

Contract CEEX nr.64/10.10.2005

**APLICATII LIDAR PENTRU DIAGNOSTICAREA DE LA DISTANTA A POLUARII
ACCIDENTALE CU PRODUSE PETROLIERE IN ZONA COSTIERA A MARIII NEGRE**
LIDIA

DOCUMENTATIE

TEHNICA

Etapa I

Decembrie 2005

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Optoelectronica
INOE 2000

CUPRINS

1 ELABORAREA PLANULUI DE LUCRU PENTRU TOATE ACTIVITATILE PROIECTULUI	4
2 STUDIU PRELIMINAR PRIVIND ZONA INVESTIGATA	7
2.1 Introducere	7
2.2 Date preliminare privind unii parametri ecologici caracteristici comunitatii neritice de la litoralul romanesc al marii negre	11
3 EXPERIMENTE DE LABORATOR ASUPRA FLUORESCENTEI INDUSE LASER IN PROBE DE APA NECONTAMINATA	19
3.1 Prelevarea probelor de apa	19
3.1.1 Expeditia I	19
3.1.2 Expeditia II	20
3.2 Analiza fizico-chimica a probelor	21
3.2.1 Analize chimice	21
3.2.1.1 Analiza probelor de apa de mare on-site	21
3.2.1.2 Analize in laborator	22
3.2.2 Analize de fluorescenta	23
3.2.2.1 Introducere fluorescenta	23
3.2.2.2 Caracteristicile apelor si constituentilor	25
3.2.2.3 Montaj experimental	25
3.2.2.4 Determinari de fluorescenta	28
4 CREAREA BAZEI DE DATE CU SPECTRE DE FLUORESCENTA	31
Referinte	34

1 REZUMATUL FAZEI

In prima parte a acestei etape s-a organizat o intrunire la care au participat toti partenerii avand drept scop stabilirea detaliilor privind relatiile de parteneriat, desfasurarea propriu-zisa a masuratorilor experimentale si modalitatile de indeplinire a obiectivelor propuse in proiect. La intalnire s-au avut in vedere urmatoarele aspecte: prezentarea preocuparilor generale ale fiecarui partener; analiza atributiilor fiecarui partener in cadrul intregului proiect si, in special, in cadrul primei etape; stabilirea locatiilor de prelevare a probelor in vederea analizei; stabilirea campurilor caracteristice pentru interfata bazei de date.

In cadrul acestei etape partenerul UOC a realizat documentatia stiintifica preliminara determinand in functie de unii gradienti ecologici zonele potential poluate ale costei romanesti a Marii Negre; partenerul GeoEcoMar a prelevat probele de apa necontaminata si le-a analizat din punct de vedere chimic; partenerul INOE a analizat fluorescenta probelor determinand conditiile experimentale optime; partenerul Aleph a realizat baza de date destinata rezultatelor experimentale; partenerul UPB-FE a ajutat la stabilirea campurilor necesare pentru crearea bazei de date si a furnizat probe de derivati petrolieri in vederea analizei ulterioare pentru determinarea influentei asupra spectrului de fluorescenta caracteristic apei.

A doua si cea mai importanta parte a etapei a fost prelevarea probelor de apa din diverse locatii si analizarea lor fizico-chimica. Pentru a avea o viziune ampla asupra situatiei actuale din Marea Neagra s-a facut analiza parametrilor ecologici caracteristici comunitatii neritice de la litoralul romanesc. Probele de apa au fost prelevate in urma a doua expeditii una in judetul Valcea (doua probe Valea Cheia R-1 si Valea Topolog R-2) , iar cealalta in zona costiera a Marii Negre (trei probe de la capatul Canalului Sulina la adancimile A 1m, B 4m, C 7m). S-au efectuat analize chimice a probelor la locul de prelevare pentru determinarea continutului total de hidrocarburi, de nutrienti si in laborator pentru determinarea continutului de clorofile. Analizele chimice au fost dublate de cele de fluorescenta pentru determinarea caracteristicilor emisiei de fluorescenta pentru probele prelevate si apa distilata.

Toate probele prelevate au fost prelevate si analizate, utilizand mai multe sisteme moderne: Butelie Nansen pentru prelevare probe; set multilinie portabil – P4 (WTW-Weilheim); pH metru portabil; disc Secchi; spectrofotometru de teren HACH 2000DR (metoda cu tricloreTan); HACH 2000DR (metoda clororimetrica); spectrofotometru cu absorptie atomica cu dublu fascicul computerizat - SOLAAR 939 E (Pye Unicam); spectrograf de inalta rezolutie si un ICCD 1024 x 256 cu intensificator de imagine (iStar 740 ANDOR) pentru determinari de fluorescenta.

Rezultatele obtinute in aceasta etapa vor fi folosite la compararea cu cele ce se vor obtine pentru probe de ape contaminate cu poluanti si la determinarea caracteristicilor necesare sistemului lidar de fluorescenta. Pentru o buna gestionare a tuturor rezultatelor experimentale s-a construit o baza de date care contine urmatoarele campuri: Loc provenienta proba (denumire + coordonate); Adancime prelevare (m); Caracteristici fizice locatie: (ph, temperatura, salinitate, solide dizolvate, oxigen dizolvat); Tip analize; Descrierea probei (Continut clorofila, nutrienti, pesticide, produse petroliere (hidrocarburi)); Lungime unda excitare, tip sursa; Lungime unda emisie (nm); Intensitate fluorescenta maxima (valoare); Timp stingere (optional) (ns).

2 ELABORAREA PLANULUI DE LUCRU PENTRU TOATE ACTIVITATILE PROIECTULUI

In vederea stabilirii tuturor detaliilor privind relatiile cu partenerii, desfasurarea propriu-zisa a masuratorilor experimentale si modalitatile de indeplinire a obiectivelor propuse in proiect, s-a organizat o intrunire a tuturor partenerilor. Din partea fiecarui partener la proiect au luat parte la masa rotunda unul sau doi reprezentanti.



Fig. 1 Intalnirea de lucru a partenerilor

Pentru aceasta intrunire s-au elaborat pachete de lucru pentru partenerii din contract, care contin un scurt rezumat al proiectului, responsabilitatile partenerului caruia se adreseaza si coordonatele persoanelor de contact sau responsabililor de proiect din partea fiecarei institutii.

PERSOANE CONTACT

Partener	Contact	Adresa email	Telefon
INOE 2000	Doina Nicolae	nnicol@inoe.inoe.ro	021/4930290 0744/436953
UOC	Teodora Onciu	tmonciu@univ-ovidius.ro	0241/614576
	Marius Skolka	mkskolka@univ-ovidius.ro	
GeoEcoMar	Claudia Streche	claus@geoecomar.ro	2525512 int. 216 0726/729457
	Cristina Angheluta	cristina@geoecomar.ro	
UPB-FE	Gheorghe Lazaroiu	glazaroiu@yahoo.com	021/4029675 0722/808709
Aleph	Mihai Serbanescu	mihais@aleph.ro	021/3271218 0722/504833

Site web <http://inoe.inoe.ro/LIDIA>

Fig.2 Lista persoanelor de contact pentru toti partenerii

Scop:

- implementarea tehnicii teledetectiei active cu laser in investigarea nivelului de poluare a Marii Negre si realizarea primelor studii in situ de acest tip asupra zonei costiere.

Obiective:

- *Construcia unui sistem lidar de fluorescanta dedicat investigarii poluarii cu hidrocarburi a zonelor costiere.*
- *Crearea unei baze de date care va contine: spectre de fluorescanta pentru diferite tipuri de apa naturala incluzand apa de mare din diverse zone ale coastei Marii Negre; spectre de fluorescanta ale probelor de apa contaminate cu poluanti de tipul produse petroliere; date lidar privind concentratiile de clorofila si materie organica dizolvata in zona costiera a Marii Negre; date lidar care atesta prezenta filmelor de petrol pe suprafata Marii Negre.*
- *Cartografierea datelor lidar si obtinerea unor harti privind prezenta, intinderea si grosimea filmelor de petrol pe suprafata Marii Negre in apropierea tarmului.*

Etape experimentale:

	Rezultate preconizate	Data
	Spectre caracteristice de fluorescanta pentru probe de apa de mare	10.12.2005

Fig.4 Scurt rezumat al proiectului

Discutiile preliminare au avut in vedere urmatoarele aspecte:

- prezentarea preocuparilor generale ale fiecarui partener:

INOE – utilizeaza tehnicile optoelectronice moderne pentru evaluarea poluarii mediului, atat a apelor prin fluorescanta sau studii de imprastiere, cat si a aerului prin teledectie la distanta sau spectroscopie de absorbtie diferentia; UOC – analizeaza calitativ si cantitativ comunitatile planctonice identificand atat speciile componente cat si nivelele trofice pe care se situeaza acestea, analizeaza chimismului apei, cantitatea de nutrienti, substanta organica particulata; GeoEcoMar - monitorizeaza starea de poluare a apelor de suprafata din Nord vestul Marii Negre, starea si modificarile temporale ale ecosistemului delimitand contaminarea solului si apelor subterane cu hidrocarburi petroliere; UPB – initiaza un laborator de cercetare in domeniul dezvoltarii durabile, fiind parte organizatorica a International Conference Energy-Environment CIEM 2005 (sectiune speciala dedicata Environmental Protection); Aleph – are

Responsabilitati in cadrul proiectului

- elaboreaza in colaborare cu partenerii planul de lucru pentru desfasurarea proiectului;
- realizeaza documentatia stiintifica preliminara si identifica punctele de prelevare in functie de unii gradienti ecologici si de zonele potential poluate;
- preleveaza probele de apa de pe 4 profile care intersecteaza platoul continental romanesc din zonele costiere pana in zonele de larg, de la orizonturi caracteristice – ape de suprafata, ape intermediare si ape de fund;
- asigura instalarea echipamentului la bordul navei de cercetare "Mare Nigrum" si participa la calibrarea si testarea in situ a sistemului lidar;
- stabileste itinerarul si programul de masuratori in relatie cu obiectivele vizate, capacitatile de navigatie si posibilitatile sistemului lidar;
- asigura parcurgerea itinerariului stabilit anterior si participa la efectuarea investigatiilor;
- furnizeaza date GIS privind locatia punctelor unde au fost efectuate sondaje in vederea cartografierii datelor;
- militeaza pentru cresterea vizibilitatii si impactului international al cercetarii romanesti in domeniu si asigurarea premizelor pentru participarea la consortii europene.

Fig.3 Responsabilitatile atribuite unuia dintre parteneri pe parcursul intregului proiect

Responsabilitati etapa I

- realizeaza documentatia stiintifica preliminara si identifica punctele de prelevare in functie de unii gradienti ecologici si de zonele potential poluate;
- analizeaza probele de apa si determina continutul de nutrienti, pesticide, produse petroliere.

Fig.5 Responsabilitatile atribuite unuia dintre parteneri in etapa I

preocupari de cercetare aplicata in domeniul electronicii si a software – ului.

- analiza atributiilor fiecarui partener in cadrul intregului proiect si, in special, in cadrul primei etape.
- stabilirea locatiilor de prelevare a probelor in vederea analizei fizice, fizico-chimice si biologice care se vor desfasura in laboratoarele specializate ale diversilor parteneri. Pentru stabilirea locatiilor s-au avet in vedere cele mai importante aspecte pentru proiect: zona cu un grad de poluare scazut si o populatie de fitoplancton sanatoasa pentru a putea caracteriza corespunzator o zona necontaminata si pentru a avea o referinta necesara pentru urmatoarele investigatii.
- stabilirea cantitatilor de proba necesare fiecarui partener si tipurile de analize, caracterizarea constituentilor in fiecare laborator.
- determinarea diversitatii de probe necesare unui spectru cat mai larg de informatii privind constituintii din raspunsul fluorescent al tipurilor de apa.
- stabilirea caracteristicilor montajului experimental pentru masuratorile de fluorescanta si limitele de detectie ale compusilor fluorescenti pentru a fi posibila calibrarea sistemului cu rezultatele obtinute prin determinari chimice si biologice.
- stabilirea campurilor caracteristice pentru interfata bazei de date ce contine rezultatele analizelor complexe pe probe de apa: loc, provenienta proba (denumire + coordonate); adancime prelevare; caracteristici fizice locatie (ph, temperatura, salinitate, solide dizolvate, oxigen dizolvat); tip analize; continut clorofila, nutrienti, pesticide, produse petroliere (hidrocarburi); lungime unda excitare, tip sursa; lungime unda emisie; intensitate fluorescanta maxima; timp stingere (optional).
- identificarea modalitatilor de pregatire a probelor pentru determinarea influentei peliculelor de petrol asupra caracteristicilor principale ale apelor.
- schitarea caracteristicilor tehnice necesare sistemului lidar de fluorescanta pe baza informatiilor preliminare detinute de parteneri: laser de mare putere, cu domeniu de emisie in ultraviolet.

