Prezența materialelor plastice în apele Dunării pe teritoriul României

Studiu realizat de asociațiile Mai Mult Verde și Global Water Partnership România în cadrul programului Cu Apele Curate, susținut de Lidl România

Parteneri:

Studiu realizat în perioada mai 2022 – mai 2023

Echipa de proiect:
Asociația Mai Mult Verde:
Marta Popescu - coordonator program Cu Apele Curate
Doru Mitrana - președinte

Asociația Parteneriatul Global al Apei din România (GWP – România):
Ing. drd. Ionuț Procop - director de proiect și responsabil pentru derularea studiului

Autori:
GWP – România:
Ing. drd. Ionuț Procop

Universitatea Dunărea de Jos din Galați (UDJG):

Analize probe și interpretare:

Prof. dr. chim. Viorica Mușat
Prof. dr. habil. chim. Cătălina Iticescu
Prof. dr. ing. Puiu Lucian Georgescu
Asist. cercet. drd. Madălina Călmuc
Asist. cercet. drd. Valentina Andreea Călmuc
S.L dr. fiz. Alina Ceoromila
Conf. dr. ing. Alexandru Petrică
Drd. mat. inf. Alina Iftode

Proiectare și construcție dispozitive de prelevare a probelor de aluviuni în suspensie:

Prof. dr. ing. Cătălin Fetecău
Conf. dr. ing. Florin Susac
S.l. dr. ing. Marius Corneliu Gheonea
S.l. dr. ing. Ionuț Laurențiu Sandu

Studiu hidrologic / de batimetrie și furnizarea de date:
Institutul Național de Hidrologie și Gospodărire a Apelor - INHGA
CS II dr. ing. Maria Cristina Trifu
Ing. Ionela Enache
CS III dr. Ecaterina Luca
CS ing. Adrian Aldea
Ing. Alina Bercu
Hidro. Ștefan Cîrpian

Consultanță:
Universitatea de Resurse Naturale și Științe ale Vieții / Universität für Bodenkultur Wien / University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna
Prof. dr. ing. Marcel Liedermann
Ing. dr. Sebastian Pessenlehner
Martin Hinterleitner

ROMEXIM București: Expert Dr. Ing. Ioan Mateescu

Colaboratori: Dr. ing. Angela Stela Ivan, Ing. Iulian Gabriel Panaite, Ing. Andrei Irimia, Vasile Procop, Ing. drd. Marina Procop, Mirela Procop
Echipaj Donaris 2: Emil Stanciu - Căpitan și Anastase Bosniea – timonier
Echipaj Semnal 2: Cosmin Ciobanu – Căpitan, Ion Virdarie – timonier, Dan Orbulescu – șef mecanic, Petre Hozoc – mecanic, Mișu Armeanu – mecanic, Cornel Prundeanu – marinar și electrician, Costin Mihai – marinar, Roland Low – marinar, Dorin Petriș – marinar, Luca Alexandru – marinar, Cosmin Cornea – marinar
Echipa UDJG sudori: Paul Mironov – sudor, Ion Orac – strungar-lăcătuș

CUPRINS

REZUMAT.....5

1 INTRODUCERE.....9

2 METODOLOGIE.....11

2.1 Zonele de prelevare a probelor. Batimetrie și caracteristici hidrodinamice.....12

2.2 Construcția dispozitivului de prelevare a probelor de aluviuni în suspensie.....16

2.3 Metodologia de prelevare și pregătire a probelor pentru laborator.....18

2.3.1. Aspecte generale privind prelevarea.....18

2.3.2. Prelevarea cu ajutorul captatorului de aluviuni.....19

2.3.3. Condiții hidrometeorologice aferente măsurătorilor realizate.....21

2.3.4. Condiții de prelevare a probelor.....22

2.3.5. Stabilizarea și predarea probelor la laborator.....22

2.4 Separarea plasticului din probele prelevate brute.....23

2.4.1.Materiale, ustensile și echipamente folosite.....23

2.4.2.Etapele și metodologia de separare a plasticului.....24

2.5 Analiza compozițională pe probe de MiPs și MaPs.....27

2.6 Analiza micromorfologică pe probe de MiPs și MaPs.....29

2.7 Analiza cantitativă a plasticului separat. Metode de calcul.....29

3 REZULTATELE PRIVIND MATERIALELE PLASTICE DIN PROBELE PRELEVATE.....31

3.1 Compoziția chimică pe probe colective și componente MiPs și MaPs.....32

3.2 Morfologia particulelor de MiPs și MaPs.....36

3.3 Cantitățile de MiPs, MaPs și MPs total în zonele/secțiunile de prelevare.....39

3.4 Concentrațiile de MiPs și MaPs și MPs total în zonele/secțiunile de prelevare.....39

3.5 Evaluarea transportului de MiPs pe Dunăre (zona românească).....41

3.5.1. Transportul de plastic în secțiunile de prelevare.....41

3.5.2. Concentrația de plastic medie ponderată.....42

3.5.3. Estimarea cantităților de plastic transportate anual.....42

4 Concluzii.....46

Bibliografie.....49

Anexe.....51

Abrevieri

GWP-România - Global Water Partnership România – Asociația Parteneriatului Global al Apei din România

AFDJ - Administrația Fluvială a Dunării de Jos Galați

UDJG - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

INHGA - Institutul Național de Hidrologie și Gospodărire a Apelor din România

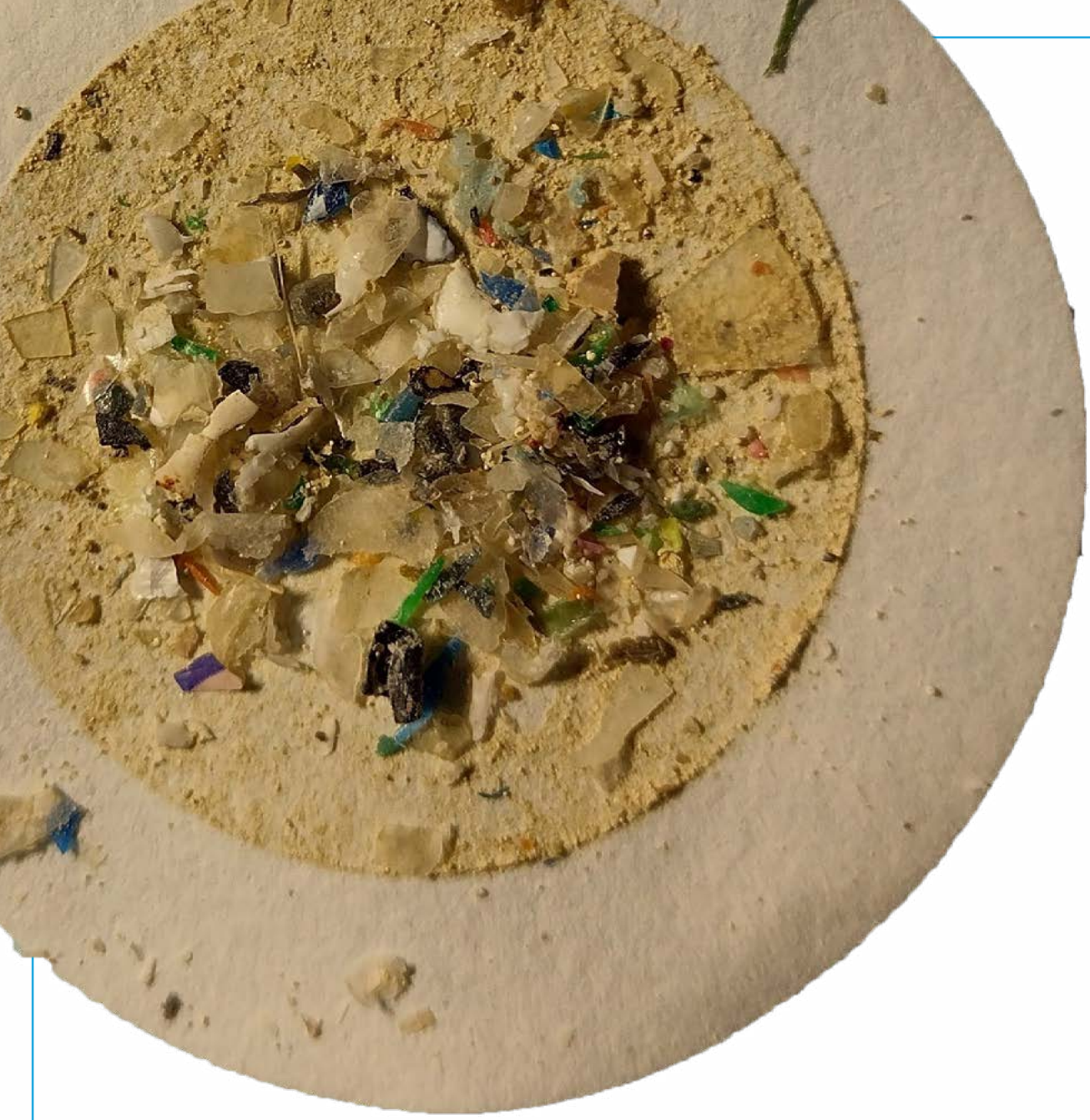
BOKU - Universitatea de Resurse Naturale și Științe ale Vieții Viena (University of Natural Resources and Life Sciences), Austria

MPs - Materiale Plastice (în general, include toate fracțiunile dimensionale)

MaPs - Macroplastic (dimensiuni > 5 mm - 2,5 cm)

MiPs - Microplastic (dimensiuni ≤ 5 mm)

NPs - Nanoplastic (dimensiuni ≥ 1 nm - 1 μm)



Rezumat

REZUMAT

Numeroase studii publicate în reviste de specialitate internaționale raportează concentrații în creștere alarmantă a MiPs în mediile terestre și acvatice la nivel global.

Acest raport prezintă rezultatele celui mai extins studiu realizat până în prezent, sub aspectul extinderii zonelor monitorizate, privind determinarea cantităților de particule de materiale plastice (MPs) cu fracțiunile microplastic (MiPs, dimensiuni max. 5 mm) și macroplastic (MaPs, dimensiuni > 5 mm - 2,5 cm) din aluviunile în suspensie transportate de apele Dunării pe teritoriul României.

Studiul actual, efectuat în cadrul programului Cu Apele Curate inițiat de Asociația Mai Mult Verde cu sprijinul Lidl România în 2019, a fost inspirat de un studiu anterior ce a monitorizat două secțiuni ale Dunării de pe teritoriul Austriei, respectiv la Aschach / Austria Superioară și Hainburg / Austria Inferioară (Raport REP-0547 Viena 2015 realizat și publicat în 2018 de un colectiv coordonat de Prof. M. Liedermann de la University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (BOKU).

Derularea studiului din România a fost asigurată de Asociația Parteneriatul Global al Apei din România (GWP – România) în colaborare cu trei instituții românești - AFDJ, UDJG, INHGA și cu consultanță din partea Universității BOKU Viena (privind procesarea matematică a datelor experimentale) și ROMEXIM București (pentru alegerea locurilor relevante pentru prelevarea probelor de aluviuni).

Proiectul are la bază următoarele tipuri de activități:

1. Proiectarea și construcția dispozitivului de prelevare a probelor de aluviuni în suspensie
2. Măsurători hidrometrice statice și dinamice în trei zone/secțiuni relevante monitorizate ale Dunării
3. Prelevarea probelor de aluviuni în suspensie din zonele monitorizate
4. Separarea particulelor de MPs (cu fracțiunile MiPs și MaPs) din probele de aluviuni prelevate
5. Analiza calitativă (compozițională și morfologică) pe grupe de MiPs și MaPs separate
6. Analiza cantității de MPs total și separat, pe fracțiuni MiPs și MaPs, estimarea concentrațiilor și a randamentului de transport anual pe secțiunile monitorizate ale Dunării

Studiul a fost efectuat pe durata a cinci sezoane (în total 14 campanii de prelevare) în perioada primăvară-iarnă 2022 și primăvară 2023, în trei secțiuni, pe traseul românesc al Dunării, monitorizate de stațiile meteorologice ale INHGA: Moldova Veche (km 23 după intrarea pe teritoriul României), Gruia (în aval de Porțile de Fier II) și Isaccea (după ultimul afluent - râul Prut, înainte de Delta Dunării). Dispozitivul de prelevare folosit, având plase cu ochiuri de 250 µm fixate pe cadre metalice cu deschiderea de 600x600 mm, a fost amplasat în trei puncte pe lățimea Dunării (unul în apropierea malului românesc și două în apropierea canalului navigabil) și două puncte orizontale (la suprafața apei/ 0,0-0,6 m și la adâncimea de 3,0-3,6 m). În sezonul de toamnă 2022 au fost prelevate și probe pe trei orizontale (la suprafață, centru și în apropierea fundului apei) și patru verticale (două în apropierea malurilor și două în apropierea canalului navigabil) împreună cu partenerii de la universitatea BOKU din Austria. În cadrul celor 14 campanii, s-au prelevat 135 de probe care au fost prelucrate și analizate după separarea macroplasticului (MaPs) din proba totală de MPs, rezultând astfel aproximativ 270 de probe analizate pentru ambele categorii (MiPs și MaPs).

Metodologia de prelevare a probelor de aluviuni cu conținut de MPs, precum și metoda matematică de procesare a datelor experimentale (concentrații de MPs separate din aluviunile prelevate) și prezentarea rezultatelor sub forma finală de randament de transport anual de MiPs, MaPs și MPs total în cele trei secțiuni românești ale Dunării menționate mai sus se bazează pe sondarea (prelevarea de probe) multipunct în secțiuni transversale ale fluviului și măsurarea debitului apei în aceste secțiuni monitorizate. Deoarece, conform metodologiei de calcul folosite, valorile concentrațiilor de MPs în secțiunile monitorizate depind de debitele anuale ale apelor Dunării, s-au luat în considerare atât hidrologia anului prelevării primelor patru serii de probe de aluviuni - 2022 (an secetos), cât și cea a anului 2021, cu un comportament hidrologic mai apropiat de cel normal. Pentru estimarea intervalului cel mai probabil de variație a valorilor randamentelor de transport anual de MPs și al fracțiunilor MiPs și MaPs, calculate pe baza concentrațiilor aferente în aceste secțiuni, având în vedere și numărul relativ mic de probe prelevate în secțiunile monitorizate, au fost utilizate trei funcții matematice (liniară, exponențială și potențială). În acest context, considerăm că gradul de eșantionare folosit acoperă satisfăcător regimurile hidrologice ale anilor 2021 și 2022 și justifică utilizarea metodei de sondare multipunct.

Principalele rezultate cantitative ale studiului sunt:

- Cele mai mari randamente de transport anual au fost constatate la stația de prelevare Moldova Veche: 46-51 t/an MiPs, 47-49 t/an MaPs și 93-100 t/an material plastic total (MPs);
- În stațiile Gruia și Isaccea, transportul anual pentru probele prelevate în anul 2022 este de aprox. 3-4 și respectiv de 5-6 ori mai mic decât la Moldova Veche. Unele creșteri ale valorilor de transport se pot observa în cazul probelor de MaPs (respectiv MPs total) din sezonul primăvară 2023 (cu un regim hidrologic mai bogat) la stațiile Moldova Veche și Gruia. Pentru acest ultim sezon, alături de fragmentele de MaPs, au fost identificate și fragmente de mesoplastic (>2,5 cm) cu dimensiuni cuprinse între 5-20 cm (Anexa 5), mult mai prezente în aceste probe, comparativ cu cele din sezoanele anterioare din 2022, pentru toate secțiunile monitorizate. În ceea ce privește probele din sezoanele 2022, rezultatele studiului nu au evidențiat particularități specifice concludente în funcție de anotimp;
- Probele prelevate de la suprafața apei (0-0,6 m) au evidențiat concentrații mai mari de MiPs. În general, particulele de MiPs sunt de asemenea foarte prezente la adâncimea de 3-3,6 m, dar și la adâncime mai mare, până spre fundul apei, cel mai probabil fiind fixate pe aluviuni minerale, floră și faună, ceea ce implică un impact major asupra biosferei acvatice;
- Pentru probele de la Isaccea prelevate de la suprafața apei, se pot observa valori mai mari ale concentrațiilor de MiPs și MaPs în zonele de mal, comparativ cu cele din apropierea canalului navigabil. Pentru probele de la Gruia și Moldova Veche, valori mari se observă în apropierea canalului și la adâncimea de 3-3,6 m.

Referitor la morfologia și tipurile de polimeri identificate în probele de MiPs și MaPs selectate, au fost obținute următoarele informații:

- Majoritatea MPs prelevate sunt de tip fragmente poligonale sau aciculare (cele mai frecvente), fragmente de folii subțiri sau ultrasubțiri/semitransparente și/sau poroase (foarte frecvente), fibre, granule și sfere (rare). Analiza SEM a confirmat prezența mai multor fragmentări pe suprafața particulelor de MiPs și MaPs. Se observă o degradare avansată, cu evidențierea a numeroase „insule" cu dimensiuni la scară micronică, dar și nanometrică, formate sub acțiunea factorilor de stres (mecanic/ fizic, chimic și microbiologic) din mediul acvatic. Aceste rezultate oferă informații relevante privind etapele degradării morfologice a MPs, cu formarea succesivă de MaPs, MiPs și nanoplastice (NPs);

Polimerii cel mai frecvent întâlniți în probele supuse analizelor individuale FTIR-ATR și concentraţiile lor medii în probele colective de MiPs analizate prin microFTIR sunt: polietilena (prezentă în toate probele analizate, 52-86%) și polipropilena (prezentă în majoritatea probelor, 12-26%). Izolat, au fost identificați și polimeri precum polistirenul (1-13% la Isaccea), copolimerul etilen-vinil-acetat EVA (2% la Moldova Veche) și etilen-propilen-dien-monomer EPDM (1-6% la Moldova Veche și 2-4% la Isaccea). S-au identificat de asemenea fragmente și fibre de celuloză (1% Moldova Veche și 16% la Isaccea).

Pe baza rezultatelor de mai sus, se pot evidenția următoarele aspecte de interes în continuarea studiilor în acest domeniu:

Bazinele Porțile de Fier I și II reprezintă rezervoare de acumulare, cel puțin temporare, pentru particulele de MiPs și MaPs transportate pe Dunăre până la intrarea în România. Având în vedere că valorile randamentului de transport anual al particulelor de plastic depind de debitul apei purtătoare și că anul 2022, în care au fost prelevate și analizate 80% dintre probele studiate, a fost un an secetos, considerăm că rezultatele obținute prin metodologia prezentată sunt mai puțin reprezentative pentru anii cu un regim hidrologic foarte bogat. În timpul evenimentelor de deversare/inundații mai mari, are loc o remobilizare a materialelor plastice „captive" care reintră în apele Dunării și cresc cantitățile de MiPs și MaPs transportate către Delta Dunării și Marea Neagră. În acest context, considerăm că se impune efectuarea unor măsurători similare în condiții de inundații cu debite semnificative, precum și creșterea numărului de măsurători pe secțiunile monitorizate. Completarea acestor date reprezintă un subiect de interes pentru studii și proiecte viitoare.

În general, pentru creșterea gradului de precizie a valorilor măsurate și a relevanței rezultatelor cantitative obținute, se recomandă adaptarea strategiei de eșantionare prin creșterea numărului de puncte de prelevare în vederea creșterii gradului de acoperire a suprafeței secțiunilor monitorizate.

Continuarea studiilor morfologice prin microscopie SEM va aduce informații foarte utile cu privire la mecanismul degradării MPs până la macro și microscară, a interacțiunilor lor cu microflora și microfauna și a impactului ecologic.

Introducere

INTRODUCERE

Poluarea cu plastic este un fenomen internaţional ajuns la un nivel critic, iar măsurile de remediere întârzie să apară. Numeroase studii publicate în reviste de specialitate raportează concentraţii în creştere alarmantă a microplasticelor (MiPs) în mediile terestre şi acvatice, la nivel global [1][2]. Prezenţa particulelor de MiPs afectează deja major toţi factorii de mediu, plantele şi vieţuitoarele planetei, continuându-şi circuitul în natură prin descompunere în particule din ce în ce mai mici, până la dimensiuni submicronice şi nanometrice [3].

Preocupările crescute şi rezultatele relevante obţinute în privinţa impactului proceselor degradării materialelor plastice sub influenţa factorilor de mediu au condus la realizarea unei clasificări dimensionale a acestora. Astfel, în prezent, se foloseşte următoarea clasificare a produselor degradării diverselor deşeuri pe bază de MPs [4]: MegaPlastice (≥ 1 m), MesoPlastice (> 2,5 cm), MacroPlastice (MaPs, ≥ 5 mm - 2,5 cm), MicroPlastice (MiPs, < 5 mm) şi NanoPlastice (NPs, ≥ 1 nm - 1 μm) [3].

Acest raport prezintă rezultatele celui mai extins studiu efectuat până în prezent, sub aspectul extinderii zonelor monitorizate, privind determinarea cantităţilor de particule de materiale plastice (MPs) cu fracţiunile MiPs şi MaPs din aluviunile în suspensie transportate de apele Dunării pe teritoriul României, de la intrarea în ţară până după ultimul afluent (râul Prut). Prezentul studiu, efectuat în cadrul programului Cu Apele Curate iniţiat în anul 2019 de Asociaţia Mai Mult Verde cu sprijinul Lidl România, a fost inspirat de un studiu anterior de monitorizare a două secţiuni ale Dunării pe teritoriul Austriei, respectiv la Aschach / Austria Superioară şi Hainburg / Austria Inferioară (Raport REP-0547 Viena 2015 realizat şi publicat în 2018 de un colectiv coordonat de Prof. M. Liedermann de la University of Natural Resources and Life Sciences Vienna / BOKU) [5]–[7]. Alte studii derulate pe teritoriul României au scos în evidenţă poluarea cu microplastic în lacuri şi râuri [8], inclusiv în sedimentul prelevat din Dunăre şi Marea Neagră [9][10].

Derularea studiului din România a fost asigurată de GWP România în parteneriat cu Administraţia Fluvială a Dunării de Jos (AFDJ), Universitatea Dunărea de Jos Galaţi (UDJG) şi Institutul Naţional de Hidrologie şi Gospodărire a Apelor (INHGA). De asemenea, a beneficiat de consultanţă din partea ROMEXIM Bucureşti, privind selectarea locurilor de prelevare a probelor de aluviuni, şi a Universităţii de Resurse Naturale şi Ştiinţe ale Vieţii Viena / University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (BOKU), pentru procesarea matematică a datelor experimentale. Estimarea valorilor randamentului de transport anual de MiPs, MaPs şi MPs total în aluviunile în suspensie din apele Dunării a fost realizată pe baza probelor prelevate din trei secţiuni pe teritoriul României: Moldova Veche (km 23 după intrarea pe teritoriul României), Gruia (în aval de Porţile de Fier II) şi Isaccea (după ultimul afluent/ râul Prut, înainte de Delta Dunării).

Capitolul 2: Metodologie

Capitolul 2

METODOLOGIE

2.1 ZONELE DE PRELEVARE A PROBELOR. BATIMETRIE ȘI CARACTERISTICI HIDRODINAMICE

Studiul a constat în măsurarea cantității de MiPs din aluviunile în suspensie transportate de Dunăre pe teritoriul României. Măsurătorile au avut loc cu acces de pe malul românesc și, așa cum s-a menţionat mai sus, au fost monitorizate trei secţiuni, situate astfel (Figura 2.1., Tabel 2.1.): în apropierea intrării Dunării în țară (Zona I), la aproximativ 11,5 km aval de Porțile de Fier II (Zona II) și după ultimul afluent al Dunării, la aproximativ 33 km după confluența cu râul Prut (Zona III) (Figura 2.1.). Un criteriu important de selecție a acestor secțiuni a fost, pe lângă poziția geografică, monitorizarea în aceste zone a datelor batimetrice și hidrometrice ale Dunării de către stațiile hidrometrice din rețeaua națională a INHGA.

Caracteristicile hidrologice ale secțiunilor de monitorizare sunt prezentate în Tabelul 2.1., cu indicarea poziției kilometrice a acestora și a altitudinii absolute a planului 0 al mirei (Zo), în sistemul de referință Marea Neagră Sulina (mMNS).

Tabel 2.1. Caracteristicile secțiunilor de monitorizare hidrologică

Elementul hidrografic	Zona monitorizată	Stația hidrometrică/ Loc prelevare aluviuni cu MPs	Secțiune de măsurători (Km)	Mira hidrometrică (Km)	Zo (mMNS)
Fl. Dunărea	Zona I	Moldova Veche	1048,9	1048,9	63,016
Fl. Dunărea	Zona II	Gruia	851	856,5	29,146
Fl. Dunărea	Zona III	Isaccea	103 /100,2 după aliniere	100,2	0,628

Figura 2.1. Locurile aferente secţiunilor de prelevare a probelor de aluviuni

Începând cu sezonul de vară 2022, în zona Isaccea (Zona III) punctul de prelevare a fost repoziționat în aval cu aprox. 2 km, pentru o mai bună aliniere cu secțiunea monitorizată de INHGA (Tabel 2.1.).

Prezentarea sectoarelor monitorizate de stațiile hidrometrice

Regimul hidrologic al fluviului Dunărea în sectoarele analizate este monitorizat în mod continuu de Stația hidrologică (s.h.) Drobeta-Turnu Severin (pentru secțiunile Moldova Veche și Gruia) și Stația hidrologică Tulcea (pentru secțiunea Isaccea), prin măsurători zilnice ale debitului și nivelului apei, alături de alți parametri hidrometeorologici.

Sectorul monitorizat de stația hidrometrică Moldova Veche (km 1048.9)

În Figura 2.2.a este reprezentată poziționarea secțiunilor de monitorizare hidrologică de la stația hidrometrică Moldova Veche. Punctul de prelevare Moldova Veche se află la 23 km de Baziaș, punct considerat ca bornă de intrare a Dunării în România, și 948 km de Isaccea, cel de-al treilea punct de prelevare. În Figura 2.2.b este afișată secțiunea de batimetrie cu profilul zonei studiate pentru a identifica zona de prelevare.

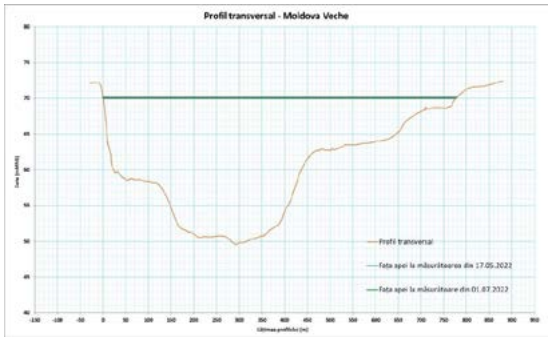


Figura 2.2. Poziționarea (a) și profilul (b) secțiunilor de monitorizare la s.h. Moldova Veche

În Anexele 1 și 2 sunt prezentate metodologiile și echipamentele folosite la măsurarea parametrilor hidrometeorologici, respectiv valorile parametrilor meteorologici, pentru determinarea turbidității apei și stabilirea batimetriei în secțiunea monitorizată la Isaccea.

Geomorfologia sectorului. Stația hidrometrică Moldova Veche este amplasată pe malul stâng al Dunării, amonte de Insula Ostrov. Acest sector este caracterizat prin complexitatea sa și prin contrastul dintre regiunea de defileu și zona de câmpie, Dunărea drenând în această zonă spațiul dintre Munții Carpați și Munții Balcani.

Geologia sectorului. Sectorul stației hidrometrice Moldova Veche este într-o zonă muntoasă, pe partea stângă a fluviului regăsindu-se Munții Banatului și podișul Mehedinți, iar pe malul drept fiind Podișul Miroci. Tot de la Moldova Veche începe și partea sudică a munților Almăjului. Constituția geologică a acestei regiuni este variată, în mare parte din cauza tectonicii complexe a Carpaților; rocile cristaline sunt reprezentate prin șisturi calcaroase grezoase, dolomite și calcare.

Pedologia sectorului. Sectorul se caracterizează printr-o mare varietate a solului, ca urmare a diversității și complexității condițiilor fizico-geografice. Solurile predominante sunt solurile brun cenușii și brun roșcate acide de pădure.

Temperatura aerului. Climatul este temperat continental moderat cu influențe mediteraneene, caracterizat printr-un regim termic moderat, cu precipitații abundente primăvara, vara și iarna. Temperatura aerului medie anuală în 2021 a fost de 12.5°C, temperatura maximă a aerului înregistrată în 2021 a fost de 38°C (în lunile iunie și august), iar temperatura minimă a aerului înregistrată în anul 2021 a fost de -8°C (în zilele de 13 și 14 februarie 2021).

Vegetația sectorului. Vegetația din sectorul postului hidrometric este una tipic submediteraneană. În această zonă se pot întâlni plante precum laleaua de cazane, liliacul sălbatic și conifere de toate tipurile. Pe malul stâng (partea românească) este o zonă de deal, acoperită cu pajiști și păduri de fag.

Sectorul monitorizat de stația hidrometrică Gruia (km 851)

În Figura 2.3 este reprezentată poziționarea secțiunilor de monitorizare hidrologică de la stația hidrometrică Gruia.

Geomorfologia sectorului. Stația hidrometrică Gruia este amplasată pe malul stâng al Dunării, unde predomină formațiunile sedimentare, de diferite vârste, în care se găsesc resturi fosile (depozite ponțiene și depozite pleistocene). Geomorfologic, zona aparține Câmpiei Române, vestul Câmpiei Olteniei, în zona de contact dintre Câmpia Blahniței, Piemontul Bălăciței și Lunca Dunării.

Geologia sectorului. Ținutul Munților Banatului are o complexitate petrografică și tectonică foarte pronunțată. Rocile cristaline au o dezvoltare mare și sunt reprezentate prin șisturi de epizonă și catazonă cu permeabilitate redusă, fapt ce a favorizat dezvoltarea scurgerii superficiale.

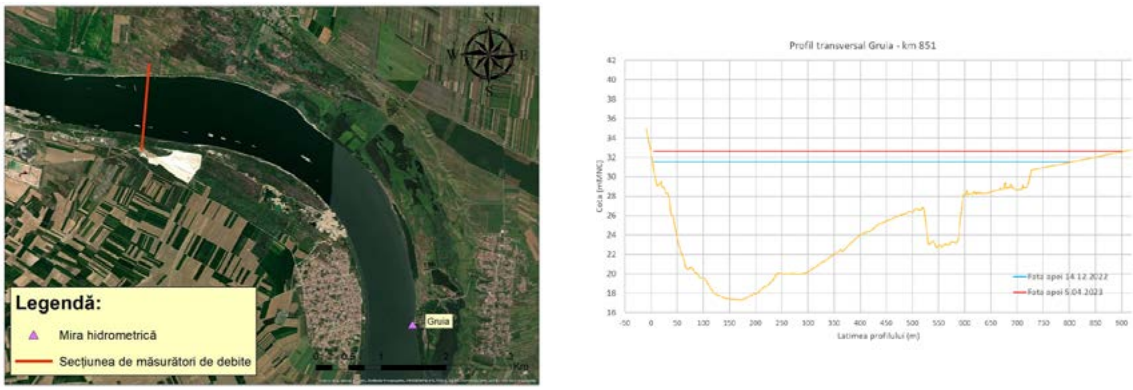


Figura 2.3. Poziționarea (a) și profilul (b) secțiunilor de monitorizare la s.h. Gruia

Pedologia sectorului. Pe cuprinsul bazinului inferior al Dunării, învelișul de sol este foarte variat și complex, ca urmare a diversității și complexității condițiilor fizico-geografice ale acestui teritoriu. Astfel, o mare răspândire o au molisolurile, argiluvisolurile, cambisolurile, psamosolurile, solurile hidromorfe, solurile aluviale, protosolurile aluviale.

Temperatura aerului. Temperatura aerului medie anuală în 2022 a fost de 13°C, temperatura maximă a aerului înregistrată în 2021 a fost de 36°C (în lunile iulie și august), iar temperatura minimă a aerului înregistrată în anul 2021 a fost de -6°C (în data de 13 februarie 2021).

Vegetația sectorului. Deși pe sectorul stației hidrometrice Gruia ambele maluri (atât malul stâng, cât și malul drept) sunt acoperite de vegetație, aceasta nu influențează regimul de curgere.

Sectorul monitorizat de stația hidrometrică Isaccea (km 103)

În Figura 2.4. este reprezentată poziționarea secțiunilor de monitorizare hidrologică de la stația hidrometrică Isaccea. Punctul de prelevare Isaccea se află la 33 km de punctul în care afluentul Prut se unește cu Dunărea și se află la km 100,2 al fluviului. Acest punct este considerat optim pentru prelevare, deoarece se află după ultimul mare afluent al Dunării, înainte de formarea celor două, respectiv trei brațe ale fluviului.

