

**UNIVERSITATEA « OVIDIUS » CONSTANȚA**  
**FACULTATEA DE ȘTIINȚE ALE NATURII ȘI ȘTIINȚE AGRICOLE**  
**SPECIALIZAREA: ECOLOGIE ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**- REZUMAT -**

**« CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA CONSECINȚELOR  
POLUĂRII CU METALE GRELE ASUPRA ECOSISTEMELOR  
MARINE COSTIERE DE LA LITORALUL ROMÂNESC  
AL MĂRII NEGRE »**

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC,**

**Prof. dr. Marian-Traian GOMOIU**

**Membru corespondent al Academiei Române**

**Doctorand,**

**c.s. III Andra Nicoleta OROS**

**Constanța, 2009**

<b>INTRODUCERE.....</b>	<b>1 (5)</b>
-------------------------	--------------

### CAPITOLUL 1

<b>ANALIZA CRITICĂ A CUNOAȘTERII POLUĂRII CU METALE GRELE ÎN MAREA NEAGRA.....</b>	<b>5 (6)</b>
--	--------------

1.1. CARACTERISTICI GENERALE ALE MĂRII NEGRE .....	5
1.2. EVALUAREA CONTAMINĂRII CU METALE A MĂRII NEGRE .....	6

### CAPITOLUL 2

<b>METALELE GRELE CA POLUANȚI AI ECOSISTEMELOR ACVATICE .....</b>	<b>13 (7)</b>
---	---------------

2.1. CARACTERE GENERALE ALE METALELOR. SURSE MAJORE. TOXICITATE.....	13
2.2. SPECIAȚIA ȘI BIODISPONIBILITATEA METALELOR ÎN MEDIUL MARIN .....	16
2.3. BIOGEOCHIMIA METALELOR GRELE ÎN MEDIUL MARIN .....	20
2.3.1. Cadmiu.....	20
2.3.2. Cupru .....	26
2.3.3. Crom.....	27
2.3.4. Mercur .....	28
2.3.5. Nichel.....	36
2.3.6. Plumb.....	37
2.3.7. Zincul.....	41
2.3.8. Vanadiu.....	42

### CAPITOLUL 3

<b>EFECTELE POLUĂRII CU METALE GRELE ASUPRA ECOSISTEMELOR MARINE.....</b>	<b>43 (9)</b>
---	---------------

3.1. METODE DE EVALUARE A EFECTELOR POLUANȚILOR ASUPRA POPULAȚIILOR ȘI ECOSISTEMELOR MARINE .....	44
3.2. COMPORTAMENTUL METALELOR GRELE ÎN ORGANISMELE MARINE .....	51
3.2.1. Mecanisme de preluare.....	52
3.2.2. Mecanisme de acumulare.....	53
3.2.3. Mecanisme de eliminare .....	54
3.2.4. Reglarea concentrațiilor tisulare de metale grele.....	54
3.2.4.1. Semnificația nivelurilor de bioacumulare a metalelor.....	56
3.2.4.2. Mecanisme de homeostazie a metalelor.....	56
3.3. MECANISME MOLECULARE ALE CITOTOXICITĂȚII METALELOR GRELE .....	60

### CAPITOLUL 4

<b>MATERIAL ȘI METODE.....</b>	<b>62 (13)</b>
--------------------------------	----------------

4.1. REȚEAUA STAȚIILOR DE MONITORING.....	62
4.2. METODOLOGIA DE PRELEVARE, CONSERVARE ȘI ANALIZĂ A EȘANTIONELOR DE APA, SEDIMENTE ȘI ORGANISME .....	65
4.2.1. Metodologia de prelevare, conservare și analiză a apei marine .....	65
4.2.2. Metodologia de prelevare, conservare, prelucrare preliminară și analiza a sedimentelor marine.....	66
4.2.3. Metodologia de prelevare, conservare, prelucrare preliminară și analiza a organismelor marine .....	72
4.3. DETERMINAREA ANALITICĂ A METALELOR GRELE PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE/ EMISIE ATOMICĂ .....	76
4.3.1. Spectrometria de absorbție atomică cu cuptor de grafit (GF AAS) .....	76
4.3.2. Spectrometrie de emisie atomică cu plasma cuplată inductiv (ICP /AES) .....	78
4.4. METODA ANALITICĂ DE DETERMINARE A COMPUȘILOR ORGANOSTANICI .....	79
4.5. PROCEDURI DE CONTROL ȘI ASIGURARE A CALITĂȚII DATELOR, DE PRELUCRARE ȘI INTERPRETARE A REZULTATELOR ANALITICE.....	81
4.5.1. Controlul și asigurarea calității datelor .....	81
4.5.2. Analiza statistică .....	82
4.5.3. Analiza multivariată a datelor.....	83
4.5.4. Prelucrarea și prezentarea datelor oceanografice utilizând programul Ocean Data View (ODV).....	86

### CAPITOLUL 5

<b>CONTRIBUȚII PERSONALE LA CUNOAȘTEREA POLUĂRII CU METALE GRELE LA LITORALUL ROMÂNESC.....</b>	<b>89 (13)</b>
---	----------------

5.1. NIVELURILE ACTUALE ALE METALELOR GRELE ÎN APA ȘI SEDIMENTELE MARINE DE-A LUNGUL LITORALULUI ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE.....	89 (13)
---	---------

5.1.1. Variații de distribuție și dinamică ale metalelor grele în apele costiere din dreptul litoralului românesc .....	94 (13)
5.1.1.1. Distribuția metalelor grele în apele costiere în diferite sectoare ale litoralului.....	94
5.1.1.2. Starea de calitate a apelor costiere.....	98
5.1.1.3. Factorii ce influențează distribuția metalelor în apele marine.....	100
5.1.1.4. Informații comparative la nivel regional.....	101
5.1.1.5. Evoluția valorilor anuale ale metalelor în apele costiere.....	102
5.1.1.6. Analiza multivariată a datelor de monitoring (analiza componentului principal - PCA).....	105
5.1.1.7. Evaluarea contribuției surselor terestre de poluare asupra calității apelor costiere.....	108
5.1.1.8. Concluzii.....	111
5.1.2. Variații de distribuție și dinamică a metalelor grele în sedimentele marine superficiale din dreptul litoralului românesc.....	112 (15)
5.1.2.1. Distribuția metalelor în sedimentele marine superficiale de la litoralul românesc.....	112
5.1.2.2. Calitatea sedimentelor marine din zona costieră românească.....	126
5.1.2.3. Tendințe de evoluție a concentrațiilor metalelor în sedimentele costiere.....	129
5.1.2.4. Distribuția metalelor grele în fracțiuni granulometrice sedimentare .....	132
5.1.2.5. Analiza multivariată a datelor de monitoring.....	136
5.1.2.6. Informații comparative privind concentrațiile metalelor grele în sedimentele din diferite sectoare ale Mării Negre .....	142
5.1.2.7. Gradul de contaminare al sedimentelor din incinta porturilor maritime românești.....	146
5.1.2.8. Concluzii.....	149
5.2. STAREA ACTUALĂ A BIOACUMULĂRII METALELOR GRELE ÎN ORGANISMELE MARINE DIN ZONA LITORALULUI ROMÂNESC.....	150 (22)
5.2.1. Moluște marine.....	150 (23)
5.2.1.1. Tendințe temporale ale concentrațiilor metalelor în moluște.....	151
5.2.1.2. Distribuția metalelor în moluștele din diferite sectoare ale litoralului.....	155
5.2.1.3. Diferențe specie-specifice de acumulare a metalelor în moluștele marine de la litoralul românesc.....	158
5.2.1.4. Variații de acumulare a metalelor în țesuturile midiilor ( <i>Mytilus galloprovincialis</i> ).....	161
5.2.1.5. Starea de calitate a moluștelor marine la litoralul românesc.....	164
5.2.1.6. Acumularea metalelor în cochiliile moluștelor marine.....	165
5.2.1.7. Prezența compușilor organo-stanici în moluștele bivalve de la litoralul românesc.....	167
5.2.2. Pești marini.....	168 (26)
5.2.2.1. Variații interspecifice de acumulare a metalelor la diferite specii de pești marini din apele costiere românești.....	168
5.2.2.2. Starea de calitate a resurselor marine pescărești.....	171
5.2.2.3. Tendințe de evoluție a concentrațiilor metalelor grele în peștii marini de la litoralul românesc.....	172
5.2.2.4. Diferențe intraspecifice de acumulare a metalelor în mușchiul dorsal al peștilor marini.....	172
5.2.2.5. Variații de concentrație a metalelor în funcție de tipul de țesut.....	175
5.2.3. Crustacei.....	179 (27)
5.2.4. Mamifere marine.....	180 (29)
5.2.5. Alge macrofite.....	183 (29)
5.2.6. Diferențe de acumulare a metalelor grele în organismele marine.....	185 (30)
5.2.7. Concluzii.....	188

**CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI.....189 (30)**

**BIBLIOGRAFIE**

**ANEXE**

- Anexa 1 – Exemple de curbe de calibrare trasate cu spectrometrul de absorbție atomică M6 DUAL Zeeman;
- Anexa 2 – Exemple de parametri instrumentali utilizați pentru analiza prin spectrometrie cu absorbție atomică;
- Anexa 3 – Elemente pentru validarea metodei de determinare a concentrației metalelor în eșantioane de origine marină;
- Anexa 4 – Exemple de calcul a incertitudinii de măsurare a cuprului în sedimente prin spectrometrie de absorbție atomică;
- Anexa 5 – Analiza multivariată a datelor;
- Anexa 6 – Prelucrarea și prezentarea datelor oceanografice utilizând programul Ocean Data View (ODV);
- Anexa 7 – Analiza statistică a diferențelor de concentrație a metalelor grele în apa marină din diferite sectoare ale litoralului;
- Anexa 8 – Analiza statistică a diferențelor de concentrație a metalelor grele în sedimentele marine din diferite sectoare ale litoralului;

## MULȚUMIRI

*Acum, la finalizarea muncii de elaborare a acestei teze realizez pe deplin șansa de a fi avut privilegiul să studiez sub îndrumarea unor renumiți specialiști și de a beneficia de sprijinul și înțelegerea colegilor și familiei.*

*În primul rând, doresc să exprim cele mai calde mulțumiri, alături de sentimentele de stimă și recunoștință, D-lui Profesor Marian – Traian GOMOIU, care mi-a fost mereu aproape și a reprezentat o sursă de inspirație și cunoștințe pe tot parcursul abordării tematicii complexe a impactului poluării cu metale grele asupra ecosistemelor marine. Sunt recunoscătoare pentru răbdarea și profesionalismul cu care m-a îndrumat de-a lungul fiecărei etape de lucru, pentru încurajările, ideile și sfaturile oferite de-a lungul elaborării tezei.*

*Doresc să adresez mulțumiri conducerii Universității “OVIDIUS”, Constanța și Facultății de Științe ale Naturii și Științe Agricole / Catedra de Biologie – Ecologie, care mi-au oferit posibilitatea specializării prin doctorat.*

*Mulțumesc din suflet conducerii Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare Marină (INCDM) “Grigore Antipa” Constanța pentru condițiile oferite și bunăvoința acordată: D-lui Director General Simion NICOLAEV și D-lui Director Științific Alexandru BOLOGA.*

*Implicarea mea, începând cu anul 2000, în Programul național de monitoring al poluării mediului marin, realizat de INCDM “Grigore Antipa” Constanța și finanțat de Ministerul Mediului, a reprezentat un pas important în elaborarea acestei teze. Acest fapt a permis realizarea practică a majorității lucrărilor din cadrul tezei, motiv pentru care aduc mulțumiri coordonatorului acestui program, D-l Radu MIHNEA, pentru sprijinul acordat.*

*De asemenea mulțumesc colegilor din institut cu care am colaborat fructuos de-a lungul anilor în cadrul diverselor proiecte de cercetare marină și care m-au încurajat și sprijinit permanent: Mircea CRĂȘMARU, care mi-a îndrumat primii pași în domeniu, Valentina COATU, Luminița LAZĂR, Dan VASILIU, Daniela ROȘIORU, Daniela ȚIGĂNUȘ, Adriana COCIAȘU, Victoria SMOCOV, Victoria PIESCU, Ioan PECHEANU, Daniela MARINESCU, Ionel STAICU, Elena DUMITRESCU, Viorel MALCIU, Ștefan JELESCU.*

*Le mulțumesc în mod special colegilor Aurel CRISTEA și Anca MAZĂRE pentru asistența tehnică de laborator, organizarea expedițiilor și colectarea probelor.*

*Nu în ultimul rând vreau să mulțumesc familiei mele care a fost întotdeauna alături de mine. Fără dragostea și sprijinul lor nu aș fi reușit să finalizez această lucrare.*

***Tuturor le mulțumesc călduros!***

## INTRODUCERE

În trecut, Marea Neagră era una dintre cele mai productive mări, organismele pelagice și bentale înregistrând o abundență remarcabilă (Antipa, 1941). În comparație cu acea perioadă, starea ecologică a ecosistemului a fost puternic afectată, înregistrându-se o reducere semnificativă a biodiversității (Gomoiu, 1981). Izolarea de oceanul mondial, asociată cu aportul fluvial semnificativ (Dunăre, Nipru, Nistru), au determinat susceptibilitatea deosebită a Mării Negre în fața diverselor presiuni antropice. Problemele provocate de eutrofizare și poluare au început în a doua jumătate a anilor '70. Mari cantități de compuși anorganici și organici au fost introduși anual în mare, atât prin râuri, cât și prin deversări de ape uzate menajere și industriale, ducând la modificări dramatice la toate nivelurile ecosistemului. Creșterea nutrienților și a substanțelor periculoase în apă au produs schimbări majore în ecosistemele costiere, având un impact major asupra diversității biologice și asupra folosințelor legitime ale mării (pescuit, activități recreative) (Bologa et al, 1995; Petranu et al, 1999; Gomoiu, 2004).

Se apreciază că în prezent una dintre tematicile de mare interes pentru bazinul Mării Negre este legată de estimarea intensității poluării chimice a mediului marin și al impactului acesteia asupra organismelor marine (Kostianoy et al, 2008). Pe plan mondial, poluarea cu metale grele a mediului acvatic a fost adusă în centrul atenției de o serie de incidente grave, cu implicații inclusiv asupra populației umane, datorită otrăvirii cu mercur, cadmiu și alte metale. Este bine cunoscut cazul poluării cu mercur a apelor golfului Minamata, Japonia, din cauza deversării apelor industriale uzate. Astfel, în anul 1956 au fost raportate în rândul populației locale circa 2000 de cazuri de otrăvire cu alchil-mercur provocate de consumul de pești și moluște contaminate (Mance, 1987). Acest gen de grave incidente au stimulat începând cu anii '60 -'70 studiile dedicate poluării marine. Pe lângă sursele naturale (erodarea rocilor, emisii vulcanice), metalele grele sunt eliberate în mediu în cantități mari în urma activităților asociate cu mineritul, industria metalurgică, fabricarea de produse, arderea combustibililor fosili sau incinerarea deșeurilor.

Determinările metalelor grele în componentele ecosistemului marin (apă, sedimente superficiale, moluște) din dreptul litoralului românesc au fost inițiate în cadrul programului de monitoring în anii '80 și au fost continuate până în prezent (Șerbănescu et al, 1980a, 1980b; Mihnea & Pecheanu, 1984; Pecheanu & Mihnea, 1986; Mihnea & Pecheanu, 1988; Mihnea et al, 1991; Oros & Pecheanu, 2001; Oros et al, 2003; Oros, 2008). Au fost realizate o serie de studii de evaluare ale influențelor naturale sau antropice asupra nivelurilor metalelor grele în sedimentele platformei continentale nord-vestice a Mării Negre (Secieru & Secieru, 1996; Oaie et al, 1999; Secieru & Secieru, 2002). S-au efectuat diverse cercetări asupra prezenței unor metale grele în apă, sedimente și biota în zona de mică adâncime a litoralului românesc (Chirila et al, 2003; Sava & Bavaru, 2004; Sava et al, 2005; Chirila et al, 2006; Chirila et al, 2007).

Faptul că metalele grele fac parte din categoria poluanților persistenți în mediu constituie un argument suplimentar pentru desfășurarea activităților de cercetare dedicate supravegherii nivelului metalelor grele în zonele costiere și evaluării efectelor pe care acești contaminanți le exercită asupra ecosistemelor marine. Teza are ca subiect studiul poluării marine cu metale grele și acoperă mai multe aspecte, ce au fost investigate în ultimii 10 ani prin studii în teren asupra variațiilor de distribuție și dinamică ale metalelor grele în zona costieră românească. În scopul evaluării gradului de contaminare, cercetările prezentate în aceasta teză au inclus analize ale metalelor grele în apă, sedimente și organisme marine.

Monitoringul metalelor în zona sudică a litoralului românesc a fost inițiat în anii '80, fiind bazat în principal pe măsurători ale concentrațiilor acestora în apă și sedimentele superficiale de la adâncimi de până la 20 m. Cercetările actuale au extins zona de studiu, incluzând atât sectorul din fața gurilor de vărsare ale Dunării, cât și locații aflate în larg, la adâncimi de peste 20 m. Caracterul de continuitate și periodicitate al acestor investigații s-a concretizat prin acumularea unui set de date consistent ce acoperă ultimii 10 ani, fapt care permite o mai bună înțelegere a dinamicii temporale și spațiale a concentrațiilor metalelor în sectorul românesc al Mării Negre, sub influența presiunilor antropice sau naturale.

În plus, observațiile detaliate efectuate asupra unor specii de organisme reprezentative pentru zona litoralului românesc au oferit oportunitatea studierii și înțelegerii mecanismelor de bioacumulare, ceea ce reprezintă o componentă importantă în procesul de evaluare a efectelor poluării asupra stării de sănătate a ecosistemului marin. Având în vedere importanța discriminării între variațiile de bioacumulare ca răspuns la poluarea mediului și variațiile naturale (Depledge, 1990), s-a efectuat o evaluare pe termen lung a concentrațiilor metalelor în specimene aparținând aceleiași specii, provenite din mai multe locații reprezentative pentru o anumită arie geografică.

Obiectivele principale ale tezei sunt:

- ❖ Cunoașterea distribuției și dinamicii concentrațiilor metalelor grele în componentele ecosistemului marin costier din dreptul litoralului românesc;
- ❖ Examinarea influenței surselor terestre de poluare asupra calității apelor costiere românești;
- ❖ Clasificarea stării de calitate chimică a mediului marin costier în raport cu standardele de mediu;
- ❖ Investigarea gradului de contaminare al sedimentelor din incintele porturilor maritime românești și evaluarea riscului asupra ariilor învecinate;
- ❖ Evaluarea comparativă a nivelurilor regionale ale metalelor grele în bazinul Mării Negre;
- ❖ Examinarea diferențelor de acumulare a metalelor la diferite niveluri trofice marine (alge, crustacei, moluște, pești, mamifere);
- ❖ Evaluarea comparativă a modelelor de acumulare în diferite tipuri de țesuturi și organe pentru înțelegerea mecanismelor de preluare și eliminare a metalelor grele toxice;
- ❖ Explorarea potențialului unor specii marine de a fi utilizate ca bioindicatori ai poluării cu metale grele;

- ❖ Contribuții la înțelegerea variabilelor biologice și de mediu ce influențează potențialul de bioacumulare al metalelor grele;
- ❖ Studii comparative asupra bioacumulării metalelor toxice în țesuturile principalelor specii de pești marini din zona litoralului românesc.

Contribuțiile acesteia teze constau în principal în: evaluarea tendințelor și extinderii contaminării cu metale grele pe toată lungimea litoralului românesc, investigații complexe asupra speciilor reprezentative de organisme marine, lărgirea numărului de elemente analizate utilizând diverse metode (spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit și spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv), investigații în premieră asupra prezenței compușilor organo-stanici la litoralul românesc, metode moderne de prelucrare și prezentare a datelor oceanografice (ANOVA, corelație/regresie, analiza multivariată a datelor, Ocean Data View), perfecționarea și validarea metodelor de analiză ale metalelor grele în apă, sedimente și organisme, implementarea procedurilor de asigurare și control a calității datelor, includerea cerințelor directivelor europene dedicate mediului marin în activitatea de monitoring a calității apelor marine.

Gama largă a datelor prezentate în teză privind nivelurile de concentrație ale metalelor, atât în privința distribuției spațiale și a tendințelor, cât și a bioacumulării în diferite organisme, oferă o bază pentru caracterizarea ecosistemelor costiere românești din punctul de vedere al nivelurilor și efectelor poluării cu metale grele. Modul de evaluare a calității ecologice și sănătății ecosistemului în viitor, în special în corelație cu implementarea Directivei Cadru a Apei (WFD) și a Directivei Strategiei Marine (MSD), va implica probabil integrarea monitorizării efectelor biologice ale poluării în strategiile de evaluare a substanțelor periculoase.

## CAPITOLUL 1

### ANALIZA CRITICĂ A CUNOAȘTERII POLUĂRII CU METALE GRELE ÎN MAREA NEAGRA

Pe lângă numeroasele studii naționale, expedițiile internaționale, de exemplu R/V Atlantis II în 1969 (Laking, 1974) sau R/V Knorr în 1988 (Murray, 1991), inițierea Programului de Cooperare în Domeniul Științelor Marine la Marea Neagră (CoMSBlack, 1991) sau a Programului de Mediu al Mării Negre al GEF (BSERP, 1993), au promovat cercetările oceanografice în regiune și au contribuit la progresul științific în domeniu. De asemenea Agenția Internațională pentru Energie Atomică (IAEA) a adus o importantă contribuție în cadrul programelor de mediu la Marea Neagră, prin studiul poluanților anorganici și organici (IAEA, 1996).

Cercetările dedicate condițiilor de mediu caracteristice Mării Negre începând cu a doua jumătate a secolului 20 au abordat problematici complexe, inclusiv eutrofizarea, formarea hidrogenului sulfurat, degradarea ecosistemului și a calității mediului (Mamaev et al., 1995). Numeroase lucrări dedicate unor tematici relevante pentru studiul poluării mediului marin și al efectelor asupra ecosistemelor au fost publicate (Spencer și Brewer, 1971; Brewer & Spencer, 1974; Keller, 1974; Muller & Stoffers, 1974; Ross & Degens, 1974; Rozanov et al, 1974; Melechkin et al, 1978; Ryabinin & Lazareva, 1981; Mihnea, 1982; Aleksandrova & Bronfman, 1982; Gomoiu, 1982; Tolmazin, 1985; Rivkina et al, 1986; Morozov et al, 1987; Andreev G, 1987; Fair & Forther, 1987; Pencheva & Damyanova, 1989; Andreev & Simeonov, 1989; Lewis & Landing, 1991; Vinogradov et al, 1991; Bronfman, 1992; Shimkus & Komarov, 1993; Zaitsev, 1993; Kiratli & Ergin, 1996; Panin et al, 1999; Bologa et al., 1999; Moore et al, 1999).

Investigații realizate în nord-vestul Mării Negre au determinat importanța aportului Dunării asupra distribuției metalelor grele în apele marine. Rezultatele studiului au sugerat că Marea Neagră e bogată în cadmiu, cobalt, cupru și nichel, în comparație cu alte mări regionale (Tankere et. al., 1996; 2001; Zeri et. al., 2000).

Datele obținute în urma analizei sedimentelor superficiale și carotelor colectate în timpul expediției oceanografice R/V Knorr (1988) au evidențiat aporturi antropice crescute de plumb și zinc în sedimentele costiere. A mai fost remarcată îmbogățirea sedimentelor din zona de larg cu cadmiu și cupru, probabil în urma proceselor geochimice naturale care captează aceste elemente sub forma de sulfuri insolubile (Mee și Topping, 1998). Investigații asupra geochimiei metalelor grele în sedimentele din sudul Mării Negre au evidențiat valori de crom, zinc și plumb majorate față de fondul natural. De asemenea, nivelurile metalelor au fost corelate cu textura sedimentului, concentrațiile crescând în sedimentele mai fine (Yucesoy și Ergin, 1992).

În urma unui studiu pilot pentru evaluarea poluării Mării Negre organizat de către Laboratorul de Mediu Marin al Agenției Internaționale pentru Energie Atomică (IAEA-MEL), concluzia generală a fost că poluarea cu metale grele nu pare a fi o problema generalizată la nivelul întregului bazin, valori ceva mai crescute pentru anumite metale fiind totuși observate în special în zonele influențate de Dunăre și Nistru, precum și în unele zone costiere (IAEA, 1996).

După evaluarea contribuției posibile a proceselor naturale, creșteri determinate de aportul antropogen au fost estimate pentru Co, Ba, Cu, Pb, Zn și Cd în sedimentele din fața Deltei Dunării și din zona centrală a platformei continentale (Secrieru & Secrieru, 2002). Gradul de contaminare cu metale grele al sedimentelor din zona costieră bulgărească, sub influența surselor industriale de poluare, a fost investigat, rezultatele evidențiind domenii largi de variație a concentrațiilor (Simeonov, 2000).

Informații recente privind nivelul de contaminare cu metale grele al sedimentelor costiere din zona Mării Negre au rezultat în cadrul Programului de mediu la Marea Neagră GEF/UNEP „Black Sea Ecosystem Recovery Project” (BSERP) (Villeneuve 2004).

În scopul îmbunătățirii programelor regionale de monitoring și evaluare a poluării Mării Negre, s-a recomandat în special folosirea organismelor sesile (moluște), larg răspândite în regiune, ca bioindicatori de poluare, în completarea analizelor efectuate pe apă și sedimente (Mee și Topping, 1998).