3 STUDIUL PRELIMINAR PRIVIND ZONA INVESTIGATA

3.1 Introducere

Marea Neagra este un bazin care a ridicat probleme si implicit a suscitad un interes deosebit ce-si au originea in particularitatile asezarii geografice, ale regimului hidrologic, in complicatele etape ale genezei, reflectate de aspectele unice ale caracteristicilor ecologice. Problemele sunt legate si de amploarea si profunzimea consecintelor agresiunilor umane asupra marii in intregul sau.

Bazin alungit pe directia est-vest (cuprins intre paralelele emisferei nordice de 40°51'-46°38' si meridianele emisferei estice de 27°27'- 41°42') (fig.6), Marea Neagra a fost considerata o mare continentala.

Vespremeanu (2004) face o analiza critica a acestei notiuni, aratand ca Marea Neagra nu poate fi considerata a fi o mare continentala intrucat are cuveta dezvoltata atat pe crusta continentala, cat si pe crusta oceanica, morfologia bazinului prezentand o intinsa platforma continentala, taluz si campie abisala dovedind o vizibila omologie cu un bazin oceanic (de aceea, frecvent, Marea Neagra este considerata un ocean miniatural), iar acvatoriul sau se afla in relatii active de schimb cu Marea Mediterana si prin acesta cu Oceanul Planetar. Ca urmare, autorul mentionat defineste Marea Neagra ca pe o mare semiinchisa, componenta a Marii Mediterane.

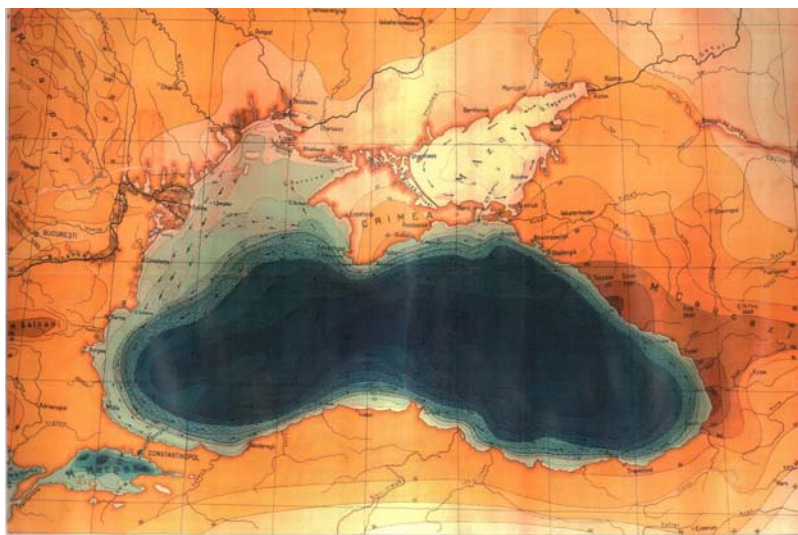


Fig. 6 Marea Neagra – harta hidrografica (dupa Antipa, 1941)

Lungimea maxima a marii pe paralela 42°29' nord, intre tarmul golfului Burgas (vest) si gura raului Ingur (est) este de 620 de mile (1148 km). Latimea maxima a meridianului capului Sarici este de 263 km. La o lungime a tarmurilor Marii Negre de 4074 km corespunde

o suprafata de 410 000 km². Volumul de apa este de 537 000 km³, iar adancimea maxima de 2 258 m, intr-un punct situat la 60 Mm (111 km) de tarmul sudic, pe linia care uneste capul Kersones cu capul Kerempe. Comunicatia cu bazinele marine limitrofe se realizeaza prin stramtorile Kerci si Bosfor. In Marea Neagra exista doar o singura insula, Insula Serpilor (fig. 6 si fig. 7).

Tarmurile Marii Negre se caracterizeaza printr-o mare diversitate in privinta aspectului morfologic, litologic, biogeografic.

In general coastele estice si sudice ale mării sunt inalte, datorita lanturilor muntoase care inainteaza pana in zona litorala. Zonele costiere nordice si nord-vestice se prezinta de obicei ca sesuri mai mult sau mai putin inalte (fragmente de vai), care in unele locuri se termina cu falez, iar in alte locuri cu cordoane litorale ce despart de mare limanuri. Coastele sud-vestice, mai coborate in sectorul Rumeliei, se inalta treptat pana in zona Burgasului, datorita apropierii muntilor Balcani. (fig. 6).

Tarmurile Marii Negre nu sunt prea crestate, fapt care se remarca si din coeficientul de sinuozitate a carui valoare este de 1,79. Patrunderea uscatului in mare se face, de obicei, pe distante scurte, sub forme de capuri (fig. 6 si fig. 7). Intre acestea, golfurile au deschideri largi, ceea ce le imprima caracterul de bai (Mustata, 2000).

Singura peninsula mai mare, care schimba mult configuratia generala a liniei tarmului este Crimeea. Cele mai pronuntate capuri care patrund spre larg, sunt marcate si cu faruri ca repere de navigatie, la litoralul vestic remarcandu-se Cap Midia, Cap Tuzla, Cap Sabla, Cap Caliacra, Cap Emine si golfurile Burgas si Varna, la tarmul bulgar (fig. 6).

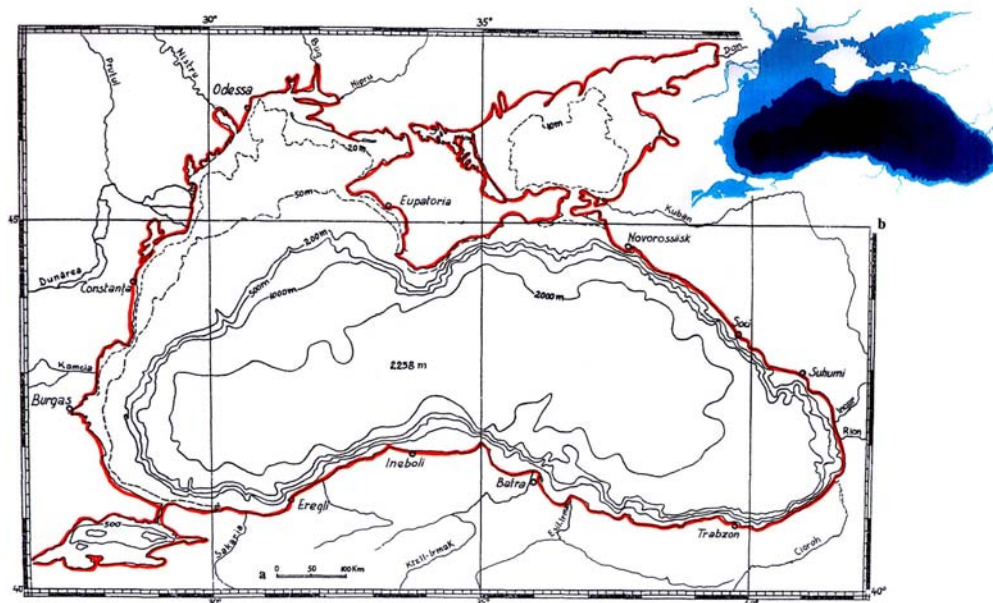


Fig. 7 Tarmurile Marii Negre si distributia izobatelor
(a: dupa Trufas, 1969, b: dupa Zaitsev, Mamaev, 1997)

Tarmul romanesc al Marii Negre se prezinta atat geomorfologic cat si geologic sub doua aspecte diferite. Geomorfologic, deosebirea consta in faptul ca in partea nordica, intre baia Musura si Capul Singol (Pescarie – Constanta), tarmul este jos, cu plaje largi. De aici spre sud, pana la granita cu Bulgaria, tarmul este inalt, cu faleze a caror inaltime variaza intre 2 si 40 m. Atat in partea septentrionala, cat si in partea meridionala, patrunderile marii in uscat sub forma de golfuri bine conturate lipsesc. Din acest motiv si sinuozitatea liniei malurilor este foarte mica (in medie 1,09) (Trufas, 1969). Geologic, diferentierea dintre cele doua sectoare consta in varsta si litologia depozitelor constitutive. Astfel, depozitele care alcatuiesc tarmul actual la nord de Constanta dubleaza vechea linie de tarm, sinuoasa, ramasa mai spre vest datorita acumularilor fluvio-marine (nisip si mal) de data recenta. In faleza din sectorul sudic al litoralului, peste calcarele sarmatiene se dispune un orizont de argila rosie cu concretiuni de ghips (cristalizare in creasta de cocos), apoi un complex loessoid cu una sau mai multe intercalatii de soluri fosile. In locul unde calcarul este sub nivelul marii, valurile ataca depozitele loessoide, astfel ca abraziunea este mai activa. Asa se explica existenta capurilor in dreptul anticlinalelor si, respectiv, bailor in dreptul sinclinalelor (Bratianu, 1999).

Ca si la majoritatea unitatilor acvatice marine, si la Marea Neagra se intalnesc cele trei zone distincte: selful (platforma continentala), taluzul (povarnisul continental) si zona adanca (abisala).

Platforma continentala se desfasoara pana la adancimea de 180 – 200 m. Ea ocupa aproximativ 35% din suprafata cuvetei marine si are o larga dezvoltare in partea nord – vestica (fig. 6 si fig. 7)..

Taluzul continental delimiteaza partea cea mai adanca a marii si se desfasoara intre izobatele de 180 – 200 m (in partea superioara) si 1 000 – 1 500 (in partea inferioara). El reprezinta 10% din suprafata totala a marii.

Campia abisala, sub – 1 500 m, tapetata cu scradis paleodreisenifer si de depozite pelitice, acoperita partial de stratul apelor intermediare si de apele omogene de fund.

La litoralul romanesc, platoul continental are o suprafata de 30 000 km² si se ingusteaza de la nord spre sud, asa cum indica mersul izobatelor care sunt orientate NE-SV. In dreptul gurii Portita, latimea selfului este de aproape 200 km, pe cand pe paralela din dreptul localitatii Vama Veche este de 100 km (fig. 6 si fig. 7). Panta platformei continentale este de 1,40 % din sectorul nordic si de 2,20 % din sectorul sudic.

Suprafata de pe care apele continentale se dreneaza in Marea Neagra, deci bazinul sau hidrografic, insumeaza 2 400 000 km², din care bazinului Dunarii ii revin 805 000 km².

Pozitia mării in cadrul propriului bazin hidrografic este excentrica datorita dezvoltarii inegale a suprafetelor de receptie aferente (Zaitsev, Mamaev, 1997) (Fig. 8).

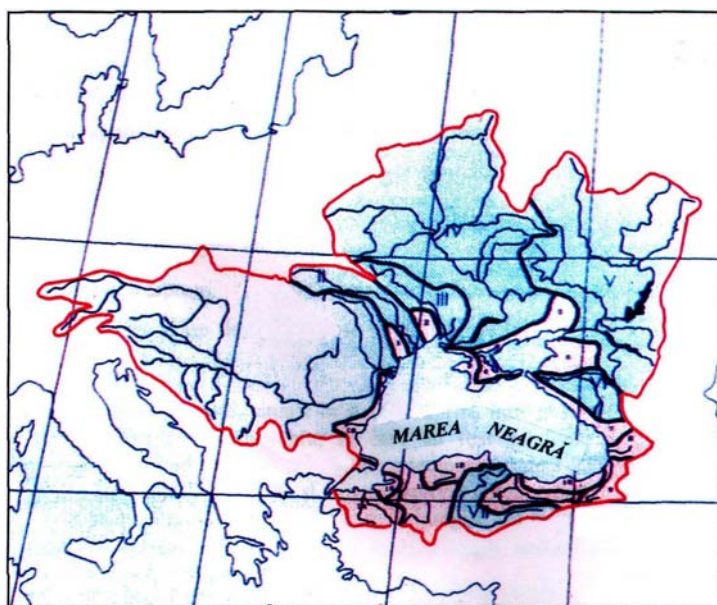


Fig. 8 Bazinul hidrografic al Marii Negre (dupa Zaitsev, Mamaev, 1997)

Numeroasele cursuri de apa care se varsa in Marea Neagra au o dispunere radiara si lungimi variate. Regimul lor hidrologic difera potrivit regiunilor pe care le strabat.