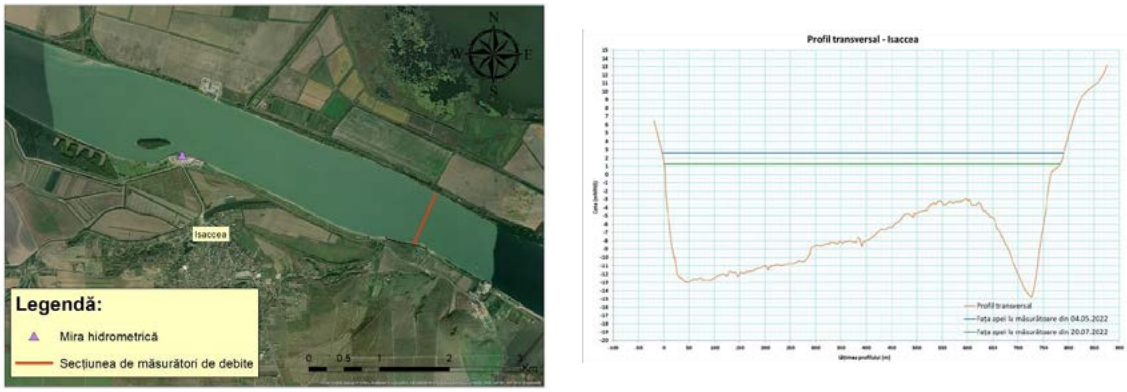


Figura 2.4. Poziționarea (a) si profilul (b) secțiunilor de monitorizare la s.h. Isaccea

Geomorfologia sectorului. Stația hidrometrică Isaccea este poziționată în vecinătatea bazinului Mării Negre (al cărui nivel hidrostatic a avut repetate variații pe verticală în cuaternar) și într-o zonă afectată de mișcări epirogenetice de mare importanță locală, care au determinat în zona de vărsare a Dunării formarea unui relief deltaic cu caractere specifice, care-i imprimă o evidență individualizată față de unitățile fizico-geografice înconjurătoare. Din punct de vedere geomorfologic, Isaccea este amplasată în cea mai joasă treaptă de relief – lunca Dunării, relief tânăr de acumulare, format din bălți, gârle, lacuri. Malul este însoțit de un grind longitudinal format din depuneri de aluviuni în timpul revărsării Dunării. Astăzi zona este îndiguită, iar bălțile și gârlele au fost amenajate în heleștee piscicole. Trecerea de la zona joasă de luncă la cea deluroasă se face brusc, altitudinea crescând la aproximativ 100 m.

Geologia sectorului. Geostructural, zona de vărsare a Dunării face parte din depresiunea Mării Negre și este cuprinsă între depresiunea Predobrogeană și Podișul Dobrogei de Nord. Ea s-a individualizat ca unitate aparte la sfârșitul terțiarului și începutul cuaternarului. Orogeneza hercinică este remarcată prin prezența intruziunilor granitice ce străpung formațiunile permo-carbonifere (exploatări în cariera Isaccea). Formațiunile cele mai răspândite sunt cele cuaternare, reprezentate prin depozite aluviale de terasă, și cele de luncă, datorate rețelei hidrografice din zonă.

Pedologia sectorului. Solurile prezente sunt de origine aluvială, în general soluri tinere cu procese incipiente de solificare. Clasele de sol predominante sunt hidromorfe și neevoluate. Solurile hidromorfe sunt formate în condiții de exces de umiditate, cu un regim hidric special (ca tipuri se identifică lacovişti, gleice și pseudogleice). Solurile neevoluate cu profil nediferențiat identificate: solul aluvial și protoaluvial.

Temperatura aerului. În comparație cu unitățile continentale învecinate, zona de vărsare a Dunării are un regim termic mai moderat. Astfel, delta este în general înconjurată de izoterma cu valoarea 11°C, temperaturile crescând spre litoral. Ca rezultat al influenței anticiclonilor continentali, predomină vânturile de nord, nord-est și nord-vest. Acestea sunt frecvente în special iarna și toamna. Temperatura aerului medie anuală în 2021 a fost de 11.96°C, temperatura maximă a aerului înregistrată în 2021 a fost de 29°C (în lunile iulie și august), iar temperatura minimă a aerului înregistrată în anul 2021 a fost de -10°C (17 ianuarie 2021).

Vegetația sectorului. În zona stației hidrometrice Isaccea, condițiile biologice deosebit de favorabile create de prezența permanentă sau aproape permanentă a apei, fac ca vegetația să se dezvolte luxuriant. Vegetația pe sector este cea specifică zonei de deltă, compusă din arbori de foioase, arbuști și plante ierboase. În această zonă se mai întâlnește vegetație compusă din culturi agricole.

2.2 CONSTRUIREA DISPOZITIVULUI DE PRELEVARE A PROBELOR DE ALUVIUNI ÎN SUSPENSIE

Asemănător cu studiul efectuat în Austria [4], probele de aluviuni din care au fost separate particulele de plastic au fost recoltate cu ajutorul unui dispozitiv numit în proiect și „captator de aluviuni”, aducându-se modificări la flotabilitate și stabilitatea în apă. Într-o primă etapă, a fost construit un dispozitiv cu o capacitate de rezistență mai mare la forțe (Figura 2.5.). Din motive tehnice și ajustări la metodologie, s-au construit ulterior alte două dispozitive cu cadre metalice (deschidere de 600x600 mm) (Figura 2.6.) din profil metalic mai subțire (2 mm). Într-o primă variantă, s-a luat în considerare ancorarea dispozitivului de prelevare de balize, prevăzând astfel flotoare ce țin la suprafață cadrul metalic și îl stabilizează în apă. Flotoarele au fost folosite la prelevare în ape mari cu curenți, având diferite grade de eficiență. Primul test de flotabilitate a avut loc pe data de 4 aprilie 2022 în bazinul de testări al UDJG, urmat de 3 teste în apele Dunării începând cu data de 21 aprilie 2022.

Figura 2.5. Primele teste efectuate: (a) proba de bazin pentru determinarea flotabilității, (b-c) probe în Dunăre pentru verificări și potențiale ajustări

Echipamentul final folosit este compus din 3 plase de captare cu o lungime de 3 metri. Acestea sunt încadrate în rame de metal. Terminațiile plaselor sunt prevăzute cu recipiente cu diametrul de 10 cm pentru colectarea probelor (Figura 2.6.).

a) b)

Figura 2.6. Captatorul de aluviuni în suspensie conținând MiPs: (a) Schiță 3D, (b) imagine cu plasele scoase din apă după aproximativ 80 minute - primăvară 2022, Moldova Veche

Cadrul este prevăzut cu doi ocheți de ancorare oferind o mai bună stabilitate în apă. Flotoarele amplasate în lateralul cardului metalic au avut rolul de a stabiliza dispozitivul în apă la curenți puternici.

2.3. METODOLOGIA DE PRELEVARE ȘI PREGĂTIRE A PROBELOR PENTRU LABORATOR

2.3.1. Aspecte generale pentru prelevare

În conformitate cu metodologia aplicată pentru măsurarea materialelor în suspensie, s-a urmărit estimarea cantității de MiPs transportată în unitatea de timp printr-o secțiune analizată, pentru fiecare dintre cele trei stații monitorizate. Probele au fost prelevate prin sondarea multipunct și măsurarea debitului de apă în secțiunea monitorizată, în cadrul celor 14 campanii (Tabel 2.2.) folosind dispozitive de monitorizare a debitului prezentate în Figura 2.7. După primul sezon de primăvară 2022, s-a semnalat că două dintre cele trei debitmetre Hidro-Bios înregistrează diferit. Acestea au fost trimise la calibrat, fiind ulterior înlocuite de furnizor cu alte dispozitive similare („General Oceanics" - SUA).

Spre deosebire de studiul similar efectuat în Austria în perioada 2014-2015, în care monitorizarea celor două secțiuni de la Aschach / Austria Superioară și Hainburg / Austria Inferioară s-a realizat prin lansarea la apă a captatoarelor de aluviuni cu plase de pe poziții fixe (de pe poduri), în studiul curent au fost folosite pentru prelevarea probelor ambarcațiuni cu braț macara

ancorate pe apă. Plasele au fost coborâte în apă din pupa navei și scoase în lateral. Obiectivul fiecărei măsurători a fost de a asigura trecerea prin plase a unui volum cât mai mare de apă pentru a colecta o cantitate relevantă de aluviuni cu MiPs și MaPs. Ținându-se cont de debitul apei în diferite zone, perioada de recoltare a variat între 30 minute (în condiții meteorologice extreme) și 85 minute (în condiții normale).

Tabel 2.2. Datele calendaristice ale prelevării probelor:
Primăvară 2022 (A), Vară 2022 (B), Toamnă 2022(C), Iarnă 2022 (D), 3) Primăvară 2023 (E)

Sezon	Număr de campanii	Isaccea (103 km)	Gruia (856,5 km)	Moldova Veche 1048.9 km
A	2	04.05.2022	-	24.05.2022
B	3	20.07.2022	03.08.2022	08.07.2022
C	3	03.10.2022	05.10.2022	29.09.2022
D	3	08.12.2022	14.12.2022	24.11.2022
E	3	25.04.2023	05.04.2023	16.03.2023
A-E	14 campanii	5 campanii	4 campanii	5 campanii

2.3.2. Prelevarea cu ajutorul captatorului de aluviuni

Conform celor menționate anterior, măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul dispozitivului în trei puncte, dintre care două orizontale. Prima orizontală s-a constituit din două secțiuni aflate la suprafaţa apei, 0.0-0.6 m (notate cu 1 și 2 în Figura 2.8.), iar cea de-a doua orizontală a avut o singură secțiune de prelevare, la 3.0-3.6 m adâncime (notată cu 3 în Figura 2.8.). Pentru aflarea volumului de apă, s-au folosit morişti hidrometrice. Urmând metodologia studiului de referință, prelevarea a fost efectuată în condiții isokinetice. Pentru alinierea la standardele internaționale și evitarea rapidă a colmatării, plasa pentru prelevare a avut ochiuri de 250 μm.

Procedura de contorizare a debitului apei. Debitul apei filtrate prin plasă a fost măsurat cu un dispozitiv tip morişcă hidrometrică (Figura 2.7.), montată în fața captatorului, pe orizontală, la intrarea apei în plasă. Fiecare rotație face ca numărul contorizat să crească, în corelație cu debitul, permiţând calcularea volumului de apă care a trectut prin plasă în secțiunea monitorizată conform ecuaţiei (I).

Echipamentele de măsurare Hidro-bios, construite în Germania, au fost livrate de un distribuitor din România. Al doilea set de echipamente (b) a fost importat direct din America, fiind folosit pentru comparație în sezoanele de toamnă 2022, iarnă 2022 și primăvară 2023.

a) b)

Figura 2.7. Echipamentele de măsurare a debitului de apă prin plase:
a) „Hidro-bios” (Germania), b) „General Oceanics” (SUA)

Zonele de recoltare

Amplasarea plaselor și notarea probelor în funcție de poziționarea în raport cu malul românesc pentru cele trei locuri de prelevare (Zonele I, II, III) sunt prezentate în Figura 2.8. Plasele au fost lansate la apă cu ajutorul unei macarale, efectuând măsurători în apropierea malului românesc și în apropierea canalului navigabil.

Pentru prelevarea din toamna 2022, echipa austriacă condusă de Dr. Marcel Liedermann, formată din Ing. doctorand Sebastian Pessenlehner și Ing. Hinterleitner Martin, a prelevat probe în configurația din Figura 2.8.d.

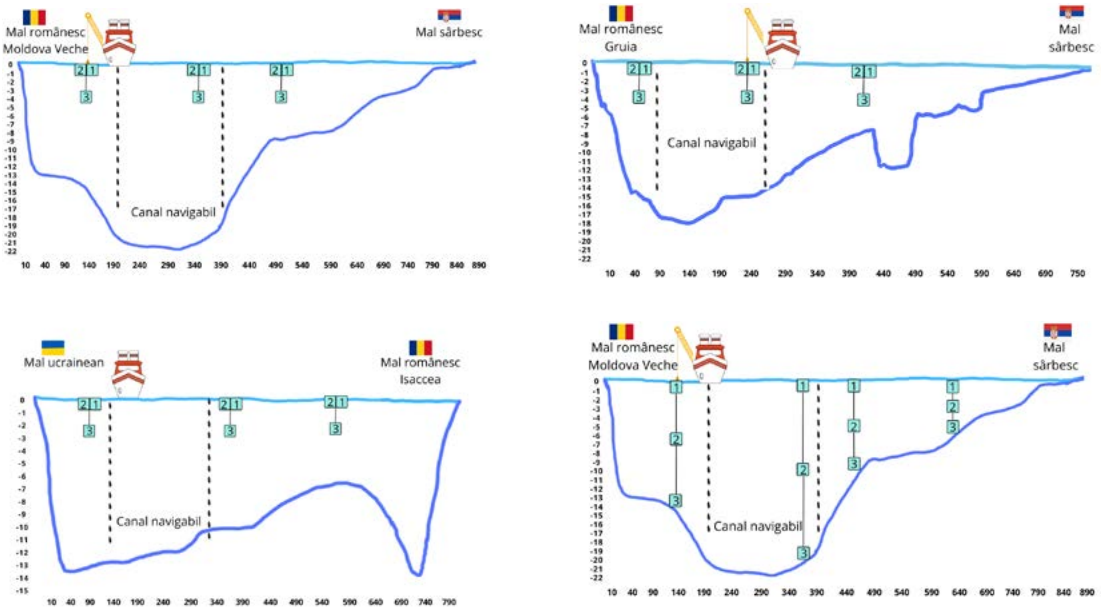


Figura 2.8. Exemple de amplasare a dispozitivelor de prelevare:
a) Moldova Veche, b) Gruia, c) Isaccea, d) aranjarea dispozitivelor la prelevarea din toamnă 2022

În Figura 2.9. se prezintă imagini informative privind poziționarea punctelor de prelevare a probelor din localitatea Isaccea (km 100,2) aval de punctul de trecere a frontierei România - Ucraina. Imaginea arată zonele de prelevare a probelor și canalul navigabil. Adâncimea este de 14,78 m, la care se adaugă distanța de la suprafața apei până la locul unde este montată sonda pe ambarcațiune.

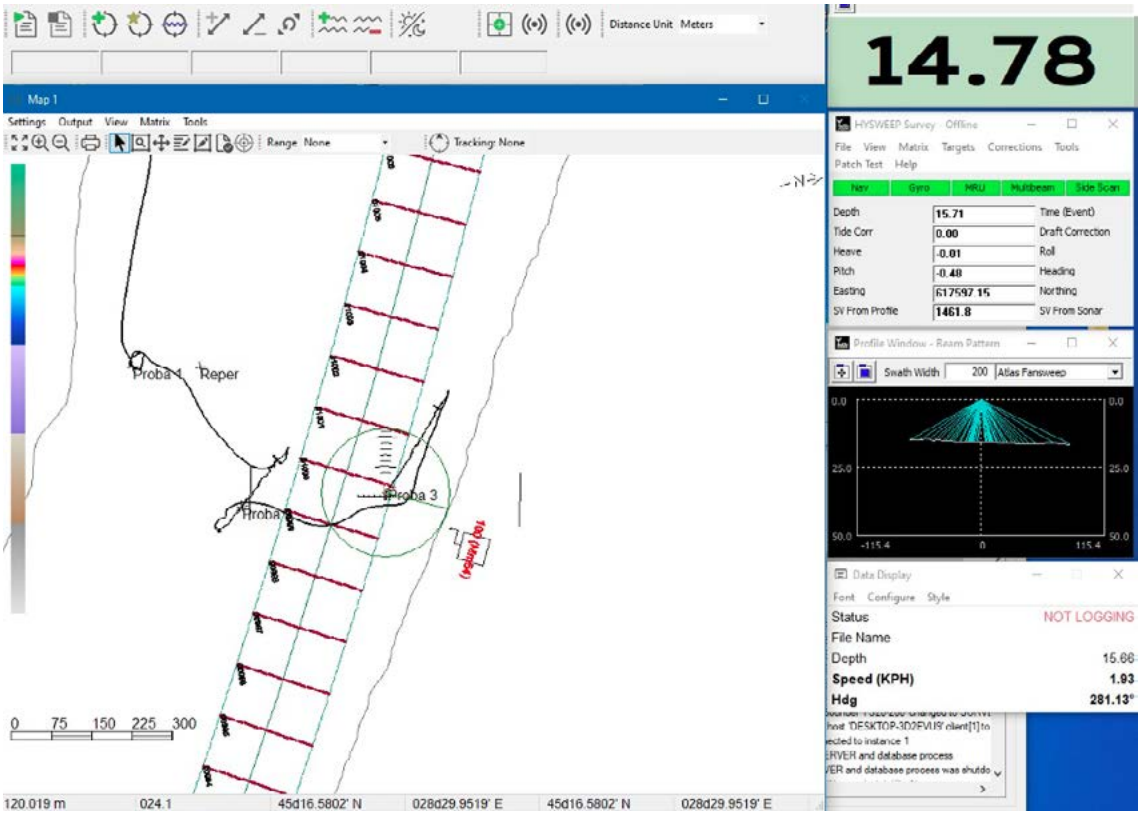


Figura 2.9. Informații cu privire la poziționarea punctelor de prelevare a probelor din zona Isaccea, sezonul primăvară 2023

2.3.3. Condițiile hidrometeorologice aferente măsurătorilor realizate

Pe toată perioada derulării proiectului s-au desfășurat, în paralel cu campaniile de prelevare a probelor în cele trei secțiuni (Moldova Veche, Gruia și Isaccea), și măsurători ale regimurilor hidrologice. Valorile parametrilor hidrometeorologici (debit lichid / Q, Tapa, Taer, turbiditate medie) pe secțiunea de prelevare din ziua măsurătorilor și pe o durată de 7 zile înainte sunt reprezentate grafic în Figurile 2.10-2.12 (valorile aferente și graficele pentru toate campaniile se pot consulta în Anexa 3). Aceste grafice sunt necesare pentru a putea interpreta condițiile meteorologice.

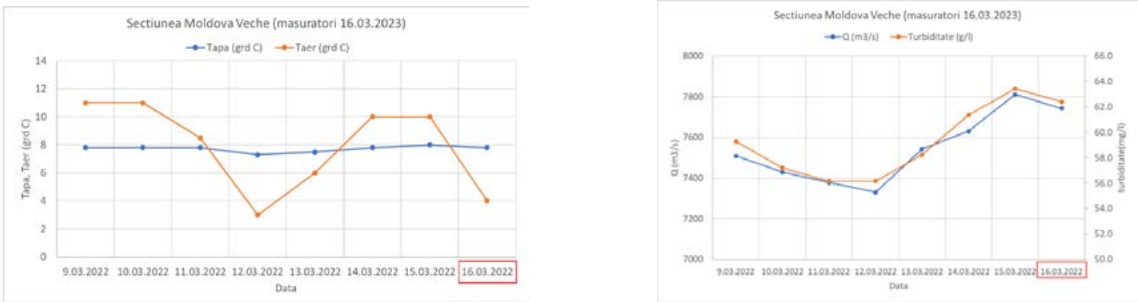


Figura. 2.10. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 09-16.03.2023 în secțiunea Moldova Veche

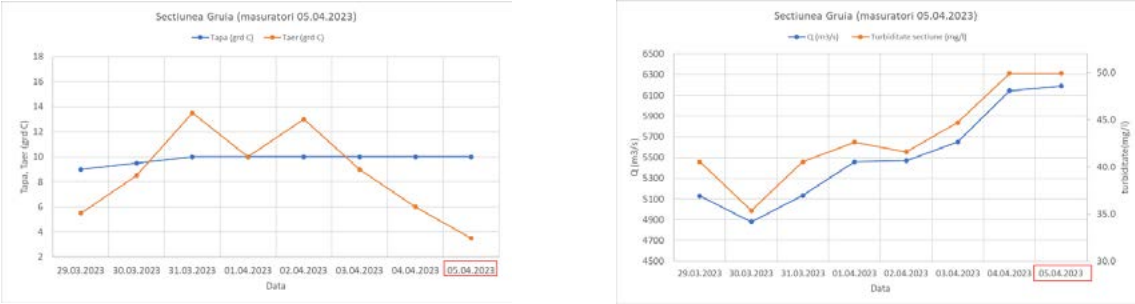


Figura. 2.11. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 29.03-05.04.2023 în secțiunea Gruia

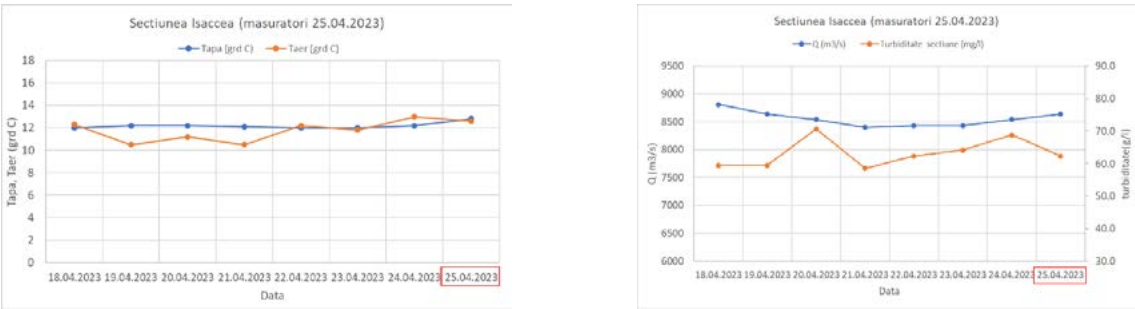


Figura. 2.12. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 18-25.04.2023 în secțiunea Isaccea

Din analiza graficelor, se observă tendința de creștere a debitelor în perioada analizată, dar regimul de scurgere rămâne caracteristic apelor medii și mici, debitele înregistrate la stația hidrometrică Gruia fiind sub media multianuală a lunii, calculată pentru perioada 1984-2020 (Qmma-martie = 6532 m3/s; Qmma-aprilie = 7487 m3/s). La Isaccea se observă tendința de descreștere a debitelor, care au fost ușor sub media multianuală a lunii, calculată pentru perioada 1984-2020 (Qmma-aprilie = 8956 m3/s).

2.3.4 Condiții de prelevare a probelor

Zonele de prelevare au fost vizitate în fiecare sezon de specialiștii hidrologi, care au efectuat teste de batimetrie pe secțiunile monitorizate. Pentru calculul final, adâncimile de prelevare și distanțele punctelor de prelevare în raport cu cele două maluri au fost folosite în algoritmul de calcul.

Calculul volumului de apă (V, m3) din care s-a recoltat proba de aluviuni pentru determinarea concentrației plasticelor în Dunăre fost efectuat cu relația (p I), utilizând dispozitivele Hidro-Bios:

V = N x 0.3 x deschiderea plasei (cm), (I)

unde: N este numărul de rotații indicat de dispozitiv, iar 0.3 este unghiul paletei

2.3.5 Stabilizarea și predarea probelor la laborator

Plasele de colectare cu dimensiunea ochiurilor de plasă de 250 µm au fost curățate de aluviunile captate, prin spălare cu apă filtrată, pentru a evita introducerea accidentală de fragmente de macro/microplastice și amestecate cu materialele din recipientele de colectare ale captatorului

de aluviuni. Probele astfel obţinute au fost stocate în recipiente separate, de unde au fost turnate în pungi special confecţionate din material (plasă) cu o dimensiune a ochiului de plasă de 175 µm. Acestea au permis ca apa să se scurgă, conservând sedimentul și particulele de materiale plastice pentru etapa următoare de separare a fragmentelor de MiPs și MaPs (Figura 2.13.).

a) b) c)

Figura 2.13. Etapele procesului de colectare a probelor de aluviuni: imagine cu MesoPlastic (> 2,5 cm - <1 m) ajuns în plasă (a), transferarea în pungi speciale a probei de aluviuni (b), numerotarea probelelor și depozitarea în cutii pentru transportarea la laboratorul de analiză (c)

Obiectele mari, mucurile de țigară și bucățile de material vegetal prelevate au fost îndepărtate, după spălare cu apă filtrată, astfel încât eventuale particule de MiPs să fie recuperate în proba totală de sediment. Probele au fost transferate în pungi special confecționate și uscate. Probele uscate au fost depozitate în condiţii controlate și trimise la laborator în vederea prelucrării și separării particulelor de MiPs și MaPs.

Etichetarea probelor prelevate și investigate în acest studiu este prezentată în Tabelul A4.1. (Anexa 4).

2.4. SEPARAREA PLASTICULUI DIN PROBELE BRUTE PRELEVATE

2.4.1 Materiale, ustensile și echipamente folosite

Reactivi chimici, ustensile și alte materiale consumabile: KOH puritate analitică, ZnCl2 puritate analitică, apă oxigenată 30%, acid formic 88%, hârtie de filtru din fibră de sticlă (dimensiunea porilor de 2 µm, fibră de sticlă, diametru 47 mm) [11]. Sticlărie de laborator și alte ustensile: sticlă de ceas, vase Petri, pahare Berzlius, baloane cotate, pâlnii de filtrare, pâlnii de separare, spatule.

Echipamente:

> Balanță analitică (precizie 0,1 mg) RADWAG AS 160/C/2 și balanță semimicroanalitică (precizie 0,1 mg) OHAUS 225/AD

> Agitator magnetic cu 10 poziții RT 10, producător IKA

> Bidistilator Cyclon 4 L/oră apă bidistilată

> Aparat apă ultrapură Simplicity®UV Merck Millipore

> Spectrometru FT-IR de laborator Spectrum 3 cu microscop Spotlight 400, producător PerkinElmer

> Sistem de filtrare sub vid Rocker

> Centrifugă Senova NovaFuge BT320-5K (4000 rpm)

2.4.2. Etapele și metodologia de separare a plasticului

În vederea separării particulelor de material plastic din probe, au fost efectuate următoarele etape de procesare: digestia materialului organic vegetal (I), decantarea (sedimentarea) materialului dens anorganic (II) și filtrarea particulelor din material plastic (III).

Probele de aluviuni prelevate și uscate (Figura 2.14.) au fost transportate în laboratorul de pregătire și conservare probe din cadrul Infrastructurii de cercetare REXDAN / Universitatea „Dunărea de Jos" din Galați pentru a fi prelucrate și separate fragmentele de plastic de celelalte componente prelevate.

Figura 2.14. Probele prelevate transportate în laborator

I. Digestia materialului organic acvatic (vegetal și microorganisme)

Pentru îndepărtarea materiei organice de origine vegetală și microorganisme, probele au fost transferate în pahare Berzelius de 1 L (Figura 2.15.), a fost aplicată o metoda de digestie descrisă în literatură [10] [11] [12], folosind un amestec volumic 1:1 de soluții de KOH 10 M și H2O2 30% (Figura 2.16.). Probele au fost lăsate la digestie sub agitare timp de 5 zile, iar apoi au fost neutralizate folosind acid formic. În timpul digestiei, paharele cu probe au fost acoperite, pentru a preveni contaminarea.

Figura 2.15. Probele înainte de digestie

Figura 2.16. Probele în timpul digestiei

II. Decantarea (sedimentarea) materialului dens anorganic.

După îndepărtarea materiei organice, a fost realizată etapa de separare a fragmentelor de plastic de sedimentele rezultate după digestie. Pentru separarea MPs de sedimente sau alte impurități 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 acestora de particulele mai dense. Soluția salină utilizată în prezentul studiu a fost ZnCl2 60% (soluție saturată), aceasta fiind considerată una dintre cele mai eficiente metode de separare. În funcție de volumul probei, s-a adăugat ZnCl2 astfel încât densitatea soluției finale să fie între 1.6-1.8 g/cm3 [13].

III. Filtrarea particulelor din material plastic.

Ultima etapă în separarea plasticelor din probele de aluviuni digerate a constat în transferarea probelor în pâlnii de separare cu volumul de 500 mL (Figura 2.17.a), supernatantul cu particule de MiPs și MaPs colectat fiind filtrat pe o hârtie de filtru din fibră de sticlă având dimensiunea porilor de 2 μm și diametrul 47 mm, utilizând un sistem de filtrare sub vid preliminar (Fig. 2.17.b).

a) b) c)

Figura 2.17. Separarea MPs din soluția de supernatant (a), filtrarea (b) și colectarea probelor de MPs pe hârtia de filtru (c). Imaginea c) prezintă doar fragmentele de MiPs rezultate după extragerea celor de MaPs

După filtrare și uscare, probele de material plastic rezultate au fost sortate în funcție de dimensiuni, în MiPs cu dimensiuni între 250 μm (dimensiunea ochilor de plasă) și max. 5 mm și MaPs (> 5 mm), și apoi cântărite și analizate pe aceste două clase de dimensiuni (Figura 2.18. și respectiv Figura 2.19.). Exemplificări cu imagini foto digitale ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de MaPs (≥ 5 mm) sunt prezentate parțial mai jos. Rezultatele complete sunt prezentate în Anexele 5-9. Din capturile foto colectate se observă că majoritatea MiPs (Figura 2.18.) și MaPs (Figura 2.19.) prelevate sunt de tip fragmente poligonale sau aciculare, fragmente de folii subțiri sau ultrasubțiri / semitransparente și / sau poroase, fibre, granule și sfere (rare).

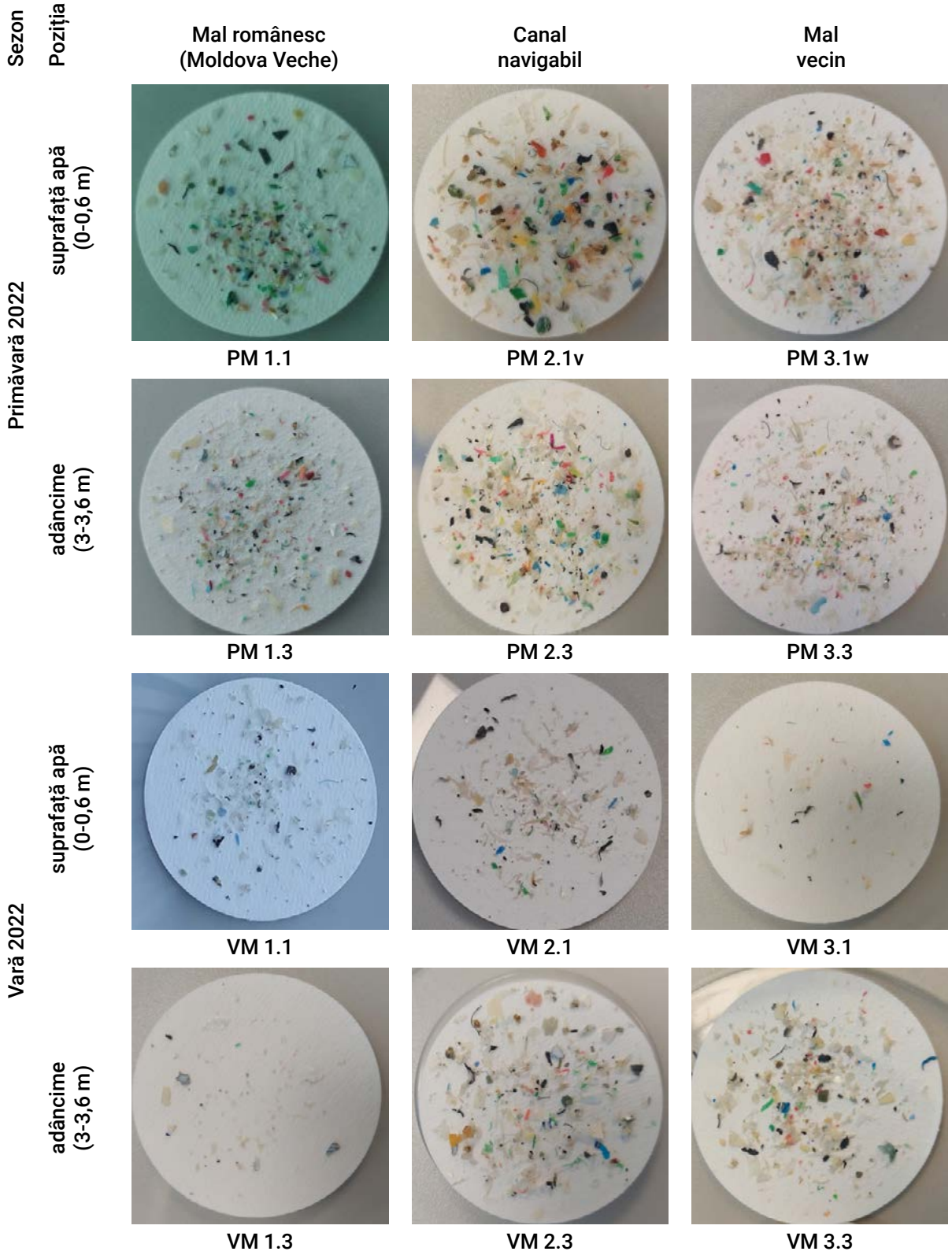


Figura 2.18. Imagini foto digitale ale probelor colective de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de MaPs, stația Moldova Veche

Figura 2.19. prezintă capturi foto cu fragmentele individuale de MaPs separate direct dintr-o probă totală rezultată pe hârtia de filtru după filtrare. Proba prezentată a fost prelevată în sezonul de toamnă 2022 din staţia Isaccea.

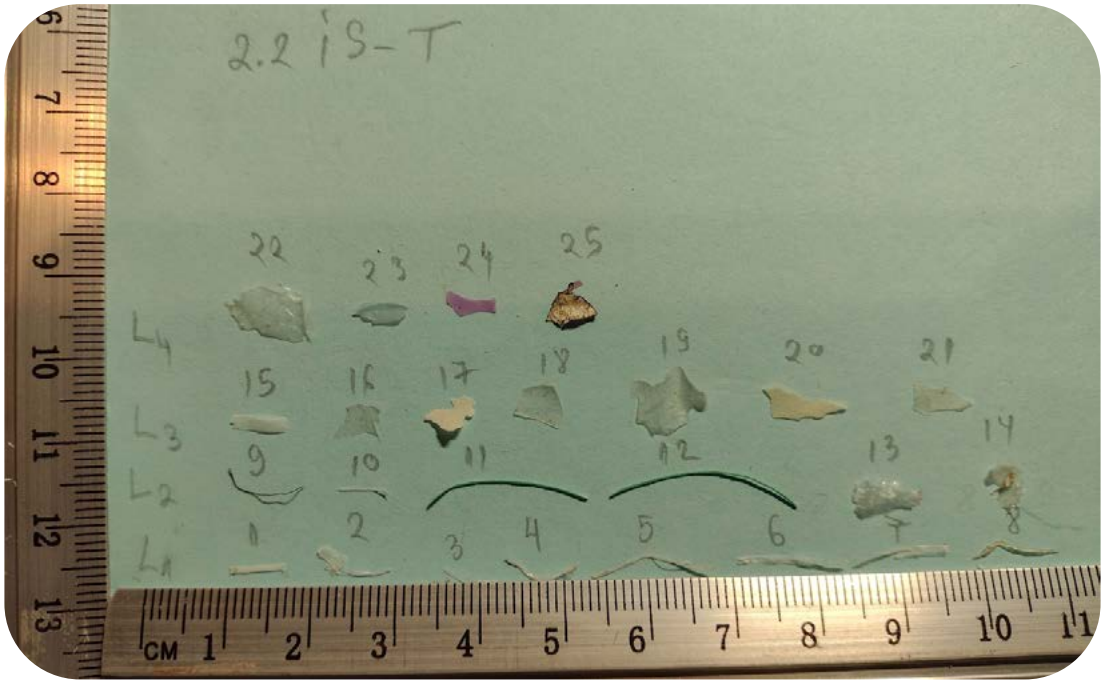


Figura 2.19. Imagine foto digitală cu fragmentele individuale de MaPs extrase din proba totală, stația Isaccea - toamnă 2022, zonă limitrofă canal navigabil (TIs 2.2) la suprafața apei (0 - 0,6 m)

Pentru informații complete cu imagini foto digitale ale tuturor probelor de MaPs separarete din probele prelevate se pot consulta Anexele 5-9.