## CAPITOLUL 2

### METALELE GRELE CA POLUANȚI AI ECOSISTEMELOR ACVATICE

#### Caractere generale. Surse majore. Comportament biogeochimic. Toxicitate

Răspândirea metalelor în apă, sedimente și atmosferă rezultă din prezența lor în crusta terestră. În concentrațiile lor naturale metalele joacă un rol esențial în multe procese biochimice din organism, dar orice concentrație ce o depășește pe cea de fond poate deveni toxică. Ca rezultat al activităților antropice, nivelurile curente sunt mai ridicate decât în condiții naturale, reprezentând o amenințare pentru organisme, deoarece multe metale sunt dăunătoare chiar în concentrații moderate (Laane, 1992).

Potențialul toxic al metalelor depinde de biodisponibilitate și de proprietățile fizico-chimice ale acestora. Aceste proprietăți depind de structura atomică a metalelor, redată în sistemul periodic al elementelor. Metalele sunt împărțite în următoarele categorii: alcaline, alcalino-pământoase, tranziționale, metaloide. Exemple de metale ce prezintă o relevanță mai mare pentru mediul înconjurător din punctul de vedere al efectelor toxice sunt următoarele: Cadmiu (Cd), Crom (Cr), Cobalt (Co), Cupru (Cu), Plumb (Pb), Mercur (Hg), Nichel (Ni), Staniu (Sn), Vanadiu (V), Zinc (Zn). Arsenul este de asemenea considerat un metal periculos, deși din punct de vedere chimic este de fapt un semi-metal (metaloid).

Sursele generale de poluare a mediului marin sunt reprezentate de: orașe și industrii costiere; ape uzate și reziduuri industriale; deșuri menajere și ape pluviale; transport naval; descărcarea deșeurilor în mare; epave; muniție pierdută sau aruncată intenționat; platforme de foraj marin; depuneri atmosferice. Sursele terestre care generează metale grele sunt reprezentate în principal de stațiile de epurare a apelor uzate, industriile producătoare, mineritul, agricultura. Metalele sunt transportate fie în forme dizolvate în apă sau ca parte integrantă a sedimentelor. Odată ajunse în mediul acvatic, acestea pot urma mai multe căi: dizolvate în coloana de apă, stocate în sedimente, volatilizate în atmosferă, preluate de organisme (Fig. 2.1.).

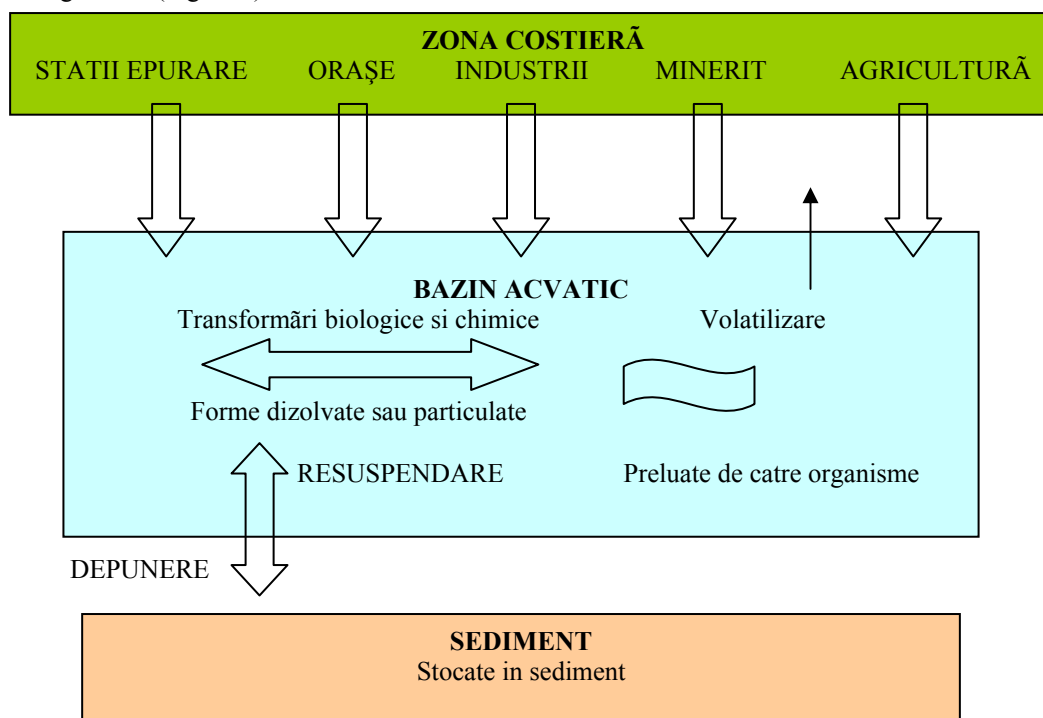


Fig. 2.1. Diagrama ciclurilor biogeochimice ale metalelor în ecosistemele acvatice

Metalele sunt generate și în urma proceselor naturale de eroziune a rocilor. Acest proces este intensificat în urma activităților extractive miniere ce expun astfel diverse minereuri ce conțin metale. Scurgerile de la haldele de reziduuri și iazurile de decantare introduc cantități substanțiale de metale în resursele de apă. Se consideră că, în lipsa unor măsuri corespunzătoare, activitățile miniere prezintă un mare risc pe termen lung în ceea ce privește eliberarea metalelor grele în mediu.

Orice activitate care implică extracția sau procesarea metalelor reprezintă o sursă de particule fine metalice, dispersate în atmosferă. Ruginirea și alte forme de coroziune duc la răspândirea în mediu a metalelor, în timpul utilizării sau depozitării diverselor echipamente metalice. Arderea combustibililor fosili sau a diverselor categorii de deșuri de asemenea produce eliberarea în atmosferă a metalelor.

Cea mai mare depunere a particulelor metalice se produce evident în vecinătatea minelor, topitoriilor, sau altor categorii de activități de procesare a metalelor, care reprezintă sursele majore de emisie. Dar majoritatea particulelor sunt atât de mici, încât pot fi transportate pe distanțe enorme de către vânt. În special mercurul, care este prezent în formă gazoasă în atmosferă, poate fi dispersat pe scară largă, foarte departe de sursele de origine. Și transportul rutier este responsabil de emisii importante de plumb, în urma folosirii combustibililor ce conțin ca aditiv compuși cu plumb.

Metalele eliberate în atmosferă se depun la nivelul solului, unde rămân pe termen lung. În anumite condiții, de exemplu scăderea pH-ului, metalele din sol, în special mercurul și cadmiul, sunt solubilizate și ajung în resursele de apă.

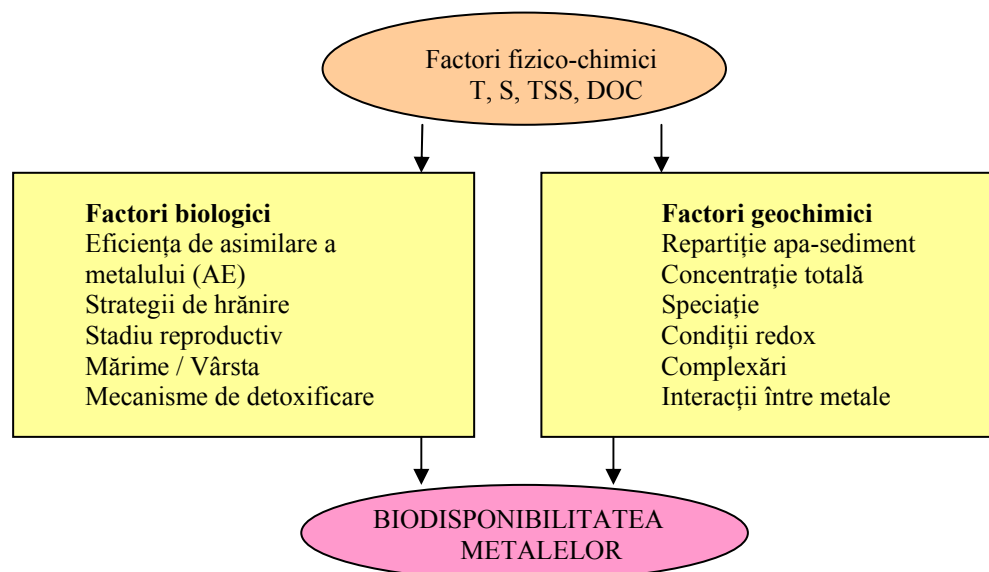
Înțelegerea mecanismelor de interacțiune dintre metalele grele și organismele marine implică următoarele aspecte: biodisponibilitatea și modul de preluare a metalelor; intervenția eventualelor mecanisme protectoare; susceptibilitatea organismelor la efectele variate produse de expunere.

Biodisponibilitatea metalelor este definită de fracția din concentrația totală a metalelor care are potențial de acumulare în organism. Factorii care controlează biodisponibilitatea metalelor sunt următorii (Bryan et. al., 1985; Wang & Fisher, 1997) (Fig. 2.2): caracteristicile biologice ale organismului (eficiența de asimilare a metalelor, strategii de hrănire, mărime/vârsta, stadiul reproductiv); geochimia metalelor (repartiția apă – sediment, speciația metalelor); factorii fizico-chimici ai mediului, care influențează factorii enumerați anterior (temperatură, salinitate, pH, tărie ionică, concentrația carbonului organic dizolvat, suspensii solide totale).

Speciația metalelor grele în mediul marin este de o importanță fundamentală datorită faptului că biodisponibilitatea și toxicitatea metalelor depind de forma lor chimică în apă. Speciația este la rândul ei dependentă de factorii fizico-chimici specifici ai mediului marin. Metalele grele sunt prezente în mediul marin în diferite forme chimice (dizolvată, coloidală sau particulată), ca rezultat al echilibrului între ionii metalici și complexii anorganici și organici (Roesijadi & Robinson, 1994).

Biodisponibilitatea metalelor este unul dintre factorii determinanți ai acumulării acestora în organismele marine. Preluarea metalelor se produce direct din apa marină prin suprafețele permeabile ale corpului, în cazul formelor dizolvate, precum și prin hrană, în cazul formelor particulate. Preluarea metalelor din apa marină este influențată de speciația metalului, prezența complexilor organici sau anorganici, pH, temperatură, salinitate, condiții redox (Alzieu, 1999). Preluarea pe cale intestinală depinde de factori similari, la care se adaugă rata de hrănire, timpul de tranzit intestinal și eficiența digestiei (Bryan et. al., 1985).

Numeroase studii au demonstrat că forma de ion liber hidratat este forma biodisponibilă majoritară pentru cupru, cadmiu și zinc (Roeijadi și Robinson, 1994), deși au fost raportate și excepții (Wang și Fisher, 1997). Astfel, nu trebuie neglijată importanța altor forme chimice ale metalelor dizolvate, precum complexii formați cu liganzi organici cu greutate moleculară mică. S-a observat că prezența unor liganzi organici crește biodisponibilitatea cadmiului la midii și pești, datorită facilitării difuziei compusului hidrofob în lipidele membranare. Compușii organici ai unor metale pot fi mult mai biodisponibili decât formele ionice, cel mai bun exemplu fiind compușii organo-mercurici care sunt lipid-solubili și penetrează rapid în organism, având o toxicitate mărită față de clorura de mercur (Bryan, 1971).



**Fig. 2.2. Diagrama factorilor care influențează biodisponibilitatea metalelor**  
(T: temperatura; S: salinitate; TSS: suspensii solide totale; DOC: carbon organic dizolvat)

Adsorbția pe suspensii afectează concentrația totală a metalelor prezente în coloana de apă. Modul de asociere al metalelor în faza particulată este de asemenea critic pentru procesul de preluare de către organisme prin ingestia de hrană. Sedimentele acumulează compuși metalici insolubili, care pot fi în anumite condiții eliberați în apa interstițială, adăugându-se astfel la metalele solubile sau suspendate din coloana de apă. Concentrațiile metalelor grele în sedimente și suspensii sunt mult mai ridicate decât în apa marină, astfel că o mică fracțiune a acestora poate reprezenta o importantă sursă pentru preluare, în special pentru organismele filtratoare și cele îngropate în sediment. Este de așteptat ca particulele oxidate fin-granulate să reprezinte cea mai importantă sursă de metale disponibile (Luoma și Davis, 1983).

Numeroase cercetări au demonstrat că biodisponibilitatea metalelor pentru moluștele bivalve care se hrănesc în sediment depinde de tipul particulelor sedimentare. Dacă particulele sunt acoperite cu polimeri extracelulari bacterieni sau acizi fulvici, biodisponibilitatea cadmiului, zincului și argintului este crescută semnificativ. Legarea la oxihidroxizii de fier micșorează biodisponibilitatea metalelor prezente în sediment (Wang & Fisher, 1997).

Natura diferitelor forme ale metalelor în mediul marin rămâne o variabilă care nu este pe deplin înțeleasă. Formele dizolvate sau particulate ale metalelor au căi de preluare și acumulare diferite și necesită studii aprofundate.

Căile specifice de preluare a formelor ionice libere și a celor complexate cu liganzi organici trebuie identificate și caracterizate. Nu se cunoaște dacă există mecanisme specifice pentru diferite stări de valență sau pentru diferitele tipuri de complecși ionici anorganici (Roeijadi & Robinson, 1994).

Transferul metalelor de-a lungul lanțurilor trofice acvatice prezintă interes pentru cercetările asupra sănătății mediului din mai multe motive. În primul rând, acumularea metalelor în organismele marine poate avea ca rezultat final transferul trofic al metalelor către oameni, ducând la un risc potențial pentru sănătatea publică în urma consumului de produse marine contaminate. Cel mai cunoscut și tragic exemplu a fost apariția bolii Minamata în Japonia, în urma consumului de produse marine conținând concentrații mari de metilmercur (Mance, 1987). Din punctul de vedere al sănătății ecosistemului, metalele pot fi toxice pentru organismele marine, împiedicând funcționarea ecosistemului printr-o gamă largă de efecte dăunătoare.

Organismele vii joacă un rol important în ciclurile biogeochimice ale metalelor în mediul marin. Factorii care influențează acumularea metalelor sunt cantitățile relative ale metalelor prezente în mediu, precum și forma lor chimică. Totuși, există o variație considerabilă a concentrației metalelor între specii, țesuturi și chiar între indivizi colectați din aceeași locație. Aceasta se datorează faptului că preluarea și eliminarea metalelor sunt determinate de parametri biologici, care includ permeabilitatea suprafețelor externe, strategii de hrănire, cantități și tipuri de liganzi interni, eficiența sistemelor excretorie, starea de nutriție, creștere, sezon și stadiul reproductiv.

Organismele vii prezintă o anumită selectivitate în acumularea metalelor, trebuind făcută o distincție între metalele esențiale și cele neesențiale. Metale esențiale precum cupru, zinc, mangan, fier sau cobalt sunt componente vitale ale multor enzime și pigmenți respiratori. În consecință, organismele marine trebuie să asigure țesuturilor metale în cantități suficiente pentru necesitățile metabolice și respiratorii. Deficiența acestor metale, dar în egală măsură și acumularea peste anumite niveluri, produc efecte dăunătoare (Simkiss & Mason, 1983; White & Rainbow, 1985).

Metalele neesențiale (plumb, arsen, mercur, cadmiu) sunt foarte toxice, chiar la niveluri foarte scăzute, mai ales dacă se acumulează la nivelul situsurilor metabolic active. Organismul este obligat să limiteze acumularea metalelor neesențiale sau să le treacă în forme netoxice. Metalele toxice interferează cu funcțiile metabolice normale ale elementelor esențiale. Prin legarea la macromoleculele proteice se produce o perturbare a funcției biologice normale. Formarea catalizată de metale a radicalilor liberi de oxigen este implicată în producerea multor modificări patologice, inclusiv mutageneză, carcinogeneză și îmbătrânire (Depledge și Rainbow, 1990).

Astfel, deși metalele sunt componente esențiale ale vieții, devin dăunătoare când sunt prezente în exces. Creșterea nivelurilor biodisponibile în mediul marin reprezintă o problemă pentru sănătatea umană și a ecosistemelor marine.

### CAPITOLUL 3

#### EFECTELE POLUĂRII CU METALE GRELE ASUPRA ECOSISTEMELOR MARINE

În ultimele decenii, aporturile crescute de contaminanți și distrugerea habitatelor au produs modificări drastice în ecosistemele acvatice. În aceasta direcție, a crescut interesul științific acordat următoarelor domenii: acumularea și efectele toxice ale contaminanților asupra organismelor acvatice; preluarea și acumularea contaminanților în resursele marine destinate consumului uman.

Efectele poluanților pot fi detectate la mai multe niveluri de organizare biologică, de la nivelul întregului ecosistem până la nivel subcelular și molecular. Cele mai relevante evaluări ecotoxicologice, din punct de vedere ecologic, sunt acelea care descriu modificările structurii și funcției ecosistemelor. Aceste măsurători sunt adesea dificile, îndelungate și nu permit corelarea gradului de modificare al ecosistemului cu un nivel particular de contaminare.

La nivel celular și molecular, s-au identificat modificări patologice și markeri biochimici ce apar în urma expunerii la poluanți (Moore, 1991). S-au stabilit corelații între poluanți specifici prezenți în anumite concentrații și răspunsurile patologice sau biochimice. Totuși, corelarea efectelor la nivel individual cu alterările la nivel de comunități sau populații este destul de dificilă. Există preocupări privind relevanța aplicării metodelor fiziologice și biochimice pentru evaluarea efectelor poluării la nivel populațional. Variabilitatea inter-individuală ca răspuns la poluanți are o importanță majoră, deoarece reprezintă cheia înțelegerii mecanismelor de selecție ce însoțesc modificările ecologice induse de poluare. Se consideră că poluanții care nu exercită o presiune de selecție nu provoacă efecte biologice semnificative la nivel de ecosistem, deoarece nu produc restructurarea comunităților.

Există o gamă largă de metode disponibile pentru evaluarea efectelor poluanților în mediul marin, de o deosebită importanță fiind evaluarea integrată, cu utilizarea mai multor metode, fiecare urmărind un nivel diferit de organizare biologică.

Interacțiunile dintre poluanți și organisme implică mai multe aspecte (Narbonne, 1992) (Fig. 3.1.). Prima etapă în studiile de toxicologie acvatică constă în aprecierea tipului de poluant, a biodisponibilității acestuia și căile de preluare de către organism. Repartiția poluanților în mediul marin include: acumularea în substratul bentic, distribuția în coloana de apă și preluarea de către organisme. Frația prezentă în coloana de apă (legată la coloizi, particule sau dizolvată) și în hrană reprezintă fracția biodisponibilă. Există două căi majore de preluare: sistemul respirator (branhii) și sistemul digestiv. Hrana ca sursă de preluare este în special importantă în ecosistemele bentice, unde poluanții asociați cu sedimentele reprezintă surse semnificative pentru ecosistemele acvatice.

Preluarea contaminanților conduce la concentrarea lor în țesuturi. Rata de bioconcentrare depinde de mulți factori, precum temperatura, starea fiziologică (sex, sezon) și potențialul de biomagnificare de-a lungul nivelului trofic. Prima etapă a impactului contaminant – organism este reprezentată de interacția cu moleculele endogene. Aceste interacții se clasifică în trei grupe principale. Contaminantul poate fi sechestrat și apoi neutralizat, si/sau poate avea

interacții specifice cu moleculele endogene (inhibarea unor enzime) și/sau poate fi metabolizat de enzimele sistemului de biotransformare. Toate aceste interacții pot conduce la: stocare pe termen lung (fracția neutralizată); efecte toxice directe sau indirecte (după biotransformare); excreția contaminanților sau a metaboliților acestora.

Efectele toxice ale poluanților au repercusiuni la nivel celular, tisular sau la nivel de organism, modificând astfel integritatea populației și în final întregul ecosistem (Livingstone et al., 1989; Narbonne, 1992). Timpul de răspuns la impactul cu contaminanții variază de la ore pentru nivelul molecular și celular, la mai mulți ani la nivel de populație și comunitate.

Specificitatea, în sensul identificării poluantului ce determină un efect, se poate atinge numai la nivel molecular. Un răspuns fiziologic, de genul efectului asupra creșterii, reprezintă un răspuns nespecific la o serie de stimuli din mediu, oferind o măsură a impactului general. Chiar dacă în acest caz relevanța ecologică există, este necesară elucidarea mecanismelor moleculare.

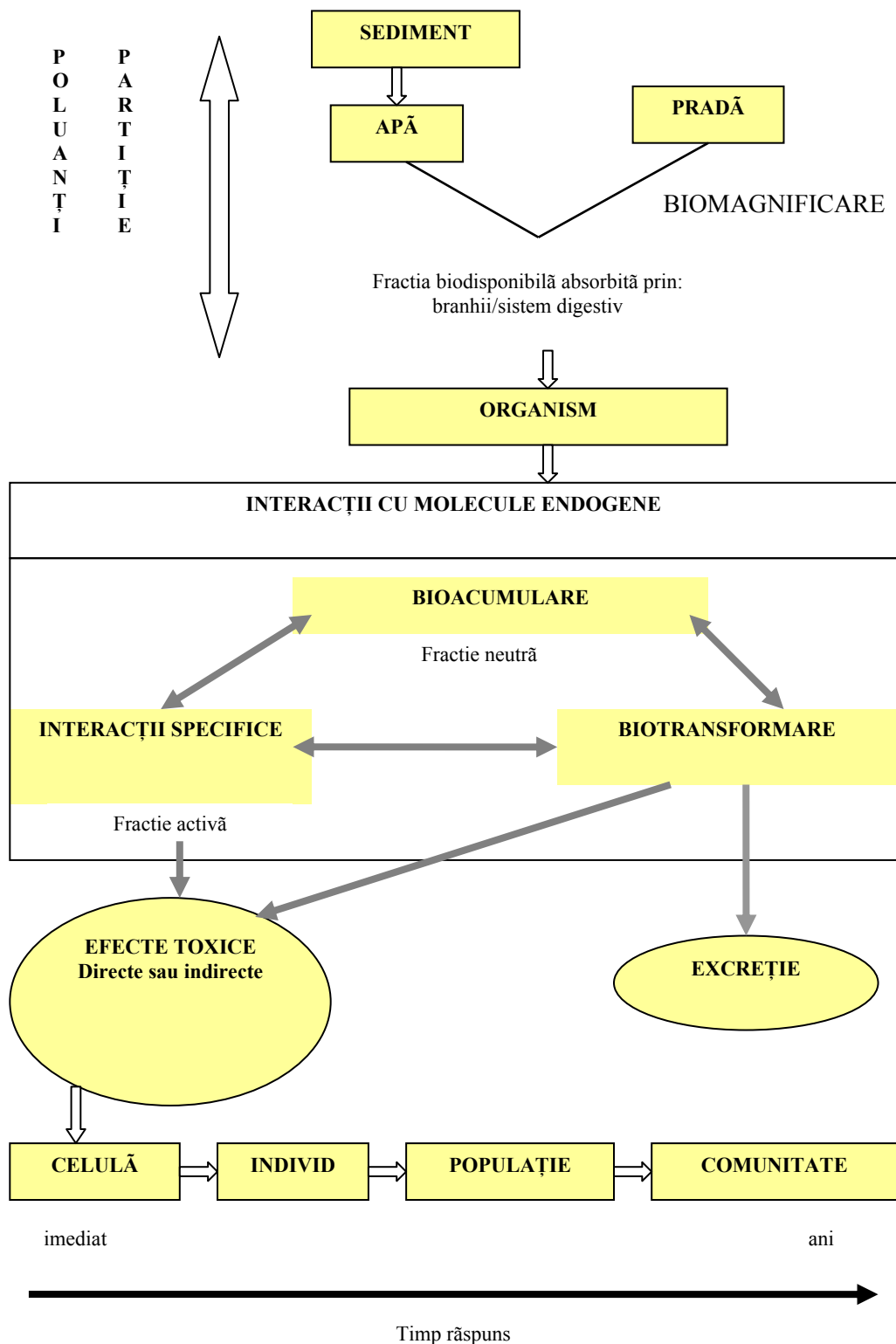


Figura 3.1. Diagrama relațiilor dintre contaminanții mediului acvatic și efectele biologice (Narbonne, 1992)

Termenul de biomarker definește parametrii biologici ce se modifică la un organism expus la contaminanții din mediu. Conceptul de biomarkeri nu semnifică numai măsurătorile biochimice, ci include: patologia celulară, procesele fiziologice și chiar comportamentul unui organism expus la poluanți (Narbonne, 1992; Depledge et al., 1992).

Acest fapt creează posibilitatea utilizării secvențiale a biomarkerilor, începând cu cei nespecifici (fiziologici) și terminând cu biomarkerii biochimici și celulari specifici (de exemplu, activitatea oxidazelor cu funcție mixtă, metalotioneine, granule intracelulare, leziuni tisulare) (Couch și col., 1985; Livingstone, 1989; Viarengo, 1989; Stegeman și col., 1992). Magnitudinea răspunsului biomarkerilor, împreună cu determinarea concentrațiilor tisulare ale poluanților, contribuie la evaluarea generală a impactului poluării.

Comportamentul metalelor în organismele marine, este descris de mecanismele de preluare, stocare, excreție și reglare. Vor fi luate în discuție modelele generale privind preluarea și acumularea metalelor, în încercarea de a înțelege și explica variabilitatea nivelurilor tisulare ale metalelor.

### Mecanisme de preluare

Motivația numeroaselor studii asupra metalelor vine din necesitatea înțelegerii impactului poluării asupra comunităților marine. A existat o tendință de a investiga preponderent preluarea metalelor aflate în soluție în apa marină, deși calea nutrițională are de asemenea o mare importanță în preluarea metalelor (Bryan, 1984).

Metalele prezente în forma solubilă în apa marină penetrează în celulele organismelor marine fie prin procese pasive de difuzie (nevertebrate), fie prin intermediul unei molecule „purtătoare” (pești). (Roesijadi și Robinson, 1994; Viarengo, 1989) (Fig. 3.2.). Absorbția metalelor aflate în soluție în apa de mare se produce atât prin suprafața generală a corpului, cât și prin zone specializate ca branhiile sau pereții intestinali. La majoritatea crustaceelor mari și moluștelor, bariera prin care metalele sunt preluate este reprezentată de suprafețele respiratorii, restul organismului fiind protejat de exoscheletul calcaros sau chitinos.