Pe coasta nord-vestica se varsa cele mai multe rauri: in coltul nord-vestic debuseaza Nistrul (1411 km), Niprul (2285 km), Bugul (857 km), ale caror guri au fost transformate in limanuri, mai spre sud - fluviul Dunarea (2860 km) si Kamcia (244 km). In Marea Azov se varsa Donul (golful Taganrog) si Cubanul.

Raportul suprafata bazinului de receptie/suprafata marina releva importanta proceselor fluviale in structura si functionarea acvatoriului. Astfel, pentru Marea Neagra, fiecarui km^2 de mare ii corespund $5,15 \text{ km}^2$ din bazinul hidrografic (Vespremeanu, 2004)

Datorita izolarii mari fata de oceanul mondial, apele continentale influenteaza in mare masura elementele hidrologice ale mării. Astfel, aportul de apa dulce, cu densitate inferioara celei marine patrunde prin Bosfor, cantonat in cea mai mare parte deasupra platformei continentale din coltul nord-vestic al Marii Negre, termica si mai ales dinamica maselor de aer (vanturile) din zona, genereaza o stratificare speciala a apei in intregul bazin pontic, atat in ceea ce priveste dispozitia isohalinelor, cat si cea a hidroisotermelor. Vespremeanu (2004) descrie prezenta a patru mase de ape dispuse stratificat, de la suprafata spre fundul bazinului. Astfel, intre 0 si -40 m se afla stratul apelor de suprafata puternic afectat de schimburile cu atmosfera, in care au fost identificate doua straturi: un strat superficial_situat intre 0 si -25 m cu temperaturi de $3-22$ °C in functie de anotimp, cu salinitati de 17-18 ‰ si oxigen dizolvat aproape de saturatie si un strat inferior_cuprins intre -25 si -40 m in care se inregistreaza

termoclina cu un gradient termic până la 14 °C. Stratul intermediar rece este situat între -40 și -150 m, delimitat de hidroizotermele de 8 °C ce cuprind între ele ape cu temperaturi de 7,10 – 7,20 °C, cu salinități de 17,5-18,2 ‰ și cu o cantitate din ce în ce mai mică de oxigen dizolvat; în acest strat se află haloclina și picnoclina principală. Urmează stratul apelor intermediare cantonat între -150 și -1 800 m, în care salinitatea se menține la 22,1 ‰, temperaturile cresc de la 8,50 °C, la 8,80-8,82 °C, oxigenul lipsește, H₂S fiind gazul dominant dizolvat în apă. Ultimul strat, cel al apelor omogene de fund, situate sub -1 800 m, au temperatura și salinitate constantă (8,820 °C și respectiv 22,125 ‰). Prin urmare, Marea Neagră este un bazin meromictic, în care procesele de amestec pe verticală sunt limitate doar la stratul activ) (Müller, 1995, Mustata, 2001).

Vanturile cu direcție dominantă Nord generează curentul ciclonal de suprafață (fig. 6). Date mai noi (Eremeev, 1995) scot în evidență rolul diferențelor de gradient salin din jumătatea nord-vestică a bazinului în generarea curentului ciclonal. Se descriu și curenți de convergență de slabă intensitate în sudul Crimeii (datorită structurii geografice / geologice) și în dreptul gurilor Dunării, determinați aici de variații ale salinității.

3.2 Date preliminare privind unii parametri ecologici caracteristici comunității neritice de la litoralul românesc al mării negre

Marea Neagră prezintă caracteristici biologice proprii, care au făcut ca Knipovich (1932) (în Antipa, 1941) să afirme că „Marea Neagră este un *unicum hydrobiologicum*”, particularități ce sunt datorate genezei, deci trecutului paleogeografic al Bazinului Pontic, poziției sale geografice și caracteristicilor hidrologice ale fluviilor tributare (ONCIU, 2002).

Din toate apele curgătoare care debusează în Marea Neagră, cel mai important este fluviul Dunarea, al cărui bazin hidrografic reprezintă aproximativ 35% din întreaga suprafață aferentă mării. De asemenea, Dunării îi revin aproape 50% din volumul anual al tuturor tributărilor mării (Bondar, 1967). Apele fluviului au adus cantități însemnate de suspensii pe seama cărora a fost posibilă edificarea Deltei Dunării, dar și a zonele de plajă ale sectorului nordic. Sarurile biogene și cantitățile mari de sulfati și carbonati ai calciului și magneziului determină productivitatea biologică ridicată, dar și particularități osmotice (factorul rhopic) limitative pentru hidrobionți.

În ultimele trei decade ale veacului trecut, schimbările generale petrecute în economia Europei au produs modificări ale parametrilor hidrochimici ai Dunării, cu consecințe majore

si pentru Marea Neagra. Astfel, apele fluviului vin incarcate cu material organic particulat, cu nutrienti in cantitate mare, dar si petrol, detergenti, pesticide, fenoli (fig. 9).

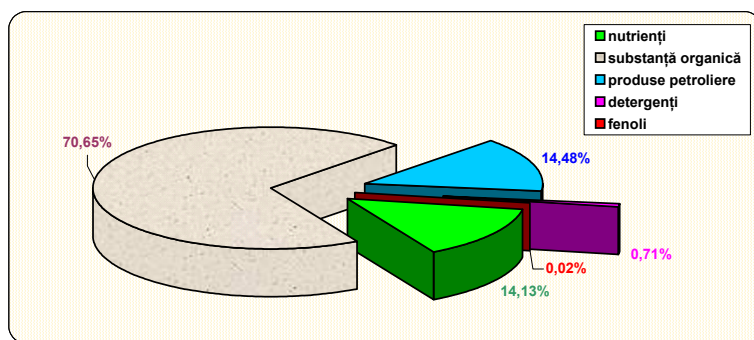


Fig. 9 Substanțe aduse de Dunare in apele costiere romanesti (dupa Gomoiu, 1995)

Dunarea aduce in Marea Neagra 40-50 000 tone petrol \cdot an⁻¹, ceea ce reprezinta 48% din totalul cantitatii de petrol adus in mare de tributari (Zaitsev, Mamaev, 1997), la care se adauga petrolul scurs de la platforme de forare, ape de balast, activitati portuare, in zone aflate sub incidenta unor astfel de activitati existand permanent pete de petrol, a caror suprafata acopera 1-2,5 % din suprafata marii (Gomoiu,1995). Konovalov (1995) arata ca o tona de petrol ajunsa in mare, poate sa acopere o suprafata de 12 km². Pelicula de petrol impiedica schimburile mare-atmosfera, impieteaza asupra concentratiei de oxigen a apelor de suprafata, afecteaza metabolismul tuturor hidrobiontilor. Petrolul produce mutatii la nivelul embrionilor si larvelor organismelor pelagice (deci si a pestilor). Autorul arata ca din cantitatea totala transportata de petroliere, 1% se pierde, ajungand in mare.

Marea Neagra si cea Baltica sunt foarte afectate de poluare datorita volumului mic si al suprafetei reduse a chiuvetei la care se raporteaza volumul mare de substante ce influenteaza negativ functionarea ecosistemelor. Evaluand gradul de impact al diferitelor tipuri de poluare in marile luate in discutie, Gomoiu (2003) arata ca daca in Marea Neagra cresterea concentratiei de substanta organica peste capacitatea ecosistemelor de a o mineraliza constituie cauza majora de dezechilibru, poluarea cu petrol se situeaza dupa impactul produs de pesticide si metale grele, iar in Marea Baltica, poluarea cu produse petroliere este mai puternica.

De-a lungul litoralului romanesc cantitatea de petrol determinata in apa descreste de la nord spre sud, in zona Constanta-Mangalia fiind in medie de 4,5-6 ori mai redusa decat in zona de varsare a Dunarii, respectiv de 2-3 ori mai mica fata de zona aflata sub incidenta activitatii de la platformele petroliere (Fig. 10), datele lui Piescu et al., (2004) evidentiind si o imbucuratoare tendinta de scadere a cantitatii de petrol adusa de Dunare.

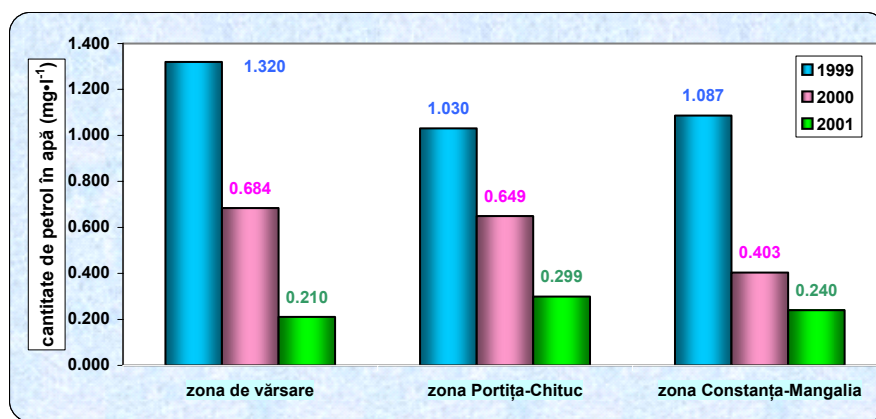


Fig. 10 Distribuția cantității de petrol ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) în zona neritică a litoralului românesc al Mării Negre în perioada 1999-2001 (după Piescu et al., 2004).

În ultimul sfert de veac, ecosistemele Mării Negre au suferit consecințele unor înfloriri cronice ale fitoplanctonului, fără precedent în ceea ce privește amploarea suportului trofic pentru acestea fiind reprezentat de cantitatea mare de nutrienți levigată și adusă de Dunăre apă mării. De fapt, bogăția producției primare, atât ca sursă de hrană pentru consumatorii primari, dar și ca sursă de substanță organică din apă mării se înscrie între caracteristicile ecologice ale Bazinului Pontic (tabelul 1).

PARAMETRI	Marea Neagra	Oceanul Mondial
Concentrația medie de carbon organic ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,0	1,5
Productia anuală a fitoplanctonului ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,10	0,02
Cantitatea de substanță organică particulată autohtonă (provenită din fitoplancton) ($\text{tone}\cdot\text{an}^{-1}$)	$7,5 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^9$
Cantitatea de substanță organică particulată alohtonă (adusă de tributari) ($\text{tone}\cdot\text{an}^{-1}$)	$3,5 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^8$
Biomasa medie ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,02	0,004

Tabelul 1 Date comparative privind producția anuală a fitoplanctonului și concentrația de substanță organică particulată din apă de suprafața Mării Negre și a Oceanului Mondial în anii 1950-1964 (după Shimkus, Trimonis, 1974)

După 1970, când concentrația nutrienților în Dunăre a sporit foarte mult (în medie $1,76 \cdot 10^6 \text{ tone}\cdot\text{an}^{-1}$) (Gomoiu, 1995), biomasa algelor unicelulare a crescut de aproape 200 ori față de anii 1950-1964, respectiv de 7-9 ori față de 1960-1965, numai în apele de larg, în zona neritică dezechilibrele fiind mult mai profunde (tabelul 2).

Parametrul	PERIOADA (ani)	Portita-Mangalia (zona de larg)	Constanta (zona neritica)
biomasa medie a fitoplanctonului ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1959-1965**	495,14	2004,13
	1983-1990**	4105,24	7143,23
	1991-1997**	4495,55	6809,91
	1990-2000*	3797,02	5960,66

Tabelul 2 Biomasa medie a fitoplanctonului in dreptul litoralului romanesc al Marii Negre (dupa Bodeanu, 2002 si Bodeanu et all., 1998**)*

Bodeanu (2002), Moncheva (2003) arata ca dupa 1990, amploarea infloririlor scade, si, in primii ani ai secolului ce incepe, numarul perioadelor de maxim algal, cu densitati mai mari de 50 milioane $\text{cel}\cdot\text{l}^{-1}$ scade la patru in cursul unui an, fata de 29 in decada precedenta.

In perioada anilor 1990, transparenta s-a redus in Marea Neagra de 1,5-2 ori in apele de larg si de 5-10 ori in cele neritice (Konovalov, 1995) si ca urmare a dezvoltarii algelor unicelulare.