2.5 ANALIZA COMPOZIȚIONALĂ PE PROBE DE MiPs ȘI MaPs

Așa cum s-a menționat mai sus, probele din particulele de material plastic filtrate și uscate au fost cântărite și apoi sortate în funcție de dimensiuni, în MiPs (< 5 mm) și MaPs (> 5 mm). Probele rămase pe hârtia de filtru în urma acestei sortări au fost recântărite și notate ca MiPs (Figura 2.18.). Monitorizarea cantitativă și compozițională a fost efectuată și pentru clasa de particule MaPs (Figura 2.19.) extrase de pe hârtia de filtru.

Analiza compozițională a plasticelor separate din probele de aluviuni a constat în identificarea tipurilor de polimeri aflați în componența probelor de plastic, atât pe particule individuale bine definite (MiPs, MaPs) cât și pe probe colective (MiPs). Pentru analiza particulelor individuale, în cazul fragmentelor de plastic ușor vizibile cu ochiul liber, au fost înregistrate spectrele de absorbție în domeniul infraroșu (IR), utilizând Spectrometrul IR cu Transformata Fourier FT-IR Spectrum 3 cu Reflexie Totală Atenuată (ATR) (Figura 2.20.). Spectrele FT-IR obținute au fost comparate cu spectrele de referință din baza de date a echipamentului (spectre pentru polimeri S.T. Japan). Spectrele diferitelor tipuri de polimeri identificați în compoziția plasticelor separate din probele de aluviuni sunt prezentate în Anexa 10.

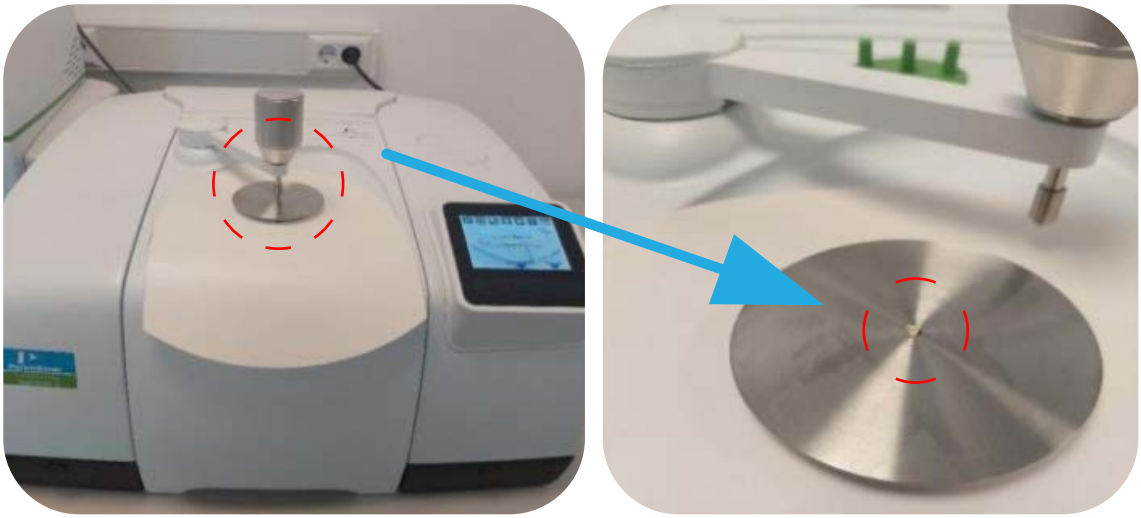


Figura 2.20. Analiza MaPs utilizând Spectrometrul FT-IR (ATR) de laborator Spectrum 3

Pentru identificarea simultană a tipurilor de polimeri aflați în amestecul de MiPs dintr-o probă colectivă (Figura 2.21.), fără separarea pe segmente individuale de MiPs, probele au fost analizate prin sondaj, utilizând spectrometrul micro-FTIR Spotlight 400 Perkin Elmer (Figura 2.21.).

Figura 2.21. Analiza MiPs utilizând micro-FTIR-ul Spotlight 400 (a) și rezultatul analizei (b). Proba colectivă este indicată cu săgeată albă.

Echipamentul micro-FTIR Spotlight 400 cu imagistică optică în fluorescență Near IR are posibilitatea de a scana întreaga suprafață a probei colective, cu vizualizarea și înregistrarea simultană a imaginii optice a fragmentelor de MiPs, dimensionarea lor, identificarea naturii polimerului din MiPs scanat pe baza spectrului FT-IR și identificarea grosimii particulei scanate pe baza culorii emisiei de fluorescență (near) FT-IR. Rezultatele analizelor sunt prezentate în Cap. 3.1.

2.6 ANALIZA MICROMORFOLOGICĂ A PROBELOR DE MiPs ȘI MaPs

Analiza morfologică macroscopică a particulelor de MiPs și MaPs a fost efectuată atât vizual, pe imagini foto digitale (rezoluție 1200x1600 pixeli) (Figurile 2.18. și 2.19., Anexele 5-9), cât și cu ajutorul dispozitivului micro-FTIR Spotlight 400 (Figura 2.21.) sau prin microscopie electronică de baleaj (SEM) (Cap. 3.2).

Studiul SEM privind morfologia probelor polimerice separate din aluviunile din Dunăre și a gradului lor de degradare sub influența factorilor de mediu și a factorilor biochimici din apele naturale s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic QUANTA 200 (FEI / ThermoFisher). Conform protocolului de pregătire a probelor pentru analiza SEM, prima etapă a constat în fixarea probelor pe suporturi din aluminiu, folosind bandă adezivă de carbon conductoare. În cazul acesta, probele de analizat fiind izolatoare din punct de vedere electric, se impune acoperirea lor cu un strat metalic subțire pentru creșterea calității imaginii. În acest scop, a fost utilizat echipamentul Sputter Coater (SPI Supplies, USA), care funcționează pe baza metodei de pulverizare și depunere fizică din faza de vapori (PVD) cu plasmă. Probele de analizat au fost introduse într-o incintă, sub vid (P=1,8 mtorr), iar în prezența ionilor de Argon au fost acoperite cu un strat cu grosime de aprox. 8 nm de aliaj de aur (Au). Probele acoperite cu strat de Au au fost montate în camera microscopului SEM și menținute timp de 20 minute sub vid pentru a crește stabilitatea acestora la interacțiunea cu fasciculul de electroni primar. S-a selectat modul de lucru în vid scăzut (aprox. 60 Pa) și o tensiune de accelerare a electronilor de 15 kV, suficientă pentru captarea semnalului de electroni secundari emis de la suprafața probei.

Rezultatele experimentale pentru probe de MiPs și MaPs colectate direct din proba de aluviuni prelevată din apa Dunării, precum și probele separate după digerarea materialului organic, sunt prezentate în Secțiunea 3.2.

2.7. ANALIZA CANTITATIVĂ A PLASTICULUI SEPARAT. METODE DE CALCUL

În acest raport, se prezintă rezultatele evaluării transportului fracțiunilor notate MiPs, MaPs și MPs total prin măsurarea cantităților de particule de plastic cu dimensiuni cuprinse între 250 µm (ochiurile plasei) și 0,5 cm (MiPs), între 0,5-2,5 cm (MaPs), respectiv 250 µm - 2,5 cm (MPs total), în acord cu clasificarea deșeurilor de plastic [4] [14], excluzând obiectele sau părțile mari de obiecte întâlnite. Pentru stabilirea cantităților de materiale plastice colectate din punctele de prelevare, în prezentul studiu a fost utilizată metoda gravimetrică [15]. După ce au fost filtrate, probele au fost lăsate la uscat. După uscare, probele au fost cântărite pentru obținerea cantității de plastic total, sortate în funcție de dimensiuni, în MiPs (< 5 mm) și MaPs (> 5 mm), și apoi au fost cântărite pe cele două clase de dimensiuni (Figurile 2.14. și 2.15.). Cântăririle au fost efectuate cu o balanță semi-microanalitică (precizie 0,01 mg).

Analiza cantitativă a materialului plastic separat din probele prelevate a fost realizată pe mai multe niveluri, în funcție de următorii parametri [6] [5]:

Concentrația de material plastic $C_{Pl,i,j}$ [g / 1000 m3] per plasă de captare (j) și verticală (i) a fost calculată conform ecuației (II):

$$C_{Pl,i,j} = m_{Pl,i,j}/V_{i,j}\ , \qquad \text{(II)}$$

unde $m_{Pl,i,j}$ și $V_{i,j}$ reprezintă masa probei formate din fragmentele de plastic capturate în proba de aluviuni per plasă (Pl) de măsurare și volumul de apă filtrată prin plasa respectivă la prelevarea probei de aluviuni (calculat conform ec. I).

Viteza de transport a plasticului per plasă de captare (j) și verticală (i) ($q_{Pl,i,j}$, g m-2 s-1), în fiecare punct de prelevare, calculată ca produs al concentrației de plastic ($C_{Pl,i,j}$) și a vitezei de curgere a apei (v, m s-1), conform ecuației (III):

$$q_{Pl,i,j} = C_{Pl,i,j} \times v \qquad \text{(III)}$$

Randamentul de transport anual al particulelor MPs total, MiPs și MaPs prin secțiunile monitorizate ale Dunării a fost estimat printr-o metodă de calcul bazată pe „multipoint measurements" și calculul distribuției spațiale a concentrației de plastic în secțiunile monitorizate și în final cumularea acestora pe baza debitului anual al Dunării prin aceste secțiuni [5]–[7] [16] [17] (Cap. 3.5.3).

Capitolul 3: Rezultatele privind materialele plastice din probele prelevate

Capitolul 3

REZULTATELE PRIVIND MATERIALELE PLASTICE DIN PROBELE PRELEVATE

Acest raport prezintă rezultatele studiilor calitative (compoziţional şi morfologic) şi cantitative ale MiPs şi MaPs extrase din aluviunile în suspensie colectate în cele trei zone monitorizate: Moldova Veche, Gruia şi Isaccea.

3.1. COMPOZIŢIA CHIMICĂ PE PROBE COLECTIVE ŞI COMPONENTE MiPS ŞI MaPS

În ceea ce priveşte analiza tipurilor de polimeri a rezultat că polimerii cel mai des identificaţi în eşantionul de probe individuale analizate FTIR-ATR şi sursele de poluare aferente sunt (Anexa 10 şi Figurile 3.1.-3.2.):

• Polietilena (C2H4)n, identificată în toate probele analizate - este întâlnită în majoritatea ambalajelor alimentare şi produselor de uz casnic, precum pungile şi recipientele;

• Polipropilena (C3H6)n, identificată în majoritatea probelor analizate - se regăseşte în compoziţia materialelor utilizate la obţinerea unor produse precum capace, dopuri, electrocasnice, bare şi ţevi;

• Polistirenul (C8H8)n - este utilizat la obţinerea materialelor izolante, ambalaje şi veselă de unică folosinţă [18];

• Copolimerul EVA etilen-vinil-acetat (C2H4)n(C4H6O2)m - este îndeosebi utilizat în obţinerea materialelor izolante, adezivi, a diferitor tipuri de furtunuri, încălţăminte şi ambalaje [19];

• Celuloza (C6H10O5)n - este utilizată în industria alimentară şi farmaceutică, dar şi în obţinerea diferitor ambalaje [20];

• Poliuretanul (PUR) - este o clasă versatilă de polimeri, utilizată cu precădere ca izolator termic, ca materie primă în industria mobilei şi în obţinerea vopselei, adezivilor, ambalajelor [21];

• ABS (acrilonitril-butadien-stiren) - este un polimer cu rigiditate ridicată şi rezistenţă la impact, care se regăseşte în compoziţia carcaselor electronice, pieselor auto, jucăriilor, ţevilor, pieselor de mobilier [22];

• Monomerul etilenă-propilenă-dienă (EPDM) - este un cauciuc sintetic care prezintă rezistenţă ridicată la căldură, lumină şi ozon, folosit pe scară largă ca material de etanşare [23]

În Figurile 3.1. şi 3.2. sunt ilustrate imaginile optice în fluorescenţă FT-IR pentru probele colective analizate cu micro-FTIR Spotlight 400 (Figura 2.17.) în scopul identificării simultane a formei, dimensiunilor şi a tipurilor de polimeri corespunzători fragmentelor de MiPs din compoziţia probelor colective de MiPs. Scara de culori aferentă absorbanţei optice a fragmentelor de MiPs (culoarea din banda de culori ataşată imaginii cu particulele fluorescente) este proporţională cu grosimea acestora. Imaginile pun în evidenţă fragmente de diferite forme (poliedrice, aciculare şi sferoidale) şi grosimi, având dimensiuni ale suprafeţei cuprinse între 0,5 şi aprox. 5 mm.

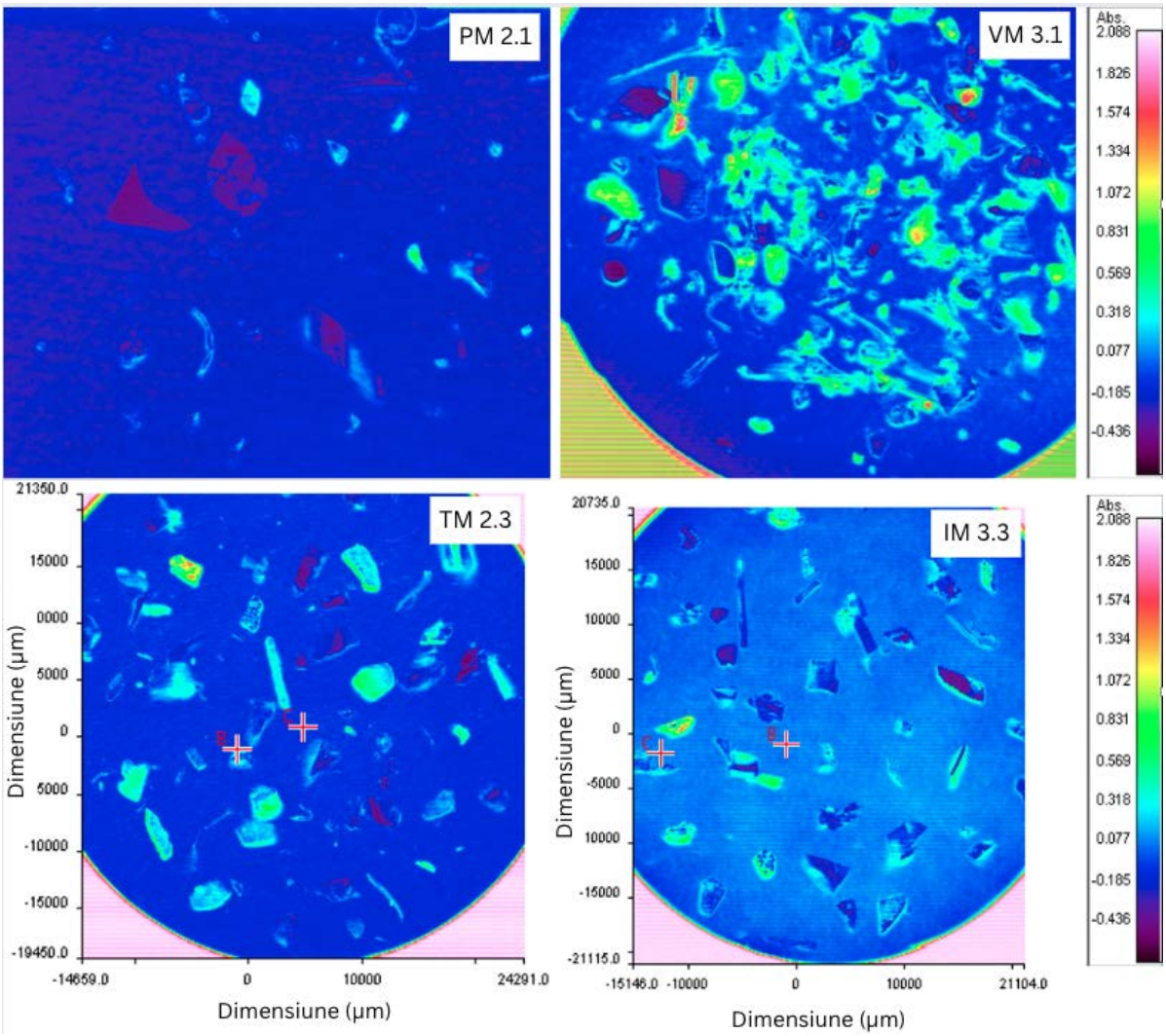


Figura 3.1. Imagini optice în fluorescență Near IR a probelor colective de MiPs rezultate din probele prelevate în sezoanele primăvară (PM2.1), vară (VM 3.1), toamnă (TM2.3) și iarnă (IM2.3) la Moldova Veche. Scara de culori a fragmentelor de MiPs este proporțională cu grosimea acestora.

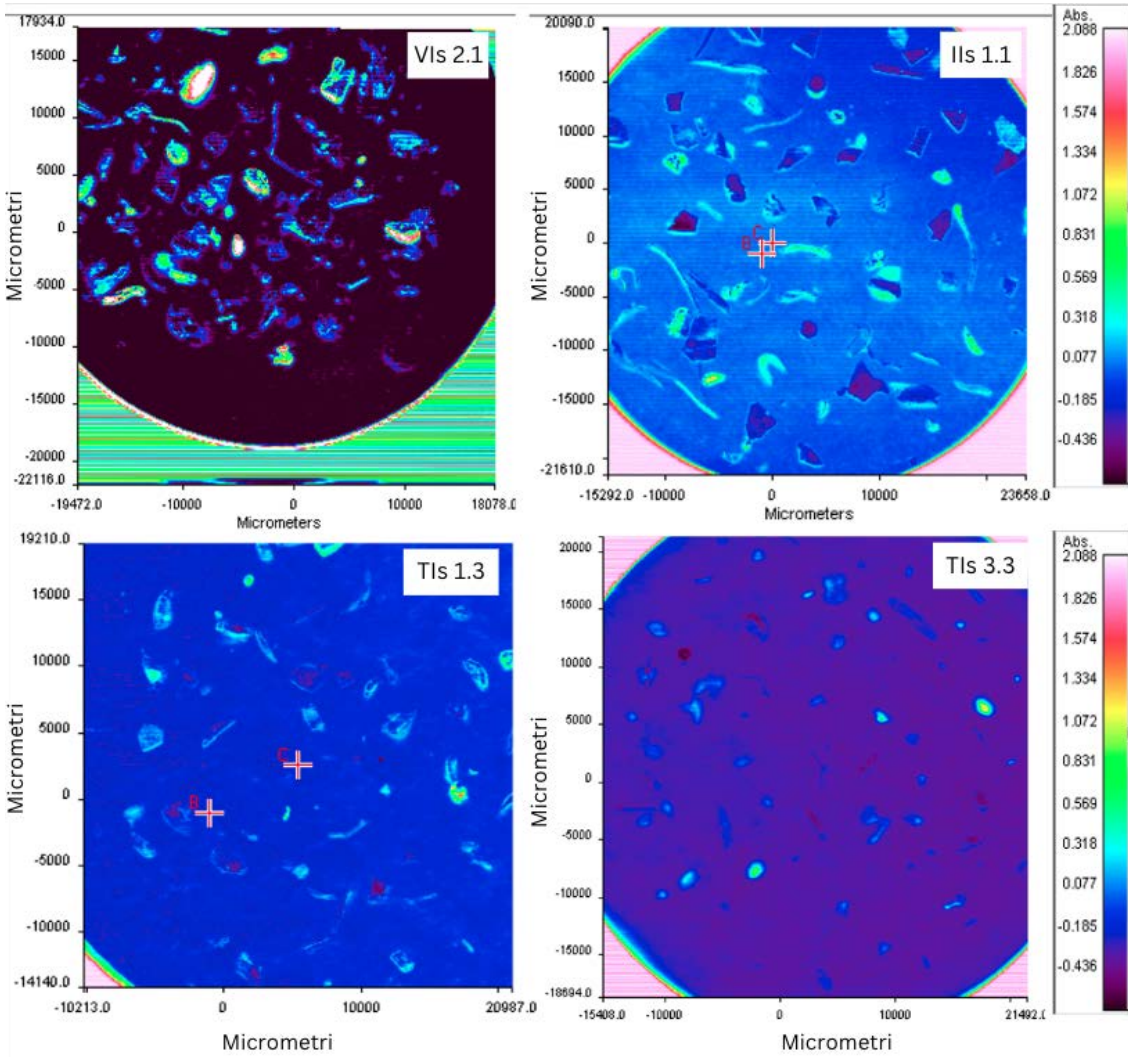


Figura 3.2. Imagini optice în fluorescență Near IR a probelor colective de MiPs rezultate din probele de la Isaccea în sezoanele vară (VIs 2.1), iarnă (IIs 1.1) și toamnă (TIs 1.3, TIs 3.3), după digestie și filtrare. Scara de culori a fragmentelor de MiPs este proporțională cu grosimea acestora.

Analiza cantitativă a tipurilor de polimeri existenți în probele colective de MiPs analizate prin metoda cu micro-FTIR spotlight 400 a dezvăluit următoarele informații referitoare la concentrația lor medie în compoziția amestecurilor de microparticule (Figurile 3.3. și 3.4.):

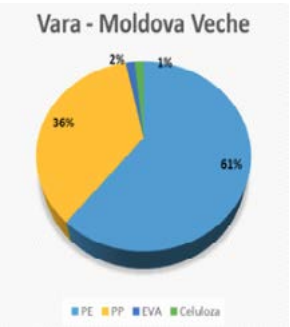
Polietilena (PE) este polimerul întâlnit în toate probele analizate și cu ponderea medie cea mai mare în aceste probe (între 52 și 86%);

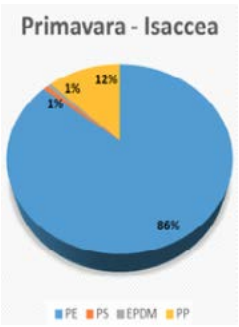
Al doilea polimer ca prezență este polipropilena (PP), cu o pondere cuprinsă între 12 și 26% în probele analizate de la cele trei stații (Moldova Veche, Gruia și Isaccea);

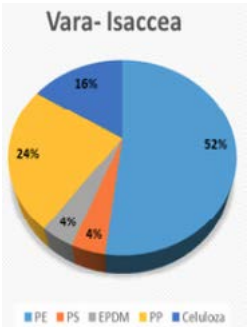
Polistirenul (PS) este al treilea polimer frecvent întâlnit, reprezentând 1 și 13% din masa probelor colective analizate de la Isaccea și Moldova Veche;

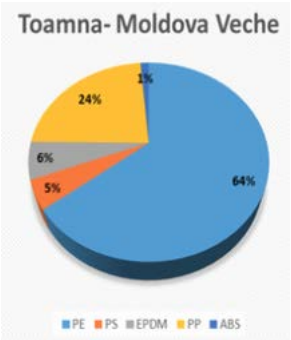
Polimerul etilen-propilen-dien-monomer (EPDM) a fost identificat în probele de la Moldova Veche (1-6%) și Isaccea (2-4%);

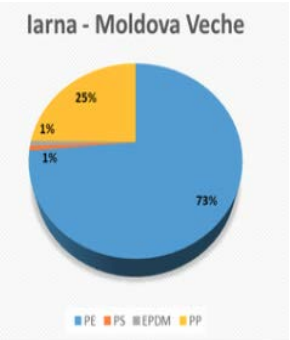
Fibre de celuloză cu o pondere de 1, respectiv 16%, au fost găsite în probele prelevate în sezonul de vară de la stațiile Moldova Veche și Isaccea.

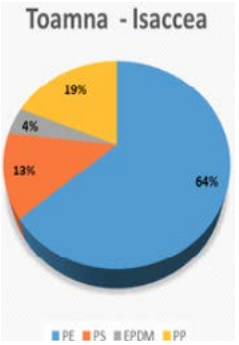












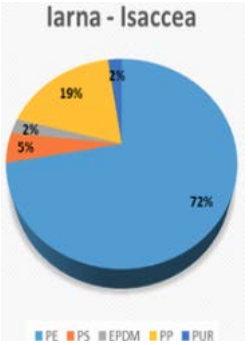


Figura 3.3 Rezultate cantitative privind tipurile de polimeri identificați în stația de prelevare Moldova Veche

Figura 3.4 Rezultate cantitative privind tipurile de polimeri identificați în stația de prelevare Isaccea

3.2 MORFOLOGIA PARTICULELOR DE MiPs ȘI MaPs

Așa cum s-a menționat în Cap. 2.6, analiza morfologică a particulelor MiPs și MaPs a fost efectuată prin mai multe metode: observare vizuală cu cameră foto digitală, observare optică în fluorescență Near IR (micro-FTIR scanning) și microscopie electronică de baleaj (SEM).

În general, din punct de vedere morfologic, fragmentele de plastic se clasifică în fibre, folii, filme bi-dimensionale, fragmente tri-dimensionale poliedrice sau aciculare, sfere sau sferoide [24]. Imaginile foto digitale (Figurile 2.18.-2.19., Anexele 5-9) au pus în evidență următoarele tipuri de morfologii pentru probele analizate (după digerarea materialului vegetal și filtrarea supernatantului):

În sezonul de primăvară 2022 au fost colectate cele mai multe MaPs de tip fibră în punctele de prelevare PM2.1., în timp ce în celelalte probe de MaPs predomină fragmentele poligonale și foliile. În ceea ce privește grupa de MiPs, acestea sunt în cea mai mare parte fragmente poligonale și sferoide de diferite culori.

În sezonul de vară 2022, în punctele de prelevare din Moldova Veche și Isaccea, au fost colectate majoritar fragmente poligonale, folii și fibre. Probele MaPs de la suprafață zona mal (VM 1.1.) dar și canal (VM 2.1.) sunt constituie majoritar din fibră, iar în probele de MaPs de la adâncime (VM 1.3. și VM 2.3.) predomină fragmentele și foliile groase. MiPs colectate în acest sezon au fost majoritar de tip fragmente poligonale și sferoidale de diferite culori.

În sezonul de toamnă 2022, în stațiile de prelevare de la Moldova Veche, majoritatea plasticelor colectate au fost de tip folii și fragmente poligonale, iar în stațiile de la Isaccea, majoritatea au fost fragmente.

În sezonul de iarnă 2022, plasticele prelevate în cele trei stații au fost de asemenea majoritar sub formă de fragmente și folii.

Imaginile de micro-FTIR scanning (Figurile 3.1.-3.2.) confirmă prezența fragmentelor de microplastic (între 0,5 și aprox. 5 mm) de diferite forme (poliedrice, aciculare și sferoidale) și grosimi.

Referitor la rezultatele studiului morfologic prin microscopie electronică SEM, raportul prezintă o selecție de micrografii captate la diferite măriri (100X - 10.000X) pe o probă colectivă de fragmente de MiPs și pe un fragment individual de MaPs selectat din aceeași probă totală rezultată după digestia materialului organic vegetal și filtrarea supernatantului (Figura 3.5.). Se prezintă de asemenea imagini SEM de pe suprafața unui fragment de MiPs extras direct dintr-o probă brută de aluviuni spălată și uscată (Figura 3.6.).

Proba colectivă de MiPs a fost analizată direct pe hârtia de filtru pe care a fost colectată prin filtrare. Structura hârtiei de filtru, prezentată ca referință (Figura 3.5.a1-a3), indică o rețea densă formată din fibre lungi, cu diametrul mediu de aprox. 400 nm și orientată pe diferite direcții, care creează o rețea poroasă ce poate reține la suprafață particule de material plastic cu dimensiuni > 2,0 µm, permițând trecerea lichidelor și a particulelor mai mici. Figurile 3.5.b1-b5 ilustrează morfologia particulelor de MiPs din proba colectivă, recoltată la Gruia în sezonul de vară, de la adâncimea de 3-3,6 m (VG.2.3. – MiPs/ Figura 3.5.b1-b5) în apropierea canalului navigabil. În Figura 3.5.b1, prezentând o imagine de ansamblu, se observă prezența unei mari varietăți de morfologii. Acestea sunt detaliate în imaginile următoare ca fiind fragmente poliedrice de diferite dimensiuni și grosimi (Fig. 3.5.b2) și fragmente bidimensionale sub formă de folii cu grade diferite de degradare (Figurile 3.5.b3-b4), dar și numeroase macro/ microfibre cu aspect de toroane. Aceste mănunchiuri de fire cu diametrul mediu al unui fir de aprox. 130 nm au creat o rețea care a reținut alte particulele de MiPs (Figura 3.5.b5).

În cazul fragmentului de MaPs, imaginile SEM indică pe toată suprafața acestuia o degradare avansată, cu formarea unor „insule”(50-500 μm) (Figura 3.5.c1) din aglomerări de fragmente microscopice (aprox. 1-20 μm, Figura 3.5.c2-c3). Au fost măsurate folosind software-ul microscopului și particule submicronice, în jur de 500 nm (Figura 3.5. c4). Texturile diferite observate în Figurile 3.5.c4-c5 se pot datora și prezenței unor polimeri diferiți și/ sau a altor particule atașate pe suprafața degradată a fragmentului de MaPs.

