 \leq CF < 3$) a sedimentelor prelevate de la toate cele 22 de stații.

Valorile CF pentru Pb și Hg ($CF_{Pb} = 0,58–2,10$) și $CF_{Hg} = 0,25–2,88$) indică o contaminare moderată cu ambele elemente la 13 stații (SU01, SG01, SG03–05, PO02, PO04, PO05, CT02–05 și MA07) și, de asemenea, o contaminare moderată cu Pb la stația TZ18 și o contaminare moderată cu Hg la stația MA08. Valorile relativ mari ale factorilor la stațiile

CT02, CT03, TZ18, MA07 și MA08 se pot atribui presiunilor antropice din zona de coastă rezultate în urma activităților portuare, turismului sau descărcărilor apelor uzate.

Valorile CF_{Ni} (0,28–0,87) indică o contaminare scăzută. Valorile $CF_{Cr} = 0,29–1,12$ și $CF_{Zn} = 0,29–1,25$ au fost mai mari decât 1 în zona gurilor Dunării (SU01, SG01 și SG03), în zona Portița (PO2, PO4 și PO5) și în zona Constanța (CT03). Valorile $CF_{Cu} = 0,15–1,17$ și $CF_{As} = 0,26–1,32$ au fost mai mari decât 1 în zona gurilor de vărsare a Dunării (SU01, SG01 și SG03), precum și la limita estică a zonei Portița (PO04) pentru Cu și la stația MA07 pentru As.

Cele mai scăzute valori ale factorilor de contaminare pentru As, Cr, Ni, Pb și Zn au fost identificate la stația MA04 ($CF_{As} = 0,26$, $CF_{Cr} = 0,29$, $CF_{Ni} = 0,28$, $CF_{Pb} = 0,58$ și $CF_{Zn} = 0,29$), la care influența Dunării nu este atât de pronunțată. Valorile CF pentru Cu și Hg au fost minime la stațiile caracterizate de conținut ridicat de nisip ($CF_{Cu} = 0,15$ la stațiile EF02 și MA06, iar $CF_{Hg} = 0,25$ la stația EF02).

Valorile indicelui de geo-acumulare (I_{geo}) pentru As, Cr, Ni, Cu și Zn obținute în prezentul studiu sunt sub 0, indicând sedimente necontaminate.

3.2.4. Concluzii

Acest studiu furnizează informații cu privire la nivelurile de concentrație ale unor elemente (Al, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn) în sedimentele de suprafață colectate în august–septembrie 2018 de la 22 de stații de prelevare situate în zona românească a Mării Negre, la adâncimi ale apei în intervalul 13,5–67 m. Valorile medii ale concentrațiilor elementelor investigate au fost următoarele: $Al_m = 4,6\%$, $As_m = 8,9$ mg/kg, $Cr_m = 74,8$ mg/kg, $Cu_m = 28,3$ mg/kg, $Hg_m = 0,11$ mg/kg, $Ni_m = 39,7$ mg/kg, $Pb_m = 24,4$ mg/kg și $Zn_m = 74,1$ mg/kg. Aceste valori medii nu au fost semnificativ diferite ($p > 0,05$) de cele raportate pentru sedimentele de suprafață (0–2 cm adâncime) colectate în 2019 de la 32 de stații situate în aceeași zonă, dar la adâncimi mai mari ale apei (12,7–149 m).

CAPITOLUL IV

Contaminarea cu metale grele/oligoelemente a moluștelor bivalve *Mytilus galloprovincialis* din zona românească a Mării Negre

4.1. Nivelurile concentrațiilor de metale grele în țesutul moale al moluștelor *M. galloprovincialis* din Marea Neagră, zona Sfântu Gheorghe

4.1.1. Obiective

Obiectivele studiului au fost determinarea concentrațiilor de Cd, Co și Hg din țesutul moale al moluștelor bivalve (midiilor) *M. galloprovincialis* colectate de la 5 stații de prelevare din NV Mării Negre, din zona Sf. Gheorghe, o zonă intens poluată ca urmare a influenței Dunării, și stabilirea efectului adâncimii apei și conținutului de TOC din sedimentele de suprafață colectate de la stațiile de prelevare asupra concentrațiilor metalelor grele din moluște. Rezultatele obținute în acest studiu au fost publicate în *U.P.B. Sci. Bull.* (Bucșe et al., 2021).

4.1.2. Zona de studiu

Nouăsprezece probe de moluște bivalve *M. galloprovincialis* au fost recoltate de la 5 stații de prelevare, situate la adâncimi ale apei între 43,2–54,2 m, la cca. 30 km depărtare de gura de vărsare a brațului Sfântu Gheorghe, în timpul unei expediții de cercetare la bordul navei *RV Mare Nigrum* (fig. 2.2).

4.1.3. Rezultate și discuții

Concentrațiile de metale grele din țesutul moale al moluștelor, conținutul de TOC în sedimentele de suprafață și adâncimea apei din fiecare stație (S1–S5) sunt redată grafic în fig. 4.2.