Suspensiile din Marea Neagra se compara cu cele din Marea Rosie. In proportie de 25-85% sunt anorganice, cele organice in medie reprezentand 30%, dar pot varia, in functie de conditii intre 15 % si 75 % (Shimkus, Trimonis, 1974), dupa origine, provenind fie din aport terigen realizat de precipitatii, provenind din eroziunea tarmurilor, din productivitatea organica si cele mai multe, aduse de tributari.

Aportul de material terigen realizat de precipitatii in Marea Neagra este de 3 ori mai mare decat in Mediterana si de 10 ori mai mare decat in Atlantic, tinand cont de abundenta precipitatiilor in intreg bazinul hidrografic al Marii Negre, dar si strict, in zona pontica (Gomoiu, 2003, Konovalov, 1995).

Cantitatea de suspensii adusa de apele ce se varsa in Marea Neagra difera mult in functie de aria de receptie a tributariilor, Dunarii revenindu-i rolul cel mai important (fig. 11)

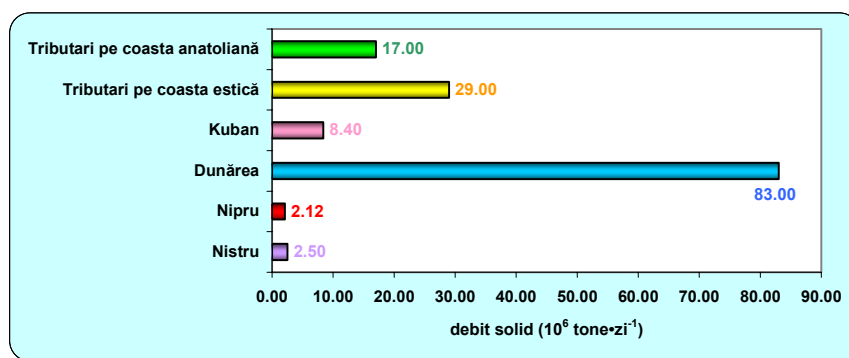


Fig . 11 Cantitatea de suspensii transportata de tributarii Marii Negre (dupa Shimkus,

Trimonis, 1974)

Construcțiile hidrotehnice de la Portile de Fier I (1970) și Portile de Fier II (1983) au influențat mult cantitatea și calitatea debitului solid al Dunării: volumul scade drastic ($25-35 \cdot 10^6$ tone \cdot an $^{-1}$), nisipul reprezentând doar $4-6 \cdot 10^6$ tone nisip \cdot an $^{-1}$ (Bondar et al., 1991, Brewer, Spencer, 1974, Panin et al., 1999).

Studii teoretice arată că în apa mării, culoarea variază invers proporțional cu transparența, iar între aceasta (T exprimată în cm) și turbiditate (ζ , exprimată în $g \cdot m^{-3}$) există o corelație foarte puternică (de tip hiperbolic exprimată prin ecuația $T = 1 / (a + b + \zeta^c)$), influențată de diametrul mediu al particulelor (Bondar et al., 1991, Brewer, Spencer, 1974, Trufas, 1969) (fig. 12). Această corelație este influențată de diametrul mediu al particulelor în suspensie, de cantitatea de fitoplancton și într-o măsură mai mică de cea de zooplancton, de nebulozitate.

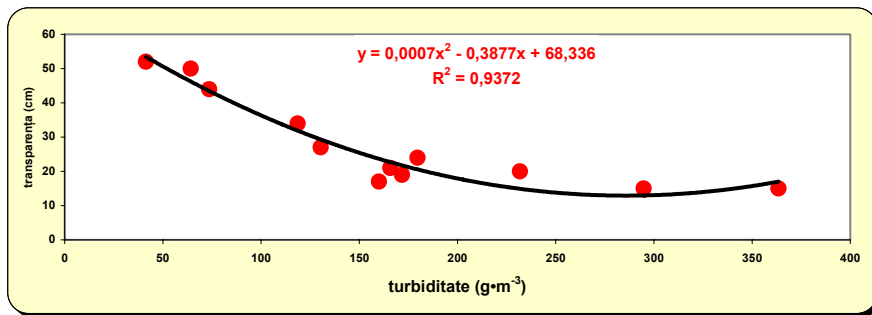


Fig. 12 Corelația între transparența (cm) și cantitatea de suspensii (după Trufas, 1969)

În apele neritice românești, cantitatea de suspensii variază sezonier, valorile maxime datorându-se viiturilor vernale ale Dunării (iunie), cele minime - toamna (fig. 13.)

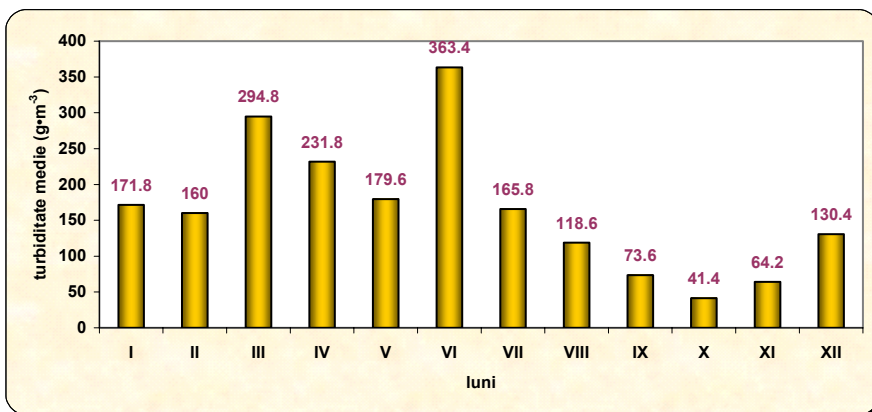


Fig. 13 Dinamica sezonieră a cantității de suspensii la litoralul românesc al Mării Negre (valori medii pentru 1950-1965)(după Trufas, 1969)

Antrenarea suspensiilor in apa marii se datoreaza in mare masura si valurilor. Odata cu cresterea inaltimii acestora, cresc mult vitezele de fund, care determina mobilizarea particulelor fine, cu diametrul de 0,002-0,100 mm (Trufas, 1969)

In octombrie 2005, de-a lungul litoralului romanesc al Marii Negre, de la gura de varsare a canalului Sulina, pana la Mangalia au fost facute observatii ce au avut drept scop cunoasterea unor parametri ecologici caracteristici comunitatii neritice de la litoralul romanesc al Marii Negre in vederea stabilirii retelei de statii de lucru cu Lidar. S-a determinat prin metode gravimetrice concentratia de suspensii (exprimata in $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), in serii decate cinci esantioane, a fost masurata temperatura ($^{\circ}\text{C}$), s-a stabilit salinitatea (psu) si au fost colectate probe cantitative de zooplancton.

Turbiditatea este maxima in apele Dunarii, scade treptat pana la Cap Midia, este mai ridicata la Agigea ($4,10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 0,49$) ca urmare a lucrarilor de intretinere a portului, apoi este crescuta in zona sudica (Mangalia, 2 Mai - $4-6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) ca urmare a ploilor devastatoare de la sfarsitul verii anului 2005, care au spalat falezele de loess, in apa marii, particule fine fiind suspendate si resuspendate de dinamismul apelor. Concentratia medie de suspensii ($4,20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) este de aproape zece ori mai redusa decat valorile citate in literatura, ca urmare a reducerii debitului solid al Dunarii dupa indiguirile si lucrarile hidrotehnice de amploare realizate in ultimele decade ale secolului XX. (tabelul 3, fig. 14).

STATIA	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Salinitate (psu)	SUSPENSII	
			$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	deviatiia standard
Dunare(Sulina)	16,0	0,25	42,77	2,76
Dunare (Sf.Gheorghe)	15,0	0,37	14,13	0,82
Marea Neagra (Sf. Gheorghe, 15 m)	15,5	4,07	6,58	0,56
Marea Neagra (Cap Midia, 27 m)	15,0	7,75	2,87	0,63
Marea Neagra (Agigea, 10 m)	17,5	10,37	4,10	0,49
Marea Neagra (Costinesti, 10 m)	18,0	16,81	1,37	0,61
Marea Neagra (Mangalia, 3 m)	17,5	17,26	4,09	0,60
Marea Neagra (2 Mai, 1 m)	18,0	16,76	6,17	0,82

Tabelul 3 Parametri apei din Dunare si din mare, de-a lungul litoralului romanesc in octombrie 2005

Valorile termice se incadreaza in cele caracteristice sezonului, mai ridicate in zonele ce ies de sub influenta directa a fluviului. Salinitatea creste pe masura ce se realizeaza amestecul de ape de-a lungul litoralului, valorile mai scazute de la Agigea datorandu-se aportului de apa dulce prin Canalul Dunare-Marea Neagra.

Zooplanctonul a fost colectat pe coloana de 10 m, cu un fileu cu conul filtrant din sita de nylon cu diametrul de $90\mu\text{m}$, cu deschiderea de 380 cm^2 . Prin triaj la stereomicroscop Nikon STZ-2T a fost determinata densitatea, apoi prin calcul (fiind cunoscute biomasele medii ale speciilor identificate) si biomasa totala ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

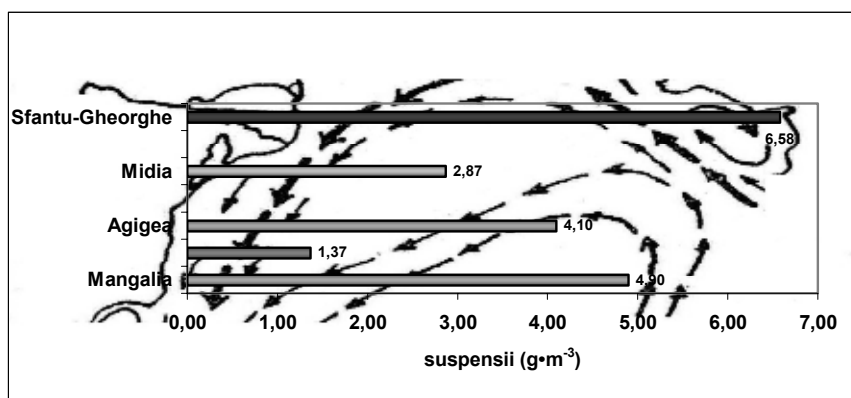


Fig. 14 Turbiditatea apelor Marii Negre in zona neritica a litoralului romanesc (oct. 2005)

Cantitatea cea mai mare de organisme zooplanctonice a fost identificata in acvatoriul predeltaic, o pondere insemnata avand-o organismele limnice aduse de fluviu, dominante fiind rotiferele (talie mica, intre 100 si $300\mu\text{m}$). In sectorul sudic, cantitatea de zooplancton este mai mica in comparatie cu cea din apa marii in dreptul gurii de varsare a bratului Sfantu Gheorghe, (fig.15) dar incadrandu-se in valori normale pentru acest anotimp (Onciu, Muresan, 2005).

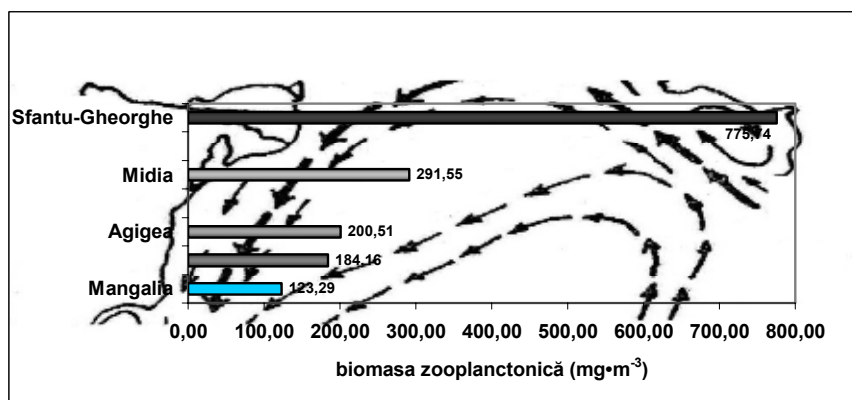


Fig. 15 Distributia zooplanctonului in zona neritica a litoralului romanesc (oct. 2005)

Organismele animale din masa apei aduc o contributie relativ insemnata la realizarea concentratiei de suspensii (fig.11.)

