Co-funded by the European Union

INCDPM IO – BAS ARCES ORDU UkrSCES MBNAR TUIASI

Koordinator na proekt 101124670 – INCDPM

Инж. DEÁK György, Ph.D. Habil

Асоцииран член на О.С.Р. Академия (INCDPM)

Научно-техническо ръководство за методология и източници за оценка на замърсяването на морската среда

Black Sea SIERRA

ISBN 978-606-28-2353-5

www.edituraUniversitara.ro

EDITURA UNIVERSITARĂ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКО РЪКОВОДСТВО ЗА МЕТОДОЛОГИЯ И ИЗТОЧНИЦИ ЗА ОЦЕНКА НА ЗАМЪРСЯВАНЕТО НА МОРСКАТА СРЕДА

Black Sea SIERRA

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Koordinator na proekt 101124670 – Black Sea SIERRA
Инж. DEÁK György, Ph.D. Habil
асоцииран член на О.С.Р. Академия (INCDPM)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКО РЪКОВОДСТВО ЗА МЕТОДОЛОГИЯ И ИЗТОЧНИЦИ ЗА ОЦЕНКА НА ЗАМЪРСЯВАНЕТО НА МОРСКАТА СРЕДА

Black Sea SIERRA

EDITURA UNIVERSITARĂ
Bucureşti

Redactor: Laura Nicolescu
Tehnoredactor: Ameluţa Vişan
Coperta: Monica Balaban

Editură recunoscută de Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice (C.N.C.S.) şi inclusă de Consiliul Naţional de Atestare a Titlurilor, Diplomelor şi Certificatelor Universitare (C.N.A.T.D.C.U.) în categoria editurilor de prestigiu recunoscut.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
Naučno-tehničesko r''kovodstvo za metodologiyâ i iztočnici za ocenka na zam''rsâvaneto na morskata sreda / koordinirane: György Deák. - Bucureşti : Editura Universitară, 2026
Conţine bibliografie
ISBN 978-606-28-2353-5

I. Deák, György (coord.)

504
556

DOI: (Digital Object Identifier): 10.5682/9786062823535

© Toate drepturile asupra acestei lucrări sunt rezervate, nicio parte din această lucrare nu poate fi copiată fără acordul Editurii Universitare

Copyright © 2026
Editura Universitară
Editor: Vasile Muscalu
B-dul. N. Bălcescu nr. 27-33, Sector 1, Bucureşti
Tel.: 021.315.32.47
www.editurauniversitara.ro
e-mail: redactia@editurauniversitara.ro

Distribuţie: tel.: 021.315.32.47 / 0745 200 718/ 0745 200 357
comenzi@editurauniversitara.ro
www.editurauniversitara.ro

DOCUMENT DETAILS

Акроним на проекта	**Black Sea SIERRA**
Заглавие на проекта	**Устойчиво управление на гражданско и военно замърсяване на бреговата линия, притоците и лагуните в северната, западната и южната част на Черно море**
Номер на договора за безвъзмездна помощ	101124670
Координатор на консорциума	National Institute for Research and development in Environmental Protection Bucharest (INCDPM)
Продължителност на проекта	36 months (01.10.2023 – 30.09.2026)
Оправомощаващ орган	European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA)
Програма	European Maritime, Fisheries and Aquaculture Fund (EMFAF)
Обадете	EMFAF-2023-PIA-FLAGSHIP - Regional flagships projects supporting sustainable blue economy in EU sea basins
Тема	EMFAF-2023-PIA-FLAGSHIP-2-BLACK - Harnessing preparedness and response to marine pollution in the Black Sea
Заглавие на документа	***Научно-техническо ръководство за методология и източници за оценка на замърсяването на морската среда***
Работен пакет	WP6
Ниво на разпространение	PU - Public
Автори	Prof. Dr. Evren TUNCA (Ordu University / Fatsa Faculty of Marine Sciences Marine Science and Technology Department) ARCES Team: Алесандро Перниче и Мелинда Теранова
Превод и редакция	Доц. д-р Димитър Петков Димитров, ИО-БАН
Сътрудници	DEÁK György, Tudor Georgeta, Matei Monica, Harabagiu Alexandra, Istrate Iulia - *Национален институт за изследване и развитие в областта на опазването на околната среда, Букурещ (INCDPM)* Aydin Mehmet - *Университет Орду (ORDU)* Komorin Viktor, Kotelnikova Yuliia - *Украински научен център по екология на морето (UkrSCES)* Pazara Tiberiu, Apetroaei Manuela Rossemary, Samoilescu Gheorghe, Toma Alecu, Nedelcu Andra - *Военноморска академия „Мирча чел Бътран“ (MBNAR)* Vizureanu Petrică, Sandu Andrei, Burduhos-Nergis Dumitru Doru - *Технически университет „Георге Асачи“ в Яш (TUIASI)*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОТКАЗ ОТ ОТГОВОРНОСТ

Финансирано от Европейския съюз. Изразените възгледи и мнения обаче са само на автора(ите) и не е задължително да изразяват тези на Европейския съюз или на Европейската изпълнителна агенция за климат, инфраструктура и околна среда (CINEA). Нито Европейският съюз, нито предоставящият орган могат да бъдат държани отговорни за тях.

Този наръчник представлява цялостен синтез на откритията, получени в рамките на проекта SIERRA за Черно море. Рецензирани статии, създадени в рамките на проекта (Tunca et al., 2026; Burduhos Nergis et al., 2025), също бяха използвани при създаването на някои сурови данни, специфични набори от данни, екотоксикологични модели и визуални представяния, включени в документа. Тези изследвания, които формират основата на проекта, са цитирани по подходящ начин в целия текст и включването на тези данни в наръчника е неизбежна необходимост за целостта на проекта.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

CONSORTIUM MEMBERS

Coordinator

INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA MEDIULUI BUCUREȘTI - INCDPM
România

P1
INSTITUTE OF OCEANOLOGY BAS - IO-BAS
Bulgaria

P2
E.M. ASSOCIAZIONE A.R.C.E.S. - ARCES
Italy

P3
ORDU UNIVERSITESI - ORDU
Türkiye

P4
UKRAINIAN SCIENTIFIC CENTRE OF ECOLOGY OF THE SEA - UkrSCES
Ukraine

P5
ACADEMIA NAVALĂ MIRCEA CEL BĂTRÂN - MBNAR
România

P6
UNIVERSITATEA TEHNICĂ GHEORGHE ASACHI DIN IAȘI - TUIASI
România

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

СЪДЪРЖАНИЕ

Глава 1. Въведение и контекст на проекта 13

1.1 Идентифициране на елементите на замърсяване и региони с интензивно замърсяване (горещи точки) 13

1.2 Вземане на проби (пробонабиране), принадлежащи към различни компоненти (екологични среди) на екосистемата 13

1.2.1 Методологична хармонизация между държавите 14

1.2.2 Иновативни технологии и саниране 14

1.2.3 Устойчиво управление, изграждане на капацитет и трансгранично сътрудничество 14

1.2 Кратки резултати от някои скорошни изследвания, показващи натиска от замърсяването върху Черно море 15

1.3 Цели на наръчника 20

1.4 Методология на подготовката на наръчника 21

Глава 2. Методологично ръководство на консорциума 22

2.1 Стратегии за вземане на проби в рамките на проекта: Установени са общи полеви протоколи за водни, седиментни и биотични матрици в регионите на Северното, Западното и Южното Черноморие. 23

2.1.1 Стратегия за вземане на проби 23

2.1.2 Матрично-специфични протоколи 24

2.1.3 Съхранение и транспорт 25

2.2 Стандартни лабораторни аналитични процедури: Процеси на подготовка на пробите 26

2.2.1 Съхранение на пробите, реактиви и транспорт 26

2.2.2. Физикохимични параметри 27

2.2.3 Микропластмаси 27

2.2.4 Тежки метали във вода и седименти 28

2.2.5 Обработка на седиментни ядки и геохимичен анализ 29

2.3 Статистически методи и методология за оценка на данни 30

Глава 3. Източници на замърсяване, разпределение и въздействие на въоръжените конфликти 31

3.1 Анализ на източниците на замърсяване в целия басейн: Регионално изследване и сравнение на въздействието на речните заустявания, промишлените дейности и

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

градските отпадъци върху разпределението на елементите във водата и седиментите. 31
3.1.1 Връзки между регионите и седиментните елементи 31
3.1.2 Регионални сравнения на седиментните елементи 35
3.1.3 Взаимоотношения и групиране на водни параметри и елементи 37
3.1.4 Пространствено клъстериране и регионални характеристики 38
3.1.5 Разпределение на микропластмасите, морфологични характеристики и полимерен състав в седиментите 40
3.2 Сравнение на данни преди и след въоръжения конфликт: Вариации в риска, разкрити чрез сравняване на текущи данни, получени от конфликтни зони, с исторически данни 42
3.2.1 Сравнение на исторически данни и текущи данни с помощта на основни проби 42
3.2.2 Цел на Програмата за мониторинг на замърсяването, свързано с войната 50
Глава 4. Биоакумулация и управление на риска за човешкото здраве 52
4.1 Натрупване на елементи в биоиндикаторни организми: Наблюдавани капацитети за натрупване на елементи и процеси на биотрансфер при риби, макроводорасли и видове мекотели 52
4.2 Модели за оценка на риска за човешкото здраве: Канцерогенни (CR) и неканцерогени (THQ, HI) здравни рискове, изчислени въз основа на консумацията на морски дарове 58
4.2.1 Критични констатации, надвишаващи приемливата горна граница на риска (10^{-4}) 60
4.2.2 Констатации в рисковия диапазон, изискващи мониторинг (10^{-6} - 10^{-4}) 61
4.2.3 Анализи, оставащи под границата на риска (< 10^{-6}) и TCR контраст 61
4.2.4 Заключение: 62
Глава 5. Иновативни решения за отстраняване 63
5.1. База данни за технологични решения за отстраняване: Представяне на съществуващите глобални и регионални „най-съвременни“ методи за решения, използвани в борбата със замърсяването на морската среда. 63
5.1.1 Методи за третиране на нефтени разливи 63
5.1.2 Методи за третиране на пластмасови отпадъци 64
5.1.3 Методи за третиране на еутрофикация и отстраняване на хранителни вещества 64
5.1.4 Методи за третиране на тежки метали и химическо замърсяване 65
5.1.5 Заключение 66

