

**IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI**

**Școala doctorală de Inginerie mecanică și industrială**



# **TEZĂ DE DOCTORAT**

## **REZUMAT**

**Evaluarea impactului micropoluantilor  
industriali asupra ecosistemelor acvatice  
din zona Dunării de Jos**

**Doctorand,**

**Mădălina CĂLMUC**

**Conducător științific,**

**Prof. univ. dr. habil. Cătălina ITICESCU**

**Seria I4 Inginerie industrială Nr. 97**

**GALAȚI**

**2024**

**IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI**

**Școala doctorală de Inginerie mecanică și industrială**



# **TEZĂ DE DOCTORAT**

## **REZUMAT**

### **Evaluarea impactului micropoluantilor industriali asupra ecosistemelor acvatic din zona Dunării de Jos**

**Doctorand,**

**Mădălina CĂLMUC**

**Președinte**

**Prof. univ. dr. ing. Eugen-Victor-Cristian RUSU**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

**Conducător științific**

**Prof. univ. dr. habil. Cătălina ITICESCU**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

**Prof. univ. dr. ing. Puiu-Lucian GEORGESCU**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

**Referenți științifici**

**Prof. univ. dr. ing. Daniel CONDURACHE**

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

**Prof. univ. dr. ing. Cătălin Gabriel DUMITRAȘ**

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

**I4 Inginerie industrială Nr. 97**

**GALAȚI**

**2024**

**Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:**

**Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINERESTI**

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

**Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE**

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**
- Seria E 3: **Marketing**
- Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**
- Seria SJ: **Drept**

**Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE**

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

**Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII**

- Seria C: **Chimie**

**Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOMEDICALE**

- Seria M: **Medicină**
- Seria F: **Farmacie**

## ***Mulțumiri***

Cu ocazia finalizării acestei etape importante din viața mea, doresc să aduc aprecieri și mulțumiri tuturor celor care m-au sprijinit și au contribuit la realizarea cercetărilor prezentate în teza de doctorat.

Cu deosebită recunoștință, doresc să îi mulțumesc doamnei **Prof. univ. dr. habil. Cătălina Iticescu**, care în calitate de conducător științific, m-a îndrumat și sprijinit în formarea mea ca tânăr cercetător. Cu răbdare și blândețe, în cele mai dificile momente, m-a motivat și încurajat să depășesc toate obstacolele pentru a finaliza stagiul doctoral.

Adresez deosebite mulțumiri comisiei de îndrumare, domnului **Prof. dr. ing. Puiu - Lucian Georgescu**, fiind privilegiată și onorată să beneficiaz de suportul și vastele cunoștințe pe care, rar, le poți întâlni la un sigur om. Mulțumesc domnului **Prof. univ. dr. habil. Constantin Apetrei** pentru suportul științific acordat în realizarea activităților experimentale și la întocmirea tezei de doctorat. Nu în ultimul rând, profundă recunoștință adresez domnului **Prof. univ. dr. habil. Gabriel Murariu** pentru îndrumarea oferită în obținerea rezultatelor științifice.

Cu această ocazie, doresc să aduc deosebite mulțumiri colegilor, **Lect. univ. dr. ing. Maxim Arseni, Lect. univ. dr. Adrian Roșu, Ing. dr. Daniel Constantin, S.L. dr. ing. Ira - Adeline Simionov, S.L. dr. ing. Ștefan - Mihai Petrea** și nu în ultimul rând, **Asist. cercet. dr. ing. Nina - Nicoleta Lazăr** pentru suportul științific și moral acordat necondiționat în realizarea studiilor de cercetare.

Sincere mulțumiri adresez domnilor **Prof. univ. dr. habil. Dragoș Cristea** și **Conf. univ. dr. ing. Dan Munteanu** pentru sprijinul oferit în utilizarea modelelor bazate pe tehnici de Inteligență Artificială.

De asemenea, aș vrea să mulțumesc Asociației Parteneriatul Global al Apelor, România, care a finanțat realizarea unuia dintre studiile prezentate în teză, prin contractul de cercetare nr. 787/29.03.2022, cu titlul „*Analiza calitativă și cantitativă a micro-plasticului din probe solide (rezultate din colectarea particulelor solide în suspensie) prelevate din ape naturale curgătoare (Dunăre)*”. Totodată, mulțumesc tuturor colaboratorilor care au contribuit la realizarea acestui studiu.

Cu respect, doresc să mulțumesc referenților oficiali pentru acceptul de a recenza prezenta teză de doctorat: dl. **Prof. univ. dr. ing. Puiu – Lucian Georgescu** – „Universitatea Dunărea de Jos din Galați”, dl. **Academician Prof. univ. dr. ing. Daniel Condurache** – Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași și dl. **Prof. univ. dr. ing. Cătălin Gabriel Dumitraș** – Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”. Cu deosebită stimă, îi mulțumesc domnului **Academician Prof. dr. Eugen-Victor-Cristian Rusu**, pentru onoarea de a prezida această comisie.

Nu în ultimul rând, cu recunoștință și dragoste, dedic această teză de doctorat mamei și surorii care mi-au oferit susținerea necondiționată și, în special, tatălui, îngerul meu păzitor, care a vegheat fiecare pas parcurs în această călătorie, oferindu-mi puterea nemărginită de merge până la capăt de fiecare dată.

Cu deosebit respect,  
**Drd. Mădălina Călmuc**

	<i>Rezumat</i>	<i>Teză</i>
<b>CUPRINS</b>		
Introducere .....	VII	IX
Introduction.....	-	XII
Listă notații și abrevieri .....	-	15
<b>CAPITOLUL 1. Microplasticele în ecosistemele acvatice. Aspecte generale. Stadiul actual al cercetării.....</b>	<b>10</b>	<b>21</b>
1.1 Prezența microplasticelelor în ecosistemele dulcicole.....	-	23
1.2 Sursele, comportamentul și transportul microplasticelelor .....	-	25
1.3 Potențialul toxic al microplasticelelor asupra biotei .....	-	25
1.4 Tehnici de analiză calitativă și cantitativă a microplasticelelor .....	-	29
1.4.1 Prelevarea microplasticelelor .....	-	29
1.4.2 Separarea microplasticelelor.....	-	32
1.4.3 Identificarea, caracterizarea și cuantificarea microplasticelelor .....	-	33
<b>CAPITOLUL 2. Materiale și metode .....</b>	<b>12</b>	<b>35</b>
2.1 Determinarea parametrilor fizico-chimici ai apei .....	12	37
2.2 Calcularea indicilor de evaluare a calității apei .....	-	39
2.2.1 Indicele de calitate a apei (WQI) .....	-	39
2.2.2 Indicele de poluare a apei (WPI) .....	-	40
2.2.3 Indicele Canadian de calitate a apei (CCME-WQI) .....	-	40
2.3 Prelevare probelor .....	12	41
2.3.1 Prelevarea microplasticelelor din apă utilizând echipamentul de tip pompă... 12	12	42
2.3.2 Prelevarea microplasticelelor din apă utilizând echipamentul de tip plasă .... 12	12	44
2.3.3 Prelevarea sedimentului .....	12	45
2.4 Izolarea microplasticelelor .....	13	45
2.4.1 Izolarea microplasticelelor din apă .....	13	45
2.4.2 Izolarea microplasticelelor din sediment .....	14	48
2.4.3 Izolarea microplasticelelor din ihtiofauna .....	14	49
2.5 Identificarea și cuantificarea microplasticelelor.....	14	51
2.5.1 Spectroscopia ATR-FTIR .....	14	51
2.5.2 Microscopia FTIR.....	14	51
2.5.3 Tehnica microscopiei electronice cu scanare (SEM) cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie .....	15	53
2.6 Calcularea concentrațiilor de microplastice .....	-	53
2.7 Calcularea indicilor de evaluare a riscului ecologic al microplasticelelor .....	-	54
2.7.1 Indicele de Încărcare cu Poluare (PLI).....	-	54
2.7.2 Indicele de Hazard (HI) .....	-	55
2.7.3 Indicele de Potențial Risc Ecologic (PERI) .....	-	55
2.8 Cadru analitic pentru caracterizarea și clasificarea microplasticelelor, bazat pe algoritmi de deep-learning.....	-	56
<b>CAPITOLUL 3. Rezultate și discuții .....</b>	<b>16</b>	<b>60</b>

<b>3.1</b>	<b>Evaluarea calității apei Dunării utilizând indici de calitate .....</b>	<b>16</b>	<b>60</b>
3.1.1	<i>Rezultatele indicilor WQI, WPI și CCME-WQI.....</i>	16	60
3.1.2	<i>Abordarea comparativă a rezultatelor indicilor WQI, WPI, CCME-WQI.....</i>	18	60
3.1.3	<i>Concluzii parțiale .....</i>	19	65
<b>3.2</b>	<b>Studiu privind distribuția micro- și macro-plasticelor pe sectorul românesc al Dunării</b>	<b>19</b>	<b>66</b>
3.2.1	<i>Concentrația microplasticelor colectate din Fluviul Dunărea la Moldova Veche și Isaccea .....</i>	20	66
3.2.2	<i>Concentrația macroplasticelor colectate din Fluviul Dunărea la Moldova Veche și Isaccea .....</i>	22	69
3.2.3	<i>Analiza morfologică și compozițională a probelor de micro- și macroplastice</i>	23	72
3.2.4	<i>Concluzii parțiale .....</i>	25	79
<b>3.3</b>	<b>Evaluarea prezenței microplasticelor pe sectorul predeltaic și deltaic al Dunării</b>	<b>26</b>	<b>79</b>
3.3.1	<i>Caracterizarea hidromorfologică a stațiilor de prelevare.....</i>	-	80
3.3.2	<i>Distribuția spațială a microplasticelor în apă .....</i>	26	82
3.3.3	<i>Distribuția spațială a microplasticelor în sedimentul de suprafață.....</i>	29	88
3.3.4	<i>Concluzii parțiale .....</i>	31	91
<b>3.4</b>	<b>Utilizarea Inteligenței Artificiale pentru clasificarea morfologică și cuantificarea microplasticelor .....</b>	<b>31</b>	<b>91</b>
3.4.1	<i>Utilizarea modelului YOLOv8 pentru 5 clase morfologice .....</i>	32	92
3.4.2	<i>Aplicarea YOLOv5, YOLOv8 și Mask R-CNN pentru clasificarea și cuantificare microplasticelor .....</i>	32	93
3.4.3	<i>Concluzii parțiale .....</i>	34	97
<b>3.5</b>	<b>Evaluarea impactului microplasticelor asupra ecosistemelor acvatice.....</b>	<b>34</b>	<b>98</b>
3.5.1	<i>Studiu privind prezența microplasticelor în peștele Alosa immaculata (scrumbia).....</i>	35	98
3.5.2	<i>Analiza poluanților cu potențial toxic de pe suprafața microplasticelor .....</i>	37	103
3.5.3	<i>Evaluarea riscului ecologic al microplasticelor .....</i>	40	109
3.5.4	<i>Concluzii parțiale .....</i>	41	112
<b>Capitolul 4. Concluzii finale, direcții viitoare de cercetare și contribuții personale.....</b>		<b>43</b>	<b>113</b>
<b>Capitolul 5. Bibliografie .....</b>		<b>51</b>	<b>121</b>

**Cuvinte cheie:** micropoluantii industriali; microplastice; ecosisteme acvatice; Dunăre; impact negativ; calitatea apei.

## INTRODUCERE

Dezvoltarea societății umane a fost asociată cu diferitele etape ale expansiunii industriei. Impactul acestei etape asupra mediului este considerat esențial pentru calitatea ecosistemelor acvatice și a vieții umane, în general.

Prezenta teză de doctorat, se focusează pe câteva categorii importante de micropoluanti, cum ar fi: pe de o parte metalele grele și nutrienții, pe de altă parte o categorie considerată a fi în rândul poluanților de relativ puțin timp, respectiv microplasticele.

Activitățile industriale, precum prelucrarea și topirea metalelor, exploatarea resurselor minerale, producția chimică, etc., reprezintă principalele surse de poluare cu metale grele (Yang et al., 2018). Nivelul ridicat al nutrienților din ecosistemele acvatice se datorează, majoritar, deversării apelor uzate menajere și activităților agricole, prin utilizarea excesivă a îngrășămintelor (Grizzetti et al., 2021).

Fabricarea primelor materiale plastice de natură sintetică a reprezentat pentru omenire o descoperire revoluționară. Înlocuirea utilizării materiilor prime, precum lemnul, piatra sau metalul, cu un nou material, versatil, cu aplicații în diferite domenii industriale, a fost considerată o alternativă ce putea evita epuizarea rezervelor de resurse naturale. În timpul celui de-al Doilea Război Mondial, în Statele Unite, industria materialelor plastice a înregistrat o expansiune semnificativă, producția de plastic crescând cu 300%. Pe timpul războiului, nailonul a fost utilizat pentru confecționarea parașutelor, frânghiilor, armurilor și căptușelilor pentru căști, iar plexiglasul pentru ferestrele aeronavelor ("History and Future of Plastics", 2024).

Paradoxal, deși în urmă cu peste 100 de ani, plasticul era considerat o invenție sustenabilă, care ar fi diminuat presiunile asupra resurselor naturale, în prezent deșeurile plastice reprezintă o sursă importantă de poluare a mediului înconjurător. Lipsa implementării unui sistem eficient de management al deșeurilor plastice a determinat ca dintr-un total de 353 mil. tone/an deșeuri plastice produse la nivel mondial, 6 mil. tone/an să ajungă în râuri și zone costiere, iar 1,7 mil. tone/an în ocean (Ritchie et al., 2023). Pandemia COVID-19 a condus la creșterea necesarului de materiale plastice, atât ca articole medicale, precum echipamentele de protecție (ochelari, măști, mănuși, viziere, etc.), cât și pentru ambalaje de unică folosință. Această creștere a consumului de plastice, a generat implicit și cantități mai mari de deșeuri (Nugnes et al., 2022).

Odată ajunse în mediu, deșeurile plastice sunt expuse diferiților factori fizici, chimici, biologici și mecanici, care favorizează fragmentarea acestora. Particulele rezultate cu dimensiuni mai mici de 5 mm (microplasticele) sunt considerate a fi poluanți (Acarer Arat, 2024). Mai mult decât atât, prezența microplasticelor (MPs) în mediu este influențată și de alte surse de poluare industrială, precum sablarea cu aer, industria textilă, construcțiile de clădiri și autovehicule, prezența microparticulelor în produsele de îngrijire personală, etc. (Kefer et al., 2021).

Având în vedere faptul că nu există reglementări legislative cu privire la prezența MPs în mediu, acestea sunt clasificate ca fiind poluanți emergenți (Tang et al., 2019). Mai mult decât atât, până în prezent nu au fost elaborate metodologii standardizate de analiză a microplasticelor. Unul dintre obiectivele Comisiei Europene este ca până în anul 2030 să se reducă cu 30% emisiile de microplastice ("Microplastics - European Commission," 2024).

În ceea ce privește potențialul toxic al MPs asupra ecosistemelor acvatice, acesta este generat de potențialul de acumulare și de transfer până la nivelul superior al lanțului trofic. De asemenea, datorită caracterului de vector de transport al altor contaminați, se creează efectele sinergice ce potențează toxicitatea microplasticelor (Rakib et al., 2023).

Pe baza informațiilor prezentate anterior a fost identificată necesitatea studierii acestei clase de poluanți industriali insuficient abordată în zona Dunării de Jos. Astfel, teza de doctorat cu titlul „**Evaluarea impactului micropoluantilor industriali asupra ecosistemelor acvatice din zona Dunării de Jos**” își propune să cerceteze prezența și influența microplasticelor pe sectorul românesc al Dunării.

**Obiectivele principale ale prezentei tezei de doctorat sunt următoarele:**

- Evaluarea impactului activităților industriale desfășurate în zonele riverane sectorului Dunării de Jos, asupra calității apei din punct de vedere fizico-chimic;
- Estimarea concentrațiilor de microplastice prezente în apa Dunării, la intrarea fluviului pe teritoriul României (Moldova Veche) și înainte de formarea celor trei brațe (Isaccea);
- Evaluarea prezenței microplasticelor în apa și sedimentul din ecosisteme acvatice de tip râu, fluviu, zona predeltaică și deltaică;
- Identificarea zonelor cu potențial de acumulare a microplasticelor în apă și sediment.
- Caracterizarea morfologică și compozițională a microplasticelor colectate în vederea identificării principalelor surse de poluare cu MPs;
- Estimarea impactului MPs asupra ecosistemelor acvatice studiate prin calcularea unor indici de evaluare a riscului ecologic (PLI, HI și PERI);
- Utilizarea Inteligenței Artificiale pentru cuantificarea, clasificarea și caracterizarea morfologică automatizată a MPs;
- Studiarea comportamentului MPs ca vector de transport al altor poluanți de natură industrială;
- Identificarea și caracterizarea MPs în peștele *Alosa immaculata* (scrumbia de Dunăre).
- Popularea bazelor de date naționale și internaționale referitoare la prezența microplasticelor din fluviul Dunărea.

Caracterul de noutate al tezei de doctorat este reliefat de abordarea integrată a unor studii în premieră, ce au evaluat prezența și impactul micropasticelor pe sectorul Dunării Inferioare, printre care se enumeră:

- Studiul distribuției spațiale a microplasticelor (MPs) din apă și sediment în sectorul predeltaic și deltaic al Dunării pe o lungime de aproximativ 370 km;
- Investigarea prezenței MPs pe cea mai mare lungime a Dunării de Jos studiată până prezent în literatura de specialitate;
- Dezvoltarea unui echipament inovativ de prelevare a MPs din ecosistemele acvatice dulcicole (Brevet de invenție OSIM Nr. 134991);
- Evaluarea distribuției verticale a MPs în coloana de apă a Dunării Inferioare;
- Cuantificarea cantității de MPs din apă la intrarea Dunării pe teritoriul României și înainte de împărțirea în cele trei brațe principale;
- Evaluarea variației sezoniere a MPs din apa Dunării de Jos;
- Identificarea MPs în specii de pești migratoare din Dunăre (*Alosa immaculata*);



- Utilizarea tehnicilor de Inteligență Artificială pentru dezvoltarea unor modele imagistice de caracterizare și cuantificare a particulelor de MPs;
- Evaluarea riscului ecologic al microplasticelor în sectorul predeltaic și deltaic al Dunării.

Prezenta teză de doctorat este structurată în 4 capitole, introducerea și bibliografia.

**Introducerea** cuprinde informații referitoare la motivația alegerii temei de cercetare, obiectivele principale și elementele de originalitate ale tezei de doctorat.

În **Primul capitol** au fost prezentate informații referitoare la stadiul actual al cercetării, aspecte generale privind microplasticele (surse, comportament, transport, metode de analiză etc). De asemenea, a fost discutat impactul negativ asupra ecosistemelor acvatice.

**Capitolul 2** cuprinde informații referitoare la descrierea zonelor de studiu, prezentarea metodelor analitice și a echipamentelor utilizate pentru realizarea studiilor experimentale ale cercetării. În plus, este prezentată metodologia bazată pe algoritmi de deep-learning pentru automatizarea procesului de cuantificare, clasificare și caracterizare a MPs.

**Capitolul 3** este cel mai amplu, fiind structurat pe 5 subcapitole ce cuprind rezultatele și discuțiile tuturor studiilor abordate în prezenta teză de doctorat. În acest capitol sunt prezentate rezultatele unui studiu preliminar în care a fost evaluată calitatea apei Dunării din punct de vedere fizico-chimic, utilizând indici de calitate, urmărindu-se impactul activităților industriale. De asemenea, este discutată distribuția MPs în două zone de interes ale Dunării, alese pentru a estima cantitatea de MPs în apă, la intrarea Dunării în România și înainte de formarea celor trei brațe. Tot în acest capitol, este studiată prezența microplasticelor și pe în sectorul predeltaic și deltaic al Dunării, atât în apă, cât și în sediment. Microplasticele au fost caracterizate compozițional și morfologic pentru a identifica principalele surse de poluare. În subcapitolul 3.4 sunt prezentate rezultatele obținute prin instruirea și aplicarea a trei modele de Inteligență Artificială, cu ajutorul cărora poate fi realizată cuantificarea, clasificarea morfologică și caracterizarea dimensională automatizată a microplasticelor. În subcapitolul 3.5 sunt prezentate cercetările referitoare la evaluarea impactului MPs asupra ecosistemelor acvatice, fiind calculați *Indicele de Încărcare cu Poluare (PLI)*, *Indicele de Hazard (HI)* și *Indicele de Potențial Risc Ecologic (PERI)*. Tot în acest scop, a fost studiată prezența MPs în peștele *Alosa Immaculata* (scrumbia de Dunăre). Mai mult decât atât, a fost analizată prezența altor poluanți industriali de pe suprafața MPs, confirmând caracterul acestora de vector de transport al altor contaminanți.

În **Capitolul 4** sunt prezentate concluziile finale și contribuțiile personale obținute în urma cercetărilor realizate în prezenta teză de doctorat. De asemenea, sunt enumerate direcțiile viitoare de cercetare, care vor fi abordate în vederea elucidării anumitor subiecte și extinderii ariei de studiu.

## **CAPITOLUL 1. Microplasticele în ecosistemele acvatice. Aspecte generale. Stadiul actual al cercetării**

Plasticele sunt considerate cele mai utilizate și mai versatile materiale, producția globală crescând semnificativ pentru a satisface cererile pe piață (Andrady and Neal, 2009). În 1950 producția anuală globală de materiale plastice s-a ridicat la cantitatea de 1,5 milioane de tone. Cu toate acestea, în ciuda scăderii producției în timpul crizei petroliere din 1973, precum și crizei economice din 2007, până în 2009 producția globală de materiale plastice a crescut substanțial la 250 de milioane de tone (Mt). Din punct de vedere istoric, producția globală de materiale plastice a crescut cu aproximativ 9% în fiecare an. Mai mult decât atât, până în 2014, rata producției globale a ajuns la 311 Mt pe an, reprezentând creșterea globală anuală a producției de aproximativ 25% în doar 5 ani (Crawford and Quinn, 2017). Potrivit raportului *Plastics - the Facts 2023*, producția anuală globală de materiale plastice a crescut în ultimii ani de la 335 Mt în anul 2016 la 400,3 Mt în anul 2022 (Plastics Europe, 2023). Conform predicțiilor realizate, se anticipează că, până în 2050, se vor mai produce la nivel global aproximativ 33 miliarde tone de plastic (Cho et al., 2024).

Fragmentele materialelor plastice întâlnite în mediu pot fi clasificate în funcție de dimensiuni, astfel: macroplastice (>100 mm), mezoplastice (20 mm – 5 mm), microplastice (<5 mm) și nanoplastice (< 0,1 μm). Prin urmare, microplasticele (MPs) sunt considerate a fi fragmente de plastic cu dimensiuni mai mici de 5 mm (Mai et al., 2018; Qiu et al., 2016; Rezanian et al., 2018).

Microplasticele (MPs) prezente în mediu reprezintă un grup eterogen de particule diferite prin mărime, densitate, formă și compoziție chimică provenite din diferite surse. În funcție de natura surselor de poluare, microplasticele se clasifică în **MPs primare și secundare**.

**MPs primare** sunt particule de plastic fabricate cu dimensiuni microscopice pentru a fi utilizate în articole de uz casnic, în industria farmaceutică ca vector pentru medicamente, în produse de igienă personală cum ar fi produsele de curățare a feței, pasta de dinți, creme exfoliante, etc. După utilizarea produselor, MPs prezente în compoziția lor sunt frecvent eliminate și pot ajunge în mediu prin deversarea apelor uzate industriale și menajere, după procesul de epurare, în emisar. O altă sursă importantă de MPs primare sunt materiile prime utilizate la fabricarea produselor din plastic. Pierderile accidentale, manipularea necorespunzătoare, scurgerile din instalațiile de procesare și reziduurile de la fabricarea materialelor plastice se pot acumula în mediu (Rocha-Santos and Duarte, 2017). De asemenea, utilizarea tehnologiei de sablare cu aer reprezintă o sursă de MPs primare. Procesul de sablare a mașinilor, motoarelor și bărcilor pentru îndepărtarea ruginii și vopselei implică folosirea de scrubber cu microplastice de acril, melamină sau poliester (Cole et al., 2011).