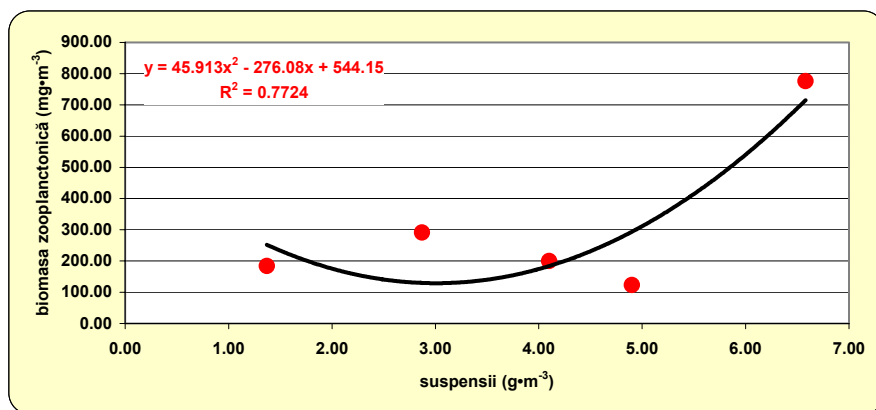


Fig. 16 Corelatia dintre biomasa zooplanctonului si cantitatea de suspensii in apele neritice ale litoralului romanesc al Marii negre (octombrie 2005)

Coroborand valorile parametrilor ecologicxi studiatii in octombrie 2005 cu date din literatura, se pot desprinde observatii cu caracter generalizator. Astfel, de-a lungul litoralului romanesc se disting doua zone si in ceea ce priveste caracteristicile apelor de suprafata:

- ◆ cea de nord, pana la cap Singol, unde se face simtita mai puternic prezenta curentului ciclonal (cu o latime de 5 m in caz de mare calma); suspensiile sunt de origine alohtona, aduse de Dunare; cele cu diametru mai mare de 0,05 mm sunt depuse de-a lungul tarmului si contribuie la edificarea plajelor, cele pelitice, mult mai fine, plutind un timp mai indelungat in coloana de apa, urmand a se sedimenta cu o rata de $100\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (Brewer, Spencer, 1974); Dunarea isi pune amprenta si asupra poluarii cu petrol, cantitatea de plancton este mai mare;
- ◆ cea de sud, cu turbiditate redusa, unde suspensiile sunt de origine autohtona, provenind in proportia cea mai mare din triturarea scradisului si in masura mai mica in urma eroziunii costiere, suspensiile cu diametru mediu de 0,20-0,30 mm dominand, si astfel, cele pelitice raman scurt timp suspendate in coloana de apa; intensitatea poluarii cu petrol descreste la sud de Agigea, valorile biomasei fito si zooplanctonului sunt mai mici decat la nord de Cap Singol.

Turbiditatea este in general conditionata si de organismele vii din coloana de apa (fito si zooplanctonul). De-a lungul litoralului romanesc al Marii Negre, omogenizarea gradientilor diferitilor parametri este realizata de curentul ciclonal (Antipa, 1941, Bratianu, 1999, Müller, 1955).

Ca urmare, concluzia ce se contureaza este ca pentru testarea sistemului de lucru cu Lidar este necesar sa se stabileasca pe profile Est Cap Midia, Est Agigea si Est Mangalia, cate trei statii, prima la 500 m de tarm, urmatoarele la cate 0,5 Mm distanta intre ele. Este astfel acoperita o zona insemnata a litoralului romanesc ce ofera posibilitatea compararii unor sectoare cu grad diferit de turbiditate si de afectare antropogena.

4 EXPERIMENTE DE LABORATOR ASUPRA FLUORESCENTEI INDUSE LASER IN PROBE DE APA NECONTAMINATA

4.1 Prelevarea probelor de apa

Activitatea de teren a fost definitivata in cursul a doua expeditii.

4.1.1 Expeditia I

Prima expeditie a constat in deplasarea a trei cercetatori de la GeoEcoMar in Judetul Valcea la data de 28 Octombrie 2005 si colectarea a doua probe de apa de rau necontaminata. Prima proba denumita proba R-1 a fost prelevata din Valea Cheia (300 metri amonte de ultimul pod din satul Cheia) , iar cea de-a doua din Valea Topolog (300 metri aval de prima balastiera, mal drept in derptul stalpului de inalta tensiune din prima retea de inalta tensiune de pe vale).

Pentru evitarea contaminarii, in special cu substante organice, s-au folosit recipiente de sticla (1 litru - decontaminate in prealabil, conform protocolului institutului) pentru pastrarea probelor, iar probele au fost mentinute la 4 grade Celsius in genti frigorifice si frigider pana la laboratorul INOE pentru experimentele de laborator asupra fuorescentei induse laser in probe de apa necontaminata. Toate recipientele au fost spalate in prealabil, clatite cu apa diatilata si apoi cu apa punctului de probare. Proba R-1 reprezinta un **profil etalon** de ape nepoluate folosit de “Administratia Nationala Apele Romane” din Ramnicul Valcea. Pentru proba R-2 s-au masurat *in-situ* parametrii fizico-chimici: temperatura, pH-ul, TDS si oxigenul dizolvat, iar rezultatele sunt prezentate in Tablelul 4. Pentru determinarea acestor parametri au fost folosite un set multiline portabil – P4 (WTW-Weilheim) si un pH metru portabil.

Proba	Salinitate (o/oo)	Temperatura (°C)	pH	Substante solide dizolvate (mg/L)	Oxygen dizolvat (mg/L)
R-2	0.0	12.2	8.34	262	7.64

Tabelul 4 – Parametrii fizico-chimici determinati in-situ in proba R-2 de apa de rau

4.1.2 Expeditia II

Cea de-a doua expeditie a fost planificata pentru toamna 2005 in functie de mijloacele de navigatie disponibile ale GeoEcoMar. Ea s-a realizat in luna Noiembrie in conditii meteorologice nefavorabile care au impus o repositionare a punctelor de probare. Din cauza furtunii de gradul 3-4 de pe Marea Neagra, nu s-a putut realiza iesirea in larg cu salupa GeoEcoMar iar punctul de probare a fost stabilit la iesirea in mare a Canalului Sulina. In conditii de navigatie foarte dificile, au fost prelevate 3 probe (la diferite adancimi dintr-o singura statie de probare) in vederea folosirii lor in experimentele de fluorescenta, in ipoteza ca cel putin un punct de probare intercepteaza pana de apa sarata dezvoltata pe bratul Sulina pe timp de furtuna. A fost folosita o salupa cu 3 locuri, si toate activitatile de teren au fost efectuate de 3 cercetatori de la GeoEcoMar.

In cursul celei de-a doua expeditii, la data de 17 noiembrie 2005, o echipa de trei cercetatori de la GeoEcoMar a efectuat un program de probare la bordul salupei Carina (150 cp) constand din 1 statie de probare, avand coordonatele 45°08'47.8" N si 29°45'58.5" E in zona costiera a Marii Negre, zona de Nord-West la aproximativ 7.8 kilometri de mal. Au fost prelevate probe de la 3 adancimi diferite: 1 m, 4m si 7m in scopul obtinerii de profile de fluorescenta. A fost masurata deasemeni adancimea totala a apei la statia de probare cu un sonar HUMMINBIRD portabil. Adancimea este de 14.0 metri.

Fiecare proba a fost prelevata cu ajutorul unei Butelii Nansen si desemnate cu literele de tipar A (cm adancime), B (cm adancime) si C (cm adancime). Pozitionarea salupei in statia de probare a fost asigurata de un sistem de navigatie GPS, cu o precizie de 3 metri. Pentru fiecare proba s-au masurat *in-situ* parametrii fizico-chimici: temperatura, pH-ul, TDS (totalul solidelor dizolvate), SS (continutul de solide suspendate), Conductivitatea electrica si oxigenul dizolvat, iar rezultatele sunt prezentate in Tabelul 5. Pentru determinarea acestor parametri au fost folosite un set multiline portabil – P4 (WTW-Weilheim), un pH metru portabil si un disc Secchi pentru determinarea transparentei apei.

Transparenta apei a fost dterminata la o valoare de 65cm, masurata conform standardelor romanesti SR EN ISO 7027 (2001) identice cu cele europene EN ISO 7027:1999.

Toate recipientele au fost spalate in prealabil, clatite cu apa diatilata si apoi cu apa punctului de probare. Pentru evaluarea continutului total de solide suspendate, un litru de apa a fost filtrata printr-un filtru de 0.45 µm care a fost cantarit in prealabil. Filtrul a fost uscat

timp de o ora in cuptor la $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, racit petru o jumatate de ora si recantari conform STAS 6953-81.

Proba	Adancime (cm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH	TDS (g/L)	Conductivitate ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Oxigen dizolvat (mg/L)	Oxigen dizolvat (%)	SS (mg/L)
A	100	13.8	8.32	369	737	7.29	70,5	21
B	400	13.8	8.32	478	956	7.11	67,4	26
C	700	14.1	8.33	588	1175	7.15	69,5	22

Tabelul 5 – Parametrii fizico-chimici determinati in-situ in probele de ape costiere din capatul Canalului Sulina (coordonate $45^{\circ}08'47.8''$ N si $29^{\circ}45'58.5''$ E) prelevate la diferite adancimi

4.2 Analiza fizico-chimica a probelor

4.2.1 Analize chimice

4.2.1.1 Analiza probelor de apa de mare on-site

Conform programului de probare, cele 4 probe au fost analizate chimic on-site cu Spectrofotometru de teren HACH 2000DR (metoda cu tricloreTan) pentru determinarea continutului total de hidrocarburi. Rezultatele analizelor de hidrocarburi sunt prezentate in Tabelul 6.

Proba	Adancime (cm)	Continut total de hidrocarburi (ppm sau mg/L)
A	100	SLD*
B	400	SLD*
C	700	SLD*

*sub limita de detectie

Tabelul 6 – Continutul de hidrocarburi determinat in-situ in probele de ape costiere din capatul Canalului Sulina (coordonate $45^{\circ}08'47.8''$ N si $29^{\circ}45'58.5''$ E) prelevate la diferite adancimi

De asemeni, in fiecare proba a fost determinat continutul de nutrienti: nitrati, nitriti, sulfati si fosfati cu HACH 2000DR (metoda clorimetrica). Rezultatele analizelor de

nutrienti sunt prezentate in Tabelul 7.

Proba	Adancime (cm)	NO ₃ (mg/L)	NO ₂ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	PO ₄ (mg/L)
A	100	2,7104	0,0462	57	0,23
B	400	2, 5872	0,0396	75	1,14
C	700	2,9788	0,0429	81	0,77

Tabelul 7 – *Continutul de nutrienti determinat in-situ in probele de ape costiere din capatul Canalului Sulina (coordonate 45°08'47.8" N si 29°45'58.5" E) prelevate la diferite adancimi*

Pentru evitarea contaminarii, in special cu substante organice, s-au folosit recipiente de sticla (1 litru - decontaminate in prealabil) pentru pastrarea probelor, iar probele au fost mentinute la 4 grade Celsius in genti frigorifice pana la laboratorul INOE pentru experimentele de laborator asupra fuorescentei induse laser in probe de apa necontaminata. Toate recipientele au fost spalate in prealabil, clatite cu apa diatilitata si apoi cu apa punctului de probare.

A fost determinat deasemeni continutul de clorofila la fiecare adancime de probare. De la fiecare adancime din statia de probare 500 ml apa au fost filtrate *in-situ* utilizand filtre din fibra de sticla cu o porozitate de 0,45 µm. Filtrele au fost de asemeni mentinute la 4°C pana la analiza de laborator.

4.2.1.2 Analize in laborator

Continutul de clorofile A, B si C a fost determinat in laboratorul GeoEcoMar din Constanta. Clorofilele au fost determinate prin spectrofotometrie in absorbtie cu spectrofotometru cu absorptie atomica cu dublu fascicul computerizat - SOLAAR 939 E (Pye Unicam), utilizand o adaptare dupa metoda descrisa de Parsons et al. (1984). Filtrele au fost mojarate cu acetona 90%, intr-un mojar de sticla si transferate intr-un tub de centrifuga de 50 ml. Au fost lasate la macerat peste noapte cu circa 20 ml acetona 90%. A doua zi au fost aduse la 30 ml cu acetona 90%, si centrifugate timp de 10 minute la 4500 rpm. Lichidul supernatant a fost decantat intr-o celula de spectrofotometrie cu drum optic cat mai lung si s-a citit absorbtia la 750, 664, 647 si 630 nm. Cuantificarea s-a efectuat cu ajutorul ecuatiilor tricromatice ale lui Jeffrey si. Humphrey.