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

5.2 Прототип на решение за отстраняване на замърсяване SIERRA: Подробно описание на дизайна, механизма на работа и потенциала на приложение на иновативния прототип, разработен в рамките на проекта SIERRA 66
5.2.1 Геополимери като зелени интелигентни материали 66
5.2.2 Проектиране на прототип на решение за отстраняване на замърсяването на морската среда 67
5.2.3 Производство и характеризиране на интелигентни филтри 67
5.2.4 Идентифициране и характеризиране на подходящи суровини 69
5.2.5 Идентифициране на най-подходящия метод на производство 69
5.2.6 Характеризиране на геополимери 70
5.2.7 Валидиране на място на прототипа на решение за отстраняване на замърсяването на морската среда 71
5.2.8. Заключение 74
Глава 6. Обща оценка и заключение 75
6.1 Синтез на резултатите от проекта: Цялостна оценка на данните за замърсяване, риск и отстраняване, получени в целия басейн на Черно море. 75
6.2 Пътна карта за бъдещи програми за мониторинг: Стратегически стъпки, които трябва да се предприемат в бъдеще за устойчиво управление на морската среда и борба със замърсяването. 77
6.2.1 Създаване на технологично интегрирани адаптивни мрежи за мониторинг 78
6.2.2 Институционализиране на моста между науката и политиката, интеграция на данни и изграждане на капацитет 78
6.2.3 Разширяване на технологиите за пасивно отстраняване на замърсявания на място (разширяване на мащаба) 79
6.2.4 Кумулативно, ориентирано към риска трансгранично сътрудничество и екологично право 80
7. Литература 81
8. Приложения 85

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

СПИСЪК НА ФИГУРИТЕ

Фигура 1. Обзорна карта на изследваните области 26

Фигура 2. Йерархично клъстериране и топлинна карта, илюстриращи геохимичните взаимоотношения и регионалните модели на разпределение на тежките метали (нормализирана Z-стойност) в изследваните крайбрежни и речни райони..... 33

Фигура 3. Топлинна карта и йерархичен клъстерен анализ на параметрите за качество на водата и микроелементите в Черно море 38

Фигура 4. Вертикални профили на Ctot (%), Corg (% DW), Cinorg (%), Ntot (%), Ptot (mg kg-1), δ13C (‰), δ15N (‰), Corg/Ntot (ratio), Ntot/Ptot (ratio). 45

Фигура 5. Вертикални профили на елементите с позоваване на долните граници на обхвата на ефекта (ERL)/медианните граници на обхвата на ефекта (ERM) (Long and Morgan 1991). 46

Фигура 6. Вариация на индекса на замърсяване с метали (MPI) между различни таксони и тъкани от румънското и турското крайбрежие 54

Фигура 7. Хордова диаграма, визуализираща взаимовръзките на 11 елемента BAF и BSAF за нерибни таксони..... 57

Фигура 8. Алувиална диаграма, визуализираща взаимовръзките на 11 елемента BAF и BSAF за рибни видове 59

Фигура 9. Първият (A) и вторият (B) проект на прототипа на решение за отстраняване на замърсяването на морската среда (Burduhos Nergis et al. 2025)..... 68

Фигура 10. Елементарно картографиране на геополимерите преди (A) и след (B) употреба при филтриране на солена вода..... 72

Фигура 11. Морфологията на геополимерите преди (A) и след (B) употреба при филтриране на солена вода 73

СПИСЪК НА ТАБЛИЦИТЕ

Таблица 1. Оценени канцерогенни рискове (CR и TCR), свързани с експозицията на тежки метали чрез консумация на риба от три водни екосистеми (Tunca et al. 2026)..... 60

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ГЛАВА 1

ВЪВЕДЕНИЕ И КОНТЕКСТ НА ПРОЕКТА

Проектът **Black Sea SIERRA** има за цел да разкрие различните видове замърсяване в Черно море чрез вземане на проби от северната, западната и южната част на Черно море. В тази рамка той е предназначен да изследва натиска от замърсяване, създаден върху екосистемата от граждански и наскоро много значими военни конфликти, чрез вземане на проби от вода, седименти и биота от морето, речните устия и лагуните. Споделянето на резултатите с вземащите решения и предоставянето на необходимите обучения също са включени в обхвата на проекта. Целите и задачите на проекта могат да бъдат групирани в следните заглавия.

1.1 Цел на проекта Black Sea SIERRA

1.1.1 Идентифициране на елементите на замърсяване и региони с интензивно замърсяване (горещи точки)

В този контекст основната цел е главно да се разкрият елементите, отговорни за замърсяването. Определянето на текущото състояние на множество токсични агенти, като тежки метали, замърсяване с хранителни вещества и микропластмаси в Черно море, също е сред целите на проекта. Наред с това, от голямо значение е и идентифицирането на регионите, където тези елементи са концентрирани, а именно горещите точки.

1.1.2 Вземане на проби (пробонабиране), принадлежащи към различни компоненти (екологични среди) на екосистемата

За да се разкрие текущото състояние на замърсяване на екосистемата с холистичен подход, в обхвата на пробовземането са включени както абиотични (вода и седименти), така и биотични (растения, мекотели и риби за елементи) компартменти. За да се

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

разкрие преносът от вода и седименти към живи тъкани, а именно профилът на биоакумулация, беше насочено вземане на проби от организми на различни трофични нива. Този подход позволява профилите на транспорт и натрупване на замърсители (елементи) по хранителната верига да бъдат оценени като цяло.

1.1.3. Методологична хармонизация между държавите

Целта беше да се определи обща методология за вземане на проби на място и лабораторна методология между участващите в проекта страни. С тази цел се търсеше минимизиране на разликите, които могат да възникнат поради различните методологии между страните. Освен това, с тези стандартизирани протоколи се цели също така резултатите, получени в целия Черноморски басейн, да бъдат напълно сравними помежду си.

1.1.4. Иновативни технологии и саниране

Почистването на вече замърсена околна среда е изключително труден процес, който създава интензивно натоварване на екосистемата. Освен това, процентът му на успех също е нисък. С иновативен подход, в рамките на проекта беше разработен прототип на устройство за рекултивационни опити. С това устройство беше насочено към провеждане на рекултивационни опити на експериментално ниво за специфични видове замърсители по бреговете на Черно море, притежаващи различни характеристики. Освен това, сред целите на проекта е и идентифицирането на най-добрите налични техники (НДНТ) за намеса в текущото състояние на замърсяването в Черно море.

1.1.5. Устойчиво управление, изграждане на капацитет и трансгранично сътрудничество

Една от най-важните цели на проекта е не само получаването на научни резултати, но и представянето на резултати, които ще гарантират, че компетентните органи и вземащите решения ще предприемат правилните действия. Нещо повече, това ще се

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

осъществи чрез многонационална интеграция между страните членки на Европейския съюз (Италия, България и Румъния) и страните извън Европейския съюз (Турция и Украйна). Този съвместен работен протокол, който ще започне изграждането на обща култура на опазване на природата в Черно море на ос наука и политика, също е сред най-важните цели на проекта.

1.2. Кратки резултати от някои скорошни изследвания, показващи натиска от замърсяването върху Черно море

Изследване на Йонеел (Onel) et al. (2025) в 8 крайбрежни града в Турция установява нивата на натрупване на елементи в *Mytilus galloprovincialis* и *Rapana venosa*, подредени по количество от Fe до Hg (114.8–0.015 μg g^{-1}). Индексът на замърсяване (MPI) е 1.25 за *Mytilus galloprovincialis* и 2.51 за *Rapana venosa*, като стойностите на THQ за Cd надвишават 1, което прави консумацията им неподходяща за общественото здраве.

В изследването, проведено от Терзи и колеги по черноморското крайбрежие на Турция през 2025 г., е направено проучване за наличието на микропластмаса в 29 реки. Съгласно резултатите, количеството на микропластмасата е определено на 9.63 ± 1.27 MP m^{-3} (частици на кубичен метър), а нейният диапазон варира от 1.03 до 29.8 MP m^{-3}. Годишният капацитет на изхвърляне възлиза на 1.49 × 10^{11}. Най-често срещаните микропластмаси са полиетилен терефталат (59.3% ± 2.66%), полиетилен (20.8% ± 2.04%) и полипропилен (14.1% ± 2.36%) (Terzi et al., 2025).

Акчай и Кобя изследвали концентрациите на някои радионуклиди в кафяви водорасли по източното крайбрежие на Черно море (Турция). Съответно резултатите били определени, както следва: ^{226}Ra 11.2, ^{232}Th 7.61, ^{137}Cs 2.74 и ^{40}K 690.7 Bq/kg. Годишната ефективна доза, от друга страна, била изчислена на 1.37–18.83 μSv/год. Съответно, резултатите не носят никакъв рисков потенциал (Akçay and Kobya, 2024).

В своето проучване, публикувано през 2025 г., Дагтекин и колеги изследвали количеството бентосни отпадъци, разпръснати в седимента. Проучването е проведено в източната част на крайбрежието на Черно море (Турция). Според резултатите, средната

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

гъстота на отпадъците е 48 744,69 ± 7543,02 броя/km² и 151,35 ± 14,04 kg/km². Пластмасите съставляват повече от 50% от отпадъците, като преобладават торбички (36,4%) и бутилки (18,97%) (Dagtekin et al., 2025).

В проучването, проведено от Праматаров и колеги върху 4 различни вида двучерупчести по черноморското крайбрежие на България, те изследват както микропластмасите, така и, заедно с микропластмасите, елементите Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn и Fe. Те показват, че 94,7% от микропластмасите, открити във вида, се състоят от пелети, като по-специално Pb значително предизвиква окисление на протеини и нива на глутатион (Pramatarov et al., 2025).

В проучването, проведено от Бобчев и колеги по черноморското крайбрежие на България през 2024 г., са изследвани количествата и видовете микропластмаси в седиментите. Резултатите са следните: 464,44 ± 272,50 MP/kg в проби от плажове, 825,93 ± 396,30 MP/kg в проби от морското дъно. В крайбрежни райони без антропогенна дейност: 84,44 ± 147,57 MP/kg в проби от плажове, 550,62 ± 245,71 MP/kg в проби от морското дъно. Смята се, че замърсяването, създадено от отпадъците по морското дъно, е източникът на микропластмасите (Bobchev et al., 2024).