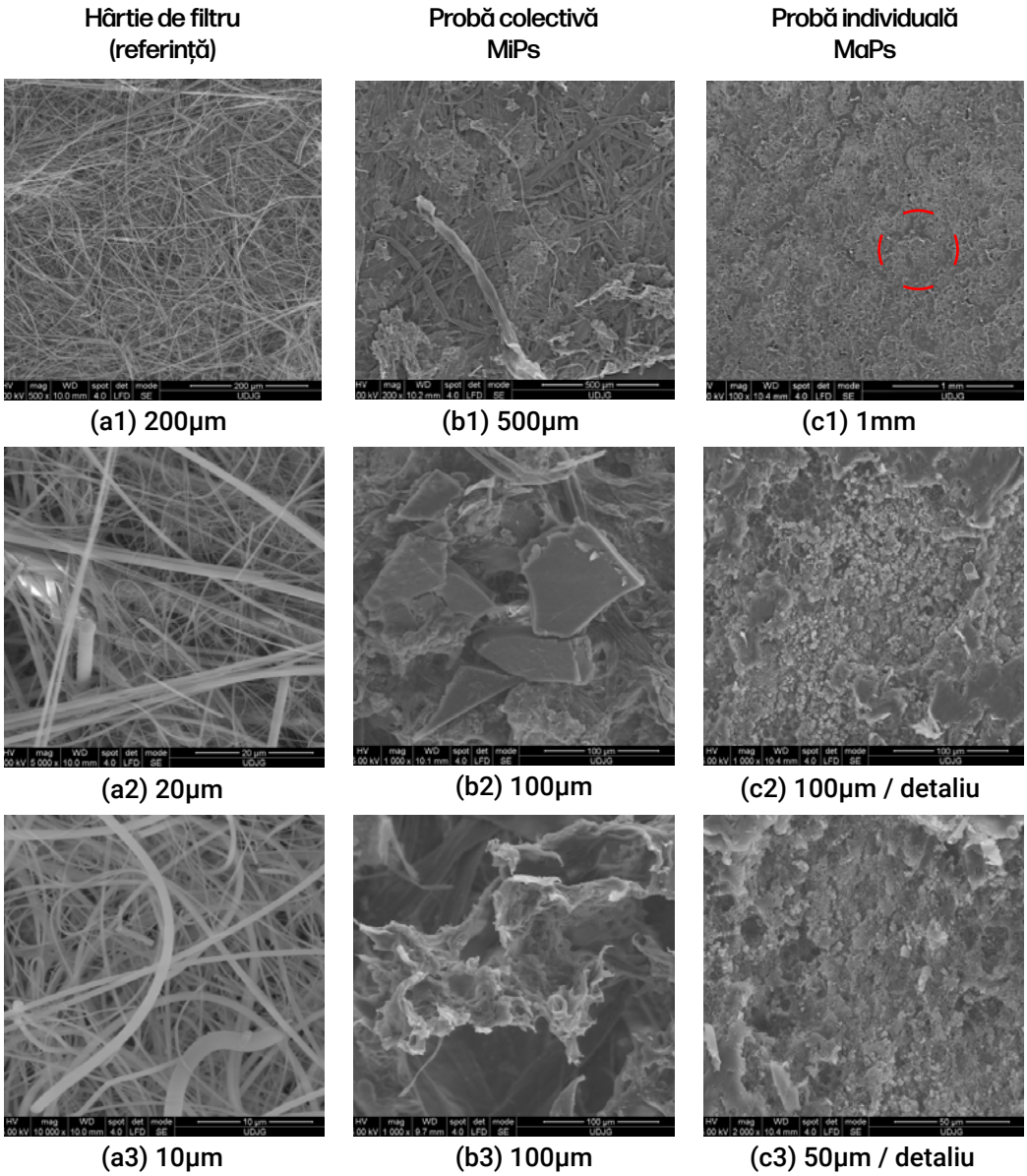
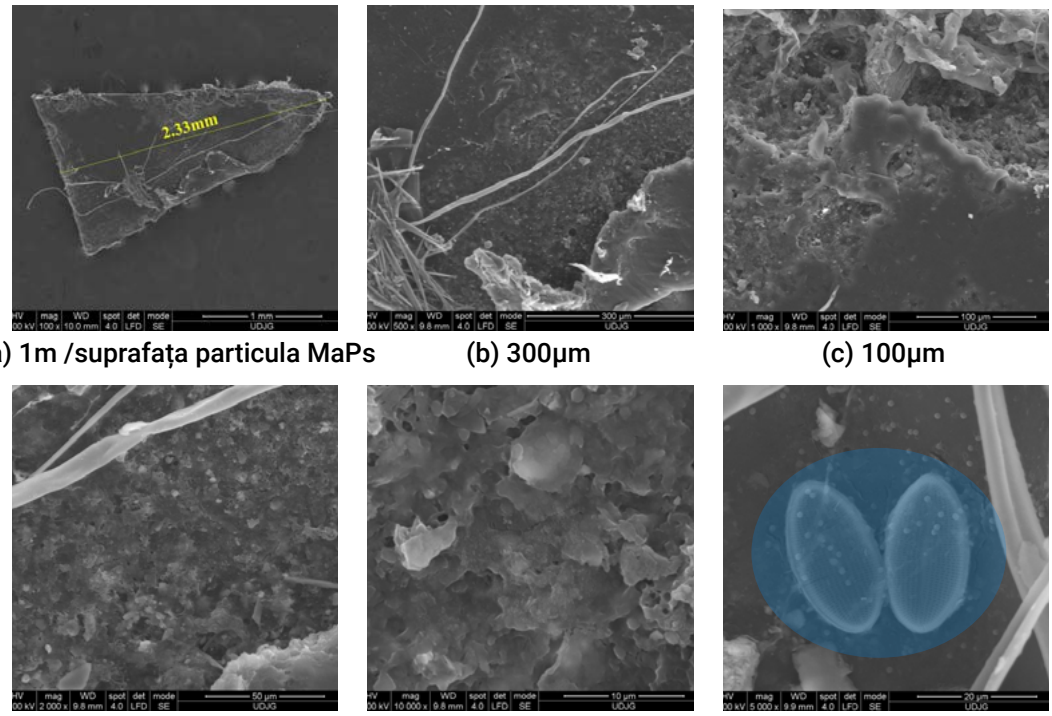


Figura 3.5. Micrografii SEM ale probelor de MiPs și MaPs separate din sediment după digestia materialului vegetal: proba de referință / hârtie de filtru (a1-a3); proba VG 2.3 MiPs colectată în sezonul vară 2022 de la stația Gruia (b1-b3) și proba VG 2.3 MaPs extrasă din aceeași probă digerată (c1-c3) (scale bar variabil, între 500 ÷ 10 μm)

În ceea ce privește probele de plastic extrase direct din proba brută de aluviuni spălată și uscată (probă nedigerată), imaginile SEM ilustrate în Figura 3.6. indică modificări morfologice majore ale unui fragment de MiPs fixat direct pe bandă de carbon (Figura 3.6.a). Aceste modificări sunt asemănătoare cu cele evidențiate pe probele obținute după digestie și filtrarea supernatantului pe hârtia de filtru (Figura 3.5.b2-b3), reprezentând fragmentări de particule (Figura 3.6.b) și exfolieri de microfolii cu dimensiuni de până în 100 µm (Figurile 3.6.c-e) și indicând impactul puternic al factorilor naturali precum valurile, compușii chimici dizolvați și microorganismele din apele naturale.



a) 1m /suprafața particula MaPs (b) 300µm (c) 100µm

(d) 50µm (e) 10µm f) 20µm

Figura 3.6. Micrografii SEM ale unei probe de MiPs extrasă dintr-o probă primară de aluviuni uscate, înainte de digestia materialului vegetal

3.3. CANTITĂȚI DE MiPs, MaPs ȘI MPs TOTALE ÎN ZONELE DE PRELEVARE

În Tabelul 3.1. este prezentată o selecție de date privind cantitățile de MiPs și MaPs colectate în sezonul primăvară 2022 din stațiile de prelevare Moldova Veche și Isaccea. Tabelul complet cu date pentru cele trei stații monitorizate este prezentat în Anexa 4.

Tabelul 3.1. Cantitățile de MiPs și MaPs colectate în primăvara 2022 la Moldova Veche și Isaccea

Moldova Veche				Isaccea			
Puncte de prelevare	Volum apă filtrată (m3)	Cantitate MiPs (g)	Cantitate MaPs (g)	Puncte de prelevare	Volum apă filtrată (m3)	Cantitate MiPs (g)	Cantitate MaPs (g)
PM1.1	959,6	0,1385	0,0592	Is P 1.1	655,2	0,0174	0,0169
PM1.2	881,7	0,0930		Is P 1.2	605,9	0,1334	1,2161
PM1.3	781,9	0,0389	0,0118	Is P 1.3	611,2	0,0073	0,0145
PM2.1	1.443,1	0,3256	0,1282	Is P 2.1	1.064,3	0,1490	0,0390
PM2.2	1.328,7	0,1786	0,0499	Is P 2.2	935,3	0,0529	0,0025
PM2.3	1.231,7	0,0881	0,7510	Is P 2.3	835,5	0,0162	0,0000
PM3.1	668,0	0,0680	0,0186	Is P 3.1	903,6	0,0763	0,0361
PM3.2	657,1	0,0916	0,0077	Is P 3.2	850,8	0,0374	0,0005
PM3.3	594,0	0,0379	0,0482	Is P 3.3	773,5	0,0231	0,0061

Obs. În special în cazul MiPs, valorile din tabel reprezintă cantități minime. Estimăm pierderi de până la aprox. 10% din cantitatea reală în etapele de manipulare / uscare a probelor brute de aluviuni și în cea de separarea a MiPs de sediment sau de apele de spălare (cele ultrafine).

3.4. CONCENTRAȚII DE MiPs ȘI MaPs ÎN ZONELE DE PRELEVARE

În Figura 3.7. se prezintă comparativ variațiile concentrațiilor de MiPs și MPs total (MiPs + MaPs) separate din probele analizate prelevate în cele trei locuri: Moldova Veche (M), Gruia (G) și Isaccea (Is) în apropiere de malul românesc sau de canalul navigabil, pe două orizontale (la suprafața apei și la adâncimea de 3-3.6 m). Figurile sintetizează rezultatele obținute în cele patru sezoane din 2022 și în primăvara 2023. În etichetarea probelor, prima cifră indică poziția (1 - mal românesc, 2 - zona navigabilă românească), iar a doua cifră indică adâncimea (1 - suprafața apei / 0-0,6 m și 3 - adâncime 3-3,6 m). Valorile concentrației cu care au fost construite graficele sunt prezentate în Anexa 4.

Din analiza datelor prezentate în Figura 3.7., rezultă următoarele concluzii:

Probele de aluviuni în suspensie recoltate din zona Moldova Veche (Figura 3.7.a-b) conțin cantități de câteva ori mai mari, atât MiPs cât și MaPs, decât cele recoltate în zonele Gruia (Figura 3.7.c-d) si Isaccea (Figura 3.7.e-f). În mod neașteptat, în Zona Isaccea au fost măsurate cele mai mici concentrații de MiPs și MaPs. Un caz particular îl reprezintă proba recoltată în sezonul de iarnă de la stația Moldova Veche (proba IM1.2. / MiPs și MaPs, Anexa 8), cu cea mai mare cantitate de MiPs și MaPs existent în aluviunile recoltate (Figura 3.7.a-b). Cantitatea de MiPs, în special, a fost atât de mare încât a necesitat încă trei etape suplimentare de recuperare / extragere din sediment, prin redispersare în apă distilată, centrifugare și filtrare (probele MiPs notate cu IM 1.2.(A1), IM 1.2.(A2), IM 1.2.(A3) și IM 1.2.(B) în Anexa 8).

Unele creșteri ale valorilor de transport se pot observa în cazul probelor de MaPs (inclus în MPs total, segment verde închis, Figura 3.7.b) din sezonul primăvară 2023 (cu un regim hidrologic mai bogat) la toate stațiile de prelevare, dar și în cazul MiPs pentru stația Moldova Veche (segment verde închis, Figura 3.7.a). Pentru acest ultim sezon, pe lângă probele de MaPs au fost identificate și fragmente de mesoplastic (> 2,5 cm) cu dimensiuni cuprinse între 5-20 cm (Anexa 9), fracțiune mult mai prezentă în probele din acest sezon (Anexa 9) comparativ cu cele din sezoanele anterioare (Anexele 5-8), pentru toate cele trei secțiuni monitorizate. În ceea ce privește probele din sezoanele 2022, rezultatele studiului nu au evidențiat particularități specifice concludente în funcție de anotimp.

Probele prelevate de la suprafața apei (0–0,6 m) au evidențiat concentrațiile cele mai mari de materiale plastice. În general, la adâncime, concentrațiile de MaPs sunt mai mici decât cele de MiPs, ceea ce conduce la concluzia (foarte importantă pentru biosfera mediului acvatic) că acestea din urmă sunt fixate pe roci / minerale, floră și faună.

Pentru probele de la Isaccea (Figura 3.7.e-f) prelevate de la suprafața apei în zonele de mal, se pot observa valori mai mari ale concentrațiilor de MiPs și MaPs, comparativ cu cele din canalul navigabil. Pentru probele de la Moldova Veche (figura 3.7.a-b) și Gruia (Figura 3.7.c-d), valori mari se observă și în canalul navigabil la adâncimea de 3-3,6 m.

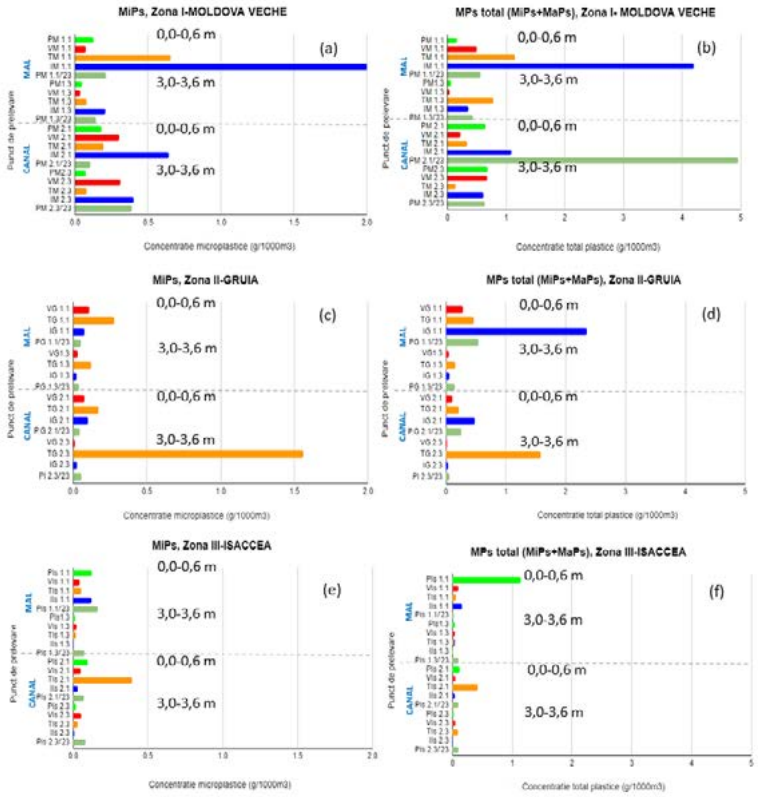


Figura 3.7. Variațiile concentrațiilor de MiPs și MPs totale (MiPs + MaPs) selectate pentru două puncte pe orizontală („mal” și „canal”) și două pe verticală (0-0,6 m și 3-3,6 m), prelevate în primăvara 2022 (segment verde), vara 2022 (segment roșu), toamna 2022 (segment potocaliu), iarna 2022 (segment albastru și primăvara 2023 - verde închis), în zonele Moldova Veche, Gruia și Isaccea

3.5. EVALUAREA TRANSPORTULUI DE MiPs PE DUNĂRE (ZONA ROMÂNEASCĂ)

3.5.1. Transportul de plastic în secțiunile de prelevare

În acord cu reglementările oficiale privind materialele în suspensie, pentru determinarea prin calcul a cantității de plastic transportat, se poate aplica procedura convențională de evaluare prin sondare (prelevări) multipunct [17].

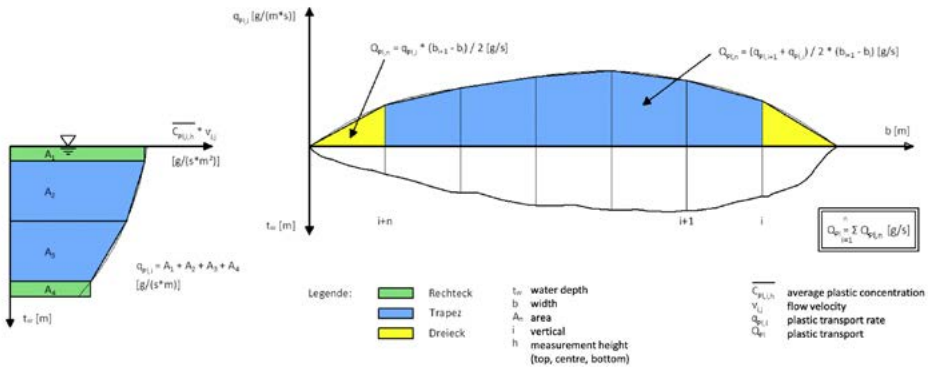


Figura 3.8. Exemplificarea grafică a principiului analizei datelor prelevate prin metoda multipunct, pentru calculul transportului de materiale în suspensie [17]

Așa cum s-a prezentat în Cap 2.7, concentrația de material plastic CPl,i,j [g/1000 m3] per plasă de captare (j) și verticală (i) a fost calculată ca raport dintre masa probei formate din fragmentele de plastic captate (mPl,i,j) per plasă și volumul de apă filtrată (Vi,j) la prelevarea probei respective. Cu valorile astfel determinate, a fost calculată pentru fiecare set de plase câte o valoare medie ponderată a concentrației pentru cele cinci sezoane de prelevare, corespunzătoare fiecărui punct de prelevare. În Figura 3.8. se ilustrează grafic principiul analizei datelor prelevate prin metoda multipunct, pentru calculul transportului de materiale în suspensie. În fiecare punct de măsurare se calculează produsul dintre concentrația de plastic determinată (CPl,i,h) și viteza de curgere (vi,j) (v. Cap. 2.7.). Viteza de transport a plasticului qPl,i [în g/m*s)] se calculează din suma ariilor suprafețelor parțiale formate de acest produs și adâncimea apei tw,i per verticală. În acest scop, suprafețele dintre punctele de prelevare sunt aproximate prin trapeze, iar zonele de la punctul de măsurare cel mai de sus, până la suprafața apei, și de la punctul de măsurare cel mai de jos, până la talpă, sunt calculate ca dreptunghiuri. Transportul de plastic QPl [în g/s] rezultă din integrarea vitezelor de transport al plasticului qPl,i de la diferitele verticale de măsură pe întregul profil transversal (Figura 3.8.). Prin aceeași metodă se poate calcula și transportul de particule [în p/s], dacă valoarea de pornire utilizată pentru calcul este, în locul cantității de plastic (grame), numărul de mici fragmente de plastic capturate și sortate ca microparticule (<5 mm).

3.5.2. Calcularea concentrației de plastic medii ponderate

Concentrația medie ponderată de plastic CPl pe zi de măsurare [în g/1.000m3] se calculează din raportul dintre concentrație de plastic QPl și debit Q, conform relației:

$$CPl = QPl * 1000/Q \qquad (IV)$$

Cu ajutorul factorului 1.000, rezultatul este transformat din g/m3 în g/1.000 m3. Această valoare permite compararea relevantă a diferitelor concentrații de plastic.

În funcție de valorile debitelor în fiecare zi din an prin secțiunile monitorizate, Isaccea, Gruia și Moldova Veche, cu ajutorul funcțiilor menționate, au fost calculate concentrațiile anuale de plastic transportate prin secțiunile monitorizate.

3.5.3. Estimarea cantităților de plastic transportate anual

Pentru estimarea rezultatelor referitoare la cantitatea de MiPs anuală în tone sau kilograme, au fost folosite trei funcții: **liniară, exponențială și potențială.** Aceste funcții matematice sunt utilizate pentru a estima cantitatea de MiPs și MaPs pe baza unui număr mic de probe prelevate.

Funcția liniară este cea mai simplă dintre cele trei. Ea presupune că relația dintre cantitatea de MiPs și factorul independent (cum ar fi timpul) este direct proporțională. Cu alte cuvinte, creșterea factorului independent duce la o creștere direct proporțională a cantității de plastic. Această funcție poate fi utilă atunci când există o legătură liniară evidentă între factorul independent și cantitatea de MiPs. De exemplu, în condițiile în care cantitatea de MiPs se dublează în fiecare sezon sau în fiecare loc, funcția liniară ar putea oferi o estimare simplă și convenabilă [25] [26].

Funcția exponențială presupune o creștere sau o descreștere rapidă a cantității de MiPs pe măsură ce factorul independent se modifică. Aceasta sugerează că există un factor de amplificare sau reducere semnificativ în ecuație. Utilizarea unei funcții exponențiale poate fi benefică atunci când cantitatea de MiPs crește sau scade exponențial în funcție de factorul independent. De exemplu, dacă există un factor de amplificare care duce la o creștere sau scădere rapidă a cantității de plastic, funcția exponențială poate fi mai adecvată pentru a estima aceste schimbări rapide [26].

Funcția potențială este utilă atunci când există o relație non-liniară între factorul independent și cantitatea de plastic, iar schimbările nu sunt nici liniare, nici exponențiale. Ea poate oferi o modalitate flexibilă de a modela variațiile complexe în cantitatea de MiPs. Prin utilizarea funcției potențiale, se pot analiza mai bine relațiile dintre factorii independenți și cantitatea de plastic. Alegerea valorii bazei „a" și a exponentului „x" depinde de natura datelor și de specificul cercetării. Acestea pot fi ajustate pentru a se potrivi cu modelele și observațiile obținute din probele prelevate. Un exemplu simplu ar fi utilizarea funcției potențiale în cazul în care există o creștere accelerată a cantității de MiPs pe măsură ce factorul independent crește, dar nu într-un mod exponențial. Astfel, funcția potențială ar putea estima această creștere neuniformă [26].

În figura 3.9. se exemplifică utilizarea simultană a celor trei curbe pentru un set de date privind MiPs-ul anual identificat în secțiunea de prelevare Gruia.

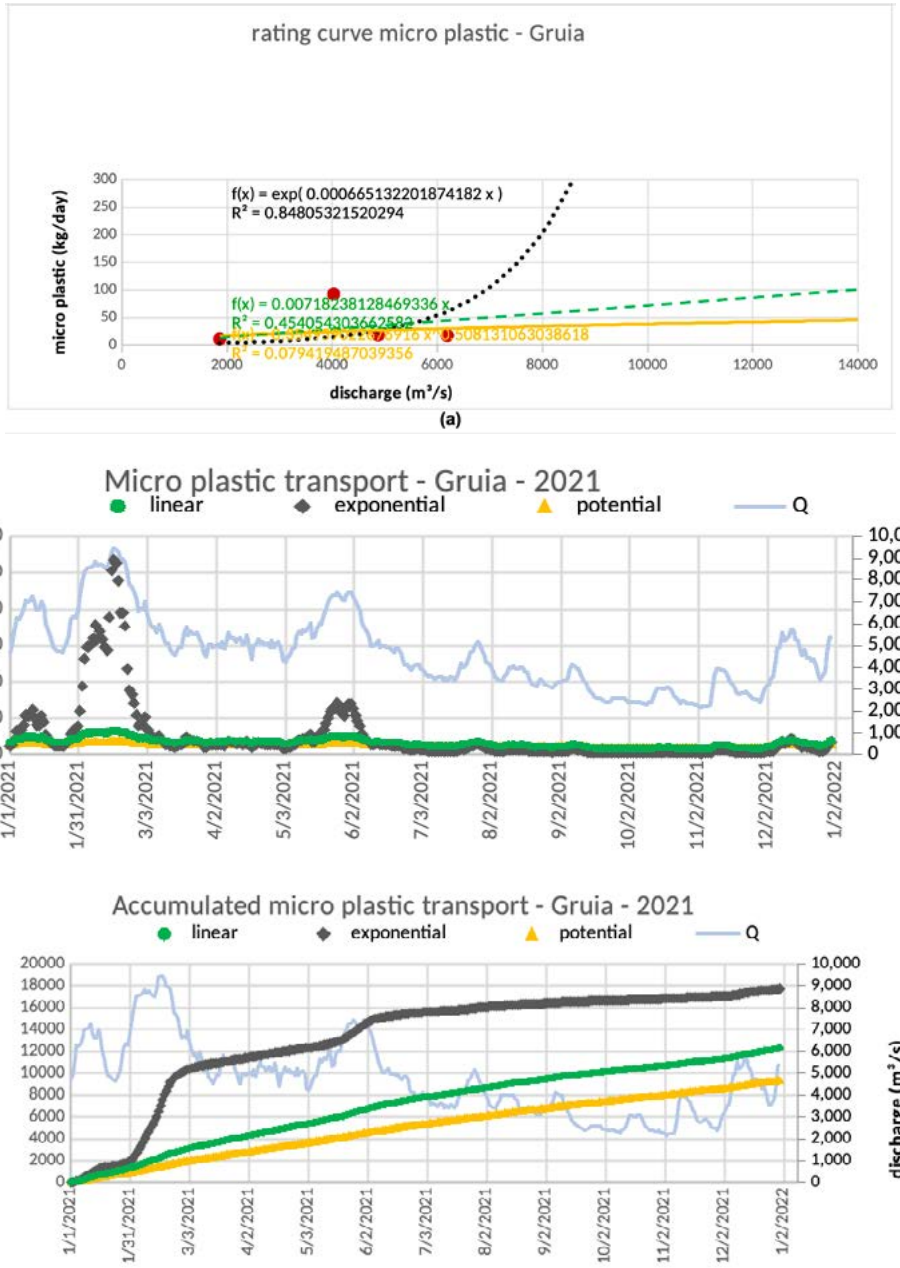
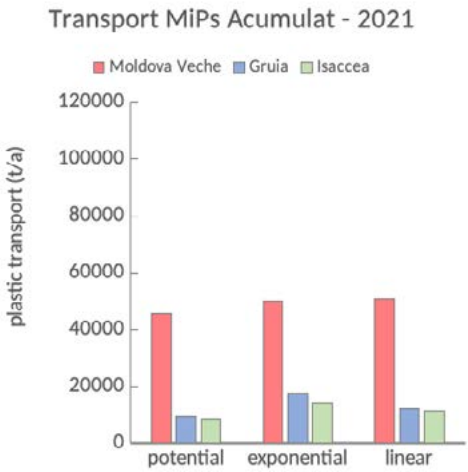
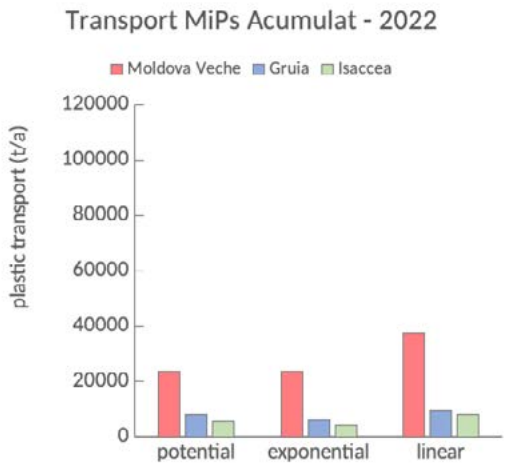


Figura 3.9. Exemple de grafice rezultate în urma folosirii funcțiilor propuse pentru: a) curbe de transport MPs vs. debit rezultate prin aplicarea celor trei funcții de calcul utilizate, b) transportul punctual al MiPs în funcție de debitul anului 2021 și c) transportul cumulat de MiPs calculat pe baza debitului anului 2021

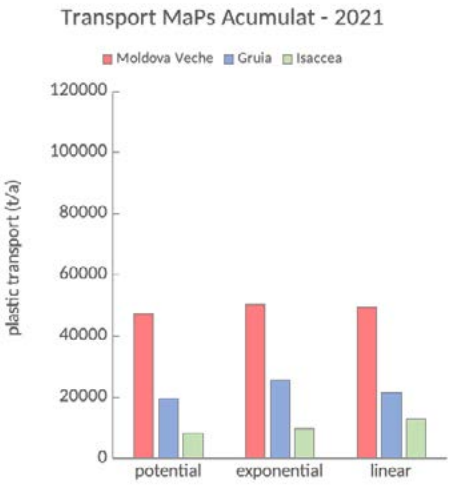
Având în vedere situația hidrologică a anilor investigați, în special a anului 2022 care a fost caracterizat de condiții extreme de secetă, am luat în considerare atât hidrologia anului 2022, cât și a anului 2021, care a avut un comportament hidrologic mai apropiat de normal. Astfel, am evaluat transportul de material plastic în fiecare sesiune de prelevare și transportul cumulat / anual în secțiunile monitorizate. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figurile 3.10.-3.12. și sunt centralizate în Tabelul 3.2. Intervalele de valori de mai jos reprezintă valorile minime și maxime obținute prin utilizarea celor trei funcții matematice menționate anterior. Pentru efectuarea calculelor, am utilizat debitele din anii 2021 și 2022.

Transportul de MiPs reprezentat grafic pentru secțiunea Moldova Veche, Gruia și Isaccea – debitul Dunării 2021 și 2022





Transportul de MaPs reprezentat grafic pentru secțiunea Moldova Veche, Gruia și Isaccea – 2021-2022



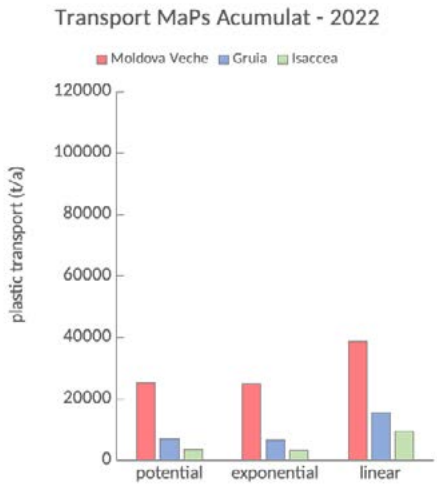


Figura 3.11. Transport MaPs pe baza debitelor din 2021-2022

Transportul de MaPs reprezentat grafic pentru secțiunea Moldova Veche, Gruia și Isaccea – 2021-2022

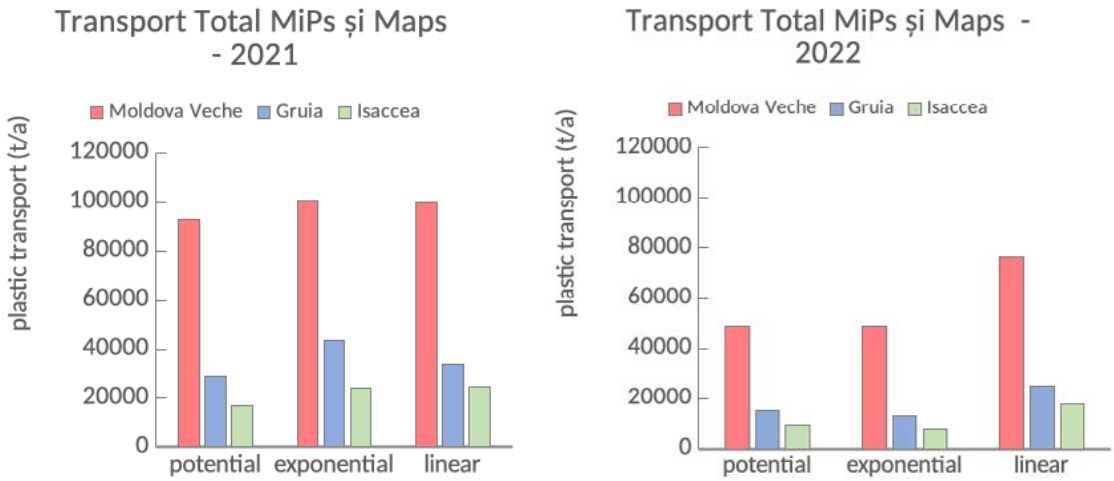


Figura 3.12. Transport Total MiPs și MaPs pe baza debitelor din 2021-2022

Tabel 3.2 Randamentele de transport anuale pentru stațiile monitorizate

Stația de prelevare probe	**Randamentul de transport cumulat**					
	debit 2021			**debit 2022**		
	MiPs (t/an)	**MaPs (t/an)**	**Total (t/an)**	**MiPs (t/an)**	**MaPs (t/an)**	**Total (t/an)**
Moldova Veche (Zona I)	**46 - 51**	**47 - 49**	**93 - 100**	**24 - 38**	**25 - 39**	**49 - 76**
Gruia (Zona II)	**9 - 12**	**20 - 22**	**29 - 34**	**8 - 10**	**7 - 15**	**15 - 25**
Isaccea (Zona III)	**9 - 12**	**8 - 13**	**17 - 25**	**6 - 8**	**3 - 10**	**9 - 18**

Conform datelor centralizate în Tabelul 3.2., cele mai mari randamente de transport au fost constatate la Moldova Veche – micro 46-51 t/an, macro 47-49 t/an, total 93-100 t/an (Figura 3.10.); în Gruia și Isaccea transportul anual este mult mai mic (Figurile 3.11.-3.12.). Pe baza acestor rezultate, se poate considera că rezervorul Porțile de Fier I și II servește ca o acumulare cel puțin temporară pentru plastic. Cu toate acestea, trebuie avut în vedere că, în timpul evenimentelor de deversare/ inundații mai mari, are loc o remobilizare a materialelor plastice prinse și acestea sunt transportate către Delta Dunării și Marea Neagră. Lipsa de date referitoare la acest fenomen poate fi abordată în proiectele viitoare.

Concluzii

CONCLUZII

Acest raport prezintă rezultatele celui mai extins studiu efectuat până în prezent, sub aspectul extinderii zonelor monitorizate, privind determinarea cantităţilor de particule de MiPs în aluviunile în suspensie incluzând și fracțiunea de MaPs transportată de apele Dunării pe teritoriul României. Studiul a fost efectuat pe durata a cinci sezoane, în perioada 2022-2023, în trei puncte reprezentative ale acestui traseu: Moldova Veche (aproape de intrarea fluviului pe teritoriul României), Gruia (în aval de Porțile de Fier) și Isaccea (după ultimul afluent, înainte de Delta Dunării).

- În cadrul celor 14 campanii efectuate pe parcursul celor cinci sezoane, au fost prelevate 135 de probe, care au fost prelucrate și analizate după separarea particulelor de MaPs (mai mari de 5 mm) de cele de MiPs (mai mici de 5 mm), rezultând aproximativ 270 de probe distincte incluzând ambele categorii.

- Pentru evaluarea transporturilor anuale de MiPs în cele trei secțiuni au fost utilizate 3 funcții (exponențială, potențială, liniară) introduse pentru o abordare mai adecvată în estimarea intervalului valorilor de transport, având în vedere numărul relativ redus de seturi de date aferente punctelor de prelevare impus.

- Au fost identificate următoarele tipuri de particule de MiPs și MaPs: fragmente poligonale sau aciculare, fragmente de folii subțiri sau ultrasubțiri / semitransparente și / sau poroase, fibre, granule și sfere (rare).

- Analiza compoziţională a unor probe colective de MiPs dar și a unor fragmente individuale de MiPs sau MaPs a condus la identificarea polietilenei (52-86%) și polipropilenei (12-26%) în toate cele trei stații de prelevare. Izolat au fost identificați și polistirenul cu 1% și 13%, în probele prelevate de la Isaccea și Moldova Veche, copolimerul etilen-vinil-acetat (EVA) (Moldova Veche - vara) și etilen-propilen-dien-monomer EPDM (Moldova Veche și Isaccea), precum și fragmente și fibre de celuloză, în stația de la Isaccea (vară) și Moldova Veche. Poliuretanul (PUR) a fost identificat izolat în stația Isaccea, în sezonul de iarnă. Acrilonitril-butadien-stirenul (ABS) a fost observat în plasticele colectate la Moldova Veche, în sezonul de toamnă.

- Cele mai mari randamente de transport anual au rezultat pentru stația de prelevare Moldova Veche: 46-51 t/an micro, 47-49 t/an macro și 93-100 t/an total material plastic. În stațiile Gruia și Isaccea, transportul anual este mult mai scăzut (de aprox. 3-4 ori).

- Probele prelevate de la suprafața apei (0-0,6 m) au evidențiat concentrații mai mari de materiale plastice. În general, la adâncime s-au obținut concentrații de MiPs mai mari decât cele de MaPs, ceea ce conduce la concluzia că particulele de MiPs se fixează pe roci / minerale, floră și faună.

- Pentru sezonul primăvară 2023, pe lângă probele de MaPs, au fost identificate și fragmente de mesoplastic (> 2,5 cm) cu dimensiuni cuprinse între 5-20 cm (Anexa 5), mult mai numeroase comparativ cu cele din sezoanele anterioare. În ceea ce privește probele din sezoanele 2022, rezultatele studiului nu au evidențiat particularități specifice concludente în funcție de anotimp.