- (Ca) Chlorophyll A = $11.85 \cdot E_{664} - 1.54 \cdot E_{647} - 0.08 \cdot E_{630}$
 (Cb) Chlorophyll B = $-5.43 \cdot E_{664} + 21.03 \cdot E_{647} - 2.66 \cdot E_{630}$
 (Cc) Chlorophyll C (c_1+c_2) = $-1.67 \cdot E_{664} - 7.60 \cdot E_{647} + 24.52 \cdot E_{630}$,

unde:

e - absorbanta la lungimile de unda respective corectata pentru turbiditate prin scaderea absorbantei la 750 nm;

Ca, Cb, Cc - concentratiile de clorofila in $\mu\text{g/ml}$.

Calculul final se face cu formula:

$$\mu\text{g chlorophyll/dm}^3 = (C \cdot v) / LV,$$

unde:

v - Volumul de lucru

C - concentratiile calculate cu formulele anterioare

L - drumul optic al celulei de masurare

V - volumul de apa filtrata in dm^3 .

Rezultatele analizelor de clorofila sunt prezentate in Tabelul 8.

Proba	Adancime (cm)	Clorofila A ($\mu\text{g/L}$)	Clorofila B ($\mu\text{g/L}$)	Clorofila C ($\mu\text{g/L}$)
A	100	4.218	1.237	SLD*
B	400	3.939	1.365	SLD*
C	700	4.178	1.608	0.829

*sub limita de detectie

Tabelul 8 – *Continutul de clorofila determinat in probele de ape costiere din capatul Canalului Sulina (coordonate 45°08'47.8" N si 29°45'58.5" E) prelevate la diferite adancimi*

4.2.2 Analize de fluorescenta

4.2.2.1 Introducerea fluorescenta

Fluorescenta reprezinta reemisia luminii la o lungime de unda mai mare decat cea de excitare de catre atomii moleculelor excitate. In figura 17 sunt evidentiate tranzitiile corespunzatoare absorbtiei fotonilor si emisiei fluorescente a acestora, caracterizand fluorescenta la modul general si fluorescenta indusa laser in mod special.

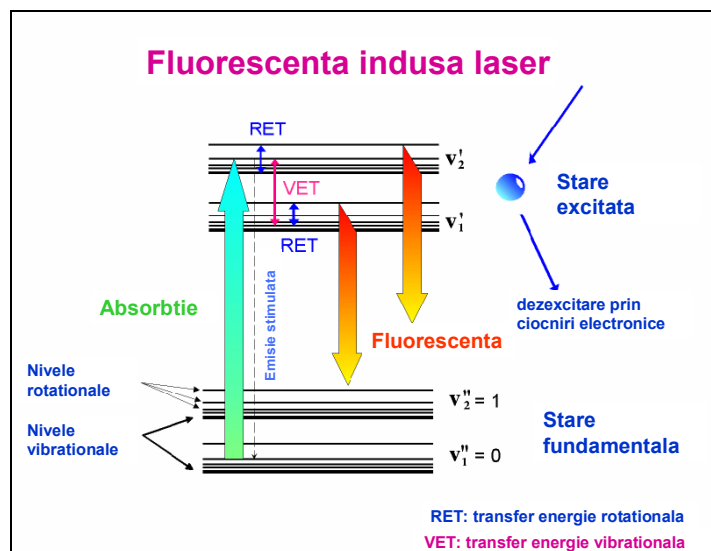


Fig. 17 Schema nivelelor energetice si a tranzitiilor induse laser

Excitarea optica a atomilor sau moleculelor unei substante poate fi facute cu radiatie din domeniul ultraviolet, vizibil sau raze X. Procesul de absorbtie a radiatiei excitatoare de catre molecule este urmat de cel de tranzitie catre o stare electronica mai inalta si cel de emisia a fotonilor ca urmare a revenirii la starea energetica initiala. Lungimea de unda de excitare si compozitia materialului iradiat influenteaza forma spectrului de fluorescanta si pozitia maximului de fluorescanta. Ca sursa de excitare sunt recomandati laserii, datorita coerentei, monocromaticitatii si energiei mult mai mari decat a surselor clasice, in acest caz metoda numindu-se spectroscopie de fluorescanta indusa laser (LIF – laser induced fluorescence). Intrucat in cadrul procesului de fluorescanta are loc o absorbtie, este necesar ca radiatia incidenta sa corespunda nivelului energetic al moleculei observate, cu alte cuvinte este necesara o alegere adecvata a radiatiei excitatoare.

Initierea si procesul fluorescent propriu-zis dureaza foarte putin, astfel ca absorbtia radiatiei luminoase de catre molecule are loc in 10^{-15} s, iar mentinerea pe nivelul energetic excitat este de aproximativ 10^{-8} s. Durata de timp in care molecula ramane in stare excitata poarta denumirea de timp de viata de fluorescanta si este de ordinul ns. Acest timp de viata precum si lungimea de unda la care apare semnalul de fluorescanta sunt caracteristice fiecarei substante, reprezentand „amprenta spectrala a acesteia”. Substantele, care prezinta o fluorescanta semnificativa, numite flurofori, au, in general, electroni delocalizati in dublele legaturi conjugate.

Emisia fluorescenta la excitarea cu radiatie luminoasa din domeniul ultraviolet – vizibil este intalnita la majoritatea compusilor organici (hidrocarburi alifatic, aromatic, anumi aminoacizi – triptofan, lisina, tirozina), la minerale fiind generata de impuritatile aflate in cristale, la pigmenti cum ar fi clorofila sau carotenoizii. In cazul apei la interactia cu

radiatia luminoasa insemnate sunt urmatoarele procese: absorbtia, fluorescenta si imprastierea. Apa pura absoarbe puternic lumina din regiunea rosie a spectrului vizibil, de aceea capata culoarea albastra. In cazul unei ape impure, care prezinta diverse microparticule de substante in suspensie cel mai important fenomen este imprastierea luminii, in timp ce in prezenta unor impuritati de tipul fitoplancton sau materie organica dizolvata, predominanta este fluorescenta.

4.2.2.2 Caracteristicile apelor si constituentilor

Investigarea poluarii apelor marine presupune evaluarea starii principalelor componente marine – fitoplanctonul si substanta galbena sau materia organica dizolvata (DOM) – si identificarea precoce a prezentei elementelor poluante, precum produsele petroliere. Semnatura spectrala de fluorescenta caracteristica fiecarui compus poluant, conduce la izolarea, identificarea si caracterizarea acestuia.

Caracterizarea fluorescentei probelor de apa se face, in general, utilizand lungimi de unda de excitare din domeniul ultraviolet (in intervalul 300-350 nm) si vizibil. Plantele terestre si marine prezinta banda de fluorescenta in regiunea albastru-verde a spectrului, la excitare cu radiatie UV, iar clorofila *in vivo* are maximul de fluorescenta intre 670 si 690 nm. Poluantii care afecteaza starea de sanatate a apei sunt de tip hidrocarburi (uleiuri, benzen, eteri din petrol, acetona, cloroform, esteri, benzina), hidrocarburi halogenate (pesticide) si materie organica dizolvata (DOM). Pentru analiza poluantilor din apa, conform cu publicatiile de specialitate, lungimile de unda cele mai utilizate la excitare sunt 266; 308; 355; 380; 440; 460 si 532 nm. Analiza acizilor organici, a derivatilor petrolieri si a DOM –ului poate fi facuta cu lungimi de unda de excitare de 266 nm, 308 nm, 337 nm sau 355 nm. Pentru analiza fitoplanctonului se folosesc radiatiile de 420 nm, 440 nm, 532 nm. La excitarea unei probe de apa cu radiatie laser la lungimea de unda de 355 nm este de asteptat ca spectrul de fluorescenta sa prezinte un maxim in domeniul 420 – 500 nm si sa existe si linia Raman de imprastiere a apei. In cazul excitarii cu 532 nm ne asteptam la un raspuns specific clorofilei in jurul lungimii de unda de 685 nm.

4.2.2.3 Montaj experimental

Pentru investigarea prin fluorescenta indusa laser s-a realizat in laborator un montaj experimental, care sa satisfaca cerintele acestui tip de aplicatie. Un sistem de analiza prin

fluorescenta laser se compune dintr-o sursa excitatoare, optica de colimare si aliniere, lacasul probei si sistemul de detectori.

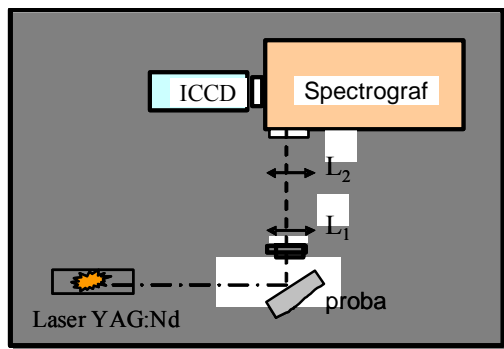


Fig. 18 Montajul experimental pentru LIF

Ca **sursa de excitare** a fost utilizat laserul in Q-SWITCHED Nd:YAG NL301HT care genereaza pulsuri de mare energie si de durata scurta (ns) cu parametri de fascicul foarte buni. Este dotat cu o unitate de control si comanda de la distanta, care asigura o oarecare independenta si un plus de securitate in utilizare. De asemenea, este dotat cu module atasabile pentru generarea armonicilor a-II-a si a-III-a care permit functionarea sistemului pentru lungimile de unda: 532 nm, 355 nm. Acest sistem are posibilitatea micșorării frecvenței de repetiție a pulsului până la un singur puls și posibilitatea de a regla sincronizarea pulsului cu echipamentele de înregistrare independente, cum este în cazul acesta un spectrograf cu iCCD.



Fig. 19 Laserul cu mediu solid YAG:Nd si blocul de armonici

Caracteristicile principalele ale laserului:

- Energie/puls: ≥ 400 mJ @ 1064 nm; ≥ 165 mJ @ 532 nm; ≥ 120 mJ @ 355 nm.
- Durata pulsului: 3 – 6 ns (FWHM) @ 1064 nm;
- Stabilitatea energetica a pulsului: $\leq \pm 1.0$ % @ 1064 nm (StDev); ≤ 2.0 % @ 532 nm (StDev); ≤ 3.5 % @ 355 nm (StDev).
- Stabilitatea energetica pe termen lung: ± 1.6 % @ 1064 nm (StDev).

Profilul fasciculului: "Hat top" in camp apropiat; "Gaussian" in camp indepartat.
 Divergenta fasciculului: < 0.5 mrad (unghi intreg @ $1/e^2$).
 Stabilitatea de tintire a fasciculului: ± 100 μ rad @ 1064 nm.
 Frecventa maxima de repetitie a pulsului: 10 Hz.
 Diametrul fasciculului: 6.3 mm.
 Inaltimea fasciculului la iesire: 45 mm.

Componente optice destinate pozitionarii probei care cuprinde un sistem mecanic ca suport pentru probe cu posibilitati de deplasare pe trei directii, cu fante si sistem de colimare a fasciculului. Colectarea radiatiei de fluorescenta si proiectarea ei pe fanta de intrare a spectrografului poate fi realizata fie prin intermediul unor sisteme de lentile si oglinzi, fie cu fibre optice. Pentru varianta in care radiatia de fluorescenta este colectata prin fibre optice sistemul in care se introduce proba este prevazut cu iesiri la 90^0 cu colimatori si conectori SMA pentru cuplarea fibrelor optice.

Sistemul de detectie este un sistem performant compus dintr-un element dispersiv si un ICCD 1024 x 256 cu intensificator de imagine (iStar 740 ANDOR). Detectorul de tip CCD reprezinta o matrice de elemente sensibile la lumina (fotosenzori - pixeli) conectate in serie, in acest caz matricea este constituita din 256 randuri si 1024 coloane.



Fig. 20 Sistemul de detectie al semnalului de fluorescenta

Sistemul are prevazut ca element dispersiv un Spectrograf. Caracteristicile spectrografului sunt: distanta focala 303 mm, apertura f/4, dispersia 2.6 nm/mm, lungimea de unda minima de detectie 190 nm, rezolutia 0.1 nm, reproductibilitatea lungimii de unda ± 0.05 nm. Spectrograful este echipat cu trei retele de 1200, 300 si 150 gr/mm unghi de blaze la 3000 Å si 5000 Å, caracteristicile acestora regasindu-se in urmatorul tabel:

Retea (tr/mm)	Largime banda (nm)	Domeniu spectral (nm)	Eficienta cuantica (%)
150	571	350-1050	73
300	283	350-900	81
1200	65	350-900	82

Spectrograful permite achizitionarea la o singura inregistrare a spectrelor de banda larga caracteristice apei. In cazul utilizarii retelelor cu numar mare de trasaturi spectrul poate

fi compus din inregistrarea mai multor spectre centrate pe lungimi de unda succesive.