В проучването от 2024 г. на Немировская и колеги са изследвани алифатни и полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ) в суспендирани прахови частици във вода и в седименти от морското дъно. В офшорните повърхностни води на заливите Геленджик и Голубая в Русия, средното съдържание на алифатни въглеводороди е определено като ≈20 μg/L, а на PAH като ≈130 ng/L (Nemirovskaya et al., 2024).

В своето проучване от 2024 г. Захарихина и колегите ѝ са изследвали нивата на микроелементи и нивата на редкоземни елементи в морските макроводорасли. В проучването, проведено в устието на река Сочи в Русия, е разработен нов индекс, наречен „Индекс на общо замърсяване (Zc)“. Освен това е установено, че профилът на натрупване на елементи в макроводораслите в региона, по-специално на редкоземните елементи, директно отразява регионалния геохимичен профил, пренасян от долината на река Сочи (Zakharihina et al., 2024).

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

В проучването на Немировская и колеги от 2025 г. е изследвано състоянието на замърсяването с мазут, произтичащо от разлива на танкерите „Волгонефт-212“ и „Волгонефт-239“. Съставът на хлороформения битум, алифатните въглеводороди и полицикличните ароматни въглеводороди е сравнен със съставите по плажовете, в суспензията на дънните води и в дънните седименти. Резултатите показват, че околностите на Анапа са най-критичният регион по отношение на замърсяването (Немировская и др., 2025).

В проучването, проведено от Шоман и колеги през 2026 г. на севастополското крайбрежие на Черно море, са изследвани токсичните ефекти на наночастиците от цинков оксид (ZnO) и меден оксид (CuO) и тяхното въздействие върху естествената общност на пикофитопланктона в Черно море. Според резултатите, наночастиците от CuO потискат фотосинтетичната активност на водораслите по дозозависим начин (EC50 = 18,3 µg/L). Освен това, при концентрация от 20 µg/L, структурата на общността се променя в полза на пикоеукариотите със скорост 90-98%. Що се отнася до ZnO наночастиците, е наблюдавано, че те селективно инхибират растежа на цианобактерии, съдържащи фикоеритрин, в региона (Shoman et al., 2026).

В своето 6-годишно многоматрично проучване, публикувано през 2025 г., Орос и колеги съобщават за количествата Cd, Pb, Ni, Cr, Cu и Co в повърхностните води на Румънското Черно море. Най-високата средна концентрация е измерена в Cu с 10,80 µg/L. Превишаването на законовите норми за замърсяване е 13% за Pb, 10% за Cd, 7% за Cu и 4% за Ni. В 277 анализирани проби от седименти, средната концентрация на Ni (40,20 µg/g) надвишава прага на замърсяване (ERL = 20,9 µg/g) в повече от 75% от пробите; установено е, че Cu и Pb са надвишили този праг съответно с 21% и 4% (Oros et al., 2025).

В проучването на Ciucă и колеги през 2025 г. е проведена първоначална оценка на количеството, цвета, формата и размера на микропластмасите в хрилете и храносмилателния тракт на вида Engraulis encrasicolus (европейска аншоа), събрани от различни места по румънското крайбрежие на Черно море. Пластмаса е открита в храносмилателната система и хрилете на 88% от аншоата. При изследванията 98,5% от

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

частиците са класифицирани като микропластмаси, а 1,5% като мезопластмаси. Средно са открити 3,03 пластмаси на индивид. Освен това, най-често срещаният тип замърсител в изследването е определен като прозрачни влакна с размери от 330 µm до 1 mm (Ciucă et al., 2025).

В съвместното проучване на Барбулеску и Барбеш от 2026 г. качеството на водата е изследвано от микробна гледна точка (E. coli и чревни ентерококи) на 20 различни плажа по румънското черноморско крайбрежие. Докато стандартите за качество на водата на Европейския съюз са били спазени в по-голямата част от местата, бактериално замърсяване е открито в Нъводари, Ваду и Мамая (Bărbulescu and Barbeș, 2026).

В проучването, проведено от Дамир и колеги по румънското черноморско крайбрежие през 2026 г., те са изследвали наличието и трофичния трансфер на тежки метали, устойчиви органични замърсители (ОРЗ и ПХБ) и полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ) в хранителната верига. Според резултатите от изследването, докато трофичният трансфер на тежки метали показва вариабилност, органичните замърсители (особено ПХБ) показват по-изразена биомагнификация в бентосните взаимоотношения плячка-хищник. Като цяло, в рамките на изследването беше установено, че органичните замърсители показват по-силна биомагнификация в хранителната мрежа в сравнение с тежките метали (Damir et al., 2026).

В изследването, проведено от Снигирова и колеги по черноморското крайбрежие на Украйна през 2024 г., е изследвана плътността на микропластмасите и връзката им с ихтиопланктона. Според получените резултати е установено, че 75% от микропластмасите са под формата на влакна (предимно черни и червени), а 25% са във фрагментна форма и се състоят от полиетиленови, полиестерни, полиуретанови и полипропиленови полимери. Освен това, те са открити при плътност от 136±74 в нейстонния слой и 46±30 частици/м³ в хипонейстонния слой (Snigirova et al., 2024).

В проучването на Квач и колеги от 2025 г. е проучено въздействието на войната между Русия и Украйна върху биоразнообразието в региона. Внезапното и голямо количество сладководна вода, смесена с Черно море с детонацията на язовир Каховка, е

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

разгледано подробно. В проучването се посочва, че военните действия (разливи на нефт, експлозии, пожари) и разрушаването на язовир Каховка на 6 юни 2023 г. са най-голямото екологично бедствие, водещо до унищожаване на местообитания и загуба на популации. Срещу това е подчертано, че намаляването на предизвикания от човека натиск поради войната, като например морски трафик, риболов и туризъм, е довело до временно възстановяване на екосистемата (Kvach et al., 2025).

В проучването, проведено от Бойцов и др. (2026) по черноморското крайбрежие на България, са изследвани някои от органичните и неорганичните токсични агенти. Това проучване има за цел да проучи ефектите от продължаващата война между Украйна и Русия и върху българските брегове. В проучването, публикувано през 2026 г., са използвани 32 повърхностни седиментни проби и 4 проби от седиментни керни. В проучването, наред с металите, са изследвани и PAH, PCB, PBDE, DDT, HCH, HCB и PFAS. Според резултатите, нивата на замърсители в повечето места са ниски. Въпреки това, високо замърсяване е установено в пристанищата Варна-Бургас и устието на река Камчия. PBDE и PFAS са докладвани за първи път в региона. Докато в пробите от керни е наблюдавано увеличение на PAH, антропогенен ефект не е установен при металите (Boitsov et al., 2026).

Проучването, проведено от Коморин и колеги на бреговете на Одеса в Украйна, е публикувано през 2026 г. Проучването обхваща годините между 2019-2025 г. В периода под въздействието на войната от 2023-2025 г. в проучването са установени намаление на минималните нива на разтворен кислород и резки пикове на хранителни вещества. Освен това, интензивни колебания на тежки метали и органични замърсители бяха установени и по линията река-море. Анализирани бяха остатъци от нефт, изхвърлени на брега през 2025 г., и в рамките на проучването беше разкрито, че те се разпространяват от множество източници. Военните условия създадоха горещи точки в региона, които се струпаха в близост до бреговата линия, краткосрочно, но разтърсвайки екосистемата, а не общо и хомогенно замърсяване (Komorin et al., 2026).

В проучването от 2025 г. на Дзян и колеги са изследвани различни параметри в естуара на Днепър-Буг и крайбрежните води на Одеса в периода след разрушаването на

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

язовир Каховка и е проследен краткосрочният натиск, който това е създало върху екосистемата. Данните са събрани както с in-situ измервания, така и със сателитни снимки. Според резултата от това проучване качеството на водата се е влошило драстично, общите суспендирани твърди вещества и плътността на хлорофил-а във водата са се повишили до повече от 50 пъти средните си нива, а разстоянието на диска на Секи е намаляло значително. Тази ситуация е предизвикала силен цъфтеж на водорасли, продължил 20 дни (Jiang et al., 2025).

1.3. Цели на наръчника

Този наръчник има за цел да засили сътрудничеството между науката и политиците, както и да разбере текущото състояние на замърсяването в региона и да проучи въздействието на войната върху него. Основните цели могат да бъдат изброени, както следва:

- Определяне на текущото състояние на замърсяване: Да се установи общото състояние на замърсяване на изследвания регион холистично чрез абиотични и биотични компоненти.
- Екологично измерение на войната: Да се разкрие с нейните измерения стресът от замърсяване, който войната между Русия и Украйна е започнала да създава в региона.
- Тестване на специфичното за региона решение за отстраняване (почистване/рекултивация): Да се симулира дали количеството замърсители може да бъде намалено специално за региона с прототипа, разработен в рамките на проекта.
- Методологична стандартизация: Да се разработи обща работна методология в целия Черноморски басейн.
- Регионални политики, изготвени въз основа на доказателства: Да се създаде научна инфраструктура за вземащите решения.
- Изграждане на капацитет и съвместни действия: Да се развие култура на съвместни действия чрез установяване на трансгранично сътрудничество.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

1.4. Методология на подготовката на наръчника

Методологията за подготовка на този наръчник се основава на разглеждане на докладите, генерирани в рамките на проекта, с многопластов подход на едно цяло, вместо да се разглеждат като части отделно една от друга. Установяването на „обща методология“, която обединява 5-те държави в общ консенсус, е в основата на тези слоеве. В наръчника първият слой от методологията е разположен точно над основата, образувана от тази обща методология. Абиотичните (вода и седименти) компартменти, събрани синхронно в рамките на проекта от северната, западната и южната част на Черноморския басейн, представляват този първи слой. Освен това, този първи слой разкрива времеви различия, както и пространствено разпределение. Наред с това, историческото сравнение чрез проби от седиментни ядра е важно по отношение на този слой в наръчника. Биотичният компартмент представлява втория слой от методологията. Като една от важните характеристики на този слой, биоакумулацията в различни тъкани на организми на различни трофични нива е демонстрирана в наръчника. Третият слой в наръчника обхваща изследването дали биоакумулацията в организми, консумирани от хора, е опасна за човешкото здраве. Четвъртият слой, от друга страна, е посветен на управлението на тези открити рискове. В този контекст, чрез литературата бяха определени методи за отстраняване, адаптирани към Черноморския басейн, а иновативният прототип на проекта **Black Sea SIERRA** се открои в наръчника.

