



IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**DEZVOLTAREA UNEI METODOLOGII INOVATIVE DE
MONITORIZARE A PREZENȚEI METALELOR GRELE CU
POTENȚIAL TOXIC RIDICAT ÎN SECTORUL ROMÂNESC AL
MĂRII NEGRE, FOLOSIND
DREPT BIOINDICATORI PRINCIPALELE RESURSE
HALIEUTICE PROVENITE DIN
ACTIVITATEA DE PESCUIT**

**Doctorand,
Diana-Nicoleta MÎNZALĂ (BIZADEA)**

**Conducător de doctorat,
Prof. univ. dr. ing. Victor CRISTEA**

Seria I4 Inginerie Industrială Nr. 103

**GALAȚI
2025**



IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**DEZVOLTAREA UNEI METODOLOGII INOVATIVE DE
MONITORIZARE A PREZENȚEI METALELOR GRELE CU
POTENȚIAL TOXIC RIDICAT ÎN SECTORUL ROMÂNESC AL MĂRII
NEGRE, FOLOSIND DREPT BIOINDICATORI PRINCIPALELE
RESURSE HALIEUTICE PROVENITE DIN ACTIVITATEA DE PESCUIT**

Doctorand,
Diana-Nicoleta MÎNZALĂ (BIZADEA)

Președinte

Prof. univ.dr.ing. Luminița MORARU

Director al Școlii doctorale de Inginerie mecanică și industrială, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Conducător de doctorat,

Prof. univ. dr. ing. Victor CRISTEA

Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Referenți științifici

Prof. univ. dr. habil. Cătălina ITICESCU

Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Cercet. șt. gr.II conf. univ. dr. ing. Floricel-Maricel DIMA

Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Acvatică, Pescuit și Acvacultură-Galați

Cercet. șt. gr.I dr. ing. Mioara COSTACHE

Stațiunea de Cercetare-Dezvoltare pentru Piscicultură, Nucet, Dâmbovița

Seria I4 Inginerie industrială Nr. 103

GALAȚI
2025

MULȚUMIRI

Parcursul academic desfășurat pe durata acestor ani de studiu, a fost unul plin de provocări, însă marcat constant de pasiune, perseverență și dedicare față de cercetarea științifică și protecția mediului, din dorința sinceră de a contribui la binele comunității și al mediului înconjurător. Finalizarea acestei teze de doctorat s-a concretizat datorită unor îndrumări, colaborări valoroase și al unui sprijin semnificativ primit atât pe plan științific, cât și uman din partea unor persoane remarcabile.

Îmi exprim profunda apreciere și deplina recunoștință, cu aleasă considerație, conducătorului științific, distinsului domn [prof. univ. dr. ing. acad. Victor CRISTEA](#), fără sprijinul căruia această teză nu ar fi posibilă. Domnul profesor mi-a oferit constant îndrumări fundamentale, resurse și facilități necesare pentru realizarea acestei cercetări, susținere și sfaturi valoroase, fiind mereu un model de profesionalism și bunătate.

De asemenea, îi adresez sincere mulțumiri domnului [prof. univ. dr. ing. Neculai PATRICHE](#), cel care m-a îndrumat inițial, fiindu-mi conducător științific, oferindu-mi oportunitatea de a începe acest drum academic, sprijinindu-mă cu generozitate încă din primele etape ale cercetării, manifestându-și dorința sinceră de a mă îndruma până în ultimul moment.

O apreciere specială îi adresez domnișoarei [Lector univ. dr. Ira-Adeline SIMIONOV](#), ale cărei sfaturi competente, disponibilitate și sprijin continuu, au fost esențiale pe întregul parcurs al cercetării mele. Fără timpul prețios acordat și îndrumarea sa, această cercetare nu ar fi fost posibilă. De asemenea, mulțumiri calde se îndreaptă către domnul [Ș.L. dr. ing. ec. Ștefan Mihai PETREA](#), pentru numeroasele idei constructive și pentru suportul oferit fără rezerve, precum și către doamna [dr. ing. ecolog Alina ANTACHE](#) pentru ajutorul constant și prompt. Domniile sale mi-au pus la dispoziție toate aptitudinile necesare conceperii și realizării acestei lucrări.

O contribuție însemnată la cercetarea acestei lucrări doctorale, o dețin dinstinșii domni [prof. univ. dr. ing. Puiu Lucian GEORGESCU](#) și [prof. univ. dr. habil. Cătălina ITICESCU](#), ce mi-au oferit posibilitatea de a finaliza etapa de analiză a probelor, utilizând aparatul ICP-MS din cadrul Centrului de Cercetare REXDAN. Fără amabilitatea dumnealor, realizarea acestei cercetări nu ar fi fost finalizată.

Cu deosebită grațitudine adresez mulțumiri speciale doamnei [prof. univ. dr. ing. Luminița MORARU](#), pentru sprijinul esențial și hotărârile valoroase luate în momente administrative cheie, cu multă înțelepciune și generozitate, contribuind decisiv la realizarea cu succes a acestei teze de doctorat.

Un gând aparte de recunoștință, dragoste și mulțumiri calde, se îndreaptă către nașa mea, [dr. ecolog Anca CORDELI \(SĂVESCU\)](#), pentru susținerea afectivă și practică oferită cu generozitate de fiecare dată când mi-a fost necesar, anticipând chiar și acele momente în care eu însămi nu am cerut explicit ajutorul.

O stimă deosebită îi port domnului [conf. univ. dr. Marius SKOLKA](#) care m-a inspirat în mod constant încă din primii ani de facultate prin pasiunea sa remarcabilă, devotamentul exemplar și contribuția neobosită în cercetarea științifică și protecția mediului. Domnia sa mi-a fost un adevărat mentor, ghidându-mi pașii pe calea cunoașterii, în lumea cercetării.

Cu această ocazie, doresc să exprim profunda mea apreciere față de pescarul autorizat și colegul meu, [Radu Ștefan IOAN](#), a cărui implicare directă a fost esențială în prelevarea probelor pentru cercetare și ale cărui încurajări constante m-au motivat să finalizez cu succes această teză.

Adresez mulțumiri și doamnei [dr. Ana-Bianca PAVEL](#), cea care m-a inspirat profund și m-a îndrumat să pornesc în această călătorie academică, oferindu-mi motivația și încurajarea de a-mi urma obiectivele științifice.

Mulțumesc doamnei [Georgeta CRĂCIUN](#) pentru disponibilitatea, căldura aparte și sprijinul administrativ acordat în toate etapele derulării doctoratului.

Îmi exprim recunoștința față de toți cei care mi-au oferit susținere morală și încurajări în momentele dificile întâlnite pe parcursul cercetării mele doctorale. Mulțumiri se cuvin și întregului corp academic al Facultății de Știința și Ingineria Alimentelor, pentru sprijinul oferit în perioada studiilor doctorale.

Dedic această teză bunicului meu [Simion MÎNZALĂ](#) ce mi-a insuflat încă din copilărie iubirea pentru natură și înțelepciunea de a privi lucrurile în profunzime, și nu în ultimul rând, mulțumesc cu căldură și dragoste părinților mei [Neculai-Mihai MÎNZALĂ](#) și [Niculina MÎNZALĂ](#), dar și soțului meu [Marius-Ionuț BIZADEA](#), ce mi-au oferit susținere necondiționată, încurajare, răbdare și sprijin financiar, însoțindu-mă cu dragoste, afecțiune și încredere pe tot parcursul acestui drum academic.

Această călătorie profesională nu a fost doar un demers academic, ci și o experiență de viață care m-a format și m-a îmbogățit. Fiecare provocare întâmpinată și fiecare reușită obținută au contribuit la dezvoltarea mea ca cercetător și ca om. Cu deplină recunoștință și aleasă considerație, îmi exprim întreaga recunoștință tuturor celor care au fost alături de mine în acest proces de învățare și descoperire.

Cu deosebit respect,
drd. ecolog [Diana Nicoleta MÎNZALĂ \(BIZADEA\)](#)

Galați
2025

CUPRINS

Mulțumiri	iii
Cuprins	v
Introducere	7
a) Importanța monitorizării metalelor grele în ecosistemul marin	7
b) Obiectivele și ipotezele lucrării	7
c) Metodologia generală de cercetare	8
d) Structura tezei	8

PARTEA I STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

Capitolul I Poluarea marină cu metale grele- Aspecte generale

1.1 Surse de poluare cu metale grele în Marea Neagră	9
1.2 Reglementări internaționale și naționale privind metalele grele în apele marine	9
1.3 Efectele metalelor grele asupra biotei	9
1.4 Stadiul actual al cunoașterii privind prezența metalelor grele în Marea Neagră	9

Capitolul II Utilizarea organismelor acvatice ca bioindicatori de monitorizare a stării ecologice de la nivelul ecosistemelor marine

2.1 Conceptul de bioindicatori și criterii de selecție	10
2.2 Conceptul de bioindicatori și criterii de selecție	10
2.3 Caracteristici ecologice și trofice ale speciilor selectate	11
2.4 Mecanisme de bioacumulare a metalelor grele la organisme marine	11

PARTEA A II-A ACTIVITATEA EXPERIMENTALĂ

Capitolul III Metodologia de cercetare utilizată

3.1 Selecția zonelor de studiu din sectorul românesc al Mării Negre	12
3.2 Colectarea și procesarea probelor	13
3.3 Metode analitice pentru determinarea metalelor grele	14
3.4 Corelarea rezultatelor cu factorii de mediu și sursele de poluare	14
3.5 Aspecte etice și de siguranță utilizate în analiza bioindicatorilor	14

Capitolul IV Evaluarea elementelor potențial toxice din Marea Neagră

4.1 Prezența metalelor grele în componentele abiotice	15
4.2 Prezența metalelor grele în componentele biotice	19
4.3 Variabilitatea spațială a contaminării	25
4.4 Compararea cu limitele admise de legislație	29
4.5 Impactul potențial asupra siguranței alimentare și a sănătății umane	33

Capitolul V Propunerea unei metodologii inovative de monitorizare

5.1 Integrarea tehnicilor de analiză rapidă în procesul de monitorizare	35
5.2 Metodologia de adaptare și aplicare a indicelui MERI	35
5.3 Evaluarea ecotoxicologică a zonelor studiate, prin aplicarea indicelui MERI	39
5.4 Implementarea metodologiei în politicile de mediu și pescuit	39
5.5 Beneficiile utilizării metodei propuse și limitările acesteia	40

Concluzii și recomandări

6.1 Concluzii generale asupra cercetării	41
6.2 Contribuții personale și recomandări	41
6.3 Direcții viitoare de cercetare	42
Lista lucrări publicate și prezentate	44
Bibliografie	46

INTRODUCERE

a) Importanța monitorizării metalelor grele în ecosistemul marin

Monitorizarea metalelor grele în ecosistemul marin este fundamentală pentru conservarea biodiversității marine, protecția sănătății mediului și siguranța alimentară umană. Aceste elemente chimice, precum plumbul (Pb), cadmiul (Cd), arsenul (As), cuprul (Cu), zincul (Zn) și nichelul (Ni), devin toxice în concentrații ridicate, fiind eliberate în mediul marin în urma activităților antropice precum industria, navigația și deversările apelor uzate ^[1]. Efectele metalelor grele asupra faunei și florei marine, sunt un subiect din ce în ce mai studiat, cercetările arătând că acestea, afectează în mod direct organismele, influențând reproducerea, dezvoltarea și funcțiile metabolice ale organismelor, având efecte neurotoxice și cancerigene ^[2], ^[3]. Monitorizarea continuă și eficientă este esențială pentru prevenirea dezechilibrelor ecologice și implementarea unor politici clare pentru reducerea impactului uman asupra mediului marin.

b) Obiectivele și ipotezele lucrării

Lucrarea de față urmărește să consolideze abordarea științifică și practică privind monitorizarea metalelor grele în sectorul românesc al Mării Negre. Având în vedere presiunile antropice crescute asupra mediului marin, studiul se concentrează pe evaluarea impactului acestora asupra biodiversității marine și sănătății umane. Principalul obiectiv este dezvoltarea unei metodologii inovative de evaluare ecotoxicologică, denumită **Mussel Ecological Risk Index (MERI)**, care utilizează specia *Mytilus galloprovincialis* ca bioindicator.

Motivația alegerii metodologiei MERI se bazează pe necesitatea urgentă a unei abordări adaptate specificului regional și biologic al zonei studiate. Integrarea evaluării riscurilor ecologice și a siguranței alimentare reprezintă o provocare majoră evidențiată în literatura științifică recentă. Numeroase studii recente subliniază lipsa metodologiilor standardizate care să combine eficient aceste două dimensiuni ale riscului.

Metoda MERI reprezintă o adaptare a indicelui clasic PERI (Potential Ecological Risk Index), propus inițial de Håkanson (1980), integrând concentrațiile detectate de metale grele, factori ecologici specifici și parametri de toxicitate, comparând rezultatele cu pragurile internaționale privind siguranța alimentară. Astfel, metodologia permite identificarea rapidă a zonelor vulnerabile și facilitează implementarea eficientă a măsurilor preventive și de gestionare adecvată a riscurilor. Cercetarea urmărește identificarea nivelurilor de contaminare în sectorul românesc al Mării Negre, evaluarea riscurilor ecologice și alimentare prin tehnici analitice avansate (ICP-MS), și se bazează pe următoarele ipoteze principale:

› Contaminarea cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre este semnificativă și prezintă variații spațiale, fiind puternic influențată de activitățile antropice din zone specifice (ex.: Portul Constanța).

› Organismele marine selectate (pești, moluște și crustacee) sunt bioindicatori eficienți și relevanți pentru monitorizarea contaminării cu metale grele, reflectând fidel nivelul de poluare al mediului marin.

› Metodologia inovativă propusă (indicele MERI) asigură o evaluare mai rapidă, exactă și relevantă ecotoxicologic, a contaminării cu metale grele în Marea Neagră, oferind avantaje clare față de metodele convenționale actuale.

c) Metodologia generală de cercetare

Cercetarea a urmat o abordare integrată, corelând analiza chimică a mediului marin cu bioacumularea în organisme acvatice selectate pe criterii ecologice și trofice. Zonele studiate (Mamaia, Portul Constanța, Eforie, Tuzla, Vama Veche) reflectă un gradient ecologic al presiunii antropice. Au fost colectate și analizate probe de apă, sedimente și faună marină, utilizând tehnica ICP-MS pentru determinarea concentrațiilor metalelor grele (As, Co, Cr, Fe, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni). Interpretarea datelor a presupus analize statistice avansate (analiza componentelor principale (PCA), indicelui de contaminare (CI), a factorilor de contaminare (CF), indicii de încărcare poluantă (PLI), calcularea factorilor de bioacumulare biotă-sediment) și compararea cu pragurile legislative admise. Metoda inovativă MERI a fost aplicată pentru specia *Mytilus galloprovincialis*, utilizând datele de concentrații cu factori specifici de toxicitate și limite admise alimentare impuse de actele de reglementare internaționale.

Prin această metodologie, cercetarea oferă o evaluare complexă a contaminării marine și fundamentează strategii eficiente pentru gestionarea resurselor și protecția biodiversității.

d) Structura tezei

Lucrarea este organizată în șase capitole principale, fiecare abordând aspecte fundamentale și specifice ale cercetării:

› Capitolul I analizează poluarea marină cu metale grele, prezentând sursele principale de contaminare și impactul acestora asupra biodiversității marine, alături de reglementările internaționale și naționale.

› Capitolul II se concentrează pe utilizarea organismelor acvatice ca bioindicatori, detaliind criteriile de selecție și mecanismele de bioacumulare la speciile relevante pentru Marea Neagră.

› Capitolul III descrie detaliat metodologia utilizată, incluzând selecția zonelor studiate, colectarea și procesarea probelor, metodele analitice folosite și aspectele etice implicate.

› Capitolul IV asigură evaluarea prezenței metalelor grele în mediile abiotic și biotic, variabilitatea spațială a contaminării, comparația cu pragurile legislative și impactul potențial asupra sănătății umane.

› Capitolul V propune metodologia inovativă MERI, aplicând-o pentru evaluarea ecotoxicologică a zonelor studiate și discutând implementarea acesteia în politicile de mediu.

› Capitolul VI oferă concluzii generale, contribuțiile personale și recomandări pentru cercetări viitoare, subliniind importanța integrării abordării propuse în monitorizarea și gestionarea durabilă a ecosistemului marin românesc.

Astfel, cercetarea de față propune o abordare metodologică inovativă și robustă, care poate constitui o bază solidă pentru elaborarea unor politici eficiente de gestionare și protecție a ecosistemului marin românesc, contribuind decisiv la conservarea biodiversității și la menținerea sănătății publice.

Activitățile experimentale ale prezentei lucrări au fost realizate cu sprijinul infrastructurii Centrului Român pentru Modelarea Sistemelor Recirculante de Acvacultură (MoRAS), parte integrată a platformei de cercetare multidisciplinară ReForm – UDJG, din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Alimentelor, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, unde s-a realizat etapa de digestie a probelor, iar analizele finale privind determinarea concentrațiilor metalelor grele au fost efectuate utilizând tehnica ICP-MS din cadrul Centrului de Cercetare REXDAN.

PARTEA I STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

CAPITOLUL I POLUAREA MARINĂ CU METALE GRELE

ASPECTE GENERALE

1.1 Surse de poluare cu metale grele în Marea Neagră

Marea Neagră reprezintă un ecosistem marin semi-închis, vulnerabil la poluare din cauza aporturilor semnificative de substanțe chimice provenite atât din surse naturale, cât și antropice ^[5]. Principalele surse antropice includ activitățile industriale, agricole și urbane, activitățile portuare și transportul maritim ^[6]. În plus, depunerile atmosferice rezultate din activitățile industriale și traficul rutier constituie o sursă semnificativă a contaminării cu metale grele ^[7]. În aceeași măsură, râurile mari ce se varsă în bazinul Mării Negre (Dunărea, Nipru, Nistru și alte râuri minore) transportă cantități considerabile de metale grele, hidrocarburi și microplastice, afectând calitatea apei, biodiversitatea și sănătatea ecosistemului marin ^[8].

1.2 Reglementări internaționale și naționale privind metalele grele în apele marine

Poluarea mediului marin reprezintă o provocare globală, gestionarea acesteia necesitând implementarea unor măsuri riguroase la nivel internațional și național. Printre cele mai importante instrumente internaționale se numără Convenția MARPOL, Regulamentul (UE) nr. 2023/915 și Directiva Cadru privind Strategia Marină a Uniunii Europene, al căror scop este protejarea și conservarea ecosistemelor marine. România, ca stat membru al Uniunii Europene și semnatară a Convenției de la București privind protecția Mării Negre împotriva poluării, a adoptat acte normative specifice, incluzând Legea apelor nr. 107/1996, Ordinul nr. 1888/2007, Ordonanța de Urgență nr. 71/2010 și alte reglementări referitoare la controlul poluării marine și gestionarea integrată a zonelor costiere.

1.3 Efectele metalelor grele asupra biotei

Metalele grele, precum nichelul, cadmiul, zincul, arsenul, cromul, plumbul, cobaltul, cuprul și manganul, reprezintă factori de risc major pentru organismele marine și sănătatea publică, datorită proprietăților lor persistente și bioacumulative ^[16]. Aceste metale exercită efecte toxice cronice și acute, incluzând tulburări metabolice, afectarea organelor interne și potențiale efecte carcinogene ^[17]. Impactul acestora asupra organismelor depinde de concentrație, durata expunerii și susceptibilitatea specifică a organismelor, determinând perturbări semnificative în lanțurile trofice marine și riscuri pentru consumatorii umani ^[18].

1.4 Stadiul actual al cunoașterii privind prezența metalelor grele în Marea Neagră

Cercetările recente indică prezența unor concentrații semnificative de metale grele în mediile abiotic și biotic ale Mării Negre, în special în zonele costiere și portuare. Datele disponibile relevă valori îngrijorătoare ale concentrațiilor de fier, zinc, plumb, arsen și crom în speciile marine cu importanță economică, în special în pești și moluște ^[19]. Studiile actuale subliniază necesitatea urgentă de a extinde programele de monitorizare și de a stabili praguri clare și fundamentate științific pentru aceste metale, în vederea protejării ecosistemului marin și garantării siguranței alimentare ^[20]. Monitorizarea continuă, riguroasă și sistematică reprezintă o cerință esențială pentru gestionarea sustenabilă a riscurilor ecotoxice și alimentare asociate contaminării cu metale grele în bazinul Mării Negre.

Capitolul II Bioindicatori utilizați în monitorizarea poluării marine

2.1 Conceptul de bioindicatori și criterii de selecție

Evaluarea stării ecologice a ecosistemelor marine reprezintă o condiție esențială pentru conservarea biodiversității și protejarea sănătății umane, implicând utilizarea bioindicatorilor, organisme capabile să reflecte impactul negativ al contaminanților asupra mediului, prin acumularea substanțelor toxice sau prin manifestarea unor modificări fiziologice și comportamentale [21]. Alegerea bioindicatorilor se bazează pe criterii precum distribuția spațială și temporală largă, sensibilitatea la poluanți, ușurința în colectare și studiere, longevitatea și importanța lor în lanțul trofic [22]. Literatura distinge între bioindicatorii de acumulare (care rețin substanțele chimice) și bioindicatorii de efect (care manifestă răspunsuri fiziologice la poluare) [23]. De asemenea, specii-sentinelă indică dezechilibrele ecosistemice prin prezența sau absența lor. Utilizarea bioindicatorilor este o metodă eficientă, chiar dacă alegerea speciilor și interpretarea relației cauză-efect rămân provocatoare [24].

2.2 Specii relevante din Marea Neagră, utilizate ca bioindicatori

Peștii constituie o componentă esențială a ecosistemelor marine, contribuind semnificativ la menținerea echilibrului ecologic și reprezentând totodată o sursă majoră de proteine pentru numeroase comunități umane. În mod particular, două treimi dintre speciile marine depind, într-un stadiu al ciclului lor de viață, de habitatele umede costiere [25].

Evoluția ihtiofaunei Mării Negre reflectă un istoric geologic și climatic complex, marcat de variații de salinitate, conexiuni și izolări succesive față de bazinele marine învecinate, ceea ce a condus la o diversitate ridicată și la apariția unor specii endemice, adaptate la condiții de mediu variabile [26]. Ihtiofauna actuală cuprinde 205 specii, distribuite în patru categorii majore: specii marine (62,4%), diadrome (7,3%), endemice ponto-caspice (8,5%) și de apă dulce/semi-diadrome (21,8%) [27], [28].