4.2.2.4 Determinari de fluorescenta indusa laser

Experimentele de laborator s-au focalizat pe crearea unei baze de date cu spectre de fluorescenta caracteristice pentru diferite tipuri de apa naturala (apa distilata, apa potabila, mare libera) considerate necontaminate. Prin analiza datelor de fluorescenta s-a dorit evidentierea semnaturii spectrale a tipului de apa in corelatie cu zona de prelevare si caracteristicile diversilor constituinti, observandu-se modificarea spectrelor de fluorescenta in prezenta acestora.

La realizarea determinarilor experimentale s-a utilizat ca radiatie laser de excitare lungimile de unda de 355 nm si 532 nm, cu energie laser ajustata la 10% din maxim. Sistemul de detectie a fost sincronizat cu pulsul laser, iar pentru sistemul dispersiv s-a folosit a doua retea de difractie. S-au utilizat urmatoarele setari ale spectrografului: mod de sincronizare extern – laser, 100 acumulari, timp expunere 0.085 sec, mod de citire Full Vertical Binning, castig 200, deschiderea fantei 200 μm si diferiti timpi de inregistrare si intarziere a semnalelor (gate with si gate delay).

Inaintea achizitiilor de date sistemul spectrograf - iCCD a fost calibrat cu ajutorul unei lampi de mercur, iar pentru laser s-au facut testari pentru a optimiza energia si alura pulsului.

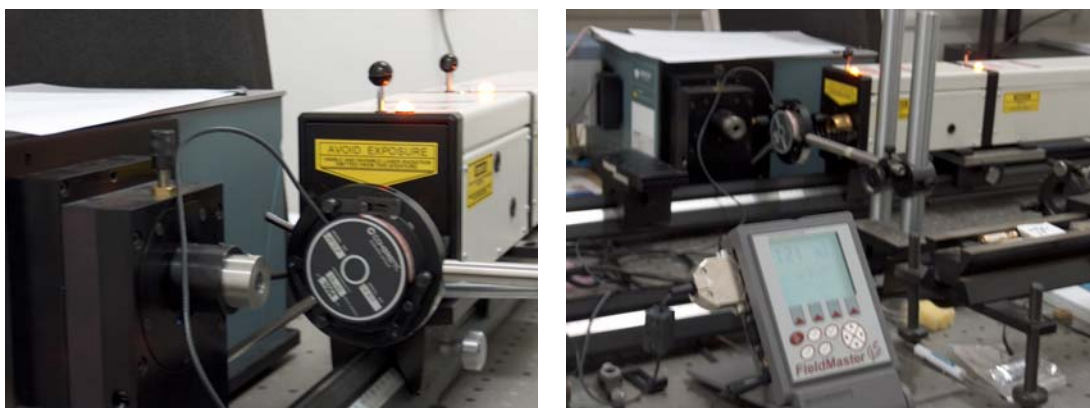
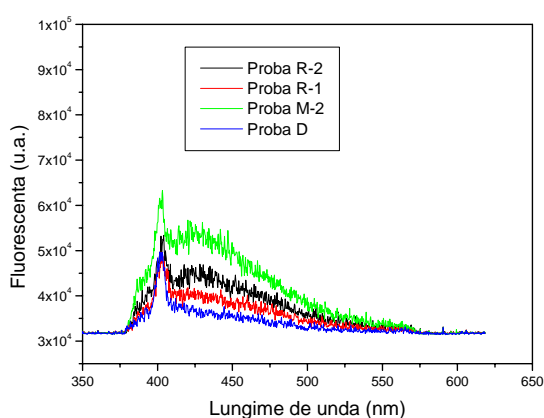


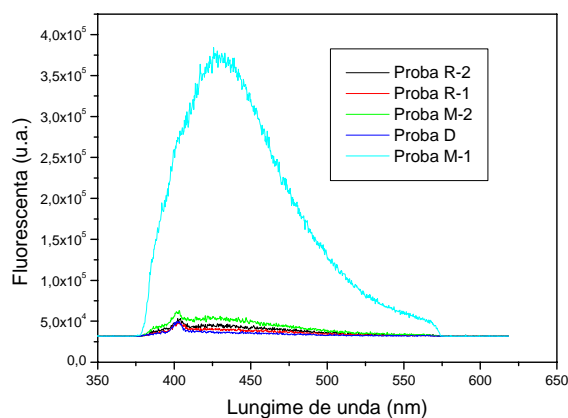
Fig. 21 Optimizarea fasciculului laser

In laboratorul INOE au fost efectuate teste pentru probele prelevate din judetul Valcea, denumite R-1 (Valea Cheia) si R-2 (Valea Topolog), si din Marea Neagra denumite A si B. Lipseste analiza probei C deoarece aceasta nu a ajuns in conditii bune la laborator si nu era relevanta investigarea acesteia. In schimb s-au realizat analize pe probe de apa distilata, de apa potabila si de apa potabila sau mare contaminate cu materie organica dizolvata, denumite D, E si respectiv M-1, M-2. Pentru probele A si B s-au modificat si conditiile de temperatura,

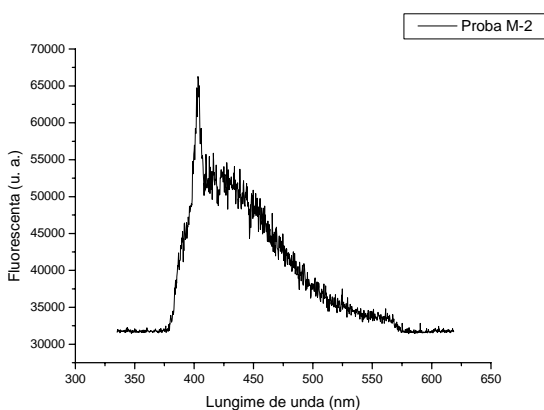
fiind incalzite cu 10^0C si redenumite A-2 si B-2. In figurile 22 a-j sunt prezentate ilustrativ spectre de fluorescanta in care au fost variati parametrii de inregistrare in scopul stabilirii valorilor optime de inregistrare. Se poate observa ca sistemul este capabil sa puna in evidenta diferite nivele de poluare a apelor prelevate din locatii diferite, in conformitate cu date din literatura, ceea ce confirma utilitatea montajului experimental. Spectrele pentru care gradul de poluare nu este foarte mare prezinta linia Raman a apei la lungimea de unda de 403 nm. In fig. 22-a se observa ca nivelul de fluorescanta cel mai mare, dupa cum era de asteptat este generat de apa de mare contaminata. In figura 22-b gradul de poluare foarte ridicat al probei de apa potabila contaminata (proba M-1) conduce la o fluorescanta foarte mare, care acopera si linia Raman.



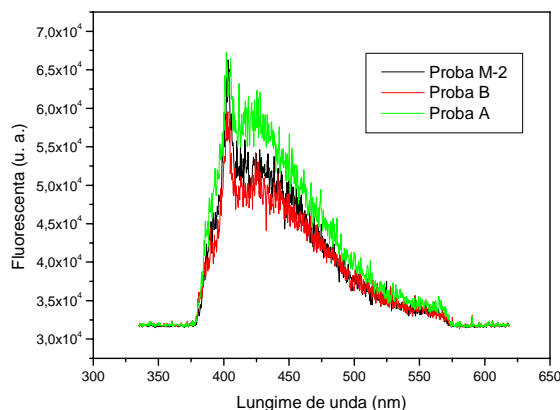
a- gate 80ns si delay 25ns



b- gate 80ns si delay 25ns

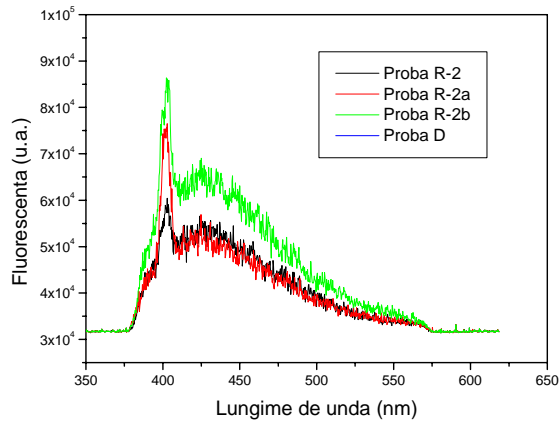


c- gate 80ns si delay 55ns

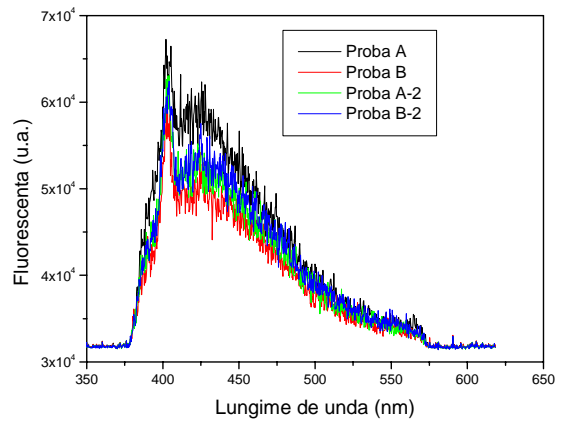


d- gate 80ns si delay 55ns

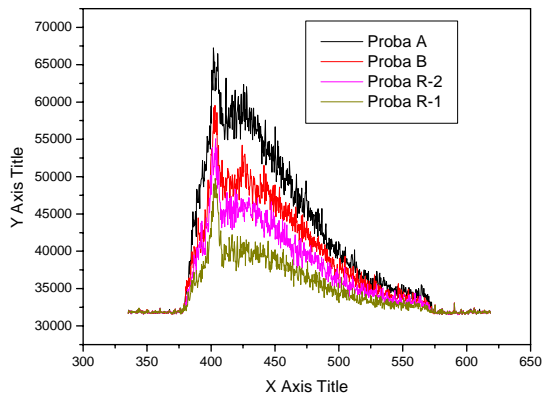
Fig. 22 Spectre de fluorescanta



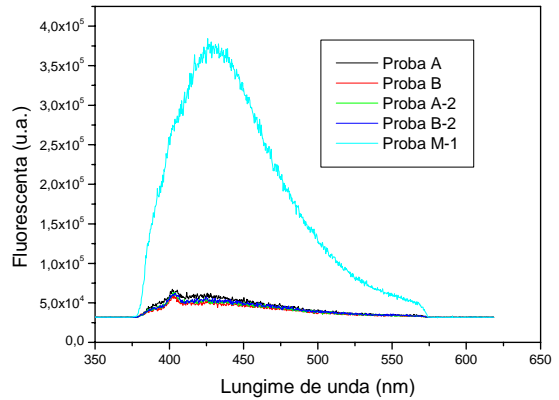
e-gate with si delay variabil



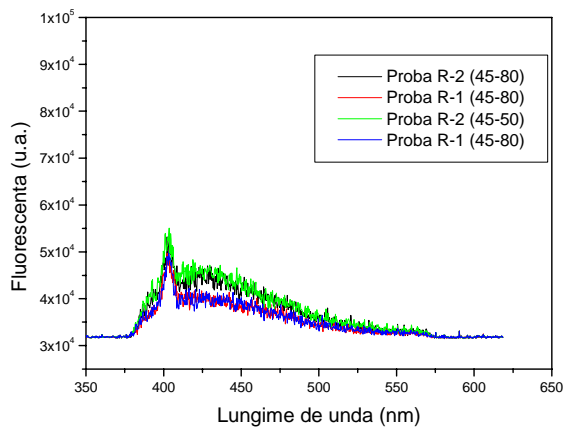
f-gate 45ns si delay 50ns



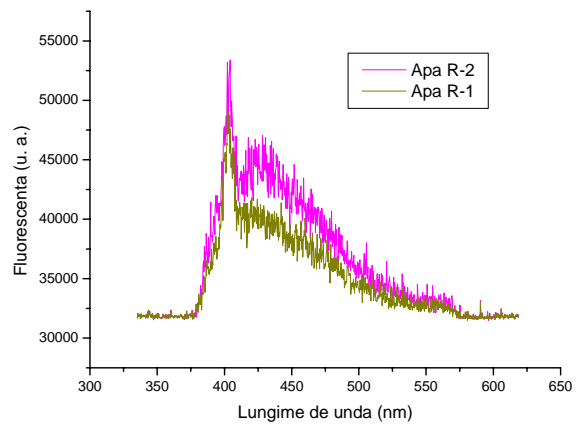
g-gate 45ns si delay 50ns



h-gate 45ns si delay 50ns



i-50 si 80 gate with si 45 delay



j-gate 80ns si delay 45ns

Fig. 22 Spectre de fluorescenta

Spectrele prezentate ilustrativ, prin variatia portii de inregistrare si a intarzierii fata de pulsul laser au condus la determinarea timpilor de viata ai luminescentei pentru probe analizate in domeniul 3-11 ns.