При създаването на всички тези слоеве, едновременно опростяването на сложните екотоксикологични методи, методи за оценка и множество статистически подходи, присъщи на естеството на работните пакети, и пренасянето им с опростена структура, беше основно възприето в наръчника. Причината за това е необходимостта Наръчникът да бъде привлекателен за всички сегменти на обществото, особено за законодателите. Наред с всичко това, този наръчник не се ограничава само до информацията, произведена от този проект. Новите открития, получени в рамките на проекта, бяха смесени с минали научни открития на необходимите места и беше създаден документ, интегриран с литературата. По този начин бяха разкрити и приликите и разликите на новите открития с миналите открития.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ГЛАВА 2

МЕТОДОЛОГИЧНО РЪКОВОДСТВО НА КОНСОРЦИУМА

Съгласуването на обща методология е от голямо значение за изследването, което 5 различни държави ще проведат в такъв обширен басейн. Успоредно с това, вземането на проби в абиотични (вода и седименти) и биотични (биоиндикаторни видове на различни трофични нива) компартменти беше проведено синхронно на близки дати. По този начин целият басейн беше интегриран в мащаба на едно полево проучване. Чрез тази методология беше възможно изследването на Северното, Западното и Южното крайбрежие на Черно море като цяло в пространствен и времеви контекст. Впоследствие пробите, донесени в лабораторията, бяха анализирани със стандартизирани методи, отново в рамките на общата методология, и отново бяха приложени стандартизирани методи за контрол на качеството (QA/QC) и интервали.

Всички данни, получени от работните пакети, ръководени от различни държави, бяха прекарани през мултидисциплинарен филтър в процеса на докладване. Тези интегрирани данни, получени с общата методология и различни изследователски екипи, бяха смесени с историческите записи в седиментните ядки и литературната история на басейна и беше формиран цялостен профил на басейна. По този начин, както беше осигурена методологична последователност, беше гарантирано и поетапното развитие на проекта върху научни основи. В последния етап, от друга страна, целта беше съвместно изготвеното подробно научно съдържание да бъде ясно разбираемо за регионалните власти чрез този наръчник и лесно приложимо в практиката.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

2.1. Стратегии за вземане на проби в рамките на проекта: Установени са общи полеви протоколи за водни, седиментни и биотични матрици в регионите на Северното, Западното и Южното Черноморие.

2.1.1. Стратегия за вземане на проби

Консорциумът Black Sea SIERRA работи по обща рамка за вземане на проби в басейна на Черно море. В това всеобхватно проучване, проведено съвместно от институции от различни страни, осигуряването на целостта на полевите изследвания беше от основно значение. В този контекст всички партньори са длъжни да спазват едни и същи ISO стандарти (например EN ISO 5667-1:2020; ISO 5667-3:2024; ISO 5667-12:2017; ISO 5667-19:2004). Всички проби трябва да отговарят на критериите за представителност, химическа стабилност и физическа цялост от събирането до анализа, в рамките на съвместно определената процедура. В този контекст, полиетиленови, полипропиленови или стъклени материали бяха предпочитани в зависимост от вида на пробата. Полевата кампания беше повторена 4 пъти, 2 пъти през влажния сезон и 2 през сухия сезон (Фигура 1 и Приложение Фигура 1-5). То е проведено обширно по крайбрежията на Турция, България, Румъния и Украйна, в главните речни устия (Дунав, Днестър, Южен Буг, Днепър, Къзълърмак), в лагуни и по крайбрежието на Черно море.

В рамките на проекта SIERRA за Черно море са изследвани по-специално 2 ключови компонента, носещи замърсителен отпечатък. А) устойчиви замърсители (тежки метали, общи нефтени въглеводороди, микропластмаси) В) стандартен набор от физикохимични параметри — pH, соленост, температура, разтворен кислород, хлорофил-α, разтворен неорганичен въглерод, разтворени неорганични азотни видове (NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+) и разтворен реактивен фосфат. Тази всеобхватна изследователска методология е разработена, за да разкрие текущото състояние на замърсяването и натиска от замърсяване, породен от войната.

В рамките на полевите кампании защитата на персонала е безспорно най-висок приоритет. Всеки член на екипа е имал правомощието да спре работа, когато е преценил условията като опасни поради морските условия, излагане на химикали или

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ниска видимост. Въпреки че не се е случило подобно нещо, координаторът на терен имаше правомощията да изисква използването на спасителни жилетки и предпазни въжета, когато се счете за необходимо. За всички химикали, използвани на терен, целостта на контейнерите беше проверена преди полевата кампания и информацията за вида и концентрацията беше етикетирана. За измервания на място бяха използвани многопараметрични измервателни уреди. Преди полевата кампания бяха проверени всички калибровки на инструментите и калибровките бяха извършени, когато е необходимо.

Поради големия брой проби и полевата работа, извършена от различни изследователи, правилната стратегия за етикетиране беше от голямо значение за постигането на добри резултати от проекта (Приложение Таблица 1-2). В този контекст беше използвана буквено-цифрова система за кодиране (XYDDMMYYYYAA). Първият символ обозначава типа на матрицата (1 = вода, 2 = седименти, 3 = биота), вторият символ - категорията на водния обект (1 = приток, 2 = лагуна, 3 = крайбрежна зона), следващите осем цифри - датата на вземане на проби, а последните две цифри - поредният номер на пробата в рамките на този ден. GPS координати, дълбочина на вземане на проби, време и тип на матрицата бяха записани за всяко събитие за вземане на проби.

2.1.2. Матрично-специфични протоколи

Пробите, взети от всяка станция, бяха поставени в стъклени и пластмасови контейнери. Водните проби, събрани за хлорофил-α, бяха напълнени в 5-литрови светлоустойчиви пластмасови контейнери. Пробите бяха транспортирани до лабораторията възможно най-бързо (+4 °C).

Дънни седименти, събрани съгласно ISO 5667-2:1991 и ISO 5667-12:2017, бяха взети от горния 5-сантиметров слой, хомогенизирани и подложени на сухо пресяване през сито с размери 63 μm. Получената фракция беше разделена на две с шпатула. Първата от тези фракции беше прехвърлена в пластмасов контейнер за анализ на следи от метали, а другата беше увита в алуминиево фолио за анализ на микропластмаси. За

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

всяко аналитично изследване са необходими поне 100–200 g проба от фракцията <63 μm.

Като индикатори за трофична история бяха използвани $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ и съотношенията %C и %N. Освен това бяха изследвани и профили на микроелементи, свързани с дълбочината. В този контекст бяха събрани седиментни проби от лагуната Балък в Турция. От всяко място бяха взети две дублирани проби, разположени на няколко десетки метра едно от друго, като общо бяха получени четири проби. Всяка проба беше получена чрез забиване на PVC тръби с дължина 60–70 cm и диаметър 8–10 cm в седимента на ръка или с помощта на чук, като се получиха поне 30–40 cm седимент.

- A (височина на компресия): Вътрешна (височина на пробата от върха на пробата до повърхността на седимента вътре в пробата) минус Външна (височина на пробата от върха на пробата до повърхността на седимента извън пробата);
- B (проникване на пробата): Дължина на тръбата – Вътрешна;
- % на компресия = A x 100 / B.

Проби, показващи повече от 20% компактност, не бяха приети и бяха взети повторно проби. Приетите проби бяха запечатани от двата края, присвоен им беше уникален идентификационен номер, позиционирани чрез GPS и транспортирани в изправено положение по време на транспортирането.

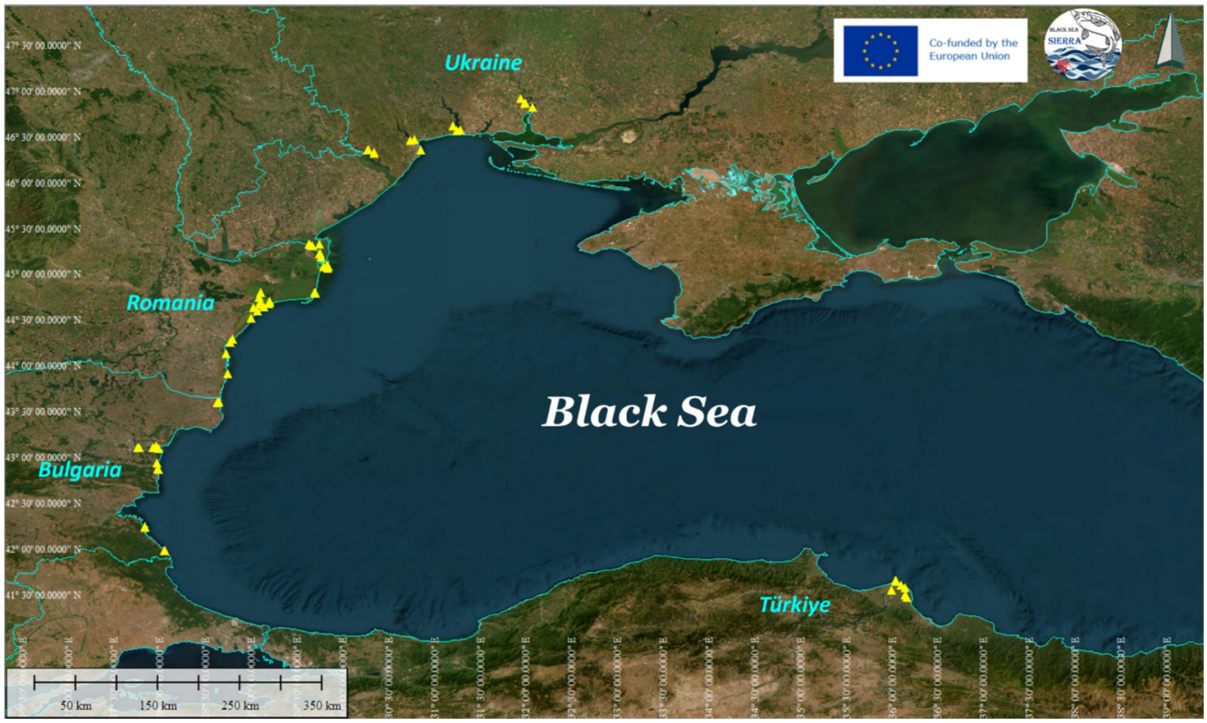
2.1.3. Съхранение и транспорт

Всички проби са съхранявани при температура 2–4°C в изолирани охладителни кутии по време на транспортиране. В лабораторията те са съхранявани във фризери при -20°C в съответствие с ISO 5667-3:2024. Пробите от седименти са съхранявани в торбички от алуминиево фолио или найлонови торбички с цип; водните проби са съхранявани в запечатани стъклени или пластмасови контейнери в зависимост от целевия аналит. Пробите от седименти са държани изправени по време на транспортирането и са замразени изправени веднага след пристигането им в лабораторията. Тази практика е от

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

съществено значение за предотвратяване на смесването на слоевете и за потискане на микробната активност след вземане на проби.