- Pentru probele de la Isaccea prelevate de la suprafața apei, se pot observa valori mai mari ale concentrațiilor de MiPs și MaPs în zonele de mal, comparativ cu cele din canalul navigabil. Pentru probele de la Gruia și Moldova Veche, valori mari se observă și în canalul navigabil la adâncimea de 3-3,6 m.

Pe baza rezultatelor obținute în acest studiu, se pot evidenția următoarele aspecte de interes:

- Bazinul Porțile de Fier I și II servește ca un rezervor de acumulare, cel puțin temporar, pentru particulele de MiPs și MaPs transportate pe Dunăre până la intrarea în România. Având în vedere că valorile randamentului de transport anual al particulelor de plastic depind de debitul apei purtătoare și că anul 2022, în care au fost prelevate și analizate 80% dintre toate probele studiate, a fost un an secetos, considerăm că se impune efectuarea unor măsurători similare în condiții de inundații cu debite semnificative, precum și creșterea numărului de măsurători pe secțiunile monitorizate. Completarea acestor date reprezintă un subiect de interes pentru studii și proiecte viitoare;

- În general, pentru creșterea gradului de precizie a valorilor măsurate și a relevanței rezultatelor cantitative obținute, se recomandă adaptarea strategiei de eșantionare prin creșterea numărului de puncte de prelevare, în vederea creșterii gradului de acoperire a suprafeței secțiunilor monitorizate;

- Continuarea studiilor morfologice prin microscopie SEM va aduce informații foarte utile cu privire la mecanismul degradării MPs până la micro și macroscară, a interacțiunilor lor cu microflora și microfauna și a impactului ecologic.

Bibliografie:

[1] W. W. Y. Lau et al., "Evaluating scenarios toward zero plastic pollution," Science (1979), vol. 369, no. 6509, Sep. 2020, doi: 10.1126/SCIENCE.ABA9475.

[2] H. C. Lu, S. Ziajahromi, P. A. Neale, and F. D. L. Leusch, "A systematic review of freshwater microplastics in water and sediments: Recommendations for harmonisation to enhance future study comparisons," Science of the Total Environment, vol. 781, p. 146693, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146693.

[3] H. Lai, X. Liu, and M. Qu, "Nanoplastics and Human Health: Hazard Identification and Biointerface," Nanomaterials, vol. 12, no. 8, 2022, doi: 10.3390/nano12081298.

[4] Y. Loganathan and M. Jacob K, "A Review on Microplastics -An Indelible Ubiquitous Pollutant," Biointerface Res Appl Chem, vol. 13, p. 126, Apr. 2023, doi: 10.33263/BRIAC132.126.

[5] P. Hohenblum et al., Plastik in der Donau. 2015.

[6] M. Liedermann, P. Gmeiner, S. Pessenlehner, M. Haimann, P. Hohenblum, and H. Habersack, "A methodology for measuring microplastic transport in large or medium rivers," Water (Switzerland), vol. 10, no. 4, pp. 1–12, 2018, doi: 10.3390/w10040414.

[7] F.-J. R. Marcel Liedermann, Sebastian Pessenlehner, Michael Krapesch, Dorian Shire, Sabrina Schwarz, Philipp Gmeiner, Ferdinand Bakanic, Andres Wahn, "DATA ON THE QUANTITIES OF PLASTICS RETAINED BY OR PASSING THROUGH HYDRO POWER PLANTS Report," Intereg Report, pp. 1–20.

[8] L. Z. Oana Ristea, Maria Marinescu, Alina Constantin, "Protecția cursurilor de apă pentru o Mare Neagră curată prin monitorizarea cu instrumente inovatoare de control și practici bazate pe natură în vederea reducerii sedimentelor și poluării cu deșeuri," Hidrotechnica vol. 68, iunie 2023, 2023. https://rowater.ro/documente-de-interes-public/evenimente/ziua-internationala-a-dunarii-2023/#dearflip-df_5592/69/

[9] I. Pojar, A. Stănică, F. Stock, C. Kochleus, M. Schultz, and C. Bradley, "Sedimentary microplastic concentrations from the Romanian Danube River to the Black Sea," Sci Rep, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-81724-4.

[10] I. Pojar, C. Kochleus, G. Dierkes, S. M. Ehlers, G. Reifferscheid, and F. Stock, "Quantitative and qualitative evaluation of plastic particles in surface waters of the Western Black Sea," Environmental Pollution, vol. 268, p. 115724, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2020.115724.

[11] C. Scherer et al., "Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river," Science of The Total Environment, vol. 738, p. 139866, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.139866.

[12] S. M. Ehlers, W. Manz, and J. H. E. Koop, "Microplastics of different characteristics are incorporated into the larval cases of the freshwater caddisfly Lepidostoma basale," Aquat Biol, vol. 28, pp. 67–77, 2019, doi: 10.3354/ab00711.

[13] F. Stock, C. Kochleus, B. Bänsch-Baltruschat, N. Brennholt, and G. Reifferscheid, "Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review," TrAC - Trends in Analytical Chemistry, vol. 113, pp. 84–92, 2019, doi: IN

LARGE Report," Intereg Report, EU, Report, 2021, [Online]. Available: https://keep.eu/api/project-attachment/14231/get_file/

[18] J. Li, H. Liu, and J. Paul Chen, "Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection," Water Res, vol. 137, pp. 362–374, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.056.

[19] A. M. Henderson, "Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review," IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 9, no. 1, pp. 30–38, 1993, doi: 10.1109/57.249923.

[20] P. Kumar Gupta et al., "An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications," Cellulose, pp. 1–21, 2019, doi: 10.5772/intechopen.84727.

[21] F. M. De Souza, Y. Desai, and R. K. Gupta, "Introduction to Polymeric Foams," Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams (Volume 1), Part 1 - Introduction to Polymeric Foams, vol. 1, no. Volume 1, pp. 1–21, 2006, doi: 10.1201/9781420004625.ch1.

[22] A. Yudhanto, X. Li, R. Tao, R. Melentiev, and G. Lubineau, "Identifying adhesion characteristics of metal-polymer interfaces: Recent advances in the case of electroplated acrylonitrile butadiene styrene," Mater Today Commun, vol. 35, 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.106218.

[23] A. Fazli and D. Rodrigue, "Waste rubber recycling: A review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers," Materials, vol. 13, no. 3, 2020, doi: 10.3390/ma13030782.

[24] J. M. Rodriguez, T. Edeskär, and S. Knutsson, "Particle shape quantities and measurement techniques-A review," Electronic Journal of Geotechnical Engineering, vol. 18 A, pp. 169–198, 2013.

[25] R. R. Leads, J. E. Weinstein, S. E. Kell, J. M. Overcash, B. M. Ertel, and A. D. Gray, "Spatial and temporal variability of microplastic abundance in estuarine intertidal sediments: Implications for sampling frequency," Science of the Total Environment, vol. 859, no. November 2022, p. 160308, 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160308.

[26] Gh. M. M. A. El-Damcese, "Extension of the Linear Exponential Distribution and its Applications," International Journal of Science and Research (IJSR), vol. 3, no. 11, p. —, 2014, [Online]. Available: https://www.ijsr.net/archive/v3i11/U1VCMTQ5MQ==.pdf

Anexe

Anexa 1

Metode și echipamente de măsurare a parametrilor hidrometeorologici utilizați în cadrul studiului

Parametrii hidrometeorologici utilizați în cadrul studiului sunt temperatura apei, temperatura aerului, debitul lichid și turbiditatea apei în secțiunea de măsurare. Temperatura este principala caracteristică a climei de care depind valoarea și regimul celorlalte elemente hidrometeorologice.

Temperatura apei La staţiile hidrometrice de pe fluviul Dunărea, temperatura apei se măsoară direct în albie, într-un loc accesibil, mai adânc, de lângă mal. Temperatura apei este măsurată de două ori pe zi, la orele standard de efectuare a observațiilor asupra nivelului apei, ora 6.00 și ora 18.00, tot anul. Temperatura medie zilnică reprezintă media citirilor la orele standard. Măsurarea temperaturii apei se face cu ajutorul termometrului blindat sau digital, obligatoriu în locul stabilit de personalul staţiei hidrologice.

Temperatura aerului La staţiile hidrometrice de pe fluviul Dunărea, temperatura aerului este măsurată tot anul, la aceleași ore (6.00 și 18.00) când sunt efectuate observațiile asupra nivelului apei. Întrucât temperatura aerului este influențată de mediul înconjurător (vegetație, existența clădirilor, acoperirea terenului, expunerea instrumentului la razele soarelui etc.), ea este măsurată lângă fluviu, la o distanță de 1-3 m de la oglinda apei, într-un loc cât mai liber.

Debitul lichid În ultimii ani, măsurătorile de debit lichid efectuate la stațiile hidrometrice fluviale se realizează utilizând metodologia Doppler (ADCP – Acoustic Doppler Current Profiler), iar echipamentul de măsurare permite determinarea următorilor parametri: profilul transversal al secțiunii, lățimea și suprafața albiei udate, viteza apei în orice punct al profilului vitezelor, viteza medie a apei pe secțiune și debitul de apă. Calculul debitului de apă se face la birou, cu ajutorul unui software inclus (RiverSurveyor Live) compatibil cu calculatoarele și sistemul de operare Windows.

Măsurătoarea de debit este realizată prin traversarea cursului de apă, cu echipamentul Doppler montat pe o ambarcaţiune specială tractată de o barcă sau montat direct pe o barcă/ șalupă, cu care se efectuează măsurătorile (Figura 1.6). Debitul este obținut prin însumarea debitului efectiv măsurat de către echipament, cu debitul estimat prin interpolare pentru porțiunile în care echipamentul nu poate face măsurători (cele situate la suprafața apei, în părțile de jos și laterale ale profilului transversal).

Figura A1.1. Măsurători de debite cu ADCP pe fluviul Dunărea

Profile transversale Profilele transversale sunt obținute cu ajutorul echipamentului ADCP, prin măsurători după un traseu bine stabilit în GIS (Figura 1.7). Înainte de începerea măsurătorilor, trebuie cunoscute sau aproximate caracteristicile cursului de apă (viteza maximă a apei, adâncimea maximă, temperatura aerului), în vederea introducerii în program a parametrilor necesari, specifici locului unde sunt efectuate măsurătorile. De asemenea, se măsoară atât distanța față de maluri, prin vizarea punctului de delimitare dintre mal și suprafața apei, cât și distanța de la marginea oglinzii apei până la punctul de începere a măsurătorii cu ADCP. În acest scop, se utilizează un telemetru.

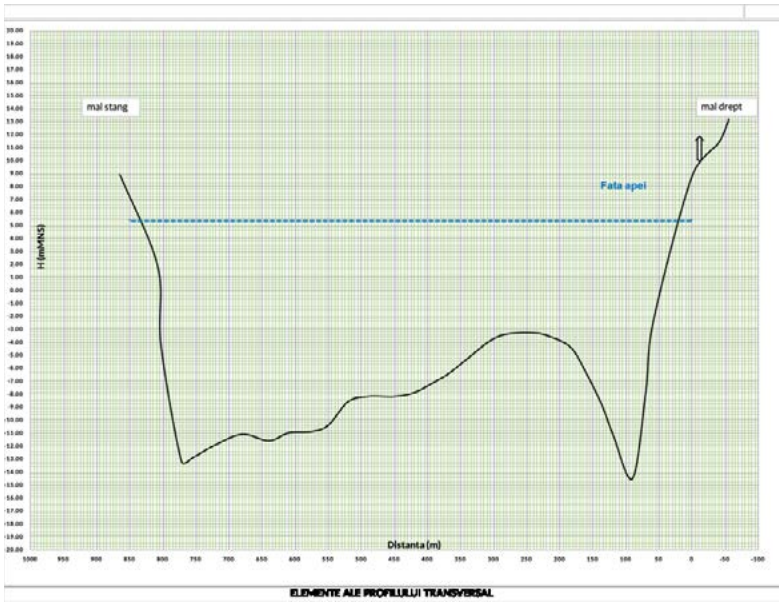


Figura A1.2. Obținerea profilului transversal cu ajutorul echipamentului ADCP

Turbiditatea apei în secțiunea de măsurători În general, probele de aluviuni în suspensie sunt prelevate în secţiunile de măsurare a debitelor de apă. Măsurătoarea constă în prelevarea probelor de apă din 5 puncte standard de măsurare, de pe verticalele stabilite, și pentru determinarea debitelor lichide în secţiunea selectată. În cadrul măsurătorilor expediționare, se realizează măsurători „complete" de aluviuni, care acoperă toată secțiunea albiei, utilizând-se pentru recoltarea probelor de apă un batometru pentru suspensii (Figura 1.8). Pe baza măsurătorilor complete de aluviuni în suspensie, se determină turbiditatea medie pe secțiune (ρmediu).

În timpul campaniilor de măsurători, se realizează și măsurători „simple" de aluviuni în suspensie, din verticala cea mai apropiată de malul accesibil, de unde se recoltează zilnic de către muncitorul hidrometru. Turbiditatea unei probe „unice" (ρunic) prelevate în timpul măsurătorii „complete" de aluviuni este folosită numai la realizarea corelației cu turbiditatea medie pe profil (Figura 1.9), în scopul determinării turbidității medii zilnice, pe baza măsurătorilor „unice", efectuate de muncitorul hidrometru. Măsurătorile unice de aluviuni, limitate la un punct situat la malul accesibil, sunt efectuate de către muncitorul hidrometru de 2 ori/zi, odată cu citirea nivelului la orele standard, turbiditatea unică fiind determinată ca medie aritmetică a turbidităților probelor recoltate.

Figura A1.3. Batimetru de suspensii

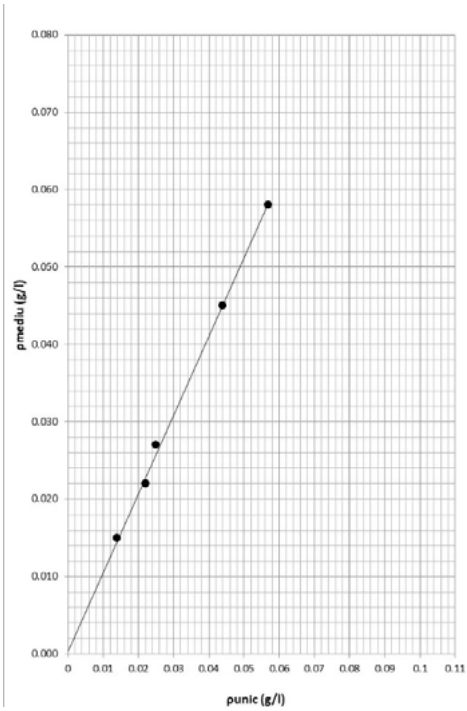


Figura A1.4. Graficul de corelație

Anexa 2

Prezentarea campaniei de măsurători de batimetrie și turbiditate din secțiunea Isaccea

Obiectivul principal al campaniei de măsurători a vizat determinarea debitului de apă și a profilului transversal al albiei, utilizând echipamentul ADCP, precum și determinarea turbidității în vederea corelării cu valorile concentrației de microplastic din secțiunea de monitorizare a s.h. Isaccea.

Recoltarea probelor de aluviuni în suspensie și determinarea debitului lichid și a profilului transversal din secțiunea de interes pentru GWP-România au fost realizate cu nava Lipova aflată în dotarea I.N.H.G.A., care este destinată efectuării măsurătorilor hidrologice pe fluviul Dunărea (Figura A2.1).

Figura A2.1. Nava Lipova

Măsurătorile din secțiunile de la stația hidrometrică Isaccea au fost realizate în data de 3 octombrie 2022, în prezența beneficiarului. Au fost recoltate probe de apă pentru analiza concentrației de materie în suspensie, în secțiunea de măsurători a stației hidrometrice Isaccea (km 100.2), iar în paralel, beneficiarul a recoltat probe de aluviuni în suspensie pentru analiza microplasticelor.

Astfel, a fost realizată o măsurătoare „completă" de aluviuni, prin prelevarea probelor de apă în 5 puncte standard de măsurare (suprafață, 0.2h, 0.6h, 0.8h, fund), de pe verticalele stabilite pe profilul secțiunii de măsurători de la km 100.2. (Figura 2.3). Verticalele au fost numerotate începând de la malul drept.

În secțiunea de interes de la km 105.4 s-au realizat doar măsurători cu ADCP pentru obținerea profilului transversal al albiei.

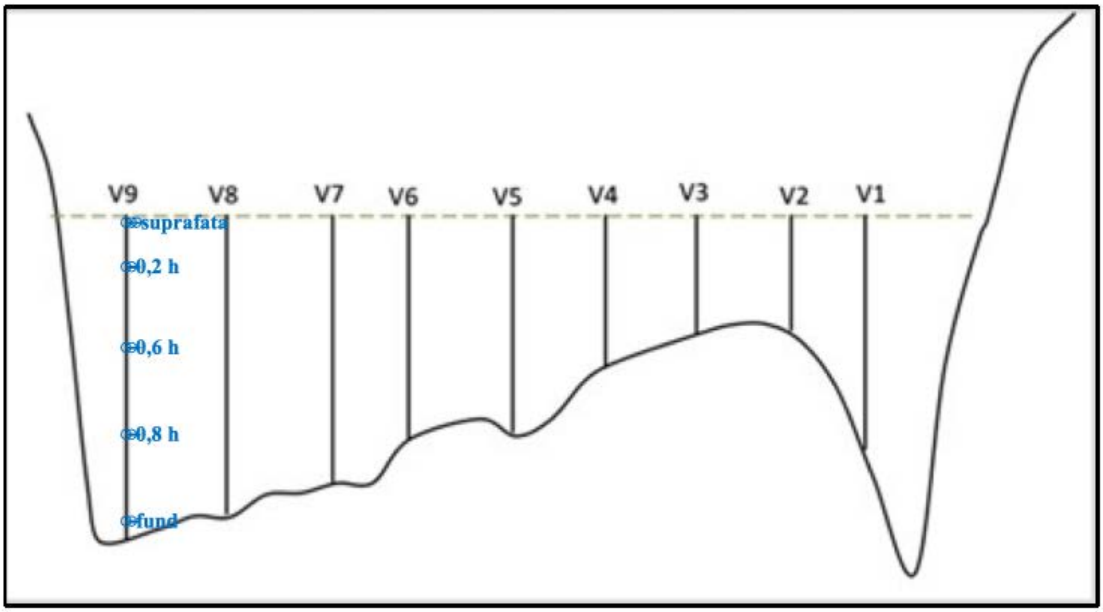


Figura A2.2. Împărțirea secțiunii de măsurători în verticale si orizonturi de adâncime pentru determinarea turbidității

Pentru recoltare s-a utilizat un batimetru pentru suspensii cu o capacitate de 1.7l, prevăzut în interior cu un termometru pentru determinarea temperaturii apei (Figura 2.4). În această campanie au fost prelevate, în sticle de plastic de 1 l, 45 de probe de apă, din cele 9 verticale de pe secțiunea de măsurători, care au fost analizate în laborator, de către cercetătorii SHHFDMN din cadrul INHGA. Pe baza măsurătorilor complete de aluviuni în suspensie, s-a determinat turbiditatea medie pe secțiune (ρmediu).

Viteza de curgere a apei pentru fiecare orizont de apă a fost determinată cu ajutorul moriștii hidrometrice aflată în dotarea INHGA (Figura 2.5), de care s-a prins un lest de 50 kg, pentru a se asigura poziția pe verticală a echipamentului. Viteza de curgere a apei a fost citită la un crono-contor legat de morișca hidrometrică.

Figura A2.3. Prelevarea probelor de apă și depozitarea sticlelor etichetate

a) morișcă hidrometrică și lest

b) crono-contor - afișarea vitezei de curgere

În laborator, analizele privind concentrațiile de aluviuni în suspensie s-au realizat pe baza filtrării probelor. După identificare, probele de apă s-au filtrat, utilizând filtre de hârtie uscate, numerotate și cântărite (Figura 2.6). După finalizarea filtrării, filtrele cu sedimente s-au uscat în etuvă la 105˚C timp de 2 ore și la final s-au cântărit cu o balanță analitică, rezultatele fiind trecute într-un tabel special structurat.

Concentrația de aluviuni în suspensie s-a obținut prin diferența greutății filtrelor, înainte și după filtrare.

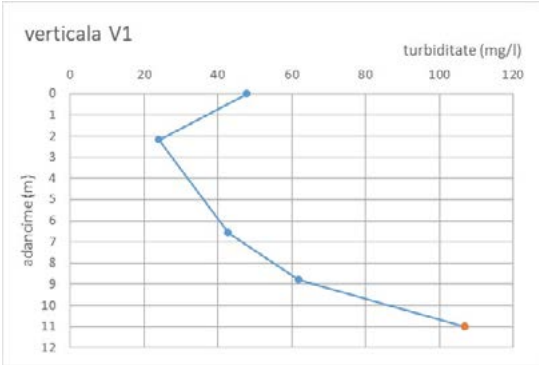
a) filtrarea probelor de apă

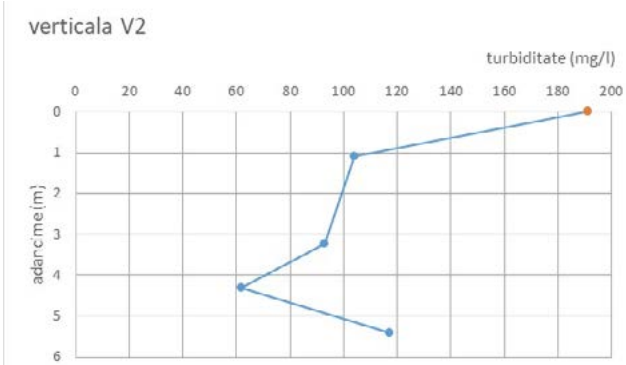
b) cântărirea filtrelor

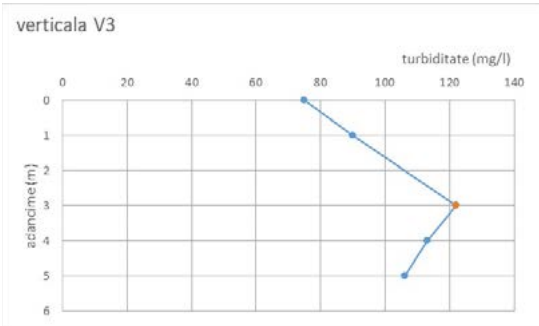
c) uscarea filtrelor în etuvă

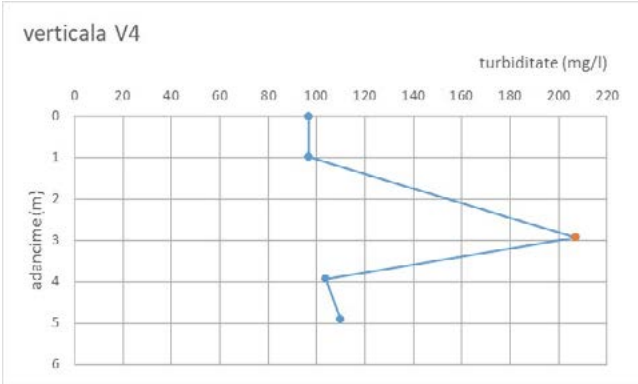
Figura A2.5. Analiza probelor de apă în laborator în vederea determinării turbidității

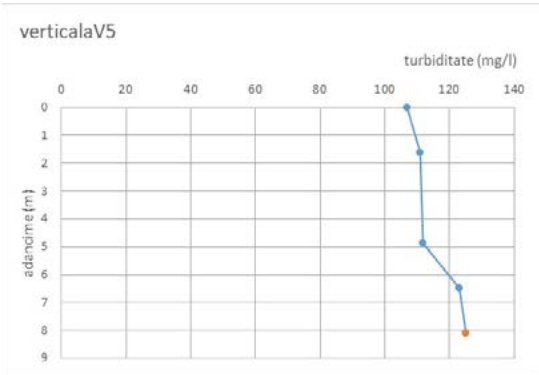
Rezultatele analizei de laborator, reprezentând concentrațiile de materie în suspensie, sunt prezentate grafic în Figura 2.7, pentru fiecare verticală și orizont standard de prelevare a probei de apă și sunt redate tabelar în Tabelul 2.2.

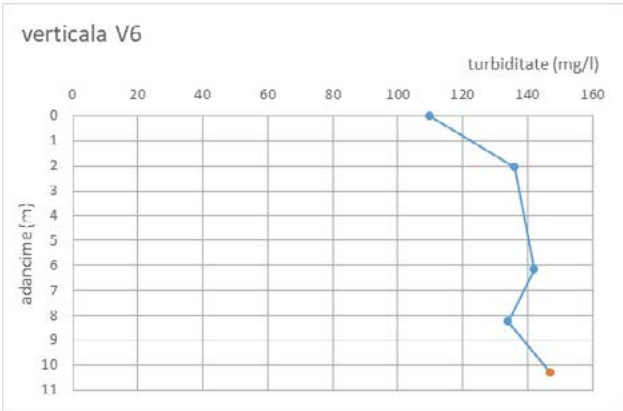

verticala V1
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

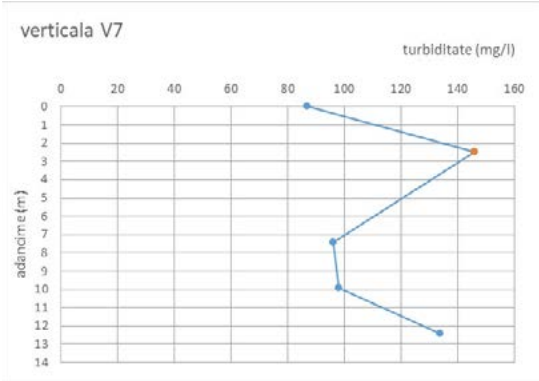

verticala V2
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6

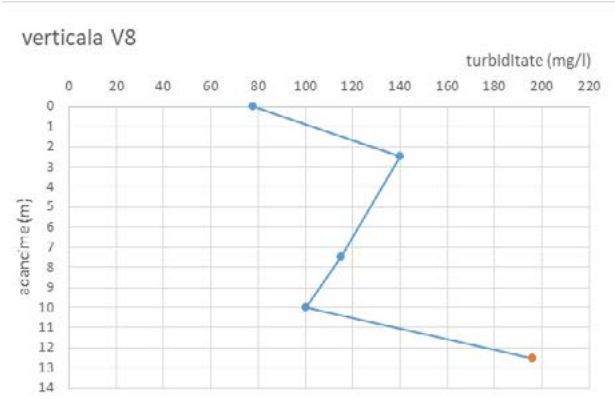

verticala V3
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120 140
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6


verticala V4
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6


verticalaV5
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120 140
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9


verticala V6
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120 140 160
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11


verticala V7
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120 140 160
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14


verticala V8
turbiditate (mg/l)
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220
adancime (m)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

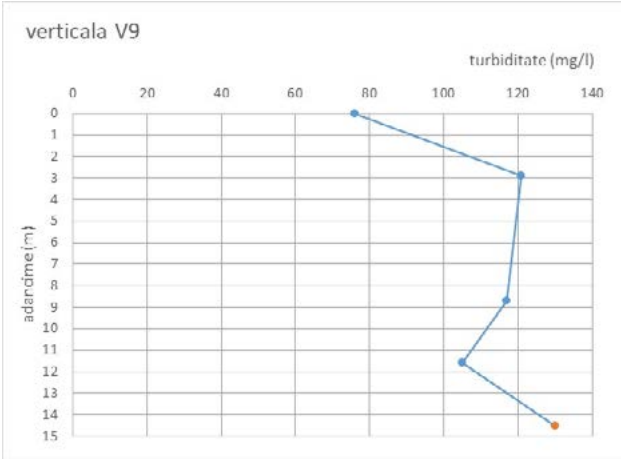


Figura A2.6. Variația pe adâncime a turbidității pentru fiecare verticală și marcarea valorii maxime (punctul roșu)

Tabelul A2.7 Rezultatele analizei de laborator privind concentrația de materie în suspensie (turbiditatea) pentru fiecare orizont de adâncime

verticala V1		verticala V2		verticala V3		verticala V4	
adancime	turbiditate (mg/l)	adancime	turbiditate (mg/l)	adancime	turbiditate (mg/l)	adancime	turbiditate (mg/l)
suprafata	48	suprafata	191	suprafata	75	suprafata	97
2.2	24	1.08	104	1	90	0.98	97
6.6	43	3.24	93	3	122	2.94	207
8.8	62	4.32	62	4	113	3.92	104
11	107	5.4	117	5	106	4.9	110

verticala V5		verticala V6		verticala V7		verticala V8	
adancime	turbiditate (mg/l)	adancime	turbiditate (mg/l)	adancime	turbiditate (mg/l)	adancime	turbiditate (mg/l)
suprafata	107	suprafata	110	suprafata	87	suprafata	78
1.62	111	2.06	136	2.48	146	2.5	140
4.86	112	6.18	142	7.44	96	7.5	115
6.48	123	8.24	134	9.92	98	10	100
8.1	125	10.3	147	12.4	134	12.5	196

verticala V9	
suprafata	turbiditate (mg/l)
0	76
2.9	121
8.7	117
11.6	105
14.5	130

Din analiza graficelor de variație, se observă că turbiditatea maximă se înregistrează aproape de fundul albiei pentru verticalele 1, 5, 6, 8 și 9, la adâncimea de 0.6 h (la aproximativ 3 m) pentru verticalele 3 și 4, și către suprafață în verticala 7 (la 0.2 h = 2.48 m) și verticala 2 (la suprafață). Turbiditatea maximă pe secțiune se înregistrează în verticala 4 (207 mg/l), reprezentând axul de curgere a fluviului Dunărea. Debitul solid de aluviuni în suspensie, obținut în urma măsurătorilor, a fost de 413,47 kg/s.