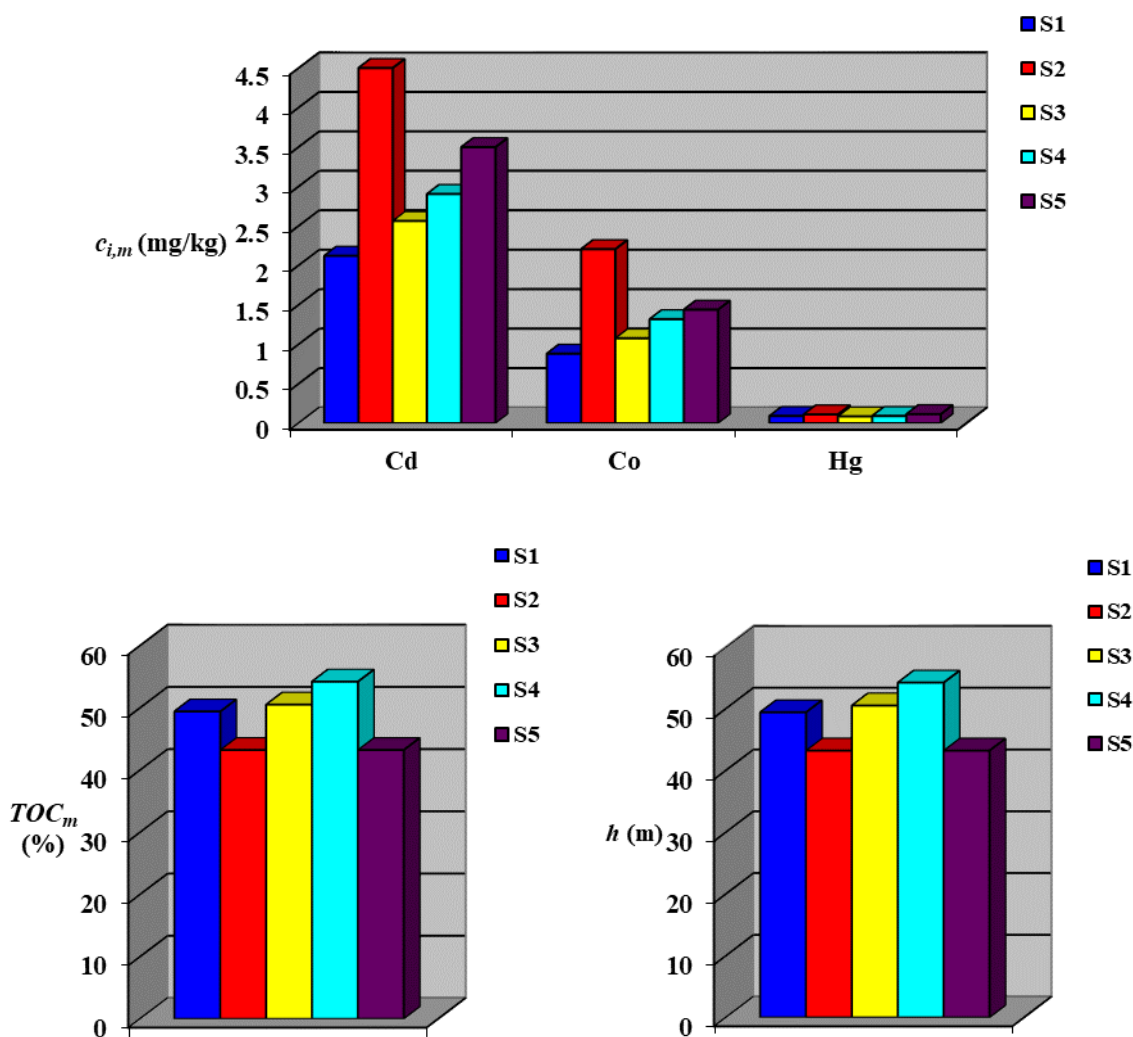


Figura 4.2. Valorile medii ale concentrației metalelor grele din țesutul moale al moluștelor *M. galloprovincialis* ($c_{i,m}$, $i = \text{Cd, Co, Hg}$) și conținutului de TOC (TOC_m) în sedimente și valorile adâncimii apei (h) în stațiile studiate.

Cele mai mari valori ale concentrațiilor de Cd (4,70 mg/kg și 5,37 mg/kg) și Co (1,91 mg/kg și 3,00 mg/kg) au fost detectate în midiile colectate de la stațiile de mica adâncime, *i.e.*, S5 și S2 (43,2 m), aflate sub influența Dunării, iar cele mai scăzute valori (1,69 mg/kg și 1,91 mg/kg pentru concentrația de Cd, respectiv 0,72 mg/kg și 0,75 mg/kg pentru concentrația de Co) au fost identificate în midiile colectate de la stațiile S3 (49,4 m) și S1 (50,5 m). Din datele prezentate în fig. 4.2 se observă că valorile medii ale concentrației de Cd (2,12–4,55 mg/kg) sunt de 2,1–2,4 ori mai mari decât cele ale concentrației de Co (0,88–2,21 mg/kg). Toate valorile concentrației de Cd (1,69–5,37 mg/kg) au depășit nivelul maxim stabilit de Regulamentul Comisiei Europene (CE) nr. 1881/2006, *i.e.*, 1 mg/kg.

Valorile medii ale concentrației de Hg în midiile colectate de la cele 5 stații de prelevare (0,09–0,11 mg/kg) nu sunt semnificativ diferite între ele ($p > 0,5$) și sunt de 10–20 de ori mai mici decât cele ale concentrației de Co și de 24–41 de ori mai mici decât cele ale concentrației de Cd.

Valori mai mari ale concentrațiilor de metale în țesutul moale al midiilor pot fi determinate de eutrofizarea intensă și de înflorirea fitoplanctonului, care apar de obicei ca urmare a debitelor mari ale Dunării (Bondar și Panin, 2001). Aceste fenomene pot crește vitezele metabolice ale midiilor și, în special, capacitatea de filtrare a acestora. Valorile proprii și valorile varianței componentelor principali (PC), care sunt specificate în tabelul 4.2, evidențiază doi PC cu valori proprii mai mari decât 1. Doar acești doi PC, care explică 80,60% (57,99% + 22,61%) din varianța totală, vor fi utilizați în continuare în analiza multivariată.

Tabel 4.2. Valori proprii și valorile varianței componentelor principali (PC)

Component principal	Valori proprii		Varianța (%)	
	PC	Cumulativ	PC	Cumulativ
PC1	2,90	2,90	58,99	57,99
PC2	1,13	4,03	22,61	80,60
PC3	0,63	4,66	12,53	93,13
PC4	0,19	4,85	3,84	96,96
PC5	0,15	5,00	3,04	100,00

Coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axele PC1 și PC 2, care sunt specificate în tabelul 4.3, indică faptul că PC1 este dominat de concentrațiile de metale grele din probele de moluște și adâncimea apei, iar PC2 este dominat de conținutul de TOC din probele de sedimente.

Tabel 4.3. Coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axele PC1 și PC2

No.	Variabila independentă	PC1	PC2
1	<i>Cd</i>	0,81	-0,48
2	<i>Co</i>	0,77	-0,56
3	<i>Hg</i>	0,73	0,18
4	<i>TOC</i>	-0,59	-0,66
5	<i>h</i>	-0,87	-0,34

Nivelurile semnificative ale coordonatelor pe axele PC1 și PC2 sunt evidențiate cu caractere aldine.

Coordonatele proiecțiilor variabilelor și probelor pe axele PC1 și PC2 (fig. 4.3) și coeficienții de corelație (r) evidențiază următoarele:

- o discriminare pe axa PC1 între probele de moluște colectate de la stațiile de adâncime mai mică S2 și S5 (43,2 m), caracterizate prin valori mai mari ale concentrațiilor de Cd ($4,55 \pm 0,70$ mg/kg și $3,50 \pm 1,06$ mg/kg), Co ($2,21 \pm 0,64$ mg/kg și $1,44 \pm 0,30$ mg/kg) și Hg ($0,11 \pm 0,01$ mg/kg) și evidențiate cu galben în fig. 4.3, și probele de moluște colectate de la stațiile de adâncime mai mare S1 (49,4 m) și S4 (54,2 m), caracterizate prin valori mai mici ale concentrațiilor de Cd ($2,12 \pm 0,19$ mg/kg și $2,90 \pm 0,45$ mg/kg), Co ($0,88 \pm 0,13$ mg/kg și $1,32 \pm 0,20$ mg/kg) și Hg ($0,09 \pm 0,01$ mg/kg și $0,09 \pm 0,02$ mg/kg) și evidențiate cu verde în fig. 4.3;
- o discriminare pe axa PC2 între probele colectate de la stația S3, la care s-a înregistrat nivelul cel mai scăzut de TOC în probele de sedimente de suprafață (0,74%), și cele colectate de la stația S4, la care s-a înregistrat nivelul cel mai mare de TOC (2,14%); probele colectate de la stațiile S3 și S4 sunt evidențiate cu caractere albine în fig. 4.3;
- o corelație liniară pozitivă foarte puternică între Cd și Co ($r = 0,84$);
- o corelație liniară pozitivă puternică între TOC și h ($r = 0,67$);
- o corelație liniară negativă puternică între Hg și h ($r = -0,65$) și corelații liniare negative moderate între Cd și h ($r = -0,53$) și Co și h ($r = -0,47$).