Фигура 1. *Обзорна карта на изследваните области*

2.2 Стандартни лабораторни аналитични процедури: Процеси на подготовка на пробите

2.2.1. Съхранение на пробите, реактиви и транспорт

Внимателно е гарантирано, че всички реактиви, използвани в полевите изследвания, отговарят на изискванията за аналитично качество (ISO 5667-3:2024). Освен това, реактивите са етикетирани, сроковете им на годност не са превишени и са съхранявани отделно от контейнерите за проби между полевите изследвания. Веднага след добавяне на консерванта, всяка проба е етикетирана и полевите бланки са използвани за периодична проверка. При водните проби е взето предвид аналитичното значение на материала на контейнера. Металите са подкиселени с HNO_3 до pH < 2 в полиетиленови или тефлонови контейнери, хлорофил-α филтрите са съхранявани замразени при -20°C

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

на тъмно (Таблица 3 от Приложението). Съхранението на седиментите варира в зависимост от целевия параметър.

2.2.2. Физикохимични параметри

pH беше определено потенциометрично (EN ISO 10523:2012); докато разтвореният кислород беше определен чрез титруване на Винклер (EN 25813:2004). Кислородното насищане, от друга страна, беше изчислено от равновесната стойност при стайна температура и соленост. Хранителните видове бяха измерени спектрофотометрично. Стойностите са следните: $N\text{-}NH_4$ 630 nm, $N\text{-}NO_2$ 540 nm, $N\text{-}NO_3$, 540 nm след редукция с Cu-Cd колона или алтернативно с натриев салицилат 415 nm SR ISO 7890-3:2000; докато общият азот беше определен с Cu-Cd редукция 540 nm след алкално персулфатно окисление. Фосфатът беше измерен като редуциран антимон-фосфомолибдатен комплекс 885 nm. За общ фосфор беше приложена предварителна персулфатна минерализация преди същото колориметрично отчитане. Разтвореният силиций беше определен като редуциран силикомолибдатен комплекс 810 nm с добавяне на оксалова киселина за потискане на фосфатната интерференция. TOC (Общ органичен въглерод) беше измерен чрез каталитично окисление при 680°C с недисперсно инфрачервено (NDIR) детектиране след отстраняване на карбоната, TSM (Общо суспендирани вещества) беше определен гравиметрично върху предварително изсушени 0,7 µm стъклени филтри. Солеността, проводимостта, TDS (Общо разтворени твърди вещества) и pH бяха регистрирани едновременно “in situ” в морски, лагунни и речни станции с преносим многопараметричен измервателен уред, чието калибриране беше проверено/извършено преди теренната работа.

2.2.3. Микропластмаси

Пробите от седименти, получени при полевите изследвания, бяха промити с дейонизирана вода, изсушени при 60°C в продължение на 3 дни и прекарани през 5 mm сито. Аликвотни проби от един килограм бяха подложени на разделяне по плътност с $ZnCl_2$ (1,5 L, 2 min магнитно разбъркване, утаяване за една нощ) и този процес беше

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

повторен три пъти; супернатантът беше събран с помощта на метално сито 20 μm, използвайки вода Milli-Q. След изсушаване при 60°C в продължение на 24 часа, органичната материя беше разградена с H_2O_2. Екстрактът беше филтриран с помощта на Whatman филтър и изсушен в стъклени петриеви панички при 60°C в продължение на 24 часа. Частиците бяха изследвани под микроскоп с анализ на изображението. Впоследствие те бяха класифицирани според цвят, форма (пелета, пяна, фрагмент, влакно, филм) и размерите им в пет различни класа (от <1000 до 4001–5000 μm). За химическа идентификация беше приложена FTIR спектроскопия и за всяка визуална група бяха анализирани три представителни парчета.

2.2.4. Тежки метали във вода и седименти

Речната и лагунната вода (10 mL, подкиселена с 0.1 mL 65% HNO_3) беше анализирана чрез ICP-MS съгласно EPA 200.8 (TDS < 0.1%); докато морска вода (0.1–0.2 mL, разредена до 10 mL в 1% suprapur HNO_3) беше анализирана в съответствие с процедурата EPA 6020 (TDS до 0.2%). И при двата метода бяха направени трикратни измервания, използвайки 27-елементни калибровъчни стандарти Agilent (8500-6940 2A и 8500-6940 Hg), CRM UME CRM 1201 и вътрешен стандарт Agilent 5188-6525; LOD (граница на откриване) и LOQ (граница на количествено определяне) бяха докладвани за всеки елемент (Таблица 4 от Приложението). Проби от водорасли бяха приготвени по модифициран метод на EPA 200.2, докато тъканите от риби и мекотели бяха обработени съгласно EPA 200.3. Проби от водорасли (0,2–0,5 g) бяха разградени в тефлонови съдове в микровълнова система за разграждане при 180 °C, използвайки концентрирана азотна киселина (65 % HNO_3). Проби от тъкани от риби и мекотели (1,5 g) бяха разградени при 200 °C в микровълнова система за разграждане, използвайки смес от концентрирана азотна киселина (65 % HNO_3) и водороден пероксид (30 % H_2O_2). След завършване на процеса на разграждане, всички разтвори бяха доведени до краен обем от 50 mL с ултрачиста вода и подготвени за елементен анализ.

Пробите от седименти бяха изсушени при 50–55°C за ⩾72 часа, раздробени в ахатов хаван и пресяти с размер <63 μm. Проби от 0,5–1 g бяха разградени в царска

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

вода (HCl:HNO_3, 3:1; 9 mL 30% HCl + 3 mL 65% HNO_3) в затворени тефлонови контейнери чрез микровълнова фурна при 200°C за 15 + 15 минути (ISO 11466, ISO 12914). Впоследствие те бяха прехвърлени в 50 mL полипропиленови епруветки и разредени с ултрачиста вода. При калибрирането бяха използвани стандартът Agilent 8500-6940-2A-Hg и вътрешният стандарт 5188-6525, а контролът на качеството беше проверен трикратно спрямо CRM NIST 2702 (13 сертифицирани елемента: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Резултатите от LOD, възстановяването, %RSD и CRM бяха представени в табличен вид. Двадесет допълнителни елемента (Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Mo, Ag, B, Al, Si, P, Se, Tl, U) бяха измерени с информационна цел, без да се извършва изчисление на добив.

2.2.5. Обработка на седиментни ядки и геохимичен анализ

Замразените проби бяха разрязани надлъжно на две и фотографирани за стратиграфска документация. По-късно те бяха разделени на резени от 1 cm с почистен назъбен нож. Всеки резен беше разделен на две; едната половина беше обработена в Университета в Палермо за следи от метали и стабилни изотопи, а другата половина беше архивирана. За всяка половина от резена обемът беше измерен чрез изместване със спринцовка (60 или 100 mL; 1 cc = 1 cm^3), мокрото тегло - чрез изсипване в предварително претеглени петриеви панички, докато сухото тегло беше определено след сушене при 60°C до постоянно тегло (24–48 часа) и охлаждане в ексикатор за ≥1 час. Впоследствие, след отстраняване на черупките, камъните и отломките, те бяха смлени на фин прах с хаванче. Минимално сухо тегло от 15 g беше стандартизирано за всяка подпроба. Общият фосфор и тежките метали (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V, Zn) бяха определени количествено чрез ICP-OES (Optima 8000, PerkinElmer; USEPA 6010C/2007) след микровълново киселинно разграждане в смес HNO_3:HF:H_2O_2:Milli-Q (6:2:0.4:1.6), използвайки системата Mars 5 CEM (USEPA 3051/2007). При анализа на елементи с висока летливост, като As и Hg, в устройството ICP-OES беше интегриран генератор на хидриди. За контрол на качеството беше използван CRM NIST 2702. LOQ беше измерен като 0,003 mg kg^{-1} dw (сухо тегло) за повечето метали, 0,01% за Fe и Al и 0,005% за TP. Съотношенията на стабилните

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

изотопи и съдържанието на елементи ($\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$, TN, TOC) бяха определени чрез IRMS (Thermo Scientific Delta XP), свързан с елементен анализатор (Flash EA1112): ~20 mg смлян седимент в калаени капсули (5×9 mm) за $\delta^{15}N$ и TN; докато ~10 mg смлян седимент в сребърни капсули, третирани с HCl и изсушени при 50°C за 30 минути, бяха използвани за $\delta^{13}C$ и TOC. Стойностите бяха изразени в делта нотация (‰) спрямо атмосферния N_2 и варовика Pee Dee Belemnite: δXsample‰ = ((Rsample/Rstandard)-1) x 1000. LOQ беше записана като 0,005% за TN и 0,01% за TOC.

2.3. Статистически методи и методология за оценка на данни

За да бъде гъстият набор от данни, получен в рамките на проекта SIERRA за Черно море, разбираем, обработката му с обща методология, включваща статистически, визуални и оценъчни методи, беше от изключителна важност. В този контекст, за статистически анализи и визуализации бяха използвани софтуерните програми SPSS и R (RStudio). Преди корелационния анализ беше проверено дали данните показват нормално разпределение, използвайки теста на Шапиро-Уилк. При данни, които не показват нормално разпределение (или броят на пробите е малък), за корелацията беше използван корелационен анализ на Спиърман, а за сравнителния анализ - непараметрични тестове. В изследването, сред клъстерните анализи (CA heatmap) беше предпочитан йерархичният клъстерен анализ. Към анализа беше приложена Z-Score корекция, използван е методът на Уорд и е предпочитано евклидовото разстояние (Tunca et al. 2026). Освен това, в рамките на изпълнения проект бяха използвани и индекси за биоакумулация и физиологично натрупване, както и индекси за оценка на риска за човешкото здраве. Подробни обяснения на всички тези индекси могат да бъдат намерени в Приложение Таблица 5. Статистическата значимост на разликите в характеристиките на микропластмасите (цветове, форми и видове полимери) в различните изследвани места е оценена с помощта на еднопосочен пермутационен многовариантен дисперсионен анализ (PERMANOVA), базиран на индексите на различия на Брей-Къртис, използвайки 9 999 пермутации, за да се осигури надеждно тестване (Anderson, 2001).