Analiza stării de conservare a acestor specii indică o presiune ecologică crescută: 1,06% dintre specii sunt dispărute, peste 21% sunt amenințate sau vulnerabile, iar 38,1% nu au fost încă evaluate [27]. Aceste date reflectă gradul ridicat de vulnerabilitate al ecosistemului Mării Negre, accentuat de activitățile antropice, în special după anii 1980, când s-au manifestat intens procese precum eutrofizarea, pescuitul excesiv și introducerea speciilor invazive [29].

În vederea elaborării unei metodologii inovative de monitorizare a metalelor grele cu potențial toxic ridicat din sectorul românesc al Mării Negre, au fost selectate următoarele specii pentru prelevare, în scopul utilizării acestora ca organisme bioindicatoare: stavrid (*Trachurus mediterraneus*), chefal (*Chelon saliens*), scrumbie (*Alosa immaculata*), hamsie (*Engraulis encrasicolus*), aterină (*Atherina boyeri*), guvid de mare (*Ponticola cephalargoides*), midie mediteraneană (*Mytilus galloprovincialis*), rapana (*Rapana venosa*) și crab verde mediteranean (*Carcinus aestuarii*). Aceste specii au fost alese datorită relevanței ecologice, sensibilității la contaminanți, valorii economice, diversității funcționale și disponibilității datelor istorice. Speciile pelagice (stavrid, hamsie, scrumbie) reflectă contaminarea apelor deschise, în timp ce speciile bentice (midii, rapane, guvide și crabi) indică nivelul poluării sedimentelor și substraturilor marine [22].

2.3 Caracteristici ecologice și trofice ale speciilor selectate

Stavridul (*Trachurus mediterraneus*, Steindachner, 1868) este o specie pelagică migratoare, prădătoare, prezentă în bancuri, cu o alimentație bazată pe crustacee și pești mici [30].

Chefalul (*Chelon saliens*, Risso, 1810), o specie bentopelagică detritivoră, se distinge prin adaptabilitatea la condiții variate de salinitate și temperatură, fiind utilizată frecvent ca bioindicator al calității apei și poluării cu metale grele [31].

Scrumbia de mare (*Alosa immaculata*, Bennett, 1835) este o specie anadromă pelagică, migratoare, care se hrănește cu zooplancton și este vulnerabilă la schimbările mediului [32].

Hamsia (*Engraulis encrasicolus*, Linnaeus, 1758), planctofagă și cu ciclu scurt de viață, reprezintă o specie cheie în lanțurile trofice marine, utilizată pentru monitorizarea nivelurilor de contaminare [33].

Aterina (*Atherina boyeri*, Risso, 1810) formează bancuri și se reproduce în zone costiere, fiind sensibilă la variațiile de salinitate și poluare [34].

Guvidul de mare (*Ponticola cephalargoides*, Pinchuk, 1976), specie bentică endemică, este utilizată ca bioindicator al contaminării sedimentelor marine [35].

Midia mediteraneană (*Mytilus galloprovincialis*, Lamarck, 1819), organism filtrator sedentar, are o capacitate mare de bioacumulare a metalelor grele și este un bioindicator esențial al contaminării marine [36].

Rapana (*Rapana venosa*, Valenciennes, 1846), prădător bentic, reflectă contaminarea sedimentelor și a organismelor inferioare din lanțul trofic [37].

Crabul verde mediteranean (*Carcinus aestuarii*, Nardo, 1847), omnivor și tolerant la poluare, este utilizat în studii ecotoxicologice pentru evaluarea contaminării cu metale [38].

2.4 Mecanisme de bioacumulare a metalelor grele la organismele marine

Bioacumularea reprezintă absorbția și acumularea substanțelor toxice în organisme într-un ritm mai rapid decât eliminarea lor, fiind un proces influențat de caracteristicile biologice și chimice ale mediului. Organismele marine pot bioacumula metale grele prin absorbție directă din apă și ingestia hranei contaminate [39]. Moluștele bivalve, ca *Mytilus galloprovincialis*, filtrează volume mari de apă și rețin metalele grele, fiind bioindicatori esențiali [40]. Absorbția metalelor grele la pești are loc prin branhii și alimentație [41].

După ce pătrund în organism, metalele grele sunt distribuite prin intermediul sistemului circulator și pot fi acumulate în diverse organe, precum ficatul, branhii și mușchii. Ficatul îndeplinește un rol central în procesul de detoxifiere, prin intermediul metalotioneinelor, care se leagă de metale, contribuind astfel la neutralizarea acestora, la menținerea homeostaziei intracelulare și la reducerea impactului toxic direct [42].

Gradul de eficiență al mecanismelor de apărare împotriva contaminării cu metale grele este influențat de factori precum specia, vârsta, starea fiziologică, tipul de contaminant și condițiile de mediu [43]. Această variabilitate determină ca nivelurile de bioacumulare în pești să constituie un instrument valoros pentru monitorizarea poluării mediului acvatic și pentru evaluarea riscurilor asupra sănătății umane, mai ales în cazul speciilor consumate frecvent [44].

Contaminarea cu metale grele continuă să reprezinte o provocare semnificativă la nivel global. Cercetările recente evidențiază faptul că peștii și alte organisme acvatice pot funcționa ca indicatori biologici eficienți, reflectând în mod exact starea de poluare a mediului și furnizând informații valoroase pentru analiza riscurilor ecologice și protejarea sănătății publice [45].

PARTEA A II-A ACTIVITATEA EXPERIMENTALĂ

CAPITOLUL III METODOLOGIA DE CERCETARE UTILIZATĂ

Capitolul 3 al tezei de doctorat detaliază fundamentarea științifică a selecției zonelor de studiu, metodele riguroase de colectare și analiză a probelor de apă, sedimente și faună marină, precum și aplicarea tehnicii ICP-MS pentru determinarea metalelor grele din probele colectate. În ansamblu, acest capitol reprezintă nucleul metodologic al cercetării și asigură validitatea rezultatelor printr-o abordare integrată, etică și reproductibilă.

3.1 Selecția zonelor de studiu din sectorul românesc al Mării Negre

Pentru atingerea obiectivelor cercetării, au fost selectate cinci zone reprezentative ale litoralului românesc al Mării Negre: Mamaia, Portul Constanța, Eforie, Tuzla și Vama Veche. Alegerea acestor zone s-a bazat pe criterii ecologice, geografice și antropice atent evaluate, asigurând astfel o distribuție echilibrată și reprezentativă a condițiilor naturale și antropogene.

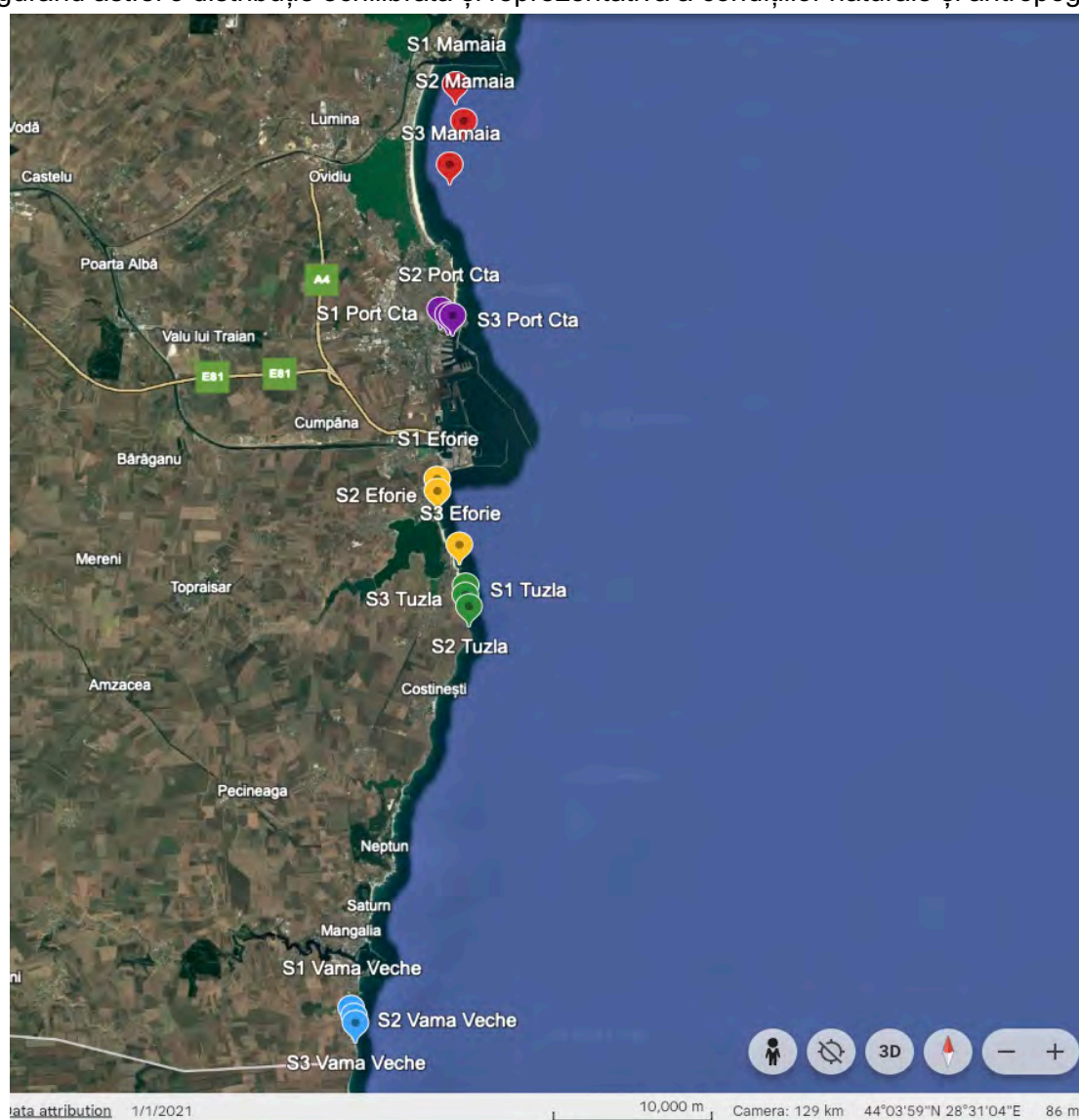


Fig. nr. 3.1.1 Localizarea stațiilor de prelevare a probelor de apă și de sedimente (adaptare Google Earth, 2025)

Zona Mamaia a fost selectată datorită statutului său turistic intens, cu o presiune antropică majoră în special în sezonul estival. Aceasta implică un flux semnificativ de turiști, evacuarea apelor uzate, activități comerciale și trafic rutier intens, toate generând o poluare difuză importantă asupra mediului marin și oferind o oportunitate unică pentru evaluarea impactului direct al activităților turistice.

Portul Constanța, fiind cel mai mare port maritim din România, a fost inclus datorită activităților industriale și comerciale majore, care includ traficul naval intens, operațiuni portuare de încărcare și descărcare, evacuarea apelor reziduale industriale și construcții navale. Această zonă permite evaluarea influențelor antropice industriale semnificative asupra biodiversității marine și sedimentelor.

Zona Eforie reprezintă o zonă intermediară între activitățile turistice și conservarea ecosistemelor marine. Aceasta include habitate variate și diverse influențe antropice moderate constituind astfel, un punct important de referință pentru înțelegerea dinamicii subtile a schimbărilor ecologice datorate activităților sezoniere umane.

Zona Tuzla a fost selectată drept zonă de control datorită gradului scăzut de influență antropică, fiind caracterizată printr-o dezvoltare urbanistică limitată și absența unor facilități industriale sau portuare majore. Astfel, Tuzla permite stabilirea unor valori de referință ecologice esențiale pentru evaluările comparative ale contaminării în alte zone mai afectate antropic.

Vama Veche a fost inclusă în studiu datorită specificului său turistic alternativ, cu o abordare mai puțin intensivă, dar totuși influență în sezonul cald, și a proximității față de zone naturale protejate (situri Natura 2000). Această zonă permite investigarea impactului unui tip de turism diferit asupra biodiversității marine și oferă oportunitatea unor comparații ecologice cu zonele învecinate din Bulgaria, facilitând o evaluare regională amplă.

3.2 Colectarea și procesarea probelor

În luna martie, anul 2022, au fost prelevate probe distincte de apă, sediment și faună marină din locațiile menționate anterior. Pentru probele de apă, s-a utilizat un protocol standardizat ^[43] ce include colectarea în recipiente sterile din polietilenă, urmată de stabilizarea imediată cu acid nitric ultrapur. Probele au fost păstrate la 4°C în aparate frigorifice, până la procesarea acestora în laborator din cadrul Centrului de Cercetare REXDAN. Analiza cantitativă a probelor de apă s-a realizat fără digestia acestora, utilizând spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS).

Sedimentele au fost colectate doar în zonele în care condițiile de teren au permis această activitate. În Portul Constanța, datorită adâncimii mari și a traficului maritim, condițiile de siguranță au împiedicat prelevarea acestora. În celelalte patru locații, sedimentul de suprafață (primii 5 cm) a fost recoltat în recipiente de plastic etichetate corespunzător. Acestea au fost uscate, pisate și ulterior supuse unei digestii chimice prin metoda umedă, folosind acid nitric și peroxid de hidrogen, pentru a permite analiza conținutului de metale.

Probele biologice (faună marină) au fost obținute prin colaborare cu pescari autorizați ce au inclus specii pelagice, bentice și specii cu mobilitate redusă sau sesile, precum stavridul (*Trachurus mediterraneus*), chefalul (*Chelon saliens*), scrumbia de mare (*Alosa pontica*) hamsia (*Engraulis encrasicolus*), aterina (*Atherina boyeri*), guvidul de mare (*Ponticola cephalargoides*), midia (*Mytilus galloprovincialis*), rapana (*Rapana venosa*) și crabul verde mediteranean (*Carcinus aestuarii*). Din fiecare exemplar s-au prelevat, în condiții sterile, multiple tipuri de țesuturi: mușchi, ficat, branhii, stomac, intestin, tegument și conținut stomacal, facilitând astfel o analiză ecotoxicologică detaliată și completă.

3.3 Metode analitice pentru determinarea metalelor grele

Analiza conținutului de metale grele (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, As, Mn, Fe, Co) a fost efectuată prin spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), tehnică recunoscută pentru precizie și sensibilitate ridicate ^[46]. Pregătirea probelor pentru metoda ICP-MS a presupus filtrarea soluțiilor rezultate din digestie prin membrane de 0,45 μm, pentru eliminarea particulelor în suspensie care ar putea interfera cu rezultatele analitice.

Analizele au fost efectuate utilizând infrastructura de cercetare avansată disponibilă în cadrul Centrului REXDAN, ceea ce a permis detecția simultană și extrem de sensibilă a multiplelor elemente chimice din probe complexe, contribuind astfel la obținerea unui profil ecotoxicologic clar și detaliat al contaminării din diferite zone.

3.4 Corelarea rezultatelor cu factorii de mediu și sursele de poluare

Subcapitolul oferă o analiză detaliată a corelațiilor între concentrațiile metalelor și sursele posibile de poluare, fie acestea naturale (eroziune, aport fluvial), fie antropice (deversări industriale, turism, trafic maritim). Aplicarea analizei componentelor principale (PCA) și a analizelor de corelație a permis identificarea unor tipare spațiale și surse comune de contaminare, confirmând impactul major în zone precum Portul Constanța, dar și acumularea naturală în zonele cu fond geochimic ridicat (ex. Ni în sedimente). Calculul factorului de bioacumulare sediment-organism (BSAF) și indicii de încărcare a poluării (PLI) au completat analiza ecotoxicologică.

3.5 Aspecte etice și de siguranță utilizate în analiza bioindicatorilor

Utilizarea speciilor marine ca bioindicatori în cercetarea ecotoxicologică presupune respectarea unor riguroase norme etice și de siguranță, cu scopul protejării biodiversității și minimizării impactului asupra ecosistemului marin. Studiul de față a urmat principiul internațional al „Reducției” (Reduction), componentă fundamentală a conceptului celor trei R (Replacement, Reduction, Refinement), menținând eșantioanele la minimum necesar pentru îndeplinirea obiectivelor cercetării ^[47]. Exemplarele analizate (pești pelagici și bentici, crustacee și moluște) au fost prelevate exclusiv din capturi realizate de pescari autorizați, evitând astfel pescuitul suplimentar strict destinat cercetării. Metodele de capturare și manipulare au fost aplicate pentru minimizarea stresului organismelor, asigurând bunăstarea acestora și evitând perturbarea populațiilor locale, inclusiv în cazul speciilor invazive precum *Rapana venosa* ^[48]. În laborator, procedurile au inclus măsuri riguroase de siguranță, manipularea probelor biologice realizându-se în condiții sterile pentru evitarea contaminării și cu echipament de protecție adecvat. De asemenea, gestionarea substanțelor chimice utilizate și a deșeurilor rezultate a respectat protocoalele stricte de siguranță chimică și reglementările în vigoare. Astfel, abordarea etică integrată a permis obținerea unor date fiabile, limitând la minimum impactul ecologic și asigurând o evaluare ecotoxicologică a mediului marin din sectorul românesc al Mării Negre.

CAPITOLUL IV EVALUAREA ELEMENTELOR POTENȚIAL TOXICE DIN MAREA NEAGRĂ

Capitolul 4 al lucrării de doctorat prezintă analiza detaliată și interpretarea datelor privind contaminarea cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre. Acest capitol este esențial deoarece furnizează o înțelegere profundă asupra distribuției și comportamentului metalelor grele în componentele abiotice (apă și sedimente) și biotice (faună marină).

4.1 Prezența metalelor grele în componentele abiotice

Componentele abiotice ale mediului marin, apa și sedimentele, joacă un rol esențial în ciclul biogeochimic al metalelor grele. În sectorul românesc al Mării Negre, fluviul Dunărea reprezintă principala sursă de aport al acestor contaminanți, contribuind la distribuția variată a metalelor grele precum Pb, Cd, As, Cu și Ni. De asemenea, acești contaminanți provin din surse antropice (activități industriale, agricole, maritime și urbane), dar și din surse naturale (eroziunea solului) și se acumulează preponderent în sedimente datorită proprietăților lor adsorptive.

Valorile concentrațiilor de arsen determinate în probele de apă (Fig. nr. 4.1.1) au indicat niveluri moderate (19–28 $\mu\text{g/L}$), fiind sub limita legală admisă (30 $\mu\text{g/L}$) [14] iar în probele de sedimente, concentrațiile au fost mult mai reduse (0,5–1,7 $\mu\text{g/g}$), acest lucru indicând un risc ecotoxicologic scăzut.

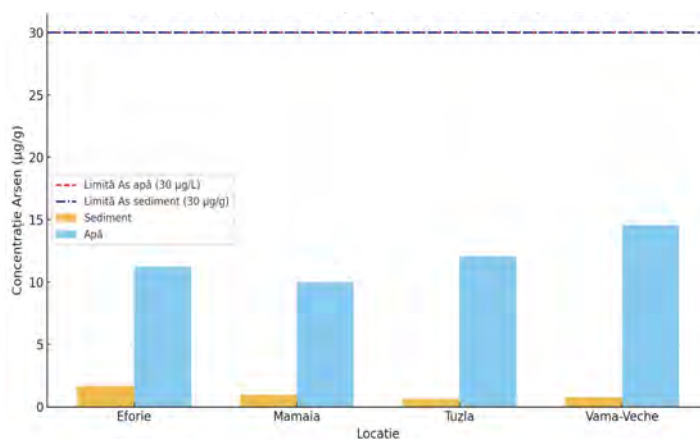


Fig. nr. 4.1.1 Concentrația de arsen în apă și sedimente (medie per locație)

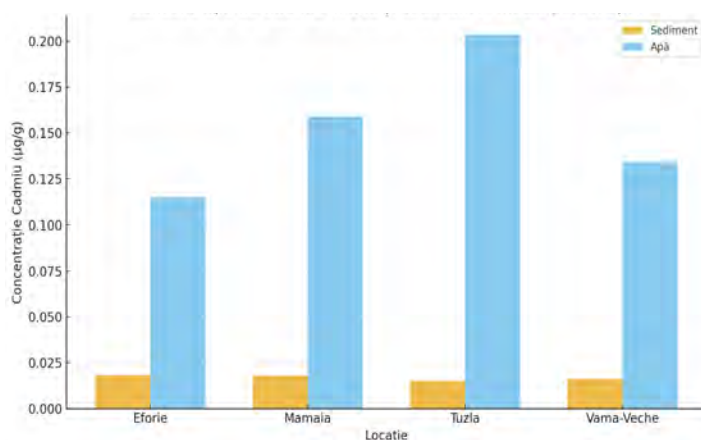


Fig. nr. 4.1.2 Concentrația de cadmiu în apă și sedimente (medie per locație)

Concentrațiile medii de cadmiu în apa marină (0,11–0,20 $\mu\text{g/g}$) și sedimente (0,014–0,017 $\mu\text{g/g}$) din locațiile Eforie, Mamaia, Tuzla și Vama Veche s-au situat mult sub limitele maxime admise [14] indicând o contaminare redusă.

Distribuția ușor mai mare în apă reflectă mobilitatea ridicată a cadmiului și sugerează surse difuze, cel mai probabil urbane sau turistice.

Analiza concentrațiilor de cobalt din probele de apă și sedimente din locațiile Eforie, Mamaia, Tuzla și Vama Veche arată valori moderate (0,32–0,52 $\mu\text{g/g}$), cu o distribuție echilibrată între cele două medii. Cele mai ridicate concentrații au fost înregistrate în Mamaia, iar cele mai scăzute în Tuzla, indicând influențe locale asupra mobilității acestui metal. Lipsa unei limite legale specifice pentru cobalt în legislație sugerează nevoia unei atenții sporite în monitorizarea acestuia.