**MPs secundare** sunt rezultate în urma degradării particulelor mai mari de plastic prezente deja în mediu, sub influența radiațiilor UV, microorganismelor și factorilor mecanici. Expunerea de lungă durată la lumina solară (în special radiații UV) determină oxidarea matricei polimerice, conducând la ruperea legăturilor. De asemenea, resturile de plastic sunt susceptibile de fragmentare prin combinarea forțelor mecanice, precum acțiunea valurilor și turbulențelor. Longevitatea multor materiale plastice este încă incertă și multe pot rămâne în mediu perioadă lungă de timp, începând cu luni până la secole (Li, 2018).

## CAPITOLUL 2. Materiale și metode

În acest capitol sunt descrise metodele și tehnicile de lucru aplicate ce au condus la obținerea datelor pe baza cărora s-au fundamentat studiile integrate în prezenta teză de doctorat. Stațiile de prelevare a probelor, selectate pentru realizarea distribuției spațiale a MPs în apa Dunării, acoperă cea mai mare lungime (370 km) studiată până în prezent în România în ceea ce privește evaluarea microplasticelor. Zona aleasă cuprinde sectorul românesc al Dunării.

Au fost studiate două sectoare importante:

- A. În vederea studierii calității ecosistemului acvatic a fost ales sectorul Dunării de Jos, începând cu orașul Galați (S1 – confluența Dunăre – Siret) și finalizând cu cele trei brațe de vărsare a Dunării în Marea Neagră. De asemenea, arealul studiat cuprinde zona predeltaică și deltaică a uneia dintre cele mai importante rezervații naturale ale lumii, respectiv Rezervația Biosferei Delta Dunării. Cea mai mare suprafață investigată acoperă două din siturile Natura 2000 din România, respectiv Sit de importanță comunitară (ROSCI0065) și Sit de protecție specială avifaunistică (ROSPA0031) ([www.natura2000.eea.europa.eu](http://www.natura2000.eea.europa.eu)). În Figura 2.1 este ilustrată harta de amplasare a celor 11 stații de prelevare a MPs. Campaniile de prelevare s-au desfășurat în perioada mai 2021 - iunie 2022.



Figura 2.1 Prezentarea zonei de studiu și localizarea stațiilor de prelevare

- B. În vederea estimării cantității de MPs în apa Dunării la intrarea în România, a fost selectată prima stație de prelevare în dreptul localității Moldova Veche (Jud. Caraș-Severin). Cea de a doua stație de prelevare a fost stabilită în dreptul localității Isaccea (Jud. Tulcea), aceasta fiind situată după ultimul afluent al Dunării (râul Prut) înainte de formarea celor trei brațe (Figura 2.2). În dreptul fiecărei localități, probele au fost prelevate din trei puncte distribuite în secțiunea transversală, astfel: proximitate mal stâng, proximitate șenal navigabil și proximitate mal drept. Pentru a evalua variația sezonieră a MPs, probele au fost prelevate în fiecare anotimp în perioada primăvară – iarnă 2022. În Tabelul 2.1 sunt descrise locațiile și perioadele în care au fost realizate prelevările.

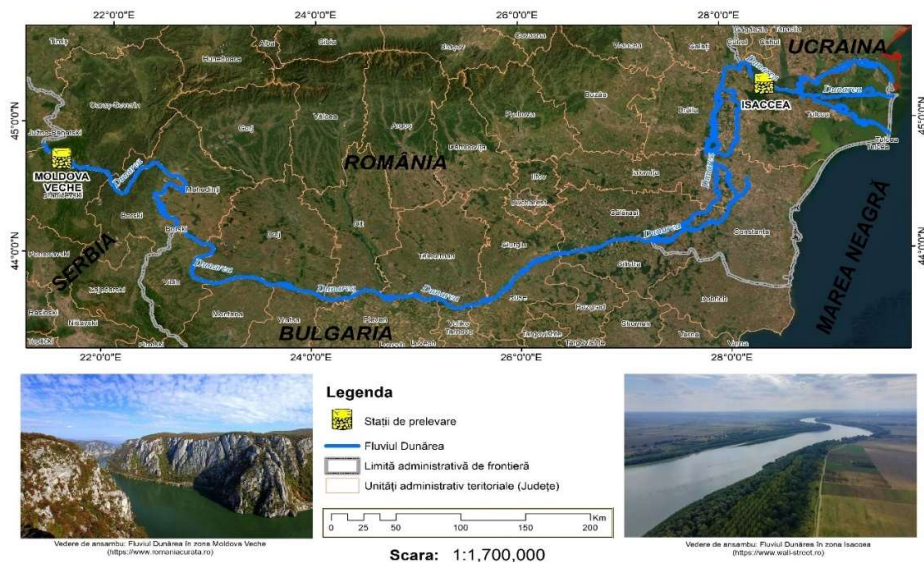


Figura 2.2 Localizarea stațiilor de prelevare

Tabelul 2.1. Descrierea stațiilor și perioadelor de prelevare

Cod punct prelevare	Descriere punct prelevare	Perioada prelevare
P/V/T/I M1.1	Mal românesc - Moldova Veche, suprafață	P – primavara (mai 2022) V – vara (iulie 2022) T – toamna (octombrie 2022) I – iarna (decembrie 2022)
P/V/T/I M1.3	Mal românesc - Moldova Veche, adâncime	
P/V/T/I M2.1	Șenal navigabil - Moldova Veche, suprafață	
P/V/T/I M2.3	Șenal navigabil - Moldova Veche, adâncime	
P/V/T/I M3.1	Mal sârbesc - Moldova Veche, suprafață	
P/V/T/I M3.3	Mal sârbesc - Moldova Veche, adâncime	P – primavara (mai 2022) V – vara (iulie 2022) T – toamna (septembrie 2022) I – iarna (noiembrie 2022)
P/V/T/I Is1.1	Mal românesc - Isaccea, suprafață	
P/V/T/I Is1.3	Mal românesc - Isaccea, adâncime	
P/V/T/I Is2.1	Șenal navigabil – Isaccea, suprafață	
P/V/T/I Is2.3	Șenal navigabil – Isaccea, adâncime	
P/V/T/I Is3.1	Mal ucrainean - Moldova Veche, suprafață	
P/V/T/I Is3.3	Mal ucrainean - Moldova Veche, adâncime	

## 2.1 Determinarea parametrilor fizico-chimici ai apei

În cadrul acestui subcapitol sunt descrise metodele de prelevare și determinare a unor parametri fizico-chimici utilizați pentru evaluarea calității ecosistemelor acvatice.

Probele de apă au fost prelevate din stratul superior al coloanei de apă (primii 10 cm) cu ajutorul unui prelevator de apă cu tijă telescopică. Probele au fost transferate în recipiente din polietilenă (PE) cu volumul de 500 mL, decontaminate anterior în laborator cu apă ultrapură, iar ulterior, în teren, cu proba. În etapa următoare, probele au fost transferate, conservate la 4 °C și analizate în maximum 24 de ore de la prelevare, în cadrul Centrului European de Excelență pentru Mediu (ECEE) al Universității „Dunărea de Jos” din Galați.

Au fost analizați 14 parametri, 2 in-situ (pH, OD – oxigen dizolvat) și 12 ex-situ (CBO<sub>5</sub> - consumul biochimic de oxigen, CCO-Cr – consumul chimic de oxigen, TN – azot total, TP – fosfor total, Cr-total – crom total, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - azotul din amoniu, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - azotul din nitriți, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - azotul din nitrați, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - sulfati, Cl<sup>-</sup> - cloruri, Fe-total – fier total, Zn<sup>2+</sup> - zinc) utilizând metode electrochimice și spectrofotometrice.

## 2.2 Prelevare probelor

### 2.2.1 Prelevarea microplasticelor din apă utilizând echipamentul de tip pompă

Pentru determinarea cantitativă a MPs din stratul de suprafață (10 cm) al apei, dar și de la adâncimea de 7 m, a fost folosit un echipament de prelevare tip pompă confecționat în cadrul Centrului European de Excelență pentru Mediu al Universității “Dunărea de Jos” din Galați.

Sistemul de prelevare utilizat pentru acest studiu, prezintă următoarea configurație:

- Motopompa de apă pe benzină cu debitul de 5 litri /secunda;
- Furtun de absorbție cu lungimea de 10 m care permite prelevarea MPs și de la adâncimea de 7 m;
- Furtun refulare cu lungimea de 5 m;
- Plasa cu diametru de 30 cm și dimensiunea ochilor de 125μm.

### 2.2.2 Prelevarea microplasticelor din apă utilizând echipamentul de tip plasă

Probele au fost prelevate cu ajutorul unui echipament construit în cadrul Facultății de Inginerie a Universității “Dunărea de Jos” din Galați. Sistemul este compus din 3 plase, 2 amplasate în partea superioară și una în partea inferioară. Fiecare plasă prezintă în partea terminală, câte un recipient cu diametrul de 10 cm pentru colectarea probelor. Pentru cuantificarea volumului de apă, s-au folosit moriști hidrometrice montate pe fiecare plasă. Pentru acest studiu, ochiurile plaselor au fost de 250 μm, evitând colmatarea imediată a ochiurilor plaselor, având în vedere faptul că scopul a fost de a filtra un volum cât mai mare de apă.

### 2.2.3 Prelevarea sedimentului

Prelevarea sedimentului din stratul superior (primii 10 cm) s-a realizat utilizând o dragă de tip Van Veen. Proba colectată (aproximativ 750 g) a fost stocată într-un recipient cu volumul de 1 L și depozitată la temperatura de 4 °C.

## 2.3 Izolarea microplasticelor

### 2.3.1 Izolarea microplasticelor din apă

În prezentul studiu, pentru digestia probelor, a fost aplicată și adaptată metoda descrisă de Pojar et al., 2021a, folosind un amestec în proporție 1:1 de soluție de KOH 10 M și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%. Probele au fost lăsate la agitat timp de 5 zile, iar mai apoi au fost neutralizate folosind acid formic. În timpul agitării, recipientele cu probă au fost acoperite cu sticle de ceas pentru a preveni contaminarea cu microplastice din aer. După îndepărtarea materiilor organice, urmează etapa de separare a MPs de restul suspensiilor.

Pentru separarea MPs de suspensii mai dense, cea mai utilizată metodă este cea bazată pe modificarea densității probei, astfel utilizând o soluție saturată de sare este favorizată plutirea MPs cu densitate mai mică pe supernatantul soluției și separarea de particulele mai dense. Soluția salină utilizată în prezentul studiu este ZnCl<sub>2</sub>, soluție 60%, acesta fiind considerată cea mai eficientă metodă. Ultima etapă în separarea plasticelor colectate a constat în transferarea probelor în pâlnii de separare cu volumul de 500 mL,

supernatantul colectat fiind filtrat cu ajutorul unei pompe de vid, pe o hârtie de filtru din fibră de sticlă cu dimensiunea porilor de 2  $\mu\text{m}$ , diametrul 47 mm.

### 2.3.2 Izolarea microplasticelor din sediment

Metoda de separare a microplasticelor din sediment a fost adaptată după studiul publicat de Pojar et al., 2021c. Probele de sediment prelevate au fost transportate în laborator și uscate în etuvă la temperatura de 60°C timp de 24h (aproximativ 500 g sediment). După uscare, proba a fost analizată vizual și au fost îndepărtate materialele grosiere precum vegetație, pietriș, macronevertebrate. Mai apoi, într-un vas cu volumul de 1 L au fost cântărite 250 g de sediment uscat, peste care a fost adăugată într-un raport 1:4, 800 mL soluție de  $\text{ZnCl}_2$  60%. Soluția a fost amestecată timp de 15 minute și lăsată la decantat timp de încă 15 minute, până când amestecul s-a limpezit pentru a putea fi colectat supernatantul. Peste supernatantul colectat au fost adăugate 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, proba fiind lăsată la digestie timp de 7 zile. După digestie, proba a fost transferată în pâlnia de filtrare (500 mL), supernatantul fiind filtrat pe o hârtie de filtru din fibră de sticlă, cu dimensiunea porilor de 2  $\mu\text{m}$  și diametrul de 47 mm.

### 2.3.3 Izolarea microplasticelor din ihtiofauna

În prezentul studiu, au fost supuși examinării câte 5 indivizi capturați din 4 stații de prelevare din specia de pește Scumbia de Dunăre (*Alosa immaculata*). Lungimea exemplarelor analizate variază în intervalul 28,2 - 32,6 cm, iar greutatea în domeniul 204,26 – 313,38 g. În urma disecției, din scrumbie au fost prelevate următoarele branhii și sistemul gastro-intestinal. Organele prelevate au fost transferate în vase Petri pentru a fi suspuse digestiei. Metoda aplicată în acest studiu este digestia alcalină cu KOH 10% (3x volumul țesutului), 12 h la temperatura ambiantă și încă 12 h la 60°C. După digestie, proba a fost neutralizată cu acid citric 1M (volum egal cu KOH), fiecare probă fiind mai apoi filtrată pe hârtie de filtru cantitativă (Rochman et al., 2015).

## 2.4 Identificarea și cuantificarea microplasticelor

### 2.4.1 Spectroscopia ATR-FTIR

În prezenta teză de doctorat a fost utilizată spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu reflectanță totală atenuată (ATR-FTIR) în identificarea tipului de polimeri aflați în compoziția fragmentelor de plastic prelevate. Fragmente de plastic ușor vizibile cu ochiul liber au fost analizate individual utilizând Spectrometrul FTIR de laborator Spectrum 3, producător Perkin Elmer, configurat cu ATR, ce prezintă cristal din Diamant/ $\text{ZnSe}$ ). Spectrele FTIR obținute au fost comparate cu spectrele de referință din baza de date cu spectre pentru polimeri S.T. Japan.

### 2.4.2 Microscopia FTIR

Echipamentul Micro-FTIR utilizat în prezenta teză de doctorat, model Spotlight 400, producător Perkin Elmer, aflat în dotarea Infrastructurii de cercetare REXDAN, din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați, este capabil să analizeze în mod automat, atât o

singură particulă, dar și o probă cu multiple particule situate pe un filtru. Micro-FTIR-ul este echipat și cu cameră în domeniul vizibil pentru a permite operatorului să vadă probele cu care lucrează și pentru a le configura pozițiile pentru efectuarea analizei. Echipamentul oferă informații precum: dimensiunea MPs și tipul de polimer component și totodată, poate cartografia o zonă selectată de utilizator, iar în fiecare punct să se colecteze un spectru IR, generându-se astfel o hartă IR a eșantionului selectat.

#### *2.4.3 Tehnica microscopiei electronice cu scanare (SEM) cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie*

În vederea analizei morfologiei în profunzime (la nivel de microni) a particulelor de microplastice, a fost utilizată microscopia electronică cu scanare (SEM). Tehnologia SEM combinată cu EDX (spectroscopia de raze X cu dispersie de energie) a fost aplicată pentru a realiza analiza elementală a particulelor. Modelul echipamentelor utilizat este *Tescan Vega*, producător, *Tescan*, aflat în dotarea Centrului de Cercetare Interdisciplinară în Domeniul Eco-nano Tehnologiei și Materiale Inovative (CC-ITI) din cadrul Facultății de Inginerie, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

## CAPITOLUL 3. Rezultate și discuții

### 3.1 Evaluarea calității apei Dunării utilizând indici de calitate

Primele studii referitoare la calitatea apei Dunării s-au realizat pe sectorul riveran orașelor industriale Brăila, Galați și Tulcea. În studiul realizat de (Calmuc et al., 2020), al cărui autor principal sunt, a fost evaluată starea de calitate a apei utilizând următorii indici de calitate: Indicele de calitate a apei (Water Quality Index – WQI), Indicele de poluare a apei (Water Pollution Index – WPI), Indicele Canadian de calitate a apei (Canadian Council of Ministers of the Environment Water Quality Index - CCME-WQI). Probele de apă au fost prelevate pe parcursul celor patru anotimpuri în perioada toamna 2018 - vara 2019 din 15 stații situate pe un sector cu o lungime de 120 km. Prima stație se situează în amonte de orașul Brăila (P1), iar ultima în aval de Tulcea (P15). Stațiile de prelevare (Fig. 3.1) au fost stabilite astfel încât să fie reprezentative, fiind situate în zone expuse la diferite surse de poluare (P2, P3, P6, P9, P10, P13, P14, P15), dar și în zone în care influența antropică este minimă (P4, P5, P8). Principalele surse de poluare pe sectorul monitorizat sunt activitățile agricole, industriale și domestice (ex. stațiile de epurare a apelor uzate) (Gasparotti, 2014).



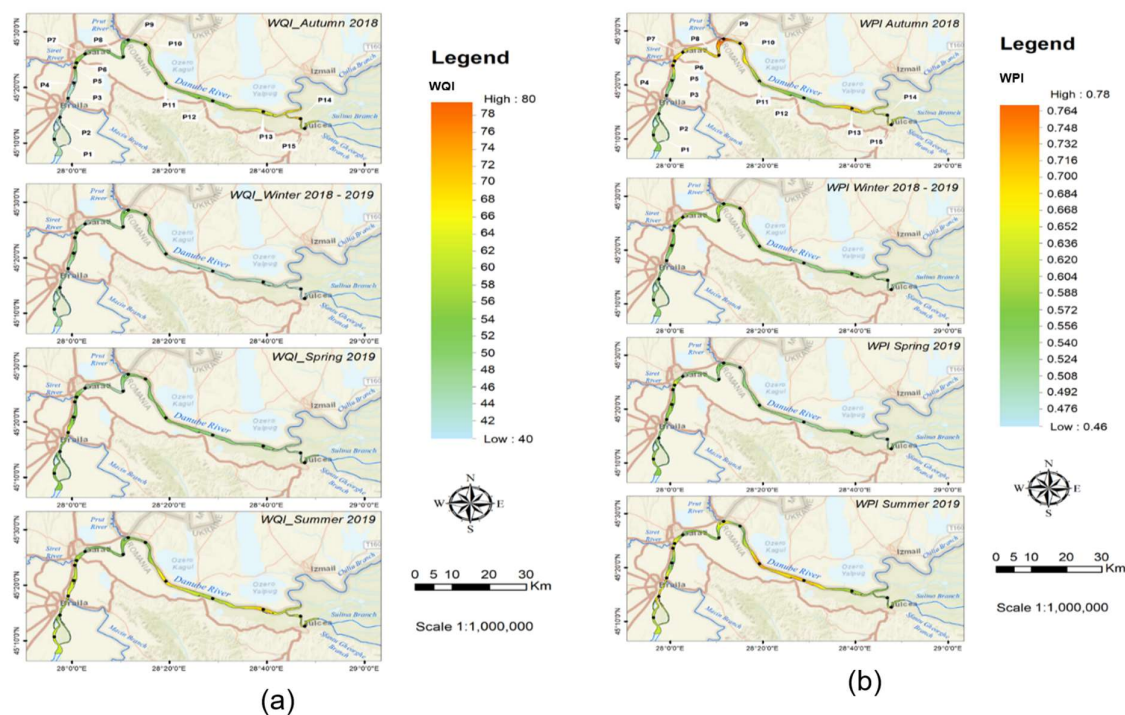
Figura 3.1. Harta de localizare a stațiilor de prelevare (Calmuc et al., 2020)

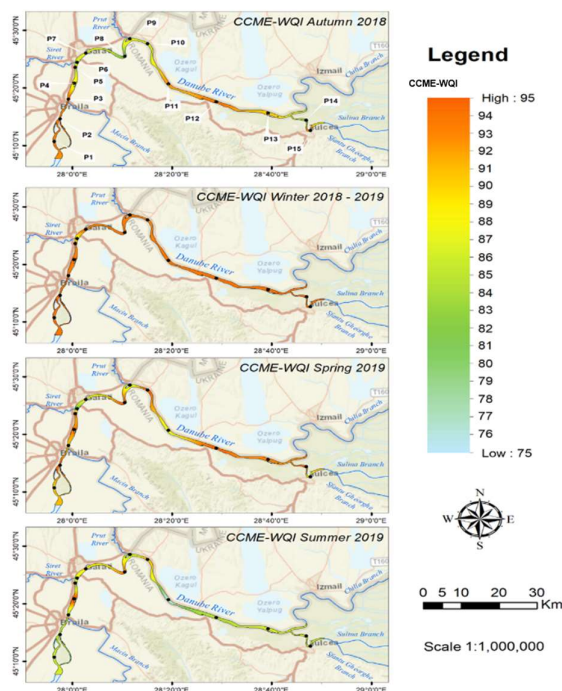
#### 3.1.1 Rezultatele indicilor WQI, WPI și CCME-WQI

Indicele WQI a fost aplicat pentru evaluarea calității apei Dunării de către o echipă de cercetători din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați, începând cu anul 2013 (Iticescu et al., 2013). În acest studiu, valorile indicelui WQI au variat în intervalul 40,7 - 72,5 (Figura 3.2 - a), aceste rezultate clasificând calitatea apei în clasele II și III. Valoarea maximă a indicelui WQI a fost înregistrată în stația P14 (Tulcea) în anotimpul de toamnă. Acest rezultat poate fi datorat activității industriale (șantierul naval) desfășurată în vecinătatea acestei locații. Valori peste 50, corespunzătoare clasei de calitate III, au fost înregistrate la stațiile P6 și P9 în toate cele 4 sezoane. Aceste stații de prelevare sunt situate la confluența Dunării cu principalii săi afluenți, Siret (P6) și Prut (P9), râuri cu un aport semnificativ de



poluanți, în special de nutrienți, care provin din îngrășămintele utilizate în activități agricole. În plus, râul Siret este emisarul în care sunt deversate ape epurate ce provin din apele uzate menajere și industriale ale orașului Galați. Rezultatele indicelui WPI, ilustrate în Fig. 3.2- b, evidențiază, de asemenea, contribuția celor doi afluenți asupra calității apei Dunării, înregistrându-se în stația P9, în sezonul de toamnă, o valoare de 0,78. Mai mult, în timpul primăverii, cea mai mare valoare a fost obținută în stația P6, când parametrii  $N-NH_4^+$  și  $N-NO_3^-$  au depășit valorile maxime reglementate de Ordinul 161/2006 pentru clasa a II a de calitate. Cu toate acestea, conform rezultatelor WPI, apa în aceste stații a fost încadrată în clasa de calitate II, în timp ce valorile indicelui WQI au clasificat calitatea apei în clasa a III-a. Valori ridicate au fost înregistrate și în locațiile P10, P11, P12 și P13 în sezoanele de vară și toamnă, atunci când parametrii  $CBO_5$ , OD, CCO-Cr,  $N-NO_3^-$  și  $N-NO_2^-$  au depășit concentrațiile maxime admise. Aceste stații de prelevare sunt situate în apropierea zonelor cu activitate agricolă intensă, reprezentând și principala sursă de poluare. Deși valorile WPI au variat atât spațial, cât și temporal (0,48 - 0,78), apa a fost clasificată exclusiv în clasa de calitate II („Apă curată”). Similar cu indicele WPI, rezultatele indicelui CCME-WQI a clasificat calitatea apei în clasa II („Stare bună”), cu o singură excepție și anume valoarea înregistrată în stația P11 vara (76,54), care corespunde clasei de calitate III („Starea medie”). Acest caz particular poate fi datorat celor 5 din cei 14 parametri analizați ( $CBO_5$ , OD, CCO-Cr,  $N-NO_3^-$  și  $N-NO_2^-$ ), care au depășit concentrațiile maxime admise (CMA). Deși depășirile înregistrate nu au fost semnificative, acest rezultat a fost influențat de factorul  $F1-Scop$ , care indică procentul de variabile care nu și-au îndeplinit obiectivele. Ca și în cazul indicelui WQI și WPI, distribuția spațială a valorilor CCME-WQI (Figura 3.2-c), întăresc afirmația că cei doi afluenți influențează în sens negativ calitatea apei Dunării) (Calmuc et al., 2020).