5 CREAREA BAZEI DE DATE CU SPECTRE DE FLUORESCENTA

In vederea gestionarii si interogarii datelor stocate pe un anumit mediu, este nevoie de organizarea acestora intr-un mod coerent si logic, usor de manipulat si de intretinut. Acest deziderat este asigurat numai de o colectie de date organizate intr-o baza de date ce contine tabele structurate in randuri si coloane, relationate intre ele (one to one, one to many).

Organizarea bazelor de date a evoluat de la modelele initiale de tip *ierarhic (structura arborescenta)* si de tip *retea (teoria multimilor)* la modelul *relational (teoria relatiilor)*. *Modelul relational* dovedindu-se simplu si eficient si implica:

- o colectie de obiecte cunoscute sub numele de RELATII
- o multime de operatori care actioneaza asupra relatiilor pentru a produce noi relatii.

Acest concept de baza de date se refera la o colectie de date organizate in tabele, date care pot fi vizualizate sub diverse forme si prelucrate local sau la distanta (remote). Aceste operatiuni folosesc fisiere volatile concepute in tehnica SQL (Structured Query Language), acesta fiind limbajul standard utilizat pentru a accesa o baza de date relationala. Baza de date poate fi privita ca un container, in care sunt incapsulate tabele cu relatii bine stabilite intre ele si proceduri de validare a campurilor, tabelele continand datele propriu zise.

Fiecare tabela, individual, are urmatoarele proprietati:

- Nu exista randuri duplicate
- Nu exista nume de coloane identice (duplicate)
- Ordinea randurilor este neimportanta
- Ordinea coloanelor este neimportanta
- Valorile (campurile) sunt atomice (nedecompozabile).

Adaugarea unei tabele de date la o baza de date creaza in mod automat legaturi intre baza de date si tabela respectiva. Toate aceste informatii sunt stocate in interiorul bazei de date.

Baza de date poate fi utilizata independent sau inclusa intr-o aplicatie de tip clasic sau de tip web, prin intermediul unui proiect.

Tabela de date cuprinde practic efectiv datele de care utilizatorul are nevoie.

Astfel tabela de date este o reprezentare matriceala bidimensionala, impartita in randuri – inregistrari si coloane – campuri. Coloanele reprezinta capul de tabel. Fiecare camp din tabela are atribute bine definite. Spre exemplificare acestea pot fi:

- nume;
- tip;
- lungime (numar de caractere);
- numar de zecimale;
- index;
- null

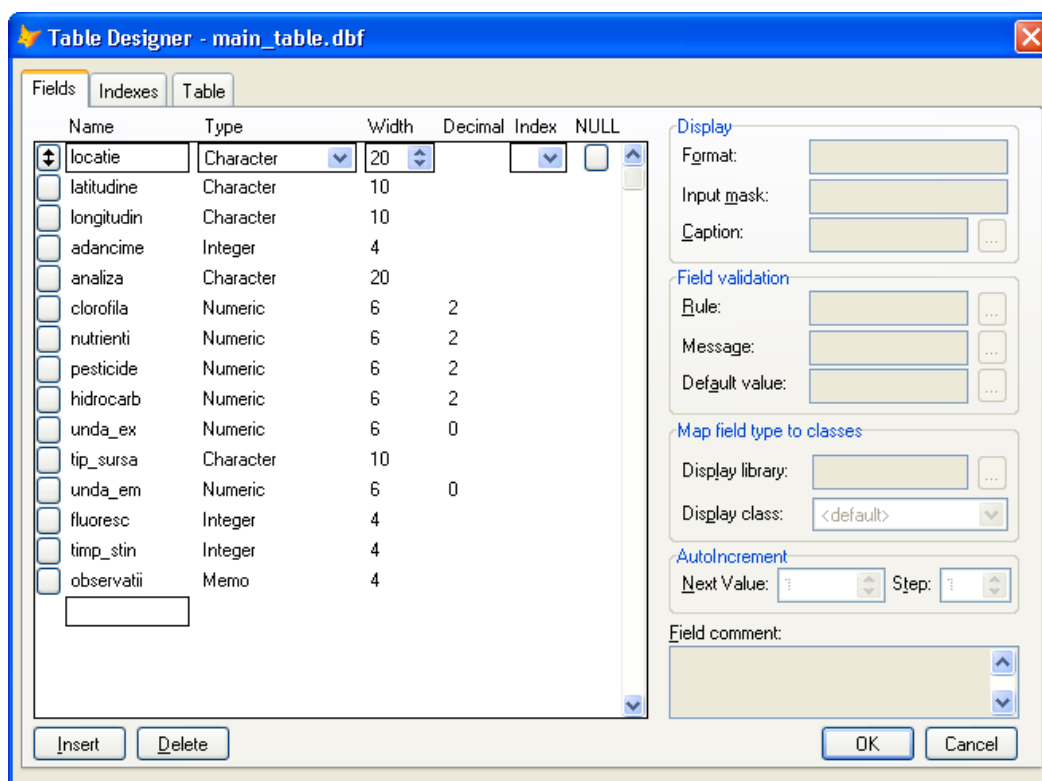


Fig. 45 Structura bazei de date

Figura de mai sus reprezinta modul de proiectare a unei tabele, denumita table1.dbf, care contine campurile nume, prenume, cnp, data nasterii, sex, adresa si fotografia. Se observa ca pentru fiecare camp s-au desemnat numele, tipul, numarul de caractere si de zecimale.

Odata creata structura tabelii, se poate trece la pasul urmator, adica la inserarea de inregistrari – respectiv la introducerea datelor.

Navigarea in interiorul tabelii de date se poate face la nivel de inregistrare, cat si la nivel de grupuri de inregistrari ce contin date ce respecta un anumit criteriu comun sau o combinatie logica de criterii comune (ex. filtre, clauze, etc.). La nivel de inregistrare, salturile

pot fi la numarul fizic al inregistrarii (numar ce se incrementeaza in ordinea naturala a creerii inregistrarilor) sau pot fi de tip logic, caz in care salturile se fac la numarul fizic al cheii de index. Stergerea unei inregistrari din cadrul unei tabele se face in doua etape:

- stergere logica – informatia devine transparenta pt. utilizator, dar oricand se poate reveni la ea;
- stergere fizica – informatia este stearsa fizic de pe disc, procesul fiind ireversibil.

Dupa creerea tabelor se trece la pasul urmator – incapsularea lor intr-o baza de date si stabilirea relatiilor dintre ele.

In acest mod se pot face interogari si validari la nivel global, pe date inscrise in mai multe tabele, indiferent daca acestea se fac la nivel de inregistrare sau la nivel de grupuri de inregistrari, gratie evenimentelor si metodelor native ale obiectului baza de date.

Baza de date poate fi considerata practic o metoda de a manipula colectii de date prin intermediul unui obiect nativ al unui sistem de operare, ce posedea proprietati, evenimente si metode, obiect generat pe baza unei clase.

In concluzie:

- exista nevoia de a manipula date;
- pentru a fi manipulate eficient si logic acestea trebuie organizate;
- organizarea este de tip matriceal, intr-o tabela de date ce respecta un anumit format, de exemplu “dbf”, dar nu este singurul!
- tabelele de date nu sunt obiecte, sunt fisiere pur si simplu.
- sistemele de operare actuale opereaza cu obiecte, obiecte create din clase ce posedea proprietati, evenimente si metode
- datele devin obiectele numai daca sunt organizate in tabele, ce sunt adunate in obiectul container denumit baza de date, obiect ce respecta legea de compozitie interna a unui sistem de operare modern.

Astfel datele sunt organizate in tabele care sunt parte integranta a unei bazei de date. Acestea trebuie sa fie disponibile intr-o retea extinsa precum este Internet-ul.

Baza de date contine o tabela principala denumita **Object Folder**, tabela care poate fi folosita de mai multi utilizatori simultan.

Aceasta contine urmatoarele campuri:

- Loc provenienta proba (denumire + coordonate)
- Adancime prelevare (m)
- Caracteristici fizice locatie: (ph, temperatura, salinitate, solide dizolvate, oxigen dizolvat)

- Tip analize
- Descrierea probei (Continut clorofila, nutrienti, pesticide, produse petroliere (hidrocarburi))
- Lungime unda excitare, tip sursa
- Lungime unda emisie (nm)
- Intensitate fluorescenta maxima (valoare)
- Timp stingere (optional) (ns)

Referinte

- [1] ANTIPA, Gr., 1941 – Marea Neagra. Oceanografia, bionomia si biologia generala a Marii Negre, **I**, Imprimeria Nationala, Bucuresti;
- [2] BODEANU, N., 2002 – Algal blooms in Romanian Black Sea waters in the last two decades of the XXth century, *Cercetari marine*, IRCM Constanta, **34**: 7-23.
- [3] BODEANU, N., Snejana MONCHEVA, Georgeta RUTA, Lucia POPA, 1998 – Long-term evolution of the algal blooms in Romanian and Bulgarian Black Sea waters, *Cercetari marine*, IRCM Constanta, **31**: 37-57.
- [4] BONDAR, C., 1967 / Influenta fluviului Dunarea asupra regimului hidrologic al Marii Negre, *Studii de hidrologie*, **19**.
- [5] BONDAR, C., 1977 – Le milieu marin aux embouchures du Danube, E.A.PORA, M.C. BACESCU (eds) *Biologie des eaux saumâtres*, IRCM, Constanta: 41-56
- [6] BONDAR, C., STATE, I., CERNEA, D., Elena HARABAGIU Elena, 1991 – Water flow and sediment transport of the Danube and its outlet into the Black Sea, *Meteorology and Hydrology*, **21**, 1, Bucharest: 21-25.
- [7] BRATIANU, Gh., 1999 – *Marea Neagra*, Ed. Polirom, Iasi;
- [8] BREWER, P.,G., SPENCER, D.,W., 1974 – Distribution of some trace elements in Black Sea and their flux between dissolved and particulate phases, E.T. DEGENS, D.A.ROSS (eds) *The Black Sea geology, chemistry and biology*, Ed. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa: 137-144.
- [9] EREMEEV, V.N.,1995 – Hydrology and circulation of waters in the Black Sea, Fr. BIANI (ed) *Mediterranean Tributary Seas*, *CIESM Science series* **1**: 27-43.
- [10] GOMOIU, M.-T., 1995 – Conservation des écosystèmes côtiers de la mer Noire, Fr. BIANI (ed) *Mediterranean Tributary Seas*, *CIESM Science series* **1**: 111-117.
- [11] Parsons, T. R.; Maita, Y. and Lalli, C. M. - 1984 – A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis - Pergamon Press, 173 pp.
- [12] Poryvkina L., Babichenko S., Kaitala S., Kuosa H., Shalapjonok A., 1994, “Spectral fluorescence signatures in the characterisation of phytoplankton community composition”, *J. Plank. Res.*, 16, 1315-1327

- [13] Dick van der Kooij, Harm R. Veenendaal, 1992, „Assesment of the biofilm formation characteristics of drinking water”, AWWA WQTC
- [14] Dudelzak A., Babichenka S., Poryvkina L., Saar K., 1991, “Total luminescent spectroscopy for remote laser diagnostics of natural water conditions”, Appl. Opt., 30. 453-463;
- [15] Patsayeva S, V Yuzhakov, V Varlamov, R Barbini, R Fantoni, Frassanito & A Palucci,2000,” Laser spectroscopy of mineral oils on water surface”, EARSel eProceedings, 1: 106-115
- [16] Kirk, J.T.O., 1994,”Light and photosynthesis in aquatic ecosystems”, Cambridge University Press (Cambridge) 490

Director proiect

Dr. Vasile Babin