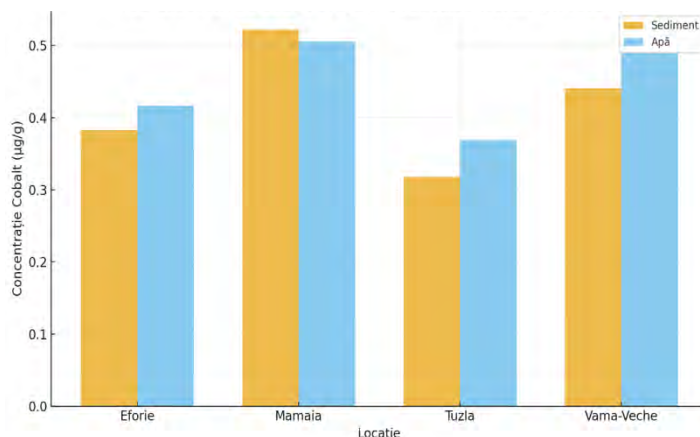


Fig. nr. 4.1.3 Concentrația de cobalt în apă și sedimente (medie per locație)

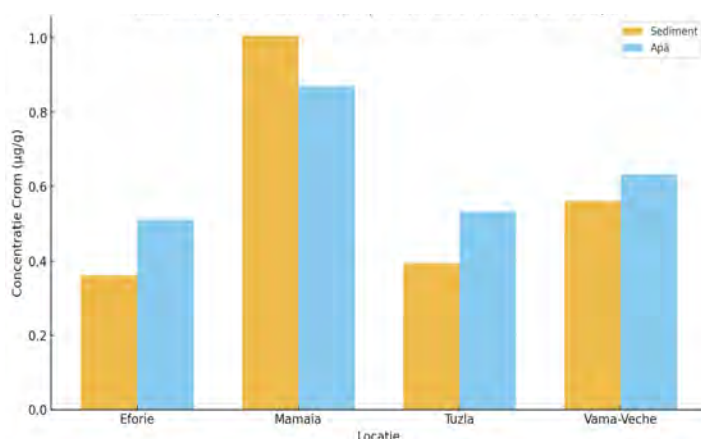


Fig. nr. 4.1.4 Concentrația de crom în apă și sedimente (medie per locație)

Concentrațiile medii de crom din apa și sedimentele prelevate din Mamaia, Eforie, Tuzla și Vama Veche (0,15–0,95 $\mu\text{g/g}$) s-au situat mult sub limitele maxime admise (100 $\mu\text{g/L}$ pentru apă și 100 $\mu\text{g/g}$ pentru sedimente) [14]. Distribuția indică o contaminare difuză și nesemnificativă, cele mai mari valori fiind în Mamaia și Eforie, însă mult sub pragul ecotoxicologic periculos, indicând absența unor surse industriale majore și o bună capacitate naturală de autoreglare a ecosistemului marin

Analiza cuprului din zonele prelevate, relevă concentrații mult mai mari în apa marină (până la 140 $\mu\text{g/g}$ în Vama Veche) comparativ cu sedimentele (2,5–3,5 $\mu\text{g/g}$). Valoarea înregistrată în Vama Veche depășește limita admisă (100 $\mu\text{g/L}$), [14] indicând un potențial risc ecotoxicologic. Distribuția sugerează mobilitatea crescută a cuprului și posibile surse antropice, impunând o monitorizare atentă în această zonă.

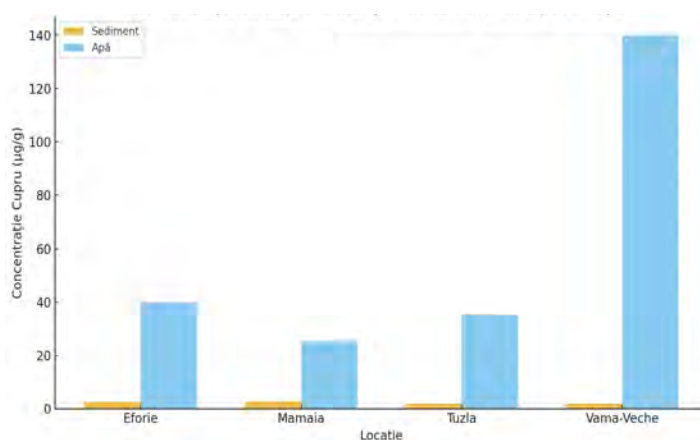


Fig. nr. 4.1.5 Concentrația de cupru în apă și sedimente (medie per locație)

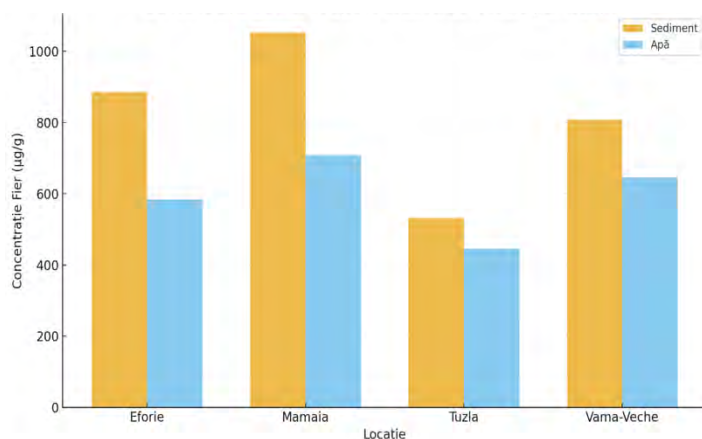


Fig. nr. 4.1.6 Concentrația de fier în apă și sedimente (medie per locație)

Analiza manganului relevă concentrații semnificativ mai mari în sedimente (16–68 µg/g) decât în apă (1,3–4,2 µg/g), reflectând procesele redox specifice mediului marin și tendința acestui metal de a precipita sub formă de oxizi insolubili. Lipsa unei limite legale în legislația națională complică evaluarea ecotoxicologică directă, însă valorile obținute indică o contaminare de fond, tipică zonelor marine neindustrializate.

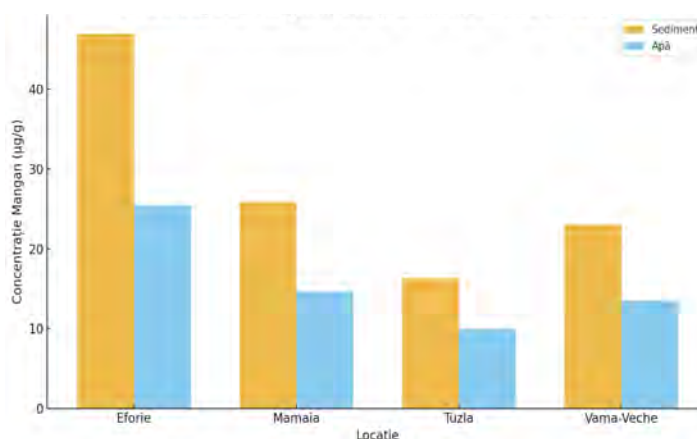


Fig. nr. 4.1.7 Concentrația de mangan în apă și sedimente (medie per locație)

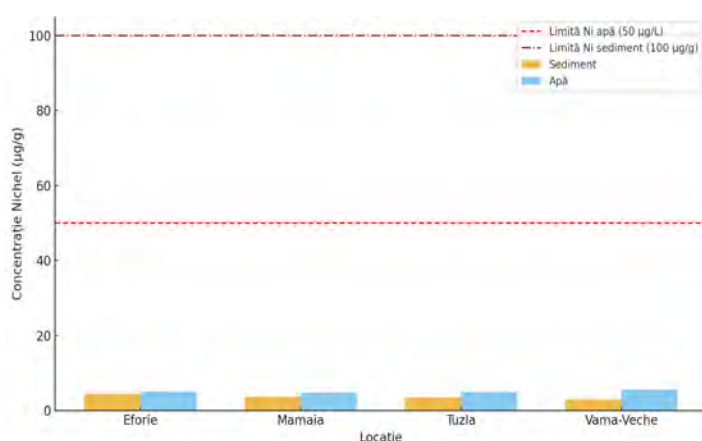


Fig. nr. 4.1.8 Concentrația de nichel în apă și sedimente (medie per locație)

Concentrațiile de fier în probele analizate au fost semnificativ mai ridicate în sedimente (500–950 µg/g) decât în apă (290–520 µg/g), reflectând tendința naturală a fierului de a precipita sub formă de oxizi și hidroxizi în sedimente. Lipsa unei limite legale specifice pentru fier în legislația națională complică evaluarea directă a riscului ecotoxicologic.

Concentrațiile medii de nichel în probele analizate din Mamaia, Eforie, Tuzla și Vama Veche au fost scăzute și mult sub limitele admise (4,9–8,4 µg/g în apă și 3–4,5 µg/g în sedimente) [14]. Distribuția relativ echilibrată, cu o ușoară predominanță în apă, reflectă mobilitatea crescută a nichelului în formă dizolvată și posibile surse difuze, fără a reprezenta un risc ecotoxicologic semnificativ.

Concentrațiile de plumb în probele de apă (0,28–0,41 $\mu\text{g/g}$) și sedimente (0,27–0,65 $\mu\text{g/g}$) analizate din Mamaia, Eforie, Tuzla și Vama Veche indică o contaminare scăzută și distribuție echilibrată. Valorile sunt mult sub limitele admise [14], reflectând absența unor surse majore de poluare și sugerând surse difuze asociate cu activități urbane și turistice. Starea ecologică generală este favorabilă în privința acestui metal.

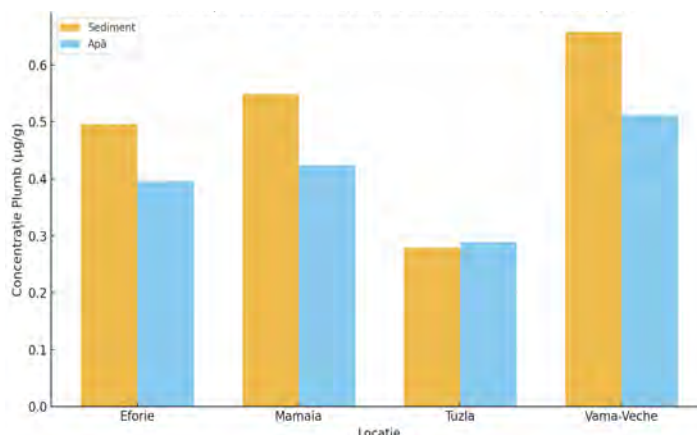


Fig. nr. 4.1.9 Concentrația de plumb în apă și sedimente (medie per locație)

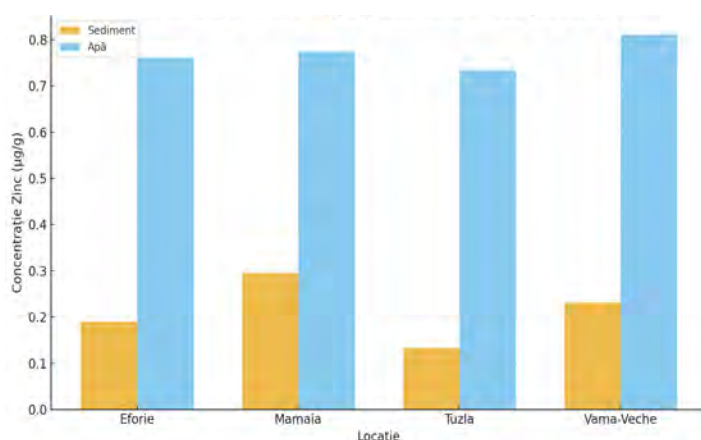


Fig. nr. 4.1.10 Concentrația de zinc în apă și sedimente (medie per locație)

Analiza zincului în probele de apă (1,01–1,63 $\mu\text{g/g}$) și sedimente (0,13–0,25 $\mu\text{g/g}$) din Mamaia, Eforie, Tuzla și Vama Veche indică o contaminare scăzută și distribuție relativ uniformă între medii, cu concentrații mult sub pragurile ecotoxicologice admise. Mobilitatea crescută în apă sugerează surse difuze asociate activităților urbane sau turistice, însă fără risc semnificativ pentru ecosistemul marin.

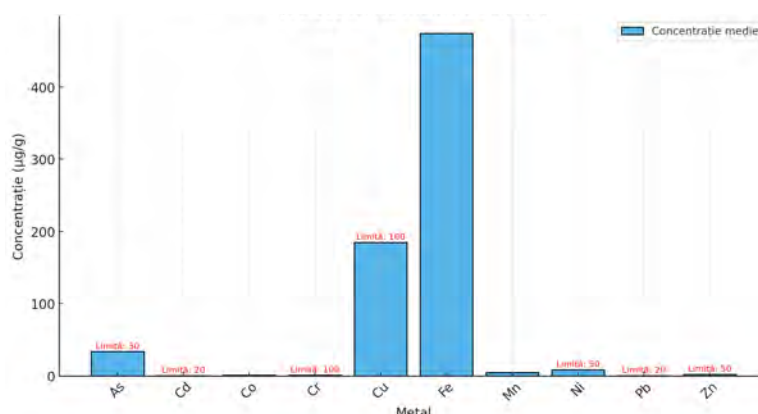


Fig. nr. 4.1.11 Concentrația medie a metalelor grele în apă, din zona Port Constanța

În Portul Constanța, analiza contaminării cu metale grele a fost realizată exclusiv pe probe de apă, întrucât colectarea sedimentelor nu a fost posibilă din cauza condițiilor operaționale. Datele analizate indică prezența semnificativ crescută a fierului comparativ cu celelalte metale studiate, în timp ce arsenul și cuprul depășesc clar limitele legale admise [14], sugerând contaminare punctuală sau cronică legată de activitățile portuare și industriale din zonă. Celelalte metale analizate (Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn) prezintă concentrații scăzute, sub pragurile reglementate. Aceste constatări subliniază necesitatea unei monitorizări

continue și implementarea unor măsuri eficiente de control al surselor de poluare în zonele portuare.

Concluzie generală a concentrațiilor medii de metale grele din mediul abiotic

Analiza comparativă a concentrațiilor metalelor grele din apa și sedimentele de-a lungul litoralului românesc (Port Constanța, Mamaia, Eforie, Tuzla, Vama Veche) indică în general un nivel redus de contaminare, sub limitele legale admise [14]. Excepții notabile apar în Portul Constanța și Vama Veche, unde cuprul și arsenul depășesc pragurile admise, reflectând influențe antropice evidente. Sedimentele rețin mai eficient fierul, manganul și nichelul, în timp ce arsenul, zincul și cuprul prezintă mobilitate mai mare în apă. În ansamblu, mediul abiotic se află într-o stare ecologică bună, dar se recomandă monitorizare suplimentară și măsuri specifice pentru zonele cu depășiri.

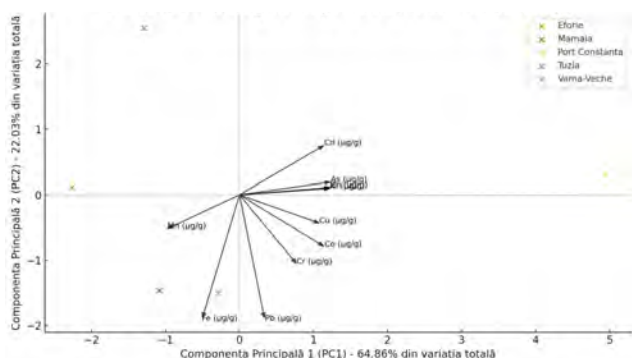


Fig. nr. 4.1.12 Analiza PCA a metalelor grele din probele de apă

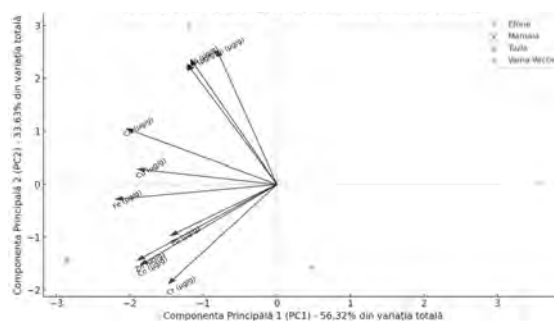


Fig. nr. 4.1.13 Analiza PCA a metalelor grele din probele de sedimente

Analiza componentelor principale (PCA) a concentrațiilor metalelor grele în componentele abiotice (apă și sedimente) din sectorul românesc al Mării Negre a evidențiat clar diferențe spațiale de contaminare, reflectând influențe naturale și antropice. În probele de apă, Portul Constanța s-a diferențiat prin concentrații ridicate de Cu, Zn, Cd și Ni, asociate activităților portuare intense, iar Vama Veche și Tuzla au avut un profil mixt, natural-antropic, cu Fe, Mn și Zn moderat. Mamaia și Eforie au indicat contaminare redusă. În ceea ce privește sedimentele prelevate, Vama Veche și Mamaia s-au remarcat prin metale specifice (Cr, Cu, Fe, Mn, Zn), în timp ce Tuzla și Eforie au arătat o contaminare echilibrată. Această analiză oferă o perspectivă clară pentru identificarea zonelor de risc și susținerea managementului integrat al mediului marin.

4.2 Prezența metalelor grele în componentele biotice

Studiul concentrațiilor a zece metale grele (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb și Zn) în diferite țesuturi și structuri biologice ale speciilor marine din zona costieră românească (pești pelagici și bentici, moluște și crustacee) oferă o bază solidă pentru evaluarea ecotoxicologică. Analizele statistice și vizuale aplicate (distribuția concentrațiilor, testul t, Mann-Whitney U și PCA) au permis identificarea clară a diferențelor specifice de bioacumulare între specii și zone geografice. Aceste rezultate susțin alegerea celor mai reprezentativi bioindicatori și dezvoltarea unor strategii eficiente de monitorizare biologică și gestionare a contaminării mediului marin.

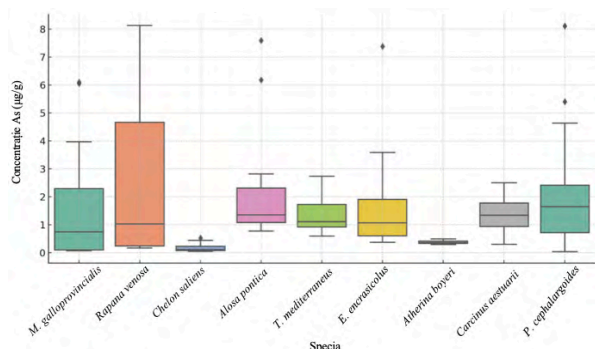


Fig. nr. 4.2.1 Distribuția concentrației de arsen (As) pe specii

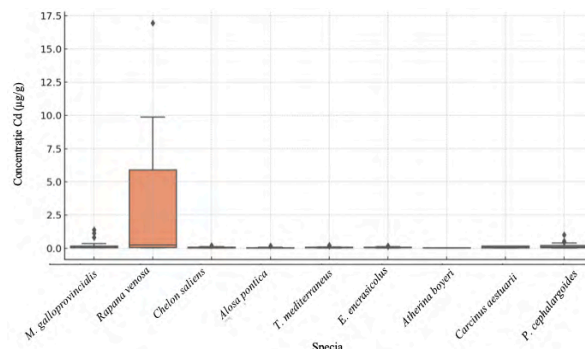


Fig. nr. 4.2.2 Distribuția concentrației de cadmiu (Cd) pe specii

Analiza concentrațiilor de arsen în organisme marine relevă variații clare ale acumulării între specii, cu cele mai mari valori medii observate la *R. venosa* (5,311 $\mu\text{g/g}$), *M. galloprovincialis* (2,802 $\mu\text{g/g}$) și *P. cephalargoides* (1,95 $\mu\text{g/g}$), specii bentice aflate în contact direct cu sedimentele contaminate. Speciile pelagice (*Alosa pontica*, *E. encrasicolus*, *T. mediterraneus*) au prezentat concentrații moderate, sugerând expunerea prin lanțul trofic, în timp ce *C. saliens* și *A. boyeri* au avut cele mai scăzute niveluri, reflectând posibile diferențe în expunerea sau în capacitatea fiziologică de detoxifiere. Rezultatele subliniază utilitatea speciilor bentice drept bioindicatori eficienți pentru monitorizarea arsenului în ecosistemele marine costiere.

Concentrațiile de cadmiu (Cd) în exemplarele prelevate, indică variații semnificative în bioacumulare. *R. venosa* a înregistrat cea mai mare medie (5,311 $\mu\text{g/g}$), reflectând o expunere directă la sedimente contaminate și o capacitate ridicată de acumulare. Speciile bentice precum *M. galloprovincialis*, *C. aestuarii* și *P. cephalargoides* au avut valori moderate, iar cele pelagice (*E. encrasicolus*, *C. saliens*, *A. boyeri*) au prezentat concentrații foarte scăzute, sugerând o expunere redusă și mecanisme fiziologice eficiente de excreție. Rezultatele confirmă rolul rapanei ca bioindicator cheie pentru monitorizarea cadmiului în mediul marin litoral.

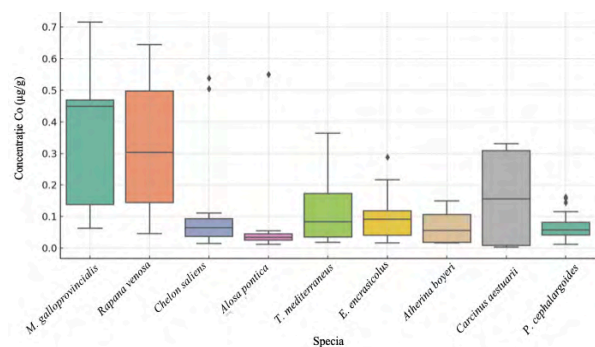


Fig. nr. 4.2.3 Distribuția concentrației de cobalt (Co) pe specii

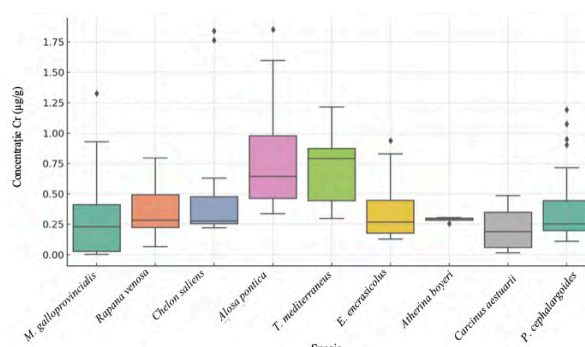


Fig. nr. 4.2.4 Distribuția concentrației de crom (Cr) pe specii

Analiza concentrațiilor de cobalt în organisme marine a relevat cele mai mari valori medii la speciile bentice, *Rapana venosa* (0,468 $\mu\text{g/g}$) și *M. galloprovincialis* (0,347 $\mu\text{g/g}$), urmate de *Carcinus aestuarii* (0,161 $\mu\text{g/g}$), reflectând expunerea directă la sedimente contaminate. Speciile pelagice (*E. encrasicolus*, *Alosa pontica*, *T. mediterraneus*) au prezentat concentrații moderate, sugerând expunerea indirectă prin hrană și apă. *P. cephalargoides*, *Chelon saliens* și *Atherina boyeri* au arătat concentrații intermediare, indicând variații ecologice și individuale. Rezultatele subliniază eficiența rapanelor și midiilor ca bioindicatori pentru monitorizarea cobaltului în mediul marin litoral.