Anexa 3

Evoluția parametrilor hidrometeorologici

Campania de primăvară 2022

Tabel A3.1. Valorile parametrilor hidrometeorologici la s.h. Moldova Veche

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
17.05.2022	4487	20.3	19.0	38.9
18.05.2022	4436	20.3	18.5	33.5
19.05.2022	4457	20.0	15.5	33.5
20.05.2022	4431	20.3	16.5	33.5
21.05.2022	4416	20.5	19.5	32.4
22.05.2022	4317	20.8	19.5	31.4
23.05.2022	4234	20.5	17.0	29.2
24.05.2022	4136	21.0	18.5	27.0

Tabel A3.2. Valorile parametrilor hidrometeorologici la s.h. Isaccea

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
04.05.2022	5530	15.6	14.3	61.6
03.05.2022	5530	14.6	11.8	57.2
02.05.2022	5480	14.4	13.6	73.4
01.05.2022	5530	14.1	13.4	77.8
30.04.2022	5530	14.0	14.0	59.4
29.04.2022	5630	13.9	13.8	87.5
28.04.2022	5700	13.6	16.0	76.7
27.04.2022	5940	13.8	16.0	68.0

Campania de vară 2022

Tabel A3.3. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Moldova Veche

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
1.07.2022	2738	26.0	27.5	22.71
2.07.2022	2748	26.5	28.5	23.80
3.07.2022	2754	26.5	27.5	22.71
4.07.2022	2760	26.5	25.5	23.80
5.07.2022	2798	26.8	26.0	23.80
6.07.2022	2899	27.3	22.5	24.88
7.07.2022	3112	27.5	22.0	24.88
8.07.2022	3095	27.3	19.0	24.88

Tabelul A3.4. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Gruia (măsurătoare în data de 03.08.2022)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
27.07.2022	1887	28.0	28.0	10.4
28.07.2022	1842	28.0	27.5	12.0
29.07.2022	1815	28.0	26.5	10.9
30.07.2022	1806	27.5	23.0	9.8
31.07.2022	1752	28.0	24.0	8.7
01.08.2022	1824	28.0	24.5	10.9
02.08.2022	1842	27.5	24.0	12.0
03.08.2022	1860	27.5	25.5	13.0

Tabel A3.5. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Isaccea

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
20.07.2022	2940	27.4	24.4	31.3
19.07.2022	2960	27.4	22.6	30.2
18.07.2022	2940	27.2	23.4	23.8
17.07.2022	2980	27.4	24.4	23.8
16.07.2022	3050	27.2	23.6	27.0
15.07.2022	3070	27.4	25.8	24.8
14.07.2022	3170	27.5	26.0	25.9
13.07.2022	3260	26.8	21.5	30.2

Campania de toamnă 2022

Tabelul A3.6. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Moldova Veche (măsurătoare în data de 28.09.2022)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
21.09.2022	3230	21	11	27.0
22.09.2022	3716	20	9.5	29.1
23.09.2022	4196	19.2	10.5	32.2
24.09.2022	4334	18.75	12	34.3
25.09.2022	4425	18.75	14.5	35.4
26.09.2022	4490	18.25	17	36.4
27.09.2022	4506	18.25	15	37.4
28.09.2022	4316	18.25	16.5	34.3

Tabelul A3.7. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Gruia (măsurătoare în data de 05.10.2022)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
28.09.2022	4070	20.0	16.5	32.2
29.09.2022	4110	20.0	16.5	31.2
30.09.2022	4160	19.5	18.5	32.2
01.10.2022	3345	19.0	17.0	21.8
02.10.2022	3450	19.0	18.5	27.0
03.10.2022	3610	19.0	15.5	28.1
04.10.2022	3780	18.5	14.0	30.2
05.10.2023	4030	18.5	14.5	30.2

Tabelul A3.8. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Isaccea (măsurătoare în data de 03.10.2022)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
26.09.2022	2880	21.0	18.8	70.0
27.09.2022	3140	21.3	19.0	67.2
28.09.2022	3330	21.4	19.2	68.6
29.09.2022	3550	21.4	18.9	70.0
30.09.2022	3820	21.7	21.2	71.4
01.10.2022	4030	21.3	20.0	84.0
02.10.2022	4290	20.6	18.0	85.4
03.10.2022	4737	20.0	12.7	87.0

Campania de iarnă 2022

Tabelul A3.9. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Moldova Veche (măsurătoare în data de 24.11.2022)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
17.11.2022	2473	12.8	9.5	21.0
18.11.2022	2429	12.5	9.0	21.0
19.11.2022	2463	12.8	8.8	21.0
20.11.2022	2670	12.0	9.0	23.0
21.11.2022	3124	11.8	6.0	25.0
22.11.2022	3892	11.3	5.5	30.0
23.11.2022	4966	11.0	8.5	36.0
24.11.2022	5509	10.8	5.5	43.0

Tabelul A3.10. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Gruia (măsurătoare în data de 14.12.2022)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
7.12.2022	3660	7.0	4.0	28
8.12.2022	3690	7.0	5.5	28
9.12.2022	3900	7.0	6.0	31
10.12.2022	3780	7.0	7.0	29
11.12.2022	3820	6.5	5.5	30
12.12.2022	4170	5.8	2.0	33
13.12.2022	4808	6.0	1.5	41
14.12.2022	4874	6.0	0.0	41

Tabelul A3.11. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Isaccea (măsurătoare în data de 08.12.2022)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
01.12.2022	4940	10.5	1	43.7
02.12.2022	5320	10.4	1.6	47.4
03.12.2022	5550	9.9	1.8	47.4
04.12.2022	5740	9.6	1.1	48.4
05.12.2022	5850	9.5	1.2	57.7
06.12.2022	5740	9.5	2.9	44.6
07.12.2022	5580	9.7	7.6	60.5
08.12.2022	5360	9.4	6.2	47.4

Campania de primăvară 2023

Tabelul A3.12. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Moldova Veche (măsurătoare în data de 16.03.2023)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
9.03.2022	7509	7.8	11.0	59.3
10.03.2022	7429	7.8	11.0	57.2
11.03.2022	7378	7.8	8.5	56.2
12.03.2022	7330	7.3	3.0	56.2
13.03.2022	7543	7.5	6.0	58.2
14.03.2022	7630	7.8	10.0	61.4
15.03.2022	7811	8.0	10.0	63.4
16.03.2022	7742	7.8	4.0	62.4

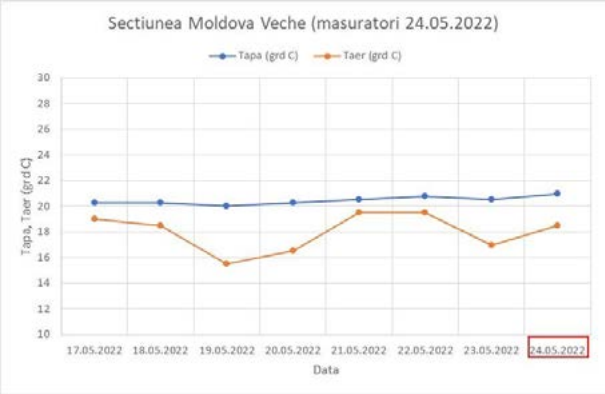
Tabelul A3.13. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Gruia (măsurătoare în data de 05.04.2023)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
29.03.2023	5130	9.0	5.5	40.6
30.03.2023	4880	9.5	8.5	35.4
31.03.2023	5135	10.0	13.5	40.6
01.04.2023	5460	10.0	10.0	42.6
02.04.2023	5470	10.0	13.0	41.6
03.04.2023	5650	10.0	9.0	44.7
04.04.2023	6145	10.0	6.0	50.0
05.04.2023	6190	10.0	3.5	50.0

Tabelul A3.14. Condițiile hidrometeorologice la s.h. Isaccea (măsurătoare în data de 25.04.2023)

Data	Debitul (m^3/s)	T_{apa} (° C)	T_{aer} (° C)	Turbiditate secțiune (mg/l)
18.04.2023	8810	12.0	12.3	59.5
19.04.2023	8640	12.2	10.5	59.5
20.04.2023	8540	12.2	11.2	70.7
21.04.2023	8400	12.1	10.5	58.6
22.04.2023	8430	12.0	12.2	62.3
23.04.2023	8430	12.0	11.8	64.2
24.04.2023	8540	12.2	13.0	68.8
25.04.2023	8640	12.8	12.6	62.3

Campania de primăvară 2022



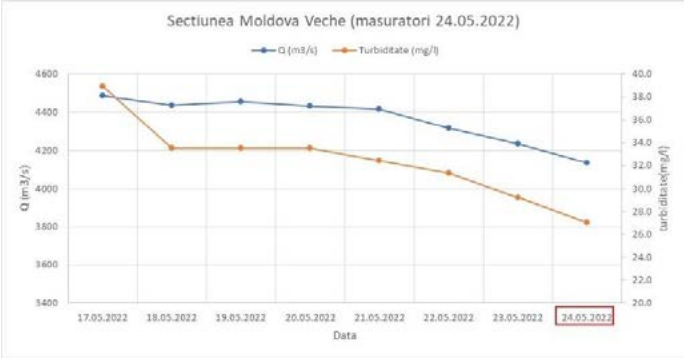
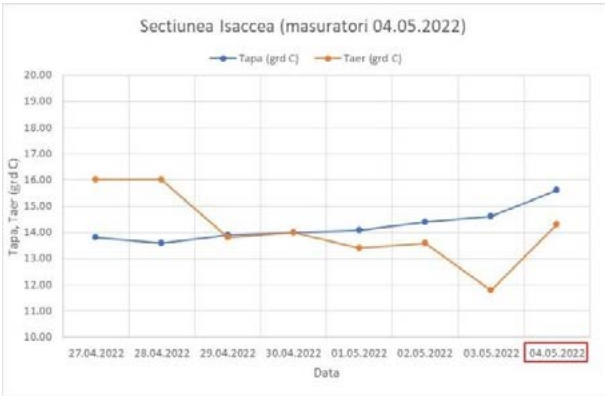


Figura 2.5. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 17-24.05.2022



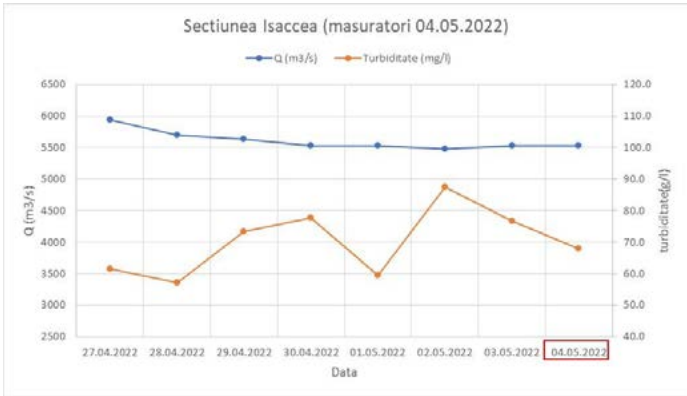
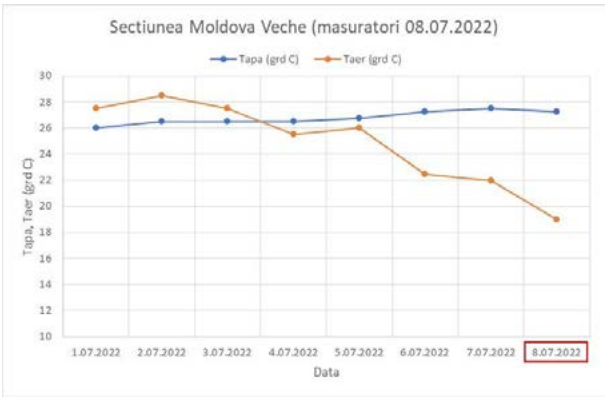


Figura 2.6. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 27.04-04.05.2022

Campania de vară 2022



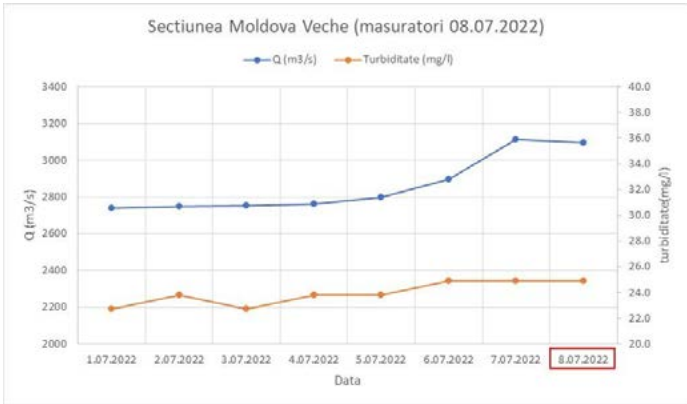
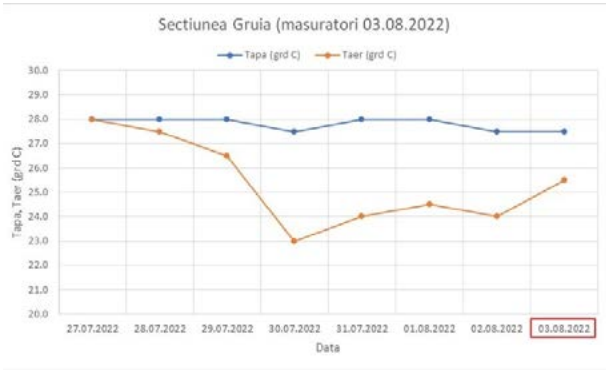


Figura 2.7. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 01-07.07.2022



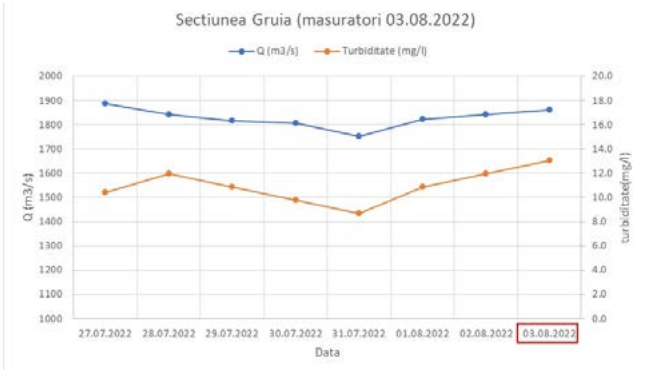
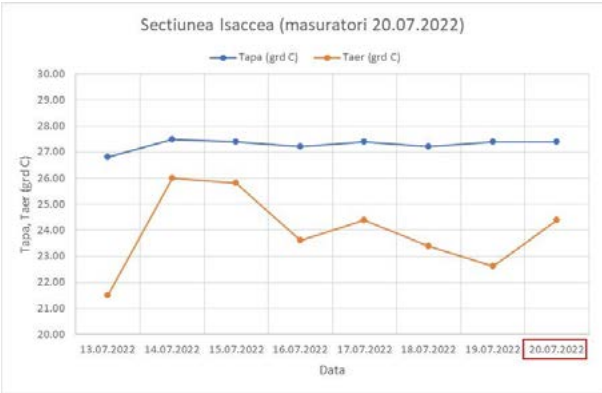


Figura 2.8. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 27.07-03.08.2022



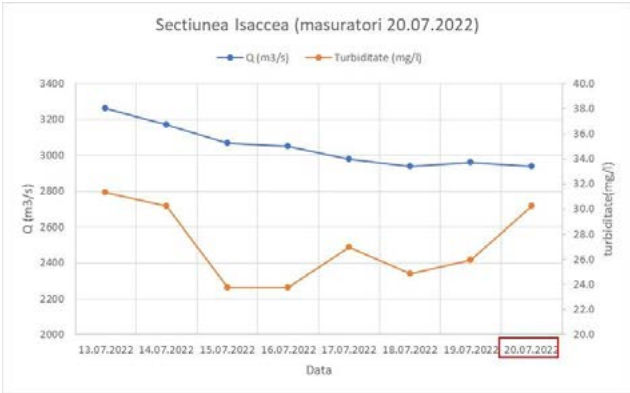
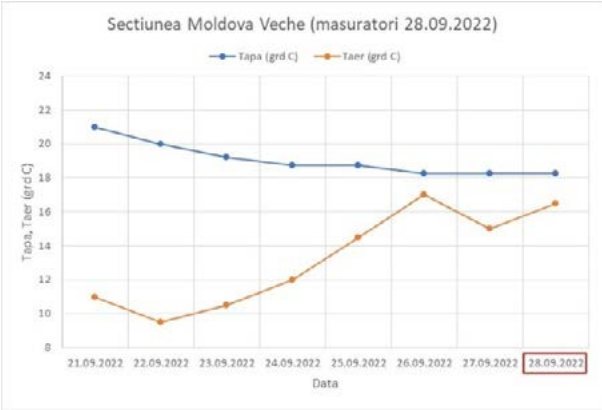


Figura 2.9. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 13-20.07.2022

Campania de toamnă 2022



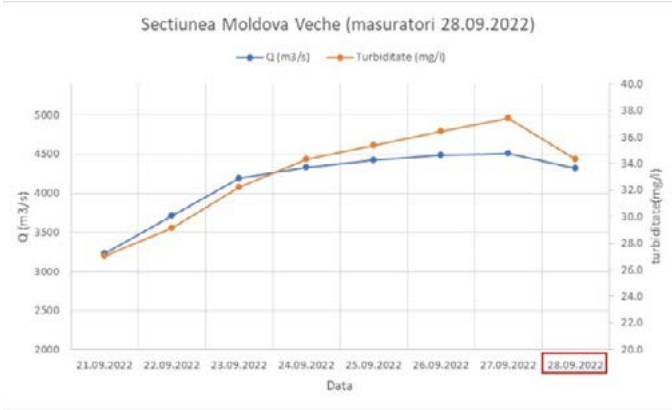


Figura 2.10. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 21-28.09.2022, în secțiunea Moldova Veche

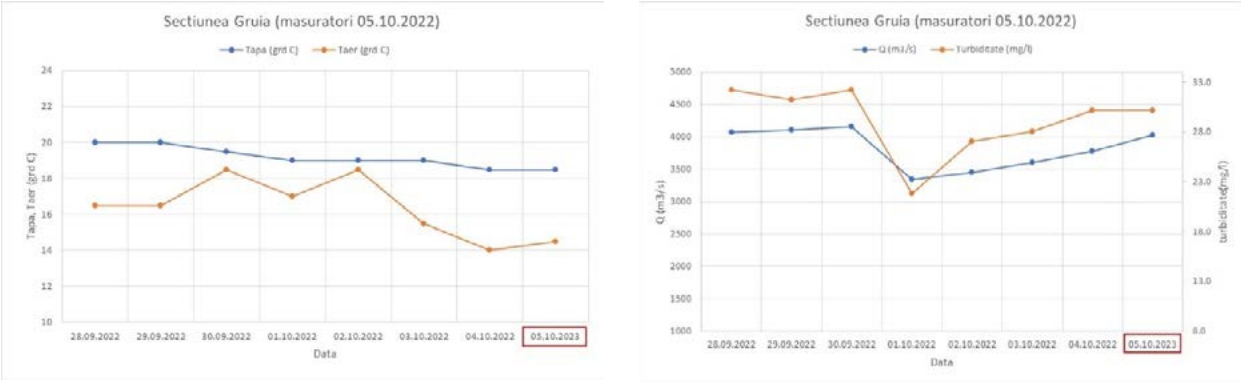


Figura 2.11. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 28.09-05.10.2022, în secțiunea Gruia

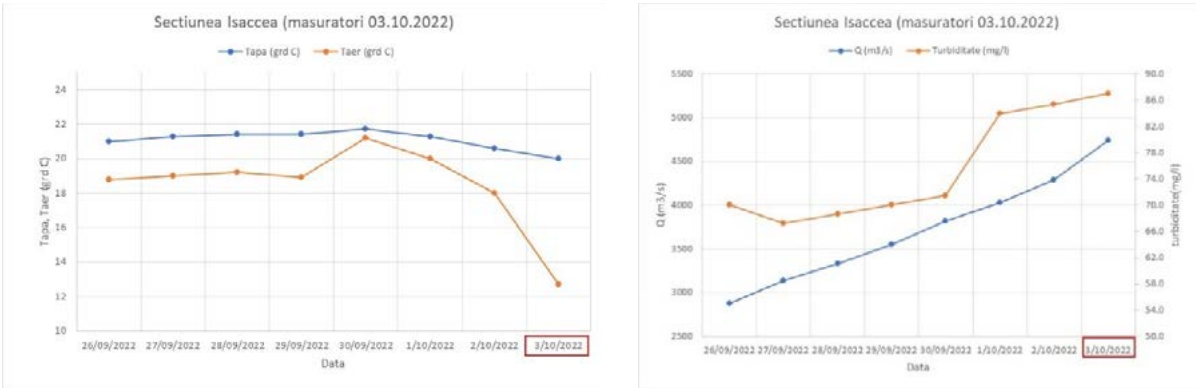


Figura 2.12. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 26.09-03.10.2022, în secțiunea Isaccea

Din analiza graficelor, se observă tendința de creștere a debitelor în perioada analizată, dar regimul de scurgere rămâne caracteristic apelor medii mici, debitele înregistrate la Isaccea fiind sub media multianuală a lunii calculată pentru perioada 1984-2020 (Qmma-septembrie = 4438 m3/s; Qmma-octombrie = 4615 m3/s).

Campania de iarnă 2022

Campania a inclus câte o măsurătoare la fiecare din cele 3 stații analizate, astfel: 24 noiembrie la Moldova Veche, 14 decembrie la Gruia și 8 decembrie la Isaccea.

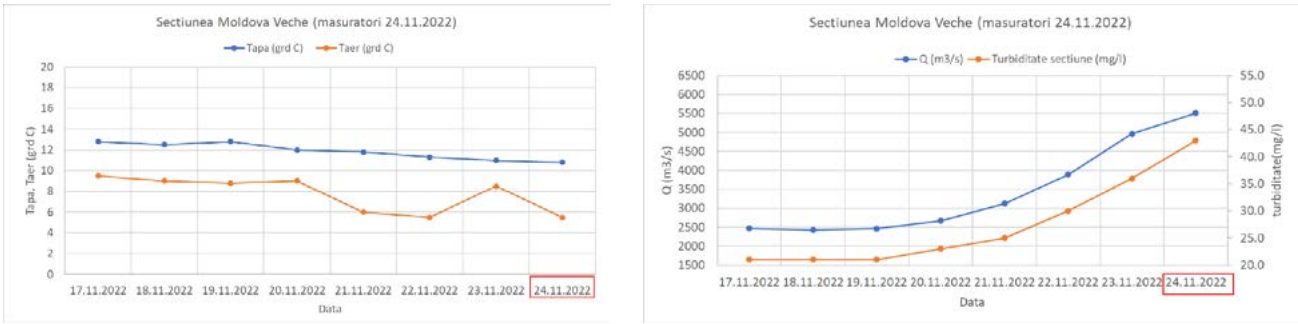


Figura 2.13. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 17-24.11.2022, în secțiunea Moldova Veche

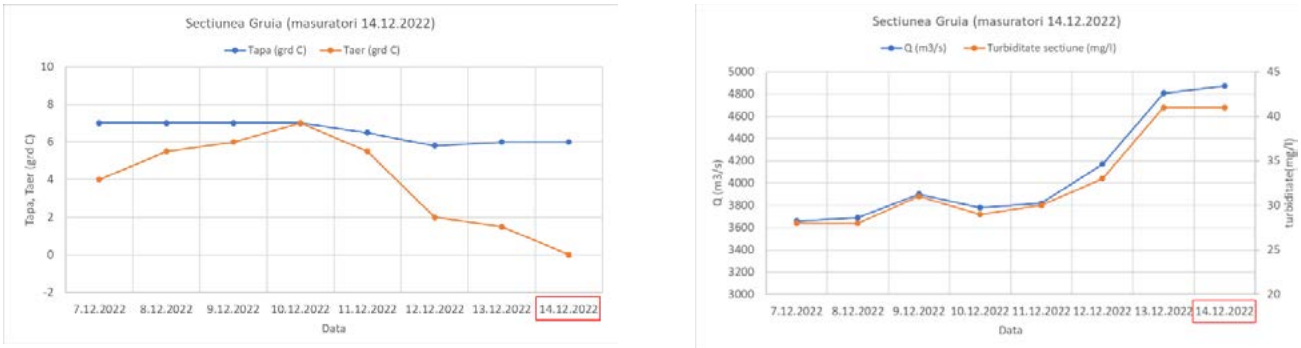


Figura 2.14. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 07-14.12.2022, în secțiunea Gruia

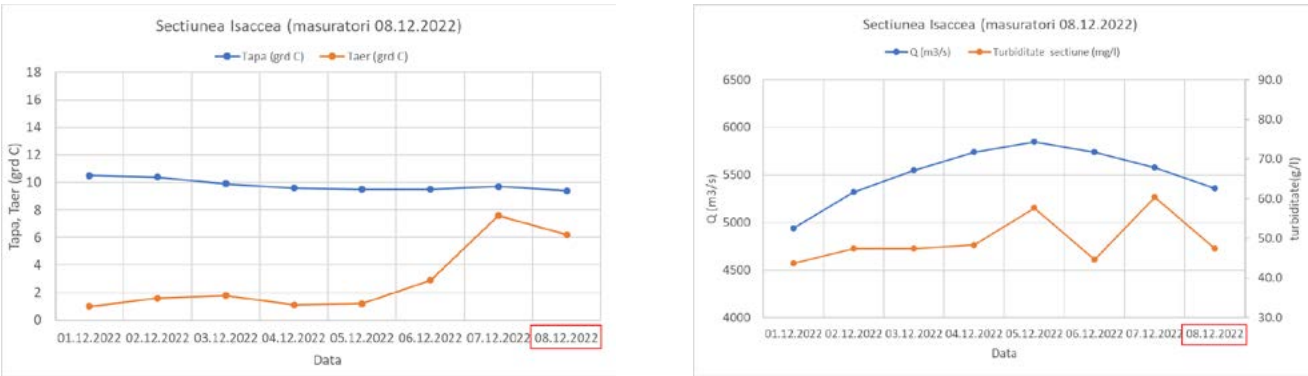


Figura 2.15. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 01-08.12.2022, în secțiunea Isaccea

Din analiza graficelor, se observă tendința de creștere a debitelor în perioada analizată, dar regimul de scurgere rămâne caracteristic apelor medii mici, debitele înregistrate la stațiile hidrometrice Gruia și Isaccea fiind ușor sub media multianuală a lunii calculată pentru perioada 1984-2020 (Gruia: Qmma-decembrie = 4928 m3/s; Isaccea: Qmma-decembrie = 5750 m3/s).

Campania de primăvară 2023

Campania a inclus câte o măsurătoare la fiecare din cele 3 stații analizate, astfel: 16 martie la Moldova Veche, 5 aprilie la Gruia și 25 aprilie la Isaccea.

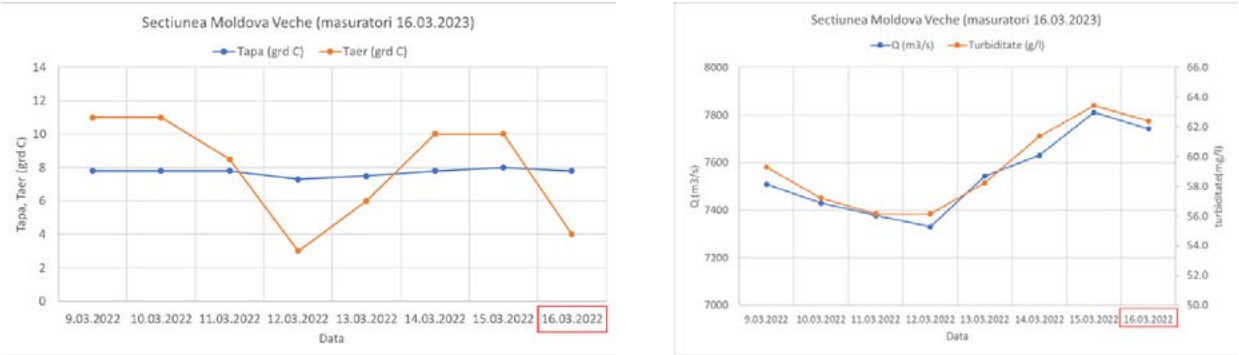


Figura 2.16. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 09-16.03.2023, în secțiunea Moldova Veche

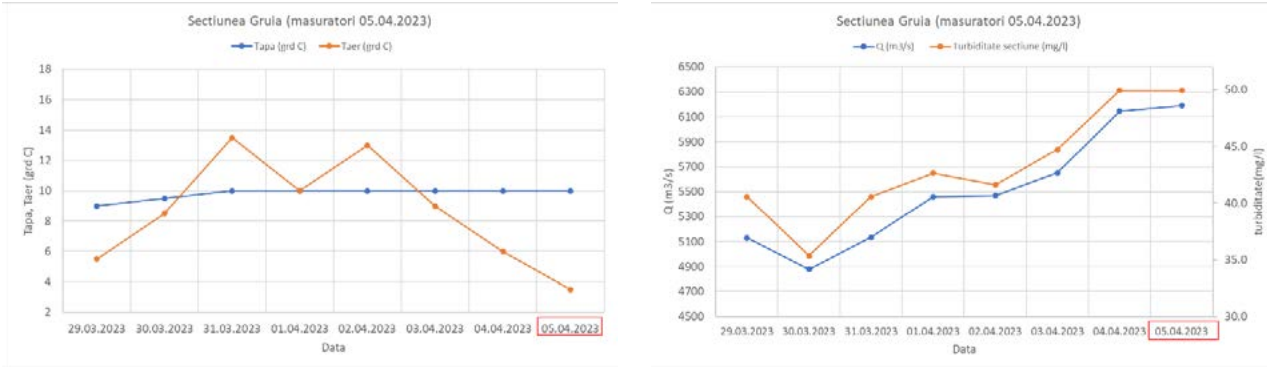


Figura 2.17. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 29.03-05.04.2023, în secțiunea Gruia

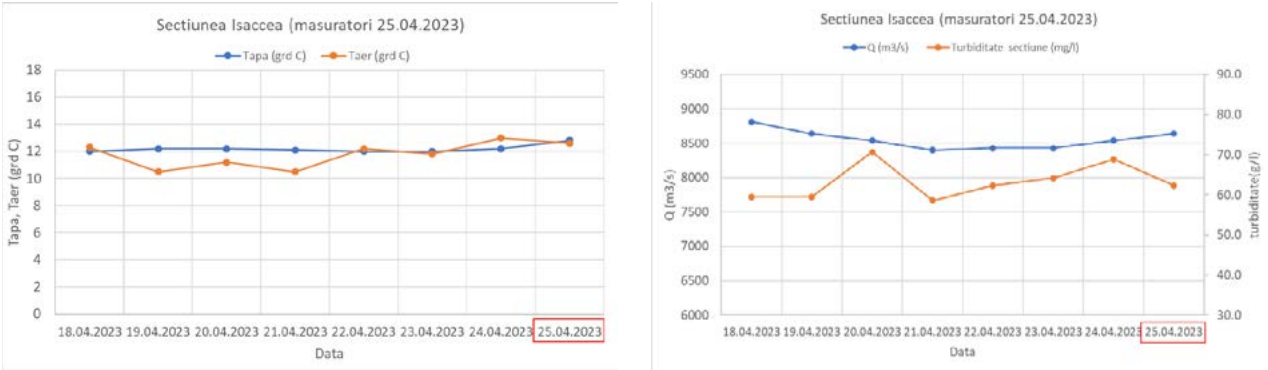


Figura 2.18. Evoluția parametrilor hidrometeorologici în perioada 18-25.04.2023, în secțiunea Isaccea

Din analiza graficelor, se observă tendința de creștere a debitelor în perioada analizată, dar regimul de scurgere rămâne caracteristic apelor medii mici, debitele înregistrate la stația hidrometrica Gruia fiind sub media multianuală a lunii calculată pentru perioada 1984-2020 (Qmma-martie = 6532 m3/s; Qmma-aprilie = 7487 m3/s). La Isaccea se observă tendința de descreștere a debitelor, care au fost ușor sub media multianuală a lunii calculată pentru perioada 1984-2020 (Qmma-aprilie = 8956 m3/s).

Anexa 4

Tabel A4.1. Rezultatele cantitative de MiPs și MaPs recuperate din probele de aluviuni în suspensie

Moldova Veche Stații prelevare	Volum filtrat (m3)	Cantitate microplastice (g)	Cantitate macroplastice (g)
PM1.1	959,64	0,1385	0,0592
PM1.2	881,65	0,0930	
PM1.3	781,92	0,0389	0,0118
PM2.1	1443,10	0,3256	0,1282
PM2.2	1328,67	0,1786	0,0499
PM2.3	1231,74	0,0881	0,7510
PM3.1	668,00	0,0680	0,0186
PM3.2	657,07	0,0916	0,0077
PM3.3	594,00	0,0379	0,0482
M V 1.1	628,13	0,0295	0,0051
M V 1.2	563,33	0,0348	0,4250
M V 1.3	547,56	0,0059	0,0000
M V 2.1	428,65	0,0226	0,0065
M V 2.2	417,85	0,1497	0,0694
M V 2.3	358,88	0,0713	0,0823
M V 3.1	415,91	0,0030	0,0000
M V 3.2	426,71	0,0216	0,0197
M V 3.3	361,91	0,0865	0,0297
M T 1.1	184,06	0,1337	0,1269
M T 1.2	177,58	0,1035	0,05297
M T 1.3	281,15	0,0215	0,0020
M T 2.1	557,47	0,1161	0,1040
M T 2.2	838,02	0,1497	0,0694
M T 2.3	948,73	0,0752	0,0543
M T 3.1	323,88	0,0861	0,4620
M T 3.2	299,69	0,0453	0,0245
M T 3.3	323,88	0,0571	0,0272
M T 4.1	388,05	0,1008	0,5151
M T 4.2	336,47	0,0501	0,0001
M T 4.3	157,47	0,0316	0,0001
M I1.1	565,67	0,3650	1,0860
M I1.2	735,58	2,6600	1,6271
M I1.3	874,89	0,1793	0,1270
M I2.1	460,92	0,2472	0,1549
M I2.2	490,38	0,3677	0,2696
M I2.3	523,19	0,2097	0,1090
M I3.1	783,10	0,0687	0,0116
M I3.2	858,60	0,1112	0,0072
M I3.3	1074,48	0,0558	0,0780
M P 1.1	598,52	0,0935	0,0659
M P 1.2	702,86	0,1146	0,2886
M P 1.3	864,44	0,0851	0,1732
M P 2.1	776,89	0,0868	0,2768
M P 2.2	914,43	0,0871	8,5561
M P 2.3	1199,10	0,4669	0,2966
M P 3.1	477,64	0,4645	0,2996
M P 3.2	512,39	0,4856	1,0586
M P 3.3	600,08	0,4652	0,5880

Tabel A4.2. Rezultatele cantitative de MiPs și MaPs recuperate din probele de aluviuni în suspensie

Isaccea Stații prelevare	Volum filtrat (m3)	Cantitate microplastice (g)	Cantitate macroplastice (g)
Is P 1.1	655,24	0,0174	0,0169
Is P 1.2	605,88	0,1334	0,0169
Is P 1.3	611,23	0,0073	0,0145
Is P 2.1	1064,34	0,1490	0,0390
Is P 2.2	935,28	0,0529	0,0025
Is P 2.3	835,49	0,0162	0,0000
Is P 3.1	903,64	0,0763	0,0361
Is P 3.2	850,82	0,0374	0,0005
Is P 3.3	773,46	0,0231	0,0061
Is V 1.1	393,23	0,0065	0,0045
Is V 1.2	511,16	0,0367	0,0467
Is V 1.3	167,51	0,0039	0,0029
Is V 2.1	520,99	0,0353	0,0629
Is V 2.2	575,64	0,0169	0,0629
Is V 2.3	229,18	0,0121	0,0000
Is V 3.1	819,07	0,0258	0,0191
Is V 3.2	884,95	0,0516	0,0315
Is V 3.3	898,13	0,0108	0,0000
Is T 1.1	823,38	0,0133	0,0060
Is T 1.2	470,90	0,0424	0,0014
Is T 1.3	456,92	0,0078	0,0040
Is T 2.1	516,44	0,0059	0,0160
Is T 2.2	368,59	0,0085	0,0133
Is T 2.3	288,47	0,0085	0,0177
Is T 3.1	339,43	0,0102	0,0050
Is T 3.2	414,86	0,0275	0,0071
Is T 3.3	261,21	0,0050	0,0140
Is T 4.1	603,11	0,0232	0,0005
Is T 4.2	397,59	0,0197	0,0012
Is T 4.3	165,52	0,0179	0,0034
Is i1.1	896,40	0,0883	0,0684
Is i 1.2	930,18	0,1334	1,2161
Is i 1.3	1161,36	0,0045	0,0000
Is i 2.1	1325,38	0,0267	0,0090
Is i 2.2	1328,33	0,0529	0,0025
Is i 2.3	1362,92	0,0088	0,0000
Is i 3.1	997,76	0,0214	0,0910
Is i 3.2	763,48	0,0374	0,0005
Is i 3.3	1231,20	0,0018	0,0040
Is i1.1	859,04	0,1333	0,0082
Is i 1.2	864,88	0,1543	0,0082
Is i 1.3	1060,94	0,0806	0,0281
Is i 2.1	1167,16	0,1022	0,0409
Is i 2.2	1726,59	0,0927	0,0253
Is i 2.3	1447,42	0,1191	0,0293
Is i 3.1	1147,58	0,1044	0,0215
Is i 3.2	1092,18	0,1189	0,0434
Is i 3.3	1262,55	0,0908	0,0400

Tabel A4.3. Rezultatele cantitative de MiPs și MaPs recuperate din probele de aluviuni în suspensie

Gruia Stații prelevare	Volum filtrat (m3)	Cantitate microplastice (g)	Cantitate macroplastice (g)
G-V 1.1	965,63	0,1214	0,0104
G-V 1.2	972,54	0,0900	0,0565
G-V 1.3	1101,71	0,0348	0,0200
G-V 2.1	1004,08	0,1142	0,0277
G-V 2.2	1004,83	0,0356	0,0038
G-V 2.3	1281,10	0,0153	0,0083
G-V 3.1	589,79	0,1533	0,0036
G-V 3.2	607,82	0,0431	0,0079
G-V 3.3	510,52	0,0381	0,0004
G-T 1.1	756,76	0,2866	0,0662
G-T 1.2	619,64	0,1108	0,0307
G-T1.3	457,01	0,0563	0,0162
G-T 2.1	773,32	0,1895	0,0335
G-T 2.2	744,82	0,0731	0,0414
G-T 2.3	575,59	0,8982	0,0114
G-T 3.1	932,37	0,0892	0,0000
G-T 3.2	936,24	0,0838	0,0077
G-T3.3	261,73	0,0361	0,0000
G-T 4.1	929,67	0,0716	0,1968
G-T 4.2	1551,31	0,0148	0,0031
G-T 4.3	549,21	0,0077	0,0068
G-I 1.1	1395,69	0,1380	5,2876
G-I 1.2	1418,91	0,0755	1,0850
G-I 1.3	1824,96	0,0403	0,0755
G-I 2.1	1492,14	0,1021	0,0267
G-I 2.2	1516,71	0,0496	1,2981
G-I 2.3	1564,55	0,0435	0,0174
G-I 3.1	980,68	0,0937	0,0146
G-I 3.2	999,23	0,0884	0,0260
G-I 3.3	1064,80	0,0295	0,0114
G-P 1.1	1052,14	0,0600	0,2254
G-P 1.2	1100,28	0,0471	0,8553
G-P 1.3	857,06	0,0330	0,0932
G-P 2.1	1161,47	0,0453	0,1082
G-P 2.2	1153,60	0,0508	2,8407
G-P 2.3	1436,66	0,0812	14,7806
G-P 3.1	10214,86	0,0583	0,0182
G-P 3.2	9416,52	0,0500	0,0153
G-P 3.3	16639,78	0,0474	0,4069

Anexa 5

Analiza calitativă a MiPs și MPs

Analiza morfologică generală pe grupe de MiPs și MaPs, probă colectivă și respectiv componente individuale

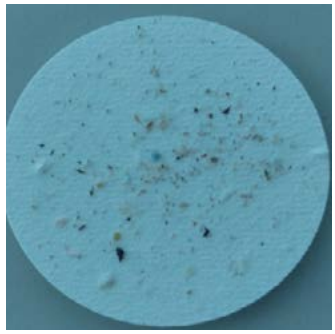
Imaginile foto digitale ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de MaPs (≥ 5mm) din probele de aluviuni prelevate în sezonul de primăvară 2022 al studiului, în două zone diferite: la punctul de intrare a Dunării în România (Moldova Veche) și la punctul de după vărsarea Prutului în Dunăre în România (Isaccea) sunt prezentate în Figura A5.1. În Figura A5.2 sunt prezentate capturi foto cu fragmentele individuale de macroplastice.