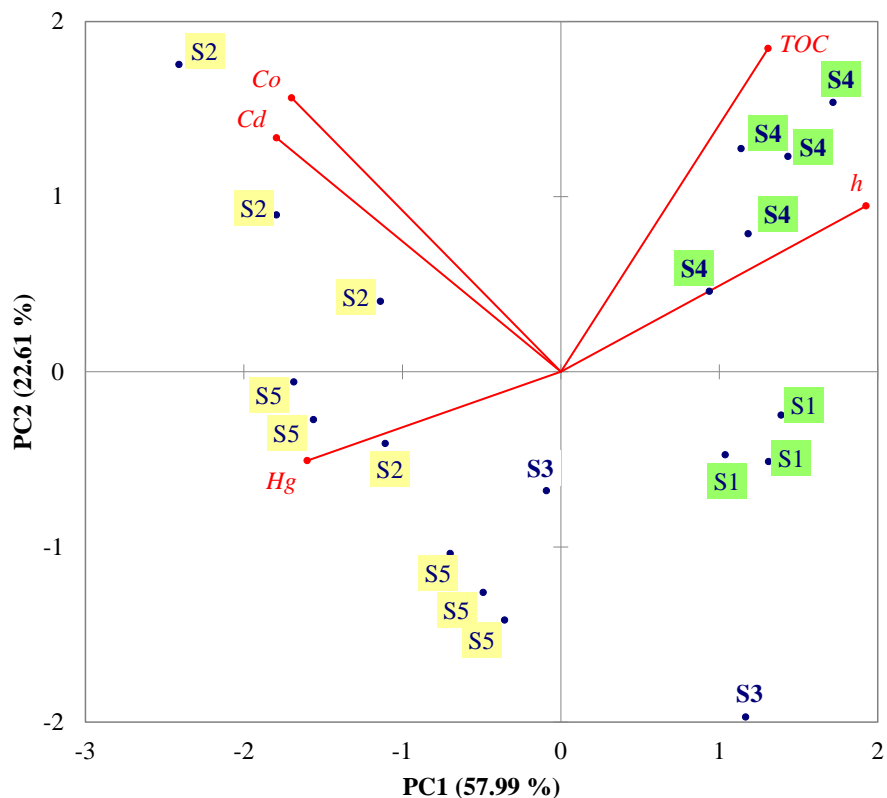


Figura 4.3. Coordonatele proiecțiilor variabilelor (*Cd*, *Co*, *Hg*, *TOC* și *h*) și celor 19 probe (colectate de la stațiile S1–S5) pe axele PC1 și PC2.

4.1.4. Concluzii

Acest studiu furnizează informații despre nivelurile concentrațiilor unor metale grele, *i.e.*, Cd, Co și Hg, în țesutul moale al moluștelelor bivalve *M. galloprovincialis* din NV Mării Negre, din zona Sf. Gheorghe, o zonă intens poluată ca urmare a deversărilor fluviale. Metalele grele investigate au fost detectate în toate probele colectate de la 5 stații de prelevare, situate la adâncimi ale apei în intervalul 43,2–54,2 m.

4.2. Nivelurile concentrațiilor de metale grele/oligoelemente din țesutul moale al moluștelor *M. galloprovincialis* din Marea Neagră, zona Portului Agigea

4.2.1. Obiective

Obiectivul principal al studiului a fost determinarea concentrațiilor de As, Br, Cu, Hg, Se și Zn din țesutul moale al moluștelor bivalve *M. galloprovincialis* colectate de la 2 stații de prelevare localizate în apropiere de Portul Agigea, un punct industrial important din zona românească a Mării Negre. Rezultatele obținute în acest studiu au fost publicate în revista *Frontiers in Marine Science* (Bucșe și colab., 2022).

4.2.2. Zona de studiu

Probele de midii au fost prelevate de din două puncte (*i.e.*, stațiile A și B), situate în fața ecluzei Canalului Dunăre–Marea Neagră, de-a lungul celor două diguri artificiale din danele exterioare ale Portului Agigea (fig. 2.2). Stațiile A și B sunt la 2,7 km și, respectiv, 2,3 km distanță de ieșirea din Canalul Dunăre–Marea Neagră. Adâncimea medie a apei în zona de studiu a fost de aproximativ 8 m.

4.2.3. Clasificare midii, analiză și parametri

În funcție de lungime (L), midiiile au fost clasificate în următoarele grupe (clase): A ($L = 3\text{--}5,9$ cm), B ($L = 6\text{--}8,9$ cm) și C ($L = 9\text{--}12$ cm). S-a calculat indicele de masă (MY) s-a cu ecuația (4.1), în care m_{wf} reprezintă masa de țesut moale și m_w este masa midiei întregi (țesut moale și cochilie).

$$MY = 100 \frac{m_{wf}}{m_w} \quad (4.1)$$

4.2.4. Rezultate

4.2.4.1. Caracteristici fizico-chimice ale apei mării

Temperatura apei ($t = 4\text{--}24$ °C) a prezentat o variație sezonieră normală, cu valori scăzute în februarie ($4\text{--}6$ °C) și valori ridicate în iunie ($20\text{--}24$ °C).

Salinitatea ($S = 10,4\text{--}19$ PSU) a prezentat diferențe semnificative, cu fluctuații cauzate în principal de debitele mai mari ale Dunării.

Valorile pH -ului ($8,20\text{--}8,40$) au fost mai mici în iunie ($8,20\text{--}8,26$) și mai mari în februarie ($\approx 8,38$) și aprilie ($8,30\text{--}8,38$).

Concentrațiile de clorofilă a ($c_c = 0,1\text{--}6$ mg/m³) au fost mai mici în iunie ($0,1\text{--}0,6$ mg/m³) și mai mari în februarie, începutul lunii martie și mijlocul lunii aprilie ($2,5\text{--}6$ mg/m³), ca efect al înfloririi fitoplanctonului din Marea Neagră (Vasilii și colab., 2012).

Concentrațiile de O₂ dizolvat ($c_{DO} = 289\text{--}357$ mmol/m³) au variat semnificativ. Valori mai mari ($330\text{--}357$ mmol/m³) au fost înregistrate în perioadele cu temperatură mai scăzută a apei de mare și solubilitate mai mare a O₂, *i.e.*, februarie și începutul lunii martie, precum și la mijlocul lunii aprilie, cauzate de înflorirea fitoplanctonului.