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ГЛАВА 3

ИЗТОЧНИЦИ НА ЗАМЪРСЯВАНЕ, РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ И ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА ВЪОРЪЖЕНИТЕ КОНФЛИКТИ

В този раздел се оценяват речните зауствания, промишленият натиск, градските отпадъци и войната между Русия и Украйна, които са основните източници на замърсяване, оформящи разпределението на елементите в басейна на Черно море. Демонстрирани са пространствени модели и статистически клъстеризации в мащаб на басейна, както и са сравнени текущи данни и записи преди и след конфликта. Следите от войната върху качеството на водата и седиментите, възможните промени в риска и тяхното значение по отношение на мониторинга на околната среда се обсъждат чрез получените резултати. В допълнение към това, литературата е използвана и за по-добро разбиране на ефектите от въздействието на Русия и Украйна върху басейна на Черно море. Освен това е представена рамка за мониторинг, базирана на риска, за откриване, мониторинг и докладване на замърсяване, предизвикано от конфликти.

3.1. Анализ на източниците на замърсяване в целия басейн: Регионално изследване и сравнение на въздействието на речните зауствания, промишлените дейности и градските отпадъци върху разпределението на елементите във водата и седиментите.

3.1.1. Връзки между регионите и седиментните елементи

Йерархичният клъстерен анализ, приложен за определяне на разпределението на тежките метали в изследваната област и сходствата между станциите, разкри ясни групировки въз основа на елемента и местоположението (Фигура 2). Когато се разгледат резултатите от клъстеризацията по елементи, Cd е ясно отделен от останалите три елемента (Cu, Zn и Ni). Cd образува независима първична група. Това разделяне показва, че постъпването на Cd в изследваната област произхожда от източник, различен от този на другите метали, и/или че проявява различен геохимичен механизъм

Co-funded by the European Union

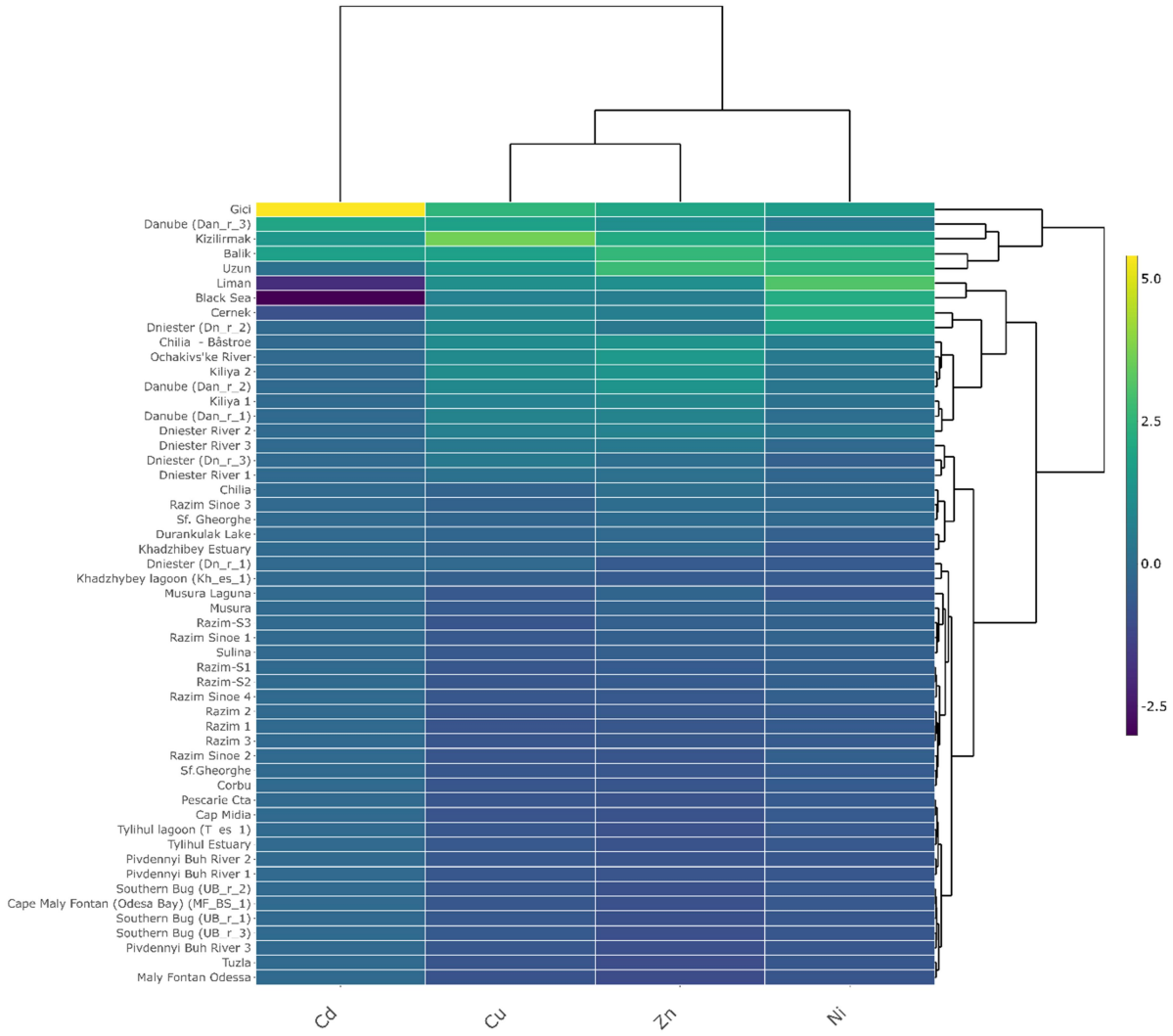
Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

на поведение. В другия основен клъстер, Cu и Zn показват най-голямо сходство, образувайки отделна подгрупа, докато Ni е по-слабо свързан с тази двойка. Това силно клъстериране между Cu и Zn предполага, че тези два метала може да са попаднали в региона чрез подобни промишлени или градски дейности. Подобно съвместно наличие е в съответствие и с близостта на тези метали до подобни промишлени или градски дейности, като пристанищни операции, противообрастващи покрития, поцинкована инфраструктура и повърхностен отток - източници, които са добре документирани в литературата като основни двигатели на съвместното наличие на Cu-Zn в крайбрежните седименти. Въпреки че месинговата сплав (приблизително 70% Cu, 30% Zn) е и основната суровина, използвана в гилзите за боеприпаси, съвместното наличие на Cu-Zn само по себе си не представлява надежден диагностичен белег за военен произход, тъй като е еднакво съвместимо с множество общи антропогенни източници, несвързани с конфликт. Приписването на източник, свързан с конфликт, би изисквало потвърждаващи доказателства, като например съвместно наличие на остатъци от експлозиви (напр. TNT, RDX) в едни и същи станции, изотопни белези, специфични за сплави, използвани в боеприпаси, или пространствена близост до документирани места за отлагане на боеприпаси. При липса на такива доказателства, наблюдаваната в този набор от данни асоциация Cu-Zn трябва да се интерпретира предимно в рамките на конвенционалните промишлени и градски източници на замърсяване, като същевременно остава хипотеза, която си струва да се тества в бъдещи кампании за вземане на проби, специално разработени за улавяне на съвместно разположени експлозивни маркери.

Когато се разглеждат клъстеризацията въз основа на местоположението и регионалното разпределение, натрупването на метали изглежда е тясно свързано с речните отпадъчни води и крайбрежната морфология.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Фигура 2. *Йерархично клъстериране и топлинна карта, илюстриращи геохимичните взаимоотношения и регионалните модели на разпределение на тежките метали (нормализирана Z-стойност) в изследваните крайбрежни и речни райони.*

В анализа станцията Гъджъ лагуна се откроi като най-отличителната локация. Гъджъ лагуна има характера на „гореща точка“, представляваща най-високото натрупване на метали в целия набор от данни. По-специално, тази станция, която показва екстремна стойност по отношение на концентрацията на Cd ($Z \approx 5$), може да е под интензивен антропогенен натиск. Такава екстремна стойност може да увеличи стандартното отклонение на набора от данни при нормализиране на Z-стойността. В

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

резултат на това това може да доведе Z-стойностите на Cd на другите станции близо до нула и визуално да маскира реалните разлики между някои станции.

Във вторичната група, състояща се от локациите Дунав (Dan_r_3), река Къзълърмак, лагуна Балък и лагуна Узун, е важно да се отбележи, че Cu и Zn са в рамките на тенденция за натрупване над средното ниво. Също така е силно впечатляващо, че тези станции показват отчетливи тъмни тонове в колоната Cd в топлинната карта (отрицателна Z-стойност). С други думи, тази група е с високо съдържание на Cu и Zn, докато е под средното за набора от данни по отношение на Cd. Тази антикорелация Cu/Zn-Cd представлява допълнително геохимично доказателство, подкрепящо разделянето на Cd в дендрограмата на елементите. Тя подсилва тезата, че Cd и Cu-Zn в тези станции са свързани с различна динамика на източника. В рамките на групата, река Къзълърмак се наблюдава като положително отделена от останалите станции, особено по отношение на концентрацията на Cu.

За разлика от замърсяващото налягане в главното корито на река Дунав (Dan_r_3), станциите, представляващи дисталните разклонения на делтата на Дунав (Килия, Сулина, Мусура и Свети Георге), са разположени в клъстерите в долната част на топлинната карта. Тези клъстери са съвместно по-хомогенни, с ниски до умерени концентрации. Този модел показва, че динамиката на отлагането на метали в по-широката делтова зона се различава и че замърсяващото налягане намалява чрез разреждане към изходите на делтата. По подобен начин, станциите с украински произход (Днестър [Dn_r_1, 2, 3], Южен Бух, Тилигул и Одеската област [Мали Фонтан]) показаха ниски натоварвания от метали и бяха включени в хомогенния „фонов“ клъстер.