Odată ce ionii metalici au traversat bariera pătrunzând în organism, sunt rapid legați de către liganzi intracelulari. Prezența în celulă a liganzilor cu afinitate mare pentru metale grele, precum glutationul și metalotioneinele, asigură îndepărtarea continuă a acestora din stratul intern al membranei celulare, reducând astfel concentrația cationilor în celulă și menținând un gradient permanent față de mediul extern (Viarengo, 1989).

Preluarea metalelor legate la materiile în suspensie este în principal corelată cu activitatea tractului digestiv și reprezintă o sursă importantă pentru organisme (Roesijadi și Robinson, 1994). La nevertebratele marine (moluște, crustacei), suspensiile purtătoare de metale sunt preluate prin endocitoză, un mecanism de transport activ. La nivelul lizozomilor materialul biologic este degradat, în acest mod metalul devine disponibil pentru celulă sau poate rămâne legat la compușii rezultați (Viarengo, 1989).

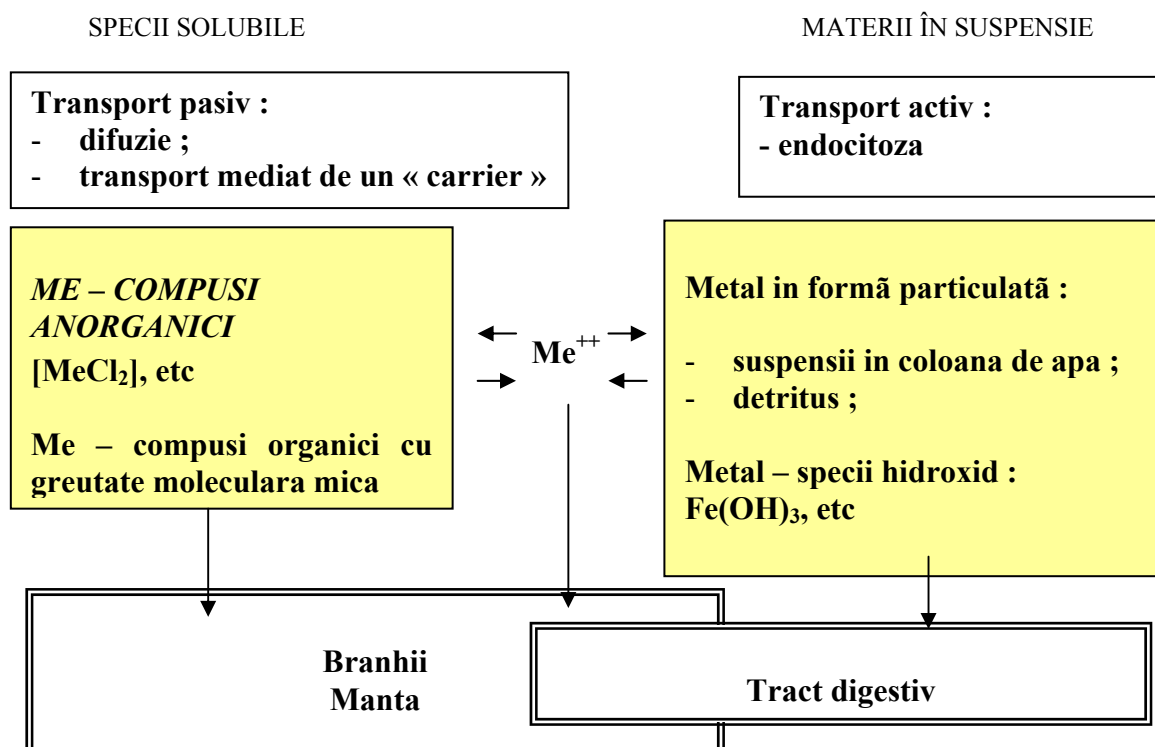


Fig. 3.2. Diagrama mecanismelor de preluare a metalelor la nevertebratele marine

## Mecanisme de acumulare

Odată pătruns în organism, metalul va fi acumulat și/sau excretat. Acumularea se poate produce ca rezultat al mecanismelor fiziologice în cazul metalelor esențiale, care sunt direcționate spre țesuturi pentru îndeplinirea funcțiilor metabolice. La nivelul țesuturilor pot exista necesități de stocare a metalelor, în scopul asigurării unui stoc de metale care să răspundă cerințelor metabolice (Depledge și Rainbow, 1990). Excesul de ioni metalici, care depășește necesitățile metabolice și de stocare, este toxic și trebuie înlăturat din vecinătatea moleculelor importante biologic. Metalul poate fi eliminat din organism sau biotransformat, înainte de stocarea în țesuturi specifice, în forme inerte netoxice.

Organismele marine au dezvoltat diferite strategii de preluare, stocare sau eliminare a metalelor. Fie se restricționează pătrunderea a ionilor metalici acompaniată de mecanisme care asigură un necesar tisular scăzut de metale esențiale, fie se permite pătrunderea tuturor ionilor metalici însoțită de mecanisme de stocare sau eliminare a excesului de metale. (Depledge și Rainbow, 1990).

Metalele din organism pot fi stocate inițial în țesuturile la nivelul cărora au fost preluate (branhii, intestin, tegument). Ulterior ajung în țesuturile unde are loc detoxificarea, stocarea pe termen lung sau eliminarea (glanda digestivă, rinichi) (Roesijadi și Robinson, 1994).

## Mecanisme de eliminare

La organismele marine au fost descrise trei mecanisme principale de eliminare a metalelor grele (Bryan, 1971; Roesijadi și Robinson, 1994). O modalitate, reprezentată de pierderea la nivelul suprafeței corpului sau branhiilor, caracterizează metalele ușor mobilizabile, care sunt adsorbite pe mucusul extern sau complexate la liganzi intracelulari sau extracelulari cu afinitate mică. Alt mecanism constă în eliminarea la nivelul intestinului. La nevertebrate, metalele sunt eliminate odată cu corpul rezidual rezultat în urma digestiei intracelulare, care sunt exocitați din glanda digestivă în intestin. Excreția prin urină este o altă cale de eliminare a metalelor.

## Reglarea concentrațiilor tisulare

Concentrațiile tisulare diferite ale metalelor grele se explică pe baza proprietăților specifice fiecărui țesut de preluare, retenție și excreție. Prin combinarea acestor procese, unele organismele marine sunt potențial capabile să își regleze concentrațiile anumitor metalelor grele în corp. (Depledge și Rainbow, 1990). Există numeroase preocupări privind capacitatea reglatoare a organismelor marine, în contextul utilizării acestora ca indicatori biologici de poluare cu metale. Pentru ca un organism să fie folosit ca indicator de poluare, trebuie să existe o corelație simplă între nivelul metalelor în mediu și în țesuturile acestuia. Organismele capabile să-și regleze concentrațiile de metale nu îndeplinesc acest criteriu (Depledge, 1990).

În anumite țesuturi, nivelurile unor metale sunt menținute între limite înguste prin mecanisme reglatoare care nu implică acumularea metalului în exces. În alte țesuturi, concentrațiile metalelor pot fi mai variabile. Acest fapt poate reflecta fie o reglare mai puțin riguroasă a preluării și excreției, fie că țesutul are capacitate de stocare, permițând acumularea metalelor în forme netoxice, metabolic inerte. Metalele din aceste depozite pot fi gradual eliminate din organism sau pot continua să se acumuleze de-a lungul vieții.

La unele organisme, întreaga încărcătură de metale a corpului se poate regăsi într-un singur țesut. Fluctuațiile concentrațiilor de metale în anumite țesuturi pot fi mascate atunci când se analizează conținutul total în întregul organism (Depledge, 1990). Concluzionarea că un organism prezintă capacități reglatoare numai pe baza faptului că nivelul total prezintă variații mici la creșterea concentrației de expunere poate fi incorectă, dacă se neglijează observarea unei creșteri semnificative a nivelurilor de metale într-un țesut țintă sau organ vital.

Organismele marine preiau metalele din hrană sau apă, le transportă, stochează și excretă, în scopul menținerii unui flux continuu care să controleze concentrația cationilor liberi în celule și fluide. În celulele diferitelor țesuturi, metalele pot atinge concentrații ridicate, datorită capacității unor celule de a acumula excesul metalelor într-o formă netoxică, prin legare la compuși solubili sau compartimentalizare în vezicule membranare și granule (Viarengo & Nott, 1992; Viarengo et al., 1990; Roesijadi și Robinson, 1994). Diferitele procese biochimice implicate în homeostazia metalelor nu prezintă același grad de activitate în toate celulele unui organism. În diferitele organe ale aceluiași organism metalele pot fi acumulate diferențiat. Factorul determinant pentru concentrațiile metalelor în organism este reprezentat de biodisponibilitatea acestora din apă și hrană. Natura metalului (esențial sau neesențial, proprietățile chimice) și starea fiziologică a organismului influențează preluarea, distribuția, acumularea în țesuturi și excreția. Semnificațiile nivelurilor metalelor grele sunt luate în discuție relativ la starea de sănătate a organismelor și a folosirii lor în biomonitoringul poluării cu metale.

## Efecte toxice

Metalele grele în exces au efecte inhibitorii asupra dezvoltării organismelor marine (fitoplancton, crustacei, pești) (Bryan, 1971; Viarengo, 1989). Pot afecta creșterea moluștelor, consumul de oxigen, formarea bisusului, procesul reproductiv. La peștii și crustaceii expuși la concentrații ridicate de metale apar modificări histologice precum: modificarea aspectului branhiilor, necroza sau degenerescența grăsoasă a ficatului (Bryan, 1971). Elucidarea efectelor la nivel celular permite înțelegerea modalităților prin care metalele grele pot altera metabolismul și fiziologia organismelor marine.

Membrana celulară este prima structură țintă când metalele penetrează celula. S-a demonstrat că metalele se pot lega la proteinele și fosfolipidele membranare, alterându-le structura și funcțiile. Metalele grele pot stimula procesele de peroxidare lipidică, o secvență complexă de reacții biochimice, definită ca «deteriorarea oxidativă a lipidelor polinesaturate». Întregul proces are ca rezultat producerea de compuși extrem de toxici pentru celulă, datorită înaltei reactivități față de celelalte componente celulare (proteine solubile și membranare, ADN) (Viarengo, 1989).

Rolul biologic al metalelor esențiale este corelat cu înalta lor afinitate pentru grupările active ale enzimelor și proteinelor structurale. Efectele toxice ale metalelor neesențiale pot fi produse de tendința lor de a substitui metalele esențiale și de a competiționa pentru liganzii biologici. Metalele toxice cu afinitate mare pentru grupările active ale proteinelor pot afecta structura și funcția acestor molecule și în final fiziologia celulei (Webb, 1979; Viarengo, 1989).

Efectele letale ale unor metale la crustacei au fost puse pe seama inhibării enzimelor implicate în respirația celulară. Modificările histologice observate la pești și crustacei în urma expunerii cronice la metale sunt efecte secundare produse de perturbarea nutriției în urma inhibării enzimelor căilor catabolice (Bryan, 1971). Efectele asupra creșterii și dezvoltării au fost puse pe seama inhibării enzimelor implicate în sinteza proteică și diviziunea celulară. Se consideră că, depinzând de metal, de gradul de bioacumulare și de vulnerabilitatea sistemelor enzimactice, este posibilă apariția unor multitudini de efecte.

## **CAPITOLUL 4 MATERIAL ȘI METODE**

### **4.1. REȚEAUA STAȚIILOR DE MONITORING**

### **4.2. METODOLOGIA DE PRELEVARE, CONSERVARE ȘI ANALIZĂ A EȘANTIONELOR DE APA, SEDIMENTE ȘI ORGANISME**

4.2.1. Metodologia de prelevare, conservare și analiză a apei marine

4.2.2. Metodologia de prelevare, conservare, prelucrare preliminară și analiza a sedimentelor marine

4.2.3. Metodologia de prelevare, conservare, prelucrare preliminară și analiza a organismelor marine

### **4.3. DETERMINAREA ANALITICĂ A METALELOR GRELE PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE/ EMISIE ATOMICĂ**

4.3.1. Spectrometria de absorbție atomică cu cuptor de grafit (GF AAS)

4.3.2. Spectrometrie de emisie atomică cu plasma cuplată inductiv (ICP /AES)

### **4.4. METODA ANALITICĂ DE DETERMINARE A COMPUȘILOR ORGANOSTANICI**

### **4.5. PROCEDURI DE CONTROL ȘI ASIGURARE A CALITĂȚII DATELOR, DE PRELUCRARE ȘI INTERPRETARE A REZULTATELOR ANALITICE**

4.5.1. Controlul și asigurarea calității datelor

4.5.2. Analiza statistică

4.5.3. Analiza multivariată a datelor

4.5.4. Prelucrarea și prezentarea datelor oceanografice utilizând programul Ocean Data View

## **CAPITOLUL 5**

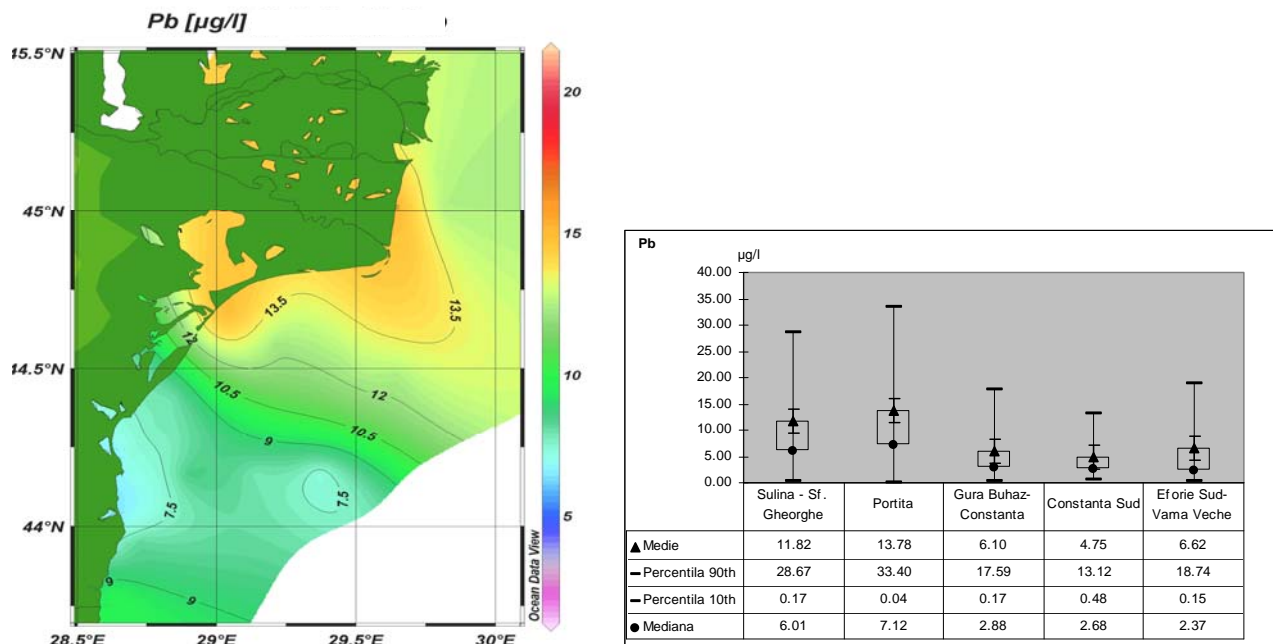
### **CONTRIBUȚII PERSONALE LA CUNOAȘTEREA POLUĂRII CU METALE GRELE LA LITORALUL ROMANESC**

#### **5.1. NIVELURILE ACTUALE ALE METALELOR GRELE ÎN APA ȘI SEDIMENTELE MARINE DE-A LUNGUL LITORALULUI ROMÂNESC AL MĂRII NEGRE**

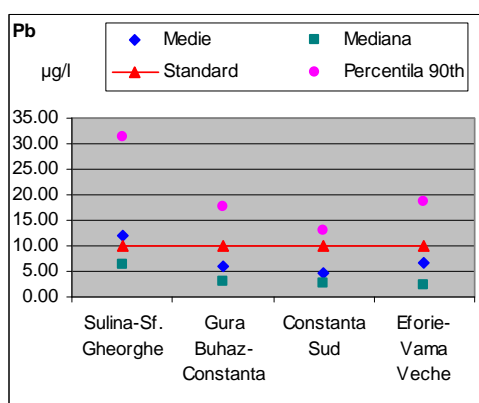
##### **5.1.1. Variații de distribuție și dinamică ale metalelor grele în apele costiere din dreptul litoralului românesc**

Distribuția metalelor în apele costiere de suprafață a fost evidențiată pe baza interpretării rezultatelor analizelor celor 675 de probe investigate în ultima decadă. Analiza dispersională unifactorială (ANOVA) a evidențiat diferențe semnificative ale concentrațiilor de plumb ( $df = 4, 642; F = 8,97; p < 0,05$ ) și mangan ( $df = 4, 258; F = 4,60; p < 0,05$ ) între diferite sectoare ale litoralului. În cazul plumbului s-a pus în evidență influența Dunării asupra zonei marine de vărsare, precum și tendința de descreștere pe direcție nord - sud (Fig. 5.1.). Și alte studii au găsit concentrații crescute de plumb (dizolvat și particulat) la gurile Dunării, în comparație cu stațiile costiere, punând astfel în evidență influența fluvială (Tankere, 2001). Și în cazul altor metale, valorile observate au prezentat diferențe sectoriale distincte. În stațiile din zona de larg (adâncime >40 m) a profilului Est Constanta concentrațiile medii ale metalelor au fost mai scăzute decât în stațiile costiere din apropierea tarmului (Oros, 2008). În apele portuare s-au remarcat valori medii și maxime de nichel și crom situate mult deasupra acelor înregistrate în sectoarele învecinate portului Constanța.

În raport cu standardele de calitate pentru clasificarea calității apelor marine costiere (Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 161 / 2006), marea majoritate (76,1-100%) a eșantionelor de apă marină investigate în perioada 1997-2007 se încadrează sub valorile limită prevăzute pentru cupru, cadmiu, plumb, nichel și crom. Plumbul este elementul pentru care se înregistrează cel mai mare procent de eșantioane ce depășesc standardul de calitate (Fig. 5.2.).

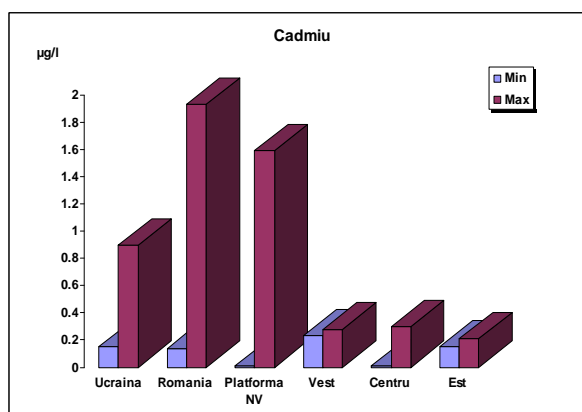


**Fig. 5.1. Distribuția valorilor medii (1997-2007) ale plumbului apei marine de suprafață de-a lungul litoralului românesc (Sulina – Vama Veche)**



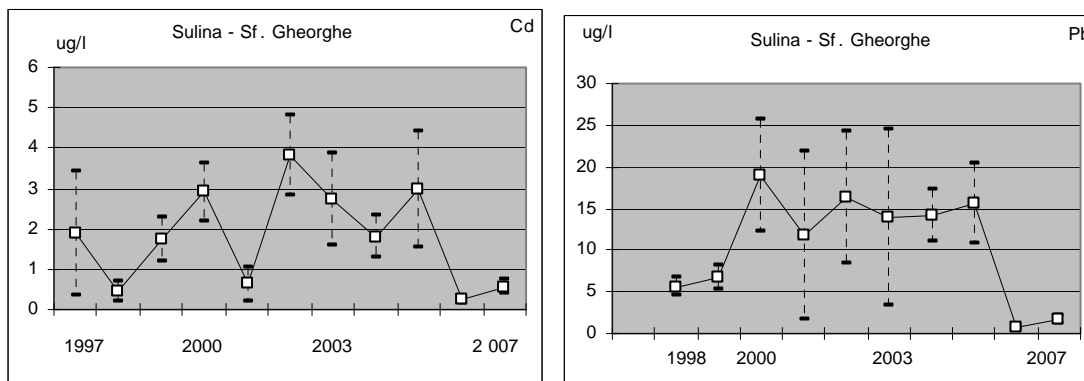
**Fig. 5.2. Concentrațiile plumbului în diferite sectoare ale litoralului în raport cu standardele de calitate (1997-2007)**

Informațiile comparative din literatura științifică referitoare la prezența metalelor în apa Mării Negre (Zeri, 2000; Tankere, 2001), se remarcă faptul că valorile înregistrate în zona costieră românească sunt comparabile cu alte zone costiere și se înscriu în domeniile de valori observate în zona nord-vestică a Mării Negre, aflată sub influența celor trei mari fluvii Dunăre, Nipru, Nistru. În zona de mare adâncime a bazinului concentrațiile metalelor în orizontul de suprafață sunt diminuate. (Fig. 5.3.).



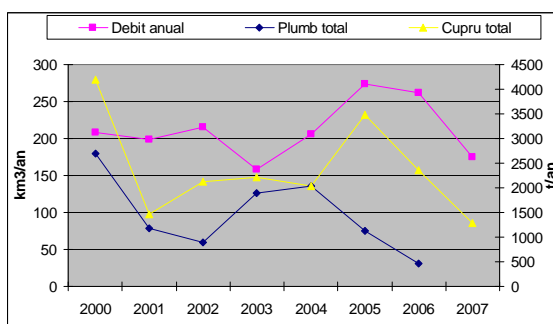
**Fig. 5.3. Date comparative privind prezența metalelor în apa Mării Negre**

Studiul tendințelor temporale a evidențiat variabilitatea înaltă a metalelor în coloana de apă în diferite sectoare costiere, în special în fața gurilor Dunării. Cadmiul și plumbul au prezentat valori crescute în apele marine, în special în fața gurilor Dunării, în perioada (1999 – 2000) când bombardamentele uzinelor chimice situate pe malul Dunării în timpul războiului din Iugoslavia au provocat deversarea în mediu a unor cantități însemnate de poluanți anorganici și organici. Rezultatele sunt confirmate de un studiu desfășurat în aceeași perioadă de către Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare Delta Dunării, Tulcea, care a semnalat poluarea crescută cu metale grele a Deltei Dunării, manifestată prin valori crescute ale acestora în toate componentele ecosistemului. În ultimii doi ani de investigații, evoluția concentrațiilor cadmiului și plumbului a prezentat tendințe evidente de diminuare și stabilizare (Fig. 5.4.).



**Fig. 5.4. Evoluția valorilor anuale ( $\pm$ interval de încredere) ale metalelor în apele tranziționale marine din fața gurilor Dunării**

Calitatea apelor costiere depinde considerabil de calitatea apei Dunării. Analizând contribuția tuturor surselor (Dunărea și sursele terestre), cea mai mare încărcătură de poluanți este adusă de Dunăre. Direcția N-S dominantă a curenților marini favorizează dispersia poluanților din Dunăre în apele costiere românești. În privința metalelor (zinc, plumb, cadmiu, cupru, nichel, crom), tendința observată în ultimii ani este de ușoară diminuare a încărcăturilor totale descărcate în mare (Fig. 5.5.). Această observație este în acord cu tendințele înregistrate în apele tranzitorii și costiere în aceeași perioadă.



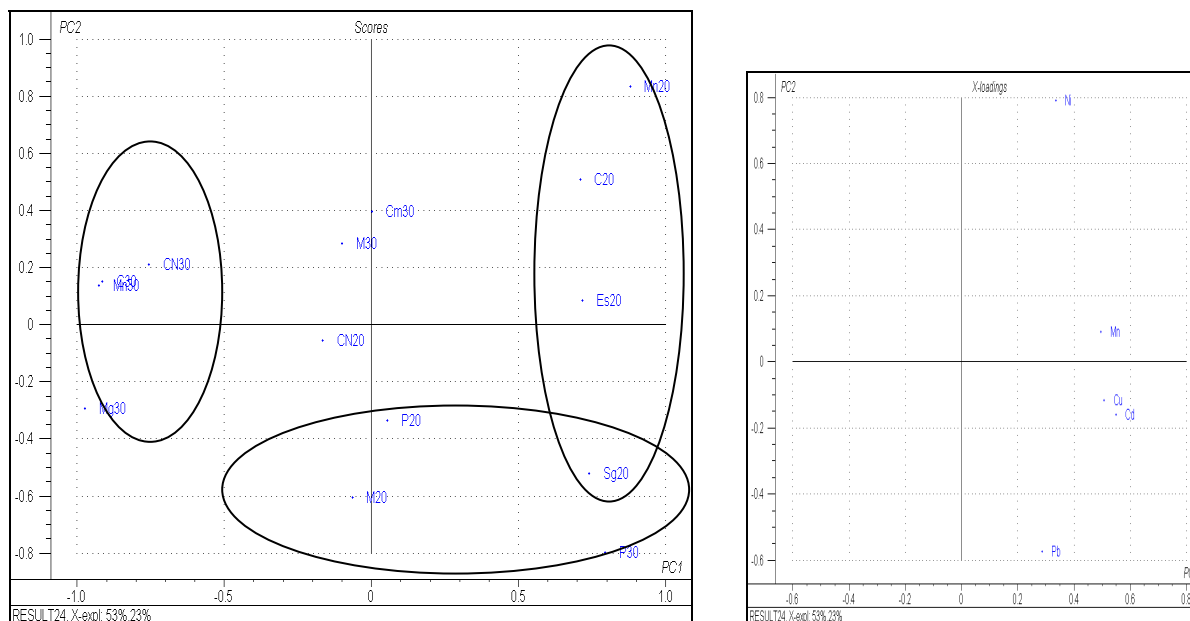
**Fig. 5.5. Tendințe de evoluție a încărcăturilor transportate de Dunăre în Marea Neagră (date ANAR, ICPDR)**

Analiza multivariată a datelor de monitoring, a permis generarea unor modele cu ajutorul cărora se pot explica similaritățile sau diferențele observate între diferite grupuri de eșantioane, pe baza identificării variabilelor cu cea mai mare contribuție. Analiza componentului principal (PCA) aplicată rezultatelor monitoringului apelor costiere românești în ultimii 10 ani a evidențiat formarea a două grupuri distincte de-a lungul primei componente (PC1): unul reprezentat de eșantioanele de apă marină din zona de larg (>30 m), caracterizate de concentrații diminuate de metale grele, celălalt reprezentat de apele din apropierea țărmului (<20m). De-a lungul celei de-a doua axe (PC2) s-a observat separarea stațiilor din sectorul nordic al litoralului pe baza valorilor crescute de plumb (Fig. 5.6.).