(c)

Figura 3.2 Variația spațială și temporală rezultatelor indicilor WQI (a), WPI (b) și CCME-WQI (c) (Calmuc et al., 2020)

### 3.1.2 Abordarea comparativă a rezultatelor indicilor WQI, WPI, CCME-WQI

.Ponderea procentuală a fiecărui parametru față de valoarea finală a indicelui WQI a fost stabilită pe baza valorii sub-indicelui  $W_i q_i$ , ecuația de calcul. Indicele WQI este în general influențat de parametri ai căror concentrație maximă admisă este mică (spre exemplu metalele grele sau  $N-NO_2^-$ ). Acest lucru reprezintă și principalul avantaj al utilizării indicelui WQI, respectiv pondere diferită a parametrilor în funcție de nivelul toxicitate și impactul asupra mediului acvatic. Prin urmare, acest indice este potrivit de aplicat în evaluarea calității apei, în special din punct de vedere al stabilirii nivelului poluanților cu potențial toxic. În cazul indicelui WPI, s-a observat că ponderea parametrilor variază de la un sezon la altul. Pe timpul verii și toamnei,  $CBO_5$  și OD contribuie în ponderea cea mai mare la valoarea finală al indicelui. Acest lucru se datorează faptului că cei doi parametri au depășit semnificativ valoarea maximă admisă în cele două sezoane. Mai mult decât atât, din analiza distribuției spațiale a ponderilor se poate observa că apar modificări la parametrii care au depășit CMA. Deși acest indice nu prezintă sensibilitate la o anumită clasă de poluanți, în comparație cu WQI, dezavantajul utilizării acestuia este că formula de calcul atribuie variabilelor aceeași pondere. Astfel, nu se face o diferențiere a poluanților în funcție de impactul ecologic asupra ecosistemului acvatic. Spre exemplu, efectele provocate asupra ecosistemelor de prezența azotului în apă în concentrații crescute sunt complet diferite în comparație cu cele cauzate de aceeași concentrație de Cr-total. Prin urmare, acest indice poate fi utilizat mai degrabă pentru stabilirea nivelului de poluare a cursului de apă studiat, rezultatele evidențiind dacă au fost înregistrate, sau nu, depășiri ale CMA ) (Calmuc et al., 2020).

În comparație cu WQI și WPI, algoritmul utilizat pentru calcularea CCME-WQI nu integrează niciun sub-indice. Acest algoritm se bazează pe încorporarea a 3 factori ( $F1$ ,  $F2$ ,  $F3$ ) care descriu scopul, frecvența și amplitudinea parametrilor, pentru toți cei care depășesc CMA. Spre deosebire de ceilalți doi indici calculați în prezentul studiu, CCME-WQI măsoară prin intermediul  $F2$  de câte ori un parametru a depășit CMA într-un sezon (frecvență). Valorile maxime  $F2$  (adică 14,29 și 17,86) se pot explica prin faptul că parametri precum  $CBO_5$ , OD și  $N-NO_3^-$  au înregistrat valori peste CMA într-o stație de cel puțin două ori în același sezon. Astfel, acest indice este potrivit pentru evaluarea calității apei în zonele în care există surse permanente de poluare.

### 3.1.3 Concluzii parțiale

Pe baza rezultatelor prezentate în acest studiu, pot fi formulate următoarele concluzii:

- Calitatea apei în zona de studiu s-a dovedit a fi mai scăzută în stațiile de prelevare situate în apropierea zonelor în care sunt desfășurate activități agricole și industriale (industria metalurgică, industria construcțiilor navale, etc.).
- Distribuția spațială a valorilor celor trei indici a evidențiat faptul că principalii afluenți ai Dunării (râurile Siret și Prut) influențează negativ calitatea apei fluviului prin aportul de poluanți pe care aceștia îi transportă.
- În ceea ce privește variația sezonieră a calității apei, s-a observat o calitate inferioară în timpul verii și toamnei, acest lucru fiind datorat variațiilor debitului Dunării și parametrilor de calitate dependenți de temperatură.
- Calitatea apei Dunării a fost evaluată în mod diferit de cei trei indici, rezultatele fiind influențate de ponderea parametrilor luați în calcul. Conform indicelui WQI, 53% din stațiile de prelevare au fost clasificate în clasa de calitate III, în timp ce 47% au fost clasificate în clasa II. Comparativ cu WQI, rezultatele obținute prin utilizarea WPI au clasificat apa strict în clasa de calitate II. Aproximativ similar cu WPI, CCME-WQI a clasificat apa analizată în 98% din toate stațiile de prelevare în clasa de calitate II.
- Alegerea unui indice de calitate trebuie făcută în funcție de complexitatea ecosistemului, de tipul de surse de poluare și de scopul activității de monitorizare.

### 3.2 Studiu privind distribuția micro- și macro-plasticelor pe sectorul românesc al Dunării

Rezultatele prezentate în acest capitol au contribuit la realizarea unui studiu amplu realizat de Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați în colaborare cu Asociația Parteneriatul Global al Apelor, România (Beneficiar) în cadrul contractului de cercetare nr. 787/29.03.2022, cu titlul „*Analiza calitativă și cantitativă a micro-plasticului din probe solide (rezultate din colectarea particulelor solide în suspensie) prelevate din ape naturale curgătoare (Dunăre)*”. Prezentul studiu a stat la baza realizării raportului cu titlul „Prezența materialelor plastice în apele Dunării pe teritoriul României” publicat în 2023, care a avut ca obiectiv principal estimarea transportului anual de microplastice în apa Dunării, pe teritoriul României. Conform rezultatelor prezentate, pe sectorul Românesc al Dunării, anual sunt transportate între 46-51 tone/an de microplastice și între 47-49 tone/an de macroplastice (“Studiu-microplastic\_Asociatia-MaiMultVerde\_2023.pdf”). De asemenea, rezultatele au fost

acceptate spre publicare în revista Environmental Sciences Europe, SpringerOpen, titlul lucrării fiind “*The First Spatio-Temporal Study of the Microplastics and Meso-Macroplastics Transport in the Romanian Danube*”.

Contribuția personală în cadrul acestui studiu a fost de a elabora procedura de analiză a microplasticelor (separarea microplasticelor și analiza utilizând tehnicile ATR-FTIR și micro-FTIR) și de a analiza 48 din probele colectate de la Moldova Veche și Isaccea. În cele ce urmează, vor fi prezentate și discutate rezultatele referitoare la variația spațială și sezonieră a concentrațiilor de micro și macroplastice prezente în cele 48 de probe colectate în cele două zone de prelevare (Moldova Veche și Isaccea).

### 3.2.1 Concentrația microplasticelor colectate din Fluviul Dunărea la Moldova Veche și Isaccea

În Fig. 3.3 (a, b, c, d) sunt reprezentate grafic concentrațiile microplasticelor colectate în cele 4 sezoane în zona Moldova Veche. Din fiecare punct au fost colectate microplastice de la suprafața apei, cât și de la adâncime. De asemenea, pentru fiecare sezon investigat, în grafice se regăsesc informații referitoare la debitul Dunării înregistrat în ziua în care au avut loc prelevările.

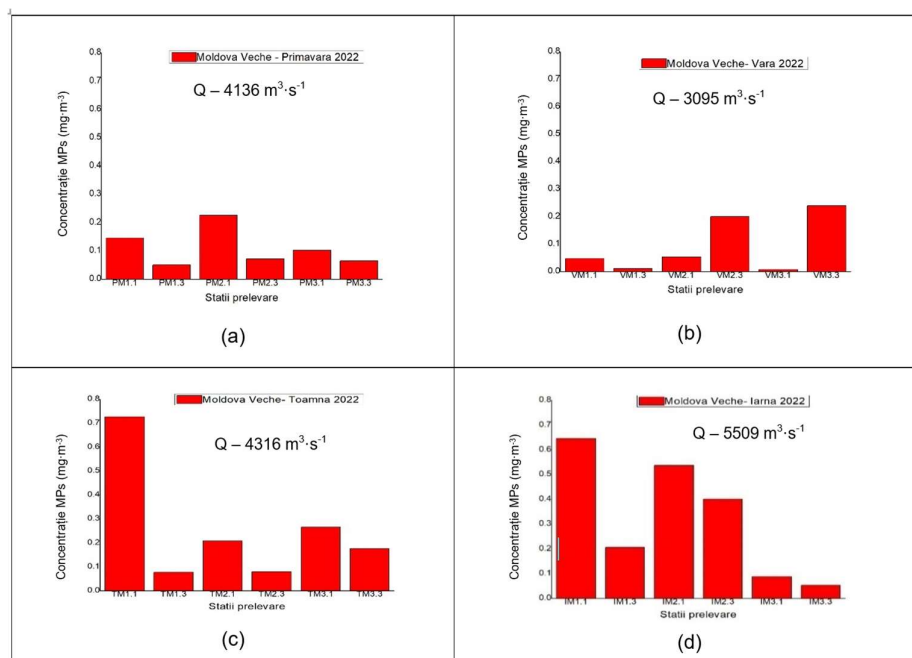


Figura 3.3 Concentrația de microplastice colectate din zona Moldova Veche în cele 4 sezoane (a – primavara, b – vara, c – toamna, d – iarna)

În ceea ce privește evaluarea variației sezoniere a MPs în stația Moldova Veche, se observă că, o dată cu creșterea debitului Dunării, s-au înregistrat și creșteri ale concentrației de MPs. Astfel, valori maxime au fost identificate în stația în M1.1 (0,726 mg·m<sup>-3</sup> și 0,645 mg·m<sup>-3</sup>), în sezoanele de toamnă și iarnă, atunci când debitul a înregistrat valoare de 4336 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>, respectiv 5509 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>. Ar fi de așteptat să existe o dependență invers proporțională a concentrației unui poluant în funcție de debit, un nivel mai ridicat al debitului, favorizând diluția concentrației. Relația direct proporțională dintre debit și concentrația de MPs poate fi

explicată de faptul că, în sezonul ploios, în care crește debitul Dunării, materialele plastice (atât la nivel macro, cât și micro), aflate accidental pe zona de mal a fluviului, sunt antrenate în apă, ceea ce produce o creștere a cantității, respectiv concentrației de MPs în apă.

Analizând distribuția MPs în secțiunea transversală a Dunării, se poate observa că cele mai mari cantități au fost semnalate în proximitatea malului românesc. Colectarea MPs la mal se datorează curenților de curgere, care sunt mai lenți, dar și vitezelor mici de curgere. Prezența MPs în concentrații mai mari în apropierea malurilor se datorează și deșeurilor de natură plastică care sunt abandonate pe mal și mai apoi ajung în apă.

Referitor la distribuția MPs în coloana de apă pe verticală, se poate observa că valorile ridicate au fost înregistrate majoritar în stratul de suprafață, excepție făcând stația VM3.3, în sezonul de vară, atunci când au fost observate valori mai ridicate la adâncime ( $0,239 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), decât în stratul de suprafață ( $0,007 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Antrenarea MPs pe verticală este în general datorată curenților, dar și fixării pe suprafața acestora a altor materii (sediment, microorganisme, poluanți etc.), care determină creșterea densității, implicit transportul acestora pe adâncime (Zhou et al., 2021).

Concentrațiile de MPs înregistrate la Isaccea în cele 4 sezoane în care au fost efectuate prelevările, sunt reprezentate grafic în Fig. 3.4 (a, b, c, d). Asemănător cu rezultatele obținute la Moldova Veche, cele mai mari concentrații au fost asociate condițiilor hidrologice cu debite mai mari. Prin urmare, cea mai ridicată concentrație a fost observată în stația Pls2.1 ( $0,140 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) în anotimpul de primăvară atunci când media debitului a înregistrat cea mai mare valoare ( $5940 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ). Mai mult decât atât și în stația IIs 1.1, iarna a fost determinată o concentrație mai mare decât în celelalte sezoane ( $0,098 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la un debit de  $5360 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ .

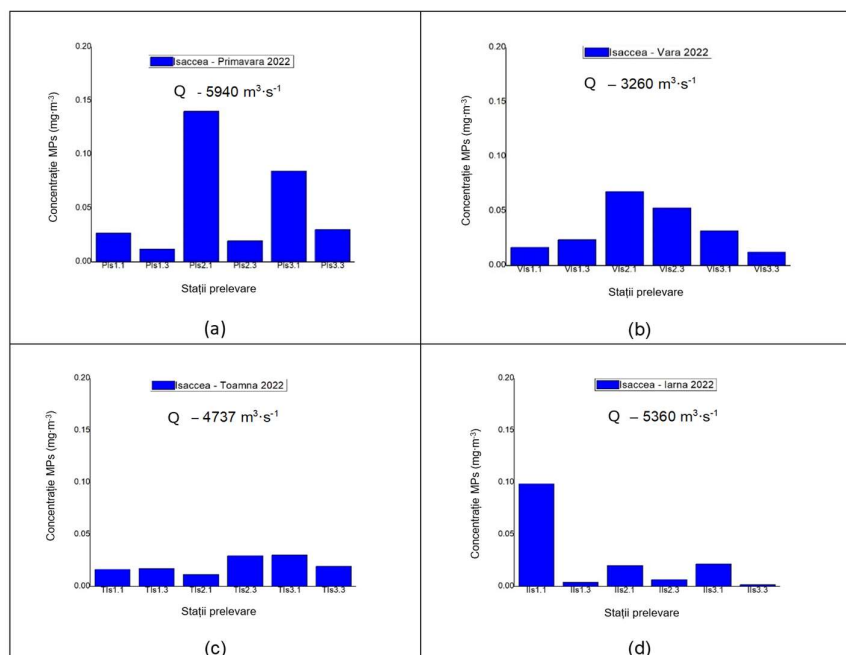


Figura 3.4 Concentrația de microplastice colectate din zona Isaccea în cele 4 sezoane (a – primăvara, b – vara, c – toamna, d – iarna)

De această dată, cele mai mari concentrații au fost observate în apropierea șenalului navigabil (P/V Is2.1, dar și lângă malul românesc de la Isaccea (IIs1.1). În ceea ce privește

distribuția MPs în coloana de apă pe verticală la Isaccea, majoritatea MPs au fost colectate de la suprafață, excepție făcând stațiile TIs1.3, TIs2.3, Vis1.3 unde au fost cuantificate cantități mai mari la 3-3,6 m adâncime. În dreptul localității Isaccea, circulația fluvială este mult mai intensă având în vedere faptul că este amplasată o stație de trecere bac care face legătura dintre România și Ucraina, și, prin urmare, condițiile hidrodinamice ale apei suferă modificări.

Comparând media concentrațiilor de MPs înregistrate în cele două stații de prelevare, s-a observat că la Moldova Veche s-au înregistrat concentrații de aproximativ 6 ori mai mari decât la Isaccea. Rezultate obținute evidențiază faptul că la intrarea în România, Dunărea prezintă o concentrație mult mai mare de MPs decât în sectorul apropiat gurilor de vărsare a brațelor Dunării în Mare Neagră.

### 3.2.2 Concentrația macroplasticelor colectate din Fluviul Dunărea la Moldova Veche și Isaccea

Odată cu prelevarea microplasticelor a fost colectată și o cantitate importantă de mezo- și macroplastice. În prezenta teză de doctorat au fost cuantificate inclusiv mezo- și macroplasticele (MaPs) având în vedere faptul că acestea reprezintă o sursă secundară de MPs. Din Figurile 3.5 (a, b, c, d) se poate remarca faptul că cea mai mare concentrație ( $1,92 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) de MaPs a fost observată din stația IM1.1 în anotimpul de iarnă, atunci când debitul Dunării a înregistrat cea mai mare valoare. Analizând distribuția verticală, cele mai multe MaPs au fost colectate din stratul superior, excepție făcând stațiile P//IM3.3 și VM2.3, unde au fost înregistrate cantități mai mari la adâncime

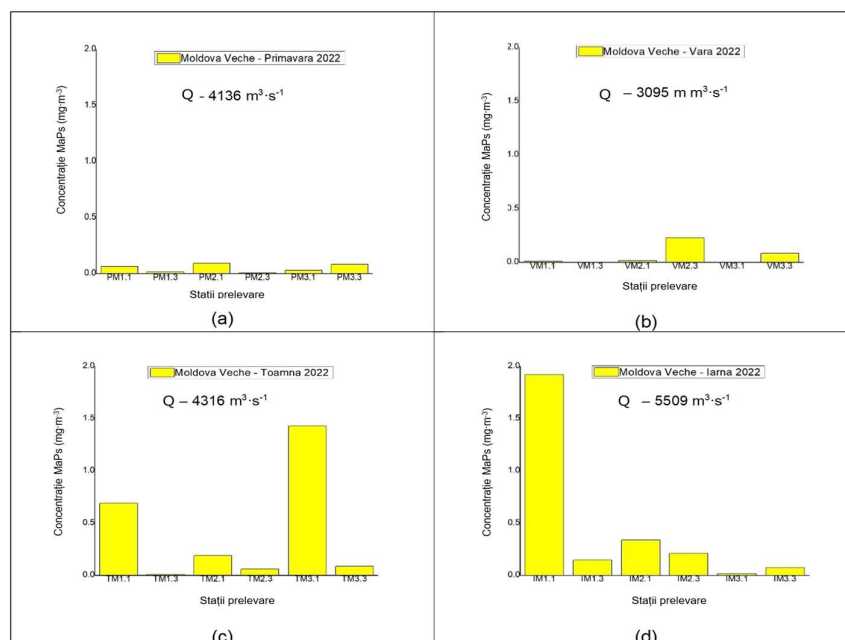


Figura 3.5 Concentrația macroplasticelor colectate din zona Moldova Veche în cele 4 sezoane (a – primavara, b – vara, c – toamna, d – iarna)

. În ceea ce privește prezența MaPs în secțiunea transversală a Dunării, s-a observat că cele mai mari concentrații au fost prelevate din proximitatea malurilor. În aceste zone se

găsesc microbaraje datorate ambarcațiunilor, pontoanelor și altor dispozitive care se regăsesc pe maluri. De asemenea, viteza de curgere a apei descrește spre maluri.

În Fig. 3.6 (a, b, c, d) sunt reprezentate grafic concentrațiile de MaPs colectate din stația de prelevare Isaccea. Cea mai mare concentrație de MaPs a fost observată în stația VIs2.1, unde s-a înregistrat și cea mai mare cantitate (Fig. 3.10), aceasta fiind datorată prezenței unui fragment de plastic cu masa de 14,36g. Exceptând anomalia din stația VIs2.1, cea mai mare concentrație a fost observată în stația IIs3.1 ( $0,091\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), atunci când debitul a înregistrat valoarea  $5360\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ . Și de această dată, cea mai mare cantitate de MaPs a fost observată în stratul de suprafață, excepție făcând stațiile TIs2.3 și TIs3.3, unde s-au înregistrat concentrații mai mari la adâncime.

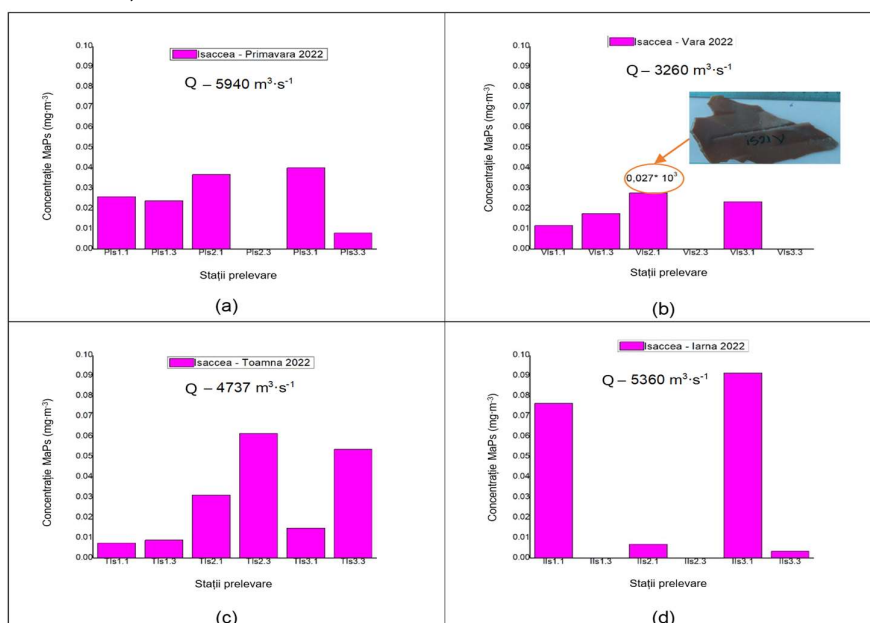


Figura 3.6 Concentrația macroplasticelor colectate din zona Isaccea în cele 4 sezoane (a – primavara, b – vara, c – toamna, d – iarna)

În urma analizei comparative a concentrațiilor medii de MaPs prezente în cele două zone, s-a constatat faptul că la Moldova Veche au fost înregistrate concentrații de aproximativ 10 ori mai mari decât la Isaccea.

### 3.2.3 Analiza morfologică și compozițională a probelor de micro- și macroplastice

În Figura 3.7 am selectat 3 dintre imaginile probelor de MPs colectate din cele două stații de prelevare. Din aceste imagini se poate observa că au fost colectate MPs cu o structură morfologică macroscopică, mixtă. Au fost prelevate MPs cu o diversitate cromatică, fiind întâlnite diferite nuanțe ale culorilor precum: roșu, verde, albastru, galben și roz. De asemenea, au fost observate fragmente transparente, albe sau negre. Prin urmare, varietatea coloristică prezentă în probele de MPs prelevate, ilustrează și diversitatea surselor de poluare.

În ceea ce privește clasificarea MPs din punct de vedere al formelor, au fost colectate particule sub formă de fragmente>filme>linii>fibre>granule. Prezența filmelor și a fragmentelor indică originea secundară a microplasticelor, acestea provenind din

fragmentarea materialelor plastice de dimensiuni mai mari eliberate necontrolat în mediu. Sursa antropică a fibrelor și a liniilor este reprezentată majoritar de materialele textile (în cazul fibrelor), plasele și utilizate pentru pescuit.

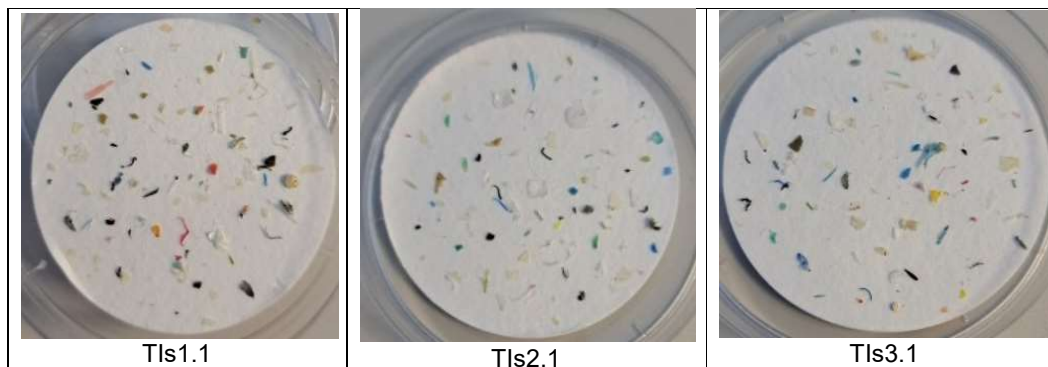


Figura 3.7. Imagini foto ale probelor de microplastice

În Figurile 3.7 și 3.8 sunt reprezentați grafic polimerii identificați în probele prelevate din stațiile Moldova Veche (MV) și Isaccea (Is). Din cele două grafice se poate observa că polimerul majoritar identificat a fost polietilena (75,53% la Moldova Veche și 74,72% la Isaccea), fiind urmat de polipropilena într-un procent de 20,31% la Moldova Veche, respectiv 16,23% la Isaccea. Rezultatele obținute se datorează faptului că PE reprezintă cel mai utilizat polimer în producția materialelor plastice. Acesta este utilizat pentru fabricarea ambalajelor (ex. pungi alimentare) și a unor produse de uz casnic, precum recipientele ("Polyethylene (PE) | Properties, Structures, Uses, & Facts | Britannica," 2024). După polietilenă, polipropilena este al doilea cel mai utilizat polimer în industria de fabricare a plasticelor (Karger-Kocsis and Bárány, 2019), acesta fiind utilizat în special pentru fabricarea ambalajelor din plastic. Se constată că utilizarea polipropilenei în industria ambalajelor reprezintă 16% din materialele plastice la nivel mondial (Sin and Tueen, 2023). Datorită proprietății sale de a prezenta rezistență la temperaturi înalte, acest polimer este utilizat pentru producția unor țevi și a altor articole care necesită sterilizare (borcane, găleți, sticle, etc.) (Maddah, 2016). Într-un procent de 1,91% la MV și 2,26% la Is fost identificat etilen propilen dien monomer (EPDM), care datorită rezistenței ridicate la căldură, lumină și ozon, este folosit ca material izolator în construcții de clădiri și autoturisme (Fazli and Rodrigue, 2020; Mitra et al., 2009).