Лагунният комплекс Разим-Синое, представляващ румънското крайбрежие, и станциите близо до Кап Мидия, Корбу, Пескарие Cta формираха най-широкия и хомогенен подклъстер в анализа. Фактът, че концентрациите на метали в тези райони останаха на „фонови“ нива без пикове, показва, че приносът на метали от басейна остава ограничен.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Станциите в лагуната Лиман, Черно море (крайбрежието на делтата Кзълърмак) и лагуната Чернек се открояват с различните си профили. На тези места стойностите на Cd останаха на най-ниските нива от набора от данни, докато концентрациите на Ni бяха над средните. Това разделяне означава, че Ni в региона е до голяма степен различен от източниците на Cd.

Като общ синтез, Cd изглежда е доминиращият замърсител сред изследваните елементи в изследваната област и се концентрира в специфични локални горещи точки. По отношение на общото разпределение, с изключение на главното корито на река Дунав в Черноморския басейн или специфични точки като лагуната Гъджъ, анализираните метали показват относително чист/леко замърсен профил.

3.1.2. Регионални сравнения на седиментните елементи

Разликите в натрупването бяха статистически изследвани при ниво на значимост 95% и сравнението на държавите беше направено съответно (Таблица 6 от Приложението). България беше изключена от „анализа на сравнението на средните стойности“ поради липса на данни.

Анализ на мед (Cu): Наблюдавано е, че концентрациите на мед (Cu) в Турция са значително по-високи от тези, регистрирани в Румъния 1 (INCDPM), Румъния 2 (MBNAR) и Украйна ($p < 0,001$). Нивата на мед (Cu) в Украйна са значително по-високи от двата румънски изследвани района (INCDPM и MBNAR) ($p < 0,05$), а при сравнението между страните, проведено за Румъния, не беше открита статистически значима разлика между изследваните райони Румъния 1 и Румъния 2 по отношение на натрупването на мед ($p=0,198$).

Анализ на никел (Ni): По отношение на Ni, Турция, както и при медта, беше определена като мястото с най-високо натрупване сред всички изследвани райони и разликата е статистически значима ($p < 0,001$). По-специално за Румъния, Румъния 1 е значително по-висока от Румъния 2 ($p=0,003$). Не е наблюдавана статистическа разлика между данните за Украйна и данните за Румъния 1 ($p=0,984$). Украйна също показва по-

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

високи стойности в сравнение с региона Румъния 2, но тази разлика не достига статистическа значимост на ниво 0,05 (p=0,069).

Анализ на оловото (Pb): Високата вариация и стандартната грешка (40,29) на концентрацията на олово в Турция доведоха до статистически незначими разлики между Турция и други страни ($p > 0,05$). Докато Украйна има значително по-високи концентрации на олово в сравнение с регионите Румъния 1 (p=0,042) и Румъния 2 ($p < 0,001$), при сравнение на наборите от данни за Румъния е установено, че проучването Румъния 1 съдържа значително по-високи нива на олово от проучването Румъния 2 (p=0,044).

Анализ на цинк (Zn): Когато се изследват нивата на Zn, Турция отново показва най-високи стойности в сравнение с всички останали места и разликата е достатъчно голяма, за да се окаже статистически значима. ($p < 0,001$). Докато нивата на Zn в Украйна са значително по-високи от регион Румъния 2 ($p < 0,001$), не се наблюдава статистическа разлика между Украйна и регион Румъния 1 (p=0,637). Сред местата в Румъния, Румъния 1 показва значително по-високо натрупване на Zn от Румъния 2 (p=0,003).

Анализ на желязо (Fe): Турция също показва най-високо натрупване по отношение на Fe ($p < 0,001$). Между Украйна и Румъния 1 не се наблюдава значителна разлика (p=0,433). По подобен начин не е открита статистически значима разлика по отношение на концентрациите на Fe между двете румънски проучвания (p=0,194). Регионът Украйна обаче показва значително по-високи концентрации на Fe в сравнение с регион Румъния 2 (p=0,001).

В обобщение: Статистическите сравнения ясно показват регионален градиент на замърсяване. Съответно, докато крайбрежният регион на Турция постоянно показва най-високо натрупване на почти всички анализирани метали (Cu, Ni, Zn, Fe), местоположението Румъния 2 (MBNAR) се откроява като относително най-чистата среда, показвайки предимно най-ниските концентрации на метали в целия набор от данни.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

3.1.3. Взаимоотношения и групиране на водни параметри и елементи

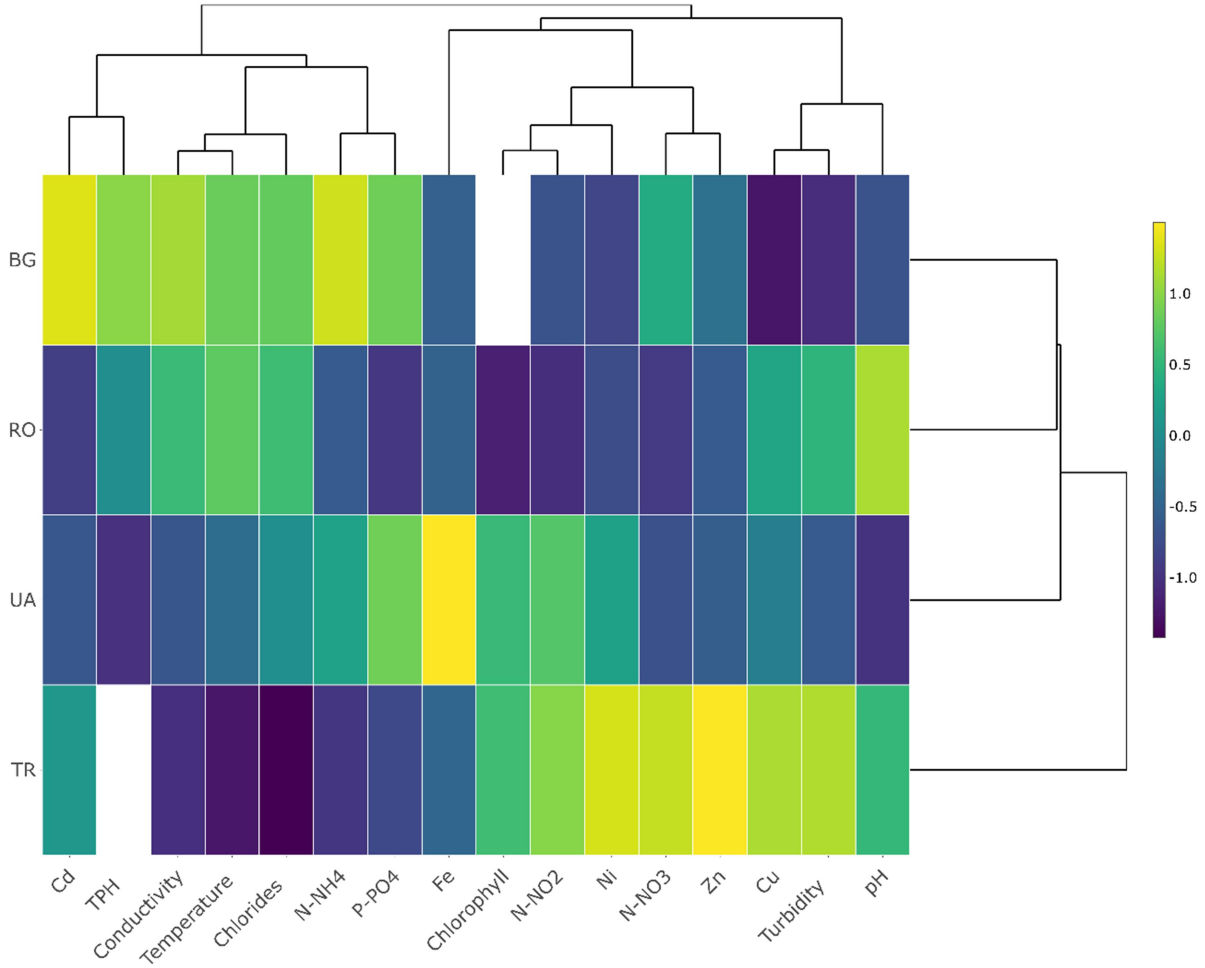
Параметърната дендрограма е образувала два различни подклъстера, разделящи се един от друг с отчетливи, почти абсолютни линии (Фигура 3).

Клъстер I: Този клъстер обхваща Cd, TPH, проводимост, температура, хлориди, N-NH4 и P-PO4. Силната корелация между проводимостта, температурата и хлоридите отразява основната минерализация и градиента на соленост на водните маси. Cd образува най-близкия подклъстер директно с TPH в дендрограмата. Тази ситуация носи значението на силна връзка и общ източник между Cd и TPH. Тази силна първична връзка с TPH показва специфични антропогенни източници, като пристанищни дейности и корабен трафик. Cd е свързан с групата проводимост-температура-хлорид на по-горно ниво.

Клъстер II: Този клъстер, от друга страна, обхваща Fe, хлорофил, N-NO2, Ni, N-NO3, Zn, Cu, мътност и pH. Близкото групиране на Ni, Zn и Cu помежду си и с мътността показва, че тези метали са свързани със суспендирани частици. Отново, въз основа на това откритие, вероятността Ni, Zn и Cu да бъдат транспортирани във фазата на частиците също трябва да се вземе предвид. Тази закономерност едновременно показва, че повърхностните оттоци с наземен произход също играят важна роля като механизъм за пренасяне. Друго важно откритие е наличието на хлорофил и Fe в рамките на един и същ подклъстер. Тази ситуация предполага, че нивата на Fe в региона може да са ограничаващ фактор, допринасящ за първичното производство.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Фигура 3. *Топлинна карта и йерархичен клъстерен анализ на параметрите за качество на водата и микроелементите в Черно море*

3.1.4. Пространствено клъстериране и регионални характеристики

Според дендрограмата, йерархията на сходство е следната: (България – Румъния) > Украйна > Турция. Тук Румъния 1 (INCDPM) и Румъния 2 (MBNAR) се третират като един клъстер.