### 5.1.2. Variații de distribuție și dinamică a metalelor grele în sedimentele marine superficiale din dreptul litoralului românesc

Regiunile costiere reprezintă zone de depozitare a materialului de origine terigenă, transportat pe cale fluvială, eoliană sau prin șiroire. Contribuția diverselor surse influențează distribuția diferitelor tipuri de sedimente în zona litorală. Ecosistemele costiere prezintă un caracter dinamic prin diversitatea tipurilor de substrat, a habitatelor și a proceselor depozitionale și de transport.

Impactul activităților antropice se reflectă în gradul de poluare al sedimentele costiere și în multitudinea efectelor negative asupra biotei. Cantitatea și distribuția metalelor în sedimentele marine superficiale depind de o serie de factori: aportul surselor naturale și antropice, tipul de sediment, gradul de perturbare, parametri fizico-chimici.



\* CN30 – Constanța Nord 30 m; C20/30 – Costinești 20m/30 m; Mn 20/30 – Cap Midia 20m/30 m; Mg30 – Mangalia 30 m; Es20 – Eforie Sud 20m; Sg20 – Sf. Gheorghe 20m; P20/30 – Portița 20m/30m; M20 – Mila9 20m.

**Fig. 5.6. Rezultatele analizei multivariate a concentrațiilor metalelor în apele costiere (1997 – 2007)**

Distribuția metalelor grele în sedimente (545 de eșantioane), rezultată din prelucrarea rezultatelor ultimilor 10 ani de studiu, este redată în Fig. 5.17 – 5.23. Analiza dispersională unifactorială (ANOVA) a evidențiat diferențe semnificative ale concentrațiilor de cupru ( $df = 4, 485; F = 13,99; p < 0,05$ ), plumb ( $df = 4, 465; F = 13,39; p < 0,05$ ), nichel ( $df = 4, 322; F = 12,38; p < 0,05$ ), crom ( $df = 4, 203; F = 9,83; p < 0,05$ ) și litiu ( $df = 4, 115; F = 11,04; p < 0,05$ ) între diferite sectoare ale litoralului. Cuprul și cromul au înregistrat valori crescute în sedimentele portuare, portul Constanța diferențiindu-se de toate celelalte sectoare investigate, fapt confirmat și de testele de comparare. Concentrațiile plumbului și nichelului în sectorul din fața gurilor de vărsare ale Dunării au fost semnificativ majorate față de sectorul sudic, fiind comparabile doar cu acelea determinate în sedimentele din portul Constanța (Fig. 5.7). (Oros et al., 2002).

Distribuția concentrațiilor litiului în sedimente depinde de variațiile texturale ale acestora, analiza datelor confirmând existența unor diferențe semnificative între sedimentele fine din fața gurilor Dunării și sedimentele mai grosiere din sudul litoralului (Fig. 5.7). În incinta portului Constanța condițiile hidrodinamice specifice favorizează depunerea particulelor fine. Numeroase studii au demonstrat corelația puternică între litiu și fracțiunea fină sedimentară (silt, argilă), acumuloare de metale (Loring, 1991; Horowitz, 1991). Rezultatele analizelor granulometrice au pus în evidență variabilitatea texturală a sedimentelor costiere. Ponderea fracțiunii fine acumuloare de metale (dimensiune particule  $< 63 \mu m$ ) compusă din silturi și argile, a variat între următoarele domenii de valori (Fig. 5.8): adâncime 5 m: 40-50 % în sectorul nordic și 15-25% în sectorul sudic; adâncime  $> 5m$ : 40-70% în sectorul nordic, respectiv 20-65% în sectorul sudic; zona din largul mării (50 – 100 m): 58– 83%; port Constanța: 82%.

În sedimentele necontaminate raportul metal / Litiu este considerat relativ constant, existând o corelație pozitivă între concentrațiile metalului și ale litiului. Deoarece activitățile umane introduc metale antropogene în mediul marin, dar nu și litiu, este de așteptat ca sedimentele contaminate să prezinte rapoarte metal / litiu mai ridicate (Aloupi, 2001). Diagramele reprezentând corelațiile metal – litiu (Fig. 5.9.) au permis identificarea locațiilor unde apar concentrații „anormal” de ridicate de metale antropogene. Sedimente contaminate au fost evidențiate în incinta portului Constanța, în zona de mică adâncime din Eforie Sud afectată de deversarea apelor insuficient epurate, precum și în fața gurilor Dunării.

Clasificarea sedimentelor în raport cu standardele de calitate (Ord. Nr. 161/2006) evidențiază faptul ca procentul eșantioanelor investigate în ultimii 10 ani ce depășesc aceste valori este mai ridicat în zona de influență fluvială și în portul Constanța. Sedimentele din sectorul central (Baia Mamaia) au fost caracterizate de concentrații moderate, care în general s-au încadrat în limitele stabilite.

Evoluția concentrațiilor metalelor în sedimentele costiere prezintă în ultimii 2-3 ani tendințe evidente de stabilizare și chiar de ușoară diminuare. Sistarea sau reducerea unor activități industriale costiere, inițierea unor lucrări de modernizare a stațiilor de epurare, un control mai eficient al surselor de poluare rezultate din activitățile portuare, precum și o mai bună gestionare a surselor difuze (depozitele de deșeurii menajere și industriale) contribuie la îmbunătățirea stării de calitate a ecosistemului marin. Aportul crescut de poluanți aduși de Dunăre în perioada 1999 – 2000 în urma distrugerilor unor uzine chimice în timpul războiului din Iugoslavia s-a reflectat în concentrațiile ridicate de metale grele atât în apă, cât și în sedimente. S-au mai observat creșteri ale metalelor în sedimentele costiere în perioadele (2004-2005) când debitele fluviale majorate peste media normală au contribuit cu aporturi crescute de poluanți mobilizați în urma inundațiilor din depozitele terestre (Fig. 5.10.).

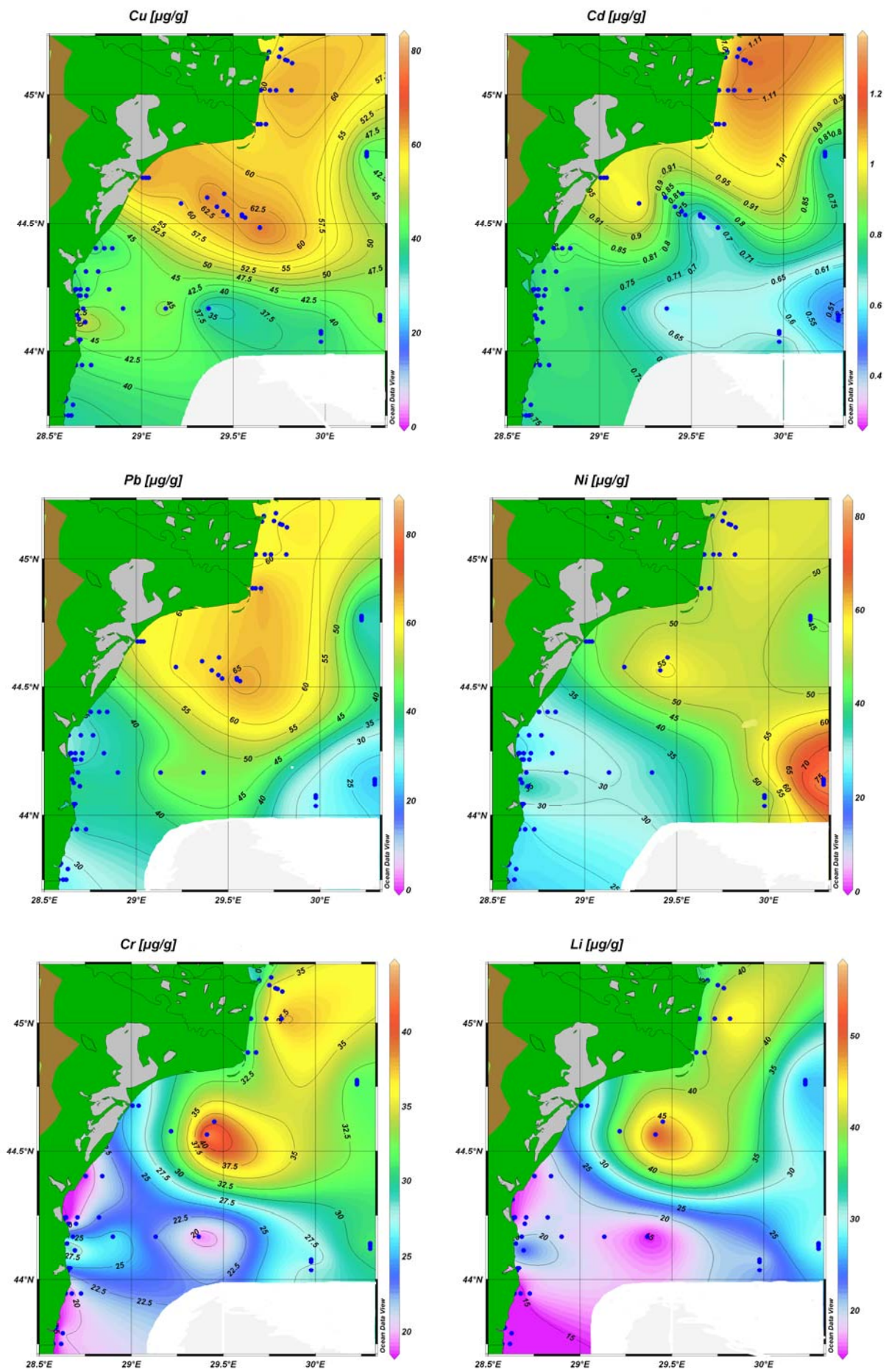


Fig. 5.7. Distribuția concentrațiilor medii ale metalelor în sedimentele marine din dreptul litoralului românesc (1997-2007)

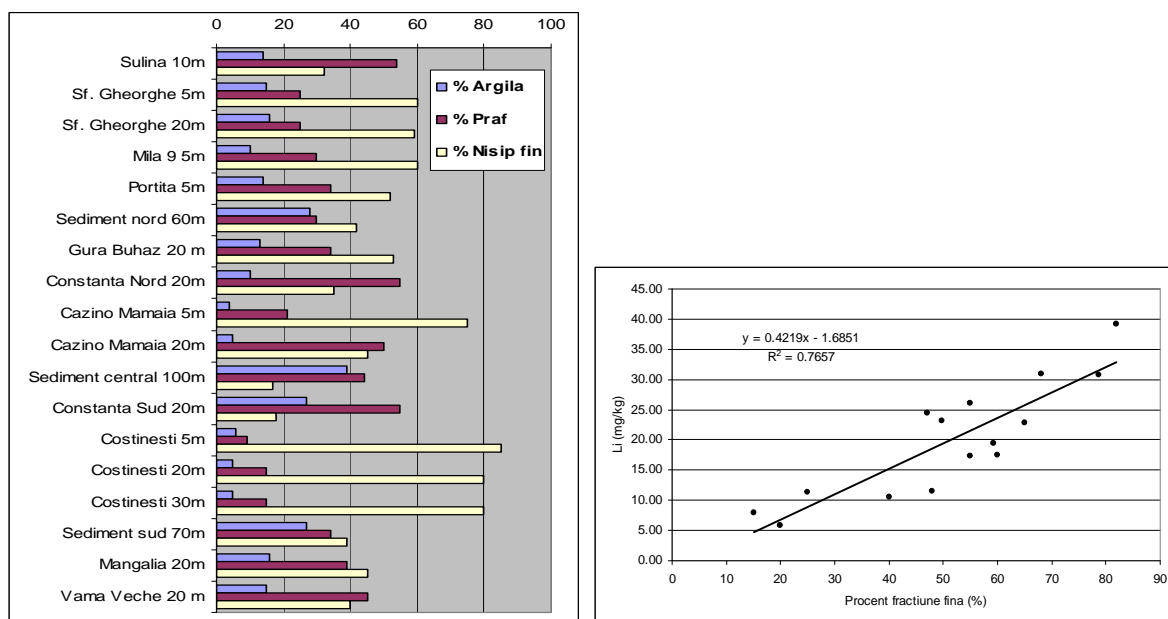


Fig. 5.8. Compoziția granulometrică a sedimentelor marine din dreptul litoralului românesc și corelația litiu / fracțiune fină (<math>63 \mu\text{m}</math>) (2007)

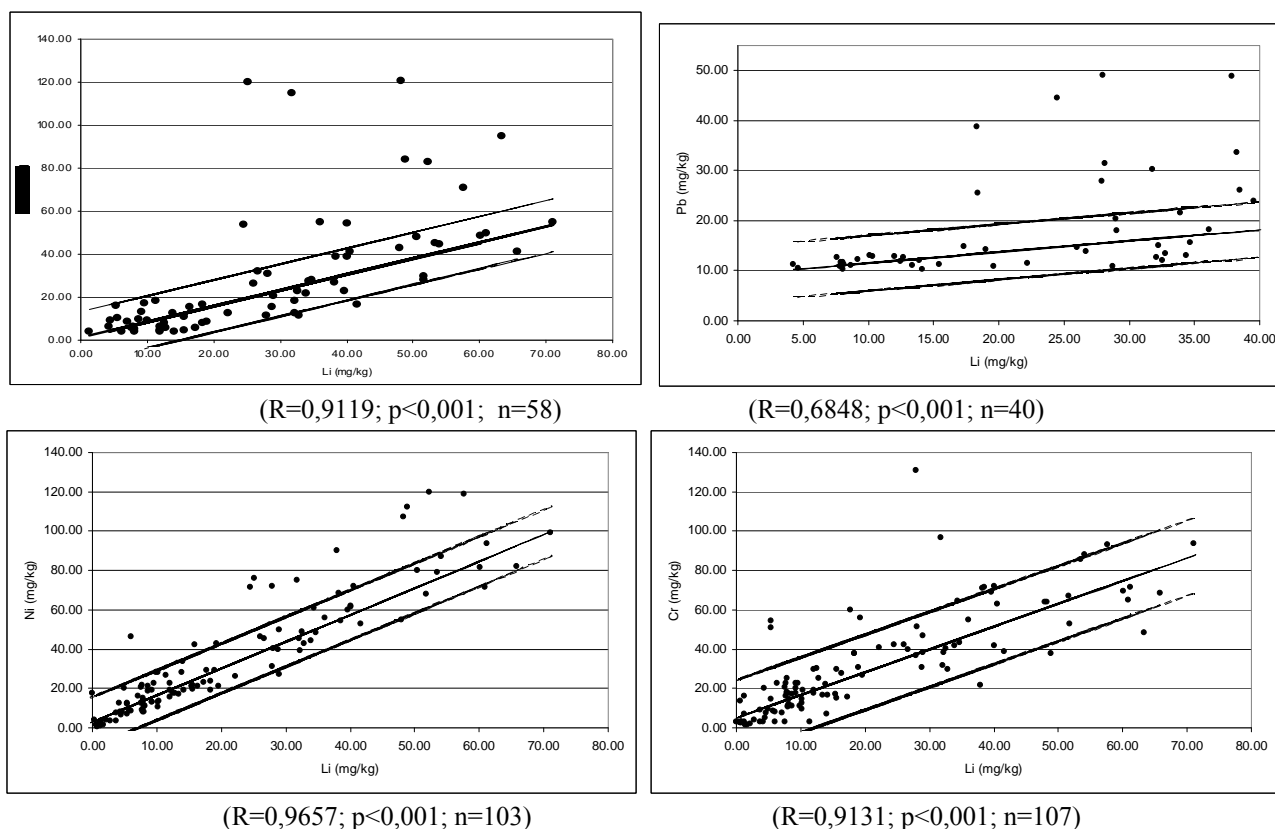


Fig. 5.9. Diagramele metal / litiu în sedimentele litorale (2005 – 2007) (liniile reprezintă dreapta de regresie și limitele benzii de predicție 95%)

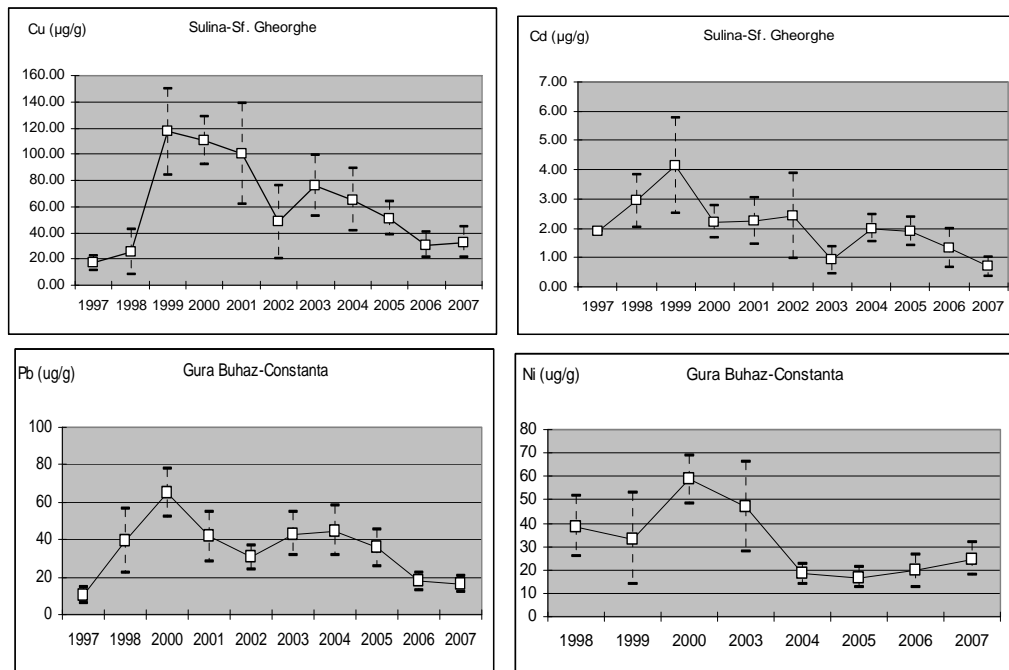
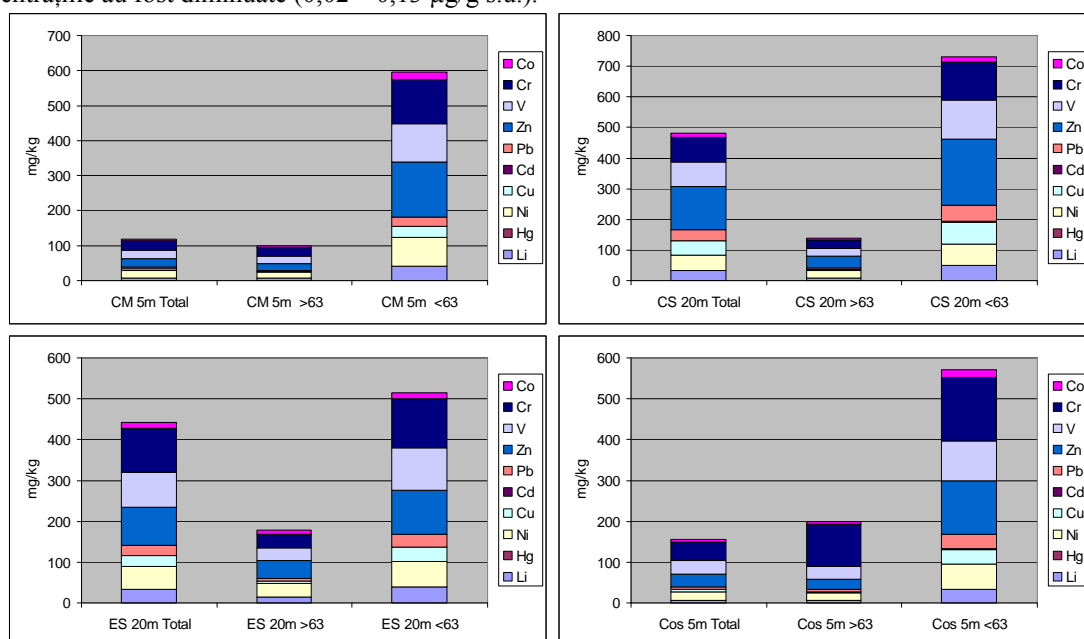


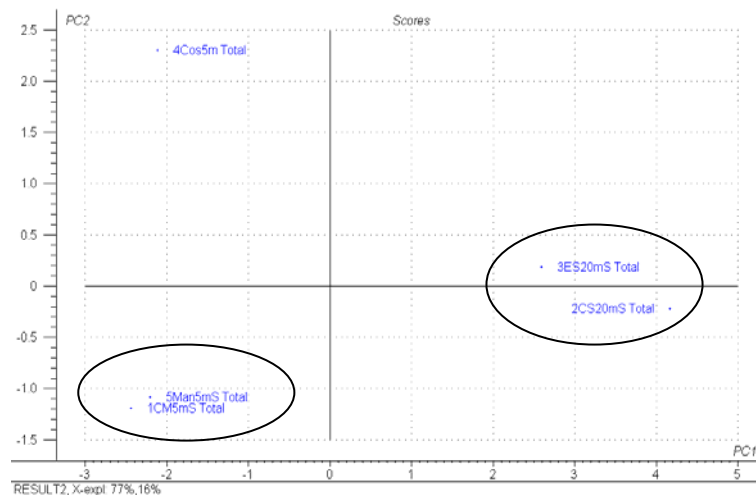
Fig. 5.10. Evoluția concentrațiilor anuale ( $\pm$ interval de încredere) ale metalelor în sedimentele costiere

Sedimente costiere prelevate în 2004 (sezonul de vară) au fost analizate prin spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplata inductiv (ICP AES) în cadrul stagiului efectuat la NERI, Danemarca. Determinarea metalelor grele în fracțiuni granulometrice sedimentare au evidențiat diferențele de acumulare: compușii și mineralele din fracția fină ( $< 63 \mu\text{m}$ ) acumulează metalele din surse antropogene, în timp ce nisipul ( $> 63 \mu\text{m}$ ) acționează mai degrabă ca un diluant al concentrațiilor totale (Fig. 5.11.). A fost observată o corelație puternică a majorității metalelor determinate cu fracțiunea fină și conținutul de substanță organică și litiu. Prin aplicarea analizei multivariate asupra acestor rezultate s-au confirmat observațiile puse în evidență de matricea corelațiilor: pe baza distribuției încărcăturilor variabilelor, s-a observat ca Li, Hg, Be, V, Fe, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, As, Cd, Sn, Cs, Pb, Zn, substanța organică și fracțiunea fină sunt grupate strâns de-a lungul PC1, ceea ce reflectă corelațiile puternic pozitive dintre acestea. În schimb, poziționarea fracției grosiere reflectă relații invers proporționale (Fig. 5.12).

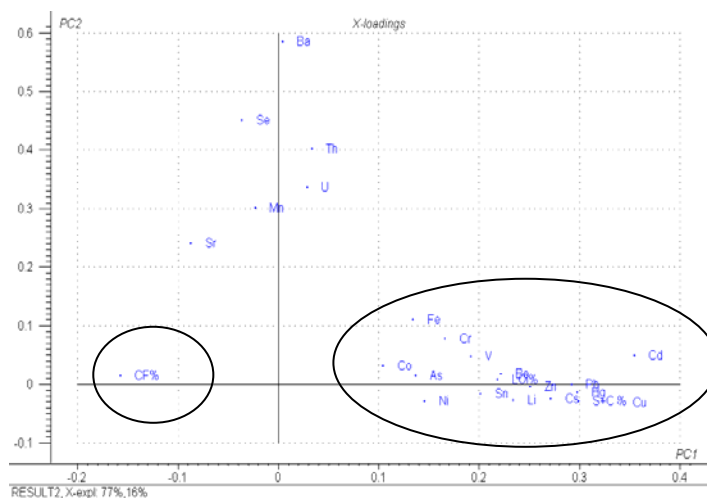
Investigațiile desfășurate în 2004 asupra sedimentelor costiere prin metoda ICP AES a permis obținerea de informații asupra unui număr mai mare de elemente decât acelea analizate în mod obișnuit în cadrul monitoringului (Tabel. 5.13.). Niveluri reduse pentru aproape toate elementele au fost înregistrate în sedimentele grosiere din apropierea tarmului (0-5 m adâncime). Sedimentele provenite din fata gurilor de vărsare ale Dunării și sedimentele din portul Constanța s-au diferențiat prin acumulări crescute de metale. De exemplu, mercurul a fost prezent cu valori mai mari în sectorul nordic (0,15 – 0,44  $\mu\text{g/g}$  s.u.) și portul Constanța (0,21 – 0,61  $\mu\text{g/g}$  s.u.), în timp ce în sectorul sudic concentrațiile au fost diminuate (0,02 – 0,13  $\mu\text{g/g}$  s.u.).