4.2.4.2. Masa de țesut moale și indicele de masă (MY) al moluștelor analizate

Variațiile masei de țesut moale umed ($m_{wf} = 5,1\text{--}23,4$ g) și a indicelui de masă ($MY = 34,1\text{--}69,5\%$) în perioada studiată (februarie–iunie 2019), evidențiază următoarele aspecte:

- pentru indivizii din clasa A, m_{wf} ($5,1\text{--}9,1$ g) a scăzut ușor din februarie până în mai și valoarea m_{wf} în iunie a fost de 1,8 ori mai mare decât cea din mai;
- MY ($34,6\text{--}69,5\%$) a crescut ușor din februarie până în aprilie, valorile MY în aprilie și mai au fost aproape egale ($\approx 41\%$), iar valoarea MY în iunie a fost de 1,7 ori mai mare decât cea determinată în luna mai;
- pentru indivizii din clasa B, m_{wf} ($8,6\text{--}14,8$ g) a prezentat o creștere în martie (1,4 ori), o scădere mai mare în aprilie (1,7 ori), o creștere în mai (1,4 ori), și o scădere mai mică în iunie (1,2 ori); MY ($34,1\text{--}40,2\%$) a crescut ușor până în aprilie, valorile MY în aprilie și mai au fost aproape egale ($\approx 37\%$), iar valoarea MY în iunie a fost de 1,1 ori mai mică decât cea din mai;
- pentru indivizii din clasa C, m_{wf} ($15,8\text{--}23,4$ g) a crescut din februarie până în aprilie; MY ($35,1\text{--}41,7\%$) a crescut până în aprilie, creșterea fiind semnificativă în martie.

4.2.4.3. Conținutul de metale grele/oligoelemente din țesutul moale al midiilor

Conform rezultatelor obținute, ordinea de acumulare a elementelor în țesutul moale al midiilor a fost: Zn>Br>As>Cu>Se>Hg.

4.2.4.4. Rezultatele analizei statistice

PCA a evidențiat 3 valori proprii > 1 , *i.e.*, acelea corespunzând componentilor principali (PC) PC1 (5,06), PC2 (2,86) și PC3 (1,77). Primii trei PC explică 80,7% (42,2% +

23,8% + 14,7%) din varianța totală. Doar PC1 și PC2, care explică 66% (42,2% + 23,8%) din varianța totală, s-au utilizat în continuare în PCA.

Tabel 4.7. Coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axele PC1 și PC2.

<i>j</i>	Variabila		Coordonate	
	Nume	Simbol	$l_{j,PC1}$	$l_{j,PC2}$
1	Concentrație de Zn	c_{Zn}	0,149	0,708
2	Concentrație de Br	c_{Br}	0,476	0,523
3	Concentrație de As	c_{As}	0,481	0,309
4	Concentrație de Cu	c_{Cu}	-0,139	0,940
5	Concentrație de Se	c_{Se}	-0,354	0,810
6	Concentrație de Hg	c_{Hg}	0,212	-0,267
7	Temperatură	t	-0,934	0,109
8	Salinitate	S	0,582	-0,533
9	pH	pH	0,981	-0,004
10	Concentrație de clorofilă <i>a</i>	c_c	0,943	0,253
11	Concentrație de oxigen dizolvat	c_{DO}	0,935	0,110
12	Indice de masă	MY	-0,675	-0,068

4.2.5. Discuții

4.2.5.1. Parametrii fizico-chimici ai apei mării

Coeficienții de corelație (r) între valorile medii lunare ale temperaturii apei (t), salinității (S), pH -ului, concentrației clorofilei a (c_c) și concentrației de O_2 dizolvat (c_{DO}), indică următoarele aspecte:

- corelație negativă puternică între t și S ($r = -0,73$);
- corelație negativă foarte puternică între t și pH ($r = -0,96$); creșterea pH -ului apei cu scăderea temperaturii a fost raportată în literatura de specialitate (Dickson, 1993);
- corelație pozitivă foarte puternică între c_c și pH ($r = 0,93$); în procesul de fotosinteză, CO_2 din apă este preluat de alge, procesul de descompunere a HCO_3^- în CO_2 și HO^- este favorizat, rezultând o creștere a pH -ului apei (Zang și colab., 2011); de asemenea, c_c și t sunt corelate negativ foarte puternic ($r = -0,84$);
- corelații pozitive foarte puternice între c_c și c_{DO} ($r = 0,95$), c_{DO} și pH ($r = 0,92$), așa cum este raportat în literatură (Zang și colab., 2011), precum și corelații negative puternice între c_{DO} și t ($r = -0,78$).

4.2.5.2. Fazele gametogenezei midiilor

Următoarele faze ale gametogenezei midiilor *M. galloprovincialis* au fost raportate (Suarez și colab., 2005):

- 0 – repaos sexual și acumularea unor substanțe de rezervă (glicogen, lipide, proteine) în celulele adipogranulare (ADG) și celulele de țesut conjunctiv vezicular (VCT);
- I – începutul gametogenezei (multiplicarea goniei, dezvoltarea foliculilor);
- II – dezvoltarea gameților (ovule imature și spermatozoizi, foliculi mai aparenti);
- IIIa – maturarea gameților (foliculi gonadali plini de gameți maturi);
- IIIb – depunerea icrelor (eliberarea gameților);
- IIIc – refacerea gameților;
- IIId – procesul de curățare a foliculilor (degradarea gameților).

4.2.5.3. Conținutul de metale grele/oligoelemente în țesutul moale al midiilor

Concentrațiile de Zn și Cu din februarie (171–226,5 mg/kg, respectiv 11,89–14,94 mg/kg) și iunie (199–203 mg/kg, respectiv 12,85–15,46 mg/kg) au fost printre cele mai mari dintre toate lunile, iar cele mai mari concentrații au avut speciemenle din clasele A și B (fig. 4.7). Datele specificate în tabelul 4.6 indică o corelație pozitivă ($r = 0,56$) între c_{Zn} and c_{Cu} , ceea ce sugerează posibilitatea unor surse similare de contaminare (e.g., activități portuare, evacuări de ape uzate) (Roméo și colab., 2005).

Cele mai ridicate niveluri ale concentrației de Se au fost înregistrate în februarie ($\approx 3,7$ mg/kg) și iunie (3,2 mg/kg respectiv 5,9 mg/kg) pentru speciemenle din clasele A și B (fig. 4.7). Fowler și Benayoun (1976) au constatat că absorbția Se poate fi redusă în prezența Hg. S-a observat o corelație negativă ($r = -0,45$) între concentrațiile de Se și Hg, care este neesențiativă la un nivel de semnificație $\alpha = 0,05$.

As, Br și Hg sunt considerate elemente neesențiale pentru metabolismul midiilor, iar Br și Hg sunt dăunătoare chiar și la concentrații foarte scăzute.

Br prezent în mediu are de obicei origini industriale, principalele surse antropice fiind compuși bromurați de ignifugare (BFR). Conform datelor prezentate în fig. 4.7, niveluri mai mari ale concentrației de Br au fost determinate în februarie (220–309 mg/kg) și iunie (152–156 mg/kg), iar niveluri mai scăzute au fost măsurate în aprilie (124–129 mg/kg). Corelația pozitivă dintre c_{Br} și c_c ($r = 0,65$) (tabelul 4.6) indică faptul că fitoplanctonul a fost o sursă importantă de hrană pentru midii.