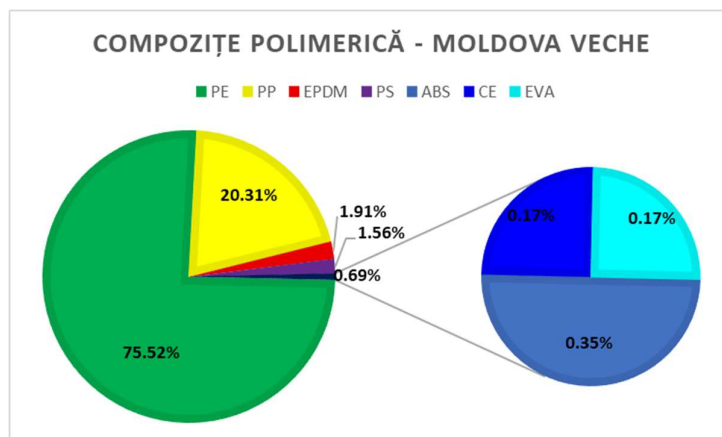


Figura 3.8 Tipurile de polimeri identificați în stația de prelevare de la Moldova Veche



Polistirenul a fost regăsit într-o pondere de 1,56% la MV și 4,91% la Is, acesta fiind utilizat ca izolator termic pentru clădiri și în fabricarea ambalajelor de unică folosință. Acest polimer face parte din categoria termoplasticelelor cu o cerere mare la nivel global, după PE, PP și PVC (Gausepohl and Nießner, 2001). Particule de celuloza au fost identificate într-un procent de 0,17% la MV și 1,51% la Is. Aceasta prezintă aplicații în industria alimentară, farmaceutică, și pentru fabricarea ambalajelor (Gupta et al., 2019). Chiar dacă, fibrele de celuloză se descompun într-un ritm mai rapid decât plasticele (Singh et al., 2020), acestea pot fi dăunătoare deoarece pot conține aditivi toxici (ex. ftalați și coloranți) a căror eliberare pot afecta biota (Queiroz et al., 2022). Cu o pondere scăzută (sub 1%) au fost identificați polimeri precum PUR, ABS și EVA. Poliuretanalul (PUR) este utilizat ca izolator termic în industria construcțiilor, material în realizarea obiectelor de mobilier și în obținerea unor textile, ambalaje, vopsele și aditivi (Das and Mahanwar, 2020).

Copolimerul etilen-vinil-acetat (EVA) este prezent în compoziția materialelor izolante în industria construcțiilor, adezivilor și a unor articole precum furtunuri, încălțăminte (industria textilă) (Henderson, 1993). De asemenea, prezintă aplicații și în industria farmaceutică, fiind un bun excipient pentru formele de dozare cu eliberare prelungită a medicamentelor (Schneider et al., 2017). Prezența polimerului ABS poate fi datorată utilizării în realizarea unor produse precum componente pentru interiorul autoturismelor (industria automobilelor), dispozitive medicale, produse de îngrijire personală, jucării, materiale de construcție (Polli et al., 2009).

Gestionarea inadecvată a deșeurilor din materiale plastice ce au în compoziție polimerii prezentați mai sus, reprezintă principala sursă de poluare a apei Dunării. Adesea, sunt observate pe maluri diferite zone în care se regăsesc deșeuri de natură menajeră, care pot rezulta în urma activităților antropice de recreere și pescuit.

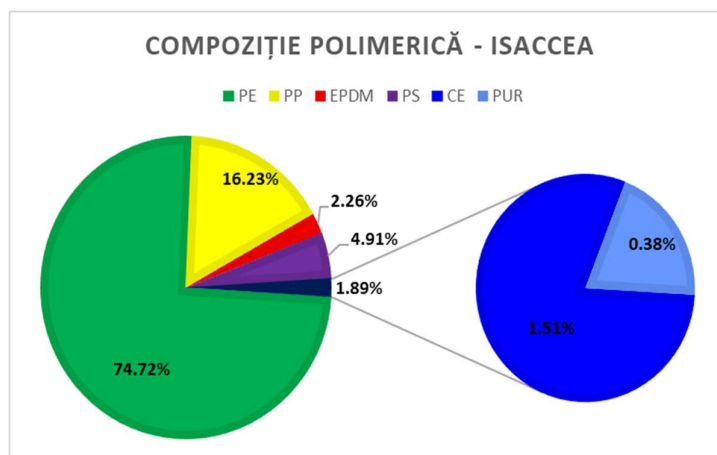


Figura 3.9 Tipurile de polimeri identificați în stația de prelevare de la Isaccea

### 3.2.4 Concluzii parțiale

Pe baza rezultatelor prezentate, au fost elaborate următoarele concluzii parțiale:

- La Moldova Veche, concentrațiile maxime de MPs ( $0,726 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) și MaP ( $1,92 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) au fost înregistrate în stația M1.1, în stratul de suprafață al apei Dunării, în proximitatea malului românesc.
- La Isaccea, cea mai ridicată concentrație de MPs a fost observată în stația Pls2.1 ( $0,140 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), în stratul de suprafață, în apropierea șenalului navigabil. În ceea ce

- privește concentrația MaPs, valoarea maximă a fost întâlnită în stația IIs3.1 ( $0,091\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la suprafață, în vecinătatea malului ucrainean.
- La Moldova Veche au fost înregistrate concentrații de MPs de aproximativ 6 ori mai mari decât la Isaccea.
  - MaPs colectate la Moldova Veche au înregistrat concentrații de aproximativ 10 ori mai mari decât la Isaccea.
  - În ceea ce privește variația sezonieră, cele mai mici concentrații au fost observate în anotimpul de vară, atunci când a fost înregistrat și cel mai mic nivel al debitului Dunării.
  - Din analiza distribuției verticale în coloana de apă a MPs, cele mai mari concentrații au fost observate în stratul de suprafață al apei.
  - Micro- și macroplasticele au prezentat diversitate cromatică, iar din punct de vedere al formei particulelor, au fost colectate fragmente>filme>linii>fibre>granule în ordinea prezentată. Trăsăturile morfologice reprezintă indicatori valoroși în ceea ce privește identificarea surselor de poluare.
  - Polimerii identificați în probele analizate au fost: PE, PP, PS, EPDM, ABS, CE, EVA și PU. Ponderea cea mai mare au avut-o PE (75,53% la Moldova Veche și 74,72% la Isaccea) și PP (20,31% la Moldova Veche, respectiv 16,23% la Isaccea).
  - Principalele surse de poluare identificate sunt industriile producătoare și prelucrătoare de materiale plastice, precum și industriile în care utilizarea materialelor plastice este secundară. De asemenea, deșeurile plastice (ambalaje, pungă, recipiente) și apele uzate menajere, reprezintă surse importante poluare.

### 3.3 Evaluarea prezenței microplasticelor pe sectorul predeltaic și deltaic al Dunării

Studiul de față își propune cuantificarea microplasticelor din apa Dunării, atât din stratul de suprafață (primii 10 cm), cât și de la adâncimea de 7 metri. Arealul din care au fost prelevate probele de MPs cuprinde cea mai mare suprafață care a fost studiată până în prezent pe sectorul românesc al Dunării, acoperind aproximativ 370 km și zone de tranziție cum ar fi cele predeltaice și proxim-deltaice. Probele de MPs au fost colectate din 11 locații (vezi hartă Fig. 2.1), amplasate începând cu stația aflată în proximitatea orașului Galați, la zona de confluență a râului Siret cu Dunărea, până în apropierea gurilor de vărsare a celor trei brațe ale Dunării în Marea Neagră. În subcapitolele următoare vor fi discutate rezultatele obținute referitoare la variația spațială a concentrației de MPs în apă și sediment. De asemenea, sunt discutate aspecte referitoare la compoziția și morfologia microparticulelor de plastic prelevate.

#### 3.3.1 Distribuția spațială a microplasticelor în apă

În Figura 3.10 este reprezentată grafic variația concentrațiilor de MPs în stratul de suprafață al apei Dunării. În urma analizelor de laborator, s-au observat variații ale concentrațiilor de MPs în intervalul  $0,9 - 2,8$  particule $\cdot\text{m}^{-3}$ . Se poate remarca că cea mai mare concentrație a fost înregistrată în stația de prelevare S6, localizată în apropierea zonei de vărsare a Brațului Chilia în Marea Neagră ( $2,8$  particule $\cdot\text{m}^{-3}$ ). Valori ridicate au fost înregistrate și în stațiile de prelevare S2 ( $2$  particule $\cdot\text{m}^{-3}$ ) și S10 ( $1,8$  particule $\cdot\text{m}^{-3}$ ), aferente confluenței râului Prut cu Dunărea (S2), respectiv localității Murighiol (S10). Distribuția

spațială evidențiază zonele critice în care se acumulează cantități ridicate de MPs. Confluența râului Prut cu fluviul Dunărea, semnaleză contribuția afluentului în ceea ce privește aportul de MPs în Dunăre. Rezultatele înregistrate în stațiile de prelevare situate în proximitatea zonelor de vărsare a celor trei brațe ale Dunării în Marea Neagră ilustrează impactul semnificativ al Dunării asupra cantității de MPs din Marea Neagră. Mai mult decât atât, concentrația maximă de MPs a fost înregistrată în zona de confluență a brațului Chilia cu Marea Neagră.

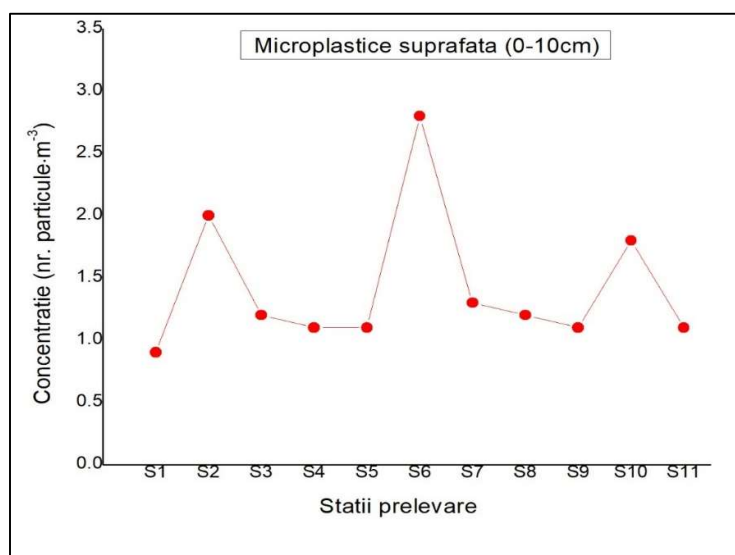


Figura 3.10. Variația concentrației de MPs în stratul superior al apei

În ceea ce privește clasificarea morfologică a MPs, în Fig. 3.11 este reprezentată ponderea de microplaste pe fiecare clasă identificată în cele 11 stații de prelevare, respectiv: fragment, film sau fibră. Se observă că în cel mai mare procent au fost identificate în toate stațiile MPs de tip fragment (16,6-88,8%) și fibră (8,3-83,3%).

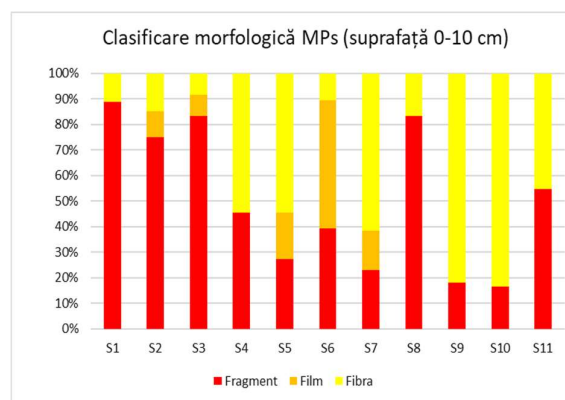


Figura 3.11. Clasificarea morfologică a MPs colectate din stratul de suprafață

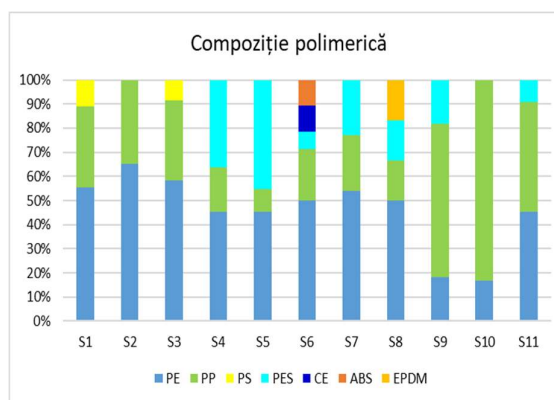


Figura 3.12. Polimerii aflați în compoziția MPs colectate din stratul de suprafață

În probele prelevate din stațiile S2, S3, S5, S6 și S7 au fost observate și MPs de tip film (8,3-50). Prezența majoritară a fragmentelor reprezintă un indicator important pentru

stabilirea tipului sursei de poluare, fragmentele fiind MPs secundare provenit din degradarea deșeurilor plastice de mari dimensiuni. Majoritatea microparticulelor de plastic colectate au prezentat forme neregulate (Fig. 3.27), iar dimensiunile au variat în 150  $\mu\text{m}$  – 5 mm.

Referitor la culorile MPs colectate, acestea prezintă o diversitate coloristică, fiind observate MPs, transparente, negre, albe, dar și cu diferite nuanțe ale culorilor galben, verde, albastru și roșu.

În Fig. 3.12 este reprezentată grafic ponderea fiecărui polimer identificat în compoziția microplasticelor colectate din stratul de suprafață al apei Dunării. Conform spectrelor IR obținute în urma analizei probelor, au fost identificați următorii 7 polimeri: polietilena (PE), polipropilena (PP), poliesterul (PES), polistirenul (PS), celuloza (CE), acrilonitril butadien stirenul (ABS), etilen-propilen-dien-monomer (EPDM). De remarcat este faptul că în toate cele 11 stații au fost identificați majoritar polimerii PE (16,6 – 65%) și PP (16,66 – 83,33%). Cei doi polimeri se află în compoziția a 70% din producția globală a materialelor plastice, din acestea fiind produse majoritatea ambalajelor de unică folosință (Ranjani et al., 2022), și reprezintă o sursă importantă de MPs pentru ecosistemele acvatice, fapt ce este confirmat și în acest studiu, având în vedere faptul că aceștia au fost omniprezenți în toate probele.

Polimerul PES (9,09 – 45, 45%) a fost observat în 7 (S4, S5, S6, S7, S8, S9, S11) din cele 11 stații de prelevare, cea mai mare pondere fiind înregistrată în stația S5 Chilia Veche (45,45%). Principala sursă de poluare cu MPs ce au în compoziție PES o reprezintă fibrele provenite de la materialele textile, o contribuție importantă având-o apele uzate rezultate în urma spălării hainelor. De asemenea, depunerile microfibrilor din atmosferă reprezintă o altă sursă importată (Schell et al., 2022). De cele mai multe ori, poliesterul aflat în compoziția acestor fibre este polietilentereftalatul (PET). Cea mai mare diversitate în ceea ce privește compoziția polimerică a probelor a fost observată în stația S6, amplasată în apropierea zonei de vărsare a brațului Chilia în Marea Neagră, unde pe lângă polimerii PE, PP, PES, au fost identificați și polimerii ABS și CE (10,7%). Izolat, în stația S8 (Crișan), a fost observat și polimerul EPDM (16,66%), care este uzual utilizat ca material de etanșare (ex. industria auto), dar și în construcții de clădiri și acoperișuri (Mintenig et al., 2020). În stațiile S1 și S3 a fost observat și polimerul polistiren (8,33 – 11,11%), acesta fiind utilizat pe scară pentru obținerea recipientelor de unică folosință (Zhang et al., 2017) și a materialelor cu diferite aplicații în fabricarea gadgeturilor electronice și a pieselor auto (Bouadil et al., 2024).

Având în vedere faptul că în zona de studiu nu au mai fost realizate măsurători privind distribuția microplasticelor și la adâncime, în prezenta teză de doctorat, am propus pentru prima dată evaluarea prezenței MPs în apa Dunării și la adâncimea de 7 metri. În Figura 3.13 este reprezentată variația microparticulelor de plastic la adâncimea de 7m în cele 11 stații de prelevare. Concentrațiile de MPs au înregistrat variații în intervalul 0,5 – 1,8 particule·m<sup>-3</sup>. Valoarea maximă a fost observată în stația S8, amplasată pe Brațul Sulina, în apropierea localității Crișan. Conform studiului realizat de Born et al., 2023, transportul vertical al MPs este influențat și de transportul naval. Prin urmare, o posibilă explicație a concentrației maxime de MPs din stația S8, poate fi dată de traficul naval intens de pe Brațul Sulina, având în vedere faptul că acesta reprezintă singura cale maritimă directă către Marea Neagră. În comparație cu rezultatele înregistrate din stratul de suprafață, la adâncime au fost identificate concentrații mai mici de MPs, excepție făcând probele prelevate din stațiile S7 și S8, situate în aval de orașul Tulcea (S7) și adiacent localității Crișan (S8).

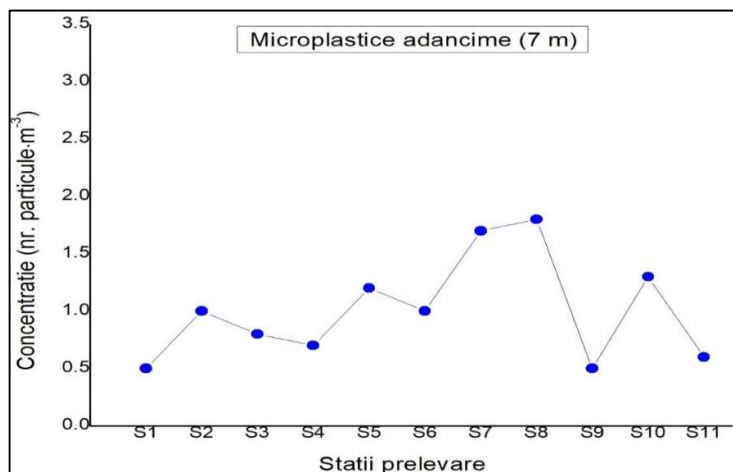


Figura 3.13 Variația concentrației de MPs la adâncimea de 7 m

Din punct de vedere morfologic (Fig. 3.14), analog probelor prelevate din stratul superior, în toate locațiile au fost observate fragmente (23 – 80%) și fibre (25 – 76,95%), excepție făcând locația S2, de unde nu au fost colectate fibre. MPs de tip film (20 – 25%) au fost observate în probele colectate din stațiile S1, S2, S3 și S7. Structura mixtă a probelor prelevate din aceste patru stații este influențată în mod direct de activitățile antropice desfășurate în orașele Galați (S1 și S2), Isaccea (S3) și Tulcea (S7), locațiile de prelevare fiind amplasate în proximitatea lor.

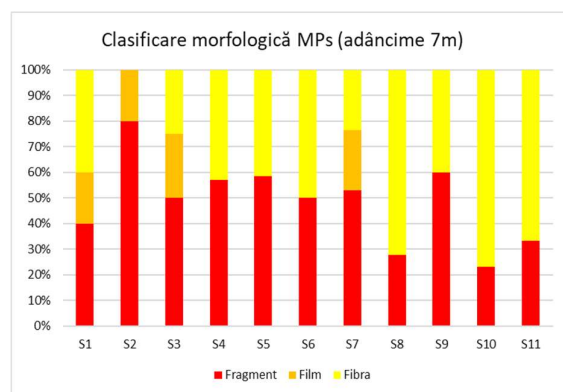


Figura 3.14. Clasificarea morfologică a MPs colectate de la adâncimea de 7 m

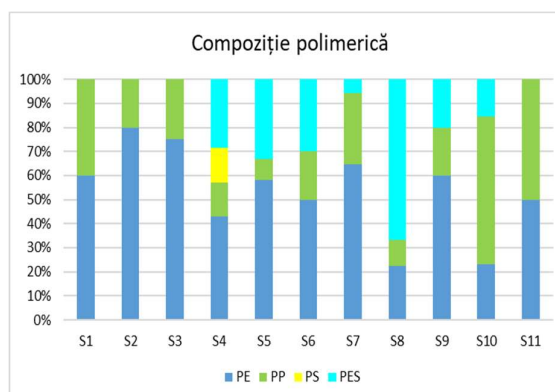


Figura 3.15. Polimerii aflați în compoziția MPs colectate de la adâncimea de 7 m

Spre deosebire de MPs din stratul superior, în urma analizei MPs colectate la adâncime au fost identificați doar 4 polimeri, respectiv PE, PP, PS și PES. Analog rezultatelor obținute din analiza MPs prelevate din stratul de suprafață, polimerii identificați majoritar în probele prelevate de la adâncimea de 7 metri, în toate cele 11 stații, au fost PE (22,22 – 80%) și PP (8,99 – 61,53%) (Fig. 3.15). De asemenea, poliesterul (5,88 – 66,66%) a fost identificat și în MPs colectate de la adâncime din stațiile S4-S10.

### 3.3.2 Distribuția spațială a microplasticelor în sedimentul de suprafață

În Figura 3.16 este reprezentată grafic variația concentrației de microplastice în probele de sediment prelevate din cele 11 stații. Valorile obținute au variat în domeniul 12 –

52 particule·kg<sup>-1</sup>. Cea mai mare concentrație a fost înregistrată în stația S2 aferentă zonei de confluență a râului Prut cu Dunărea. De asemenea, concentrații ridicate (40 particule·kg<sup>-1</sup>) au fost observate și în locațiile S1 și S11, situate în apropierea confluenței râului Siret cu Dunărea (S1), respectiv Vărsarea brațului Sf. Gheorghe în Marea Neagră (S11), unde viteza mică de curgere favorizează sedimentarea MPs din apă. Concentrațiile ridicate înregistrate la confluența râurilor Siret și Prut cu fluviul Dunărea evidențiază contribuția semnificativă a acestor afluenți asupra cantității de MPs din Dunăre. De asemenea, râul Siret reprezintă emisarul apelor provenite de la SEAU Galați, stația de prelevare S1 aflându-se la aproximativ 2,55 km distanță de zona de deversare a apelor uzate menajere. Migrarea microplasticelor în sediment este favorizată de condițiile hidrodinamice și de aderarea altor particule de origine biologică (microorganisme), organică sau anorganică (sedimente în suspensie, alți poluanți, etc.), care determină creșterea densității MPs și depunerea lor în sedimente (He et al., 2020). Mai mult decât atât, sedimentul este considerat a fi rezervor de acumulare a MPs (He et al., 2021; Yang et al., 2021).

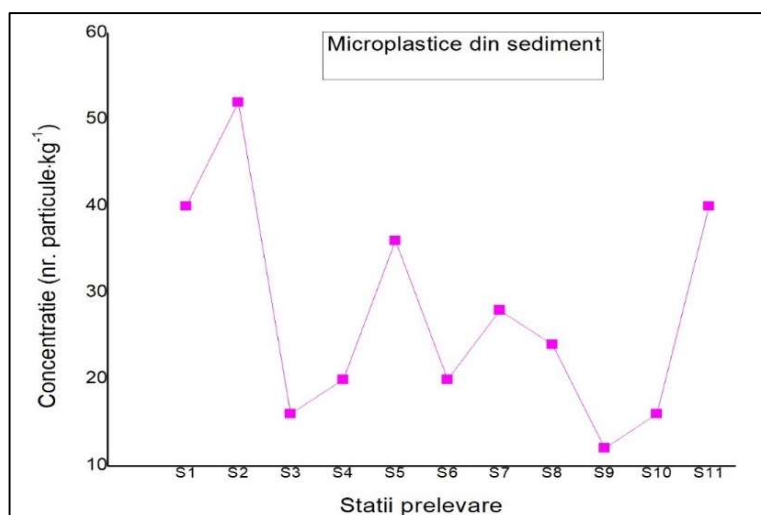


Figura 3.16. Variația concentrației de MPs în sediment

În ceea ce privește forma (Fig. 3.17), majoritatea microplasticelor izolate din probele de sedimente au fost fragmente (66,6% - 100%), izolat fibre în stațiile S1, S2, S4, S5, S6 și S11 (7,6% - 40%). MPs de tip film au fost observate doar în stația S10. Prezența majoritară a fragmentelor în sediment poate fi datorată suprafeței care favorizează adsorbția altor particule ce determină creșterea densității.