CM-Cazino Mamaia; CS-Constanta Sud; ES-Eforie Sud; Cos-Costinesti;  
 Fig. 5.11. Concentrațiile metalelor grele în sedimentul total, fracțiunile grosiere  $>63 \mu\text{m}$  (nisip) și fine  $<63 \mu\text{m}$  (argile, silturi) (2004)



Cos: Costinești; ES: Eforie Sud; CS: Constanta Sud; Man: Mangalia; CM: Cazino Mamaia;



CF%:fracțiune grosiera; S+C%:fracțiune fina (silt+argila); LOI%: sb. organica;

Fig. 5.12. Analiza multivariată a concentrațiilor metalelor în sedimente (2004)

Tabel. 5.13. Concentrațiile metalelor determinate prin ICP-AES în sedimente costiere din dreptul litoralului românesc (2004) (U.M  $\mu\text{g/g}$  s.u.)

Element	Zona nordică (adâncime 20-30m)	Zona sudică (adâncime 5m)	Zona sudică (adâncime 20-30 m)	Port Constanța
Li	33,15-53,09	7,15-9,28	9,63-33,35	26,82-37,05
Hg	0,15-0,44	0,022-0,026	0,047-0,138	0,21-0,61
Be	0,82-1,32	0,20-0,30	0,40-0,88	0,97-1,11
V	85,36-147,26	25,57-46,62	27,01-85,26	89,34-167,88
Cr	94,28-144,26	34,35-44,46	34,17-109,21	91,76-113,56
Mn	831,69-1015,89	358,16-1377,22	280,34-593,63	312,95-497,62
Co	15,81-19,23	5,15-7,64	5,17-13,22	8,03-11,75
Ni	63,69-87,84	20,33-28,23	40,35-55,13	63,97-87,36
Cu	42,07-82,76	3,40-4,96	4,24-27,70	47,89-185,49
As	6,93-11,11	2,14-4,74	4,38-9,65	10,62-15,09
Se	0,19-0,20	0,03-1,20	0,14 – 1,50	0,10-2,09
Sr	154,49-272,28	123,07-453,25	115,92-254,49	165,92-210,78
Cd	0,25-0,69	0,03-0,11	0,18-0,27	0,57-2,70
Sn	0,92-1,67	0,36-0,50	0,56-0,74	2,25-11,39
Cs	6,46-11,58	088-1,16	1,75-5,83	4,85-6,61
Ba	239,99-359,67	57,17-558,38	81,03-245,12	263,37-315,98
Pb	24,81-50,20	5,25-6,39	8,47-25,15	38,54-119,75
Th	8,71-9,3	3,29-41,44	3,21-8,76	6,89-8,10
U	1,42-1,65	0,74-6,56	0,75-1,68	1,47-2,39
Zn	113,74-182,38	27,10-32,04	39,92-92,10	146,37-535,22

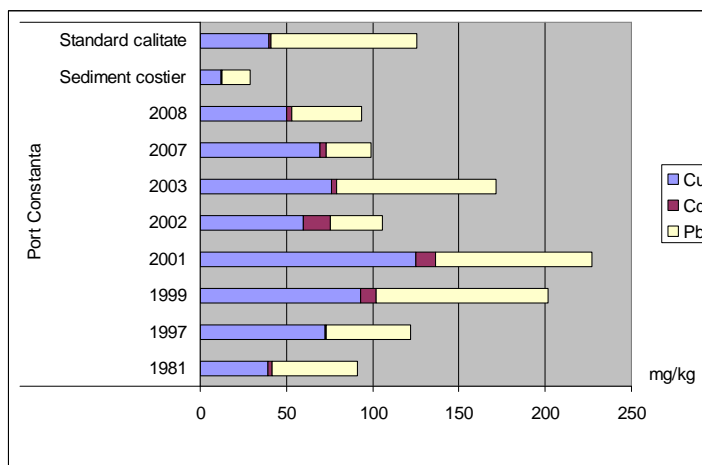
Diverse studii au fost dedicate investigării metalelor în sedimentele din diferite sectoare ale Mării Negre (Tab. 5.14.). Rezultatele au evidențiat sedimente contaminate în fața gurilor Dunării și Nistrului, precum și în unele zone costiere (IAEA, 1996). Investigații efectuate în zona platformei continentale nord-vestice a Mării Negre au evidențiat influențele naturale sau antropice asupra nivelurilor metalelor grele în sedimente (Secrieru și Secrieru, 2002). Investigații desfășurate în zona litoralului turcesc al Mării Negre au determinat concentrații crescute în sedimente, puse pe seama activităților agricole și industriale din regiune, în special activitățile miniere. (Topcuoglu, 2002). Analiza concentrațiilor metalelor în sedimente din “zonele fierbinți” ale litoralului bulgăresc a permis identificarea sectoarelor puternic contaminate din apropierea liniei de coastă și a gurilor de deversare, influențate de vecinătatea unor activități industriale (petrochimie, ciment, oțelarii). (Simeonov, 2000).

**Tabelul. 5.14. Date comparative privind valorile medii și domeniile de variație ale concentrațiilor metalelor în sedimentele din diferite sectoare ale Mării Negre**

Zona de prelevare	Sursa	Cu (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)	Ni (μg/g)	Cr (μg/g)	Mn (μg/g)	V (μg/g)	Zn (μg/g)	Ba (μg/g)
Ucraina (zona costiera)	IAEA, 1996	19,04 (1,69-40,10)	0,33 (0,01-1,10)	17,47 (2,34-30,10)	31,36 (17,60-57,10)	48,71 (3,23-86,30)	550,45 (113,00-1032,00)	50,70 (3,89 – 96,40)	109,01 (4,76-186,00)	
Ucraina (zona costiera)	Villeneuve, 2004	28,80	0,35	27,20	37,40				78,7	
Rusia (zona costiera)	IAEA, 1996	32,26 (19,20-48,70)	0,22 (0,19-0,27)	20,02 (12,70-31,01)	33,04 (26,90-38,20)	63,34 (53,20-39,01)	960,00 (818,00-1237,00)	91,30 (66,30-103,00)	87,34 (61,90-120,30)	
Georgia (zona costiera)	Gvakharia, 2006	50 (40-900)		17,7 (7,0-48)		215 (10-1300)	1937 (700-9300)		136 (60-300)	
Turcia (strâmtoarea Bosfor)	IAEA, 1996	27,87 (11,01-43,01)	0,34 (0,07-0,64)	42,06 (15,60-60,30)	51,26 (35,50-60,90)	81,00 (38,70-148,00)	535,30 (448,00-783,00)	26,31 (12,40-42,40)	111,54 (40,71-144,00)	
Turcia (zona costiera)	Kiratli, 1996	15-82		12-66	11-202	13-224	112-1064		24-138	
Turcia (zona costiera)	Topcuoglu, 2002	41,31 (4,00-95,5)	0,44 (0,02-0,93)	11,29 (0,05-31,1)	33,26 (13,55-65,20)	53,36 (10,80-115,50)	478,77 (206,6-870,3)		114,6 (33,9-267,4)	
Bazin central	Kiratli, 1996	29-68		14-35	38-130	32-171	355-751		50-108	
Bulgaria (zona costiera)	Simeonov, 2000	80 (3 – 786)	0,81 (0,01 – 4,29)	15,96 (1,55 – 118,80 )	12,96 (1 – 28)	25,59 (3 – 109,52)	302,92 (73,67 – 1710 )		58,97 (14,77 – 265,54)	
Bulgaria (zona costiera)	Villeneuve, 2004	25,44 (5,92-70,4)	0,17 (0,14-0,22)	23,70 (15,20-33,30)	36,60 (16,00-52,80)				66,63 (35,10-92,30)	
Platforma NV	Secrieru și Secrieru, 2002	30,67 (4,62-75,72)	0,77 (0,16-3,99)	19,44 (2,1-43,5)	49,80 (1-117)	57,2 (1-120)		52,8 (1-118)	69 (1-174)	272,3 (13-560)
Bazin vestic (adâncime >650 m)	Pecheanu, 1982	52,21 (20,96-111,26)	2,77 (1,15-4,49)	37,15 (27,39-53,25)					75,39 (28,43-108,88)	
România (zona costiera)	Villeneuve, 2004	27,10	0,26	27,90	43,40				109,00	
România (zona costiera)	date personale	38,42 (6,17-81,64)	1,47 (0,12-3,20)	33,44 (10,41-70,36)	26,07 (6,18-48,28)	19,45 (5,19-39,84)	162,87 (64,19-320,05)	29,08 (11,23-45,66)	122,02 (79,28-176,31)	51,41 (24,93-82,93)
România (gurile Dunării)	Villeneuve, 2004	42,10-74,80	0,44-0,75	27,50-47,70	46,10-59,00				104-162	
România (gurile Dunării)	date personale	59,75 (11,43-130,84)	1,64 (0,09-3,26)	57,67 (10,90-109,31)	48,45 (12,11-102,14)	33,23 (8,68-71,70)	171,05 (73,74-315,21)		104,34 (21,49-175,31)	95,61 (19,60-160,01)
România (adâncime 50-100 m)	date personale	36,75 (22,79-50,43)	1,12 (0,70-2,01)	24,18 (19,68-30,84)	55,30 (31,19-124,77)	29,36 (10,59-50,47)				397,12 (182,69-690,05)

Sedimentele de pe fundul bazinelor acvatice portuare au fost semnalate peste tot în lume ca fiind o problemă majoră de mediu, reprezentând un rezervor puternic de poluanți organici și anorganici, care pot fi ușor remobilizați prin schimbarea condițiilor de mediu (Guevara-Riba, 2004). Doi factori principali contribuie la acumularea poluanților în sedimentele portuare: porturile reprezintă centrele unor intense activități industriale (navigație, manipulare mărfuri) și urbane (descărcări de ape uzate), fiind în același timp proiectate pentru minimizarea energiei hidrodinamice în incinta lor. În ultimii 10 ani, sedimente prelevate din locații reprezentative pentru acvatoriul portului Constanța au fost

investigate. S-a remarcat nivelul semnificativ de contaminare al sedimentelor, în raport cu standardele de calitate (Ord. 161/2006). Sedimentele portuare au acumulat concentrații evident majorate în comparație cu sedimentele costiere din sectorul central - sudic al litoralului (Fig.5.15.). Un alt fapt remarcat a fost că valorile determinate în perioada 1997-2008 au fost mai ridicate decât concentrațiile raportate în perioada 1981-1982 (Pecheanu, 1982b), fapt datorat probabil intensificării și diversificării activităților portuare. De asemenea, sedimentele din incintele porturilor maritime Midia și Mangalia au fost caracterizate de niveluri semnificative de contaminare cu metale. Rezultatele obținute sunt comparabile cu cele raportate în alte porturi maritime din lume (Guevara-Riba, 2004), concentrațiile substanțelor periculoase fiind tipice pentru locații supuse impactului antropic puternic.



**Fig. 5.15. Evoluția concentrațiilor metalelor în sedimentele din incinta portului Constanta în raport cu sedimentele costiere și standardele de calitate (Ord. 161/2006)**

În sedimentele din portul Constanța au fost identificați compușii organo-stanici, poluanți deosebit de toxici, în următoarele concentrații: tributilin (TBT) 157 ng Sn/g s.u.; dibutilin (DBT) 147 ng Sn/g s.u.; monobutilin (MBT) 55 ng Sn/g s.u., comparabile cu unele valori raportate în literatură pentru sedimente costiere și portuare. (Tab. 5.16.). În anumite situații, precum sedimente portuare din Germania, au fost identificate concentrații ale compușilor organostanici semnificativ majorate, precum 5200 ng/g s.u. TBT, 610 ng/g s.u. DBT și 430 ng/g s.u. MBT (Hoch, 2001).

**Tabel 5.16. Concentrațiile compușilor organo-stanici în sedimentele din diferite regiuni**

Regiune	Concentrație (ng Sn / g s.u.)		
	TBT	DBT	MBT
<b>România - port Constanta (date personale)</b>	<b>157</b>	<b>147</b>	<b>55</b>
Spania – zona portuara	1,6-225	1,1-52	1,2-31
Franța – zona costiera	16-161	5-141	6-156
SUA – zona costiera	2-242	2-265	2-185
SUA – zona portuara	4-2830	4-367	5-533
Germania – zona portuara (Hoch, 2001)	5200	610	430

## 5. 2. STAREA ACTUALĂ A BIOACUMULĂRII METALELOR GRELE ÎN ORGANISMELE MARINE DIN ZONA LITORALULUI ROMÂNESC

Cunoașterea stării de acumulare a metalelor grele în organismele marine prezintă o deosebită importanță, având implicații în domenii diverse, precum protecția mediului și a sănătății publice, controlul respectării standardelor sau evaluarea riscului (UNEP, 1990; 1993). Având în vedere capacitatea organismelor marine de a acumula pe diverse căi metalele prezente în mediul lor de viață (apă, sedimente, hrană), utilizarea lor ca bioindicatori ai poluării marine este susținută de numeroase exemple (Rainbow et al., 1989; ICES, 1989, 1991; Sericano et al., 1990; Lauenstein, 1990; Powell & White, 1990; Moore et al., 1991; Misra et al., 1993; Hung, 2001). Biomonitoringul permite evaluarea fracției biodisponibile a metalelor și a tendințelor temporale ale poluării (Phillips, 1980).

Deși numeroase studii au demonstrat corelația dintre poluarea mediului și conținutul contaminanților în țesuturile anumitor specii (Phillips, 1980), interpretarea nivelurilor de bioacumulare trebuie să țină cont de variabilele biotice și abiotice ce influențează comportamentul poluanților în mediul marin. Cunoașterea efectelor poluării cu metale grele asupra ecosistemului necesită înțelegerea mecanismelor ce guvernează comportamentul metalelor în organism (Depledge și Rainbow, 1990).

## 5.2.1. Moluște marine

În Marea Neagră moluștele reprezintă unul dintre cele mai importante și mai valoroase grupe de animale bentale, deoarece: au o largă răspândire în zona biotică a bazinului pontic; sunt dominante în biomasa totală a bentosului platformei continentale; reprezintă un element trofic de bază (Gomoiu, 1976). Moluștele bivalve întrunesc cel mai bine criteriile stabilite pentru speciile bioindicatoare ale poluării (Butler et al., 1971; Haug et al., 1974; Phillips et al., 1980). Midiile comune (*Mytilus sp.*) au constituit obiectul unor studii extinse în cadrul programelor globale Mussel Watch (Sericano et al., 1990). Rezultatele obținute în cadrul acestora au evidențiat valori crescute de metale la moluște provenite din zone de estuar și din apropierea așezărilor urbane (porturi) (Hung, 2001).

Concentrațiile metalelor determinate la *Mytilus galloprovincialis* în ultimii 10 ani (70 de eșantioane) de-a lungul litoralului românesc s-au remarcat printr-o diminuare și stabilizare a cadmiului, în timp ce plumbul și cuprul nu au prezentat tendințe clare de evoluție într-o anumită direcție. Ordinea de bioacumulare a elementelor, în sensul descrescător al valorilor, a fost: Zn > Mn > Cu > Ni > Pb > Cd > Cr.

Investigații asupra bioacumulării metalelor în midii din diferite regiuni marine au raportat diverse domenii de variație, în general comparabile cu valorile observate la litoralul românesc (Oros et al., 2003) (Tab. 5.17.). S-au observat și valori extreme în cazul unor midii provenite din zone foarte poluate (Shulkin, 2003).

În midiile din Baia Mamaia și Costinești, Cd și Pb au avut valori de bioacumulare moderate, fără fluctuații majore de-a lungul timpului, ceea ce indică o presiune antropică redusă. Situația este diferită în sectoarele afectate de deversoarele stațiilor de epurare (Constanța Nord și Eforie Sud), unde Cd și Pb au prezentat în anumite perioade abateri de la nivelurile considerate normale (Fig. 5.18.).

Tabelul 5.17. Domenii de valori ale metalelor grele în midiile din diferite regiuni

Regiune	Concentrație (μg/g s.p.)						
	Cu	Cd	Pb	Ni	Cr	Mn	Zn
<b>Marea Neagră (date personale)</b>	<b>0,90-4,67</b>	<b>0,08-2,58</b>	<b>0,01-3,44</b>	<b>0,72-4,78</b>	<b>0,19-0,72</b>	<b>0,91-12,81</b>	<b>8,29-44,13</b>
Marea Neagră (Bavaru et al, 2002) *		4,32 – 26,91	4,90 – 25,71				43,16
Marea Neagră (Topcuoglu, 2002)	1,03-1,65	0,02-0,92	0,05-0,37	0,57-3,44	0,06-1,08	0,81-3,26	11,16-73,21
Marea Egee (Tuncer & Uysal, 1982; Sakellari et al., 2002)	0,57 - 1,03	0,23 - 0,34	0,92 - 1,94	0,42-0,49	0,25 - 1,32	1,48 - 2,64	25,14 - 66,15
Marea Egee (Ugura, 2002)	1,03-6,92		1,18-1,61				10,59-279,99
Marea Mediterana (Conti & Cecchetti, 2003)	0,85-1,77	0,05-0,08	0,26-0,38		0,08-0,20		18,92-27,69
Oc. Nord Atlantic (Besada, 2002)	0,88-1,93	0,07-0,57	0,10-1,64				28,80-92,40
Oc. Nord Atlantic (Ugura, 2002)	2,41-5,83		0,77-6,02				38,09-199,34
Marea Japoniei (Shulkin, 2003)	0,78-23,80	0,28-5,20	0,20-56,60	0,14-0,80			16,40-123,20

\* concentrație exprimată în μg/g s.u.

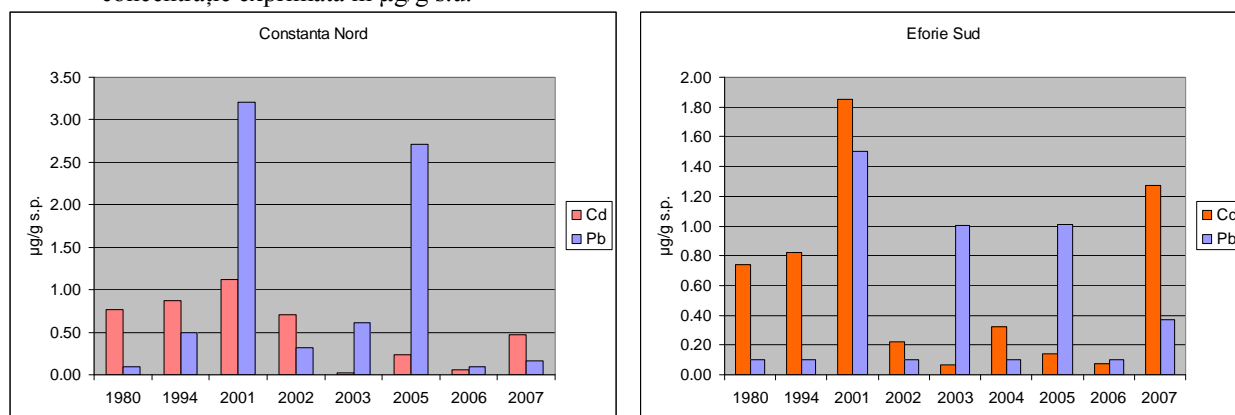
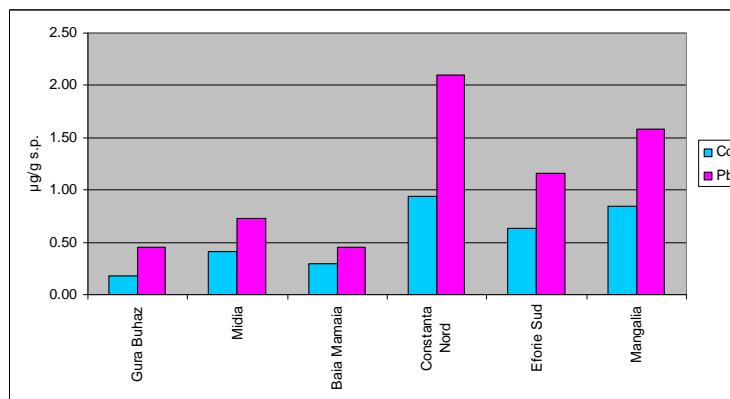


Fig. 5.18. Variațiile anuale ale concentrațiilor metalelor grele la *Mytilus galloprovincialis* în sectoarele Constanța Nord și Eforie Sud

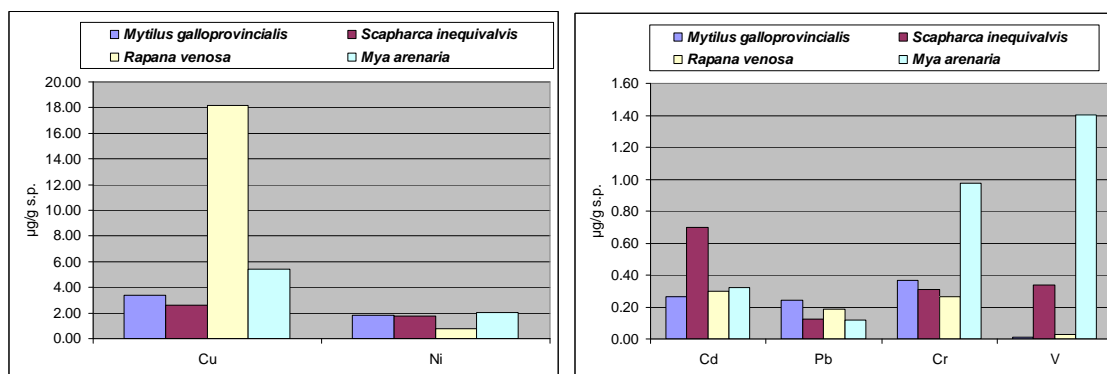
Concentrațiile medii (2001-2007) ale cuprului și nichelului nu au prezentat diferențe semnificative la midiile din diferite zone de prelevare, înscriindu-se în domenii înguste de valori. În schimb, concentrații crescute de cadmiu și plumb au fost observate în midiile provenite din vecinătatea unor guri de deversare ape uzate de la stațiile de epurare Constanța Nord, Eforie Sud și Mangalia. Spre deosebire de aceste locații, valorile medii înregistrate în Baia Mamaia au fost mult diminuate (Fig. 5. 19.).



**Fig. 5.19. Date comparative privind concentrațiile metalelor grele la *Mytilus galloprovincialis* în diferite puncte ale litoralului (2001 – 2007)**

Concentrațiile metalelor grele la celelalte specii de moluște marine investigate (*Mya arenaria*, *Rapana venosa*, *Scapharca inaequivalvis*) au prezentat de asemenea variații spațiale și temporale importante. În ultimii ani, cercetările s-au orientat spre identificarea unor alți posibili indicatori ai poluării cu metale grele, în afara moluștelor bivalve, un exemplu fiind reprezentat de moluștele gasteropode (Conti și Cecchetti, 2003). Acest fapt pornește de la necesitatea de a investiga o gamă largă de organisme, în scopul unei mai bune înțelegeri a diferitelor strategii de bioacumulare.

În cadrul unor investigații efectuate în diferite sectoare ale litoralului au fost urmărite valorile de bioacumulare ale metalelor la 4 specii de moluște marine (bivalvele filtratoare *Mytilus galloprovincialis*, *Scapharca inaequivalvis* și *Mya arenaria* și gasteropodul răpitor *Rapana venosa*). *Rapana* a prezentat concentrații de cupru semnificativ crescute față de celelalte specii (ANOVA  $df = 3, 17$ ;  $F_{Cu} = 8,2187$ ;  $p < 0,05$ ). Acumulări crescute de cadmiu ( $0,70 \mu\text{g/g s.p.}$ ) s-au determinat la *Scapharca*, nichelul și plumbul nu au prezentat diferențe interspecifiche majore (ANOVA  $df = 3, 17$ ;  $F_{Pb} = 0,1954$ ;  $F_{Ni} = 1,5479$ ;  $p < 0,05$ ), iar cromul și vanadiul au înregistrat maxime de concentrație la *Mya arenaria* ( $0,98 \mu\text{g/g s.p. Cr}$ ;  $1,41 \mu\text{g/g s.p. V}$ ) (Fig. 5.20). S-a observat în general un potențial mai ridicat de bioacumulare al metalelor grele toxice la moluștele bivalve, în comparație cu gasteropodul *Rapana*.



**Fig. 5.20. Valori de concentrații ale a metalelor la câteva specii de moluște marine (2001 – 2007)**

Au fost desfășurate investigații comparative asupra acumulării metalelor grele în glanda digestivă și țesutul moale integral al midiilor (Fig. 5.21). Testele statistice de comparare au demonstrat diferențe semnificative între concentrațiile metalelor grele în cele două țesuturi: cupru (test t, dispersii inegale  $df = 19$ ;  $t_{Cu} = 2,3297$ ;  $p < 0,05$ ); cadmiu (test t, dispersii inegale  $df = 16$ ;  $t_{Cd} = 3,0843$ ;  $p < 0,05$ ); plumb (test t, dispersii egale  $df = 30$ ;  $t_{Pb} = 2,3071$ ;  $p < 0,05$ ). Rezultatele sunt confirmate de studii care au evidențiat faptul că hepatopancreasul este organul în care se acumulează cantități crescute de metale grele (Adami și col., 2002; Craig și Overnell, 2003). Glanda digestivă, implicată în detoxifierea excesului de metale grele pătruns în corp, poate reprezenta un tip de țesut indicator pentru expunerea pe termen lung (Raspor et al., 1989).

Marea majoritate (circa 80%) a eșantioanelor de moluște investigate nu au depășit valorile admisibile pentru cadmiu și plumb, recomandate de Reglementarea CE nr. 1881/2006 privind nivelurile anumitor metale în moluște ( $1 \mu\text{g/g s.p. Cd}$  și  $1,50 \mu\text{g/g s.p. Pb}$ ) (Fig. 5.22).