Concentrația de Hg a prezentat un maxim în aprilie (0,07 mg/kg) pentru midiile din clasele A și B. Graficele din fig. 4.7 indică faptul că midiile din clasele A și B prezintă concentrații mai ridicate de As în februarie și martie decât cele din clasa C. De asemenea, midiile mai mari din clasa C au înregistrat cea mai mare concentrație de As (19,26 mg/kg) în luna aprilie, corespunzătoare celor mai înalte niveluri ale parametrilor m_{wf} și MY . Corelații

pozitive între c_{As} și c_c ($r = 0,49$), chiar dacă este nesemnificativ statistic la $\alpha = 0,05$ și între c_{As} și c_{DO} ($r = 0,59$) (tabelul 4.6) sugerează că înflorirea fitoplanctonului a contribuit la absorbția As de către midii.

4.2.5.3.1. PCA

În funcție de valorile semnificative ale coordonatelor lor (evidențiate cu caractere albine în tabelul 4.7), cele mai importante variabile sunt:

- pH ($l_{8,PC1} = 0,981$), c_c ($l_{9,PC1} = 0,943$), c_{DO} ($l_{10,PC1} = 0,935$), t ($l_{7,PC1} = -0,934$), MY ($l_{12,PC1} = -0,675$), S ($l_{11,PC1} = 0,582$), c_{As} ($l_{3,PC1} = 0,481$) și c_{Br} ($l_{2,PC1} = 0,476$) pentru PC1;
- c_{Cu} ($l_{4,PC2} = 0,940$), c_{Se} ($l_{5,PC2} = 0,810$), c_{Zn} ($l_{1,PC2} = 0,708$), S ($l_{11,PC2} = -0,533$), și c_{Br} ($l_{2,PC2} = 0,523$) pentru PC2.

Coordonatele proiecțiilor probelor pe axele PC1 și PC2 (tabelul 4.8 și fig. 4.8) indică o discriminare între grupele de midii (MS) colectate în februarie și iunie pe direcția PC1.

PC1 este pozitiv asociat cu c_{As} , c_{Br} , c_c , c_{DO} , pH și S și negativ asociat cu t și MY indicând faptul că fitoplanctonul a fost o sursă importantă de contaminare cu As și Br pentru midiile mai mici colectate în februarie (grupul MS1) comparativ cu cele mai mari colectate în iunie (grupa MS5).

PC2 este asociat pozitiv cu concentrațiile de Cu, Se, Zn și Br și asociat negativ cu S, sugerând că Cu, Se, Zn și Br provin din surse antropogenice similare iar concentrațiile lor mai mari raportate în februarie și iunie au fost determinate de debitele mai mari de apă dulce a Dunării în aceste două luni.

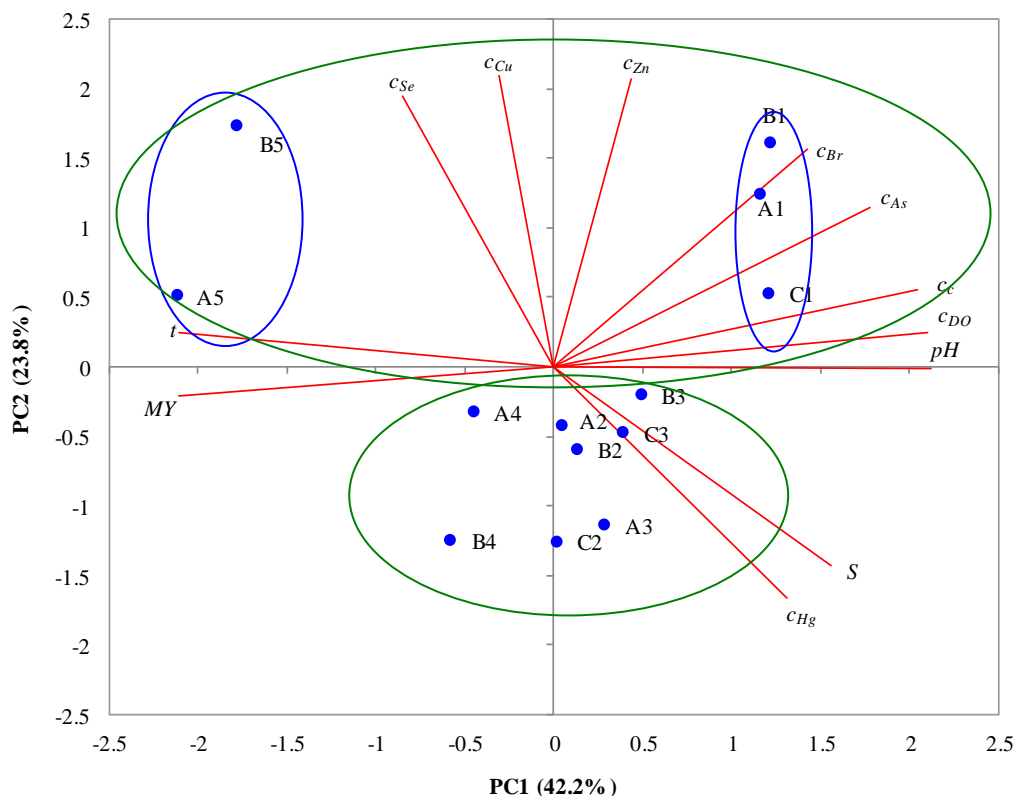


Figura 4.8. Coordonatele proiecțiilor variabilelor și probelor pe axele PC1 și PC2.

4.2.5.3.2. *Comparație cu alte studii și nivelurile maxime permise ale concentrațiilor elementelor analizate*

Valorile c_{Cu} determinate în acest studiu au fost de până la 1,5 ori mai mari iar cele ale c_{Hg} de 1,5 ori mai mici decât valorile raportate de Roméo și colab. (2005) în aceeași zonă, în perioada 2001–2002. De asemenea, nivelurile c_{As} , c_{Cu} și c_{Zn} raportate în acest studiu au fost similare cu cele determinate pentru midiile prelevate din Turcia (Marea Neagră, Marea Marmara și Marea Egee) (Belivermis și colab., 2016), Muntenegru (Marea Adriatică) (Stanković și colab., 2011), Croația (Golful Mali Ston, Marea Adriatică) (Kljaković-Gašpić și colab., 2007), Slovenia (Golful Trieste, Marea Adriatică) (Kristan și colab., 2014), Spania (Oceanul Atlantic și Marea Mediterană) (Deudero și colab., 2009) și Maroc (Oceanul Atlantic) (Maanan, 2007).

4.2.6. **Concluzii**

Studiul actual oferă noi informații despre concentrația elementelor As, Br, Cu, Hg, Se și Zn în țesutul moale al midiilor *M. galloprovincialis* colectate de pe un substrat stâncos artificial din zona Portului Agigea. Ordinea de acumulare a fost următoarea: $Zn > Br > As > Cu > Se > Hg$. Concentrații crescute ale elementelor s-au determinat în general pentru midiile din clasele A și B în comparație cu midiile mai mari din clasa C.

CAPITOLUL V

CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE

Evaluarea contaminării cu metale grele/oligoelemente a ecosistemelor marine și costiere a devenit o preocupare serioasă ca urmare a riscurilor și efectelor acestora asupra întregului lanț trofic acvatic. Sedimentele de suprafață și specia de moluște bivalve *M. galloprovincialis* sunt indicatori relevanți ai calității mediului marin.