Sezon	Poziția	Mal românesc	Canal navigabil	Dincolo de canal / spre malul vecin
Primăvară 2022	suprafață apă (0-0,6 m)	PM1.1-2	PM2.1	PM3.1
	adâncime (3-3,6 m)	PM 1.3	PM 2.3	PM 3.3
	suprafață apă (0-0,6 m)	PIs1.1	PIs2.1	PIs3.1

adâncime
(3-3,6 m)

Pls1.3

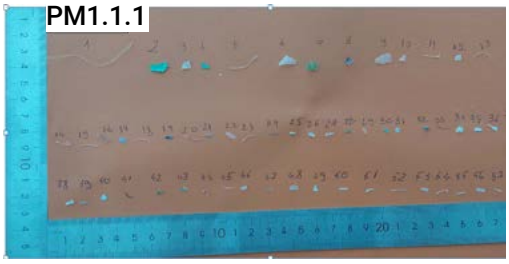
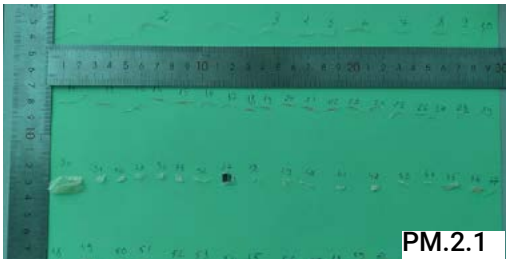
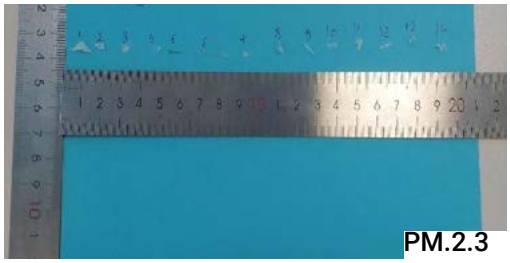
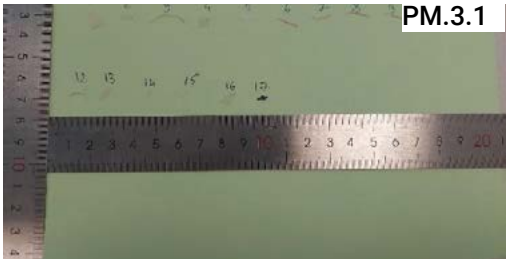
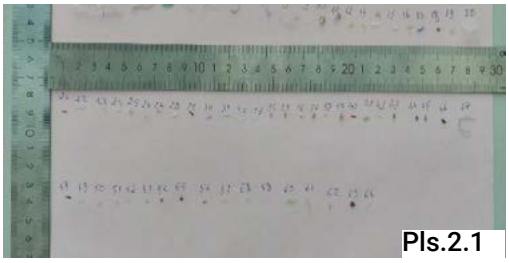
Pls2.3



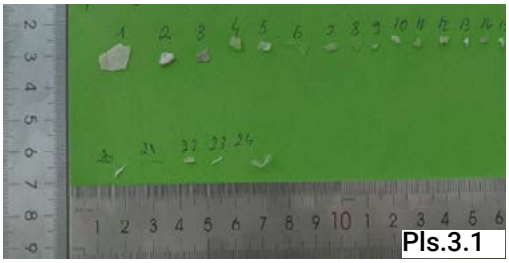
Pls3.3

Figura A5.1. Imagini foto ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de macroplastic, stațiile Moldova Veche și Isaccea, în sezonul de primăvară 2022

Figura A5.2 prezintă capturi foto cu fragmentele individuale de macroplastice separate direct din probele globale rezultate pe hârtia de filtru după fitrare, în sezonul primăvară 2022, în punctele de prelevare din Moldova Veche și Isaccea.

Sezon	Poziția	La suprafața apei (0-0,6 m)	La adâncime (3-3,6 m)
Primăvară 2022	Mal românesc (Moldova Veche)	 PM1.1.1	PM1.1.3
	Canal navigabil	 PM.2.1	 PM.2.3
	Dincolo de canal / spre malul vecin	 PM.3.1	PM.3.3
	Mal românesc (Isaccea)	Pls.1.1	Pls.1.3
	Canal navigabil	 Pls.2.1	Pls.2.3

Dincolo de canal / spre malul vecin



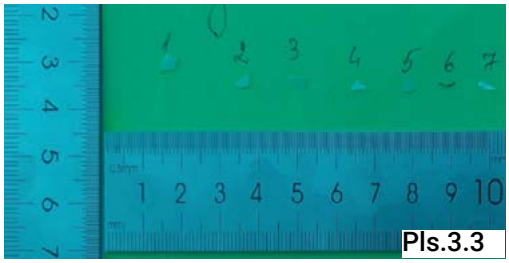


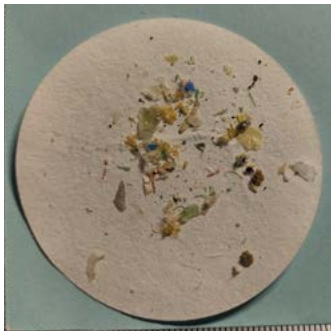
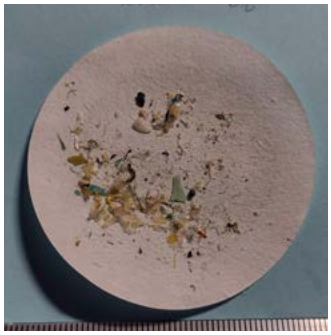
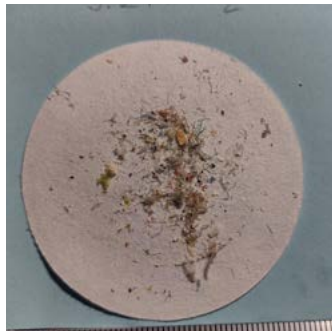
Figura A5.2. Imagini foto cu fragmentele individuale de MaPs separate direct din probele globale din stațiile Moldova Veche și Isaccea, în sezonul de primăvară 2022

Anexa 6

Analiza calitativă a MiPs și MPs

Analiza morfologică generală pe grupe de MiPs și MaPs, probă colectivă și respectiv componente individuale

Imaginile foto digitale ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de MaPs (≥ 5mm) din probele de aluviuni prelevate în sezonul de vară 2022 al studiului, în trei zone diferite: la punctul de intrare a Dunării în România (Moldova Veche), într-un punct intermediar de pe cursul Dunării pe teritoriul României (Gruia) și la punctul de după vărsarea Prutului în Dunăre în România (Isaccea) sunt prezentate în Figura A6.1.

Sezon / Poziția	Mal românesc	Canal navigabil	Dincolo de canal / spre malul vecin
	VM1.1	VM2.1	VM3.1
Vară 2022 suprafață apă (0-0,6 m)			
	VM 1.2 (S1)	VM 2.2 (S1)	VM 3.2 (S1)
			
	VM 1.2 (S2)	VM 1.2 (S2)	VM 1.2 (S2)

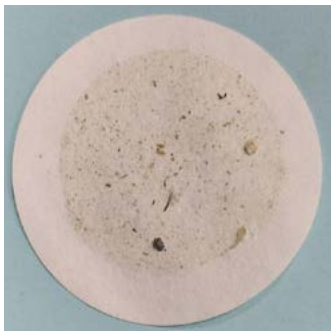
adâncime (3-3,6 m)

VM 1.3

VM 2.3_1

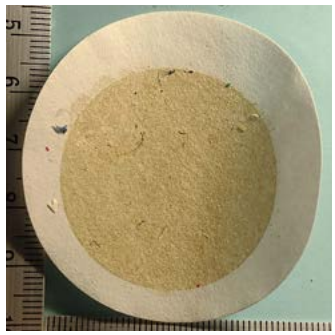
VM 3.3

Gruia



VG1.1

VG2.1



VG3.1

suprafață apă (0-0,6 m)

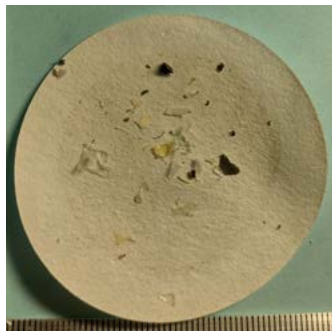
VG1.1-ST1

VG2.1-ST1

VG3.1-ST1

VG1.2

VG2.2



VG3.2

suprafață apă (0-0,6 m)

VG1.2-ST1

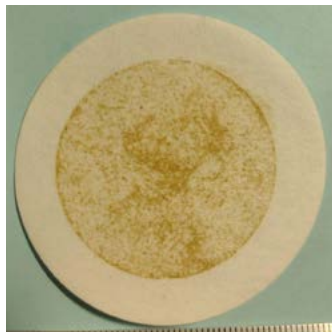
VG2.2-ST1

VG3.2-ST1

adâncime (3-3,6 m)

VG1.3

VG2.3



VG3.3

VG1.3-ST1

VG2.3-ST1

VG3.3-ST1

suprafață apă (0-0,6 m)

VIs1.1

VIs2.1

VIs3.1

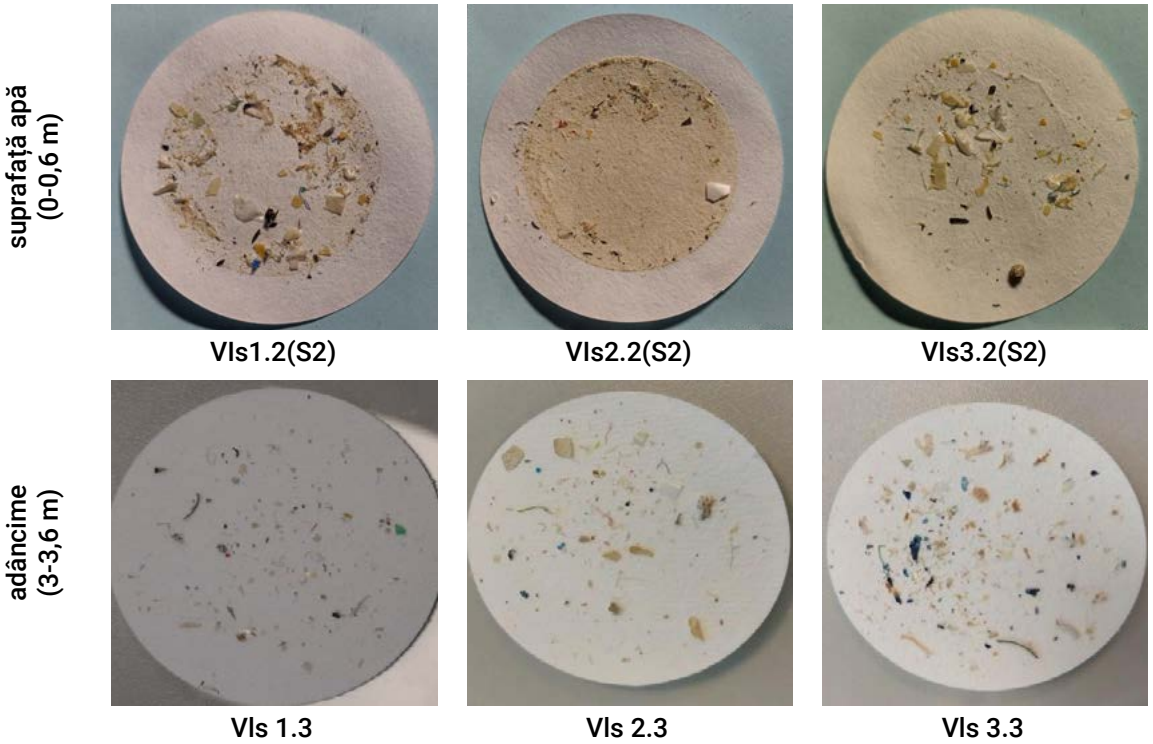
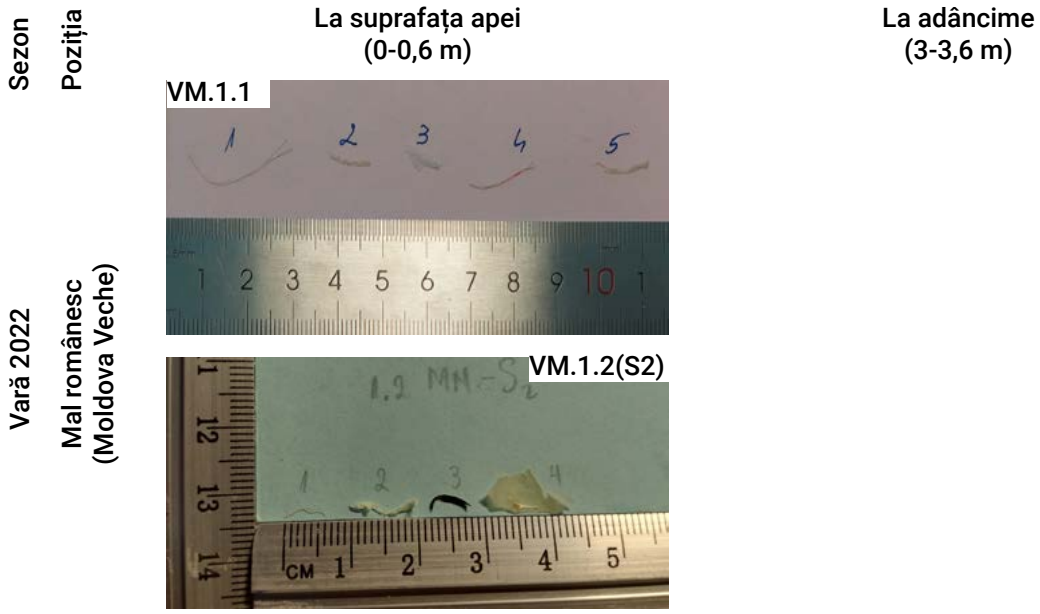


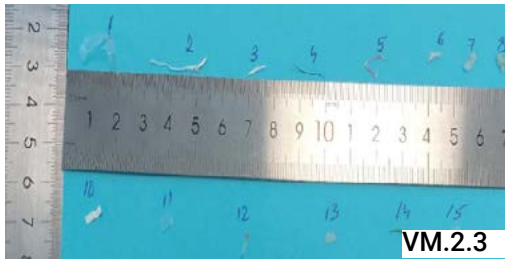
Figura A6.1. Imagini foto ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de macroplastic, stațiile Moldova Veche, Gruia și Isaccea, în sezonul de vară 2022

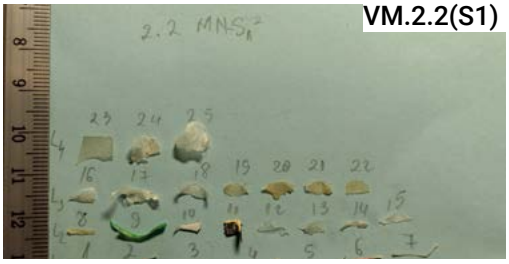
Figura A6.2 prezintă capturi foto cu fragmentele individuale de macroplastice separate direct din probele globale rezultate pe hârtia de filtru după filtrare, în sezonul vară 2022, în punctele de prelevare din Moldova Veche, Gruia și Isaccea.

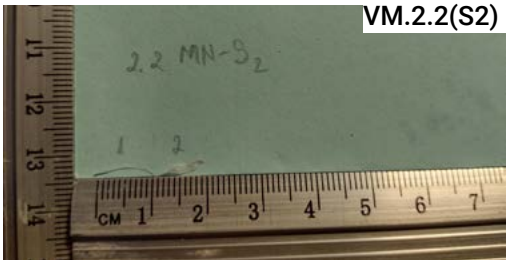


Canal navigabil

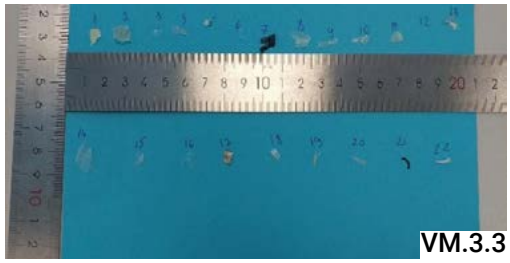
VM.2.1

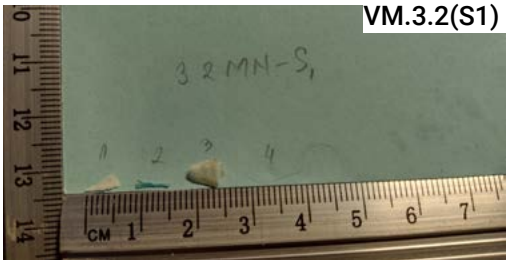

VM.2.3


VM.2.2(S1)

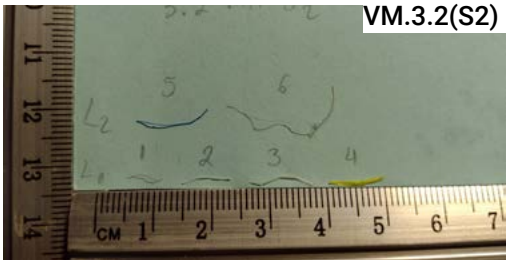

VM.2.2(S2)

Dincolo de canal / spre malul vecin

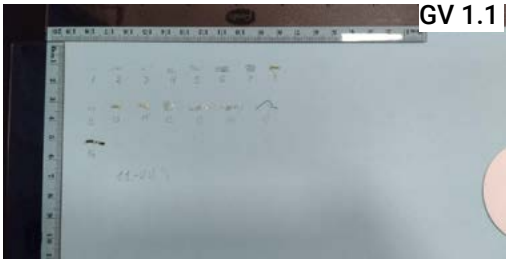

VM.3.3


VM.3.2(S1)

Dincolo de canal / spre malul vecin


VM.3.2(S2)

Mal românesc (Gruia)


GV 1.1

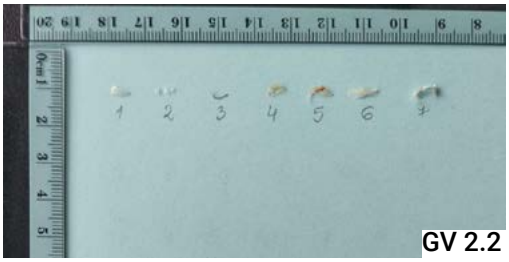
GV 1.3

GV 1.2

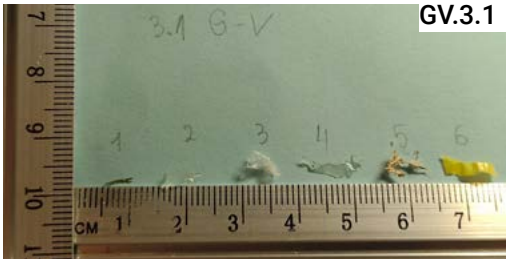
Canal navigabil

GV 2.1

GV 2.3


GV 2.2

Dincolo de canal / spre malul vecin


GV.3.1

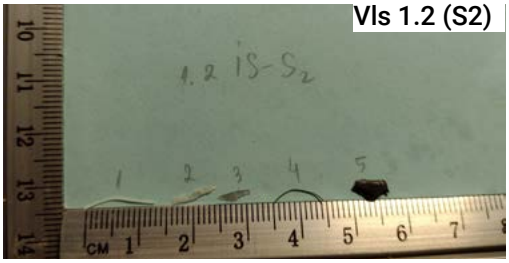
GV.3.3

GV.3.2

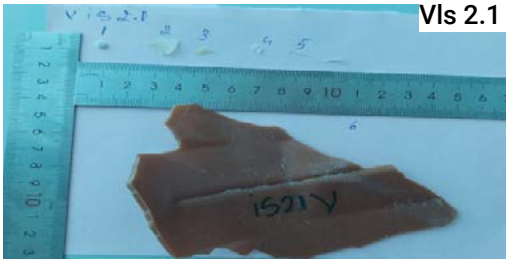
Mal românesc (Isaccea)

Vls 1.1

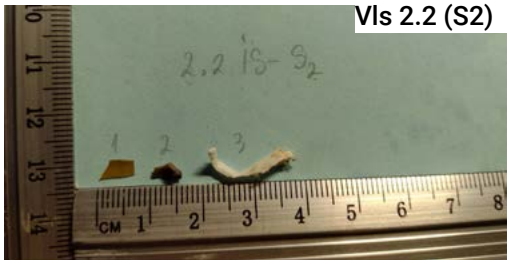
Vls 1.3


Vls 1.2 (S2)

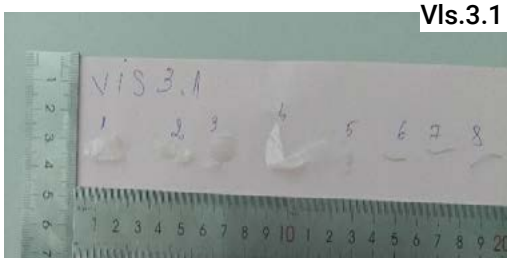
Canal navigabil


Vls 2.1

Canal navigabil



Dincolo de canal / spre malul vecin



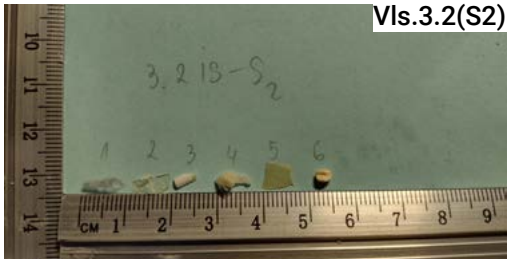


Figura A6.2. Imagini foto cu fragmentele individuale de MaPs separate direct din probele globale din stațiile Moldova Veche, Gruia și Isaccea, în sezonul de vară 2022

Anexa 7

Analiza morfologică generală pe grupe de MiPs și MaPs, probă colectivă și componente individuale

Analiza calitativă a MiPs și MPs

Imaginile foto digitale ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de MaPs (≥ 5mm) din probele de aluviuni prelevate în sezonul de toamnă 2022 al studiului, în trei zone diferite: la punctul de intrare a Dunării în România (Moldova Veche), într-un punct intermediar de pe cursul Dunării pe teritoriul României (Gruia) și la punctul de după vărsarea Prutului în Dunăre în România (Isaccea) sunt prezentate în Figura A7.1.

Sezon	Poziția	Mal românesc	Canal navigabil	Dincolo de canal / spre malul vecin
		Moldova Veche		
Toamnă 2022	suprafață apă (0-0,6 m)	TM1.1_5	TM2.1_1	TM3.1_1
		TM1.1_2	TM2.1_2	TM3.1_2
	adâncime (3-3,6 m)	TM1.3_1	TM2.3_1	TM3.3_3

adâncime (3-3,6 m)

TM4.1

TM4.2

TM4.1-ST1

TM4.2-ST1

Gruia

suprafață apă (0-0,6 m)

TG 1.1

TG 2.1

TG 3.1

TG1.1-ST1

TG2.1-ST1

TG3.1-ST1

suprafață apă
(0-0,6 m)

TG1.2

TG2.2

TG3.2

TG1.2-ST1

TG2.2-ST1

TG3.2-ST1

adâncime
(3-3,6 m)

TG1.3

TG2.3

TG3.3

TG1.3-ST1

TG2.3-ST1

TG3.3-ST1

adâncime (3-3,6 m)

TG4.1

TG4.2

TG4.1-ST1

TG4.2-ST1

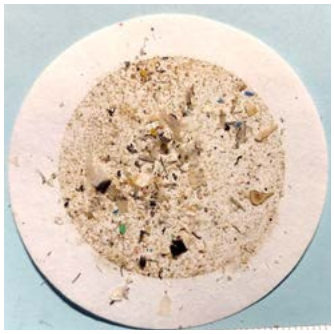
Isaccea

suprafață apă (0-0,6 m)

TIs1.1

TIs2.1

TIs3.1



TIs1.2

TIs2.2

TIs3.2

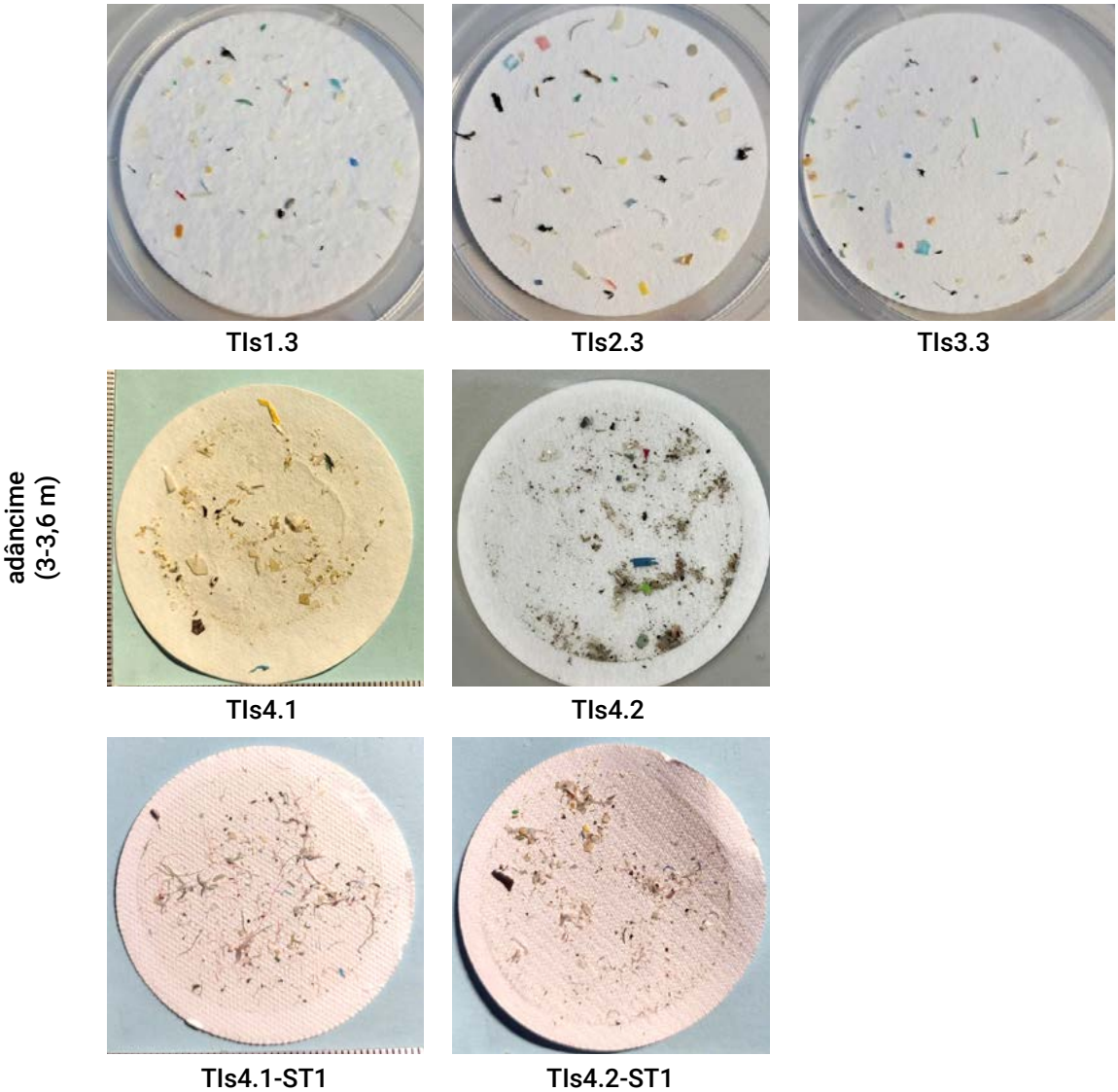
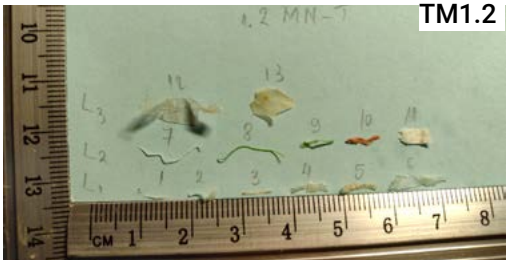
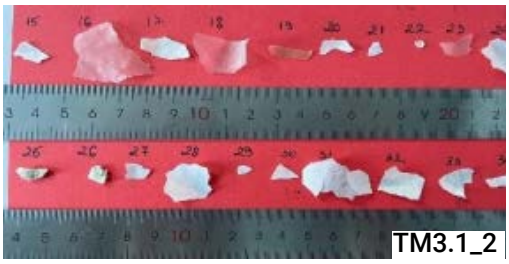
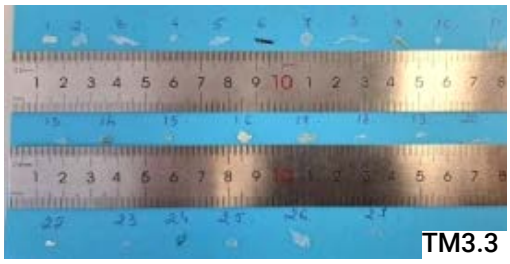
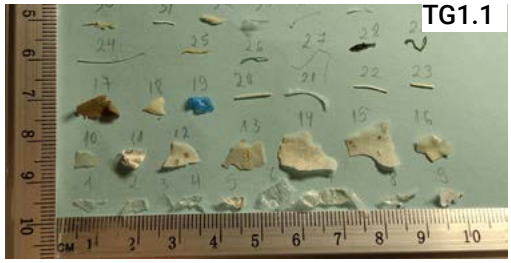


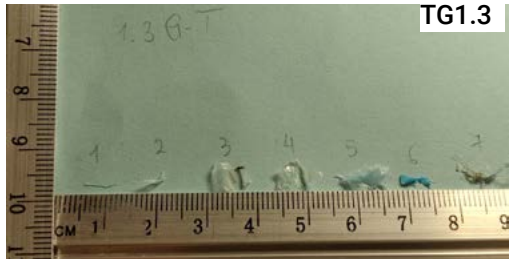
Figura A7.1. Imagini foto ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea si separarea componentelor de macroplastic, stațiile Moldova Veche, Gruia și Isaccea, în sezonul de toamnă 2022

Figura A7.2 prezintă capturi foto cu fragmentele individuale de macroplastice separate direct din probele globale rezultate pe hârtia de filtru după fitrare, în sezonul toamnă 2022, în punctele de prelevare din Moldova Veche, Gruia și Isaccea.