Moluștele pot acumula metale atât în țesutul moale, cât și în cochiliile, numeroase studii demonstrând modul în care compoziția chimică a cochiliilor poate reflecta impactul antropic asupra ecosistemului (Cravo et al., 2004; Protasowicki et al., 2008). Deși în general metalele se concentrează preponderent în țesutul moale, există și situații în care cochiliile acumulează valori ridicate.

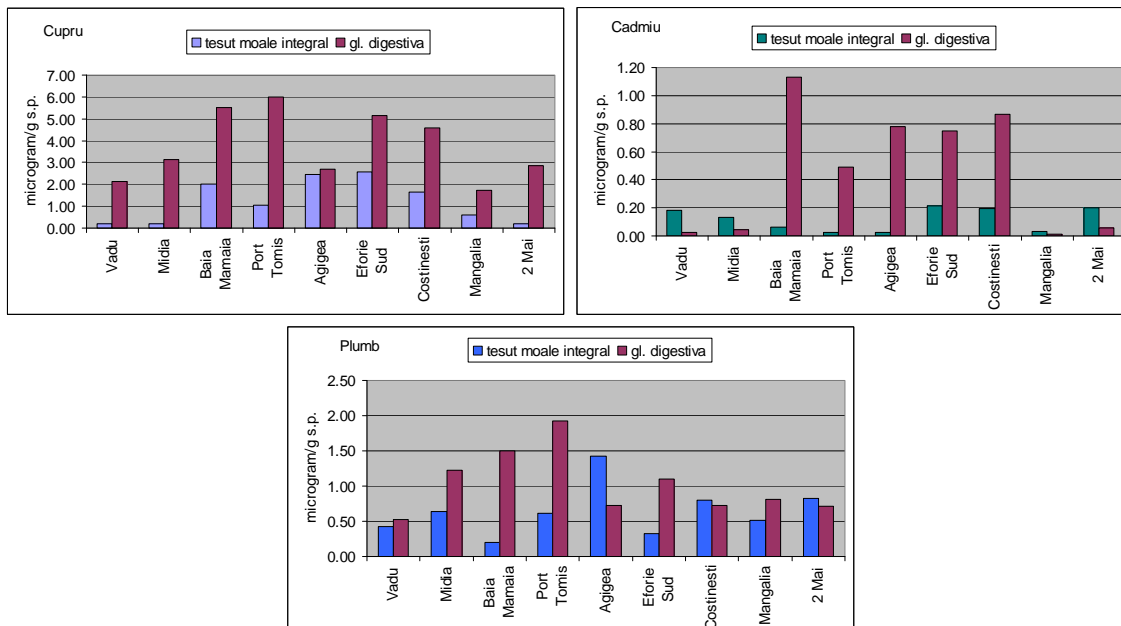


Fig. 5.21. Concentrațiile metalelor grele în țesutul moale integral și hepatopancreasul midiilor (*Mytilus galloprovincialis*) din diferite locații (2003 – 2004)

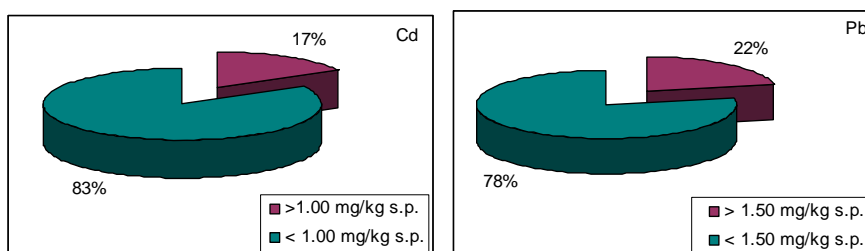


Fig. 5.22. Procentul concentrațiilor de cadmiu și plumb în *Mytilus galloprovincialis* în raport cu limitele prevăzute de Reglementarea CE nr. 1881/2006 (2001 – 2007)

Investigațiile desfășurate asupra moluștelor de la litoralul românesc au evidențiat acumulări semnificativ crescute de plumb în cochilii față de țesutul moale, la toate cele 4 specii studiate. Se cunoaște faptul că Pb poate substitui ionii de calciu, fiind astfel încorporat în cristalele de carbonat de calciu din compoziția cochiliei. Se presupune că prin acest mecanism orice metal găsit încorporat în structura de carbonat de calciu a fost preluat din mediu și metabolizat de către organism.

Primele rezultate ale determinării compușilor organo-stanici (OTC), poluanți deosebit de toxici, în componentele ecosistemului costier românesc au evidențiat prezența acestora în sedimentele și organismele marine (Tab. 5.23) și au adus argumente în favoarea includerii acestor compuși în programele viitoare de monitoring. S-a remarcat îndeosebi capacitatea mai mare de acumulare a TBT la *Mya arenaria* și a DBT și MBT la *Scapharca inequalvis*. Informații din literatură confirmă capacitatea crescută a *Mya arenaria* de a acumula TBT, în comparație cu alte moluște bivalve (Cao et al., 2009).

Tabel 5.23. Concentrațiile compușilor organo-stanici în moluștele bivalve de la litoralul românesc (2004)

Specie / locație	Concentrație (ng Sn/g s.p.)		
	TBT	DBT	MBT
<i>Mytilus galloprovincialis</i> / Portita	2.8	1.4	0.6
<i>Mya arenaria</i> / Portita	5.3	0.9	0.6
<i>Mytilus galloprovincialis</i> /Cazino Mamaia	4.6	1.7	1.2
<i>Scapharca inequalvis</i> / Cazino Mamaia	5.3	11.8	3.5
<i>Mytilus galloprovincialis</i> /Eforie Sud	7.5	2.3	1.0
<i>Mya arenaria</i> /Eforie Sud	30	3.5	1.0

Moluștele bivalve pot acumula cantități semnificative de TBT. Astfel, la midii s-au raportat în literatură concentrații cuprinse între 180 – 2500 ng Sn/g s.p. TBT, 20 – 160 ng Sn/g s.p. DBT, 21 – 120 ng Sn/g s.p. MBT. Concentrații ridicate au fost evidențiate și în țesuturile peștilor (ton 39 – 46 ng Sn/g TBT; 8,6 – 125 ng Sn/g s.p. DBT; 15 – 38 ng Sn/g s.p. MBT) și mamiferelor marine (delfin 41 – 250 ng Sn/g s.p. TBT; 16 – 800 ng Sn/g s.p. DBT; 55 – 150 ng Sn/g s.p. MBT (Hoch, 2001).

## 5.2.2. Pești marini

Peștii reprezintă o importantă resursă de hrană și un component major al ecosistemului marin, de aceea evaluarea efectelor contaminării este deosebit de importantă. În plus, modelul de bioacumulare a metalelor în țesuturile peștilor poate reprezenta un indicator al poluării mediului. Studiile asupra prezenței metalelor grele în peștii marini (80 de eșantioane) de la litoralul românesc au contribuit la acumularea de noi informații.

Valorile de acumulare a metalelor în mușchiul dorsal al peștilor marini s-au încadrat, în funcție de specie, în domenii variate de concentrații (Fig. 5.24.). Diferențe între concentrațiile metalelor corelate cu particularitățile ecologice și trofice ale peștilor au fost puse în evidență (Oros&Mihnea, 2004). Peștii bentali au acumulat în general concentrații mai mari de metale grele decât cei pelagici, fapt confirmat de numeroase exemple din literatura de specialitate (Uysal & Tuncer, 1982; 1984; Bustamante et al., 2003; Bervoets & Blust, 2003; Marcovecchio, 2004). Speciile de pești bentali, prin asocierea lor cu substratul sedimentar, pot prelua metalele direct din sediment prin ingestia de particule sau indirect prin consumul nevertebratelor bentale. De asemenea, prezența unor valori de acumulare mai mari la peștii planctonivori (hamsie, șprot) în comparație cu peștii prădători poate fi explicată pe baza unei eficiențe mai ridicate de asimilare a metalelor din hrană (Gilmartin și Revelante, 1975; Uysal & Tuncer, 1984; Tuzen, 2003).

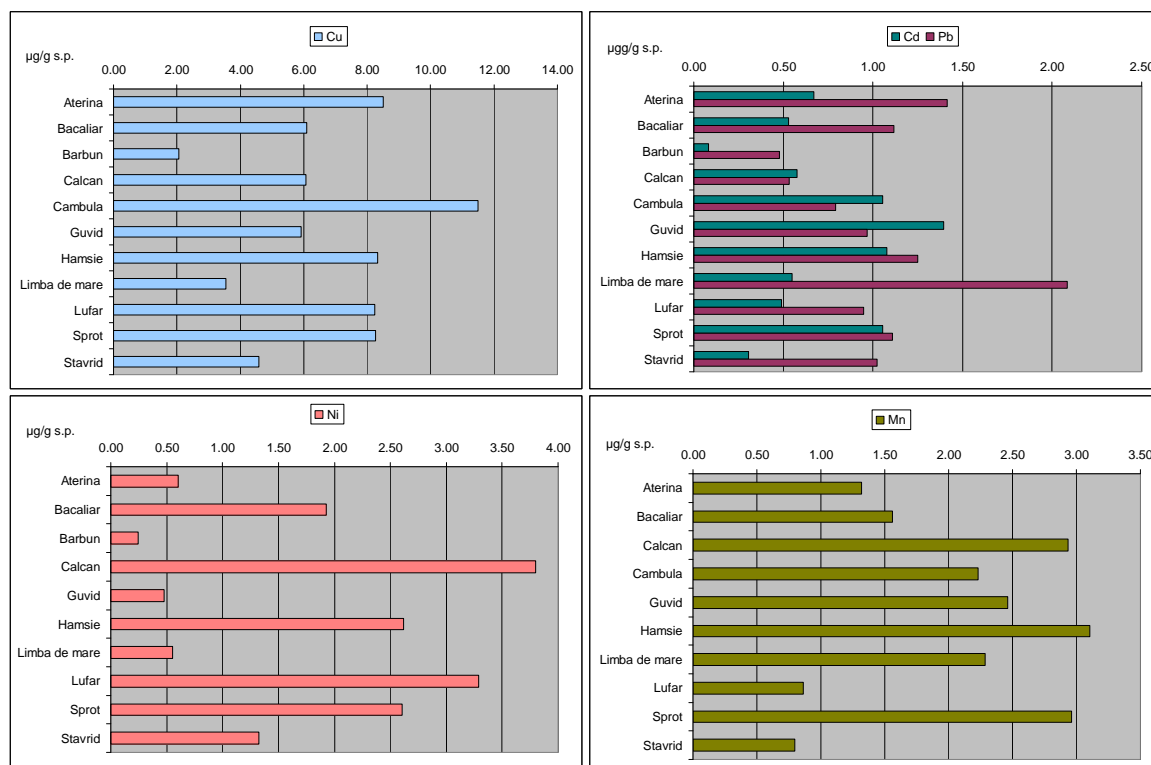


Fig. 5.24. Concentrațiile metalelor grele în mușchiul dorsal al peștilor marini din zona litoralului românesc (2001 – 2006)

Valorile raportate în literatură privind concentrațiile metalelor grele în mușchiul dorsal al peștilor marini din Marea Neagră și Marea Mediterană s-au încadrat adesea în domenii de valori apropiate cu acelea observate la litoralul românesc (Tab. 5.25).

În raport cu valorile recomandate de Reglementarea CE nr. 1881/2006 ce stabilește concentrațiile admisibile ale unor metale în carnea de peste (0,1  $\mu\text{g/g s.p.}$  Cd și 0,3  $\mu\text{g/g s.p.}$  Pb), procentul eșantioanelor ce se situează sub aceste limite este cuprins, în funcție de specie și de element, între 20 - 80% .

De-a lungul perioadei de studiu s-au constatat ușoare tendințe de diminuare a concentrațiilor metalelor grele în mușchiul dorsal al peștilor marini.

Acumularea metalelor la pești depinde atât de nivelul de expunere (apă, hrană), cât și de factori fiziologici (vârsta, activitatea metabolică), împreună cu factori care țin de mediul ambiant, precum temperatura, parametri fizico-chimici, prezența altor metale. (Kim, 2004). În urma investigării unor exemplare de pești aparținând aceleiași specii, dar diferențiate pe baza vârstei, sezonului sau locației de prelevare, s-au evidențiat anumite aspecte legate de variațiile intraspecifice (Fig. 5.26.). Acumulările crescute ale anumitor metale observate la puiștii de pește pot fi explicate printr-o asimilare mai eficientă a metalelor prezente în dieta compusă din plancton sau detritus. Investigații similare au evidențiat reducerea semnificativă a concentrațiilor Cu, Zn, Cd și Pb, odată cu creșterea lungimii (vârstei) peștilor prădători, sugerându-se că aceste tendințe sunt determinate de variații în dietă, intervenite de-a lungul dezvoltării ontologice. Se consideră, de asemenea, ca peștii adulți au capacități mai bune de reglare a metalelor toxice (Cronin, 1998).

Studiile asupra distribuției metalelor în diferite organe ale peștilor sunt considerate utile pentru descifrarea mecanismelor implicate în detoxifiere (Cronin, 1998). Căile de pătrundere a contaminanților în organism sunt nu numai digestive, dar și prin absorbție la nivelul epitelilor și mucoaselor expuse nivelurilor ridicate de metale dizolvate în apa marină (branhii, piele) (Licata et al., 2003).

Tab. 5.25. Domenii de variație a metalelor grele în peștii marini din diferite zone marine

Regiune	Concentrație (μg/g s.p.)							
	Cd	Pb	Ni	Cr	Mn	Zn	Hg	Co
Marea Neagra (date personale)	0,08- 1,40	0,48- 2,09	0,25- 3,80		0,80- 3,10			
Marea Neagră (Chirilă et al, 2006) *			0,32 – 2,84	0,49 – 1,79				0,03 – 1,79
Marea Egee (Uysal și Tuncer, 1982; 1984)	0,13 – 0,38	0,81 – 3,03		0,19 – 2,05	0,21 – 0,80	2,66 – 18,41	0,03 – 0,69	0,19 – 1,63
Marea Neagra (Topcuoglu, 2002)	0,02 – 0,06	0,05- 0,20	0,01- 0,68	0,05- 0,28	0,17- 0,99	5,28- 14,73		0,05- 0,13
Marea Neagra (Tuzen, 2003)	0,03- 0,12	0,07- 0,21			0,33- 0,94	2,59- 5,74		
Marea Mediterana (Turkmen, 2005)	0,01- 1,04	0,09- 1,74	0,11- 3,22	0,07- 1,62	0,05- 1,16	0,60- 2,89		0,03- 1,40

\* concentrație exprimată în μg/g s.u.

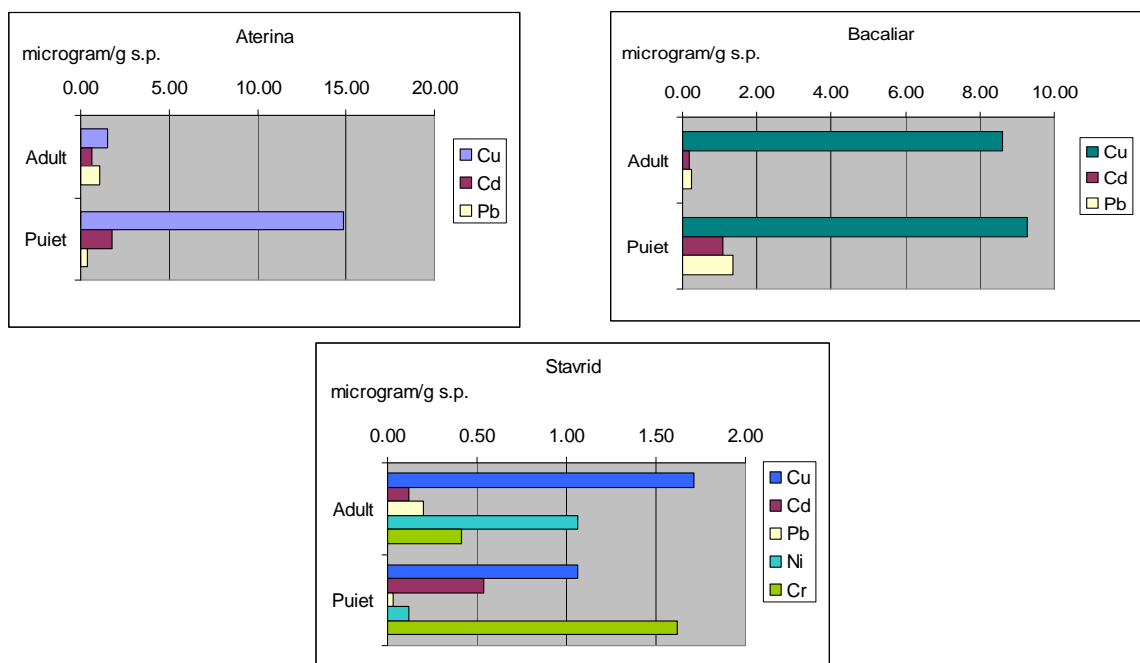


Fig. 5.26. Variații intraspecifice de acumulare a metalelor la peștii marini (2001-2006)

Metalele se acumulează în concentrații mai mari la nivelul branhiilor și tractului digestiv, în comparație cu țesutul muscular, care nu este considerat un țesut activ în acumularea metalelor grele (CIESM, 2002; Yilmaz, 2003; Bustamante et al., 2003). Se consideră ca majoritatea metalelor toxice au tendința de a se acumula în ficat sau rinichi (ICES, 1991), inducerea metalotioneinelor în aceste țesuturi reprezentând o formă de detoxifiere și excreție a metalelor (Roesijadi & Robinson, 1994; Kim, 2004).

Modelele de acumulare a metalelor grele în țesuturile peștilor marini de la litoralul românesc confirmă afirmațiile de mai sus: la majoritatea speciilor investigate, metalele grele s-au acumulat preferențial în branhiile, pielea și viscere, în timp ce mușchii au prezentat valori diminuate (Fig. 5.27.).

### 5.2.3. Crustacei

Determinări efectuate la crustaceul *Palaemon adspersus* în 2003 au evidențiat acumulări mai mari de cupru, mangan și cadmiu în crustă, în comparație cu țesutul moale (Fig. 5.28.). La specii de crustacei din M. Mediterană cele mai ridicate valori au fost găsite în țesutul moale pentru Zn, Cu și Cd și în crustă pentru Fe, Mn și Pb (Blasco, 2002).

Concentrațiile determinate la crevetii sunt mai ridicate decât cele observate la pești. Și în literatură s-au raportat la crevetii concentrații de Cu, Mn și Zn mai ridicate decât la pălămida (*S. sarda*), cu o poziție superioară în lanțul trofic (Bernhard, 1982). Studii efectuate la alte specii de crustacei (*Crangon sp.*) în zona litoralului românesc au raportat următoarele valori: Ag 0,09 – 0,19 μg/g s.u.; Co 0,12 – 0,34 μg/g s.u.; Cr 1,10 – 22,44 μg/g s.u.; Ni 0,39 – 15,91 μg/g s.u. (Chirilă et al, 2006). La *Palaemon sp.* au fost determinate concentrații medii de 21,2 μg/g s.u. Cd (Bavaru et al, 2002).

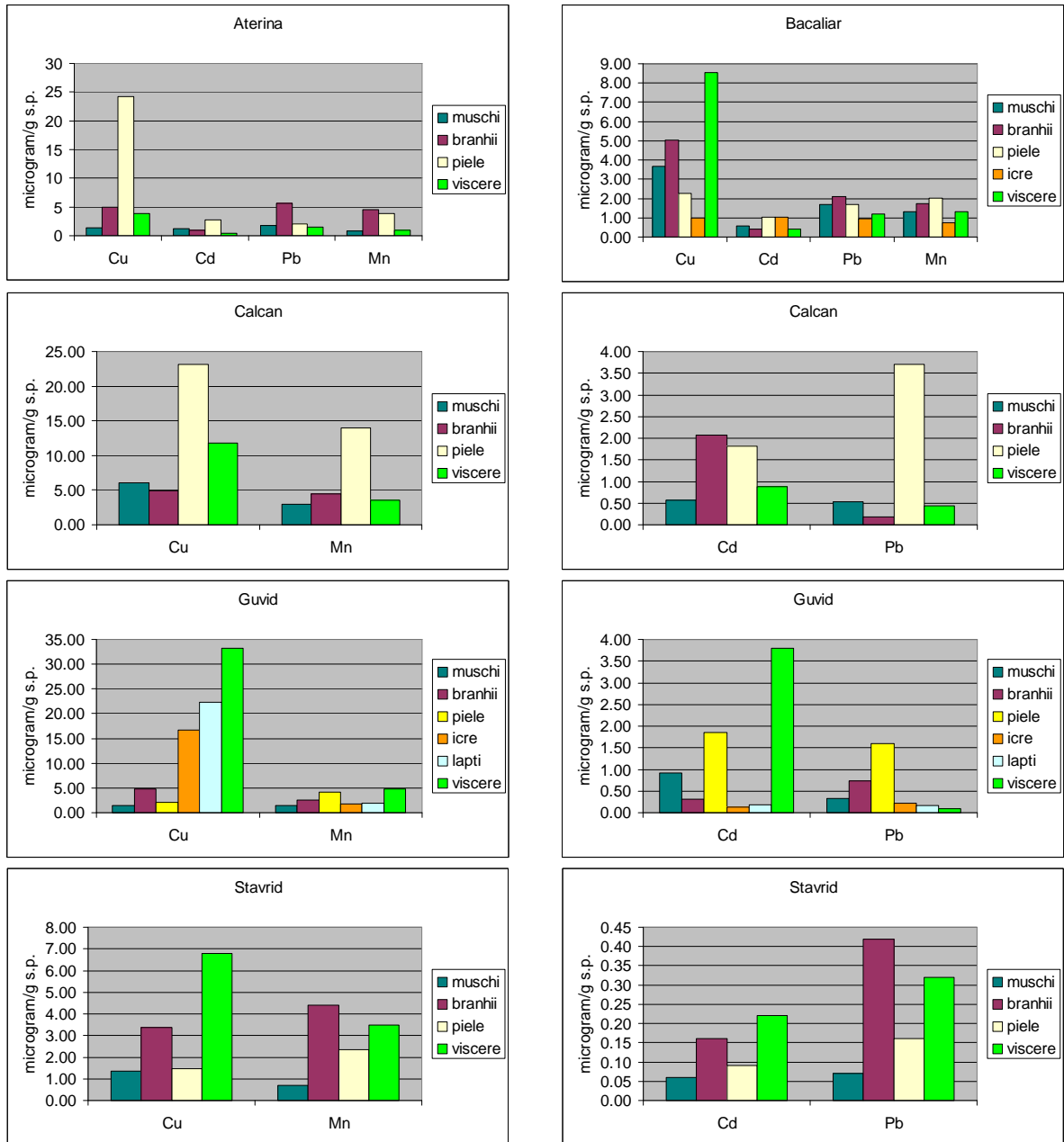


Fig. 5.27. Concentrațiile metalelor grele în țesuturile peștilor marini de la litoralul românesc (2002 – 2003)

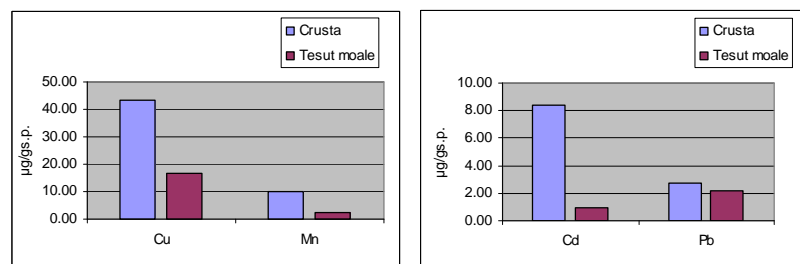


Fig. 5.28. Concentrațiile metalelor în crusta și țesutul moale la crustaceul *Palaemon adspersus* (2003)

#### 5.2.4. Mamifere marine

Bioacumularea contaminanților la mamiferele marine este condiționată de: poziția superioară în rețelele trofice, durata lungă de viață și, nu în ultimul rând, de capacitatea lor de a metaboliza și excreta metalele toxice. Cercetări detaliate asupra nivelurilor metalelor în diferite țesuturi ale delfinilor sunt necesare pentru o mai bună apreciere a stării lor de sănătate.

Investigațiile desfășurate în 2003 asupra delfinului comun au demonstrat că ordinea descrescătoare a valorilor de acumulare a metalelor în țesuturi a fost, funcție de element, următoarea:

- cupru – plămân > rinichi > mușchi > ficat > inima > pancreas;
- cadmiu – rinichi > ficat > pancreas > plămân > inima > mușchi;
- plumb – rinichi > mușchi > pancreas > inima > ficat > plămân;
- nichel – mușchi, plămân, rinichi, pancreas > ficat > inima. (Fig. 5.29.)

Acumularea crescută a cadmiului și plumbului în ficat și rinichi este probabil corelată cu mecanismele de eliminare din organism a metalelor toxice. Rezultatele concordă cu informațiile din literatură privind diverse specii de delfini din Marea Neagră și Marea Mediterană (Cardellicchio, 2002; Shoham-Frider, 2002; Das, 2004).