În ceea ce privește analiza concentrațiilor de crom indică cele mai mari valori medii la *Alosa pontica* (0,813 $\mu\text{g/g}$), cu o valoare maximă notabilă în tegument (1,85 $\mu\text{g/g}$) din zona Mamaia, reflectând o posibilă expunere trofică la surse antropice. Specii ca *Chelon saliens* (0,533 $\mu\text{g/g}$) și *P. cephalargoides* (0,377 $\mu\text{g/g}$) au acumulări moderate. *M. galloprovincialis*, *T. mediterraneus* și *R. venosa* prezintă cele mai scăzute valori, sugerând mecanisme eficiente de reglare. Rezultatele indică scrumbia ca bioindicator relevant al contaminării pelagice cu crom în mediul marin litoral.

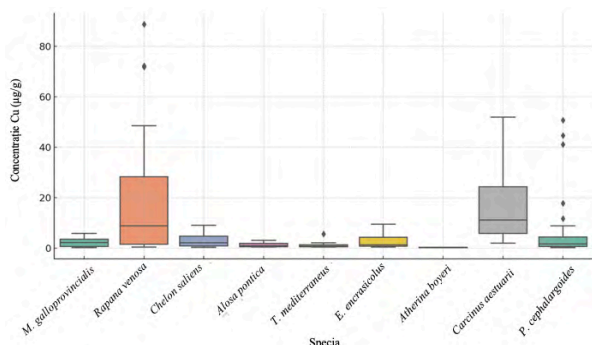


Fig. nr. 4.2.5 Distribuția concentrației de cupru (Cu) pe specii

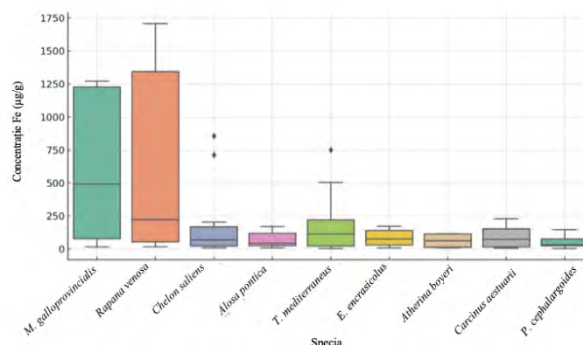


Fig. nr. 4.2.6 Distribuția concentrației de fier (Fe) pe specii

Cele mai mari concentrații medii de cupru au fost observate la speciile bentice *R. venosa* (22,991 $\mu\text{g/g}$) și *Carcinus aestuarii* (19,043 $\mu\text{g/g}$), indicând expunerea directă la substratul marin contaminat. *Rapana venosa* a înregistrat și cea mai mare variabilitate (maxim 88,726 $\mu\text{g/g}$), reflectând contaminarea semnificativă din zona portuară. *P. cephalargoides* au prezentat de asemenea valori notabile (maxim 50,655 $\mu\text{g/g}$ în ficat), în timp ce *A. boyeri* a avut cele mai reduse concentrații. Aceste date confirmă utilitatea rapanelor, crabilor și guvizilor ca bioindicatori relevanți ai contaminării cu cupru în mediul marin litoral, asociată activităților antropice intense.

Analiza concentrațiilor de fier în organisme marine indică cele mai mari valori medii la *Rapana venosa* și *M. galloprovincialis* (652,02 $\mu\text{g/g}$), cu maxime foarte ridicate (1707,14 $\mu\text{g/g}$), reflectând o acumulare directă din sedimente. *Trachurus mediterraneus* și *Chelon saliens* au prezentat valori semnificative, cu variații mari (maxime de 750,64 $\mu\text{g/g}$ și respectiv 856,659 $\mu\text{g/g}$), asociate surselor locale și particularităților trofice. Speciile pelagice (*E. encrasicolus*, *Atherina boyeri*) au avut concentrații moderate, sugerând acumularea trofică. Rezultatele subliniază utilitatea rapanelor și midiilor ca bioindicatori esențiali în monitorizarea fierului, justificând atenția sporită asupra acestui metal în evaluările ecotoxice marine.

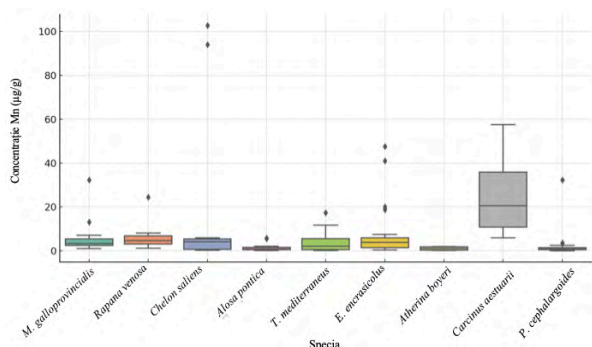


Fig. nr. 4.2.7 Distribuția concentrației de mangan (Mn) pe specii

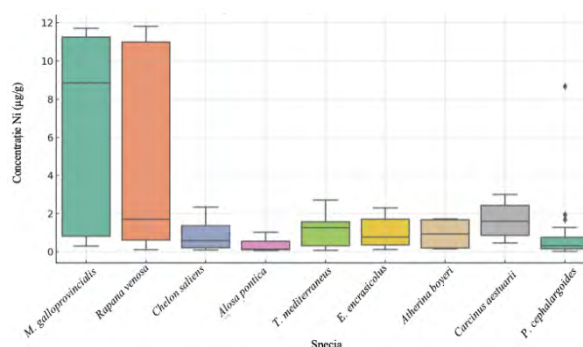


Fig. nr. 4.2.8 Distribuția concentrației de nichel (Ni) pe specii

Evaluarea concentrațiilor de mangan în specii marine arată valori maxime la *Carcinus aestuarii* (26,164 $\mu\text{g/g}$) și *Chelon saliens* (16,494 $\mu\text{g/g}$), cu variații mari datorate diferențelor în dieta și habitatul speciilor. Specia pelagică *E. encrasicolus* a înregistrat concentrații moderate (7,854 $\mu\text{g/g}$), indicând prezența manganului și în lanțul trofic superior. *P.cephalargoides* și *Atherina boyeri* au avut valori mai reduse și variabilitate moderată. Rezultatele subliniază importanța crabului mediteranean și a chefalului ca bioindicatori pentru monitorizarea Mn în zone costiere, iar guvizii pot oferi date utile despre contaminarea coloanei de apă.

Analiza nichelului în organisme marine a relevat cele mai mari concentrații medii la *Mytilus galloprovincialis* (6,788 $\mu\text{g/g}$) și *Rapana venosa* (5,327 $\mu\text{g/g}$), specii benthice expuse direct sedimentelor marine. Valorile maxime obținute din cochilii (11,708 $\mu\text{g/g}$ *M. galloprovincialis* și 11,819 $\mu\text{g/g}$ rapane) sugerează acumulări pasive și cronice. *Carcinus aestuarii*, *Engraulis encrasicolus*, *Atherina boyeri* și *Chelon saliens* au avut acumulări moderate, iar *Ponticola cephalargoides* au prezentat variații mari individuale. Rezultatele susțin utilitatea midiilor și rapanelor ca indicatori relevanți ai contaminării cu nichel, reflectând contaminarea sedimentară pe termen lung și subliniind importanța speciilor pelagice în evaluarea contaminării active din lanțul trofic marin.

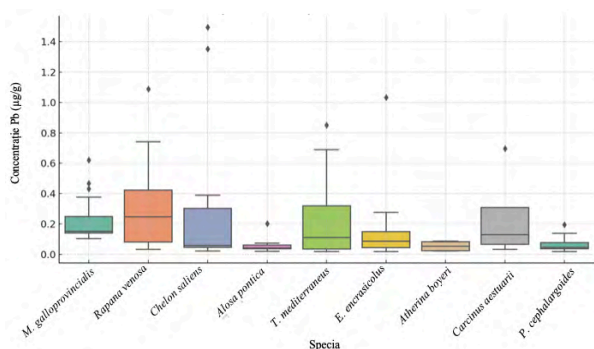


Fig. nr. 4.2.9 Distribuția concentrației de plumb (Pb) pe specii

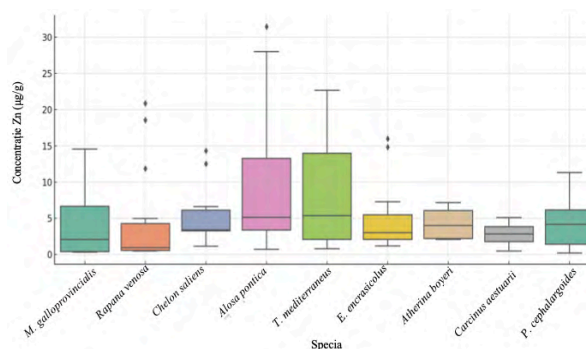


Fig. nr. 4.2.10 Distribuția concentrației de zinc (Zn) pe specii

Concentrațiile de plumb prezente în specii marine a relevat valorile cele mai ridicate la rapane (0,311 $\mu\text{g/g}$), cu o valoare maximă notabilă (1,089 $\mu\text{g/g}$) în cochilii, indicând acumularea cronică din sedimentele marine. *Chelon saliens* și *Carcinus aestuarii* au prezentat acumulări moderate, iar *Engraulis encrasicolus* a indicat expunerea prin lanțul trofic sau coloana de apă. Specii precum *Atherina boyeri*, *Ponticola cephalargoides* și *Mytilus galloprovincialis* au avut acumulări mai reduse. Datele confirmă potențialul rapanelor ca bioindicatori eficienți pentru monitorizarea contaminării sedimentare cronice cu plumb.

Analiza concentrațiilor de zinc a indicat cele mai mari valori la speciile pelagice, în special la scrumbie (medie 10,458 $\mu\text{g/g}$, maxim 31,448 $\mu\text{g/g}$) și *Trachurus mediterraneus* (medie 8,094 $\mu\text{g/g}$, maxim 22,675 $\mu\text{g/g}$), valorile extreme fiind identificate în tegument, reflectând expunerea directă din coloana de apă. Speciile benthice (*Rapana venosa* și *Mytilus galloprovincialis*) au prezentat concentrații mari, însă localizate, sugerând acumularea din sedimente. Datele susțin utilizarea scrumbiei și stavridului ca bioindicatori eficienți pentru monitorizarea contaminării difuze cu zinc din ecosistemele pelagice, evidențiind rolul tegumentului ca barieră și punct principal de acumulare.

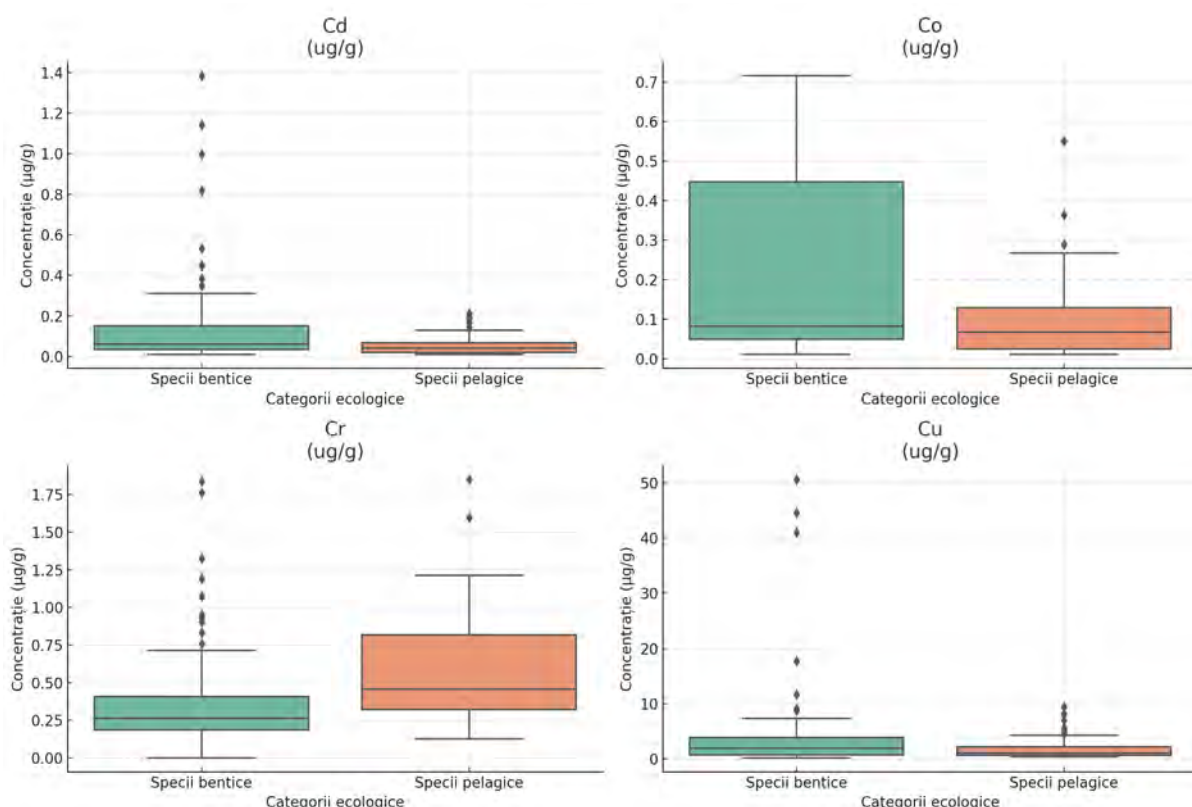


Figura nr. 4.2.11 Compararea concentrațiilor de Cd, Co, Cr, și Cu între specii bentice și pelagice din zona costieră a Mării Negre

Pentru comparația detaliată între speciile bentice și pelagice au fost selectate metalele Cu, Cd, Co și Cr, datorită relevanței lor ecotoxicologice și diferențierii statistice semnificative ($p < 0,05$) între cele două grupe ecologice, conform testelor t și Mann-Whitney U. Analiza a arătat că speciile bentice (*M. galloprovincialis*, *R. venosa*, *Ponticola cephalargoides*, *Chelon saliens*) prezintă concentrații semnificativ mai ridicate, în special pentru Cu și Cd, reflectând expunerea directă la sedimente. Speciile pelagice (*E. encrasicolus*, *Tr. mediterraneus* i, *Alosa pontica*) au concentrații mai scăzute pentru majoritatea metalelor, cu excepția cromului, sugerând expunere mai mare la contaminanții solubili din coloana de apă. Rezultatele confirmă sensibilitatea crescută și utilitatea speciilor bentice ca bioindicatori pentru monitorizarea contaminării costiere.

Factorul de bioacumulare a *M. galloprovincialis*

Analiza factorului de bioacumulare biotă-sediment (BSAF) pentru metalele grele în *Mytilus galloprovincialis* a evidențiat variații semnificative între locații, reflectând influențe antropice locale asupra sedimentelor marine. În zona Eforie, midiile au arătat acumulări notabile de cadmiu și zinc, sugerând contaminarea sedimentară din activități turistice și industriale. Similar, în Vama Veche, acumularea ridicată de cadmiu indică surse antropice punctuale. Portul Constanța a avut valori moderate, asociate activităților maritime intense. În schimb, fierul și manganul au prezentat valori scăzute constant, reflectând surse naturale și biodisponibilitate redusă. Rezultatele subliniază necesitatea monitorizării continue și implementării strategiilor specifice pentru managementul ecotoxicologic al contaminării sedimentare.

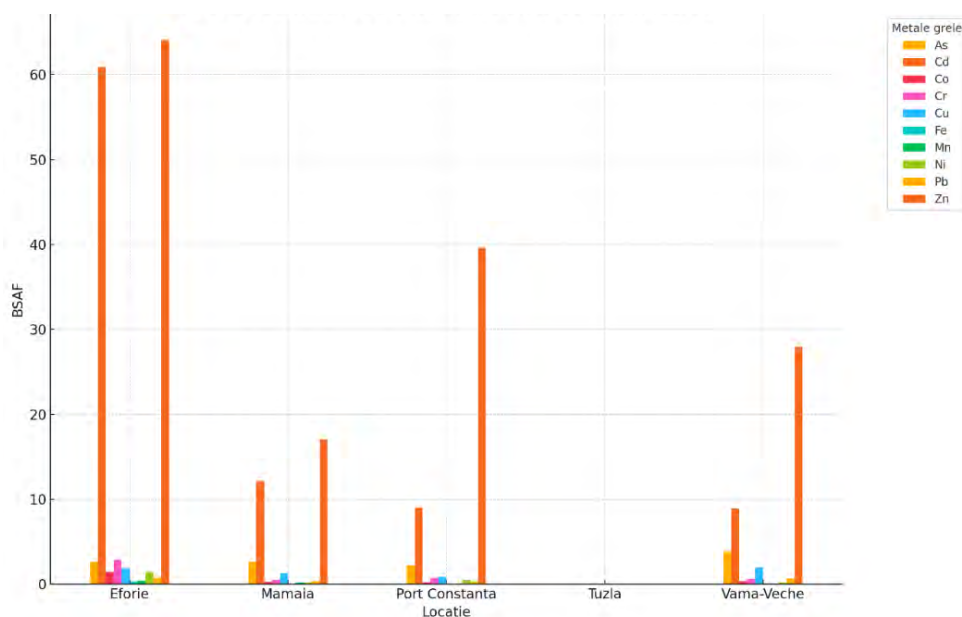


Figura nr. 4.2.12 Factorul de bioacumulare *M. galloprovincialis*-sediment (BSAF)

Analiza componentelor principale

Analiza componentelor principale (PCA) a fost utilizată pentru a interpreta complexitatea datelor privind acumularea metalelor grele în organismele marine, reducând dimensiunea datelor și facilitând identificarea modelelor și tendințelor ecotoxicologice specifice. PCA a permis diferențierea clară a profilurilor de contaminare între zonele analizate și identificarea surselor potențiale, contribuind astfel la fundamentarea deciziilor de management pentru protecția mediului marin.

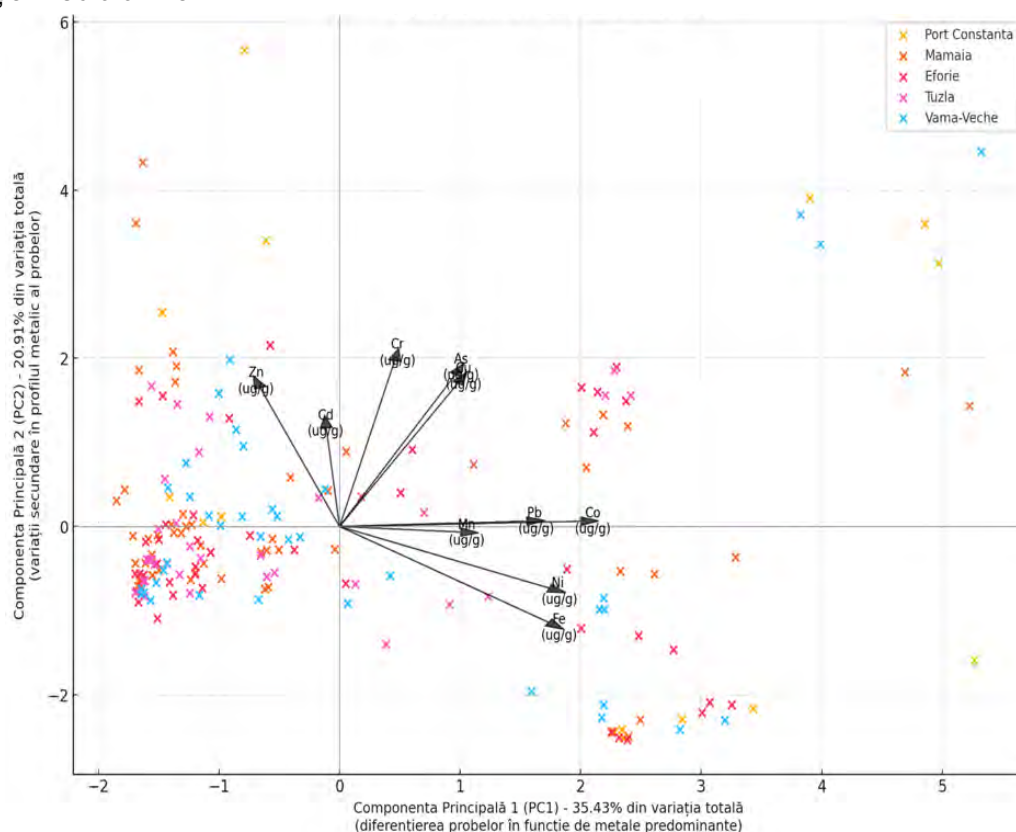


Figura nr. 4.2.13 Analiza PCA- metale grele în componente biotice (biplot cu vectori pentru metalele grele studiate)

Analiza PCA a concentrațiilor de metale grele din probele biotice din Marea Neagră a relevat clar diferențe în profilurile de contaminare în funcție de zona de prelevare. Portul Constanța a prezentat concentrații ridicate de Cd, Co și Pb, asociate activităților industriale și portuare. Zonele sudice (Vama Veche, Tuzla) au fost marcate de influențe naturale sau semi-antropice (Zn, Fe, Cu). Zonele Eforie și Mamaia au evidențiat o variabilitate mai mare, sugerând influențe combinate. Rezultatele PCA subliniază rolul decisiv al localizării geografice și al surselor antropice în acumularea metalelor grele, oferind informații valoroase pentru managementul ecotoxicologic al zonelor costiere.