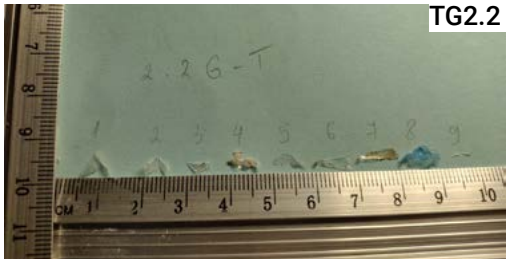
Sezon	Poziția	La suprafața apei (0-0,6 m)	La adâncime (3-3,6 m)
Toamnă 2022	Mal românesc (Moldova Veche)	TM1.1	TM1.3
		 TM1.2	TM4.1
	Canal navigabil	TM2.1_1	TM2.3
		TM2.2	TM4.2
	Dincolo de canal / spre malul vecin	 TM3.1_2	 TM3.3

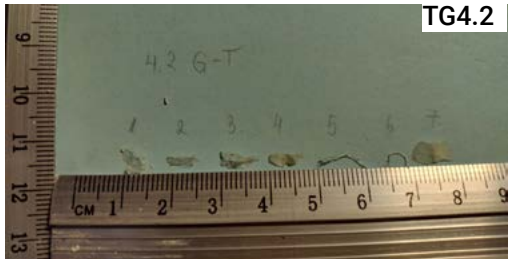
Mal românesc (Gruia)



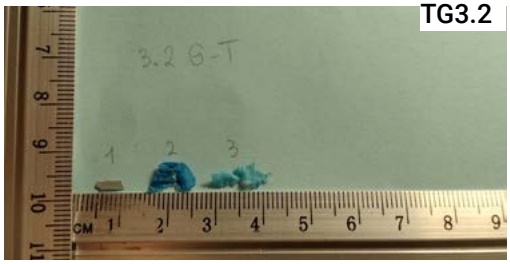


Canal navigabil

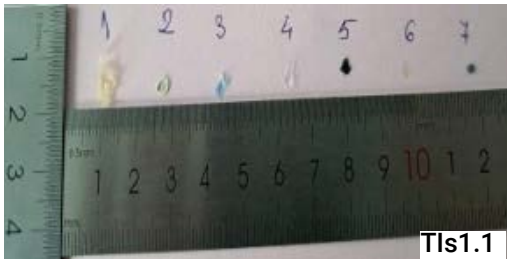


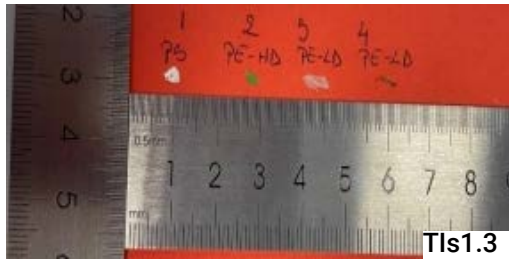


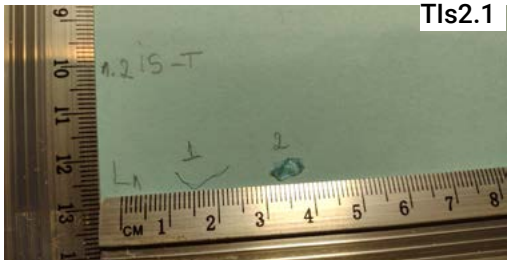
Dincolo de canal / spre malul vecin

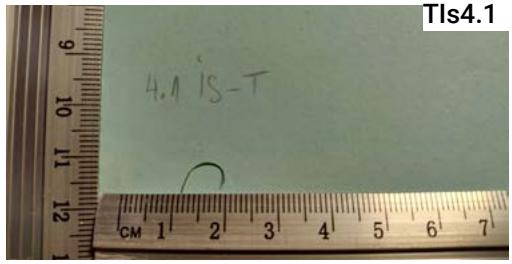


Mal românesc (Isaccea)









Canal navigabil

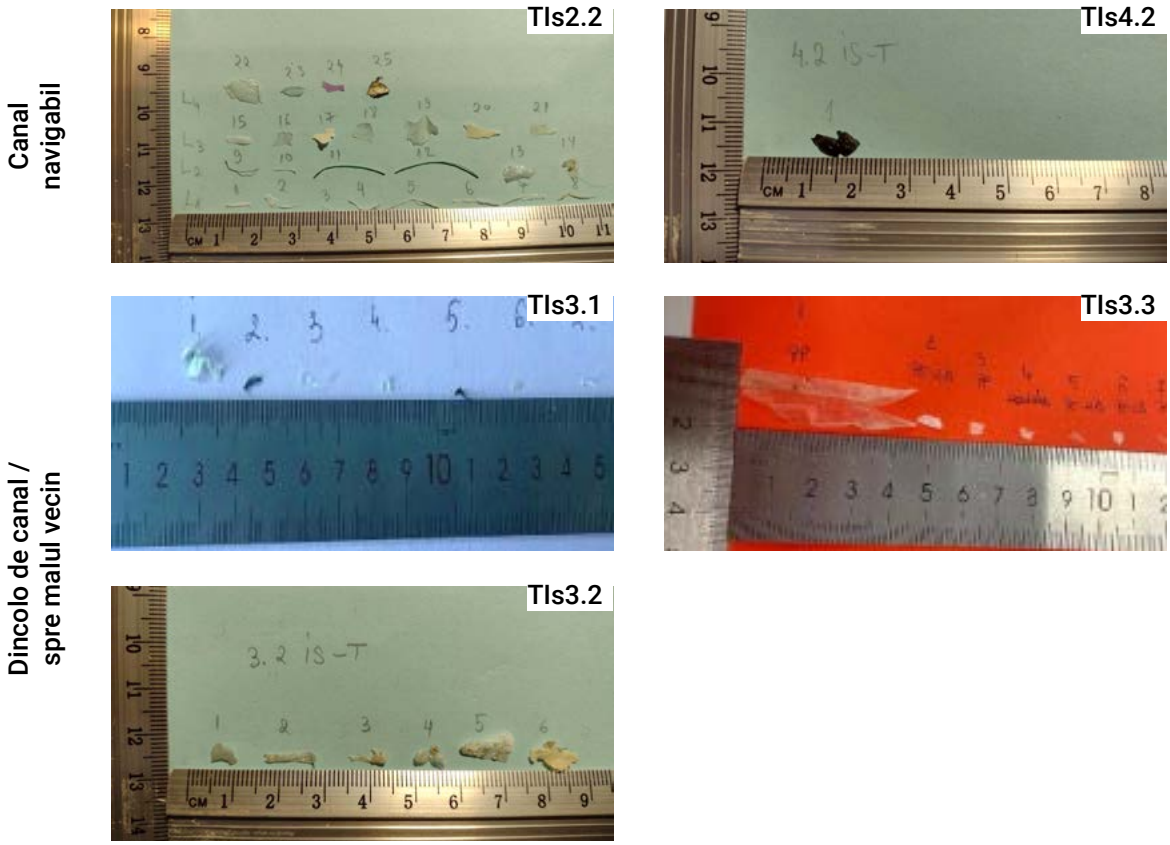


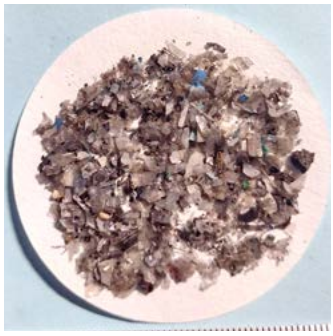
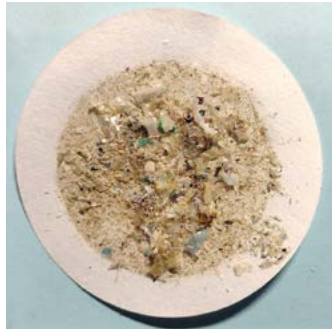
Figura A7.2. Imagini foto cu fragmentele individuale de MaPs separate direct din probele globale din stațiile Moldova Veche, Gruia și Isaccea, în sezonul toamnă 2022

Anexa 8

Analiza calitativă a MiPs și MPs

Analiza morfologică generală pe grupe de MiPs și MaPs, probă colectivă și respectiv componente individuale

Imaginile foto digitale ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de MaPs (≥ 5mm) din probele de aluviuni prelevate în sezonul de iarnă 2022 al studiului, în trei zone diferite: la punctul de intrare a Dunării în România (Moldova Veche), într-un punct intermediar de pe cursul Dunării pe teritoriul României (Gruia) și la punctul de după vărsarea Prutului în Dunăre în România (Isaccea) sunt prezentate în Figura A8.1.

Sezon / Poziția	Mal românesc	Canal navigabil	Dincolo de canal / spre malul vecin
		Moldova Veche	
	IM1.1	IM2.1	IM3.1
Iarnă 2022 suprafață apă (0-0,6 m)	 IM1.2(A1)	IM2.1_2	 IM3.2
	IM1.2(A2)		

suprafață apă
(0-0,6 m)

IM1.2(A3)

IM1.2(B)

adâncime
(3-3,6 m)

IM1.3

IM2.3

IM3.3

aupraf**a**ț**ă** apă
(0-0,6 m)

IG1.1

IG2.1

IG3.1

suprafață apă (0-0,6 m)

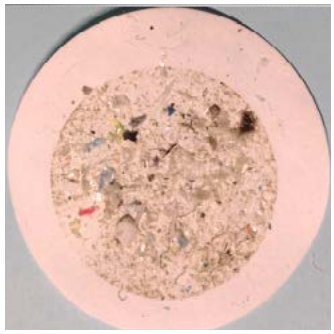
IG1.2

IG2.2

IG3.2

adâncime (3-3,6 m)

IG1.3



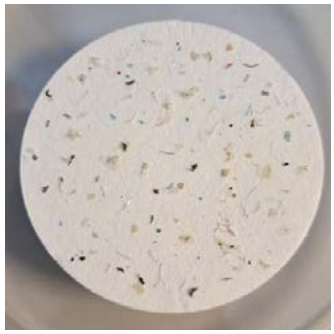
IG2.3

IG3.3

Isaccea

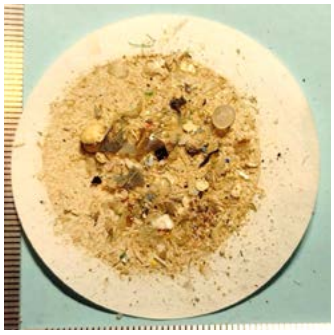
suprafață apă (0-0,6 m)

IIs1.1_3



IIs2.1_2

IIs3.1_1

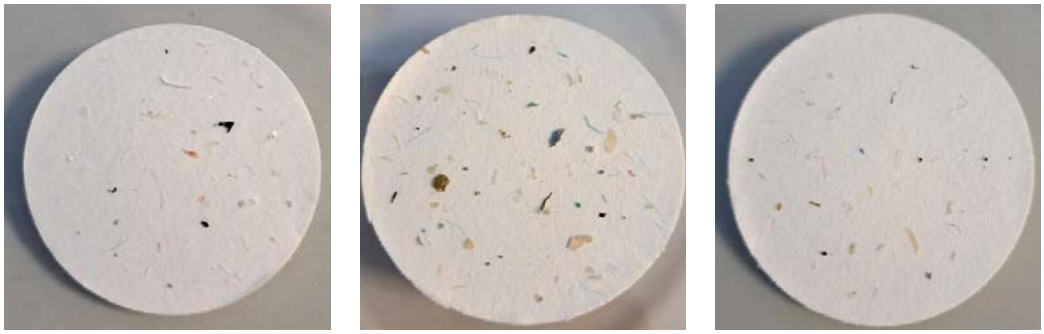


IIs1.2

IIs2.2

IIs3.2

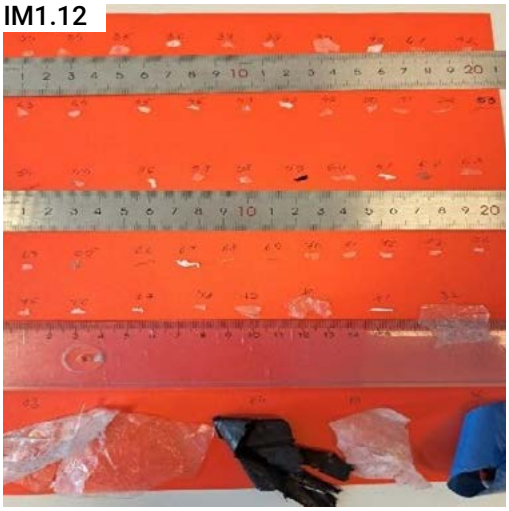
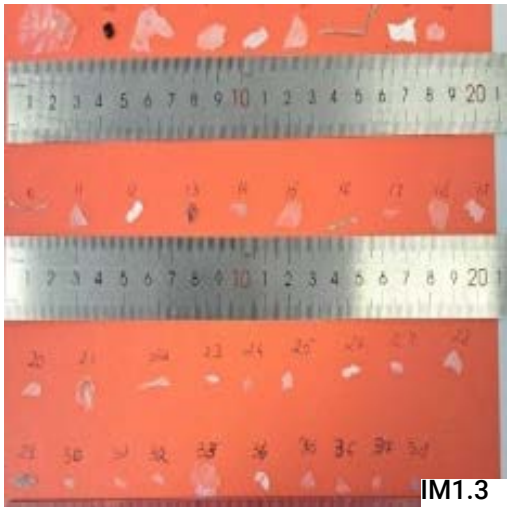
adâncime (3-3,6 m)



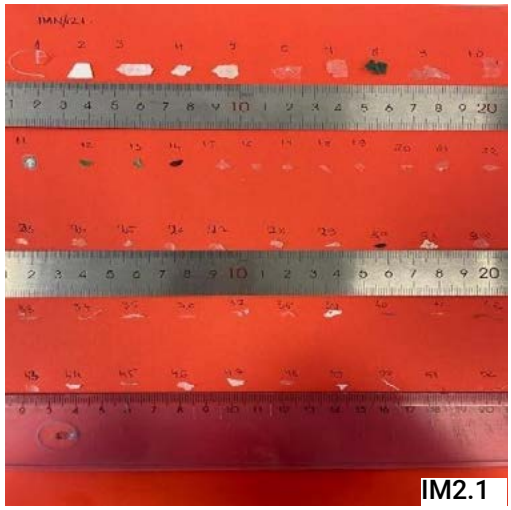
IIs1.3 IIs2.3_1 IIs3.3

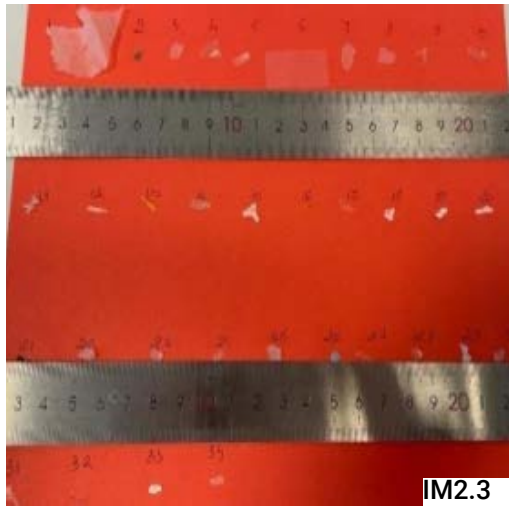
Figura A8.1 Imagini foto ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea si separarea componentelor de macroplastic, stațiile Moldova Veche, Gruia și Isaccea, în sezonul de iarnă 2022

Figura A8.2 prezintă capturi foto cu fragmentele individuale de macroplastice separate direct din probele globale rezultate pe hârtia de filtru după filtrare, în sezonul iarnă 2022 în punctele de prelevare din Moldova Veche și Isaccea.

Sezon	Poziția	La suprafața apei (0-0,6 m)	La adâncime (3-3,6 m)
Iarnă 2022	Mal românesc (Moldova Veche)	IM1.12 	 IM1.3

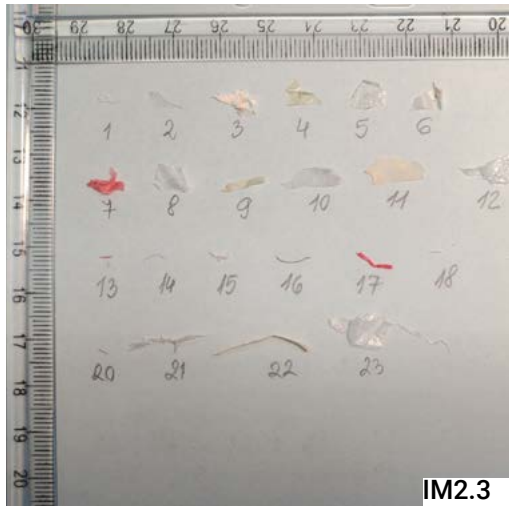
Canal navigabil





Dincolo de canal / spre malul vecin

Mal românesc (Gruia)



Mal românesc (Gruia)

IG1.2

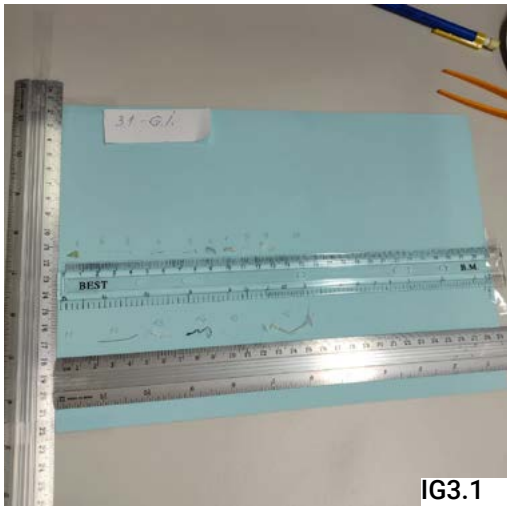
Canal navigabil

IG2.1

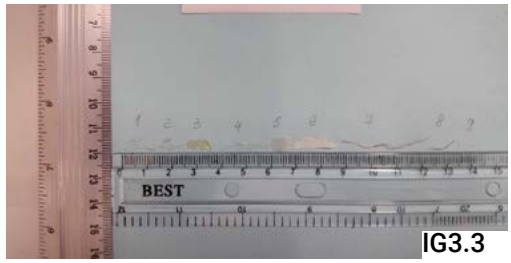
IM2.3

IG2.2

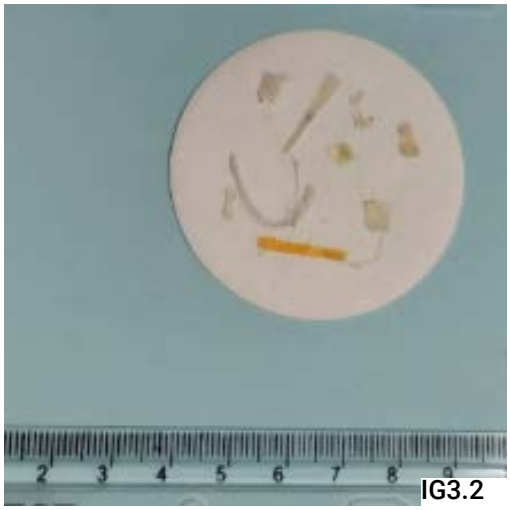
Dincolo de canal / spre malul vecin



IG3.1



IG3.3


IG3.2

Mal românesc (Isaccea)

Ils1.1

Canal navigabil

Mal românesc (Isaccea)

Figura A8.2 Imagini foto cu fragmentele individuale de MaPs separate direct din probele globale din stațiile Moldova Veche și Isaccea, în sezonul de iarnă 2022

Anexa 9

Analiza calitativă a MiPs și MPs

Analiza morfologică generală pe grupe de MiPs și MaPs, probă colectivă și respectiv componente individuale

Imaginile foto digitale ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de MaPs (≥ 5mm) din probele de aluviuni prelevate în sezonul de primăvară 2023 al studiului, în trei zone diferite: la punctul de intrare a Dunării în România (Moldova Veche), într-un punct intermediar de pe cursul Dunării pe teritoriul României (Gruia) și la punctul de după vărsarea Prutului în Dunăre în România (Isaccea) sunt prezentate în Figura A9.1.

Sezon	Poziția	Mal românesc	Canal navigabil	Dincolo de canal / spre malul vecin
		Moldova Veche		
Primăvară 2023	suprafață apă (0-0,6 m)	PM1.1	PM2.1	PM3.1
		PM1.2	PM2.2	PM3.2
	adâncime (3-3,6 m)	PM1.3	PM2.3	PM3.3

Gruia

suprafață apă (0-0,6 m)

PG1.1

PG2.1

PG3.1

PG1.2

PG2.2

PG3.2

adâncime (3-3,6 m)

PG1.3

PG2.3

PG3.3

Isaccea

suprafață apă (0-0,6 m)

PIs1.1

PIs2.1

PIs3.1

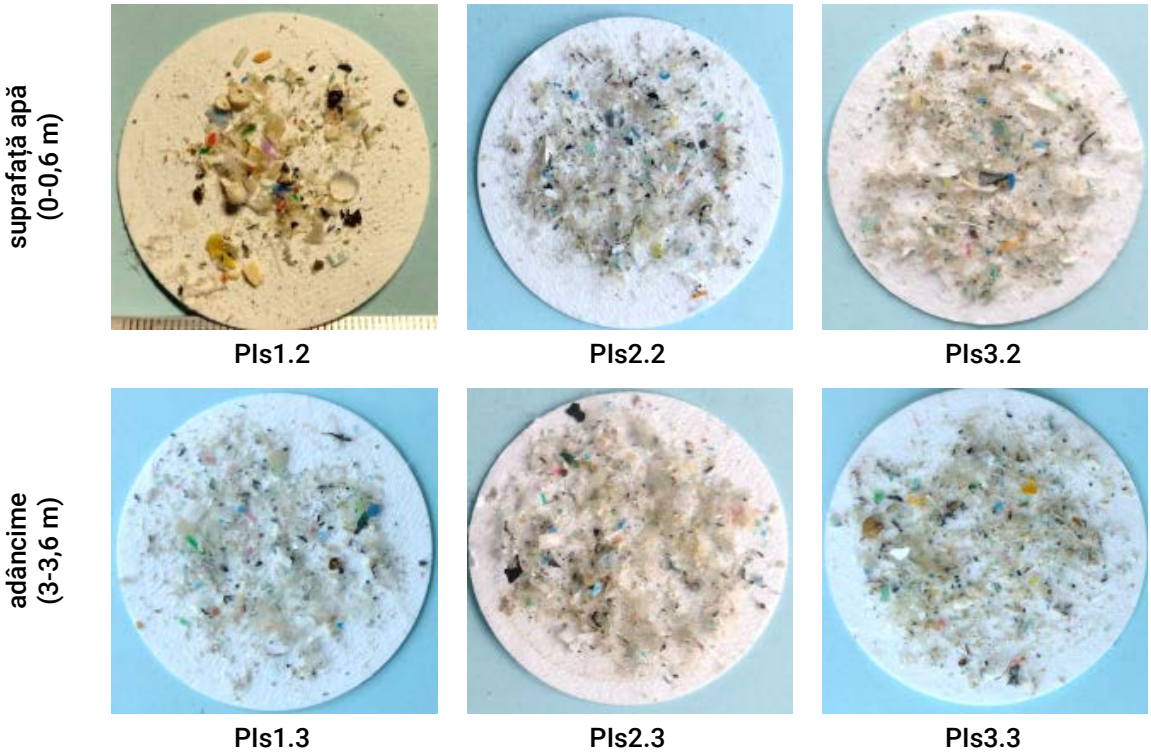
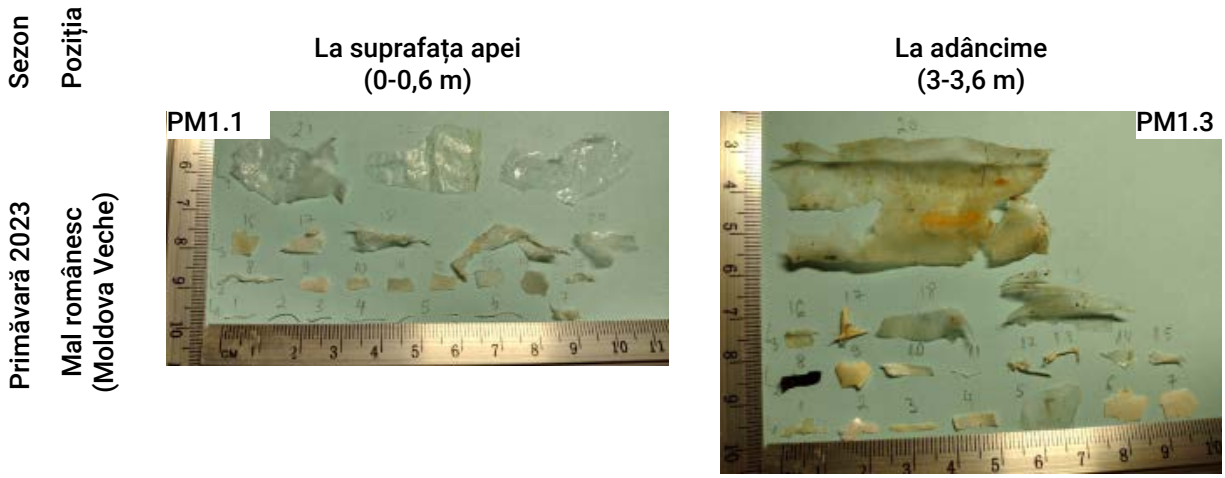


Figura A9.1. Imagini foto ale probelor de MiPs rezultate după filtrarea și separarea componentelor de macroplastic, stațiile Moldova Veche, Gruia și Isaccea, în sezonul de primăvară 2023

Figura A9.2 prezintă capturi foto cu fragmentele individuale de macroplastice separate direct din probele globale rezultate pe hârtia de filtru după filtrare, în sezonul primăvară 2023, în punctele de prelevare din Moldova Veche, Gruia și Isaccea.



Mal românesc (Moldova Veche)

Canal navigabil

Dincolo de canal / spre malul vecin

Dincolo de canal / spre malul vecin

Mal românesc (Gruia)

Canal navigabil

PG2.1

PG2.3

PG2.2

Dincolo de canal / spre malul vecin

PG3.1

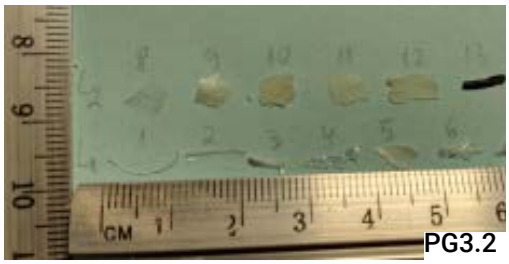
PG3.3

PG3.2

Mal românesc (Isaccea)

PG3.3

PG3.1


PG3.2

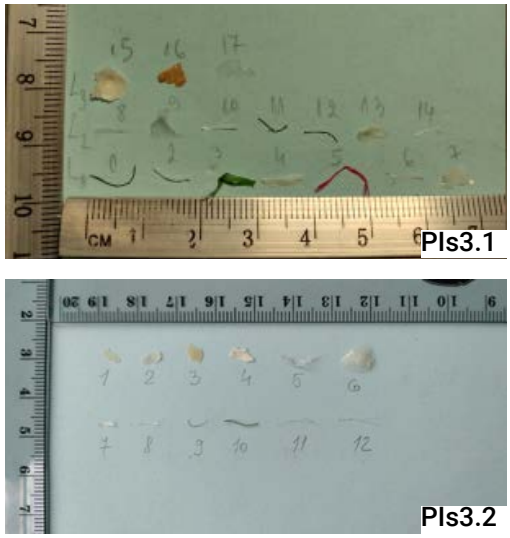
Canal navigabil

PIs2.1

PIs2.3

PIs2.2

Dincolo de canal / spre malul vecin



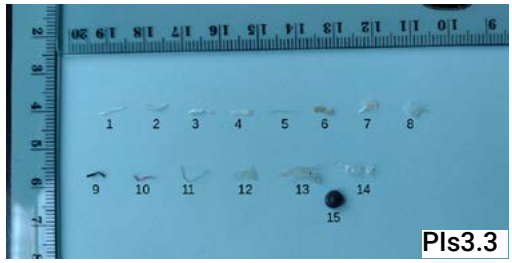


Figura A9.2 Imagini foto cu fragmentele individuale de MaPs separate direct din probele globale din stațiile Moldova Veche, Gruia și Isaccea, în sezonul de primăvară 2023

Anexa 10

Spectre FTIR ale probelor de MiPs și MaPs analizate spectral

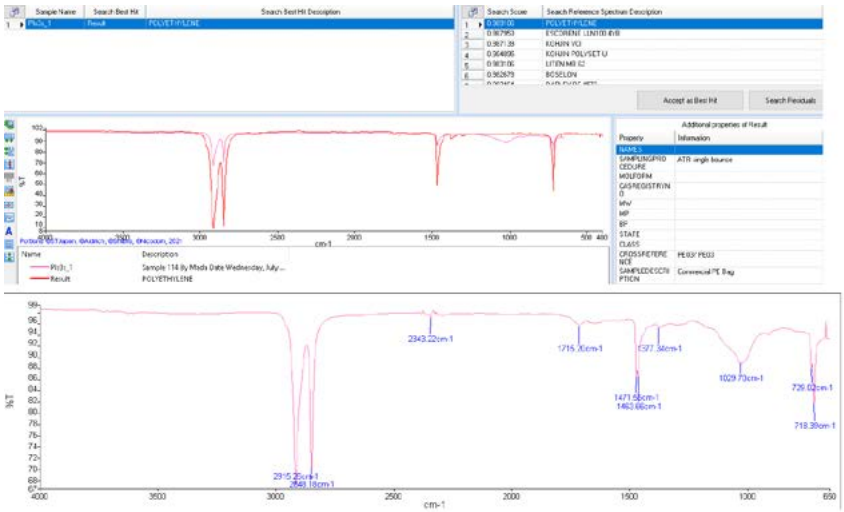


Figura A10.1. Polietilena identificată în plasticele prelevate din stația PIs3.1

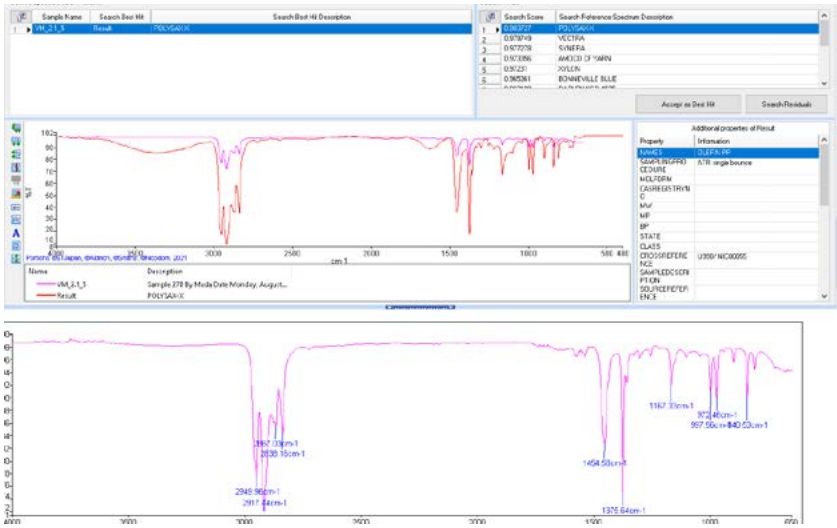


Figura A10.2. Polipropilena identificată în plasticele pelevate din stația PIs1.1

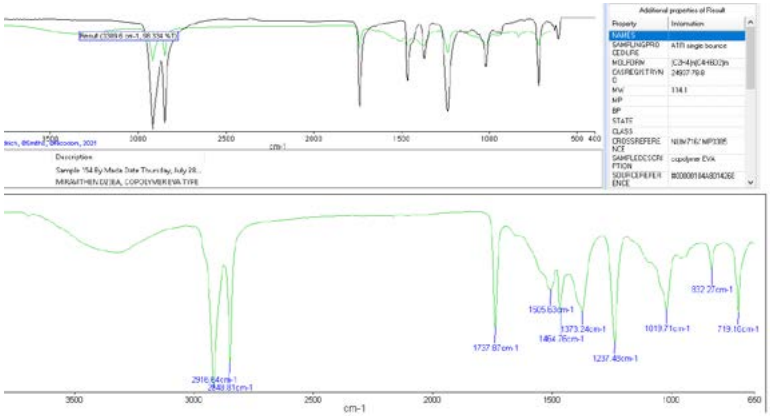


Figura A10.3. Copolimerul EVA (etilen-vinil-acetat) identificat în plasticele prelevate din stația PM1.1

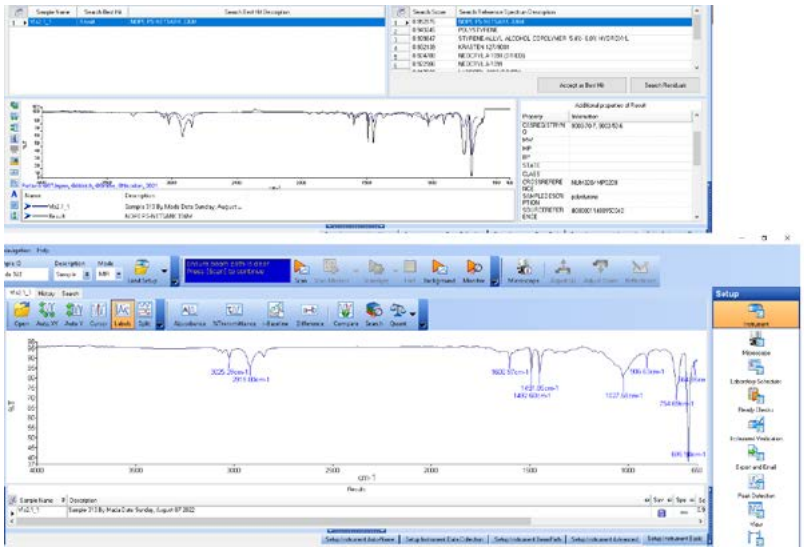


Figura A10.4. Polistirenul identificat în plasticele prelevate din stația VIs2.1

Final