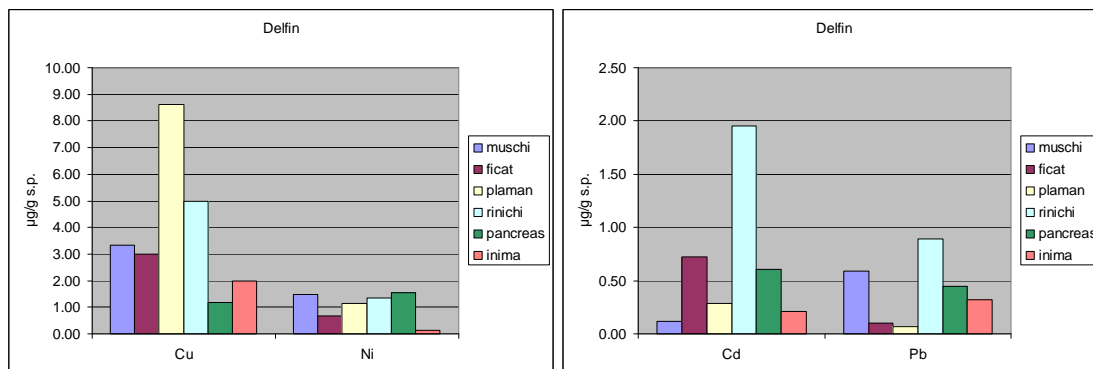


Fig. 5.29. Concentrațiile metalelor în țesuturile delfinului comun (*Delphinus delphis*) (2003)

### 5.2.5. Alge macrofite

Macroalgele au capacitatea de a acumula metale grele până la concentrații de mii de ori mai mari decât în apa marină. Nivelurile metalelor grele în alge depind atât de factorii de mediu (salinitate, temperatură, pH, lumină, oxigen, nutrienți, agenți de complexare), cât și de diferențele dintre speciile de alge (Topcuoglu, 2003). De exemplu, creșterea nitratilor intensifică rata de acumulare a Cd și Zn, în timp ce fosfații influențează acumularea Cr (Lee & Wang, 2001).

Șase specii de alge marine ( Chlorophyta: *Enteromorpha sp.* și *Ulva sp.*; Rhodophyta: *Ceramium sp.*, *Polysiphonia sp.* și *Porphyra sp.*; Phaeophyta: *Cystoseira sp.*) provenind din zona sudică a litoralului românesc au fost analizate în 2005 pentru determinarea conținutului de metale grele. Concentrațiile metalelor au scăzut în ordinea: *Enteromorpha sp.* Pb>Cu>Ni>Cd; *Ulva sp.* Cu>Pb>Ni>Cd; *Ceramium sp.* Ni>Pb>Cu>Cd; *Polysiphonia sp.* Pb>Cu>Ni>Cd; *Porphyra sp.* Cu>Ni>Pb>Cd; *Cystoseira sp.* Cu>Ni>Pb>Cd. Alga verde *Enteromorpha sp.* și alga roșie *Polysiphonia sp.* au acumulat cele mai mari concentrații de cupru, cadmiu, plumb și nichel, în timp ce reprezentanta algelor brune (*Cystoseira sp.*) a fost caracterizată de valori minime (Fig. 5.30.). Observații similare privind acumulări semnificativ crescute de cadmiu și crom la algele verzi, în comparație cu *Cystoseira sp.*, au fost raportate în literatură (Sava & Bavaru, 2004).

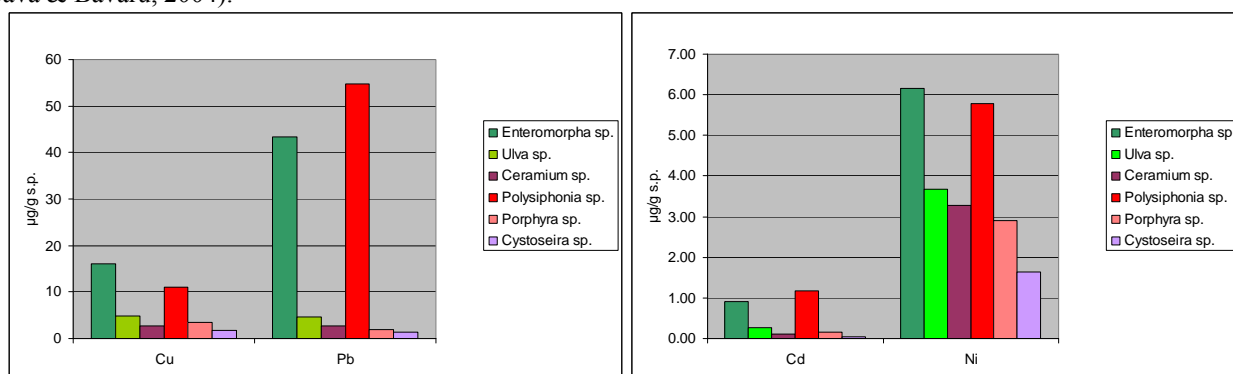


Fig. 5.30. Concentrațiile metalelor grele în alge macrofite de la litoralul românesc (2005)

Și alte studii desfășurate în zona de mică adâncime a litoralului românesc au pus în evidență o mare variabilitate a concentrațiilor metalelor grele în algele macrofite, ilustrată de variațiile anuale, sezoniere și zonale, la care s-a adăugat și apartenența sistematică a speciilor (Bavaru et al, 2005; Chirilă et al, 2005; Sava et al, 2006).

Investigații comparative asupra unor specii de alge din zona litoralului turcesc al Mării Negre au evidențiat concentrații de Cd și Cr mai ridicate la algele brune, în comparație cu algele verzi (Topcuoglu, 2002; 2003).

### 5.2.6. Diferențe de acumulare a metalelor grele în organismele marine

Bioacumularea și biomagnificarea nu sunt rezultatul exclusiv al consumului de hrană contaminată. Țesuturile prezintă o mare specificitate în capacitatea lor de a acumula metale și pot de asemenea incorpora metale prin absorbție directă din apa sau prin transfer de la alte țesuturi.

Examinarea modelelor de acumulare a metalelor la principalele grupe de organisme marine investigate a permis evidențierea contribuției factorilor ecologici și trofici. Diferențe între diferite specii de moluște (bivalve, gastropode) sau pești (planctonivori, bentonici, prădători) au fost observate. Cuprul și plumbul au prezentat valori mai mari la crustacei decât la peștii ce se hrănesc cu aceștia. Informații din literatură au confirmat faptul că valorile anumitor metale scad la nivelurile superioare ale lanțului trofic (Bernhard, 1982).

În afara de aportul prin dietă, organismele benthice sunt în contact direct cu particulele sedimentare și cu apa interstițială, fiind astfel mult mai expuse concentrațiilor ridicate de metale. Speciile de pești bentali au prezentat concentrații de metale mai mari decât peștii pelagici.

Compararea concentrațiilor metalelor la pești și nevertebrate nu este întotdeauna semnificativă, datorită diferențelor biologice între specii. Se consideră ca țesutul integral al nevertebratelor răspunde mult mai bine la nivelurile de expunere din mediu, în comparație cu peștii (Reinfelder, 1998). La pești, metalele se pot acumula, ca rezultat al expunerii, în anumite organe, precum ficatul, dar concentrațiile majorității metalelor în mușchi (exceptând Hg și Se) sunt reglate până la niveluri foarte scăzute.

Concentrații crescute de cadmiu au fost puse în evidență la peștii zooplanctonofagi din Oc. Atlantic. Speciile de zooplancton ce reprezintă dieta acestor pești au fost caracterizate de asemenea de niveluri ridicate de Cd (Bustamante și col., 2003). La peștii planctonofagi de la litoralul românesc (hamsie, sprot) s-au măsurat în multe situații concentrații de metale grele mai mari decât celea măsurate la speciile prădătoare (lufar). Explicația poate consta în faptul că asimilarea metalelor de către prădătorii acvatici poate fi afectată de transformările suferite de metale în organismele-pradă în scopul detoxifierii. Anumite nevertebrate sechestrează metalele sub forma de precipitate de calciu sau fosfat. Spre deosebire de speciile solubile, formele granulare ale metalelor din țesuturile nevertebratelor nu sunt asimilate de către prădători (Reinfelder, 1998). De asemenea, nici metalele asociate cu chitina în exoscheletul nevertebratelor nu sunt asimilate de către pești.

Nu s-a pus în evidență acumularea crescută a metalelor în țesutul muscular al delfinului. Studii asupra mamiferelor marine au demonstrat că niveluri mari de metale în dietă induc sinteza sporită a metalotioneinelor în țesuturile tractului digestiv. Metalele sunt astfel sechestrate la locul de preluare și sunt eliminate ulterior odată cu celulele epiteliale din intestin (Reinfelder, 1998).

În interiorul organismelor metalele sunt distribuite între diferite compartimente, unele fiind puternic acumulative (ficat, rinichi), altele mai puțin (țesutul muscular). Depinzând de fiziologie și de poziția în rețeaua trofică, organismele au dezvoltat diferite strategii de hrănire, ceea ce înseamnă că modalitățile prin care metalele sunt procesate în timpul digestiei produc mari diferențe de bioacumulare. Astfel, numeroase studii au demonstrat că eficiența de asimilare a metalelor din hrană depinde de tipul de hrană, de strategia de hrănire și de fiziologia procesului digestiv (CIESM, 2002).

Nevertebratele acvatice pot ingera în mod selectiv particule de hrană cu cea mai mare valoare nutrițională. În cazul moluștelor bivalve, asimilarea metalelor este cuplată direct cu asimilarea carbonului. S-a demonstrat că prezența crescută a algelor în asociațiile de particule în suspensie sau sedimentare (în timpul înfloririlor fitoplanctonice) aproape dublează eficiența de asimilare a Cd și Zn (Reinfelder, 1998). Astfel, înfloririle algale, care contribuie la trecerea metalelor din coloana de apă de la formele dizolvate la cele particulare, intensifică procesele de bioacumulare.

În plus, organismele acvatice au dezvoltat diferite strategii de gestionare ale metalelor, adesea prin combinarea a două modalități: excreția excesului de metale sau stocarea într-o formă inactivă fiziologic. Influențele variatelor căi de expunere și procese interne explică diferențele mari de bioacumulare ale metalelor între specii provenite din aceeași zonă (Conti și Cecchetti, 2003).

Bioacumularea metalelor nu depinde numai de factori biologici (vârsta, mărime, ciclul reproductiv, stare fiziologică), ci și de condițiile hidro-chimice ale mediului, care influențează speciația și biodisponibilitatea metalelor (Reinfelder, 1998; CIESM, 2002).

## CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Investigațiile desfășurate pe parcursul ultimilor zece ani cu scopul de a caracteriza ecosistemele costiere românești din punctul de vedere al nivelurilor și efectelor poluării cu metale grele au permis acumularea de noi informații, pe baza cărora se pot formula următoarele concluzii și recomandări:

1. Studiul distribuției și dinamicii metalelor în apele și sedimentele costiere a demonstrat variații temporale și spațiale semnificative, sub influența contribuțiilor naturale și antropogene. Analiza statistică a reliefat aspecte importante legate de particularitățile anumitor sectoare geografice, precum influența Dunării asupra zonei marine de vărsare sau efectele diverselor presiuni antropice asupra zonelor de mică adâncime din sudul litoralului. În comparație cu apele de mică adâncime, în zona de larg concentrațiile metalelor în orizontul de suprafață au fost diminuate.

2. Concentrațiilor metalelor în apele de suprafață de-a lungul litoralului românesc sunt guvernate de mulți factori (surse terestre, atmosferice, fluxuri sedimentare). S-a observat că distribuția unor metale a fost influențată de către aportul fluvial, concentrații relativ mari fiind găsite în apele de suprafață ale stațiilor direct influențate de către Dunăre.

3. În raport cu standardele naționale de calitate pentru apa marină, majoritatea probelor investigate au prezentat concentrații de cupru, cadmiu, plumb, nichel și crom sub limitele prevăzute. Plumbul a fost elementul pentru care s-a înregistrat cel mai mare procent de depășiri ale standardului de calitate.

4. Fluctuații temporale ridicate au caracterizat valorile anuale ale metalelor grele în apele marine, în special în fața gurilor Dunării, adesea în corelație cu fenomene hidrologice extreme sau incidente de poluare majoră.

5. Evoluția recentă a concentrațiilor metalelor (în special cadmiu și plumb) în apele și sedimentele costiere prezintă tendințe evidente de stabilizare și chiar de ușoară diminuare, urmare a reducerii încărcăturii poluante descărcate de Dunăre, închiderii unor activități industriale și reabilitării unor stații de epurare costiere. Un control mai eficient al surselor de poluare rezultate din activitățile portuare, precum și o mai bună gestionare a surselor difuze (precum depozitele de deșeuri menajere și industriale) pot contribui pe mai departe la îmbunătățirea stării de calitate a ecosistemului marin.

6. În sedimente a fost evidențiată corelația puternică a majorității metalelor investigate cu fracțiunea fină sedimentară, cu litiul și cu substanța organică. Analiza granulometrică a confirmat variabilitatea texturală a sedimentelor costiere, care influențează la rândul ei concentrațiile totale ale metalelor grele. Depinzând de sectorul geografic și de adâncimea de prelevare, procentul fracțiunii fine (argile, silturi) a variat de la 15% până la 83%.

7. La litoralul românesc, cele mai contaminate sedimente au fost identificate în incintele porturilor maritime, în unele zone de mică adâncime din dreptul deversărilor de ape uzate, precum și în sectorul din fața gurilor Dunării. În special sedimentele portuare au acumulat concentrații evident majorate în comparație cu ariile învecinate, valori crescute remarcându-se în special în dreptul danelor de minereu sau a șantierelor navale.

8. Valorile metalelor grele determinate în zona costieră românească se înscriu în domeniile de valori tipice pentru platforma nord-vestică a Mării Negre, aflată sub influența celor trei mari fluvii Dunăre, Nipru și Nistru.

9. Capacitatea unor specii marine de a fi utilizate ca bioindicatori (moluște, macroalge) pentru starea de calitate a ecosistemului marin a fost confirmată. Moluștele bivalve au prezentat un potențial mai ridicat de acumulare a metalelor toxice în comparație cu gasteropodele. Concentrațiile metalelor grele (Cd, Pb) în midi au fost corelate cu gradul de contaminare al zonelor de mică adâncime afectate de deversoarele stațiilor de epurare.

10. Hepatopancreasul s-a dovedit a fi organul principal de acumulare a metalelor la midi, datorită implicării acestuia în detoxifierea excesului de metale pătruns în organism.

11. Marea majoritate (>75%) a moluștelor investigate nu au depășit limitele admisibile pentru cadmiu și plumb, recomandate de Reglementarea CE nr. 1881/2006 privind nivelurile anumitor metale în moluște (1 μg/g s.p. Cd și 1,50 μg/g s.p. Pb).

12. În urma studierii repartiției metalelor grele între țesutul moale și cochiliile moluștelor, s-a observat ca plumbul a înregistrat acumulări semnificativ crescute în cochilii. Se presupune că plumbul preluat din mediu a fost metabolizat și încorporat în structura de carbonat de calciu, el având capacitatea de a substitui ionii de calciu.

13. Studii proceselor de bioacumulare ale metalelor grele la peștii marini a scos în evidență atât diferențe interspecifice importante, datorate particularităților trofice și ecologice ale speciilor studiate, cât și variații intraspecifice, în special în funcție de stadiul de dezvoltare ontogenetică.

14. Diferențe între concentrațiile metalelor în mușchiul peștilor marini, corelate cu modul de viață și de hrănire, au fost puse în evidență. De exemplu, peștii bentonici au acumulat în general valori mai mari decât peștii pelagici, iar la peștii planctonofagi s-au observat concentrații mai mari decât la speciile prădătoare.

15. S-a observat în multe situații reducerea concentrațiilor metalelor grele odată cu creșterea lungimii (vârstei) peștilor, tendințe determinate probabil de modificări în dietă, intervenite de-a lungul dezvoltării ontologice, la care se asociază capacitățile reglatoare mai bune ale peștilor adulți.

16. În raport cu valorile recomandate de Reglementarea CE nr. 1881/2006 ce stabilește concentrațiile admisibile ale unor metale în carnea de pește (0,1 μg/g s.p. Cd și 0,3 μg/g s.p. Pb), procentul eșantioanelor ce se situează sub aceste limite este cuprins, funcție de specie și de element, între 20 - 80%.

17. Dinamica concentrațiilor de metale grele la peștii marini a prezentat în general ușoare tendințe de diminuare de-a lungul perioadei de studiu.

18. La peștii marini, metalele s-au acumulat în concentrații mai mari la nivelul țesuturilor expuse direct (branhii, piele) sau implicate în detoxifiere (ficat, rinichi) și mai puțin în mușchi, care nu este considerat un țesut activ în acumularea metalelor grele.

19. La delfini rinichiul și ficatul au reprezentat principalele organe de acumulare pentru metalele toxice (cadmiu, plumb), probabil în corelație cu mecanismele de eliminare din organism.

20. Investigatiile asupra compușilor organo-stanici (TBT-tributiltin și produșii secundari, DBT și MBT) au evidențiat prezența acestor substanțe periculoase atât în sedimentele portuare, cât și în moluștele marine din diferite zone ale litoralului, ceea ce argumentează pentru includerea acestora în programele de monitorizare.

Gama largă a datelor prezentate privind nivelurile de concentrație ale metalelor, atât în privința distribuției spațiale și a tendințelor, cât și a bioacumulării în diferite organisme, poate folosi ca bază pentru caracterizarea ecosistemelor costiere românești din punctul de vedere al nivelurilor și efectelor poluării cu metale grele. Cu toate că cercetările ultimilor ani au evidențiat semne timide de refacere a calității ecologice și chimice a ecosistemului marin, este necesar să se studieze mai în profunzime măsura în care poluarea a afectat mediul marin, gradul de reversibilitate al modificărilor produse și modul de răspuns al ecosistemului la reducerea presiunii antropice.

Informațiile dobândite în cadrul studiului au contribuit la creșterea gradului de cunoaștere în domeniu și au evidențiat direcțiile de cercetare ce vor trebui aprofundate pentru îmbunătățirea procesului de evaluare a efectelor poluării cu metale grele asupra ecosistemelor marine:

- studiul formelor chimice și fluxurilor metalelor în coloana de apă și la interfața sediment – apă, pentru o mai bună înțelegere a proceselor biogeochimice din mediul marin;

- studiul carotelor sedimentare pentru obținerea de informații suplimentare privind nivelurile de fond naturale ale metalelor;

- separarea și analiza fracțiunii sedimentare fine (< 63 μm) pentru a permite evaluarea mai precisă a contaminării și realizarea de comparații între sedimentele din diferite zone;
- studiul dinamicii proceselor de preluare și eliminare a metalelor grele de către organismele marine;
- explorarea influențelor exercitate de factorii biologici și de mediu asupra bioacumulării și biomagnificării;
- evaluarea contribuției diferitelor compartimente ale mediului (fază dizolvată, materie în suspensie, sedimente) prin selectarea și studierea unei număr mai mare de specii marine reprezentative.;
- îmbunătățirea puterii interpretative a datelor de biomonitoring prin selectarea unor organisme care să reprezinte niveluri trofice bine identificate;
- combinarea programelor de monitoring cu experimente in situ (de exemplu, organisme transplantate), ceea ce ar contribui la o mai bună înțelegere a mecanismelor bioacumulării;
- integrarea concentrațiilor măsurate ale metalelor grele toxice cu studii asupra efectelor biologice și de evaluare a riscului;

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- ADAMI G, BARBIERI P, FABIANI M, PISELLI S, PREDONZANI S, REISENHOFER E, 2002. Levels of cadmium and zinc in hepatopancreas of reared *Mytilus galloprovincialis* from the Gulf of Trieste (Italy). *Chemosphere* **48**, 671–677.
- ALEKSANDROVA S & BRONFMAN A, 1982. The consequences of chemical pollution of the “water-bottom sediments” contact zone of the sea. *2<sup>nd</sup> US-USSR symposium: “Biological aspects of pollution effects on marine organisms”*. US, EPA., Corvalis, p57-70.
- ALOUPI M, ANGELIDIS O, 2001. Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediments cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, **52**, 1-12;
- ALZIEU C, 1999. Dragages et. environnement marin. Etat des connaissances. IFREMER ;
- ANDREEV G, 1987. Distribution of mercury in the open-sea region of the southwestern Black Sea. *Toxicological and environmental chemistry*, **16(1)**, p75-80.
- ANDREEV G & SIMEONOV V, 1989. Anthropogenic influence on the interelemental correlation in different phases of the marine environment. *Technological and Environmental Chemistry*, **26**, p91-98.
- ANTIPA G, 1941. Marea Neagra, 1, Oceanografia, bionomia și biologia generală, Acad. Rom. Publ. Fond. «V. Adamachi», 10, 55, București, 314 p.
- BAVARU A, CHIRILA E, CARAZEANU I, SAVA D, MIHALCESCU AM, SERBAN V, 2002. Bioaccumulation of some heavy metals in several marine organisms from the Romanian coastal zone of Black Sea. In *Metal Elements in Environment, Medicine and Biology*, Tome **V**, p93-100. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium, 4-6 Nov. 2002, Timișoara. Editura “Eurobit” Timișoara.
- BAVARU A, SAVA D, CHIRILA E, SERBAN V, MIHALCESCU A, DOROFTEI E, 2005. Stabilirea gradului de acumulare a metalelor grele precum și a modificărilor produse de acestea în organismele marine din apele costiere românești. *Revista de Politică Științei și Scientometrie - Numar Special 2005*, ISSN- 1582-1218 /8.
- BERNHARD M, 1982. Levels of trace metals in the Mediterranean. *VI Journees Etud. Pollution*, Cannes, CIESM.
- 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*, **126**, 9–19.
- BESADA V, J. FUMEGA, A. VAAMONDE, 2002. Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Spanish North-Atlantic coast 1991-1999. *The Science of the Total Environment*, **288**, 239-253.
- BLASCO J, A.M. ARIAS, V. SAENZ, 2002. Heavy metal concentrations in *Squilla mantis* (L.) (Crustacea, Stomatopoda) from the Gulf of Cadiz. Evaluation of the impact of the Aznalcollar mining spill. *Environment International*, **28**, 111 –116.
- BOLOGA A.S., BODEANU N., PETRANU A., TIGANUS V., ZAITSEV YU. P. , 1995. Major modifications of the Black Sea benthic and planktonic biota in the last three decades. In *Les mers tributaires de Méditerranée*. F. Briand (éd.), *Bull. Inst. océanogr.*, Monaco, num. spec. **15**, CIESM Science Series no. **1**, p85-110.
- BOLOGA A.S., APAS M., COCIASU A., CUINGIOGLU E., PATRASCU V., PECHEANU I. , POPA L., 1999. Present level of contaminants in the Romanian Black Sea sector. *Marine Pollution*, Proceed. Symp. Monaco, 5-9 Oct. 1998, IAEA-TECDOC-1094, p58-63.
- BREWER P & SPENCER D, 1974. Distribution of some trace elements in the Black Sea and their flux between dissolved and particulate phases. *The Black Sea: geology, chemistry and biology*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, **20**, p137-143.
- BRYAN G, 1971. The effects of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms. *Proc.Roy.Soc.Lond.*, **177**, 389-410.
- BRYAN G, 1984. Pollution due to heavy metals and their compounds. In *Marine Ecology* (Edited by Kinne O), vol **5**, 1289-1431. Wiley, London.
- BRYAN G, 1985. A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators. *Marine Biological Association of the United Kingdom*, **4**, 91-110.
- BRONFMAN A, 1992. Self-purification in the context of the problems of anthropogenic ecology of the sea. *Geojournal*, **27(2)**, p141-148.