Concluzie generală asupra distribuției metalelor grele în componentele biotice din zona românească a Mării Negre

Analiza concentrațiilor de metale grele în specii marine din Marea Neagră a relevat modele clare de bioacumulare în funcție de habitat (bentic vs. pelagic), tipul țesutului analizat și sursa de expunere (sediment sau coloană de apă). Speciile bentice (*R. venosa*, *M. galloprovincialis*, *P. cephalargoides*, *C. aestuarii*) au acumulat semnificativ arsen, cadmiu, cobalt, nichel, cupru, fier și plumb, reflectând contaminarea sedimentară. Speciile pelagice (*Alosa pontica*, *T. mediterraneus*) au acumulat crom și zinc mai ales în tegument, indicând expunere directă la contaminanți dizolvați sau în suspensie. Prin urmare, *R. venosa*, *M. galloprovincialis*, *Carcinus aestuarii*, *A. pontica* și *T. mediterraneus* s-au dovedit cei mai eficienți bioindicatori, oferind o bază solidă pentru monitorizarea ecotoxicologică a litoralului românesc.

4.3 Variabilitatea spațială a contaminării

Evaluarea variabilității spațiale a contaminării cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre a fost realizată prin analiza corelațiilor dintre concentrațiile metalelor prelevate din cele cinci locații studiate. Utilizând metodologia propusă de Spangler et al. (2019), matricele de corelație (heatmap-uri) au evidențiat relațiile dintre metale, sugerând potențiale surse antropice comune (industriale) sau naturale (remobilizare din sedimente). Aceste rezultate permit identificarea rapidă a zonelor cu risc ecotoxicologic crescut și oferă informații valoroase despre originea și comportamentul metalelor grele în mediul marin.

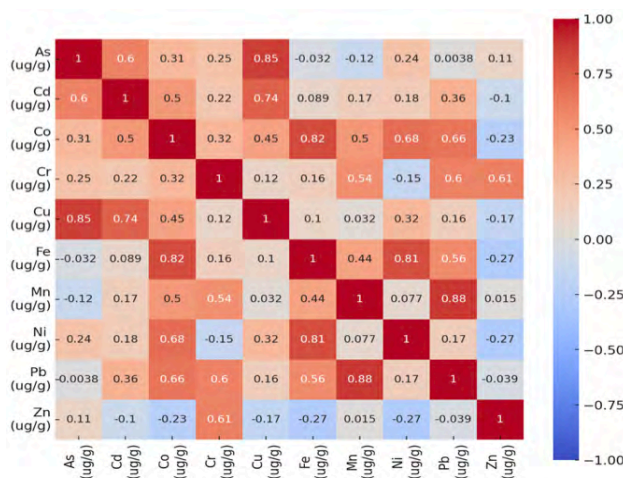


Fig. nr. 4.3.1 Corelații între metalele prezente în zona Mamaia

Analiza corelațiilor metalelor grele în zona Mamaia evidențiază relații semnificative între Co–Ni și Cu–Ni, sugerând contaminarea cumulativă generată de activități turistice, trafic naval și deversări urbane. Corelațiile moderate ale Cd cu Pb și Ni indică aporturi combinate urbane și industriale. Zn și Mn rămân distincte prin lipsa corelațiilor semnificative, sugerând mecanisme diferite de mobilizare în mediu. Aceste rezultate reflectă surse specifice de contaminare în această zonă turistică intens frecventată.

Analiza corelațiilor metalelor grele în zona Port Constanța indică influențe antropice clare din activitățile portuare și industriale. Corelații pozitive puternice între cupru, nichel și plumb sugerează aporturi comune, probabil asociate traficului naval, vopsitoriei și coroziunii structurilor subacvatice. Asocierile semnificative dintre arsen și crom indică surse industriale sau istorice, legate de industria chimică sau procese de galvanizare. În contrast, manganul și zincul au corelații slabe sau negative, sugerând mobilizare independentă, mai mult influențată de procesele naturale redox din sedimente decât de sursele antropice directe.

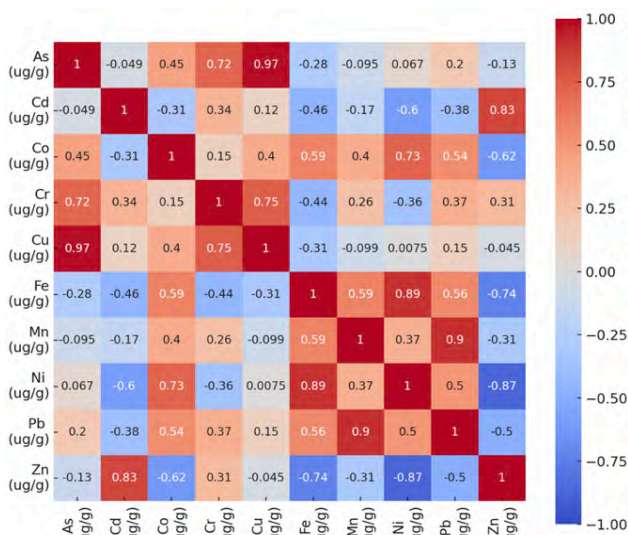


Fig. nr. 4.3.2 Corelații între metalele prezente în zona Port Constanța

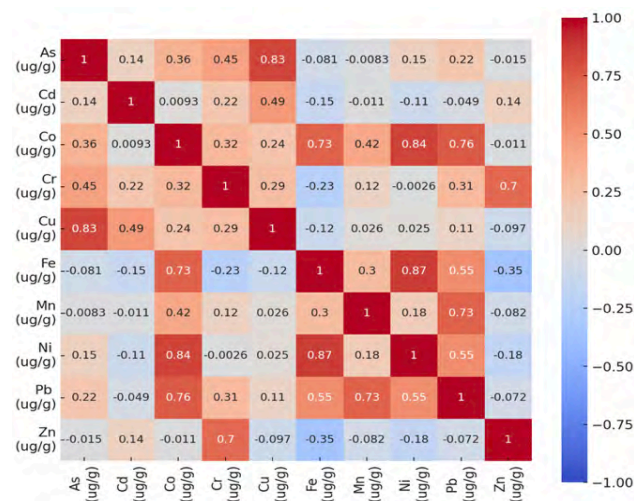


Fig. nr. 4.3.3 Corelații între metalele prezente în zona Eforie

În zona Tuzla, corelațiile metalelor grele indică aporturi urbane difuze moderate, evidențiate prin relații puternice între Pb–Co, Co–Ni și Cu–As. Aceste asocieri sugerează influența traficului naval și utilizarea materialelor specifice ambarcațiunilor (aliaje, vopsele antifouling). Corelația ridicată Fe–Co și Fe–Pb arată rolul oxizilor de fier în adsorbția și transportul acestor metale în medii oxice. În contrast, manganul și zincul au corelații slabe, indicând mecanisme independente de mobilizare, influențate de condiții redox și procese biologice locale.

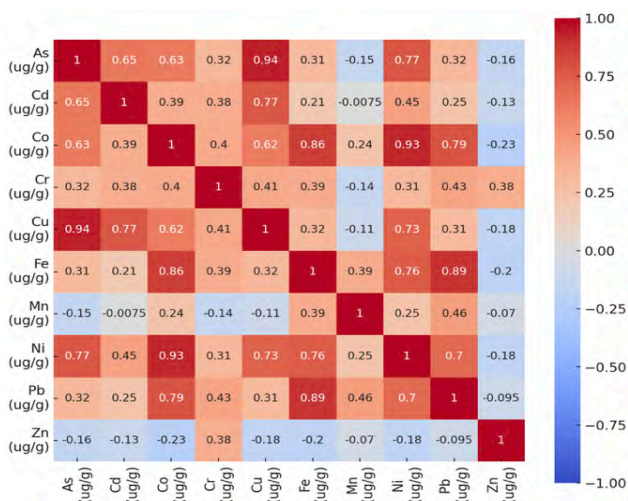


Fig. nr. 4.3.4 Corelații între metalele prezente în zona Tuzla

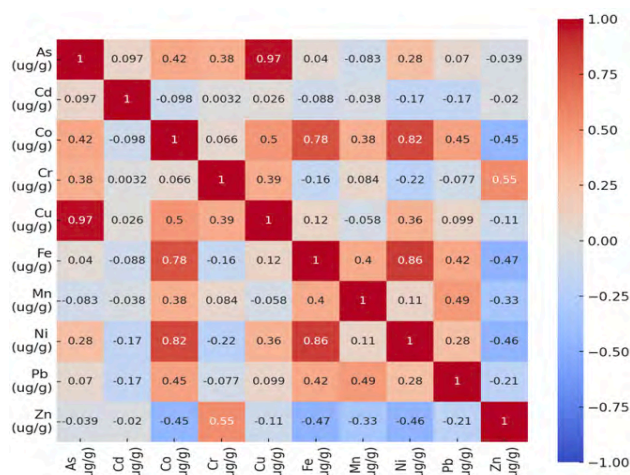


Fig. nr. 4.3.5 Corelații între metalele prezente în zona Vama Veche

În zona Vama Veche, analiza corelațiilor metalelor grele indică menținerea relațiilor dintre Co–Ni, Cu–Ni și Ni–Pb, reflectând influențe antropice moderate provenite din activități turistice și trafic naval local. Intensitatea corelațiilor este mai scăzută comparativ cu alte zone analizate, ceea ce sugerează o contaminare mai redusă și o contribuție semnificativă a factorilor naturali în distribuția acestor metale.

Concluzie generală asupra distribuției spațiale a contaminării cu metale grele

Analiza corelațiilor metalelor grele în cele cinci locații ale litoralului românesc al Mării Negre indică surse antropice constante și comune pentru Cu, Ni, Pb, Co și Cr, legate de traficul naval și activități industrial-portuare. Relația stabilă As–Cr sugerează contaminare istorică persistentă în sedimente. În contrast, Mn și Zn prezintă corelații slabe sau negative, reflectând influența majoră a condițiilor redox asupra mobilizării lor, independent de aporturile antropice directe. Rezultatele subliniază complexitatea proceselor geochemice și necesitatea monitorizării integrate pentru evaluarea precisă a riscurilor ecotoxice în această zonă marină.

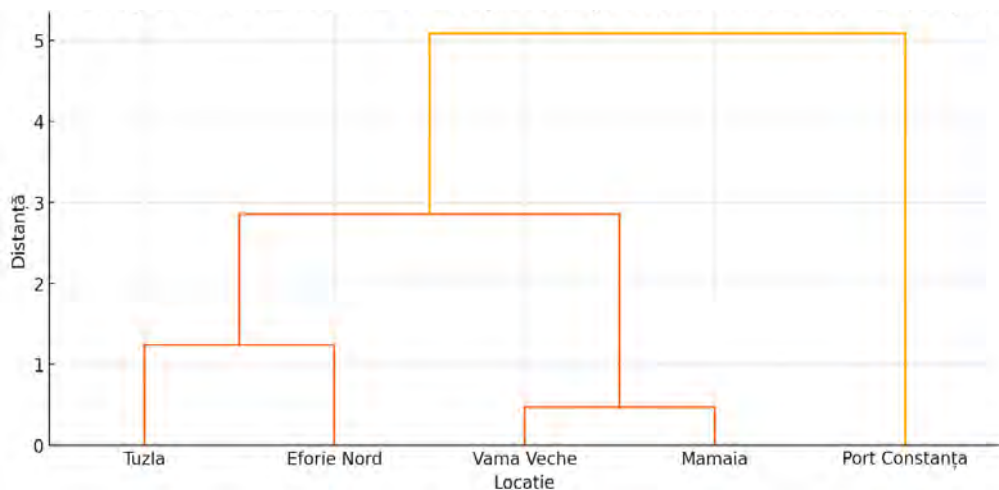


Fig. nr. 4.3.6 Dendrograma- similaritatea între locații în funcție de contaminarea cu metale grele

Studiul variabilității spațiale a contaminării cu metale grele prin clusterizare ierarhică (algoritmul Ward) a identificat trei grupuri distincte pe litoralul românesc al Mării Negre. Mamaia și Vama Veche formează un grup cu contaminare redusă, influențată de turism și urbanizare moderată. Eforie Nord și Tuzla alcătuiesc un al doilea grup cu contaminare intermediară, reflectând aporturi locale de poluanți. Zona Port Constanța, separat clar în dendrogramă, se distinge prin influențe industriale și portuare majore. Rezultatele acestei analize subliniază importanța monitorizării adaptate la sursele și nivelurile specifice de contaminare din fiecare zonă.

Evaluarea poluării cu metale grele prin calculul indicelui de poluare

Pentru evaluarea cantitativă a contaminării marine cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre, au fost utilizați indicatori sintetici, precum Factorul de Contaminare (CF) și Indicele de Poluare Globală (PLI). CF se calculează prin raportarea concentrațiilor de metale grele din mediul analizat la valorile geochimice de fundal, evaluând poluarea individuală. În completare, PLI reprezintă media geometrică a valorilor CF pentru metalele analizate, reflectând nivelul general de contaminare. Acești indici permit identificarea rapidă a zonelor cu risc ecotoxicologic ridicat și stabilirea priorităților de monitorizare și remediere, fiind fundamentați pe criterii și formule consacrate în literatura științifică internațională.

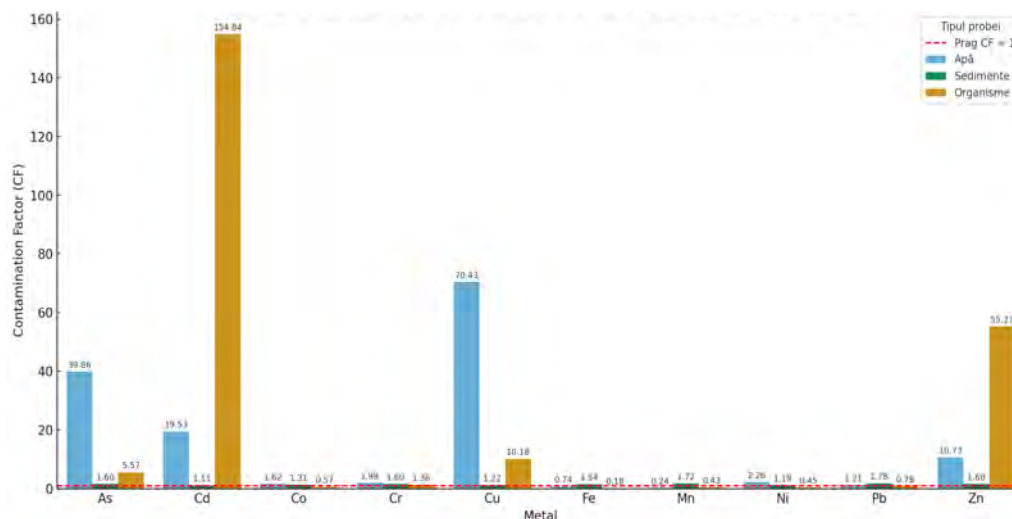


Fig. nr. 4.3.7 Factorul de contaminare (CF) pentru fiecare metal și compartiment

Calculul Factorului de Contaminare (CF) pentru cele 10 metale grele analizate (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) evidențiază o contaminare semnificativă în compartimentul acvatic, în special pentru cadmiu, cupru, zinc și arsen, reflectând surse recente de poluare urbană și portuară. În sedimente, valorile CF sunt în general reduse, sugerând fie o stabilizare eficientă a metalelor, fie o contaminare recentă. Compartimentul biologic prezintă valori ridicate de CF, mai ales pentru Cd și Cu, indicând o bioacumulare activă și confirmând riscul ecotoxicologic asupra organismelor marine din sectorul românesc al Mării Negre.

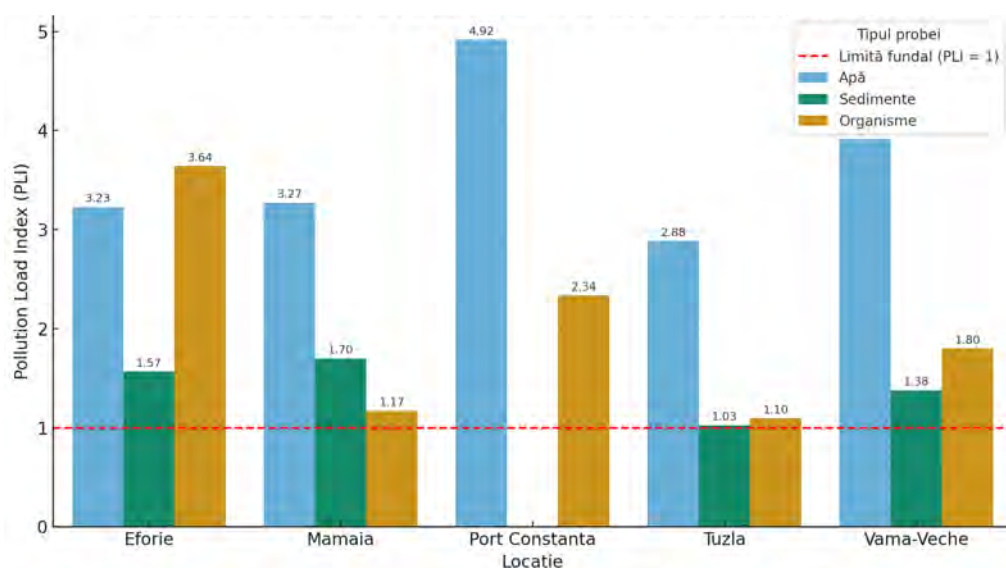


Fig. nr. 4.3.8 Indicele de poluare (PLI) în funcție de locație și tipul probei

Analiza indicelui de poluare globală (PLI) a indicat o contaminare semnificativă în sectorul românesc al Mării Negre. Probele de apă din zona Port Constanța (4.90) și Vama Veche (3.63) au evidențiat cea mai accentuată poluare, asociată traficului maritim și activităților turistice intense. Sedimentele au prezentat valori moderate ale PLI, reflectând o contaminare mai stabilizată. În organismele marine, zona Eforie (3.64) s-a remarcat prin valori ridicate, sugerând o bioacumulare persistentă influențată de factori ecologici și fiziologici. Aceste rezultate subliniază necesitatea unor măsuri de monitorizare și management adaptate zonelor cu risc crescut.

Concluzie integrativă – evaluarea ecotoxicologică a contaminării cu metale grele

Analiza combinată a indicilor CF (factorului de contaminare) și PLI (Pollution Load Index), împreună cu datele privind bioacumularea în organisme, a relevat o contaminare diferențiată în sectorul românesc al Mării Negre. Apa este cel mai afectat compartiment, în special în zona Port Constanța și Vama Veche, reflectând contaminări acute cauzate de activitățile antropice. Sedimentele prezintă un nivel redus de contaminare, indicând fie imobilizarea eficientă a metalelor, fie acumulări incipiente. Organismele marine, mai ales cele din zona Eforie, au înregistrat valori ridicate de CF și PLI, evidențiind o bioacumulare semnificativă și persistentă, influențată de condițiile locale și aporturile constante de contaminanți. Rezultatele subliniază importanța utilizării integrate a acestor indicatori pentru evaluarea corectă și detaliată a riscurilor ecotoxicologice în mediile marine costiere.

4.4 Comparația cu limitele admise de legislație

Evaluarea concentrațiilor metalelor grele în organismele marine și compararea acestora cu limitele legislative reprezintă un pas esențial în evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană. În acest studiu, concentrațiile metalelor grele au fost determinate folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), fiind exprimate în $\mu\text{g/g}$ (mg/kg greutate umedă). Pentru comparație, valorile legislative și toxicologice europene și internaționale, exprimate inițial în diverse unități, au fost convertite în mod unitar în $\mu\text{g/g}$. Cadrul normativ de referință utilizat a fost Regulamentul (UE) nr. 2023/915, care stabilește valorile maxime admise ale contaminanților în alimente marine și actualizează limitele pentru cadmiu, plumb, arsen și alte elemente toxice. De asemenea, evaluarea a luat în considerare repere toxicologice suplimentare, precum aportul săptămânal tolerabil (PTWI) și doza zilnică tolerabilă (TDI), stabilite de autorități precum Autoritatea Europeană pentru Siguranța Alimentară (EFSA) și Comitetul mixt FAO/OMS de experți privind aditivii alimentari (JECFA).

În cadrul tezei de doctorat, rezultatele obținute au fost corelate individual pentru fiecare metal cu valorile legislative și toxicologice, cu menționarea explicită a situațiilor în care concentrațiile detectate depășesc limitele admise, inclusiv detaliile privind specia și zona geografică a prelevării probelor. Însă în cadrul acestui rezumat, evaluarea va include o analiză detaliată pentru metalele grele identificate ca având un potențial toxicologic mai ridicat (precum arsenul, cadmiul, cuprul, nichelul și plumbul).

În ceea ce privește metalele grele considerate cu risc toxicologic mai redus (respectiv cobaltul, cromul, fierul, manganul și zincul), rezultatele obținute relevă că valorile concentrațiilor măsurate în organismele marine sunt, în general, sub pragurile toxicologice relevante. În consecință, analiza acestor elemente nu necesită o detaliere extinsă, fiind suficientă menționarea generală a încadrării concentrațiilor măsurate sub limitele orientative, reflectând o stare favorabilă din punct de vedere ecotoxicologic și toxicologic. Această abordare diferențiată permite concentrarea atenției asupra elementelor care prezintă o

potențială îngrijorare și facilitează formularea unor concluzii și recomandări clare privind riscurile asociate consumului produselor marine din sectorul analizat al Mării Negre.