Valorile medii ale concentrațiilor unor elemente (Al, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb și Zn) în sedimentele de suprafață (0–2 cm adâncime) colectate în august–septembrie 2019 de la 32 de stații de prelevare situate în zona românească a Mării Negre, la adâncimi ale apei în intervalul 12,7–149 m, *i.e.*, $Al_m = 3,9\%$, $As_m = 11,2$ mg/kg, $Cr_m = 64,8$ mg/kg, $Cu_m = 32,7$ mg/kg, $Hg_m = 0,10$ mg/kg, $Ni_m = 45,3$ mg/kg, $Pb_m = 24,6$ mg/kg și $Zn_m = 68,0$ mg/kg, au fost similare ($p > 0,05$) cu cele raportate pentru sedimentele de suprafață colectate în august 2018 de la 22 de stații situate în aceeași zonă, dar la adâncimi mai mici ale apei (13,5–67 m), *i.e.*, $Al_m = 4,6\%$, $As_m = 8,9$ mg/kg, $Cr_m = 74,8$ mg/kg, $Cu_m = 28,3$ mg/kg, $Hg_m = 0,11$ mg/kg, $Ni_m = 39,7$ mg/kg, $Pb_m = 24,4$ mg/kg și $Zn_m = 74,1$ mg/kg.

Rezultatele PCA și analizei de corelație au evidențiat faptul că As, Cu, Ni, Hg, Pb și Zn au fost asociate cu purtători mai fini, *i.e.*, argilă, silt și materie organică, sugerând că aceste elemente provin în principal din deversările Dunării contaminate cu diferiți efluenți (municipali, agricoli, industriali), dar și din surse antropice locale. De asemenea, rezultatele analizei statistice au indicat faptul că Al și Cr provin din eroziunea rocilor/solului. Pe de o parte, valorile concentrațiilor de As, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, TOC, silt și argilă au fost mai mari în sedimentele colectate din stațiile situate în general la adâncimi mai mari ale apei, sugerând că elementele asociate cu purtători mai fini au fost transportate în larg de curenți și valuri.

Valorile indicilor EF , CF și I_{geo} au evidențiat o poluare mai mare a sedimentelor cu Pb și Hg în zona de influență a Dunării, în zonele platformelor de extracție a petrolului și gazelor naturale din larg (marginea estică a zonei Portița) și parțial în zonele Constanța și Mangalia, indicând influența activităților portuare, industriale și de construcții, deversărilor de ape uzate și turismului.

Valorile concentrațiilor unor metale grele (Cd, Co și Hg) în țesutul moale al moluștelor bivalve *M. galloprovincialis* (raportate la masa uscată a midiei fără cochilie), colectate de la 5 stații de prelevare (S1–S5) din zona Sf. Gheorghe, o zonă intens poluată ca

urmare a deversărilor fluviale, au variat între următoarele limite: $c_{Cd} = 1,69\text{--}5,37$ mg/kg, $c_{Co} = 0,72\text{--}3,00$ mg/kg și $c_{Hg} = 0,06\text{--}0,12$ mg/kg. Valorile concentrației de Cd au depășit limita stabilită de Regulamentul Comisiei Europene (nr. 1881/2006), *i.e.*, 1 mg/kg.

Valorile medii ale concentrațiilor unor metale grele/oligoelemente (As, Br, Cu, Hg, Se și Zn) în țesutul moale al midiilor *M. galloprovincialis* (raportate la masa uscată a țesutului moale), colectate de pe un substrat stâncos artificial din zona Portului Agigea, au fost următoarele: $c_{As,m} = 12,5$ mg/kg, $c_{Br,m} = 173,6$ mg/kg, $c_{Cu,m} = 11,2$ mg/kg, $c_{Hg,m} = 0,02$ mg/kg, $c_{Se,m} = 2,86$ mg/kg și $c_{Zn,m} = 179,5$ mg/kg. Concentrații mai mari ale elementelor s-au determinat în general pentru midiile din clasele A (3–5,9 cm) și B (6–8,9 cm) în comparație cu midiile mai mari din clasa C (9–12 cm).

Rezultatele PCA au indicat următoarele aspecte relevante:

- PC1 a fost asociat pozitiv cu c_{As} , c_{Br} , c_c , c_{DO} , pH și S , precum și asociat negativ cu t și MY , sugerând că fitoplanctonul a reprezentat o sursă importantă de As și Br pentru midiile mai mici colectate în februarie (când nivelurile temperaturii au fost mai mici și cele ale pH-ului și salinității apei mai mari) comparativ cu midiile mai mari prelevate în iunie;
- PC2 a fost asociat pozitiv cu c_{Cu} , c_{Se} , c_{Zn} și c_{Br} , precum și asociat negativ cu S , indicând faptul că Cu, Se, Zn și Br au provenit din surse similare.

Informațiile furnizate în teză pot fi utile în completarea datelor existente privind poluarea cu metale grele/oligoelemente a sedimentelor și midiilor din Marea Neagră și pentru dezvoltarea/îmbunătățirea strategiilor de control a poluării. De asemenea, cercetările întreprinse până acum pot fi continuate/aprofundate în viitoare studii. Principalele direcții/teme/obiective pe care le vizez în continuare se referă la:

- evaluarea contaminării/poluării ecosistemului acvatic (sedimente, apă și diferite specii ale lanțului trofic) cu metale grele/oligoelemente/radionuclizi și compuși organici;
- îmbunătățirea programelor
- utilizarea de noi indici/indicatori de calitate pentru evaluarea contaminării/poluării ecosistemului acvatic;
- stabilirea unor niveluri naturale (*background values*) ale concentrațiilor elementelor din sedimentele din Marea Neagră.

CONTRIBUȚII PERSONALE

Articole științifice în reviste cotate/indexate ISI sau BDI:

1. **Andra Bucșe**, Oana Cristina Pârvulescu, Dan Vasiliu, Florina Rădulescu, Naliana Lupașcu, Bogdan Adrian Ispas (2023) Spatial distribution of trace elements and potential contamination sources for surface sediments of the North-Western Black Sea, Romania. *Frontiers in Marine Science*, 10, 1310164, 1–17, WOS:001150642500001, **FI (2022): 3,7 (Q1)**. <https://doi.org/10.3389/fmars.2023.1310164>
2. **Andra Bucșe**, Oana Cristina Pârvulescu, Dan Vasiliu, Mihaela Mureșan (2022) The contents of some trace elements (As, Br, Cu, Hg, Se, and Zn) in *Mytilus galloprovincialis* mussels from Agigea Port, Romania. *Frontiers in Marine Science*, 9, 899555, 1–13, WOS:000811647100001, **FI (2021): 5,247 (Q1)**. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.899555>
3. **Andra Bucșe**, Oana Cristina Pârvulescu, Dan Vasiliu, Naliana Lupașcu, Cezara Voica (2021) Levels of heavy metal concentration in *M. galloprovincialis* mollusc species from NW Black Sea (Romania). *U.P.B. Sci. Bull. Series B*, 83(3), 51–60, WOS:000692192600005.
4. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Sorin Bălan, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre (2020) Heavy metal spatial distribution and pollution assessment in the surface sediments of the North–Western Black Sea shelf. *Revista de Chimie*, 71(4), 155–170, **FI (2019): 1,775**. <https://doi.org/10.37358/RC.20.4.8054>
5. Dan Vasiliu, Laura Tiron Duțu, **Andra Bucșe**, Naliana Lupașcu, Florin Duțu (2021) Geochemical characteristics of riverbed sediments in the Danube Delta, Romania. *Scientific Papers Series E–Land Reclamation Earth Observation & Surveying Environmental Engineering*, 10, 258–264, WOS:000704605600035.
6. Adrian Teacă, Mihaela Mureșan, Selma Menabit, **Andra Bucșe**, Tatiana Begun (2020) Assessment of Romanian circalittoral soft bottom benthic habitats under Danube River influence. *Regional Studies in Marine Science*, 40, 1–15, WOS:000603374600009, **FI (2019): 1,462**. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101523>
7. Dan Vasiliu, **Andra Bucșe**, Naliana Lupașcu, Bogdan Ispas, Cătălin Gheablău, Ion Stănescu (2020) Assessment of the metal pollution in surface sediments of coastal Tasaul Lake (Romania). *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(12), 749, 1–15, WOS:000590048400002, **FI (2019): 1,903**. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08698-0>

FIG: 14,1

Prezentări orale în cadrul unor conferințe/simpozioane internaționale:

1. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Oana Cristina Pârvulescu, Daniela Florea, Naliana Lupașcu, Ana Bianca Pavel, *Heavy metal pollution in surface sediments of the Tăbăcărie Lake (Romania)*, International Symposium of Chemistry and Chemical Engineering (SICHEM), 17–18 Noiembrie 2022, București, România.
2. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Naliana Lupașcu, Sorin Balan, Daniela Florea, Teodor Mușat, Florina Rădulescu, *Heavy metals contamination in the surface sediments of the NW Black Sea Shelf, Romania*, Modern approaches of the environment-climate change feedback, 20–23 Septembrie 2023, Galați, România.
3. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Naliana Lupașcu, Sorin Balan, Daniela Florea, Teodor Mușat, Florina Rădulescu, Bogdan Ispas, *Trace metals assessment in the surface sediments of the NW Black Sea shelf*, International Symposium “Ancient and Present River-Delta-Sea Systems Modifications Under Impacts of Human Interventions and Climate Change”, 17–18 Octombrie 2023, București, România.

Prezentări orale în cadrul unor școli de vară:

1. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Sorin Balan, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, *The contents of some trace elements (As, Br, Cu, Hg, Se, and Zn) in Mytilus galloprovincialis mussels from Agigea Port, Romania*, proiect Ambiacva (contract 23pfe/2021 finanțat de Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării) - Evidențierea schimbărilor ambientale și biotice în sistemele acvatice vechi și actuale, 2023, 14-17 mai, România
2. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Sorin Balan, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, *Heavy metals spatial distribution and pollution assessment in the surface sediments of the North-Western Black Sea shelf*, Proiect Biocontam, Réseaux trophiques marins et mécanismes BIOlogiques de transfert des CONTAMinants, Marseille (Station Marine d'Endoume & Océanomed Luminy), 2023, 5-9 iunie, Franța.
3. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Sorin Balan, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, *Heavy metals spatial distribution and pollution assessment in the surface sediments of the North-Western Black Sea shelf*, Proiect Fluvimar – Cercetare de Excelență (contract 8pfe/2018 finanțat de Ministerul Educației și Cercetării), 2020, 12-15 iulie, România.

Prezentări tip poster la conferințe internaționale:

1. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Oana Cristina Pârvulescu, Naliana Lupașcu, Cezara Voica, *Heavy metal concentration in M. galloprovincialis from NW Black Sea shelf (Romania)*, International Symposium of Chemistry and Chemical Engineering (SICHEM), 17–18 Septembrie 2020, București, România.
2. **Andra Bucșe**, Dan Vasiliu, Sorin Balan, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, *Heavy metals spatial distribution and pollution assessment in the surface sediments of the North-Western Black Sea shelf*, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE), 4–7 Septembrie 2019, Constanța, România.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Adriano D.C. (1986). *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer, 156-180.
- Belivermis, M., Kılıç, Ö., Çotuk, Y. (2016). *Assessment of metal concentrations in indigenous and caged mussels (*Mytilus galloprovincialis*) on entire Turkish Coastline*. Chemosphere 144, 1980–1987. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.098
- Black, C. A. (1965). *Method of Soil Analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*. Madison, WI: American Society of Agronomy, Inc.
- Bondar, C., Panin, N. (2001). *The Danube Delta hydrologic database and modelling*, Geo-Eco-Mar. 5–6, 5–52.
- Bucșe, A., Pârvulescu, O. C., Vasiliu, D., and Mureșan, M. (2022). *The contents of some trace elements (As, Br, Cu, Hg, Se, and Zn) in *Mytilus galloprovincialis* mussels from Agigea port, Romania*. Front. Mar. Sci. 9, 837, 1–13. doi: 10.3389/fmars.2022.899555
- Bucșe, A., Pârvulescu, O. C., Vasiliu, D., Lupașcu, N., and Voica, C. (2021). *Levels of heavy metal concentration in *M. galloprovincialis* molluscs species from NW Black Sea (Romania)*. U.P.B. Sci. Bull. Ser. B 83 (3), 51–60.
- Bucșe, A., Pârvulescu, O. C., Vasiliu, D., Rădulescu F., Lupașcu N., Ispas B.A., (2024). *Spatial distribution of trace elements and potential contamination sources for surface sediments of the North-Western Black Sea, Romania*. Front. Mar. Sci., 10:1310164. doi: 10.3389/fmars.2023.1310164
- Bucșe, A., Vasiliu, D., Bălan, S., Pârvulescu, O. C., and Dobre, T. (2020). *Heavy metal spatial distribution and pollution assessment in the surface sediments of the North–Western Black Sea shelf*. Rev. Chim. 71 (4), 155–170. doi: 10.37358/RC.20.4.8054
- Cantillo, A. Y. (1998). *Comparison of results of mussel watch programs of the United States and France with worldwide mussel watch studies*. Mar. Pollut. Bull. 36 (9), 712–717. doi:10.1016/S0025-326X(98)00049-6
- Cevik, U., Damla, N., Kobya, A. I., Bulut, V. N., Duran, C., Dalgıç, G., et al. (2008). *Assessment of metal element concentrations in mussel (*M. galloprovincialis*) in Eastern Black Sea, Turkey*. J. Haz. Mat. 160 (2–3), 396–401. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.010
- Deudero, S., Box, A., Tejada, S., and Tintoré, J. (2009). *Stable isotopes and metal contamination in caged marine mussel *Mytilus galloprovincialis**. Mar. Pollut. Bull. 58 (7), 1025–1031. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.02.011
- Dickson, A. G. (1993). *The measurement of sea water*. Ph. Mar. Chem. 44 (2–4), 131–142. doi:10.1016/0304-4203(93)90198-W
- Faust S.D., Aly O.M., *Chemistry of natural waters*, 1981, Ann Arbor Science
- Gailer, J., Francesconi, K. A., Edmonds, J. S., and Lrgolic, K. J. (1995). *Metabolism of arsenic compounds by the blue mussel *Mytilus Edulis* after accumulation from seawater spiked with arsenic compounds*. Appl. Organomet. Chem. 9 (4), 341–355. doi: 10.1002/aoc.590090408
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B. (2003). *Trace elements in river waters, treatise on geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, vol 5, Chapter 6.