Referitor la compoziția polimerică a microplasticelor izolate din probele de sediment, în Fig. 3.18 este reprezentată grafic ponderea polimerilor identificați în probele colectate din cele 11 stații. Similar compoziției MPs prelevate din apă, polimerii omniprezenți și majoritar identificați în MPs din sediment au fost PE (40 – 75%) și PP (25 – 50%). Astfel, se confirmă încă o dată ipoteza că, într-un ecosistem acvatic, sedimentul reprezintă rezervorul de stocare a MPs. Mai mult decât atât, principalele surse de poluare sunt aceleași. În stațiile S1 și S11 au fost identificate și fibre de poliester (10%). O explicație privind prezența acestui polimer în stația S1, este dată de faptul că aceasta este amplasată la confluența Siretului cu Dunărea, care reprezintă emisarul apelor uzate menajere de la SEAU Galați. Apele provenite de la SEAU reprezintă principala sursă de microfibre, în acest caz fibre din poliester.

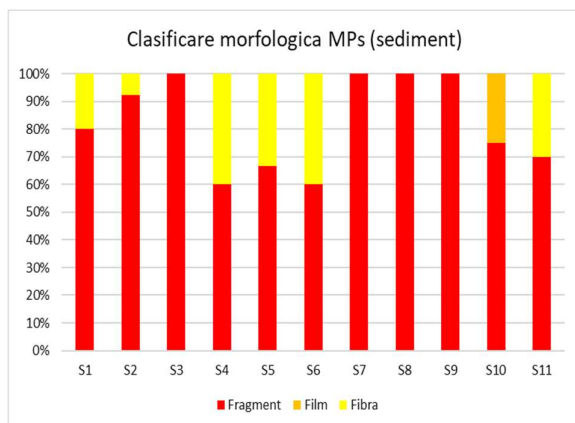


Figura 3.17. Clasificarea morfologică a MPs izolate din sediment

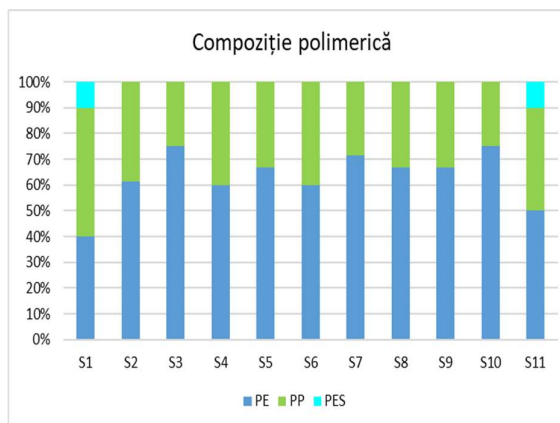


Figura 3.18. Polimerii aflați în compoziția MPs izolate din sediment

### 3.3.3 Concluzii parțiale

Rezultatele obținute au permis elaborarea următoarelor concluzii parțiale:

- A fost evaluată pentru prima dată prezența microplasticelor în sectorul predeltaic și deltaic al Dunării.
- Prezența microplasticelor în stratul de suprafață al apei Dunării a fost observată în toate cele 11 stații de prelevare. Cele mai mari concentrații au fost colectate în apropierea zonei de vărsare a Brațului Chilia în Marea Neagră ( $2,8 \text{ particule} \cdot \text{m}^{-3}$ ) și la confluența râului Prut cu Dunărea ( $2 \text{ particule} \cdot \text{m}^{-3}$ ).
- În ceea ce privește distribuția verticală a MPs, în majoritatea stațiilor cele mai mari concentrații au fost înregistrate în stratul de suprafață. La adâncimea de 7 metri, valoarea maximă a fost identificată pe brațul Sulina, în dreptul localității Crișan ( $1,8 \text{ particule} \cdot \text{m}^{-3}$ ).
- Polimerii identificați în compoziția microplasticelor din apă au fost, în următoarea medie PE>PP>PES>PS>EPDM>ABS>CE. Omniprezenți în toate cele 11 stații au fost PE (media) și PP.
- Majoritatea MPs din apă au fost fragmente>fibre>filme.
- Prezența microplasticelor a fost observată și în sedimentul Dunării. Cea mai mare abundență a fost întâlnită la confluența râului Prut cu Dunărea ( $52 \text{ particule} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).
- Polimerii identificați în MPs din sediment au fost PE, PP și PES.
- S-a observat o distribuție uniformă în ceea ce privește caracteristicile morfologice ale MPs colectate din cele două verticale ale coloanei de apă și sediment.

### 3.4 Utilizarea Inteligenței Artificiale pentru clasificarea morfologică și cuantificarea microplasticelor

Cuantificarea, caracterizarea și clasificarea microplasticelor reprezintă etape esențiale în monitorizarea prezenței lor și în evaluarea impactului ecologic asupra ecosistemelor acvatice. Cu toate acestea, aceste procese analitice sunt consumatoare de timp atunci când sunt efectuate în mod tradițional de către om. Pentru a putea realiza aceste

procese într-un mod automat, care să reducă timpul și efortul de analiză, în prezentul studiu au fost testate mai multe modele de Inteligență Artificială (IA).

Problema privind analiza calitativă și cantitativă (nr. de particule) a microplasticelor a apărut atunci când, în urma filtrării unei cantități mari de apă (de până la 100 m<sup>3</sup>), abundența MPs colectate pe hârtia de filtru, în unele cazuri, a depășit nr. de 100 particule/filtru. Prin urmare, numărarea, stabilirea dimensiunilor și clasificarea MPs manuală devine o sarcină dificilă, iar rezultatele pot fi influențate semnificativ de eroarea umană.

Scopul acestui studiu este ca fiecare MPs să fie cuantificat (numărat) pe fiecare clasă morfologică și să se calculeze lungimea și lățimea fiecărei particule. Mai mult decât atât, pentru fiecare MP se va stabili suprafața. Acest studiu poate reprezenta un punct de pornire în ceea ce privește introducerea în definiția microplasticelor și informații referitoare la suprafață. În prezent, în enunțul care definește conceptul de microplastic prezentat în standardul *ISO 24187:2023 - Principii pentru analiza microplasticelor prezente în mediu*, se regăsește doar informația referitoare la limita superioară, respectiv 5 mm. Din punct de vedere al impactului asupra biotei acvatice, efectele toxice induse de prezența unei fibre cu lungimea de 5 mm asimilabilă ca și corp geometric cu un cilindru, pot diferi de cele provocate de un fragment de 5 mm, având o formă geometrică diferită, de exemplu, aceea a unui poliedru neregulat. Importanța stabilirii unei limite maxime a suprafeței microplasticelor se aplică, mai ales, datorită faptului că MPs prezintă în compoziție alte substanțe cu potențial toxic (ex. aditivi), dar și caracterului de vectori de transport ai altor poluanți sau a unor microorganisme. Astfel, odată cu ingerarea unei particule cu o suprafață mai mare, poate pătrunde în organism și o concentrație mai mare de alți compuși toxici.

#### 3.4.1 Utilizarea modelului YOLOv8 pentru 5 clase morfologice

Inițial, a fost testat modelul YOLOv8, pentru clasificarea microplasticelor în 5 clase morfologice (fragment, film, fibră, linie și granule). În cele ce urmează vor fi prezentate rezultatele obținute în urma testării modelului YOLOv8. Evaluarea modelului a fost realizată folosind linia de cod ilustrată în Figura 3.36. În cadrul liniei de cod sunt prezentate indicatorul metric Mask P (precizia), care indică gradul de potrivire al rezultatelor prezise, cu cele reale. Se poate observa că valoarea globală a indicatorului P (precizie), a fost 0,629, ceea ce indică o potrivire de aproximativ 63%. Pentru fiecare clasă, valorile indicatorului P, au variat în intervalul 0,428 – 0,878. Valori peste 0,50, au fost observate pentru clasele: fibră (0,583), fragment (0,832) și granule (0,878). Pentru celelalte două clase, film și linii, au fost obținute valori sub 0,5, ceea ce indică un procent de potrivire sub 50%. Prin urmare, probabilitatea de confundare a acestor clase de particule, cu celelalte trei, este destul de mare.

#### 3.4.2 Aplicarea YOLOv5, YOLOv8 și Mask R-CNN pentru clasificarea și cuantificarea microplasticelor

În urma antrenării modelelor YOLOv8, YOLOv5 și Mask R-CNN pentru clasificarea MPs în cele trei clase (fragment, fibre și granule, au fost obținuți indicatorii metrici P (precizie) și mAP50 (*mean Average Precision 50*). P cuantifică proporția în care au fost prezise corect clasele din toate predicțiile. Indicatorul mAP50 (*mean Average Precision 50*) (Tab. 3.4), care reprezintă precizia medie pentru toate obiectele, obținută la o suprapunere (intersecției) a suprafețelor de 50%, a măștii obiectului prezis cu cea reală, fiind esențial în evaluarea acurateții localizării obiectelor (Ultralytics, 2024).



Precizia generală obținută pentru modelele YOLOv5 și YOLOv8, a fost 0,926 pentru YOLOv5 și 0,823 pentru YOLOv8. Astfel, pentru modelul cu rezultate mai bune (YOLOv5), pentru fiecare clasă a fost obținute valori P de peste 0,925, ceea ce indică o precizie a predicției de peste 92%.

În Tabelul 3.1 se regăsesc rezultatele indicatorului mAP50 obținut pentru cele 3 modele instruite. Se poate observa că, pentru toate cele trei modele, au fost rezultate valori generale de peste 0,848, cel mai mare rezultat fiind obținut de Mask-RCNN. În ceea ce privește clasa fragmente, cea mai bună valoare a fost obținută pentru modelul YOLOv5 (0,971). Pentru fibre, modelul YOLOv8 a indicat cea mai mare valoare (0,947), iar pentru granule, performanța cea mai bună a obținut-o modelul mAP50 Mask-RCNN 0,863.

Tabelul 3.1 Indicatorului mAP50 pentru modele YOLOv5, YOLOv8 și Mask-RCNN

Clasa	mAP50 YOLOv5	mAP50 YOLOv8	mAP50 Mask-RCNN
General	0,901	0,848	0,870
Fragment	0,971	0,831	0,905
Fibră	0,879	0,947	0,844
Granulă	0,852	0,764	0,863

În cele ce urmează, vor fi prezentate rezultatele obținute mAP50 în urma aplicării modelelor *YOLOv5*, *YOLOv8* și *Mask R-CNN* pentru clasificarea și caracterizarea dimensională a unei probe necunoscute cu microplastice.

Numărul de MPs pe fiecare clasă, cuantificat și clasificat manual, a fost următorul: 50 fragmente, 13 fibre și 2 granule, cu un total de 65 de particule. Astfel, comparând cu rezultatele prezise de cele trei modele, s-a observat că:

- modele YOLOv8 și YOLOv5 au estimat exact nr. de fibre cu cel numărat manual (13);
- modele YOLOv8 și Mask-RCNN au estimat exact nr. de granule cu cel detectat manual (2);
- nr. de fragmente prezis de YOLOv8 și YOLOv5 a fost cel mai apropiat de cel estimat manual (44), restul până la 54 fiind confundate ca fibre (YOLOv8), granule (YOLOv5) sau deloc detectate;
- nr. total de MPs a fost cuantificat cât mai aproape de cel manual, de modelul YOLOv5, respectiv 64, în loc de 65.

Din analiza indicatorilor dimensionali ai MPs din proba necunoscută, se observă că cele mai mici lățimi și lungimi au măsurat 0,2 mm, iar cele mai mari 6,49, respectiv, 5,31 mm. Astfel, se remarcă faptul că au fost detectate MPs cu dimensiuni mai mari decât limita superioară pentru MPs, respectiv, 5 mm (2 particule), ceea ce impune aplicarea unei condiții suplimentare, care să elimine din detecție, particulele cu lungime sau lățimea mai mare de 5mm. În ceea ce privește suprafața MPs identificate, cea mai mică a fost de 0,04 mm<sup>2</sup>, iar cea mai mare 13,14 mm<sup>2</sup>. De remarcat este faptul că, suprafața maximă identificată nu aparține particulei cu dimensiunea cea mai mare (fibră), ci unui microplastic (fragment), care nu depășește limita maximă reglementată pentru un MPs.

### 3.4.3 Concluzii parțiale

În urma instruirii și aplicării celor trei modele, YOLOv8, YOLOv5 și Mask R-CNN, au rezultat următoarele concluzii parțiale:

- Pentru clasificarea microplasticelor în cele 5 clase morfologice (fragmente, filme, linii, fibre, granule), modelul YOLOv8 a obținut rezultate cu precizie peste 0,5, doar pentru fragmente, fibre și granule.
- Pentru clasificarea celor trei clase (fragmente, fibre și granule), cele mai mari precizii au fost obținute cu modelul YOLOv5.
- În ceea ce privește indicatorul mAP50, modelul YOLOv5 a indicat cea mai mare precizie pentru fragmente, pentru fibre modelul YOLOv8, iar pentru granule, modelul Mask-RCNN 0,863.
- Totalul particulelor de MPs a fost prezis cât mai aproape de cel stabilit manual, de modelul YOLOv5, respectiv 64 MPs, în loc de 65 MPs.
- A fost aplicată o metodă ce permite stabilirea automată a caracteristicilor dimensionale de MPs (lungime, lățime, suprafață).
- Având în vedere faptul că au fost detectate particule cu dimensiuni mai mari de 5 mm, se impune optimizarea modelelor astfel încât să fie eliminate particulele care depășesc această limită.
- Cea mai mare suprafață determinată pentru un MPs, nu a aparținut particulelor ce au depășit limita de 5 mm. Prin urmare, cu acest studiu, propunem introducerea indicatorului „suprafață” pentru caracterizarea MPs.

### 3.5 Evaluarea impactului microplasticelor asupra ecosistemelor acvatice

Pentru a evalua impactul microplasticelor asupra ecosistemelor acvatice studiate în prezenta teză de doctorat, în acest capitol este analizată prezenta acestor micropoluantii industriali în specia de pește cu interes comercial, respectiv scrumbia de Dunăre (*Alosa immaculata*), singura specie migratoare. Tot în acest capitol este studiată capacitatea MPs ca vector de transport a altor poluanți de tip industrial, respectiv metalele grele. Această proprietate favorizează sinergia toxicității MPs cu cea a poluanților adsorbanți pe suprafața lor, sau chiar în compoziție, potențând astfel impactul nociv asupra componentelor biotice și abiotice

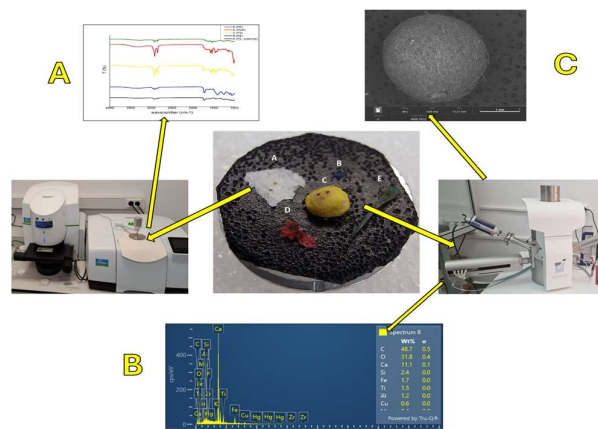


Figura 3.19 Utilizarea integrată a trei metode nedistructive pentru analiza microplasticelor (A – FTIR, C și B - SEM-EDX)

. Caracterul de multidisciplinaritate al prezentei teze de doctorat este evidențiat în acest subcapitol, fiind utilizate trei tehnici de analiză nedistructive pentru caracterizarea microplasticelor (FTIR și SEM cuplat cu EDX) (Fig. 3.19). Mai mult decât atât, pentru a evalua riscul ecologic al microplasticelor asupra ecosistemelor acvatice, au fost calculați următorii trei indici: Indicele de Încărcare cu poluare (PLI), Indicele de Hazard (HI) și Indicele de Risc Ecologic Potențial (PERI).

### 3.5.1 Studiu privind prezența microplasticelor în peștele *Alosa immaculata* (scrumbia)

În prezenta teză de doctorat, a fost evaluată prezența microplasticelor în tractul gastro-intestinal și branhiile colectate de la 20 de exemplare de pești din specia *Alosa immaculata* (scrumbia de Dunăre) capturate din 4 locații de pe Dunăre. Această specie de pești prezintă o importantă valoare economică, în Delta Dunării și pe sectorul Dunării Inferioare, fiind capturate în anul 2019, 348 tone (Milea et al., 2023).

În Figura 3.20 este reprezentată grafic prezența microparticulelor de MPs izolate din branhiile (B) și tractul gastro-intestinal (GIT) al celor 20 de exemplare de *Alosa immaculata* supuse analizei.

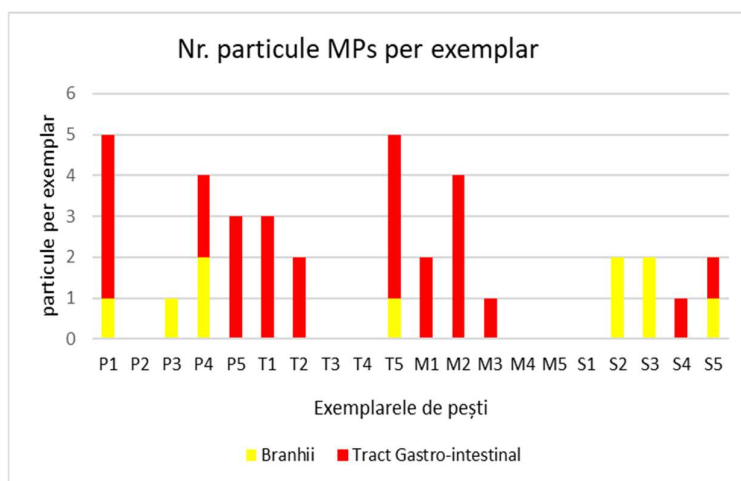


Figura 3.20. Numărul particulelor de MPs identificate în exemplarele de *Alosa immaculata*

A fost semnalată prezența MPs în 14 din cele 20 de exemplare investigate, în minimum 3 exemplare din fiecare stație din care au fost capturate. Cele mai multe microparticule au fost observate în tractul gastro-intestinal, cu o medie de 1,35 particule per exemplar, cea mai mare abundență (4 MPs) fiind observată în exemplarele P1, T5 și M2. Prezența MPs în GIT este datorată ingerării accidentale a acestora prin intermediul apei și sedimentelor sau prin hrană contaminată (Pan et al., 2021). Prezența MPs în GIT favorizează transferul MPs către alte țesuturi și organe, având în vedere faptul că cele de mici dimensiuni pot traversa peretele intestinal (Roch et al., 2020). La nivelul GIT, microplasticele pot provoca obstrucția acestuia dar și afecțiuni inflamatorii, care pot afecta procese precum reproducerea și creșterea, scăderea rezervelor de energie, tulburarea metabolismului, leziuni celulare, etc (Atamanalp et al., 2022). La nivelul branhiilor a fost semnalată o abundență a MPs mai mică decât în GIT, media fiind de 0,5 particule per specimen. Cel mai mare nr. de MPs (2 particule) a fost observat în branhiile colectate de la exemplarele P4, S2 și S3. Branhiile reprezintă una dintre căile importante de pătrundere a

MPs în organismul peștilor, acumularea lor în branhiile putând provoca leziuni fizice și scăderi ale eficienței respiratorii (Kılıç et al., 2022).

În Figura 3.21 este reprezentată clasificarea morfologică a MPs izolate din materialele biologice analizate. Se observă faptul că au fost identificate doar două clase, respectiv fragmente și fibre. În GIT, majoritar au fost identificate fibre (60%), în timp ce în branhiile, fragmente (51,8%).

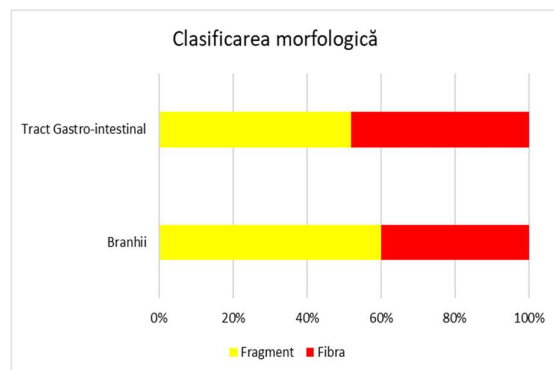


Figura 3.21. Clasificarea morfologică a MPs identificate exemplarele de *Alosa immaculata*

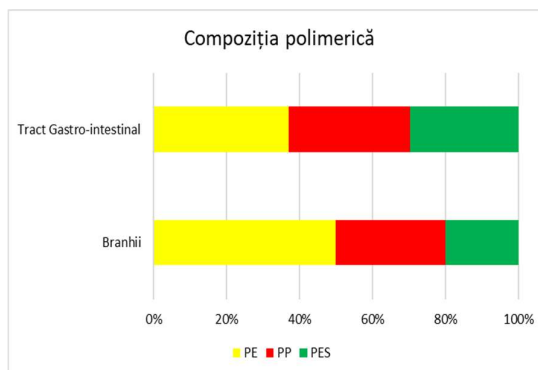


Figura 3.22. Compoziția polimerică a MPs identificate exemplarele de *Alosa immaculata*

În ceea ce privește tipul polimerilor aflați în compoziția MPs izolate (Fig.3.22), au fost identificați următorii polimer: polietilena (50% GIT, 34% B), polipropilena (30% GIT, 33,3% B) și poliesterul (20% GIT, 29,6% B). Se poate observa că, în exemplarele analizate, au fost identificați polimerii cu abundența cea mai mare în probele apă și sedimente colectate din Dunăre. În Figura 3.23 este ilustrat un fragment de MPs, cu dimensiunea de aproximativ 150  $\mu\text{m}$ , ce prezintă în compoziție polimerul PE, izolate din GIT specimenul T1.

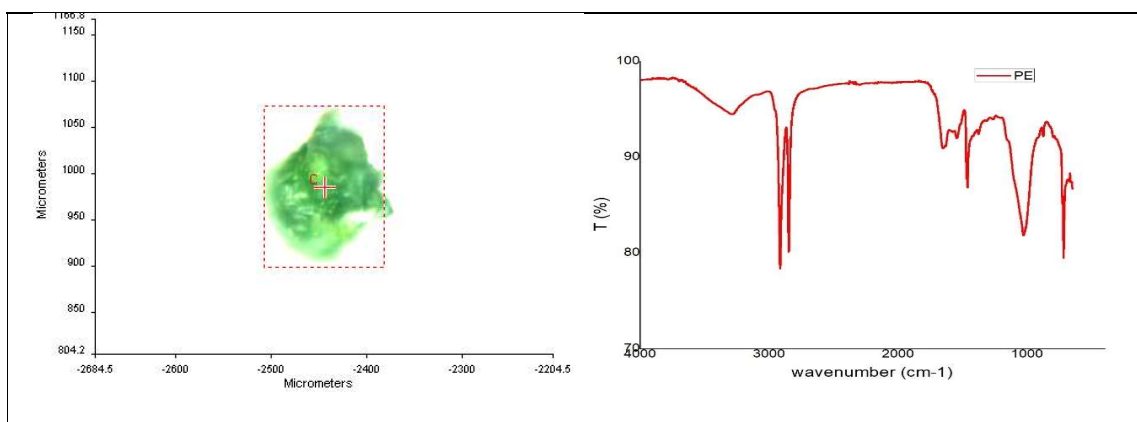


Figura 3.23 Particula de microplastic din PE izolat în exemplarul T1 - GIT

La nivelul GIT în exemplarul P1 a fost identificată particula din PP ilustrată în Fig. 3.24, cu dimensiunea de aproximativ 700  $\mu\text{m}$ . În studiul realizat de Bobori et al., 2022 au fost realizate teste privind evaluarea toxicității polimerul PP asupra speciilor *Danio rerio* (peștele zebra) și *Perca fluviatilis* (bibănuș). Rezultatele obținute au semnalat prezența stresului oxidativ și reducerea funcțiilor celulare hepatice și de la nivelul branhiilor.