Arsen (As)

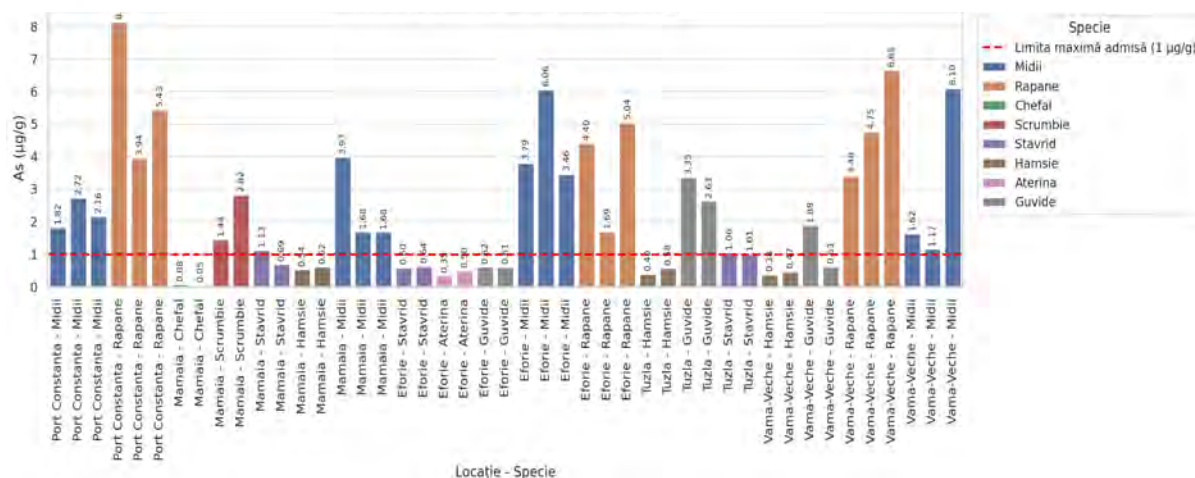


Fig. nr. 4.4.1 Concentrația arsenului în probele de mușchi (în cazul peștilor) și al întreg organismului (în cazul midiilor și a rapanelor)

Rezultatele obținute pentru arsen indică, în general, concentrații sub limita maximă admisă de legislația europeană ($1 \mu\text{g/g}$) [10] în majoritatea organismelor analizate (pești și nevertebrate marine). Excepții notabile s-au observat în cazul speciei *Rapana venosa*, cu concentrații mai ridicate, uneori apropiate sau chiar depășind limita legislativă, în special în zone intens antropizate precum Port Constanța, valoarea cea mai mare fiind de $8,13 \mu\text{g/g}$. Acest aspect reflectă capacitatea crescută de bioacumulare a arsenului în organisme bentice și subliniază importanța monitorizării continue a acestui metal în astfel de medii. Din perspectiva toxicologică, valorile medii înregistrate nu sugerează un risc semnificativ pentru sănătatea consumatorilor, cu condiția unui consum moderat, însă cazurile punctuale de depășire recomandă precauție și o supraveghere periodică atentă.

Cadmium (Cd)

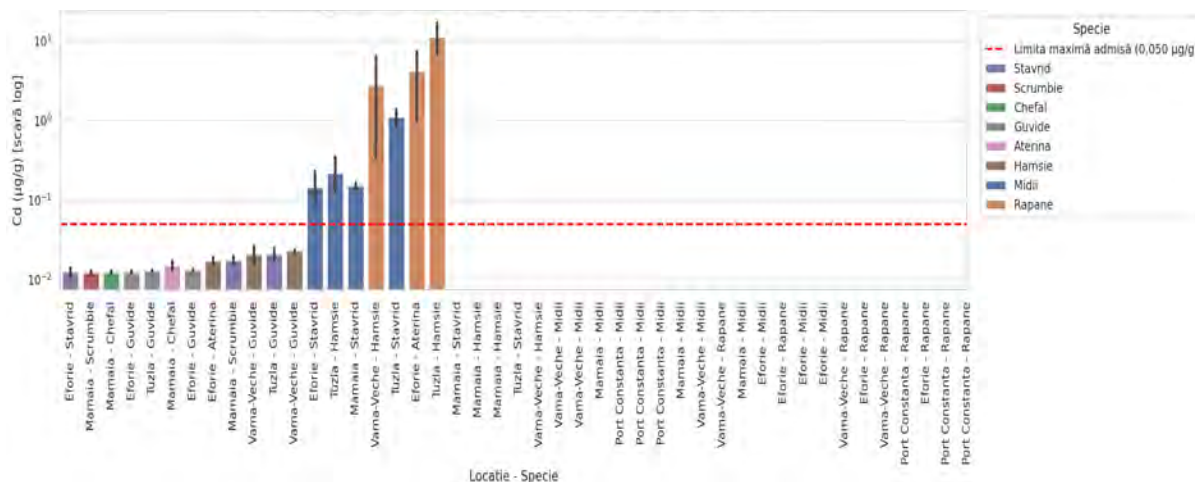


Fig. nr. 4.4.2 Concentrația cadmiului în probele de mușchi (în cazul peștilor) și al întreg organismului (în cazul midiilor și a rapanelor)

Analiza concentrațiilor de cadmiu în organismele marine colectate din sectorul românesc al Mării Negre a evidențiat situații de depășire semnificativă a limitei maxime admise, stabilită la nivel european prin Regulamentul (UE) nr. 2023/915, de 0,050 $\mu\text{g/g}$. În mod particular, probele provenite de la specia *Rapana venosa* au prezentat valori extrem de ridicate, cu concentrații maxime detectate în zona Port Constanța (16,95 $\mu\text{g/g}$), depășind substanțial pragul legislativ și indicând o expunere cronică și intensă la acest metal greu. De asemenea, *Mytilus galloprovincialis* prelevate din zonele Eforie și Mamaia au înregistrat și ele concentrații notabile, situate mult peste limitele admise.

Aceste rezultate reflectă potențialul ridicat de bioacumulare al cadmiului în organismele benthice, evidențiind zonele portuare și urbane drept principale surse ale contaminării. Din perspectiva sănătății umane, valorile ridicate observate sugerează un risc toxicologic semnificativ asociat consumului frecvent al speciilor afectate. Prin urmare, aceste constatări subliniază necesitatea unor măsuri urgente de monitorizare continuă și gestionare eficientă a surselor de contaminare cu cadmiu în mediul marin studiat.

Cupru (Cu)

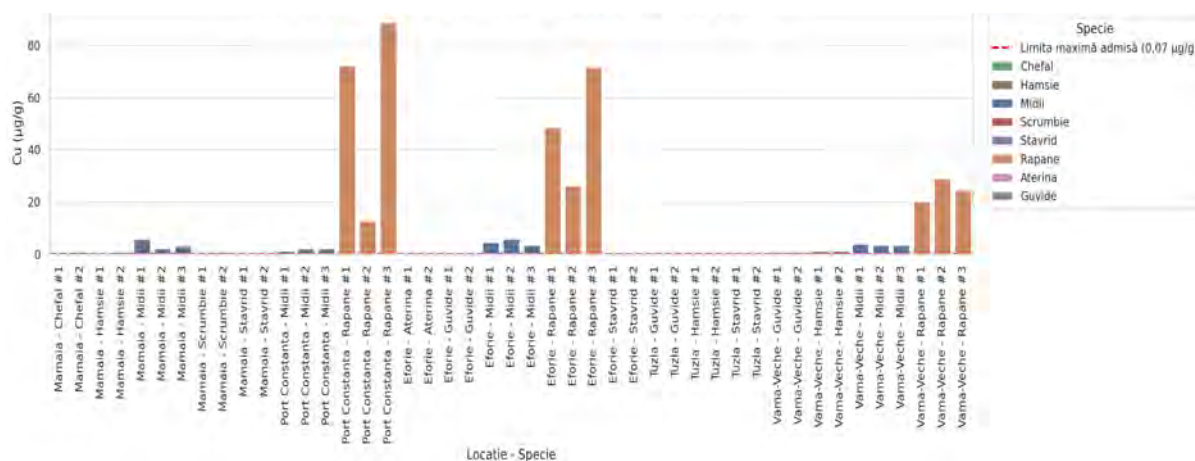


Fig. nr. 4.4.3 Concentrația cuprului în probele de mușchi (în cazul peștilor) și al întreg organismului (în cazul midiilor și a rapanelor)

Analiza concentrațiilor de cupru în organismele marine din sectorul românesc al Mării Negre a evidențiat depășiri considerabile față de valorile orientative toxicologice, chiar dacă legislația europeană actuală ^[10] nu stabilește explicit o limită maximă oficială pentru acest metal. Concentrațiile maxime identificate în specia *Rapana venosa*, în special în zona Portului Constanța, au atins valori extrem de ridicate (până la 88,72 $\mu\text{g/g}$), depășind semnificativ valoarea orientativă recomandată de EFSA (0,07 $\mu\text{g/g}$). Astfel de concentrații reflectă o contaminare severă și cronică, asociată în mod direct activităților antropice intense, cum ar fi traficul naval, utilizarea vopselelor antifouling și alte operațiuni industrial-portuare.

Rezultatele obținute confirmă potențialul crescut de bioacumulare a cuprului în organismele benthice, indicând implicit riscuri considerabile pentru sănătatea umană în cazul consumului frecvent al acestor specii. Prin urmare, se recomandă o monitorizare atentă și continuă a concentrațiilor de cupru în aceste organisme și implementarea unor strategii eficiente de control și reducere a surselor antropice de poluare.

Nichel (Ni)

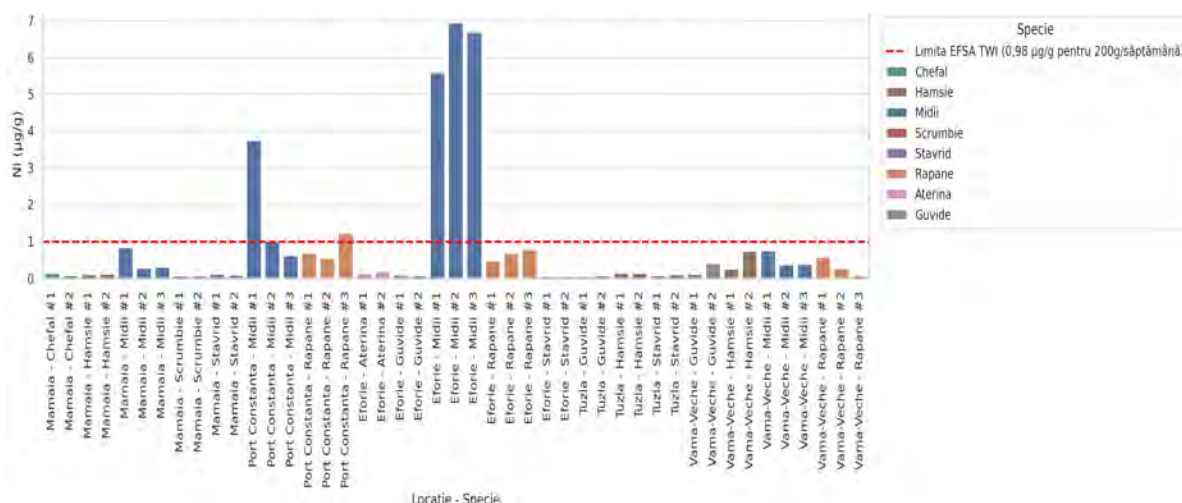


Fig. nr. 4.4.4 Concentrația nichelului în probele de mușchi (în cazul peștilor) și al întreg organismului (în cazul midiilor și a rapanelor)

Analiza concentrațiilor de nichel în organisme marine prelevate din sectorul românesc al Mării Negre a relevat depășiri semnificative față de valoarea orientativă stabilită de Autoritatea Europeană pentru Siguranța Alimentară (EFSA), respectiv 0,98 µg/g. Cele mai ridicate concentrații au fost identificate în *M. galloprovincialis*, în special în zonele Eforie și Port Constanța, unde au fost atinse valori maxime de până la 6,94 µg/g. Aceste rezultate reflectă o bioacumulare considerabilă a nichelului în organisme bentice, indicând influențe semnificative ale activităților antropice locale, precum traficul naval și activitățile industriale și portuare.

Depășirile identificate sugerează un risc toxicologic notabil asociat consumului frecvent și pe termen lung al organismelor contaminate, subliniind necesitatea unei monitorizări continue și riguroase a concentrațiilor acestui metal în mediul marin. Totodată, rezultatele recomandă implementarea unor măsuri preventive și de control pentru reducerea surselor antropice ale contaminării cu nichel în zonele afectate.

Plumb (Pb)

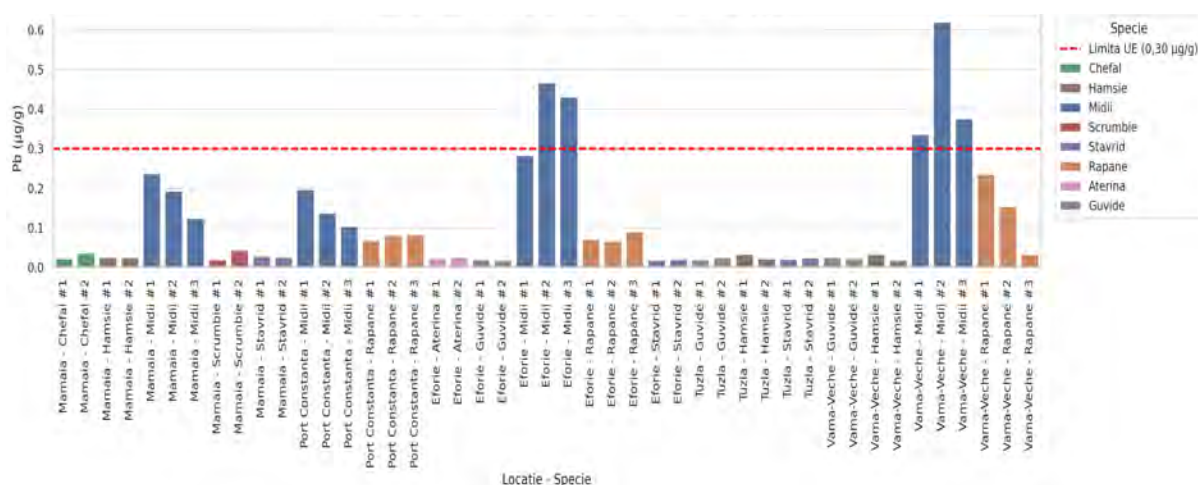


Fig. nr. 4.4.5 Concentrația plumbului în probele de mușchi (în cazul peștilor) și al întreg organismului (în cazul midiilor și a rapanelor)

Analiza concentrațiilor de plumb din organismele marine colectate din sectorul românesc al Mării Negre a evidențiat valori care depășesc limita maximă admisă de legislația europeană [10], stabilită la 0,30 µg/g. În mod particular, depășiri semnificative au fost identificate în probele de *Mytilus galloprovincialis*, în special cele colectate din zonele Eforie și Vama Veche. Aceste concentrații ridicate indică o contaminare evidentă și persistentă cu plumb, probabil asociată cu activități antropice precum traficul naval, scurgerile portuare și urbane.

Din punct de vedere toxicologic, aceste depășiri implică riscuri potențiale pentru sănătatea consumatorilor, mai ales în cazul consumului regulat al acestor organisme contaminate. Prin urmare, se recomandă o monitorizare continuă și implementarea unor măsuri eficiente pentru controlul și reducerea surselor de contaminare cu plumb în zonele respective, pentru a proteja sănătatea publică și pentru a menține integritatea ecologică a mediului marin.

Concluzie

Analiza comparativă a concentrațiilor metalelor grele din organisme marine din sectorul românesc al Mării Negre, raportată la limitele maxime admise și valorile toxicologice internaționale (UE, EFSA, FAO/OMS) [10], [52], [53], [54], [55], evidențiază o contaminare variabilă. În lipsa unor praguri legislative clare pentru nichel, fier, cobalt și mangan, evaluarea s-a bazat pe valori toxicologice orientative. Deși majoritatea metalelor s-au situat sub limitele admise, depășiri semnificative au fost constatate pentru cadmiu, plumb, arsen și ocazional cupru și nichel, în special în midii și rapane. Aceste depășiri sugerează influențe antropice considerabile, cu accent pe zone portuare și urbane precum Port Constanța, Mamaia și Vama Veche, subliniind necesitatea unor măsuri de monitorizare și gestionare a riscului ecotoxicologic și pentru sănătatea publică.

4.5 Impactul potențial asupra siguranței alimentare și a sănătății umane

Evaluarea concentrațiilor metalelor grele în organisme marine destinate consumului uman reprezintă un element crucial pentru siguranța alimentară și fundamentarea politicilor de sănătate publică. În cadrul Uniunii Europene, limitele maxime admise pentru contaminanți precum plumbul, cadmiul, arsenul și mercurul sunt reglementate prin Regulamentul (UE) 2023/915, care înlocuiește Regulamentul (CE) nr. 1881/2006 și include actualizări semnificative privind acești contaminanți. În absența limitelor specifice pentru elemente precum fierul, zincul sau manganul, evaluările riscurilor utilizează praguri toxicologice orientative stabilite de instituții internaționale (EFSA, JECFA), bazate pe doze zilnice sau săptămânale tolerabile. De asemenea, pentru metale ca nichelul, cromul și cobaltul, sunt aplicate praguri conservatoare propuse în literatura de specialitate [56], [57]. Studiile evidențiază capacitatea mare de bioacumulare a metalelor grele în organisme bentonice, în special la moluștele bivalve și gastropode [41], consumul acestora fiind o cale semnificativă de expunere umană la contaminanți toxici precum cadmiul, plumbul și arsenul, recunoscuți pentru potențialul lor carcinogen [58], [59]. Astfel, comparația concentrațiilor determinate cu limitele reglementate devine esențială nu doar pentru conformitatea legislativă, ci și pentru protecția sănătății publice.

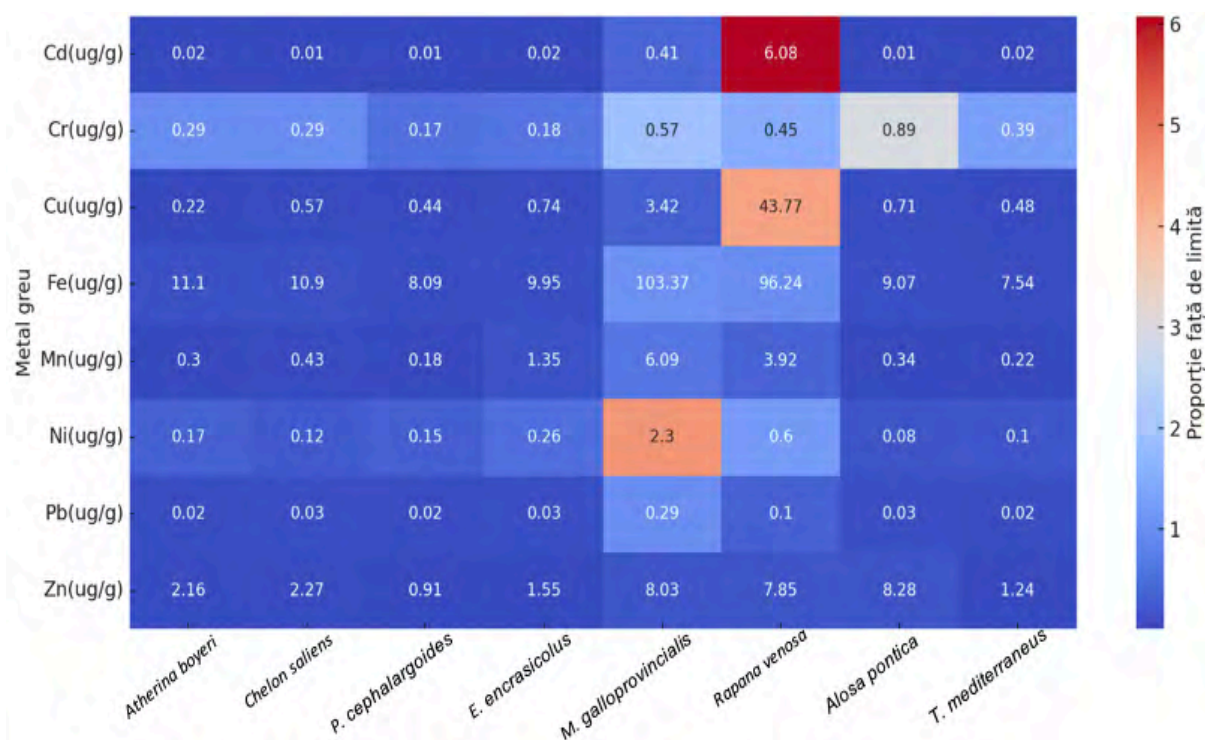


Fig. nr. 4.5.1 Distribuția proporțională a metalelor grele în probele analizate raportată la limitele de siguranță pentru consumul uman

Analiza comparativă a concentrațiilor metalelor grele în raport cu limitele admise relevă diferențe marcante între speciile investigate privind capacitatea de bioacumulare.

Speciile bentice, precum *Rapana venosa* și *Mytilus galloprovincialis*, s-au evidențiat prin acumulări semnificative, uneori depășind substanțial pragurile stabilite.

Cadmiul în rapane depășește limita admisă de 1 $\mu\text{g/g}$ de peste 6 ori (6,08 $\mu\text{g/g}$), indicând un risc toxicologic considerabil. Cuprul a prezentat valori foarte ridicate în rapane (43,77 $\mu\text{g/g}$, de patru ori peste limita de 10 $\mu\text{g/g}$), sugerând influențe antropice notabile. Nichelul a fost bioacumulat preferențial de către *M. galloprovincialis*, cu concentrații ce depășesc de peste 4,5 ori pragul orientativ (2,3 $\mu\text{g/g}$ față de 0,5 $\mu\text{g/g}$). Fierul, metal esențial biologic dar în concentrații mari ridică preocupări privind expunerea excesivă, așa cum a fost în cazul determinărilor-103,37 $\mu\text{g/g}$ în *M. galloprovincialis*. Cromul depășește ușor limita conservatoare în *Alosa pontica* (0,89 $\mu\text{g/g}$), sugerând potențialul toxic al unor forme mai reactive. În contrast, plumbul, manganul și zincul s-au situat sub pragurile critice stabilite, prezentând riscuri reduse.

Rezultatele obținute indică necesitatea monitorizării continue și atente, în special în cazul consumului frecvent sau pe termen lung al acestor specii marine.

CAPITOLUL V PROPUNEREA UNEI METODOLOGII INOVATIVE DE MONITORIZARE

5.1 Integrarea tehnicilor de analiză rapidă în procesul de monitorizare

Indicele Potențial de Risc Ecologic (PERI), dezvoltat inițial de Håkanson în 1980, este o metodă consacrată în evaluarea cantitativă a contaminării ecosistemelor cu metale grele, permițând clasificarea riscurilor ecologice în categorii clare și facilitând deciziile manageriale privind controlul poluării. Cu toate acestea, utilizarea directă a indicelui PERI în evaluarea stării resurselor halieutice din Marea Neagră impune o ajustare metodologică, care să țină cont de caracteristicile biologice și ecologice ale speciilor vizate, precum și de particularitățile regionale ale contaminării chimice. În plus, în prezent nu există o metodă standardizată care să coreleze nivelurile de contaminare determinate ecotoxicologic cu limitele maxime admise de legislația sanitar-veterinară și alimentară privind consumul uman.