- BUSTAMANTE P, BOCHERA P, CHEREL Y, MIRAMAND P, CAURANT F, 2003. Distribution of trace elements in the tissues of benthic and pelagic fish from the Kerguelen Islands. *The Science of the Total Environment*, **313**, 25–39.
- BUTLER PA, 1971. Monitoring organisms. In: Food and Agricultural Organisation Technical Conference on Marine Pollution and its Effects on Living Resources and Fishing, Rome 1970. Supplement I: Methods of detection, measurement, and monitoring of pollutants in the marine environment. M. Ruivo (ed.), London, Fishing News (Books) Ltd. Pp. 101-112.
- CAO D, JIANG G, ZHOU Q, YANG R, 2009. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential health risk. *Journal of Environmental Management*, **90**, 16–24.
- CARDELLICCHIO N, DECATALDO A, DI LEO A, GIANDOMENICO S, 2002. Trace elements in organs and tissues of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Mediterranean sea (Southern Italy). *Chemosphere*, **49**, 85–90.
- CHIRILA E, MACAU F, SAVA D, SERBAN V, MIHALCESCU A, BELC M, 2003. Occurrence of copper in the Black Sea ecosystem by FAAS”, *Ovidius University Annals of Chemistry*, **14**, p213-216.
- CHIRILA E, BIRGHILA S, DOBRINAS S, SAVA D, CARAZEANU I, POPESCU V, 2005. Cu, Cr and Fe determination in marine algae from Romanian Black seacost by molecular spectrometry, *Ovidius University Annals of Chemistry*, **16**, p119-121.
- CHIRILA E, PETISLEAM T, CARAZEANU I, CARADIMA Z, 2006. ICP – MS utilization for some trace elements determination in marine samples, *Revista de Chimie*, **57** (8), p803-807.
- CHIRILA E, PETISLEAM T, BALABAN D, CARAZEANU I, 2007. New results concerning accumulation factors in the Black seacoast ecosystem, *Rapp. Comm. int. Mer medit.*, **38**, p249.
- CIESM, 2002. Metal and radionuclides bioaccumulation in marine organisms. *CIESM Workshop Monographs*, **19**, 1-128, Monaco <[www.ciesm.org/publications/Ancona02.pdf](http://www.ciesm.org/publications/Ancona02.pdf)>.
- CONTI M si CECCHETTI G, 2003. A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas. *Environmental Research*, **93**, 99–112.
- COUCH JA și HARSHBARGER JC, 1985. Effects of carcinogenic agents on aquatic animals: an environmental and experimental overview. *Environ. Carcinogenesis Rev.*, **3**, 63-105.
- CRAIG S, OVERNELL J, 2003. Metals in squid, *Loligo forbesi*, adults, eggs and hatchlings. No evidence for a role for Cu- or Zn-metallothionein. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, **134**, 311–317.
- CRAVO A, BEBIANNO M, FOSTER P, 2004. Partitioning of trace metals between soft tissues and shells of *Patella aspera*. *Environment International*, **30**, 87– 98.
- CRONIN M, DAVIES I.M., NEWTON A., JOHN M., PIRIE J.M., TOPPING G. si SWAN S., 1998. Trace Metal Concentrations in Deep Sea Fish from the North Atlantic. *Marine Environmental Research*, **45**, 225-238.
- DAS K, HOLSBEEK L, BROWNING J, SIEBERT U, BIRKUN A., BOUQUEGNEAU JM, 2004. Trace metal and stable isotope measurements (d13C and d15N) in the harbour porpoise *Phocoena phocoena relicta* from the Black Sea. *Environmental Pollution*, **131**, 197-204.
- DEPLEDGE MH și RAINBOW PS, 1990. Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates. *Comp. Biochem. Physiol.*, **97**, 1-7.
- DEPLEDGE, M.H., 1990. New approaches in ecotoxicology: can inter-individual physiological variability be used as a tool to investigate pollution effects?. *Ambio*, **19**, 251-252.
- DEPLEDGE M.H., AMARAL-MENDES J.J., DANIEL B, HALBROOK R.S., KLOEPPER- SAMS P., MOORE M.N., și PEAKALL D.B., 1992. The conceptual basis of the biomarker approach. In: Peakall, D.B., and Shugart, L.R. (Eds.) Strategy for Biomarker Research and Application in the Assessment of Environmental Health. Lewis, Boca Raton, Florida.
- FAIR PH, & FORTHER AR, 1987. Effect of ingested benzo(a)pyren and cadmium on tissue accumulation, hydroxylase activity, and intestinal morphology of the Black Sea bass, *Centropristis striata*. *Environmental Res. ENVRAL*, **42** (1), p185-195.
- GILMARTIN M și REVELANTE N, 1975. The concentration of trace metals in the northern Adriatic anchovy, *Engraulis encrasicolus*, and sardine, *Sardina pilchardus*, *Fishery Bulletin*, **73**, 193-201.
- GOMOIU M-T, 1976. Studii ecologice privind molustele psamobionte de la litoralul romanesc al Marii Negre. *Ecologie marina*, Ed. Acad., Bucuresti, **5**, 173-349.
- GOMOIU MT, 1981. Some problems concerning ecological changes in the Black Sea. *Cercetari Marine*, **14**, p109-127.
- GOMOIU MT, 1982. Eutrophication-pollution and the process of benthic biocenotical uniformity on the Romanian Black Sea littoral. *Lucr. Conf. nat. ecol., Constanta*, p89-91.
- GOMOIU, M-T., 2004. New Approaches in the Assessment of the Black Sea Ecosystems. *GEO-ECO-MARINA 9-10/*. Modern and Ancient Fluvial, Deltaic and Marine Environments and Processes, 3-7.
- GUEVARA-RIBA A, A. SAHUQUILLO, R. RUBIO, G. RAURET, 2004. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, **321**, 241–255.
- GVAKHARIA B, MACHITADZE N, GELASHVILI N, GIRGVLIANI D, 2006. The chemical ecology of the bottom sediments of the Georgian sector of the Black Sea. Proceedings of 1st Biannual Scientific Conference Black Sea Ecosystem 2005 and Beyond, 8-10 May, 2006, Istanbul Turkey;
- HAUG AS, 1974. Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of the brown alga (*Ascophyllum nodosum*). *Environ.Pollut.*, **7**, 179-192.
- HOCH M, 2001. Organotin compounds in the environment – an overview. *Applied Geochemistry*, **16**, 719-743.
- HOROWITZ AJ, 1991. A primer on sediments – trace element chemistry. Lewis Publishers, Michigan, 354p;

- HUNG TSU-CHANG, PEI-JIE MENG, BOR-CHENG HAN, AILEEN CHUANG, CHE-CHUNG HUANG, 2001. Trace metals in different species of mollusc, water and sediments from Taiwan coastal area. *Chemosphere*, **44**, 833-841.
- IAEA, 1996. Report « The Black Sea 1995, Contaminant Screening Project » MEL, Monaco (<http://www.iaea.org>).
- ICES (International Council for the Exploration of the Sea), 1989. Statistical analysis of the ICES Cooperative Monitoring Programme data on contaminants in fish muscle tissue (1978-1985) for the determination of temporal trends. *Coop.Res.Rep*, **162**, 1-147, Copenhagen, Denmark.
- ICES (International Council for the Exploration of the Sea), 1991. Statistical analysis of the ICES Cooperative Monitoring Programme data on contaminants in fish liver tissue and *Mytilus edulis* (1978-1988) for the determination of temporal trends. *Coop.Res.Rep*, **176**, 1-189, Copenhagen, Denmark.
- KELLER GH, 1974. Physical properties of some western Black Sea sediments. *The Black Sea: geology, chemistry and biology, American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, **20**, p332-337.
- KIM S, JEE H, KANG C, 2004. Cadmium accumulation and elimination in tissues of juvenile olive flounder, *Paralichthys olivaceus* after sub-chronic cadmium exposure. *Environmental Pollution*, **127**, 117-123.
- KIRATLI I SI M. ERGIN, 1996. Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *Applied Geochemistry*, **11**, 775-788.
- LAANE R.W., 1992. Background concentrations of natural compounds in rivers, seawater, atmosphere and mussels. International workshop on background concentrations of natural compounds, Haga. Report DGW – 92.033;
- LAKING PN, 1974. The Black Sea: Its geology, chemistry, biology. A bibliography. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts. 368 p.
- LAUENSTEIN G, ROBERTSON A SI O'CONNOR T, 1990. Comparison of trace metal data in mussel and oysters from a Mussel Watch Programme of the 1970s with those from a 1980s Programme. *Mar.Poll.Bull*, **21**, 440-447.
- LEE W si WANG X, 2001. Metal accumulation in the green macroalga *Ulva fasciata*: effects of nitrate, ammonium and phosphate. *The Science of the Total Environment*, **278**, 11-22.
- LEWIS, B.L. & LANDING WM, 1991. The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea. *Deep- Sea Res*, **38 (2A)**, S773-S803.
- LICATA P, DI BELLA G, DUGO G, NACCARI F, 2003. Organochlorine pesticides, PCBs and heavy metals in tissues of the mullet *Liza aurata* in lake Ganzirri and Straits of Messina (Sicily, Italy). *Chemosphere*, **52**, 231-238.
- LIVINGSTONE DR, 1989. Ecotoxicology: biological effects measurements on molluscs and their use in impact assessment. Pollution of the North Sea: an assessment. Springer-Verlag, 624-637.
- LORING DH, 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Sciences*, **48**, 101-115.
- LUOMA SN și DAVIS JA, 1983. Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Marine Chemistry*, **12**, 159-181.
- MAMAEV V, AUBREY D, EREMEEV V (eds.), 1995. Black Sea Bibliography 1974-1994, United Nations Publications, New York, p364.
- MANCE G, 1987. Pollution threat of heavy metals in aquatic environments. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London and New York, p1-372;
- MARCOVECCHIO J, 2004. The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. *Science of the Total Environment* **323**, 219-226.
- MEE LD si TOPPING G, 1998. Black Sea Pollution Assesment. Black Sea Environmental Series, vol. 10. United Nations Publications, New York, 83-103.
- MELECHKIN M, SIMONOV A, BRONFMAN A, 1978. Monitoring of marine environment as an information basis for economic – ecological control. *The First US/USSR simpos. On chemical pollution of the marine environment*, EPA, **600/9-78-0-38**, p183-198.
- MISRA RK, 1993. Trend analysis using a multivariate procedure for data with unequal residual covariance and regression coefficient matrices: Application to Canadian Atlantic cod contaminant data. *Mar.Pollut.Bull.*, **26**, 73-79.
- MIHNEA PE, 1982. Pollution of the near-shore Romanian sea waters and the eutrophication phenomom. *Pontus Euxinus, Studii si Cercetari, Constanta*, **2**, p297-304.
- MIHNEA PE, CUIINGIOGLU E, PECHEANU I, 1991. Present state of environmental pollution in coastal sea area and measures for protection. Int. Conf. Environment. Managem. Enclosed Coastal Seas, *Mar. Poll. Bull.*, **23**, p117-121.
- MIHNEA R & PECHEANU I, 1984. Concentrations de metaux lourds dans les sediments superficiels d'une zone marine soumise a l'influence d'eaux domestiques usees traitees et dechargees dans la mer, *VII Journees Etud.Pollution*, Lucerne, CIESM, p423-427.
- MIHNEA R & PECHEANU I, 1988. Some heavy metal contents in the marine environment along the Romanian Black Sea coast. *Rapp. Comm. Int. mer Medit., Monaco*, **31 (2)**, p159-163.
- MOORE MN, 1991. Environmental distress signals – Cellular reactions to marine pollution. *Histo- and Cytochemistry as a tool in environmental toxicology*, **23**, 1-19.

- MOORE MN, LOWE DM, WEDDERBURN RJ, WADE T, BALASHOV G, BUYUKGUNGOR H, DAUROVA Y, DENG Y, KOSTYLEV E, MIHNEA P, MONCHEVA S, TABAGARI S, CIOCAN C, OZKOC H, DEPLEDGE MH, 1999. International Mussel Watch (UNESCO/IOC) in the Black Sea: a pilot study for biological effects and contaminant residues, in Environmental Degradation of the Black Sea: Challenges and Remedies, U. Besiktepe, U. Unluata, A.S. Bologna (Eds.), *NATO Science Series, 2. Environm. Security*, **56**, Kluwer Acad. Publ., The Netherlands, p273-289.
- MOORE, P.G., RAINBOW, P.S., AND HAYES, E., 1991. The beach hopper *Orchestia gammarellus* (Crustacea, Amphipoda) as a biomonitor for copper and zinc: North Sea trials. *Sci. Total Environ.*, **106**, 221-238.
- MOROZOV A, SIDORENKO GA, KOROVUSHKIN V, 1987. Diagenetic sulfide of ferric iron in the Black Sea sediments. *Lithology and Mineral Resources*, USSR, **22(4)**, p407-415.
- MULLER G, STOFFERS P, 1974. Mineralogy and petrology of the Black Sea basin sediments. *The Black Sea: geology, chemistry and biology, American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, **20**, p200-248.
- MURRAY, J W (ed), 1991. The 1988 Black Sea Oceanographic Expedition. *Deep – Sea Research*, **38 (2A)**, p655-1255;
- NARBONNE JF, 1992. Use of biomarkers in assessment of contamination in marine ecosystems. Fundamental approach and applications. FIR/MEDPOL/NICE/2/Add.1.
- ORDIN Ministerul mediului si Dezvoltarii Durabile nr. 161/2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calitatii apelor de suprafata in vederea stabilirii starii ecologice a corpurilor de apa. *M.O., Partea I*, nr. **511 bis**, 13 iunie 2006.
- OAIE G, SECRIERU D, SZOBOTKA S, STANICA A, SOARE R, 1999. Pollution state of sediments dredged from the Sulina distributary and their influence to the Danube Delta front area. *GEO-ECO-MARINA*, **4/1999**. National Institute of Marine Geology and Geo-Ecology. Proc. Intern. Workshop on „Modern and Ancient Sedimentary Environments and Processes” in Moeciu, România, Oct. 8-15, 1998.
- OROS A, PECHEANU I, 2001. The heavy metals content and distribution in the marine abiotic components along the Romanian Black Sea coast. *Scientific Annals of the Danube Delta Institute for Research and Development, Tulcea – Romania*, **2000-2001**, 143-147.
- OROS A, MIHNEA R, PECHEANU I, 2002. Considerations regarding trace metal presence in marine ecosystem components along the Romanian Black Sea coastal zone. *Cercetari Marine INCDM*, **34**, 197-208;
- OROS A, PECHEANU I, MIHNEA R, 2003. Some aspects concerning trace metals bioaccumulation in *Mytilus galloprovincialis* along the Romanian Black Sea coastal area. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, **4**, 850-856 ;
- OROS A & MIHNEA R, 2004. A comparative study on trace metals distribution in marine organisms from the Romanian Black Sea coastal zone. *Scientific Annals of the Danube Delta Institute for Research and Development*, **2003-2004**, 107-114.
- OROS A, 2008. Trace metals concentrations in the Romanian Black Sea coastal waters between 1997-2007. *Cercetari Marine*, **37**;
- PANIN N, JIPA DC, GOMOIU MT, SECRIERU D, 1999. Importance of sedimentary processes in environmental changes: lower river Danube – Danube Delta – Western Black Sea system in Environmental Degradation of the Black Sea: Challenges and Remedies, S. Besiktepe, U. Unluata, A.S. Bologna (Eds.), *NATO Science Series, 2. Environm. Security*, **56**, Kluwer Acad. Publ., The Netherlands, p23-41.
- PECHEANU I, 1982a. Contenu et distribution de certains ions metaliques dans des sediments superficiels de l’Ouest de la mer Noire. *VI Journees Etud. Pollutions*, Cannes, CIESM, p439-442.
- PECHEANU I, 1982b. Contenu de certain metaux lourds dans les sediments superficiels du basin du Port de Constantza. *VI Journees Etud. Pollutions*, Cannes, CIESM, p435-438.
- PECHEANU I & MIHNEA R, 1986. Trace metals in the coastal marine waters from the Southern part of the Romanian Black Sea coast, *Rapp.Comm.int.Mer Medit.*, **30**, p2-10.
- PETRANU A., APAS M., BODEANU N., BOLOGA A.S., DUMITRACHE C., MOLDOVEANU M., RADU G., TIGANUS V., 1999. Status and evolution of the Romanian Black Sea coastal ecosystem in Environmental Degradation of the Black Sea: Challenges and Remedies, S. Besiktepe, U. Unluata, A.S. Bologna (Eds.), *NATO Science Series, 2. Environm. Security*, **56**, Kluwer Acad. Publ., The Netherlands, p175-195.
- PENCHEVA E & DAMYANOVA M, 1989. Hydrochemical dynamics of interstitial waters in the bottom sediments in the deep Black Sea zone. *Proc. Int. Symp.*, 3-8 August, 1989, Rotterdam, p549-552.
- PHILLIPS DJH , 1980. Trace metals. In: The International Mussel Watch. National Academy of Sciences, Washington DC, 78-132.
- POWELL, M.I., AND WHITE, K.N., 1990. Heavy metal accumulation by barnacles and its implications for their use as biological monitors. *Marine Environ. Res.*, **30**, 91-118.
- PROTASOWICKI M, DURAL M, JAREMEK J, 2008. Trace metals in the shells of blue mussels (*Mytilus edulis*) from the Poland coast of Baltic sea. *Environ Monit Assess*, **141**, 329–337.
- RAINBOW, P.S., MOORE, P.G., AND WATSON, D., 1989. Talitrid amphipods (Crustacea) as biomonitors for copper and zinc. *Estuarine Coast. Shelf Sci.*, **28**, 567-582.
- RASPOR B, PAVICIC J si BRANICA M, 1989. Cadmium-induced proteins from *Mytilus galloprovincialis* – Polarographic characterization and study of their interaction with cadmium. *Mar. Chem.*, **28**, 199-214.
- REGLEMENTARE a Comisiei Europene nr. 1881/2006 privind stabilirea nivelului maxim al contaminantilor in alimente, *Official Journal of the European Union*, **L 364**.
- REINFELDER J, FISHER N, LUOMA S, NICHOLS J, WANG X, 1998. Trace elements trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model approach. *The Science of the Total Environment*, **219**, 117-135.

- RIVKINA E, TOKAREV V, GORLATOV S, VAYNSHTEYN M, GALCHENKO V, 1986. Biogeochemical processes in the bottom sediments in the southwestern Black Sea shelf. *Geochemistry International*, **23(4)**, p30-46.
- ROESIJADI G si ROBINSON WE , 1994. Metal Regulation in Aquatic Animals: mechanisms of Uptake, Accumulation and Release (387-419). In: Aquatic Toxicology. Molecular, Biochemical and Cellular Perspectives. Ed. By Malins DC si Ostrander GK, Lewis Publishers CRC Press.
- ROSS D & DEGENS E, 1974. Recent sediments of the Black Sea. *The Black Sea: geology, chemistry and biology, American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, **20**, p183-199.
- ROZANOV A, VOLKOV I, YAGODINSKAYA T, 1974. Forms of iron in surface layer of the Black Sea sediments. *The Black Sea: geology, chemistry and biology, American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, **20**, p532-541.
- RYABININ A & LAZAREVA Y, 1981. Content of cadmium and silver in the upper water layers of the Black Sea (1977-1978). *Oceanography*, **21(2)**, p176-181.
- SAKELLARI A, 2002. Heavy metals in benthic marine organisms from the Gulf of Elefsis after the installation of the Athens sewage treatment plant. I Scientific Conference – Oceanographical aspects for a sustainable Mediterranean, organized by EFMS and HOA. Conference Proceedings (CD-ROM).
- SAVA D & BAVARU A, 2004. Research regarding the content of heavy metals in macroalgae from Romanian Sea coast. In Metal Elements in Environment, Medicine and Biology, Tome **VI**, p339-342. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium, 8-10 Nov. 2004, Timișoara. Editura “Eurobit”, Timișoara.
- SAVA D, DOROFTEI E, BAVARU A, CHIRILA E, 2005. Conținutul în ioni metalici la specii de alge macrofite de sezon rece de la țărmul românesc al Mării Negre. *Analele Societății Naționale de Biologie Celulară*, vol. **X**, p474-466, Editura Risoprint, Cluj-Napoca.
- SAVA D, SAMARGIU M, CHIRILA E, 2006. Metal accumulation in most common species of green macrophytic algae from Romanian Black Sea coast. In Metal Elements in Environment, Medicine and Biology, Tome **VII**, p43-47. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium, 6-8 Nov. 2006, Timișoara. Editura “Eurobit” Timișoara.
- SECRIERU D & SECRIERU A, 1996. Anthropogenic increases of trace element concentrations in sediments from the Black Sea Romanian shelf. GEO-ECO-MARINA, RCGGM, 1/1996. Danube Delta – Black Sea System under Global Changes Impact.
- SECRIERU D SI SECRIERU A, 2002. Heavy Metal Enrichment of Man-made Origin of Superficial Sediment on the Continental Shelf of the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **54**, 513–526.
- SERICANO, J.L., ATLAS, E.L., WADE, T.L., AND BROOKS, J.M. , 1990. NOAA's status and trends mussel watch program: chlorinated pesticides and PCB's in oysters (*Crassostrea virginica*) and sediments from the Gulf of Mexico, 1986-1987. *Marine Environ. Res.*, **29**, 161-203.
- SHIMKUS K, KOMAROV A, 1993. Technogenic pollution of the Caucasian Black Sea coastal zone and specific features of self-purification. *Proceedings of 8<sup>th</sup> Symposium on Coastal and Ocean Management*, New Orleans, July 19-23, 1993, Publ. Series Coastlines of the World, Coastlines of the Black Sea, American Society of Civil Engineers (ASCE), p125-155.
- SHOHAM-FRIDERA E, AMIEL S, RODITI-ELASAR M, KRESSA N, 2002. Risso's dolphin (*Grampus griseus*) stranding on the coast of Israel (eastern Mediterranean). Autopsy results and trace metal concentrations. *The Science of the Total Environment*, **295**, 157–166.
- SHULKIN V.M., B.J. PRESLEY, V. KAVUN, 2003. Metal concentrations in mussel *Crenomytilus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments. *Environment International*, **29**, 493–502.
- SIMKISS K SI MASON AZ , 1983. Metal ions: metabolic and toxic effects. In The Mollusca (Edited by Hochachka PW) vol 2, 101-164. Academic Press, New York.
- SIMEONOV V, D.L. MASSART, G. ANDREEV, S. TSAKOVSKI, 2000. Assessment of metal pollution based on multivariate statistical modeling of “hot spot” sediments from the Black Sea. *Chemosphere*, **41**, 1411-1417.
- SPENCER D.W. AND P.G. BREWER, 1971. Vertical advection, diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea. *J. Geophys. Res.*, **76**, 5877–5892.
- STEGEMAN J.J., BROUWER M., DIGUILIO R.T., FORLIN L., FOWLER B.A., SANDERS B.M., și VAN VELD P., 1992. Enzyme and protein synthesis as indicators of contaminant exposure and effects. In: Biomarkers; Biochemical, Physiological and Histopathological Markers of Anthropogenic Stress, 235-336. Lewis, Boca Raton, Florida.
- ȘERBĂNESCU O, PECHEANU I, MIHNEA R, 1980a. Le zinc, le cuivre et le fer dans quelques sediments et organismes du Danube inferieur et de la zone marine du littoral roumain de la mer Noire. *Cercetari Marine*, IRCM Constanta, **13**, p219-225.
- ȘERBĂNESCU O, MUNTEANU G, PECHEANU I si MIHNEA I, 1980b. *Mytilus galloprovincialis* de la cote roumaine de la mer Noire, factor de concentration en metaux lourds. *V<sup>es</sup> Journees Etud. Pollution*, Cagliari, p573-576, CIESM;
- TANKERE S.P.C. și STATHAM P.J., 1996. Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni, and Zn in the Adriatic sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 623-630.
- TANKERE SPC, MULLER J.D., BURTON P.J., STATHAM C., GUIEU J.-M., MARTIN A, 2001. Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea. *Continental Shelf Research*, **21**, 1501–1532.
- TOLMAZIN D, 1985. Changing coastal oceanography of the Black Sea north-western shelf. *Progr. Oceanography*, **15(4)**, p217-316.

- TOPCUOGLU S, KIRBASOGLU C, GUNGOR N, 2002. Heavy metals in organisms and sediments from Turkish Coast of the Black Sea, 1997-1998. *Environment International*, **27**, 521-526.
- TOPCUOGLU S, K.C. GUVEN, N. BALKIS, C. KIRBASOGLU, 2003. Heavy metal monitoring of marine algae from the Turkish Coast of the Black Sea, 1998–2000. *Chemosphere*, **52**, 1683–1688.
- TUNCER S şİ UYSAL H, 1982. Etude des métaux lourds chez les mollusques dans les différentes zones de la Baie d'Izmir (Turquie), *VI Journées Etud. Pollutions*, Cannes, CIESM, 307-313.
- TURKMEN A, TURKMEN M, TEPE Y, AKYURT I, 2005. Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chemistry*, **91**, 167–172.
- TUZEN M, 2003. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, **80**, 119–123.
- UGUR A, YENER G, BASSARI A, 2002. Trace metals and <sup>210</sup>Po (<sup>210</sup>Pb) concentrations in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) consumed at western Anatolia. *Applied Radiation and Isotopes*, **57**, 565–571.
- UNEP, 1990. Contaminant monitoring programmes using marine organisms: quality assurance and good laboratory practice. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, **57**, p1-23.
- UNEP 1993. Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*. **6**, p1-28.
- UYSAL H şİ TUNCER S, 1982. Levels of heavy metals in some commercial food species in the Bay of Izmir (Turkey), *VI Journées Etud. Pollutions*, Cannes, CIESM, 323-327.
- UYSAL H şİ TUNCER S, 1984. A comparative study on the heavy metal concentrations in some fish species and in the sediments from Izmir Bay, *VII Journées Etud. Pollutions*, Lucerne, CIESM, 275-284.
- VIARENGO A, 1989. Heavy metal in marine invertebrates: Mechanisms of regulation and toxicity at the cellular level. *Rev.Aqu.Sci.*, **1**, 295-317.
- VIARENGO A , 1990. Heavy metal effects on lipid peroxidation in the tissues of *Mytilus galloprovincialis* (Lam). *Comp. Biochem.Physiol.*, **97C**, 37- 42.
- VIARENGO A şİ NOTT JA , 1992. Mechanisms of heavy metal cation homeostasis in marine invertebrates. *Comp. Biochem.Physiol.*, **104C**, p355-372.
- VILLENEUVE JP, 2004. IAEA-MEL « Black Sea 2003 Cruise – Contaminant Screening », Monaco, aprilie 2004. <<http://www.iaea.org>> ;
- VINOGRADOV LA, VASILEVA VN, DEREZYUK NK, RYAZANOVA LE, 1991. Influence of sediment dumping on the functional characteristic of the near-shore ecosystems in the northwestern Black Sea. *Nauka, Moscow*, p327-335.
- WANG WX şİ FISHER NS , 1997. Modeling Metal Bioavailability for Marine Mussels (review). *Rev Environ Contam Toxicol*, **151**, 39-65.
- WEBB M , 1979. Interaction of cadmium with cellular components. In *The Chemistry, Biochemistry and Biology of Cadmium* (Edited by Webb M), 285-340. Elsevier, Amsterdam.
- WHITE SL Şİ RAINBOW PS , 1985. On the metabolic requirements for copper and zinc in molluscs and crustaceans. *Mar. Environ. Res.*, **16**, 215-229.
- YILMAZ A.B., 2003. Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of *Mugil cephalus* and *Trachurus mediterraneus* from Iskenderun Bay, Turkey. *Environmental Research*, **92**, 277–281;
- YUCESOY F şİ ERGIN M., 1992. Heavy metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope. *Chemical Geology*, **99**, 265-287;
- ZAITSEV YP, 1993. Impacts of eutrophication on the Black Sea fauna. *General Fisheries Council for the Mediterranean. Studies and Reviews*, *FAO*, **64**, p 63-86.
- ZERI C, VOUTSINOŞ-TALIADOURI F , ROMANOVA AS, OVSJANYA EI şİ MORIKI A , 2000. A Comparative Approach of Dissolved Trace Element Exchange in Two Interconnected Basins: Black Sea and Aegean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **40**, 666-673.