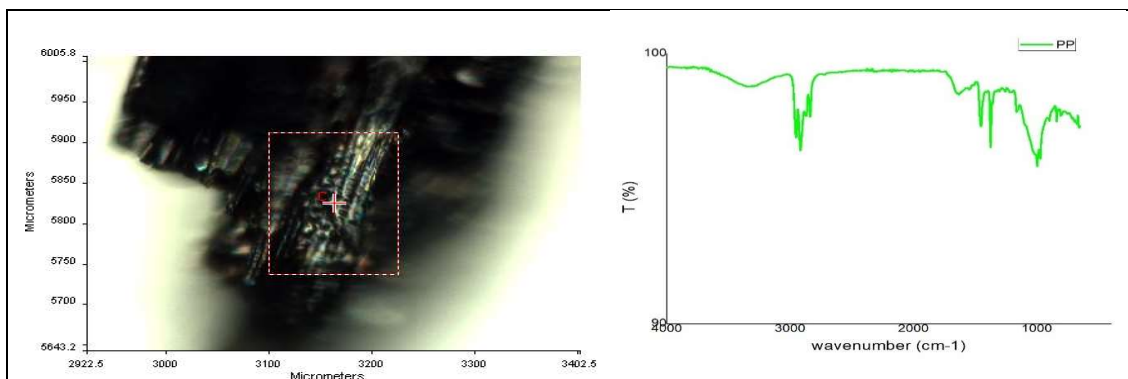


Figura 3.24 Particula de microplastic din PP izolat în exemplarul P1 – GIT

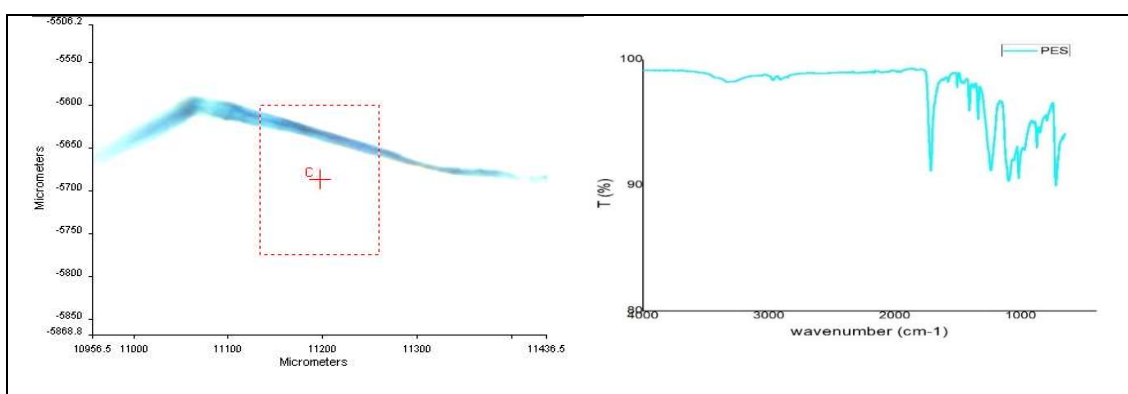


Figura 3.25 Particula de microplastic din PES izolat în exemplarul S3 – Branhii

În Figura 3.25 este ilustrată o fibră din PES izolată din branhiile specimenului S3, cu lungimea de aproximativ 500  $\mu\text{m}$ . Conform literaturii de specialitate, expunerea speciei de pești *Oryzias latipes* (peștele de orez japonez) la microfibre de poliester a indus apariția stresului oxidativ (Kim et al., 2023).

Existența microplasticelor în specia *Alosa immaculata* din Dunăre a fost studiată pentru prima dată în prezenta teză de doctorat.

### 3.5.2 Analiza poluanților cu potențial toxic de pe suprafața microplasticelor

În afara efectelor nocive pe care microplasticele le au asupra ecosistemelor acvatice și sănătății umane, există o direcție cercetată insuficient referitoare la rolul de vector pe care MPs (Brennecke et al., 2016; Zambrano-Pinto et al., 2024) îl au în transportul unor poluanți industriali și a unor microorganisme dăunătoare. Prezenta teză de doctorat cuprinde experimente și interpretări legate de transportul poluanților industriali, respectiv metale.

În cadrul analizelor, am combinat tehnologia SEM cu cea EDX, ceea ce mi-a permis să formulez concluzii calitative și cantitative asupra prezenței metalelor grele și confirmării rolului de vector de transport al MPs.

În Figura 3.26 este exemplificată singura probă cu 5 particule de plastic, facil de observat, optic și analitic, care a fost supusă analizei SEM-EDX (dimensiune reală). Microplasticele au fost colectate din apa Dunării, în proximitatea pontonului Universității “Dunărea de Jos”. După prelevare, acestea au fost analizate direct, fără a fi supuse

proceselor de pregătire a probelor (digestie sau separare), astfel încât să nu fie influențată compoziția și morfologia lor. Sunt ilustrate 5 microparticule de diferite culori, fixate pe suportul de analiză prevăzut cu bandă dublu adezivă cu strat conductor din carbon.

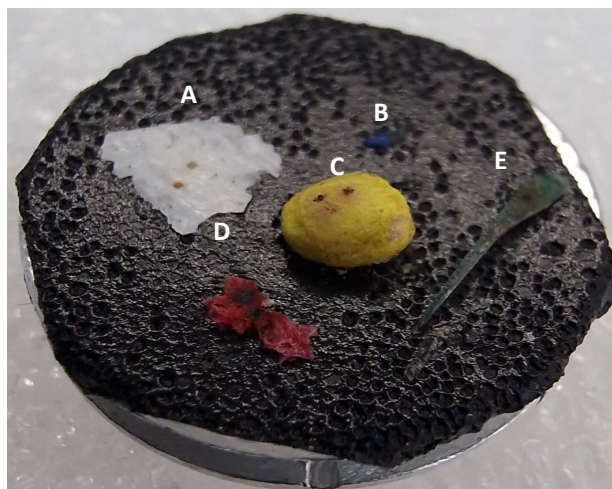


Figura 3.26. Microplasticele supuse analizei SEM-EDX

În vederea stabilirii tipului de polimeri aflați în structura particulelor supuse analizei SEM, au fost realizate determinări utilizând metoda ATR-FTIR (Fig. 3.27) din care au reieșit următoarele concluzii:

- Particula A (Fig. 3.27) reprezintă o particulă de vopsea pe bază de rășină obținută prin policondensare aldehidică (PC – aldehydă);
- Particula B prezintă în compoziție polimerul poliuretan (PE);
- Particula C prezintă în compoziție polimerul polistiren (PS);
- Particula D prezintă în compoziție polimerul polietilenă (PUR);
- Particula E în compoziție polimerul polietilenă (PE).

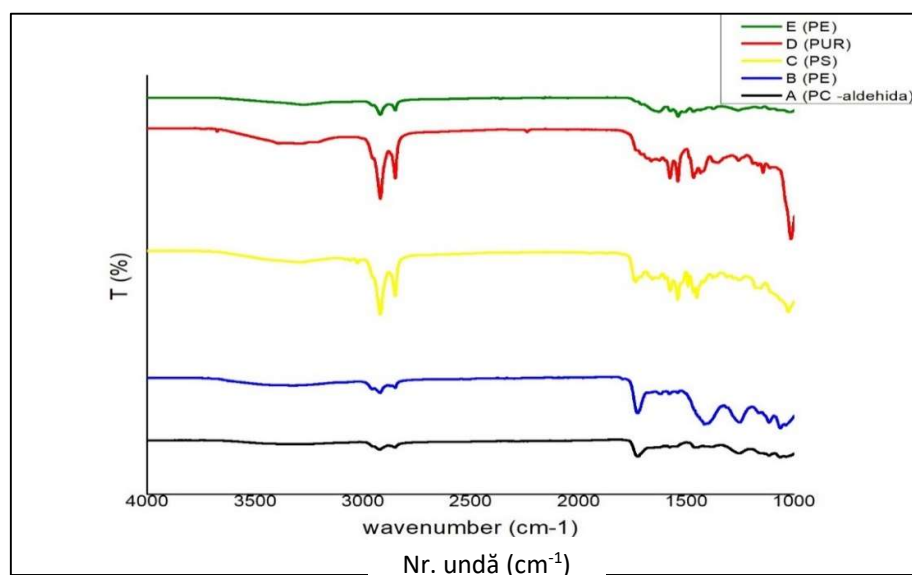


Figura 3.27. Spectrele FTIR ale polimerilor identificați în microparticulele analizate la SEM

Din analiza aprofundată cu factori de mărire superiori, au rezultat următoarele caracteristici ale microparticulelor:

- structură neuniformă cu zone cavernoase care multiplică suprafața de contact;
- forma geometrică a MPs diferă în funcție de proveniență, de tipul de polimer și de condițiile de dezintegrare ale materialelor originare.

În continuare vom prezenta referințele calitative și cantitative despre 2 din cele 5 particule identificate cu tehnologia SEM-EDX.

#### Particula A

În imaginea cu un grad de mărire de 60x (Fig. 3.28 a) există aparența unei suprafețe netede cu zone de interacțiune reduse. Ținând cont de dimensiunile particulelor care conțin poluanți industriali (metale grele), am procedat la creșterea gradului de multiplicare prin scanarea unor zone definite din această imagine. Rezultatul se poate observa în imaginile ilustrate în Fig. 3.28 c și d, unde apar în mod clar zone poroase/cavernoase propice pentru fixarea unor specii chimice sau a unor microorganisme. Se poate considera, de asemenea, faptul că aceste zone de fractură (Fig. 3.52 b) sunt originea nanoplasticilor prin dezintegrarea unor fragmente din microplastice. În Fig. 3.28 c și d, cu un grad de mărire superior (2500x, respectiv 5490x) sunt scoase în evidență zonele în care degradarea suprafețelor poate conduce la adsorbția unor specii chimice cu un grad de reactivitate relativ scăzut. Morfologia suprafeței MPs reprezintă un element esențial pentru adsorbția poluanților. Se poate observa că nu se discută despre interacțiuni chimice la modul propriu, ci de modalități de adsorbție bazate pe interacțiuni subtile între substratul de polimer și mediile moleculare adiacente.

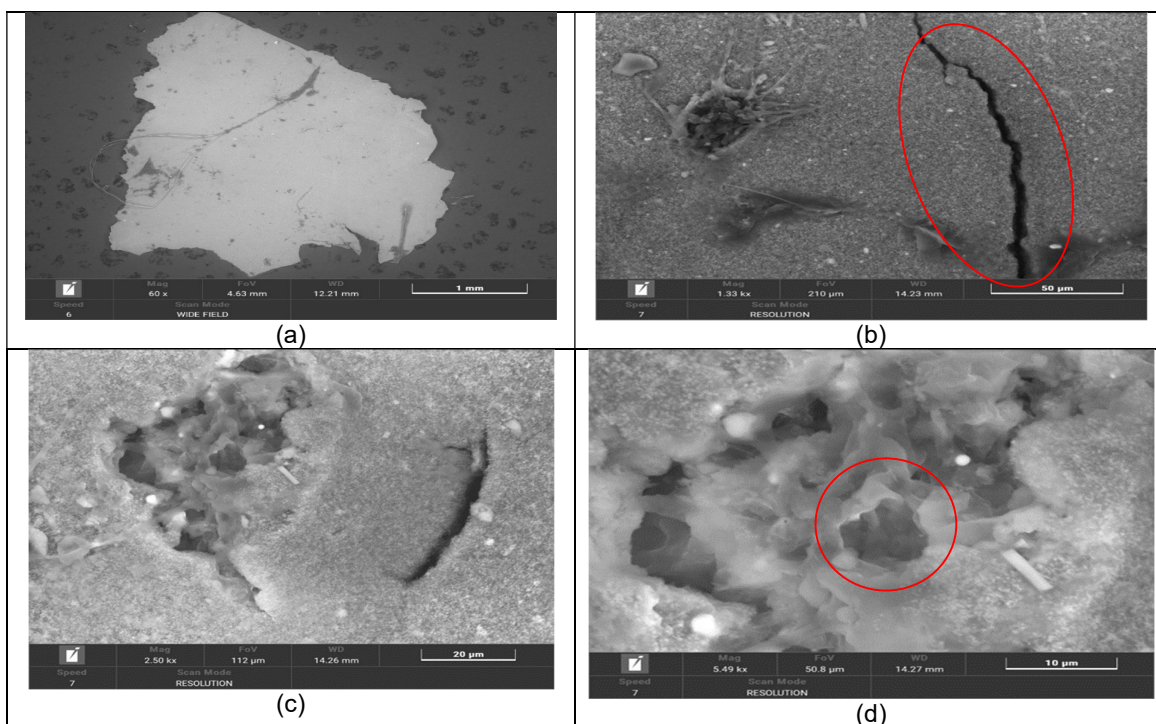


Figura 3.28. Imaginile SEM ale particulei A obținute la diferite grade de amplificare (a) 60x, (b) 1330x, (c) 2500x, (d) 5490x

Analiza rolului de vector pentru MPs a fost scoasă în evidență prin utilizarea tehnologiei EDX și determinarea compoziției cantitative elementale a particulelor MPs. Analiza EDX (Tab. 3.2) a particulei confirmă prezența unor metale precum Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Hg, care ar putea fi adsorbite pe suprafața fragmentului, sau chiar în structură.

Tabelul 3.2. Compoziția elementală EDX a particulei A

Element	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Cu	Zr	Cd	Hg	TOTAL
Precent masic %	36,57	31,89	0,11	0,11	0,95	1,14	0,06	1,51	26,34	0,14	0,06	0,22	0,82	0,05	0,07	100

Se constată o concentrație ridicată de titan (26,34%), mult mai importantă decât în celelalte probe, observație ce poate fi explicată de prezența colorantului pe bază de  $TiO_2$  în compoziția vopselei, având în vedere faptul că microparticula analizată prezintă culoarea specifică acestui oxid, respectiv, alb. Analiza FTIR a confirmat originea microparticulei (vopsea), având în vedere faptul că a fost identificată o rășină obținută prin policondensare aldehidică (în general, între uree, sau derivații ei, și formaldehidă). Conform (Tagg et al., 2024), vopsele sunt considerate a fi surse secundare de MPs. Cel mai probabil, această microparticulă provine de la transportul naval, respectiv de la vopseaua de pe suprafața ambarcațiunilor. Conform literaturii de specialitate, vopselele folosite pentru nave reprezintă o importantă sursă de poluare cu metale, în special metale grele (Cu, Zn, Pb), având în vedere faptul că prezintă în compoziție diferiți compuși pe bază de metale cu rol anticoroziv sau antidepuneri ale algelor și nevertebratelor (antifouling).

### Particula B

În Fig. 3.29 (a și b) sunt ilustrate imaginile SEM ale particulei B, cu gradul de mărire 261x și un detaliu obținut cu o amplificare de până la 5140x.

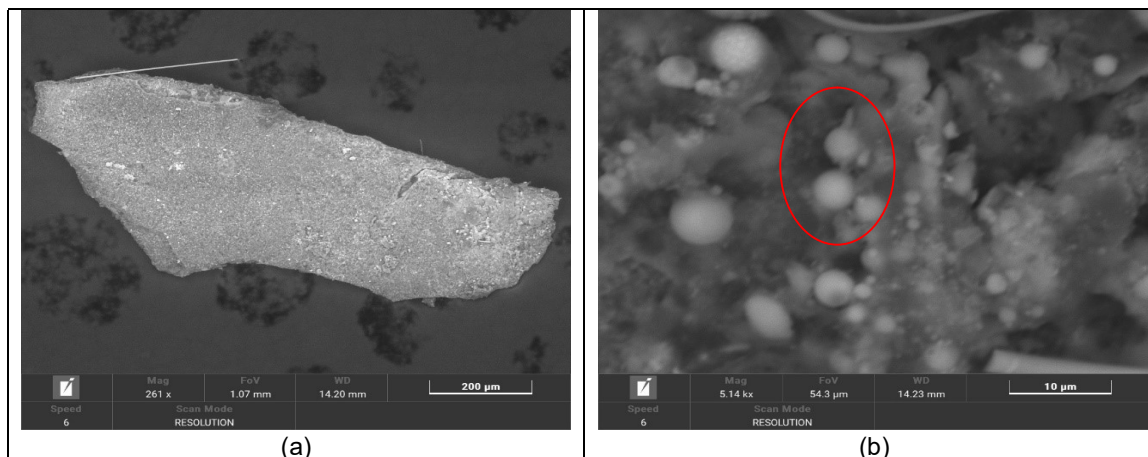


Figura 3.29. Imaginile SEM ale particulei B obținute la diferite grade de amplificare (a) 261x, (b) 5140x

Din Fig. 3.29 a se poate observa o structură relativ uniformă, care privită în profunzime (Fig. 3.29 b) prezintă cavități diverse și se observă prezența unor particule sferice, care ar putea fi de natură organică, anorganică sau amorfă. De asemenea, se observă forme de degradare ale particulei. Forma neregulată a particulei de plastic, implicit vârfurile ascuțite, pot reprezenta un pericol pentru biota acvatică, acestea provocând leziuni



și inflamații la nivelul intestinului, atunci când sunt ingerate de pești (Choi et al., 2018). În ceea ce privește rezultatele obținute în urma analizei EDX (Tabelul 3.7), carbonul și oxigenul se regăsesc în ponderea cea mai mare, acestea fiind componentele principale ale materialelor plastice (Jeyasanta et al., 2023). De asemenea, se observă, într-o pondere mai mică, prezența elementelor metalice Fe, Ti și Zr, dar și a metalelor grele, precum Cu și Hg, evidențiindu-se încă o dată rolul microplasticilor de vector de transport al metalelor.

Tabelul 3.3. Compoziția elementală EDX a particulei B

Element	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zr	Hg	Total
Prezent masic %	48,66	31,83	0,36	1,18	2,37	0,2	0,24	11,06	1,51	1,67	0,58	0,22	0,1	100

### 3.5.3 Evaluarea riscului ecologic al microplasticilor

Pentru a evalua riscul ecologic privind prezența microplasticilor în ecosistemele acvatice studiate, în prezenta lucrare de doctorat au fost aplicați următorii trei indici: Indicele de Încărcare cu Poluare (PLI), Indicele de Hazard (HI) și Indicele de Risc Ecologic Potențial (PERI) (Lithner et al., 2011). Acești indici au fost calculați în premieră pe baza rezultatelor obținute în urma evaluării prezenței microplasticilor în apa și sedimentul colectat din cele 11 stații de prelevare (S1-S11), amplasate pe sectorul Dunării Inferioare, zonei predeltaice și deltaice.

Indicele de Încărcare cu Poluare (PLI) a fost aplicat în acest studiu pentru a evalua nivelul de poluare cu MPs a apei și sedimentului Dunării. În Figurile 3.30 a și b sunt reprezentate grafic rezultate obținute în urma calculării indicelui PLI utilizând concentrațiile microplasticilor din apă (Fig. 3.30 a) și sediment (Fig. 3.30 b). Pentru apa Dunării, valorile au variat în domeniul 1 - 1,63, cea mai mare valoare fiind înregistrată în stația S6 amplasată în apropierea zonei de vărsare a Brațului Chilia în Marea Neagră, locație în care a fost observată cea mai concentrație de MPs.

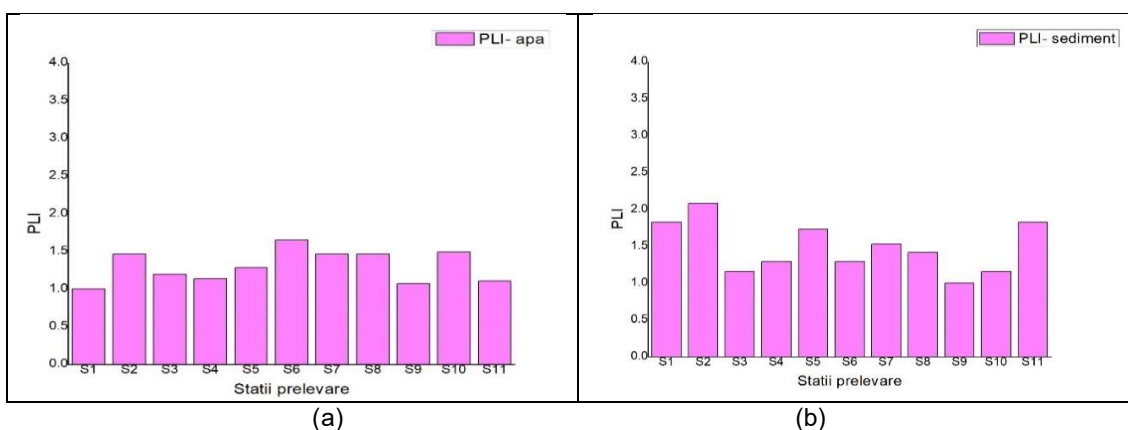


Figura 3.30. Valorile indicelui PLI pentru apa (a) și sediment (b)

Conform rezultatelor obținute, gradul de poluare cu MPs este unul de scăzut (nivelul I), fiind obținute valori sub 10 (vezi Tabelul 2.10). În ceea ce privește rezultatele PLI obținute pentru sediment, valorile au fost mai mari decât la apă, fiind cuprinse în intervalul 1 - 2,08, valoarea maximă fiind înregistrată în stația S2, localizată la zona de confluență a râului Prut cu Dunărea. Cu toate acestea, și în cazul sedimentului, nivelul de poluare cu MPs este unul scăzut.

În vederea evaluării potențialului toxic al MP's în ecosistemele acvatice este necesară atât determinarea concentrației, cât și compoziția chimică, respectiv tipul polimerilor. Indicele de Hazard (HI) sau Indicele de Hazard al Polimerilor, așa cum mai este cunoscut în literatura de specialitate (PHI), este calculat pe baza potențialului toxic al fiecărui polimer asupra mediului (Xu et al., 2018). În Fig. 3.31 a și b sunt reprezentate grafic valorile indicelui HI pentru apa (Fig. 3.57 a) și sedimentul Dunării (Fig. 3.31 b). Indicele HI a înregistrat rezultate cuprinse în intervalul 3,1 – 8,7, excepție făcând valoarea obținută în stația Stația S6 (523,5). Acest caz particular este datorat scorului mare de toxicitate ( $S_n$ ) al polimerului ABS întâlnit în stația S6, care are valoarea 6552 (Tabelul 2.11), în comparație cu ceilalți polimeri (PE - 11, PP- 1, etc.). Rezultatele obținute au fost corespunzătoare unui nivel de toxicitate mediu (nivel II), excepție făcând valoarea obținută în stația S6, care a clasificat apa cu nivel crescut de toxicitate (nivel IV). În sediment, valorile indicelui HI au variat în domeniul 5,3 – 8,5, acestea fiind corespunzătoare nivelului II de hazard, datorat prezenței majoritare a polimerilor ce prezintă un scor de toxicitate  $S_n$  mai scăzut (ex. PE și PP).