În acest context, studiul de față propune adaptarea acestui indice clasic, creând un model specific numit **Mussel Ecological Risk Index (MERI)**, destinat exclusiv speciei bioindicatoare *Mytilus galloprovincialis* din sectorul românesc al Mării Negre.

Alegerea acestei specii se bazează pe recunoașterea sa largă ca bioindicator validat în programele internaționale (ex. „Mussel Watch”) datorită capacității ridicate de bioacumulare, reprezentativității ecologice și trofice, precum și clarității metodologice ^[45]. Metoda MERI integrează concentrațiile metalelor grele în țesuturile speciilor analizate, factori de toxicitate specifici pentru fiecare metal, pragurile de siguranță alimentară conforme cu reglementările europene și internaționale, precum și caracteristicile biologice și ecologice ale midiilor.

Avantajele implementării metodologiei MERI includ o evaluare directă și relevantă a riscurilor ecologice și alimentare, adaptabilitate sporită la specificul regional și facilitarea deciziilor de management bazate pe dovezi cantitative clare. În concluzie, MERI reprezintă o inovație metodologică valoroasă, capabilă să îmbunătățească semnificativ strategiile de monitorizare și gestionare ecotoxicologică a metalelor grele în ecosistemele marine, oferind o bază solidă pentru protecția mediului și a sănătății umane în sectorul românesc al Mării Negre.

5.2 Metodologia de adaptare și aplicare a indicelui MERI pentru evaluarea riscului ecologic în sectorul românesc al Mării Negre

Metodologia MERI (Mussel Ecological Risk Index), adaptată specific speciei bioindicatoare *Mytilus galloprovincialis*, oferă o abordare inovatoare și integrată pentru evaluarea contaminării cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre. Această metodologie reprezintă o extindere și adaptare a modelului clasic PERI (Potential Ecological Risk Index), dezvoltat de Håkanson în 1980, la contextul regional și ecotoxicologic particular al ecosistemului marin local.

Justificarea alegerii midiilor ca bioindicator unic se bazează pe capacitatea lor remarcabilă de bioacumulare, sensibilitatea crescută la contaminanți și utilizarea lor frecventă în programele internaționale de monitorizare marină. Midiile oferă rezultate stabile și relevante, reflectând fidel concentrațiile reale ale metalelor grele din mediul marin.

Metodologia MERI implică următoarele etape distincte:

› Identificarea și determinarea concentrațiilor metalelor grele: Tehnicile analitice recomandate includ ICP-MS, ICP-OES și AAS, pentru a asigura precizia și reproductibilitatea datelor.

› Calcularea factorilor de contaminare: Aceștia sunt determinați prin raportarea concentrațiilor măsurate la valorile naturale de referință („background”), stabilite prin analiza riguroasă și sistematică a literaturii științifice relevante.

› Aplicarea factorilor de toxicitate specifici: Aceștia au fost preluați din metodologia standard PERI, reflectând toxicitatea relativă a fiecărui metal greu asupra ecosistemelor marine. Utilizarea acestor factori asigură o estimare precaută și robustă a riscului ecologic în absența unor factori specifici pentru bivalve.

› Integrarea pragurilor de siguranță alimentară: Aceste praguri sunt stabilite individual pentru fiecare metal greu (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni), bazându-se pe limitele maxime admise conform legislației europene și recomandărilor internaționale, oferind o evaluare directă a riscurilor asociate consumului uman.

Calculul MERI utilizează formula adaptată:

$$MERI = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{probă,i}}{C_{background,i}} \times T_i \right)$$

unde:

$C_{probă,i}$ = concentrația măsurată a metalului greu i în probele analizate

$C_{background,i}$ = concentrația de referință (background) pentru metalul greu i

T_i = factorul de toxicitate specific metalului greu

Factorul de contaminare (Cf) se calculează ca raport între concentrația măsurată în probă ($C_{probă,i}$ - concentrația metalului greu determinată analitic în proba biologică) și concentrația de referință (de background- $C_{background,i}$), iar indicele MERI se obține prin multiplicarea factorului de contaminare cu factorul de toxicitate specific T_i pentru fiecare metal greu analizat.

Metodologia aplicată pentru calculul indicelui MERI (Mussel Ecological Risk Index) a fost selectată datorită simplității, transparenței și eficienței în evaluarea riscului ecologic asociat contaminării cu metale grele în mediul marin.

În contextul prezentului studiu, valorile de referință utilizate în calculul indicelui MERI (Mussel Ecological Risk Index) au fost stabilite printr-o abordare metodologică structurată și integrată, care a inclus următoarele etape distincte:

› Stabilirea valorilor de referință („background”) – acestea reprezintă concentrațiile naturale ale metalelor grele, specifice mediului marin fără influențe antropice semnificative. Pentru obținerea acestor valori, a fost realizată o analiză sistematică a literaturii recente (2010-2024), utilizând baze de date consacrate (SCOPUS, ELSEVIER, PubMed și MDPI). Căutarea a fost efectuată folosind termeni relevanți precum „background concentrations”, „heavy metals” și „*Mytilus galloprovincialis*”.

› Evaluarea și selecția datelor – au fost selectate exclusiv studiile ce conțin date originale privind concentrațiile metalelor grele în *Mytilus galloprovincialis* din zone minim antropizate sau reprezentative ecologic pentru sectorul românesc al Mării Negre. Metodele analitice preferate au fost cele riguroase și validate (ICP-MS, ICP-OES sau AAS).

› Calcularea valorilor medii – datele selectate au fost supuse analizei statistice pentru determinarea concentrațiilor medii ale metalelor grele. Această etapă asigură reprezentativitatea și reducerea variabilității datelor.

Validarea valorilor finale – valorile finale utilizate în calculul indicelui MERI au fost obținute prin media aritmetică a concentrațiilor naturale raportate în cinci studii relevante: Oros și Gomoiu (2010), Jitar et al. (2015), Strungaru et al. (2017), Pantea et al. (2020) și Oros et al. (2024). Deși nu garantează absența totală a influenței antropice, aceste valori sunt considerate cele mai robuste și actuale disponibile pentru mediul marin al Mării Negre.

Tabel nr. 5.1 Valori de referință pentru calcularea indicelui MERI

Metalul greu	$C_{background,i}$ (μg/g)
Cd	0.4373
Cr	0.4160
Cu	2.8444
Pb	0.4082
Ni	1.2451

Pentru stabilirea valorilor de referință („background”) utilizate în calculul indicelui MERI (Mussel Ecological Risk Index) în sectorul românesc al Mării Negre, au fost identificate cinci studii relevante care au evaluat concentrațiile metalelor grele în specia *Mytilus galloprovincialis*: Oros și Gomoiu (2010), Jitar et al. (2015), Strungaru et al. (2017), Pantea et al. (2020) și Oros et al. (2024). Selecția acestor studii s-a bazat pe criterii riguroase privind relevanța ecologică, calitatea datelor analitice și recența publicării.

Din punct de vedere statistic, utilizarea acestor cinci seturi de date independente este considerată suficientă pentru asigurarea validității metodologice, deoarece eventualele variații extreme sunt echilibrate de media generală, generând rezultate stabile și reprezentative. Chiar dacă aceste studii nu specifică explicit absența totală a influenței antropice, ele reprezintă cele mai recente și reprezentative surse disponibile pentru evaluarea concentrațiilor tipice ale metalelor grele în mediul marin al Mării Negre.

Astfel, media concentrațiilor obținute din studiile selectate a fost utilizată drept referință robustă și validată metodologic în calculul indicelui MERI pentru următoarele cinci metale grele: cadmiu (Cd), crom (Cr), cupru (Cu), plumb (Pb) și nichel (Ni). Această abordare asigură o bază solidă pentru evaluarea riscurilor ecotoxice într-o manieră obiectivă și comparabilă la nivel regional.

Tabelul nr. 5.2 Factori de toxicitate (conform Håkanson, 1980)

Metalul greu	Efecte toxicologice	T_i
Cd	Hepatotoxic, nefrotoxic, foarte bioacumulabil	30
Cr	Potențial cancerigen (Cr VI), toxic	2
Cu	Efecte asupra ficatului și branhiilor	5
Pb	Neurotoxic, efecte asupra reproducerii	5
Ni	Efecte imunologice, genotoxice	5

Factorii de toxicitate utilizați în metodologia MERI au fost preluați din modelul standard PERI (Potential Ecological Risk Index) elaborat inițial de Håkanson (1980). Această decizie s-a impus datorită lipsei unor valori specifice și unanim acceptate pentru organisme marine, în

special pentru specii filtratoare precum *Mytilus galloprovincialis*. Utilizarea factorilor standard reprezintă o abordare metodologică prudentă și conservatoare, având scopul de a oferi estimări robuste și precaut adoptate în evaluarea riscurilor ecotoxice.

Acești factori generali sunt încă larg utilizați în literatura științifică actuală, chiar și pentru evaluări în medii diferite de cele sedimentare, cum ar fi solurile agricole. De exemplu, Saleem et al. (2024) au demonstrat aplicabilitatea acestora în absența unor factori specifici pentru mediul acvatic marin. Astfel, valorile utilizate intenționează să reflecte scenarii potențial mai severe decât cele întâlnite în realitatea marină, aplicând principiul precauției în gestionarea ecologică și alimentară.

Pentru stabilirea pragurilor specifice de risc asociate indicelui MERI în contextul speciei *Mytilus galloprovincialis* din sectorul românesc al Mării Negre, au fost utilizate limitele maxime admise din legislația europeană și internațională. Aceste praguri sunt definite individual pentru fiecare metal analizat astfel:

- › Cadmiu (Cd): 0,050 µg/g conform Regulamentului UE nr. 2023/915.
- › Crom (Cr): 0,3 µg/g, valoare orientativă conservatoare preluată din literatură, în lipsa unei limite legislative clare.
- › Plumb (Pb): 0,30 µg/g conform Regulamentului UE nr. 2023/915.
- › Nichel (Ni): limita tolerabilă de 2,8 µg Ni/kg/săptămână stabilită de EFSA, adaptată contextului expunerii acute.
- › Cupru (Cu): 0,07 mg/kg corp/zi (echivalentul valorii stabilite de EFSA).

Astfel, metodologia MERI asigură o bază solidă și precaută pentru evaluarea riscurilor ecotoxice, facilitând luarea deciziilor informate și gestionarea corespunzătoare a mediului marin și sănătății publice.

Pragurile MERI sunt astfel definite individual pentru fiecare metal greu:

- › Risc scăzut: $< 0,5 \times$ limita maximă admisă
- › Risc moderat: între 0,5 și $1 \times$ limita maximă admisă
- › Risc considerabil: între 1 și $2 \times$ limita maximă admisă
- › Risc ridicat: între 2 și $3 \times$ limita maximă admisă
- › Risc foarte ridicat: $> 3 \times$ limita maximă admisă

Tabelul nr. 5.3 Praguri MERI pentru fiecare metal greu

Prag de risc	Cd	Cr	Pb	Ni	Cu
Risc scăzut(<0.5x)	0.025	0.15	0.15	1.4	35.0
Risc moderat (0.5x-1x)	0.05	0.3	0.3	2.8	70.0
Risc considerabil (1x-2x)	0.1	0.6	0.6	5.6	140.0
Risc ridicat (2x-3x)	0.15	0.899	0.899	8.399	210.0
Risc foarte ridicat (>3x)	>0.15	>0.899	>0.899	>8.399	>210

Aplicarea indicelui MERI în procesul de monitorizare ecotoxicologică în sectorul românesc al Mării Negre facilitează interpretarea rezultatelor, asigurând evaluarea simultană a riscurilor ecologice și alimentare, fiind ușor adaptabilă contextului regional și local. Această abordare metodologică sprijină deciziile de management și comunicarea transparentă a riscurilor ecotoxice către autoritățile competente și publicul larg, contribuind astfel la o protecție eficientă a mediului marin și sănătății populației în sectorul românesc al Mării Negre.

5.3 Evaluarea ecotoxicologică a zonelor studiate, prin aplicarea indicelui MERI

Analizele realizate prin metoda MERI (Mussel Ecological Risk Index) asupra indivizilor speciei *Mytilus galloprovincialis*, prelevați din patru locații de pe litoralul românesc al Mării Negre (Port Constanța, Mamaia, Eforie și Vama Veche), relevă variații semnificative ale riscului ecotoxicologic asociat metalelor grele (Cd, Cr, Cu, Ni și Pb).

Indicele MERI a fost calculat folosind concentrațiile reale ale metalelor grele obținute prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), raportate la valorile de referință specifice și ponderate cu factori de toxicitate stabiliți în literatură (Håkanson, 1980). Valorile rezultate confirmă existența unor diferențe considerabile între locații:

› Zona Eforie (MERI mediu ~120): înregistrează cele mai ridicate valori ale riscului ecotoxicologic, cu depășiri severe ale concentrațiilor maxime admise pentru cadmiu și nichel, indicând o contaminare extremă, cu implicații grave asupra ecosistemului și sănătății umane. Sursele contaminării sunt atribuite deversărilor urbane insuficient tratate și activităților turistice intense. Se recomandă interzicerea consumului de midii din această zonă și implementarea unor măsuri urgente de remediere ecologică.

› Zona Mamaia (MERI mediu ~28): prezintă un risc ecotoxicologic moderat spre ridicat, marcat de concentrații mari ale cadmiului și cuprului. Aceste valori reflectă influențe antropice, inclusiv poluarea sezonieră generată de turism și urbanizare. Sunt necesare măsuri stricte de control și informare publică privind riscurile consumului.

› Zona Vama Veche (MERI mediu ~25): indică un risc scăzut spre moderat, cu valori semnificative în special pentru plumb și cupru. Zona este vulnerabilă sezonier datorită turismului intens și posibilelor surse transfrontaliere. Monitorizarea continuă și informarea populației sunt esențiale pentru gestionarea riscului.

› Zona Port Constanța (MERI mediu ~24,6): deși zonă industrială și portuară, indicele MERI este comparabil cu cel din Vama Veche, însă prezintă concentrații mari de cadmiu și nichel. Monitorizarea riguroasă și măsuri specifice de reducere a poluării sunt recomandate.

Rezultatele MERI subliniază importanța utilizării midiilor ca bioindicator pentru evaluarea riscurilor ecologice și alimentare. În special, concentrațiile foarte mari de cadmiu și nichel identifică pericole semnificative pentru sănătatea consumatorilor și sugerează necesitatea unor intervenții rapide și diferențiate la nivelul fiecărei locații investigate. Aceste concluzii reprezintă o bază solidă pentru politici eficiente de management al mediului marin și protecția sănătății publice.

5.4 Implementarea metodologiei în politicile de mediu și pescuit

Integrarea metodologiei Mussel Ecological Risk Index (MERI) în politicile de mediu și pescuit oferă un instrument practic și eficient pentru monitorizarea și gestionarea riscurilor ecologice și alimentare în sectorul românesc al Mării Negre. MERI, adaptat pentru specia bioindicator *Mytilus galloprovincialis*, permite evaluarea precisă a contaminării cu metale grele, sprijinind astfel decizii strategice bazate pe date științifice clare.

În concordanță cu Directiva Cadru privind Strategia Marină (2008/56/CE), implementarea MERI poate contribui semnificativ la menținerea unei stări ecologice bune, permițând identificarea precoce a zonelor contaminate și implementarea rapidă a măsurilor de remediere, în special în zone critice ca Port Constanța sau Eforie. De asemenea, aplicarea MERI în pescuit și acvacultură oferă fundament pentru politici diferențiate privind zonele de

exploatare, asigurând respectarea standardelor europene de siguranță alimentară ^[10] și recomandările instituțiilor internaționale (EFSA, FAO/OMS).

Metodologia MERI poate fi utilizată pentru crearea hărților de risc ecologic, utile Agenției Naționale pentru Mediu și Ariei Protejate în prioritizarea acțiunilor de monitorizare și control. Integrarea MERI în evaluările de impact asupra mediului adaugă o dimensiune ecotoxicologică esențială. Extinderea metodei în cadrul cooperării regionale din bazinul Mării Negre (Convenția de la București, 1992) susține armonizarea practicilor și un management integrat al resurselor marine.

Pentru implementarea cu succes a MERI, sunt esențiale includerea metodologiei în programele naționale și regionale, instruirea personalului autorităților competente și comunicarea transparentă a rezultatelor către public și factorii interesați.

În concluzie, MERI oferă un cadru adaptabil și multidisciplinar, capabil să susțină deciziile strategice în domeniul protecției mediului marin, contribuind la îndeplinirea obiectivelor dezvoltării durabile și economiei „albăstre” asumate de România.

5.5 Beneficiile utilizării metodei propuse și limitările acesteia

Metodologia Mussel Ecological Risk Index (MERI) oferă beneficii semnificative în evaluarea riscurilor ecotoxicologice și a siguranței alimentare prin folosirea speciei *Mytilus galloprovincialis* ca bioindicator validat. Aceasta permite identificarea rapidă și clară a zonelor cu risc ridicat și facilitează adoptarea măsurilor proactive. Flexibilitatea și adaptabilitatea MERI permit integrarea acesteia în diverse programe de monitorizare existente și utilizarea sa la nivel național și regional, contribuind la standardizarea evaluărilor.

Cu toate acestea, metodologia MERI are și limitări, cum ar fi dependența de o singură specie bioindicator, limitând generalizarea rezultatelor. Coeficienții de toxicitate utilizați sunt preluați din literatură și nu reflectă întotdeauna cele mai recente descoperiri despre efectele toxice cumulative sau sinergice ale metalelor. De asemenea, aplicarea MERI necesită actualizarea constantă a datelor privind valorile naturale („background”) ale concentrațiilor metalelor grele, fapt care poate fi problematic în zonele puternic antropizate.

În cadrul studiului prezent, metodologia a fost adaptată pentru a estima riscul ecotoxicologic direct asupra biotei marine, dezvoltare susținută de literatura recentă care indică aplicabilitatea extinsă a metodelor similare (ex. PERI) și pentru organisme marine. Astfel, metodologia MERI, în ciuda limitărilor menționate, rămânând un instrument valoros și inovator, capabil să contribuie semnificativ la îmbunătățirea gestionării mediului marin și protecției sănătății publice, în contextul presiunilor antropice crescute și contaminării cu metale grele.

CAPITOLUL VI CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

6.1 Concluzii generale asupra cercetării

Prezenta lucrare doctorală aduce o contribuție semnificativă și originală în domeniul monitorizării și evaluării ecotoxicologice a contaminării cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre. Cercetarea s-a desfășurat prin abordarea integrativă și detaliată atât a componentelor abiotice (apă, sedimente), cât și a celor biotice (organisme marine), evidențiind clar influențele antropice și identificând zonele critice de contaminare.

Analiza componentelor abiotice a demonstrat în general contaminări reduse, cu excepția unor puncte critice în zone precum Port Constanța și Vama Veche, unde au fost observate depășiri semnificative pentru cupru și arsen. Utilizarea metodelor statistice avansate, precum analiza componentelor principale (PCA), a permis clarificarea tiparelor spațiale ale contaminării și surselor antropice implicate.

Analizele biologice au identificat clar specii marine bentice precum *Mytilus galloprovincialis* și *Rapana venosa* drept bioindicatori eficienți ai contaminării cronice sedimentare, în timp ce speciile pelagice, precum *Alosa pontica* și *Trachurus mediterraneus*, reflectă contaminarea acută din coloana de apă. Compararea concentrațiilor măsurate cu limitele legislative și toxicologice relevante a subliniat riscuri potențiale pentru sănătatea umană, în special în cazul consumului frecvent al unor specii bentice.

Lucrarea propune o metodologie inovativă și originală – Mussel Ecological Risk Index (MERI), adaptată specific pentru *Mytilus galloprovincialis*. Această abordare oferă o evaluare integrată și obiectivă a riscurilor ecotoxicologice și alimentare, având avantajul flexibilității și adaptabilității regionale. În ciuda unor limitări metodologice, precum dependența de o singură specie și necesitatea actualizării constante a datelor, metodologia MERI reprezintă o contribuție importantă la standardizarea procesului de evaluare ecotoxicologică marină.

Astfel, prin rezultatele obținute și metodologia inovativă propusă, lucrarea reprezintă o bază științifică solidă pentru îmbunătățirea strategiilor de management al mediului marin și al resurselor halieutice, având un impact direct pozitiv asupra siguranței alimentare și sănătății publice.

6.2 Contribuții personale și recomandări pentru îmbunătățirea monitorizării metalelor grele în Marea Neagră

Prezenta cercetare doctorală propune o metodologie integrată și inovativă pentru evaluarea contaminării cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre, având ca obiectiv principal acoperirea lacunelor existente în literatura actuală privind evaluarea combinată a riscurilor ecologice și a siguranței alimentare. Studiul răspunde lipsei acute a unor metodologii standardizate, semnalată frecvent în cercetările recente, oferind un cadru științific riguros și adaptat contextului regional și ecologic specific.

Contribuția centrală a tezei constă în dezvoltarea și implementarea metodologiei Mussel Ecological Risk Index (MERI), o adaptare inovativă a modelului clasic PERI (Potential Ecological Risk Index). MERI este special conceput pentru specia bioindicatoare *Mytilus galloprovincialis* și reflectă particularitățile biologice și regionale ale contaminării marine. Metodologia MERI se bazează pe ajustarea factorilor de toxicitate standard și definirea

pragurilor individualizate de risc ecologic și alimentar conform legislației europene și recomandărilor științifice actuale.

Analizele efectuate au inclus colectarea și prelucrarea riguroasă a probelor din componentele abiotice (apă, sedimente) și biotice (ihtiofaună, moluște, crustacee) din locații reprezentative (Port Constanța, Mamaia, Eforie Nord, Tuzla, Vama Veche). Rezultatele obținute prin tehnici avansate (ICP-MS) au evidențiat depășiri importante ale limitelor admise pentru anumite metale grele, în special cupru și arsen, corelate cu influențele antropice locale. Analiza componentelor principale (PCA) a permis identificarea clară a tiparelor spațiale și diferențierea influențelor antropice majore în zona Port Constanța și a contaminării mixte în zonele sudice.