- Gaudette, H. E., Flight, W. R., Toner, L., and Folger, W. (1974). *An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments*. J. Sediment. Petrol. 44, 249–253.
- Goldberg, E. D., Koide, M., Hodge, V., Flegal, A. R., and Martin, J. (1983). *U.S. Mussel Watch: 1977–1978 Results on trace metals and radionuclides*. Estuar. Coast. Shelf Sci. 16, 69–93. doi: 10.1016/0272-7714(83)90095-1
- Håkanson, L. (1980). *An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach*. Water Res. 14, 975–1001. doi: 10.1016/0043-1354(80)90143-8
- Kljaković-Gašpić, Z., Ujević, I., Zvonarić, T., and Barić, A. (2007). *Biomonitoring of trace metals (Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn) in Mali Ston Bay (eastern Adriatic) using the Mediterranean blue mussel (1998-2005)*. Acta Adriatica. 48 (1), 73-88. ISSN: 0001-5113
- Krishnamurthy S, Wilkens M.M. (1994). *Environmental chemistry of Cr*. North. Geology, 16, 14–17.
- Kristan, U., Kanduč, T., Osterc, A., Šlejkovec, Z., Ramšak, A., and Stibilj, V. (2014). Assessment of pollution level using *Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator species: the case of the Gulf of Trieste. Mar. Pollut. Bull. 89 (1–2), 455–463. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.09.046
- Maanan, M. (2007). *Biomonitoring of heavy metals using Mytilus galloprovincialis in Safi coastal waters, Morocco*. Environ. Toxicol. 22 (5), 525–531. doi: 10.1002/tox.20301
- Muller, G. I. (1981). *The heavy metal pollution of the sediments of Neckars and its tributary: a stocktaking*. Chem Zeit, 105, 157-164
- Neff, J. M. (1997). *Ecotoxicology of arsenic in the marine environment—review*. Environ. Toxicol. Chem. 16 (5), 917–927. doi: 10.1002/etc.5620160511
- Nriangu J.O. (1980). *Global cycle and properties of nickel, nickel in the environment*. (ed. J.O. Nriagu, Wiley), New York, 1-26
- Oros, A. (2019). *Monitoring and assessment of heavy metals in the Romanian Black Sea ecosystem during 2006–2018, in the Context of Marine Strategy Framework Directive (MSFD) 2008/56/EC Implementation*. Recherches Marines 49(1), 8–33.
- Reimann C., de Caritat P. (1998). *Chemical elements in the environment*. Springer
- Romano, E., Ausili, A., and Bergamin, L. (2022). *Coastal marine geochemical provinces and background values in sediments: a methodological approach*. Front. Mar. Sci. 9, 874248. doi: 10.3389/fmars.2022.874248
- Roméo, M., Frasila, C., Gnassia-Barelli, M., Damiens, G., Micu, D., and Mustata, G. (2005). *Biomonitoring of trace metals in the Black Sea (Romania) using mussels Mytilus galloprovincialis*. Water Res. 39 (4), 596–604. doi: 10.1016/j.watres.2004.09.026
- Rubio, B., Nombela, M. A., and Vilas, F. J. M. P. B. (2000). *Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution*. Mar. Pollut. Bull. 40(11), 968–980. doi: 10.1016/S0025-326X(00)00039-4
- Rubio, B., Nombela, M. A., and Vilas, F. J. M. P. B. (2000). *Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution*. Mar. Pollut. Bull. 40(11), 968–980. doi: 10.1016/S0025-326X(00)00039-4

- Sánchez-García, L., de Andrés, J. R., and Martín-Rubí, J. A. (2010). *Geochemical signature in off-shore sediments from the Gulf of Cadiz Inner shelf: sources and spatial variability of major and trace elements*. J. Mar. Syst. 80(3–4), 191–202. doi:10.1016/j.jmarsys.2009.10.009
- Schlitzer, R. (2023). *Ocean Data View*. odv.awi.de.
- Stanković, S., Jović, M., Milanov, R., and Joksimović, D. (2011). *Trace elements concentrations (Zn, Cu, Pb, Cd, As and Hg) in the Mediterranean mussel (Mytilus galloprovincialis) and evaluation of mussel quality and possible human health risk from cultivated and wild sites of the Southeastern Adriatic Sea, Montenegro*. J. Serb. Chem. Soc 76 (12), 1725–1737. doi: 10.2298/ JSC110420095S
- Tătu, F. (2017). *Curs de geografă Mării Negre*. Universitatea din București.
- Taylor, S.R. (1964). *Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table*. Geochimica et Cosmochimica Acta 28(8): 1.273-1.285. doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2.
- Turekian, K. K., and Wedepohl, K. H. (1961). *Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust*. Geol. Soc. Am. Bull. 72, 175–192. doi: 10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2
- Vasiliu, D., Boicenco, L., Gomoiu, M. T., Lazar, L., and Mihailov, M. E. (2012). *Temporal variation of surface chlorophyll a in the Romanian near-shore waters*. Mediterr. Mar. Sci. 13 (2), 213–226. doi: 10.12681/mms.301
- Wang, H., Fan, Z., Kuang, Z., Yuan, Y., Liu, H., and Huang, H. (2021). *Heavy metals in marine surface sediments of Daya Bay, Southern China: Spatial distribution, sources apportionment, and ecological risk assessment*. Front. Environ. Sci. 9, 755873. doi: 10.3389/fenvs.2021.755873
- Xu, X., Cao, Z., Zhang, Z., Li, R., and Hu, B. (2016). *Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in the surface sediments of the Bohai and yellow seas*. Mar. Pollut. Bull. 110(1), 596–602. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.05.079
- Zang, C., Huang, S., Wu, M., Du, S., Scholz, M., Gao, F., et al. (2011). *Comparison of relationships between ph, dissolved oxygen and chlorophyll for aquaculture and non-aquaculture water*. Water Air. Soil Pollut. 219, 157 – 174. doi: 10.1007/s11270-010-0695-3
- Zhao, G., Ye, S., Yuan, H., Ding, X., and Wang, J. (2017). *Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River Estuary, China*. Environ. Sci. Pollut. Res. 24(3), 2966–2979. doi: 10.1007/s11356 - 016-8003-4
- Zhou, F., Xiong, M., Wang, S., Tian, S., Jin, G., Chen, F., et al. (2022). *Impacts of human activities and environmental changes on spatial-seasonal variations of metals in surface sediments of Zhanjiang Bay, China*. Front. Mar. Sci. 9, 925567. doi: 10.3389/fmars.2022.925567