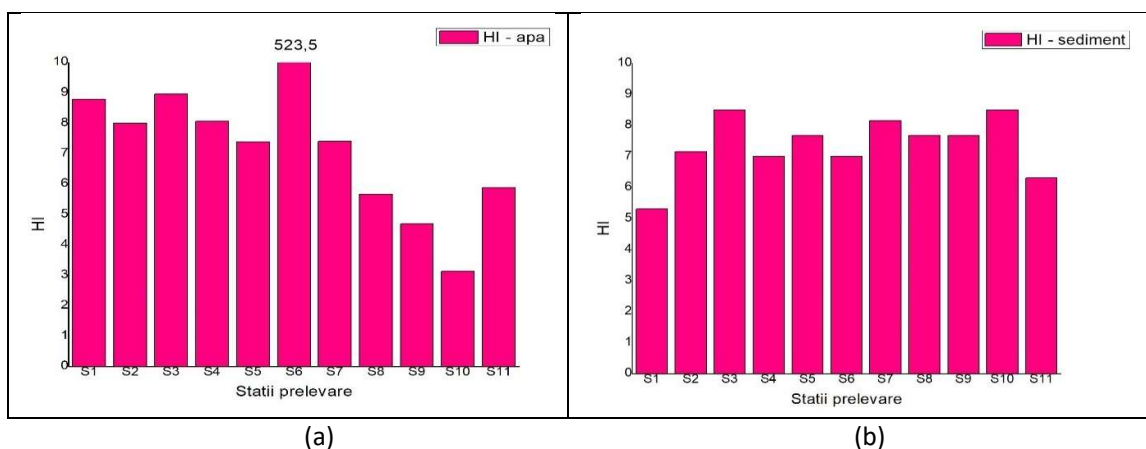


Figura 3.31 Valorile indicelui HI pentru apa (a) și sediment (b)

Spre deosebire de ceilalți doi indici utilizați (PLI și HI), Indicele de evaluare a unui risc ecologic (PERI) ia în considerare atât efectele produse de abundența microplasticilor potențial în mediu, cât și toxicitatea polimerilor aflați în compoziția acestora (Yin, 2023).

În Fig. 3.32 (a și b) sunt reprezentate grafic valorile indicelui PERI pentru apa (Fig. 3.52 a) și sedimentul (Fig. 3.32 b) Dunării. Pentru probele de apă, valorile indicelui PERI au variat în domeniul 2,2 – 6,3, excepție făcând valoarea 373,92 înregistrată în stația S6.

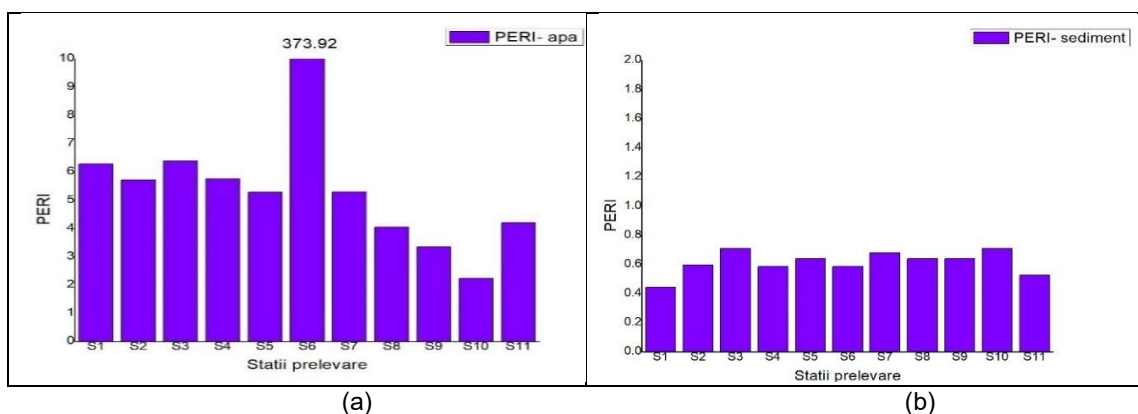


Figura 3.32. Valorile indicelui PERI pentru apa (a) și sediment (b)

Analog indicelui HI, acest rezultat se datorează prezenței polimerului ABS, în formula de calcul a acestui indice fiind luat în considerare și scorul de toxicitate  $S_n$ , care pentru acest polimer este mare (6552). Rezultatele obținute sunt corespunzătoare unui risc ecologic minor în toate stațiile, excepție stația S6, unde valoarea a depășit pragul de 300, nivelul de risc fiind unul crescut (III). Valorile obținute pentru sediment, au fost încadrate în domeniul 0,4 – 0,7 nivelul de risc conform acestor rezultate fiind unul minor.

### 3.5.4 Concluzii parțiale

Rezultatele au permis formularea următoarelor concluzii parțiale:

- A fost evaluată prezența MPs la nivelul branhiilor și tractului gastro-intestinal în specia de pești *Alosa immaculata* din fluviul Dunărea.
- Cea mai mare abundență de MPs a fost identificată la nivelul GIT (4 particule per exemplat) în 3 indivizi. Concentrația medie MPs în GIT a fost de 1,35 particule per exemplar.
- La nivelul branhiilor a fost semnalată o abundență a MPs mai mică decât în GIT, media fiind de 0,5 particule per specimen, cea mai mare abundență fiind de 2 particule per exemplar.
- În exemplarele de pești analizați, au fost identificate fragmente și fibre ce prezintă în compoziție polimerii PE, PP și PES.
- A fost aplicată tehnica SEM-EDX pentru analiza morfologică și elementală a unor microplastice.
- Rezultatele EDX au evidențiat prezența la nivel de urme a unor metale toxice aflate în compoziția microplasticelor, precum: Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Hg.
- Analiza combinată SEM-EDX a condus la confirmarea ipotezei că microplasticele afectează mediul și sănătatea umană, atât direct, cât și în calitate de vectori de transport pentru specii chimice poluante. Structurile neuniforme afectează rezistența mecanică a acestor microparticule și creează condițiile pentru dezintegrări parțiale și transformarea în nanoplastice.
- A fost evaluat riscul ecologic al MPs din apa și sedimentul Dunării, calculând următorii indici: Indicele de Încărcare cu Poluare (PLI), Indicele de Hazard (HI) și Indicele de Risc Ecologic Potențial (PERI).
- Conform indicelui PLI, gradul de poluare cu MPs al apei și sedimentului Dunării pe sectorul monitorizat este unul de scăzut (nivelul I).
- Rezultatele indicelui HI aplicat pentru microplastice din apa, au indicat un nivel de toxicitate mediu (nivel II), excepție făcând valoarea obținută în stația S6, care a clasificat apa cu nivel crescut de toxicitate (nivel IV).
- În sediment, valorile indicelui HI au indicat un nivel mediu de toxicitate (II).
- Indicele PERI a evidențiat prezența unui risc ecologic minor în toate stațiile, excepție făcând valorile obținute în stația S6, nivelul de risc fiind unul crescut (III).
- Valorile indicelui PERI obținute pentru sediment au fost corespunzătoare unui nivel de risc minor.

## **CAPITOLUL 4. Concluzii finale, direcții viitoare de cercetare și contribuții personale**

Rezultatele obținute în urma cercetărilor efectuate în prezenta teză de doctorat, au condus la formularea următoarelor concluzii finale:

- Activitățile industriale desfășurate în orașele riverane Dunării, respectiv Brăila, Galați și Tulcea, influențează calitatea apei Dunării, fiind observat un nivel inferior în stațiile de prelevare situate în proximitatea zonelor cu impact direct. Bineînțeles că trebuie avut în vedere și aportul provenind din amonte față de zona de observație directă;
- Conform indicelui WQI, 53% din stațiile de prelevare au fost clasificate în clasa de calitate III (slabă), în timp ce 47% au fost clasificate în clasa de calitate II (bună). Comparativ cu WQI, rezultatele obținute prin utilizarea WPI au clasificat apa strict în clasa de calitate II. CCME-WQI a clasificat apa colectată din 98% din locații în clasa de calitate II. Valoarea indicelui WQI, după algoritmul aplicat și susținut în publicații de echipa de cercetători din care fac parte, pe sectorul Dunării de Jos, are de cele mai multe ori, valori medii (categoriile II și III). Aceste rezultate sunt coroborate de evaluările făcute prin cei trei indici, respectiv, PLI, HI și PERI, care în majoritatea cazurilor susțin un grad de poluare mediu pe Dunăre cu microplastice. Astfel, se deschide perspectiva introducerii MPs, drept parametri integrați în indicii WQI;
- Experimentele dezvoltate în prezenta teză de doctorat, au reușit să clarifice unele aspecte legate de aportul țărilor riverane la poluarea Dunării, rezultând faptul că există, cel puțin în domeniul MPs, un aport semnificativ mai mare cantitativ, concentrațiile de MPs observate la Moldova Veche au fost de aproximativ 6 ori mai mari decât la Isaccea, iar cele de MaPs colectate la Moldova Veche au înregistrat concentrații de aproximativ 10 ori mai mari decât la Isaccea. Aceste rezultate confirmă problematica aportului țărilor riverane pentru că sunt mult superioare rapoartelor între debitele înregistrate între cele două puncte de observare;
- MPs și MaPs sunt distribuite în secțiunile transversale ale Dunării după parametri, cum ar fi topografia acestor secțiuni și vitezele în diferite arii ale lor, astfel se constată că prezența MPs și MaPs a fost observată în toate cele trei secțiuni transversale ale Dunării. La Moldova Veche, concentrațiile maxime de MPs și MaP au fost colectate de la suprafață, din proximitatea malului românesc. În locația de la Isaccea, cea mai ridicată concentrație de MPs a fost observată în apropierea șenalului navigabil, iar cea de MaPs, la suprafață, în vecinătatea malului ucrainean;
- Variația sezonieră a evidențiat dependența concentrațiilor particulelor plastice de nivelul debitului Dunării, cele mai mici concentrații fiind observate în anotimpul de vară, atunci când debitul a înregistrat cele mai mici valori;
- Din analiza distribuției verticale în coloana de apă a MPs, în majoritate cazurilor, cele mai mari concentrații au fost observate în stratul de suprafață al apei;
- Micro- și macroplasticele au prezentat diversitate cromatică, iar din punct de vedere al formei particulelor, au fost colectate fragmente >filme>linii>fibre>granule în ordinea prezentată;
- Principalele surse de poluare identificate sunt industriile producătoare și prelucrătoare de materiale plastice, precum și industriile în care utilizarea

- materialelor plastice este secundară. De asemenea, deșeurile plastice (ambalaje, pungă, recipiente) și apele uzate menajere, reprezintă surse importante de poluare.
- Polimerii identificați în probele colectate de la Moldova Veche și Isaccea au fost în următoarea ordine: PE>PP>PS>EPDM>ABS>CE>PU>EVA;
  - A fost evaluată pentru prima dată prezența microplasticelor în sectorul predeltaic și deltaic al Dunării. Cele mai mari concentrații au fost colectate în apropierea zonei de vărsare a Brațului Chilia în Marea Neagră ( $2,8 \text{ particule} \cdot \text{m}^{-3}$ ) și la confluența râului Prut cu fluviul Dunărea ( $2 \text{ particule} \cdot \text{m}^{-3}$ );
  - În coloana de apă, în majoritatea stațiilor, cele mai mari concentrații au fost înregistrate la suprafață. La adâncimea de 7 metri, valoarea maximă a fost identificată pe brațul Sulina, în dreptul localității Crișan ( $1,8 \text{ particule} \cdot \text{m}^{-3}$ );
  - Polimerii identificați în compoziția microplasticelor din zona predeltaică și deltaică, în următoarea ordine: PE>PP>PES>PS>EPDM>ABS>CE. De asemenea, din punct de vedere morfologic, majoritatea MPs din apă au fost fragmente>fibre>filme;
  - Prezența microplasticelor a fost observată și în sedimentul Dunării. Cea mai mare abundență a fost întâlnită la confluența râului Prut cu Dunărea ( $52 \text{ particule} \cdot \text{kg}^{-1}$ );
  - Polimerii identificați în MPs din probele de sediment au fost PE, PP și PES;
  - În general, s-a observat o distribuție uniformă în ceea ce privește caracteristicile morfologice ale MPs colectate din cele două verticale ale coloanei de apă și sediment;
  - A fost evaluată prezența MPs la nivelul branhiilor și tractului gastro-intestinal în specia de pești *Alosa immaculata* din fluviul Dunărea;
  - Cea mai mare abundență de MPs a fost identificată la nivelul GIT (4 particule per exemplar) în 3 indivizi. Concentrația medie MPs în GIT a fost de 1,35 particule per exemplar;
  - La nivelul branhiilor a fost semnalată o abundență a MPs mai mică decât în GIT, media fiind de 0,5 particule per specimen, cea mai mare abundență fiind de 2 particule per exemplar;
  - A fost aplicată tehnica SEM-EDX pentru analiza morfologică și elementală a unor microplastice. Rezultatele EDX au evidențiat prezența la nivel de urme a unor metale toxice aflate în compoziția microplasticelor, precum: Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Hg;
  - Analiza combinată SEM-EDX a condus la confirmarea ipotezei că microplasticele afectează mediul și sănătatea umană, atât direct, cât și în calitate de vectori de transport pentru specii chimice poluante. Structurile neuniforme afectează rezistența mecanică a acestor microparticule și creează condițiile pentru dezintegrări parțiale și transformarea în nanoplastice;
  - A fost evaluat impactul microplasticelor asupra apei și sedimentului Dunării Inferioare, calculând următorii indici: Indicele de Încărcare cu Poluare (PLI), Indicele de Hazard (HI) și Indicele de Risc Ecologic Potențial (PERI);
  - Conform indicelui PLI, gradul de poluare cu MPs al apei și sedimentului Dunării pe sectorul monitorizat este unul de scăzut (nivelul I);
  - Rezultatele indicelui HI aplicat pentru microplastice din apă, au indicat un nivel de toxicitate mediu (nivel II), excepție făcând valoarea obținută în stația S6, care a clasificat apa cu nivel crescut de toxicitate (nivel IV). În sediment, valorile indicelui HI au indicat un nivel mediu de toxicitate (II);

- Indicele PERI a evidențiat prezența unui risc ecologic minor în toate stațiile, excepție făcând stația S6, nivelul de risc fiind unul crescut (III). Valorile indicelui PERI obținute pentru sediment au fost corespunzătoare unui nivel de risc minor;
- În prezentul studiu au fost utilizate trei modele (YOLOv8, YOLOv5 și Mask R-CNN) de Inteligență Artificială, pentru automatizarea proceselor de clasificare și caracterizare morfologică MPs în cele trei clase (fragmente, fibre și granule), cele mai mari precizii au fost obținute cu modelul YOLOv5;
- Propunem introducerea indicatorului „suprafață” pentru caracterizarea MPs.

### Direcții viitoare de cercetare

- Extinderea zonei de studiu către alte ecosisteme acvatice în vederea obținerii unei imagini de ansamblu în ceea ce privește prezența microplasticelor în Bazinul Hidrografic al Dunării de pe teritoriul României;
- Analiza prezenței microplasticelor în alte specii de pești din Dunăre și Marea Neagră, atât la nivelul organelor, cât și în mușchi;
- Realizarea unor teste de evaluare a toxicității microplasticelor asupra comportamentului peștelui Zebra (*Danio rerio*), având parametri fiziologici cei mai apropiați de ai omului;
- Analiza prezenței microplasticelor în apele uzate menajere și cuantificarea aportului SEAU riverane zonei Dunării de Jos asupra concentrației de MPs din apa fluviului.
- Evaluarea interacțiunii dintre microplastice și oxidanții utilizați în procesele de dezinfecție a apelor în stațiile de epurare a apelor uzate (clorinare, expunere UV, etc.);
- Analiza prezenței altor poluanți organici (ex. compuși farmaceutici, pesticide, PAH) și agenți patogeni de pe suprafața microplasticelor;
- Analiza concentrației de nano- și microplastice în apele potabile imbuteliate, utilizând gaz cromatografia cu modul de termodesorbție;
- În aparență, microplasticele au ca proveniență interacțiunea diferitelor materiale cu apa, astfel, la nivelul echipei de cercetare există inițiat un studiu prin care am realizat eșantionarea cu sisteme de filtrare și pompare a particulelor din aer, în vederea determinării ponderei pe specii chimice, a particulelor din atmosferă. Pană în prezent, observațiile s-au făcut prin separarea particulelor cu componentă metalică și determinări ICP-MS. În perioada următoare, vom determina prezența unor structuri chimice ale particulelor organice, inclusiv a MPs;
- Pentru a evalua în mod controlat acumularea MPs în ihtiofaună, în perioada următoare la nivelul echipei noastre vom amenaja un laborator natural (iaz) alimentat cu apă din Dunăre, ce va fi populat cu pești (puiet) provenind din zone independente de Dunăre.

### Contribuții personale

#### Articole științifice indexate Web of Science

1. **Calmuc, M.**, Calmuc, V., Arseni, M., Topa, C., Timofti, M., Georgescu, L.P., Iticescu, C., 2020. *A Comparative Approach to a Series of Physico-Chemical Quality Indices Used in Assessing Water Quality in the Lower Danube*. *Water* 12, 3239. <https://doi.org/10.3390/w12113239>; **IF 2.544**
2. **Madalina Calmuc**, Valentina Calmuc, Maxim Arseni, Ira-Adeline Simionov, Alina

- Antache, Constantin Apetrei, Puiu-Lucian Georgescu, Catalina Iticescu, *Identification and characterization of plastic particles found in the lower Danube river*, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering 2022, Vol. XI, Print ISSN 2285-6064, 320-325
3. **Calmuc, M.**, Calmuc, V.-A., Lazar, N.N., Arseni, M., Simionov, I.-A., Mihaela, T., GEORGESCU, P.-L., Iticescu, C., Study on microplastics occurrence in the lower Danube river water, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering. Vol. XII, 2023 Print ISSN 2285-6064, CD-ROM ISSN 2285-6072, Online ISSN 2393-5138, ISSN-L 2285-6064 **IF=0.4**.
  4. Procop, I., Calmuc, M.\*, Pessenlehner, S., Trifu, C., (d), Cantaragiu Georomila, A., Calmuc, V., Fetecău, C., Iticescu, C., Musat, V. \*, Liedermann M., *The First Spatio-Temporal Study of the Microplastics and Meso-Macroplastics Transport in the Romanian Danube*, **acceptat spre publicare în** Environmental Sciences Europe, SpringerOpen., **IF= 6**.
  5. Lazăr, N.-N., Călmuc, M., Milea, Ștefania-A., Georgescu, P.-L., Iticescu, C., 2024. Micro and nano plastics in fruits and vegetables: A review. Heliyon 10, e28291. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28291>, **IF-3.4**.
  6. Calmuc, V. A., **Calmuc, M.**, Arseni, M., Topa, C. M., Timofti, M., Burada, A., Iticescu C, & Georgescu, L. P. (2021). Assessment of heavy metal pollution levels in sediments and of ecological risk by quality indices, applying a case study: The Lower Danube River, Romania. Water, 13(13), 180, <https://doi.org/10.3390/w13131801> **IF=3.103**
  7. Calmuc, V.-A., **Calmuc, M.**, Arseni, M., Simionov, I.-A., Antache, A., Milea, Ștefania-A., Iticescu, C., GEORGESCU, P.-L., 2023. Spatial distribution of pharmaceuticals in the lower danube river water, 2023, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering. Vol. XII, Print ISSN 2285-6064, CD-ROM ISSN 2285-6072, Online ISSN 2393-513 **IF=0.4**
  8. Simionov, I.-A., **Călmuc, M.**, Iticescu, C., Călmuc, V., Georgescu, P.-L., Faggio, C., Petrea, Ș.-M., 2023. Human health risk assessment of potentially toxic elements and microplastics accumulation in products from the Danube River Basin fish market. Environ. Toxicol. Pharmacol. 104, 104307. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2023.104307> **IF=4.3**
  9. Milea, Ștefania-A., Lazăr, N.-N., Simionov, I.-A., Petrea, Ștefan-M., **Călmuc, M.**, Călmuc, V., Georgescu, P.-L., Iticescu, C., 2023. Effects of cooking methods and co-ingested foods on mercury bioaccessibility in pontic shad (*Alosa immaculata*). Curr. Res. Food Sci. 7, 100599. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2023.100599> **IF=6.3**
  10. Puiu-Lucian Georgescu, Simona Moldovanu, Catalina Iticescu, **Madalina Calmuc**, Valentina Calmuc, Catalina Topa, Luminita Moraru, Assessing and forecasting water quality in the Danube River by using neural network approaches, Science of The Total Environment, Volume 879, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162998> **IF=9.8**.
  11. Ira-Adeline SIMIONOV, **Mădălina CĂLMUC**, Alina ANTACHE, Valentina CĂLMUC, Ștefan-Mihai PETREA, Aurelia NICA, Victor CRISTEA, Mihaela NECULIȚĂ, *The Use Of Pectinatella Magnifica As Bioindicator Forbheavy Metals Pollution In Danube Delta*, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering 2022, Vol. XI, Print ISSN 2285-6064, 320-325.

12. Alina ANTACHE, Valentina CALMUC, Stefan-Mihai PETREA, Ira-Adeline SIMIONOV, **Madalina CALMUC**, Aurelia NICA, Dragos CRISTEA, Mihaela NECULITA, *The influence of pharmaceutical residues from surface waters on fish oxidative stress: A review*, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering 2022, Vol. XI, Print ISSN 2285-6064, 320-325.
13. Arseni, M., Rosu, A., Petrea, SM., **Calmuc, M.**, Rosu, B., Constantin, DE., ; Iticescu, C., Georgescu, PL, *The positive effects of channels restoration in the Danube Delta Biosphere Reserve*, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering 2022, Vol. XI, Print ISSN 2285-6064, pag. 314-319.

#### **Articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI)**

1. **Calmuc, M.**, Calmuc, V.A., Georgescu, L.P., Iticescu, C., Arseni, M., 2020. Assessment of nutrients and oxygen regime in the Lower Danube water Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 43, 68–74.
2. **Călmuc Mădălina**, Călmuc Valentina-Andreea, Iticescu Catalina, Georgescu P. Lucian, Timofti Mihaela, Arseni Maxim, Țopa Maria Cătălina, Roșu Adrian. *Assessing the lower Danube water quality using the water pollution index*. Tehnomus Journal, 2019, pp. 77-81.
3. Calmuc, V.A., **Călmuc, M.**, Arseni, M., Iticescu, C., Georgescu, L.P., 2020. *Preliminary statistical relationship between heavy metals in Lower Danube sediments* Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 43, 62–67;
4. Arseni Maxim, Rosu Adrian, Georgescu Puiu Lucian, Iticescu Catalina, Calmuc Valentina, **Calmuc Madalina**. *Impact of expansion and contraction coefficients on water surface profile*. Tehnomus Journal, 2019, pp. 60-65.
5. Călmuc Valentina-Andreea, **Călmuc Mădălina**, Georgescu P. Lucian, Iticescu Catalina, Timofti Mihaela, Arseni Maxim, Țopa Cătălina, Roșu Adrian. *Spatial distribution of heavy metals in the Danube surface sediment near the Galati City*. Tehnomus Journal, 2019, pp. 66-70.