De asemenea, cercetarea a inclus calcularea factorului de bioacumulare biotă-sediment (BSAF) pentru identificarea zonelor cu risc ridicat, demonstrând eficiența metodologiei MERI în monitorizarea și gestionarea durabilă a mediului marin.

Pe baza rezultatelor și a analizei integrative a riscurilor (CF, PLI), teza recomandă extinderea metodologiei MERI în programele naționale și regionale de monitorizare, diversificarea speciilor bioindicators, actualizarea periodică a factorilor de toxicitate și a valorilor naturale de referință, dezvoltarea unei baze de date integrate, intensificarea colaborării interinstituționale și internaționale, precum și informarea și educarea publicului și a factorilor decizionali.

Prin implementarea acestor recomandări, cercetarea contribuie direct la conservarea biodiversității și protejarea sănătății publice, consolidând strategiile regionale și naționale de management al mediului marin și siguranței alimentare în contextul schimbărilor antropice accelerate.

6.3 Direcții viitoare de cercetare

În urma rezultatelor obținute și având în vedere complexitatea și dinamica fenomenului de contaminare cu metale grele în sectorul românesc al Mării Negre, se recomandă următoarele direcții prioritare pentru cercetările viitoare:

1) Monitorizare diferențiată pe tip de zonă:

› În zona Portului Constanța, având cele mai ridicate niveluri de contaminare, se recomandă implementarea unui program intensiv de monitorizare lunară pentru apă, sedimente și organisme marine, pentru identificarea rapidă a surselor de poluare și evaluarea continuă a riscurilor asociate.

› În zonele turistice intens frecventate (Mamaia și Eforie), este necesară monitorizarea sezonieră, pentru surprinderea variațiilor sezoniere ale concentrațiilor de metale grele și implementarea măsurilor preventive corespunzătoare.

› În zonele Tuzla și Vama Veche, unde contaminarea este moderată, se recomandă o monitorizare anuală, intensificată în cazul unor concentrații anormale pentru intervenții rapide.

2) Extinderea spectrului de contaminanți analizați:

› Diversificarea indicatorilor prin includerea altor contaminanți cu potențial toxic, precum hidrocarburile petroliere, pesticidele, nutrienții și microplasticele. Această abordare integrată va oferi o evaluare completă a presiunilor antropice și o mai bună înțelegere a impactului cumulat asupra ecosistemului marin.

3) Stabilirea unor praguri de alertă locale:

› Cercetările viitoare trebuie să definească praguri de alertă adaptate specificului local și bazate pe valorile naturale de fond identificate în studiul prezent. Aceste praguri vor servi drept mecanisme de avertizare timpurie, contribuind la identificarea promptă și gestionarea eficientă a surselor emergente de poluare.

4) Conservarea habitatelor sensibile:

› Se recomandă prioritizarea identificării și protecției habitatelor cu biodiversitate ridicată și cu rol ecologic important, prin instituirea zonelor temporare de protecție ecologică în perioadele de vârf turistic și de trafic maritim intens, reducând astfel presiunea antropogenă directă.

5) Reducerea surselor de poluare:

› Este necesar ca cercetările să sprijine dezvoltarea soluțiilor tehnologice inovative pentru modernizarea infrastructurii portuare din Portul Constanța, Portul Mangalia și Portul Midia, limitând riscul scurgerilor accidentale de metale grele și hidrocarburi.

› În stațiunile turistice, cercetările ar trebui să vizeze optimizarea sistemelor de canalizare și tratare a apelor uzate, în special în sezonul estival.

6) Dezvoltarea continuă a metodologiei MERI:

› Se recomandă validarea și adaptarea continuă a metodologiei Mussel Ecological Risk Index (MERI), incluzând actualizarea periodică a factorilor de toxicitate și considerarea efectelor cumulative și sinergice ale contaminanților. Aceasta va spori precizia și relevanța evaluărilor ecotoxicologice și va consolida MERI ca instrument standardizat pentru monitorizarea ecosistemului marin.

Prin urmărirea acestor direcții viitoare de cercetare, se va contribui semnificativ la îmbunătățirea monitorizării și conservării ecosistemului marin al Mării Negre, fundamentând strategii durabile de management și protejând sănătatea ecosistemului marin și a populației umane.

Lista lucrărilor publicate și prezentate

Articole științifice publicate în reviste indexate în baze de date naționale și internaționale

Cordeli A. N., Oprea L., Crețu M., Dediu L., Coadă M. T., & **Mînzală D.N.** (2023). Bioaccumulation of metals in some fish species from the Romanian Danube River: A review. Fishes, 8(8), 387. Revistă indexată ISI, ISSN: 2410-3888
<https://doi.org/10.3390/fishes8080387>

Mînzală D.N., Simionov I.A, Petrea Ș.M., Antache A., Cristea V., Cordeli A.N. (2022) Evaluation of potentially toxic elements in black sea fishery resources: a review, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering. Vol. XI. Revistă indexată ISI și BDI, ISSN 2285-6064 (print), ISSN 2393-5138 (online). <http://landreclamationjournal.usamv.ro/pdf/2022/Art37.pdf>

Pavel A. B., Menabit S., **Mînzală D.N.**, Lupașcu N., Pop I. C., & Catianis, I. (2019). Benthic community structure characterization of the bed-sediment layer Benthic community structure characterization of the bed-sediment layer composition in the Musura Bay and Sakhalin area, Geo-eco-marina, 25 (2019), 15–29. Revistă indexată BDI, ISSN 1224-6808 (print), ISSN 2248-2776 (online), <https://doi.org/10.5281/zenodo.3607352>

Articole științifice comunicate în conferințe internaționale

Cordeli (Săvescu) A.N., Oprea L., Crețu M., **Mînzală D.N.**, Mocanu M., Râmniceanu C., Climate change effects in aquaculture of common carp (Cyprinus carpio, Linnaeus 1758), SCDS-UDJG, The Eleventh Edition, 9-10 June 2023, p. 265

Mînzală D.N., Simionov I.A, Petrea Ș.M., Antache A., Cristea V., Cordeli A.N., Evaluation of potentially toxic elements in black sea fishery resources: a review, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering. Vol. XI, The 11th Anniversary Edition of the International Conference Agriculture for Life, Life for Agriculture, 2-4 June 2022

Chioveanu M.C., Simionov I.A., Patriche N., Tenciu M., Dragomir E., Victor C, **Mînzală, D.N.**, The Influence of Danube River Hydrographic and Thermic Factors on Fish Stocks Dynamics in Razim-Sinoe lagoon system, 16th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2019), 4-7 September 2019

Mînzală, D.N., Pavel B.A., Menabit S., Methodologies used in the determination of microplastics from marine brackish, and fresh water benthic macroinvertebrates, Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG2019, 13-14 June 2019

Dragomir E.C., Chioveanu C.M., Simionov I.A., **Mînzală D.N.**, Crivineanu M., Sustainable water ecosystems management monitoring of fish health status in aquaponical systems, Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG2019, 13-14 June 2019

Pojar I., Stock F., Kochleus C., **Mînzală D.N.**, Microplastics in surface waters from the northwestern Black Sea. An abundance and composition approach, Simpozionul Geostiintele în secolul XXI, 22 Octombrie 2019

Pavel B. A., Menabit S., **Mînzală D.N.**, Bucșe A., Lupașcu N., Pop, I. C., Catianis, I., The Benthic Fauna Associations from the Danube River (Study Case- Corabia Downstream, Bechet area, Salcia Downstream and Iron Gate I Downstream, International Conference on River-Delta-Sea Systems, Celebrating 25 years of the National Research and Development Institute for Marine Geology and Geo-ecology- GeoEcoMar, 15-16 November 2018

Pavel A. B., Menabit S., **Mînzală, D.N.**, Lupașcu N. Pop I. C., & Catianis I. (2019). Benthic community structure characterization of the bed-sediment layer Benthic community structure characterization of the bed-sediment layer composition in the Musura Bay and Sakhalin area, International Conference on River-Delta-Sea Systems, Celebrating 25 years of the National Research and Development Institute for Marine Geology and Geo-ecology- GeoEcoMar, 15-16 November 2018

Bibliografie selectivă

- [1] Vareda, J. P., Valente, A. J. M., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246, 101–118
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
- [2] Kang, J. C., Wu, S. M., Lee, H. C., & Kim, Y. J. (2024). Review of cadmium bioaccumulation in fish exposed to cadmium. *Toxics*, 13(1), 7
<https://doi.org/10.3390/toxics13010007>
- [3] Bosch, A. C., O'Neill, B., Sigge, G. O., Kerwath, S. E., & Hoffman, L. C. (2016). Heavy metals in marine fish meat and consumer health: A review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(1), 32–48
<https://doi.org/10.1002/jsfa.7360>
- [4] Håkanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- [5] Ross, D. A. (1977). The Black Sea and the Sea of Azov. In A. E. M. Nairn, W. H. Kanen, & F. G. Stehli (Eds.), *The ocean basins and margins* (Vol. 4A, pp. 445–481). Plenum Publishing Corporation.
- [6] Black Sea Commission (BSC). (2019). State of the environment of the Black Sea (2009–2014). Black Sea Commission Publications.
- [7] Theodosi, C., Stavrakakis, S., Koulaki, F., Stavrakaki, I., Moncheva, S., Papathanasiou, E., Sanchez-Vidal, A., Koçak, M., & Mihalopoulos, N. (2013). The significance of atmospheric inputs of major and trace metals to the Black Sea. *Journal of Marine Systems*, 109–110, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.11.004>
- [8] Comisia pentru Protecția Mării Negre împotriva Poluării (BSC). (2008). *Raport privind starea mediului din Marea Neagră (2001–2006/7)* (Editat de T. Oguz; Publicațiile Comisiei pentru Protecția Mării Negre împotriva Poluării, nr. 2008-3, 448 pp.). Istanbul, Turcia.
- [9] Organizația Maritimă Internațională (IMO). (n.d.). *Convenția internațională pentru prevenirea poluării de către nave (MARPOL)*
[https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-\(MARPOL\).aspx](https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-(MARPOL).aspx)
- [10] Uniunea Europeană. (2023). *Regulamentul (UE) nr. 2023/915 privind nivelurile maxime pentru anumiți contaminanți din produsele alimentare și de abrogare a Regulamentului (CE) nr. 1881/2006*. Jurnalul Oficial al Uniunii Europene, L 119, 103–170
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=CELEX%3A32023R0915>
- [11] Uniunea Europeană. (2008). *Directiva 2008/56/CE a Parlamentului European și a Consiliului de instituire a unui cadru de acțiune comunitară în domeniul politicii pentru mediul marin (Directiva-cadru „Strategia marină”)*. Jurnalul Oficial al Uniunii Europene, L 164, 19–40
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0056>
- [12] Comisia pentru Protecția Mării Negre împotriva Poluării (BSC). (1995). *Convenția privind protecția Mării Negre împotriva poluării (Convenția de la București)*
<https://www.blacksea-commission.org/convention.asp>
- [13] Parlamentul României. (1996). *Legea apelor nr. 107/1996***, republicată, privind protecția și gestionarea durabilă a resurselor de apă. Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 244 din 8 aprilie 2004, cu modificările și completările ulterioare.
- [14] Ministerul Mediului și Dezvoltării Durabile. (2007). *Ordinul nr. 1888 din 28 noiembrie 2007 pentru aprobarea Listei cu substanțele organohalogenate și metale grele, precum și a limitelor maxime admisibile pentru substanțele organohalogenate și metale grele din apă și din substratul sedimentar*. Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 857 din 13 decembrie 2007.

- [15] Guvernul României. (2010). *Ordonanța de urgență nr. 71 din 30 iunie 2010 privind stabilirea strategiei pentru mediul marin*. Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 452 din 2 iulie 2010.
- [16] Cordeli, A. N., Oprea, L., Crețu, M., Dediu, L., Coadă, M. T., & **Mînzală, D.-N.** (2023). Bioaccumulation of metals in some fish species from the Romanian Danube River: A review. *Fishes*, 8(8), 387 <https://doi.org/10.3390/fishes8080387>
- [17] Karsli, B. (2021). Determination of metal content in anchovy (*Engraulis encrasicolus*) from Turkey, Georgia and Abkhazia coasts of the Black Sea: Evaluation of potential risks associated with human consumption. *Marine Pollution Bulletin*, 165, 112108 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112108>
- [18] Simionov, I. A., Cristea, V., Petrea, M. P., & Sîrbu, E. B. (2019). Evaluation of heavy metals concentration dynamics in fish from the Black Sea coastal area: An overview. *Environmental Engineering and Management Journal*, 18(5), 1097–1110 <https://doi.org/10.30638/eemj.2019.106>
- [19] Topçuoğlu, S., Yücel, T., Güngör, N., & Kirbaşoğlu, Ç. (2004). Heavy metal concentrations in biota and sediments from the northern coast of the Turkish Black Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 97(1–3), 183–200 <https://doi.org/10.1023/B:EMAS.0000038210.54646.61>
- [20] **Mînzală, D. N.**, Simionov, I. A., Petrea, Ș. M., Antache, A., Cristea, V., & Săvescu, A. N. (2022). Evaluation of potentially toxic elements in Black Sea fishery resources: A review. *Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering*, 11, 111–116.
- [21] Parmar, T. K., Rawtani, D., & Agrawal, Y. K. (2016). Bioindicators: The natural indicator of environmental pollution. *Frontiers in Life Science*, 9(2), 110–118 <https://doi.org/10.1080/21553769.2016.1162753>
- [22] Gouda, S. A., Hesham, H., & Taha, A. (2024). Bioindicators: A promising tool for detecting and evaluating water pollution. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 28(4), 1209–1235 <https://doi.org/10.21608/ejabf.2024.374025>
- [23] González, A. L., & Salazar, J. L. (2022). Bioindicators and biomonitoring: Review of methodologies applied in environmental studies. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 38(1), 1–15.
- [24] Nikinmaa, M. (2014). Bioindicators and biomarkers. In M. Nikinmaa (Ed.), *An introduction to aquatic toxicology* (pp. 147–155). Academic Press <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411574-3.00012-8>
- [25] Mitsch, W. J., & Gosselink, J. G. (2015). *Wetlands* (5th ed.). John Wiley & Sons.
- [26] Reid, D. F., & Orlova, M. I. (2002). Geological and evolutionary underpinnings for the success of Ponto-Caspian species invasions in the Baltic Sea and North American Great Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 59(7), 1144–1158. <https://doi.org/10.1139/f02-099>
- [27] Froese, R., & Pauly, D. (Eds.). (2025). *FishBase*. Accesare 30 aprilie, 2025, pe siteul <https://www.fishbase.se/>
- [28] IUCN. (2025). *The IUCN Red List of Threatened Species* (Version 2025-1). Retrieved April 30, 2025, from <https://www.iucnredlist.org>
- [29] Zlateva, I., Raykov, V., Slabakova, V., Stefanova, E., & Stefanova, K. (2022). Habitat suitability models of five keynote Bulgarian Black Sea fish species relative to specific abiotic and biotic factors. *Oceanologia*, 64(4), 665–674 <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2022.06.002>
- [30] Bănar, D., & Harmelin-Vivien, M. (2009). Feeding behaviour of Black Sea bottom fishes: Did it change over time? *Acta Oecologica*, 35(6), 769–777 <https://doi.org/10.1016/j.actao.2009.08.003>
- [31] Storelli, M. M., Barone, G., & Marcotrigiano, G. O. (2006). Trace metals in muscle and liver of *Chelon auratus*: Risk assessment for consumers. *Environmental Research*, 101(1), 109–114.

- [32] Ergüden, D., Turan, C., & Çevik, C. (2007). The growth features of Pontic shad *Alosa pontica* (Eichwald, 1838) in the Sea of Marmara, Turkey. *Journal of Biological Sciences*, 7(4), 685–688 <https://doi.org/10.3923/jbs.2007.685.688>
- [33] Santos, M. N., Monteiro, C. C., & Erzini, K. (2012). Ecological importance of small pelagic fish in marine food webs. *Fisheries Research*, 115–116, 1–6
- [34] Kaya, H., Yigit, N. O., & Yilmaz, S. (2016). Bioaccumulation of heavy metals in *Atherina boyeri* from a coastal lagoon and health risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 104 (1–2), 90–95.
- [35] Herler, J., Kotrschal, K., & Schliewen, U. K. (2014). Phylogenetic relationships and biogeography of the genus *Ponticola* (Teleostei: Gobiidae). *Zootaxa*, 3755(2), 101–128.
- [36] Yancheva, V., Stoyanova, S., & Velcheva, I. (2015). Biomarker responses and metal accumulation in *Mytilus galloprovincialis* from the Bulgarian Black Sea coast. *Marine Environmental Research*, 106, 132–139.
- [37] Şahin, Y., & Yalçın, T. (2009). Metal concentrations in tissues of *Rapana venosa* from the Turkish Black Sea coast. *Environmental Monitoring and Assessment*, 149(1–4), 283–289.
- [38] Ricciardi, F., Matozzo, V., Binelli, A., & Marin, M. G. (2010). Biomarker responses and contamination levels in crabs (*Carcinus aestuarii*) from the Lagoon of Venice: An integrated approach in biomonitoring estuarine environments. *Water Research*, 44(6), 1725–1736. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.042>
- [39] Newman, M. C. (2015). *Fundamentals of ecotoxicology: The science of pollution* (4th ed.). CRC Press.
- [40] Martinez-Haro, M., Beiras, R., Bellas, J., Capela, R., Coelho, J. P., Lopes, I., Moreira-Santos, M., Reis-Henriques, A. M., Ribeiro, R., & Santos, M. M. (2015). A review on the ecological quality status assessment in aquatic systems using community based indicators and ecotoxicological tools: What might be the added value of their combination? *Ecological Indicators*, 48, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.07.024>
- [41] Chahouri, A., Yacoubi, B., Moukrim, A., & Banaoui, A. (2023). Bivalve molluscs as bioindicators of multiple stressors in the marine environment: Recent advances. *Continental Shelf Research*, 264, 105056. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2023.105056>
- [42] Yang, W.-X. (2014). Characteristics, functions, and applications of metallothionein in aquatic vertebrates. *Frontiers in Marine Science*, 1, Article 34 <https://doi.org/10.3389/fmars.2014.00034>
- [43] Salazar-Rojas, T., Cejudo-Ruiz, F. R., & Calvo-Brenes, G. (2023). Assessing heavy metal pollution load index (PLI) in biomonitors and road dust from vehicular emissions. *Environmental Pollution*, 314, 120227 <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28758-5>
- [44] Wang, Y., Li, H., & Wang, Y. (2021). Environmental health and ecological risk assessment of soil heavy metals in Shanghai. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(20), 10765 <https://doi.org/10.3390/w14091445>
- [45] Oros, A., Pantea, E.-D., & Ristea, E. (2024). Heavy metal concentrations in wild mussels *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819) during 2001–2023 and potential risks for consumers: A study on the Romanian Black Sea coast. *Sci*, 6(3), 45 <https://doi.org/10.3390/sci6030045>
- [46] Thomas, R. (2008). *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. CRC press.
- [47] Hubrecht, R. C., & Carter, E. (2019). The 3Rs and humane experimental technique: Implementing change. *Animals*, 9(10), 754. <https://doi.org/10.3390/ani9100754>
- [48] Dağtekin, M. (2023). The invasive mollusk *Rapana venosa* (Mollusca: Neogastropoda: Muricidae) in the mid-southern Black Sea: Distribution, growth, and stock structure. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 53, 191–199 <https://doi.org/10.3897/aiep.53.113745>
- [49] Spangler, K. R., Manjourides, J., Lynch, A. H., & Wellenius, G. A. (2019). Characterizing spatial variability of climate-relevant hazards and vulnerabilities in the New England Region of the United States. *GeoHealth*, 3(4), 104–120 <https://doi.org/10.1029/2018GH000179>

- [50] EFSA Panel on Nutrition, Novel Foods and Food Allergens (NDA). (2023). Scientific opinion on the tolerable upper intake level for copper. *EFSA Journal*, 21(3), 7728 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2023.7728>
- [51] European Food Safety Authority. (2020). *Outcome of a public consultation on the draft update of the risk assessment of nickel in food and drinking water* (EFSA Supporting Publication 2020:EN-1940, 54 pp.). <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2020.EN-1940>
- [52] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). (2014). Scientific opinion on dietary reference values for zinc. *EFSA Journal*, 12(10), 3844 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3844>
- [53] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2020). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. *EFSA Journal*, 18(11), 6268 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6268>
- [54] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2024). Update of the risk assessment of inorganic arsenic in food. *EFSA Journal*, 22(1), e8488 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2024.8488>
- [55] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (2011). *Safety evaluation of certain contaminants in food* (WHO Food Additives Series No. 63). World Health Organization
- [56] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). (2014). Scientific opinion on dietary reference values for chromium. *EFSA Journal*, 12(10), 3845 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3845>
- [57] Comisia Codex Alimentarius. (2019). *Standardul general pentru contaminanți și toxine din produsele alimentare și pentru nutrețuri* (CXS 193-1995). FAO/OMS.
- [58] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2010). *Scientific opinion on lead in food*. *EFSA Journal*, 8(4), 1570 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1570>
- [59] Kang, J. C., Wu, S. M., Lee, H. C., & Kim, Y. J. (2024). Review of cadmium bioaccumulation in fish exposed to cadmium. *Toxics*, 13(1), 7. <https://doi.org/10.3390/toxics13010007>
- [60] Oros, A., & Gomoiu, M.-T. (2010). Comparative data on the accumulation of five heavy metals (cadmium, chromium, copper, nickel, lead) in some marine species (molluscs, fish) from the Romanian sector of the Black Sea. *Recherches Marines*, 39, 89–108.
- [61] Jitar, O., Teodosiu, C., Oros, A., Plavan, G., & Nicoară, M. (2015). Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea. *New Biotechnology*, 32(3), 369–378 <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.11.004>
- [62] Strungaru, S.-A., Nicoară, M., Teodosiu, C., Micu, D., & Plavan, G. (2017). Toxic metals biomonitoring based on prey-predator interactions and environmental forensics techniques: A study at the Romanian-Ukraine cross border of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 124(1), 321–330 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.052>
- [63] Pantea, E.-D., Oros, A., Roșioru, D. M., & Roșoiu, N. (2020). Condition index of mussel *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819) as a physiological indicator of heavy metals contamination. *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Biological Sciences*, 9(1), 20–36 <https://doi.org/10.56082/annalsarscibio.2020.1.20>