#### **Lista participări la conferințe naționale și internaționale**

1. **Madalina Calmuc**, Valentina Andreea Calmuc, Maxim Arseni, Adrian Roșu, Puiu-Lucian Georgescu, Catalina Iticescu, Assessment of the microplastics presence in the Lower Danube River water and sediment (SCDS-UDJG 2024 The 12th Edition, GALAȚI, 6th-7th of June 2024).
2. Valentina Andreea Calmuc, **Madalina Călmuc**. Maxim Arseni, Cătălina Iticescu, Puiu-Lucian Georgescu, Detection of pharmaceuticals in fish species from the Danube River SCDS-UDJG 2024 The 12th Edition, GALAȚI, 6th-7th of June 2024).
3. **Madalina Călmuc**, Valentina Andreea Călmuc, Nina Nicoleta Condurache, Maxim Arseni, Ira-Adeline Simionov, Mihaela Timofti, Puiu-Lucian Georgescu, Catalina Iticescu, Study on microplastics occurrence in the Lower Danube river water, The International Conference Agriculture For Life, Life For Agriculture, iunie 2023.
4. Valentina Calmuc, **Madalina Calmuc**, Maxim Arseni, Ira-Adeline Simionov, Alina Antache, Stefania-Adelina Milea, Catalina Iticescu, Puiu-Lucian Georgescu, Spatial Distribution Of Pharmaceuticals In The Lower Danube River Water, The International Conference Agriculture For Life, Life For Agriculture, iunie 2023
5. **Madalina Călmuc**, Valentina Andreea Calmuc, Maxim Arseni, Lucian P. Georgescu,



- Catalina Iticescu, Microplastics characterization and quantification using micro-FTIR spectroscopy, The Tenth Edition SCDS-UDJG 2022 ( second prize for poster presentation).
6. Valentina Andreea Calmuc, **Madalina Călmuc**, Maxim Arseni, Catalina Iticescu, Puiu-Lucian Georgescu, Identification and quantification of pharmaceuticals in the Lower Danube River using UHPLC - Orbitrap Mass Spectrometer, The Tenth Edition SCDS-UDJG 2022,
  7. Valentina CALMUC, **Madalina CALMUC**, Maxim ARSENI, Ira-Adeline SIMIONOV, Alina ANTACHE, Catalina ITICESCU, Puiu-Lucian GEORGESCU Assessment Of Water And Sediment Quality In Dunavăț- Dranov, Razim-Sinoie Aquatic Complexes, The International Conference Agriculture For Life, Life For Agriculture, iunie 2022.
  8. Ira-Adeline SIMIONOV, **Mădălina CĂLMUC**, Alina ANTACHE, Valentina CĂLMUC, Ștefan-Mihai PETREA, Aurelia NICA, Victor CRISTEA, Mihaela NECULIȚĂ The Use Of Pectinatella Magnifica As Bioindicator Forbheavy Metals Pollution In Danube Delta, The International Conference Agriculture For Life, Life For Agriculture, iunie 2022;
  9. **Madalina CALMUC**, Valentina CALMUC, Maxim ARSENI, Ira-Adeline SIMIONOV, Alina ANTACHE, Constantin APETREI, Puiu-Lucian GEORGESCU, Catalina ITICESCU Identification and characterization of plastic particles found in the lower Danube river, The International Conference Agriculture For Life, Life For Agriculture, iunie 2022;
  10. Alina ANTACHE, Valentina CALMUC, Stefan-Mihai PETREA, Ira-Adeline SIMIONOV, **Madalina CALMUC**, Aurelia NICA, Dragos CRISTEA, Mihaela NECULITA, The influence of pharmaceutical residues from surface waters on fish oxidative stress: A review, The International Conference Agriculture For Life, Life For Agriculture, iunie 2022;
  11. **M. Calmuc**, V.A. Calmuc, M. Arseni, A. Rosu, P.L. Georgescu, C. Iticescu, Methods for sampling and separation of microplastics from the Lower Danube River water, Deltas & Wetlands” DDNI Scientific Event Community, 28-th edition, Deltas & Wetlands DDNI International Symposium, Tulcea, September 13 - 18, 2021, poster presentation.
  12. **M. Călmuc**, V.A. Calmuc, M. Arseni, C. Apetrei, Lucian P. Georgescu, C. Iticescu, Application of ATR-FTIR spectroscopy for plastic debris identification in the Lower Danube water, The Ninth Edition of SCDS-UDJG, Galați, 10-11 June, 2021, poster presentation (3rd prize for poster presentation).
  13. V.A. Calmuc, **M. Calmuc**, M. Arseni, A. Burada, C. Iticescu, L.P. Georgescu, Spatial and seasonal variations of sediment pollution indices in the Lower Danube River, Deltas & Wetlands” DDNI Scientific Event Community, 28-th edition, Deltas & Wetlands DDNI International Symposium Tulcea, September 13 - 18, 2021, poster presentation.
  14. V.A. Calmuc, **M. Călmuc**, M. Arseni, C.Iticescu, L.P. Georgescu, Occurrence of pharmaceuticals in the Danube River Basin - A review, The Ninth Edition of SCDS-UDJG, Galați, 10-11 June, 2021, poster presentation.
  15. **Madalina Călmuc**, Valentina Andreea Calmuc, Maxim Arseni, Lucian P. Georgescu, Catalina Iticescu, *Assessment of nutrients and oxygen regime in the Lower Danube water*, (poster presentation), Conferința Școlilor Doctorale: 8<sup>th</sup> Edition of SCDS-UDJG, Galați, 18-19 June, 2020.
  16. Valentina Andreea Calmuc, **Madalina Călmuc**, Maxim Arseni , Catalina Iticescu, Lucian P. Georgescu, *Preliminary statistical relationship between heavy metals in Lower Danube sediment*, (poster presentation), Conferința Școlilor Doctorale: 8<sup>th</sup> Edition of SCDS-UDJG, Galați, 18-19 June, 2020.
  17. Maxim Arseni, Adrian Rosu, Octavian Roman, **Madalina Calmuc**, Valentina Calmuc, Catalina Iticescu, Puiu Georgescu Lucian, *Comparison of vertical accuracy of DEM from satellite-derived data, Lidar and river depth sounding for hydrodynamic*

- modeling*, (poster presentation), Conferința Școlilor Doctorale: 8<sup>th</sup> Edition of SCDS-UDJG, Galați, 18-19 June, 2020.
18. Adrian Roșu, Maxim Arseni, Daniel Eduard Constantin, Mirela Voiculescu, Puiu Georgescu Lucian, Bogdan Roșu, **Madalina Calmuc**, Valentina Calmuc, Comparison of NO<sub>2</sub> pollution level in Galați city before COV-19 and during the quarantine, (poster presentation), Conferința Școlilor Doctorale: 8th Edition of SCDS-UDJG, Galați, 18-19 June, 2020.
  19. **Călmuc Mădălina**, Călmuc Valentina-Andreea, Iticescu Catalina, Georgescu P. Lucian, Timofti Mihaela, Arseni Maxim, Țopa Maria Cătălina, Roșu Adrian. *Assessing the lower Danube water quality using the Water Pollution Index*, The 20th Edition of the International Conference TEHNOMUS NEW TECHNOLOGIES AND PRODUCTS IN MACHINE MANUFACTURING TECHNOLOGIES, Section 3 Environmental engineering and sustainable development, Oral presentation no. 4, 2019. <http://www.tehnomus.usv.ro/>
  20. Călmuc Valentina-Andreea, **Călmuc Mădălina**, Georgescu P. Lucian, Iticescu Catalina, Timofti Mihaela, Arseni Maxim, Țopa Cătălina, Roșu Adrian. *Spatial distribution of heavy metals in the Danube surface sediment near the Galati City*. The 20th Edition of the International Conference TEHNOMUS NEW TECHNOLOGIES AND PRODUCTS IN MACHINE MANUFACTURING TECHNOLOGIES, Section 3 Environmental engineering and sustainable development, Oral presentation no. 3, 2019, <http://www.tehnomus.usv.ro/>
  21. Arseni Maxim, Rosu Adrian, Georgescu Puiu Lucian, Iticescu Catalina, Calmuc Valentina, **Călmuc Madalina**. *Impact of expansion and contraction coefficients on water surface profile*, The 20th Edition of the International Conference TEHNOMUS NEW TECHNOLOGIES AND PRODUCTS IN MACHINE MANUFACTURING TECHNOLOGIES, Section 3 Environmental engineering and sustainable development, Oral presentation no. 2, 2019, <http://www.tehnomus.usv.ro/>

### **Brevete publicate**

1. Am contribuit la elaborarea brevetului de invenție nr. **134991 - Metodă și aparat pentru colectarea microplasticelor din râuri și lacuri.**

### **Listă proiecte implementate în perioada doctoratului**

1. Proiect tip POC „Sistem integrat pentru cercetarea și monitorizarea complexă a mediului în aria fluviului Dunărea REXDAN”, cod SMIS 127065;
2. Proiect tip POIM Îmbunătățirea condițiilor hidrologice în habitatele naturale acvatice din Rezervația Biosferei Delta Dunării pentru conservarea biodiversității și a resurselor halieutice - Complexele lacustre Gorgova-Uzlina, Roșu-Puiu”, POIM 120890;
3. Proiect tip POIM „Îmbunătățirea condițiilor hidrologice în habitatele naturale acvatice din RBDD pentru conservarea biodiversității și a resurselor halieutice - Complexele lacustre Dunăvăț-Dranov, Razim-Sinoie, Zona Sinoie-Istria-Nuntași”;
4. Proiect tip POIM, “Îmbunătățirea condițiilor hidrologice în habitatele naturale acvatice din RBDD pentru conservarea biodiversității și a resurselor halieutice - Complexele lacustre Șontea-Furtună, Matîta-Merhei, Somova Parcheș” Cod SMIS 2014+ 120889
5. Proiectul „HORIZON-MISS-2021-OCEAN-02, DANUBE REGION WATER LIGHTHOUSE ACTION”, Proiect: 101094070 — DALIA

6. Proiectul PNRR „Integrated research and sustainable solutions to protect and restore Lower Danube Basin and coastal Black Sea ecosystems” ResPonSE 760010/30.12.2022.
7. Proiect HORIZON „ Restoration of wetland complexes as life supporting systems in the Danube Basin (Restore4Life)” finanțat din fonduri europene nerambursabile, contract de finanțare nr. 101112736/01.06.2023.
8. Analiza calitativă și cantitativă a micro-plasticului din probe solide (rezultate din colectarea particulelor solide în suspensie) prelevate din ape naturale curgătoare (Dunăre) – Beneficiar - Asociația Parteneriatul Global al Apei în România, contract de finanțare nr. 787/29.03.2022 (aprilie 2022-martie 2023).
9. Contract cu terți, Analiza hidrocarburilor totale petroliere (TPH) din probe de sol nr. 803/12.04.2023 încheiat cu S.C. X SERV S.R.L.
10. Proiect: 101156533 „Innovative sediment management framework for a SUsTainNable DANube black SEa system” ( SUNDANSE)— HORIZON-MISS-2023-OCEAN-01
11. Participare stagiu formare – În luna mai 2022 am participat la un stagiu de formare la institutul INCDO-INOE 2000 Filiala Institutul de Cercetari pentru Instrumentație Analitica ICIA .

## CAPITOLUL 5. Bibliografie

1. Acarer Arat, S., 2024. An overview of microplastic in marine waters: Sources, abundance, characteristics and negative effects on various marine organisms. *Desalination and Water Treatment* 317, 100138. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100138>
2. Andrady, A.L., Neal, M.A., 2009. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 1977–1984. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>
3. Atamanalp, M., Kokturk, M., Kırıcı, Mahinur, Ucar, A., Kırıcı, Muammer, Parlak, V., Aydın, A., Alak, G., 2022. Interaction of Microplastic Presence and Oxidative Stress in Freshwater Fish: A Regional Scale Research, East Anatolia of Türkiye (Erzurum & Erzincan & Bingöl). *Sustainability* 14, 12009. <https://doi.org/10.3390/su141912009>
4. Bobori, D.C., Feidantsis, K., Dimitriadi, A., Datsi, N., Ripis, P., Kalogiannis, S., Sampsonidis, I., Kastrinaki, G., Ainali, N.M., Lambropoulou, D.A., Kyzas, G.Z., Koumoundouros, G., Bikiaris, D.N., Kaloyianni, M., 2022. Dose-Dependent Cytotoxicity of Polypropylene Microplastics (PP-MPs) in Two Freshwater Fishes. *International Journal of Molecular Sciences* 23, 13878. <https://doi.org/10.3390/ijms232213878>
5. Born, M.P., Brüll, C., Schaefer, D., Hillebrand, G., Schüttrumpf, H., 2023. Determination of Microplastics' Vertical Concentration Transport (Rouse) Profiles in Flumes. *Environ. Sci. Technol.* 57, 5569–5579. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06885>
6. Bouadil, O., Benomar, M., El Ouarghi, H., Aboulhassan, M.A., Benbrahim, S., 2024. Identification and quantification of microplastics in surface water of a southwestern Mediterranean Bay (Al Hoceima, Morocco). *Waste Management Bulletin* 2, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.01.003>
7. Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., Canning-Clode, J., 2016. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 178, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003>
8. Calmuc, M., Calmuc, V., Arseni, M., Topa, C., Timofti, M., Georgescu, L.P., Iticescu, C., 2020. A Comparative Approach to a Series of Physico-Chemical Quality Indices Used in Assessing Water Quality in the Lower Danube. *Water* 12, 3239. <https://doi.org/10.3390/w12113239>
9. Cho, Y., Jeon, H.-J., Lee, S.-E., Kim, C., Kim, G., Kim, K., Kim, Y.-K., Lee, S.-R., 2024. Microplastic accumulation dynamics in Han river headwaters: Sediment interactions and environmental implication. *Journal of Hazardous Materials* 472, 134445. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134445>
10. Choi, J.S., Jung, Y.-J., Hong, N.-H., Hong, S.H., Park, J.-W., 2018. Toxicological effects of irregularly shaped and spherical microplastics in a marine teleost, the sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). *Marine Pollution Bulletin* 129, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.039>
11. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin* 62, 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
12. Crawford, C.B., Quinn, B., 2017. Plastic production, waste and legislation, in: *Microplastic Pollutants*. Elsevier, pp. 39–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00003-7>
13. Das, A., Mahanwar, P., 2020. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>

14. Fazli, A., Rodrigue, D., 2020. Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers. *Materials (Basel)* 13, 782. <https://doi.org/10.3390/ma13030782>
15. Gasparotti, C., 2014. The main factors of water pollution in Danube River basin. *EuroEconomica* 91–106.
16. Gausepohl, H., Nießner, N., 2001. Polystyrene and Styrene Copolymers, in: Buschow, K.H.J., Cahn, R.W., Flemings, M.C., Ilshner, B., Kramer, E.J., Mahajan, S., Veyssi re, P. (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, Oxford, pp. 7735–7741. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01389-9>
17. Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., Dorati, C., Friedland, R., De Roo, A., Benitez Sanz, C., Leip, A., Bielza, M., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Global Environmental Change* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
18. Gupta, P.K., Raghunath, S.S., Prasanna, D.V., Venkat, P., Shree, V., Chithanathan, C., Choudhary, S., Surender, K., Geetha, K., Gupta, P.K., Raghunath, S.S., Prasanna, D.V., Venkat, P., Shree, V., Chithanathan, C., Choudhary, S., Surender, K., Geetha, K., 2019. An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications, in: *Cellulose*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84727>
19. He, B., Smith, M., Egodawatta, P., Ayoko, G.A., Rintoul, L., Goonetilleke, A., 2021. Dispersal and transport of microplastics in river sediments. *Environmental Pollution* 279, 116884. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116884>
20. He, B., Wijesiri, B., Ayoko, G.A., Egodawatta, P., Rintoul, L., Goonetilleke, A., 2020. Influential factors on microplastics occurrence in river sediments. *Science of The Total Environment* 738, 139901. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139901>
21. Henderson, A.M., 1993. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review. *IEEE Electrical Insulation Magazine* 9, 30–38. <https://doi.org/10.1109/57.249923>
22. History and Future of Plastics [WWW Document], n.d. . Science History Institute. URL <https://www.sciencehistory.org/education/classroom-activities/role-playing-games/case-of-plastics/history-and-future-of-plastics/> (accessed 7.20.24).
23. Iticescu, C., Georgescu, L.P., Topa, C.M., n.d. ASSESSING THE DANUBE WATER QUALITY INDEX IN THE CITY OF GALATI, ROMANIA 10.
24. Jeyasanta, K.I., Laju, R.L., Patterson, J., Jayanthi, M., Bilgi, D.S., Sathish, N., Edward, J.K.P., 2023. Microplastic pollution and its implicated risks in the estuarine environment of Tamil Nadu, India. *Science of The Total Environment* 861, 160572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160572>
25. Karger-Kocsis, J., B r ny, T. (Eds.), 2019. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-12903-3>
26. Kefer, S., Miesbauer, O., Langowski, H.-C., 2021. Environmental Microplastic Particles vs. Engineered Plastic Microparticles—A Comparative Review. *Polymers* 13, 2881. <https://doi.org/10.3390/polym13172881>
27. Kim, J.A., Kim, M.J., Song, J.A., Choi, C.Y., 2023. Effects of microfiber exposure on medaka (*Oryzias latipes*): Oxidative stress, cell damage, and mortality. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 265, 109535. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2022.109535>
28. Kılıç, E., Y cel, N., M barek Şahutođlu, S., 2022. First record of microplastic occurrence at the commercial fish from Orontes River. *Environmental Pollution* 307, 119576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119576>
29. Li, W.C., 2018. The Occurrence, Fate, and Effects of Microplastics in the Marine Environment, in: *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Elsevier, pp. 133–173. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00005-9>

30. Lithner, D., Larsson, Å., Dave, G., 2011. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of The Total Environment* 409, 3309–3324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>
31. Maddah, H.A., 2016. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science* 6, 1–11.
32. Mai, L., Bao, L.-J., Shi, L., Wong, C.S., Zeng, E.Y., 2018. A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. *Environ Sci Pollut Res* 25, 11319–11332. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1692-0>
33. Microplastics - European Commission [WWW Document], 2024. URL [https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/microplastics\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/microplastics_en) (accessed 7.20.24).
34. Milea, Ștefania-A., Lazăr, N.-N., Simionov, I.-A., Petrea, Ștefan-M., Călmuc, M., Călmuc, V., Georgescu, P.-L., Iticescu, C., 2023. Effects of cooking methods and co-ingested foods on mercury bioaccessibility in pontic shad (*Alosa immaculata*). *Curr Res Food Sci* 7, 100599. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2023.100599>
35. Mintenig, S.M., Kooi, M., Erich, M.W., Primpke, S., Redondo- Hasselerharm, P.E., Dekker, S.C., Koelmans, A.A., van Wezel, A.P., 2020. A systems approach to understand microplastic occurrence and variability in Dutch riverine surface waters. *Water Research* 176, 115723. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115723>
36. Mitra, S., Jørgensen, M., Pedersen, W.B., Almdal, K., Banerjee, D., 2009. Structural determination of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) containing high degree of controlled long-chain branching. *Journal of Applied Polymer Science* 113, 2962–2972. <https://doi.org/10.1002/app.30402>
37. Nugnes, R., Lavorgna, M., Orlo, E., Russo, C., Isidori, M., 2022. Toxic impact of polystyrene microplastic particles in freshwater organisms. *Chemosphere* 299, 134373. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134373>
38. Pan, Z., Zhang, C., Wang, S., Sun, D., Zhou, A., Xie, S., Xu, G., Zou, J., 2021. Occurrence of Microplastics in the Gastrointestinal Tract and Gills of Fish from Guangdong, South China. *Journal of Marine Science and Engineering* 9, 981. <https://doi.org/10.3390/jmse9090981>
39. Plastics – the fast Facts 2023 • Plastics Europe, n.d. . Plastics Europe. URL <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (accessed 5.24.24).
40. Pojar, I., Kochleus, C., Dierkes, G., Ehlers, S.M., Reifferscheid, G., Stock, F., 2021a. Quantitative and qualitative evaluation of plastic particles in surface waters of the Western Black Sea. *Environmental Pollution* 268, 115724. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115724>
41. Pojar, I., Stănică, A., Stock, F., Kochleus, C., Schultz, M., Bradley, C., 2021b. Sedimentary microplastic concentrations from the Romanian Danube River to the Black Sea. *Sci Rep* 11, 2000. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81724-4>
42. Polli, H., Pontes, L.A.M., Araujo, A.S., Barros, J.M.F., Fernandes, V.J., 2009. Degradation behavior and kinetic study of ABS polymer. *J Therm Anal Calorim* 95, 131–134. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7781-1>
43. Polyethylene (PE) | Properties, Structures, Uses, & Facts | Britannica [WWW Document], n.d. URL <https://www.britannica.com/science/polyethylene> (accessed 7.17.24).
44. Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., Zhan, Z., 2016. Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 176, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.04.012>
45. Queiroz, A.F. dos S., da Conceição, A.S., Chelazzi, D., Rollnic, M., Cincinelli, A., Giarrizzo, T., Martinelli Filho, J.E., 2022. First assessment of microplastic and artificial microfiber contamination in surface waters of the Amazon Continental Shelf. *Science of The Total Environment* 839, 156259. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156259>

46. Rakib, Md.R.J., Sarker, A., Ram, K., Uddin, Md.G., Walker, T.R., Chowdhury, T., Uddin, J., Khandaker, M.U., Rahman, M.M., Idris, A.M., 2023. Microplastic Toxicity in Aquatic Organisms and Aquatic Ecosystems: a Review. *Water Air Soil Pollut* 234, 52. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06062-9>
47. Ranjani, M., Veerasingam, S., Venkatachalapathy, R., Jinoj, T.P.S., Guganathan, L., Mugilarasan, M., Vethamony, P., 2022. Seasonal variation, polymer hazard risk and controlling factors of microplastics in beach sediments along the southeast coast of India. *Environmental Pollution* 305, 119315. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119315>
48. Rezanian, S., Park, J., Md Din, M.F., Mat Taib, S., Talaiekhosani, A., Kumar Yadav, K., Kamyab, H., 2018. Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies. *Marine Pollution Bulletin* 133, 191–208. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.022>
49. Ritchie, H., Samborska, V., Roser, M., 2023. Plastic Pollution. *Our World in Data*.
50. Roch, S., Friedrich, C., Brinker, A., 2020. Uptake routes of microplastics in fishes: practical and theoretical approaches to test existing theories. *Sci Rep* 10, 3896. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60630-1>
51. Rocha-Santos, T., Duarte, A.C. (Eds.), 2017. Characterization and analysis of microplastics, *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands ; Oxford, United Kingdom ; Cambridge, MA, United States.
52. Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S.L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Teh, F.-C., Werorilangi, S., Teh, S.J., 2015. Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Sci Rep* 5, 14340. <https://doi.org/10.1038/srep14340>
53. Schell, T., Martinez-Perez, S., Dafouz, R., Hurley, R., Vighi, M., Rico, A., 2022. Effects of Polyester Fibers and Car Tire Particles on Freshwater Invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 41, 1555–1567. <https://doi.org/10.1002/etc.5337>
54. Schneider, C., Langer, R., Loveday, D., Hair, D., 2017. Applications of ethylene vinyl acetate copolymers (EVA) in drug delivery systems. *Journal of Controlled Release* 262, 284–295. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.08.004>
55. Sin, L.T., Tveen, B.S., 2023. 2 - Eco-profile of plastics, in: Sin, L.T., Tveen, B.S. (Eds.), *Plastics and Sustainability*. Elsevier, pp. 45–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824489-0.00010-6>
56. Singh, R.P., Mishra, S., Das, A.P., 2020. Synthetic microfibers: Pollution toxicity and remediation. *Chemosphere* 257, 127199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127199>
57. *Studiu-microplastic\_Asociatia-MaiMultVerde\_2023.pdf*, n.d.
58. Tagg, A.S., Sperlea, T., Hassenrück, C., Kreikemeyer, B., Fischer, D., Labrenz, M., 2024. Microplastic-antifouling paint particle contamination alters microbial communities in surrounding marine sediment. *Science of The Total Environment* 926, 171863. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171863>
59. Tang, Y., Yin, M., Yang, W., Li, H., Zhong, Y., Mo, L., Liang, Y., Ma, X., Sun, X., 2019. Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. *Water Environment Research* 91, 984–991. <https://doi.org/10.1002/wer.1163>
60. Ultralytics, n.d. YOLO Performance Metrics [WWW Document]. URL <https://docs.ultralytics.com/guides/yolo-performance-metrics> (accessed 7.25.24).
61. Xu, P., Peng, G., Su, L., Gao, Y., Gao, L., Li, D., 2018. Microplastic risk assessment in surface waters: A case study in the Changjiang Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin* 133, 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.020>
62. Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., Wu, C., 2021. Microplastics in freshwater sediment: A review on methods, occurrence, and sources. *Science of The Total Environment* 754, 141948. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141948>

63. Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., Bi, J., 2018. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of The Total Environment* 642, 690–700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.068>
64. Yin, Z., 2023. The pollution of microplastics in sediments: The ecological risk assessment and pollution source analysis. *Science of The Total Environment* 859, 160323. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160323>
65. Zambrano-Pinto, M.V., Tinizaray-Castillo, R., Riera, M.A., Maddela, N.R., Luque, R., Díaz, J.M.R., 2024. Microplastics as vectors of other contaminants: Analytical determination techniques and remediation methods. *Science of The Total Environment* 908, 168244. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168244>
66. Zhang, W., Zhang, S., Wang, J., Wang, Y., Mu, J., Wang, P., Lin, X., Ma, D., 2017. Microplastic pollution in the surface waters of the Bohai Sea, China. *Environmental Pollution* 231, 541–548. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.058>
67. Zhou, Z., Zhang, P., Zhang, G., Wang, S., Cai, Y., Wang, H., 2021. Vertical microplastic distribution in sediments of Fuhe River estuary to Baiyangdian Wetland in Northern China. *Chemosphere* 280, 130800. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130800>