България и Румъния: Тези два региона показват най-голямо сходство по отношение на параметрите на минерализация. България се откроява отчетливо сред всички региони с жълтия цвят в колоната Cd на топлинната карта (най-високият Z-скор на набора от данни). Наред с това, има и забележителни различни разделения. Въпреки високите стойности на Cd, Zn и Cu в България са сред най-ниските нива на набора от

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

данни. Това разделяне Cd/Cu-Zn е изключително важно откритие, тъй като натоварването с Cd в България може да е независимо от промишлените източници на метали (които обикновено носят Zn и Cu заедно) и показва специфична дисперсия на точкови източници. В Румъния, от друга страна, е изключително забележително, че докато стойността на Cd остава на най-ниските нива на набора от данни, стойността на pH достига най-високия Z-скор.

Украйна: Най-забележителната характеристика на профила на Украйна е високата стойност на концентрациите на P-PO4, ясно видима с жълтия цвят на топлинната карта. Този параметър достига своя пик в Украйна сред всички региони. Това откритие е важно и в контекста на въоръжения конфликт, който е основният фокус на проекта. Тъй като дисфункцията или спирането на инфраструктурата за пречистване на отпадъчни води при конфликтни условия (или разрушаването на язовир Каховка) може значително да увеличи натоварването с хранителни вещества, въпросната аномалия на P-PO4 трябва да се третира не само като хидрологичен процес, но и като потенциален проследим сигнал за деградация на инфраструктурата, предизвикана от конфликта.

Турция: Турция е напълно отделена от останалите страни в дендрограмата и е позиционирана като отчетлив аномалия. Пробите от Турция показват сериозно високи стойности в сравнение с всички останали страни по отношение на Ni, Zn, Cu, N-NO3 (което, за разлика от N-NO2 в Украйна, показва повърхностен отток на селскостопански води) и мътност. Жълтите тонове на топлинната карта показват ясно тези високи стойности. За разлика от това, Турция има най-ниските стойности в набора от данни за температура, хлориди и проводимост (подобно на Украйна, в резултат на разреждане на сладка вода с речен произход). Наблюдението на ниска соленост, заедно с високи стойности на метали и мътност по този начин, засилва вероятността входът да е от земен произход чрез реките.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

3.1.5. Разпределение на микропластмасите, морфологични характеристики и полимерен състав в седиментите

За да се разкрият механизмите за пренос на замърсяване в басейна и да се оцени хроничният натиск на сухоземните замърсявания върху морската екосистема, използвайки холистичен подход, като част от проекта беше проведено и проучване на микропластмасите (MP). Проучването е проведено върху проби, получени от Турция. По протежение на континуума, простиращ се от речната линия до лагунните системи и оттам до крайбрежното морско дъно, бяха изследвани изобилието на микропластмасите, разпределението на размерите, цветовият профил, морфологичните структури и полимерните състави в седиментните проби. Проведените анализи разкриха, че има вариации в пространственото разпределение и физикохимичния характер на микропластмасите в целия басейн.

Изобилие на микропластмасите и градиент на сухоземен транспорт: Количественото наличие на микропластмасите в седиментите показва статистически високо значима вариация между местата за вземане на проби (ANOVA, $F = 11.76$, $p < 0.001$). Речните седименти, съдържащи най-голямо количество микропластмаси в басейна, се открояват като основен източник на замърсяване и вектор-носител със средна стойност на изобилието от 70 елемента/кг-1 (±26.94 елемента/кг-1). На изпускателната линия, отдалечаваща се от входния фокус и приближаваща се към морската среда, е регистрирано отчетливо намаление на плътността на микропластмасовите частици в резултат на хидродинамична дисперсия, динамика на седиментация и механизми на разреждане. Пробите от седименти, взети от крайбрежното морско дъно, представляват глобалното минимално ниво на замърсяване на басейна с 6,8 ± 4,14 броя/кг-1. Лагунните системи, разположени между речните и морските части, от друга страна, показват междинни стойности като преходни зони, филтриращи пластичното натоварване на сухоземния отток. Реката изглежда е носител (източник за приемащата среда), морето - приемаща среда, а лагуните - преходни матрици.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Разпределение на размера и динамика на фрагментацията: Статистическата разлика, наблюдавана в данните за изобилието, не е наблюдавана в разпределението на микропластичните частици между зоните за вземане на проби според техните размери и не е открита статистически значима разлика (ANOVA, F = 0,775, p = 0,59). Размерът на частиците е хомогенен, независимо от матриците.

Цветен профил и локализирани трасерни сигнали: В рамките на проучването е установено наличие на микропластмаси в общо 7 различни цветови категории: бяло, черно, прозрачно, синьо, червено, зелено и розово в седиментната матрица. За резултатите от цветните изследвания е извършен еднопосочен PERMANOVA анализ, използващ коефициента на Брей-Къртис. За разлика от наблюдаваната хомогенност в размерите на микропластмасите между различните среди, той потвърждава, че има много силна вариация в разпределението на цветовете между станциите (One-Way PERMANOVA, F = 1.973, p = 0.0031). Във всички анализирани проби от седименти, „белият“ цвят достига най-висока степен на разпространение и придобива доминиращо качество на категорията. За разлика от това, „розовите“ микропластмаси се открояват като тези с най-ниска скорост на изхвърляне.

Морфологична класификация и профил на разпределение на формата: В резултат на проведените морфологични характеризиращи изследвания в седиментната матрица са дефинирани 4 основни форми на микропластмаси: пяна (пяна), влакно (влакно), фрагмент (фрагмент) и филм. Форма на пелети обаче не е открита. Пространственото разпределение на морфологиите на микропластмасите показа статистически значима хетерогенност на база станция (One-Way PERMANOVA, F = 3.124, p = 0.0008).

FTIR спектроскопия и проверка на полимерната матрица: Анализите с инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR), извършени с цел аналитична проверка на визуалната идентификация, показаха, че микропластмасите се състоят от 4 основни типа полимери. Това са полистирен (PS), полипропилен (PP), полиетилен (PE) и полиетилен с висока плътност (HDPE). Пространственото разпределение на тези типове полимери между станциите за вземане на проби показа

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

статистическа вариация, точно както в разпределението на формата и разпределението на цвета (One-Way PERMANOVA, F = 3.383, p = 0.0001).

3.2. Сравнение на данни преди и след въоръжения конфликт: Вариации в риска, разкрити чрез сравняване на текущи данни, получени от конфликтни зони, с исторически данни

3.2.1. Сравнение на исторически данни и текущи данни с помощта на основни проби

Общо 4 проби от седименти, взети от лагуната Балък в делтата Самсун Къзълърмак, са взети общо 4 проби, включително 2 от референтни (Ref R1 и Ref R2) и 2 от засегнати зони (Imp R1 и Imp R2). Причината за изучаването на тези проби е да се сравнят данните от минали периоди с настоящите и да се търсят доказателства за оценка на евентуалните военни въздействия. Поради тази причина повърхностните и дънните слоеве на седиментните проби, взети от лагуната Балък, и пробите бяха сравнени помежду си. В откритите открития се открояват ясно различаващи се геохимични модели в засегнатите и референтните зони. В засегнатата зона вертикалното разпределение на органичния въглерод (Corg) и общия азот (Ntot) показва разлика между двете проби. В Imp-R2 се наблюдава, че тези параметри достигат най-високите си стойности не в повърхностните слоеве, а в интервала на дълбочина 8–19 cm и чрез рязко намаляване към повърхността те регресират до нивата на референтната зона (Фигура 4). Съдържанието на Corg пада до 0,2% от сухото тегло на повърхността, а на Ntot до 0,020%. За разлика от това, в ядрото на Imp-R1, концентрациите на Corg и Ntot се покачват в долната част. Ptot също следва подобен модел, като високи стойности са наблюдавани в средната част на Imp-R2, както и в горната, така и в долната част на Imp-R1.

Когато се изследват изотопните данни, се вижда, че стойностите на $\delta^{13}C$ в засегнатата зона като цяло се понижават, въпреки лекото увеличение (до -26,1‰) към повърхността. Тази ситуация показва, че алохтонният (външен източник) принос на

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

органична материя и продължаващото еутрофикационно налягане все още поддържат своето доминиране в региона. Стойностите на $\delta^{15}N$, от друга страна, намаляват близо до повърхността в ядрото на Imp-R2 и този модел може да се интерпретира като частично отслабване на антропогенния принос на азот.

Когато се оценяват профилите на микроелементите, се вижда, че As показва отчетливо увеличение към повърхността в импактираната зона (Фигура 5). В ядрото Imp-R1 концентрацията се е повишила от 6,19 mg kg^{-1} до 14,51 mg kg^{-1}. Co, от друга страна, показва отчетливо обогатяване в горната половина на профила и в двете импактирани ядра. За разлика от това, докато пикови концентрации на Pb, Cu, Fe, Zn, V, Ni и Hg са наблюдавани само в интервала от 8–20 cm дълбочина в ядрото Imp-R2, в ядрото Imp-R1 Cu, Fe и Zn показват по-ниски стойности в средната част. Cr не показва отчетлива вертикална тенденция в нито една от зоните.

Референтните проби (Ref R1 и Ref R2), за разлика от импактираната зона, показват до голяма степен гладък и хомогенен вертикален профил. Въпреки това, две важни изключения правят впечатление. Стойностите на $\delta^{13}C$ се увеличават от -27,6‰ до -21,3‰ към повърхността. Заедно със съпътстващото намаление на $\delta^{15}N$, този модел показва изместване към автохтонни източници на органична материя през последния период и че трофичният статус е относително отслабен. Mn, междувременно, показва постепенно увеличение към повърхността в референтната зона, докато As намалява към повърхността. Този модел показва точно обратна тенденция спрямо засегнатата зона.

В общата оценка, две открития особено се открояват. Периодът на най-интензивно замърсяване в засегнатата зона съответства не на повърхностните слоеве, а на хоризонта 8–20 cm в ядрото Imp-R2 и долната част в ядрото Imp-R1. В референтната зона, от друга страна, увеличението на $\delta^{13}C$ и намаляването на $\delta^{15}N$ към повърхността се открояват като индикатор за трофично натоварване, което се проявява не чрез обогатяване с микроелементи, а чрез изотопно изместване, и което е отслабнало през последния период.

Резултатите, получени от проучването на ядрото, не са открили натрупване на елементи, които биха могли да бъдат с военен произход в делтата на Самсун

Co-funded by the European Union

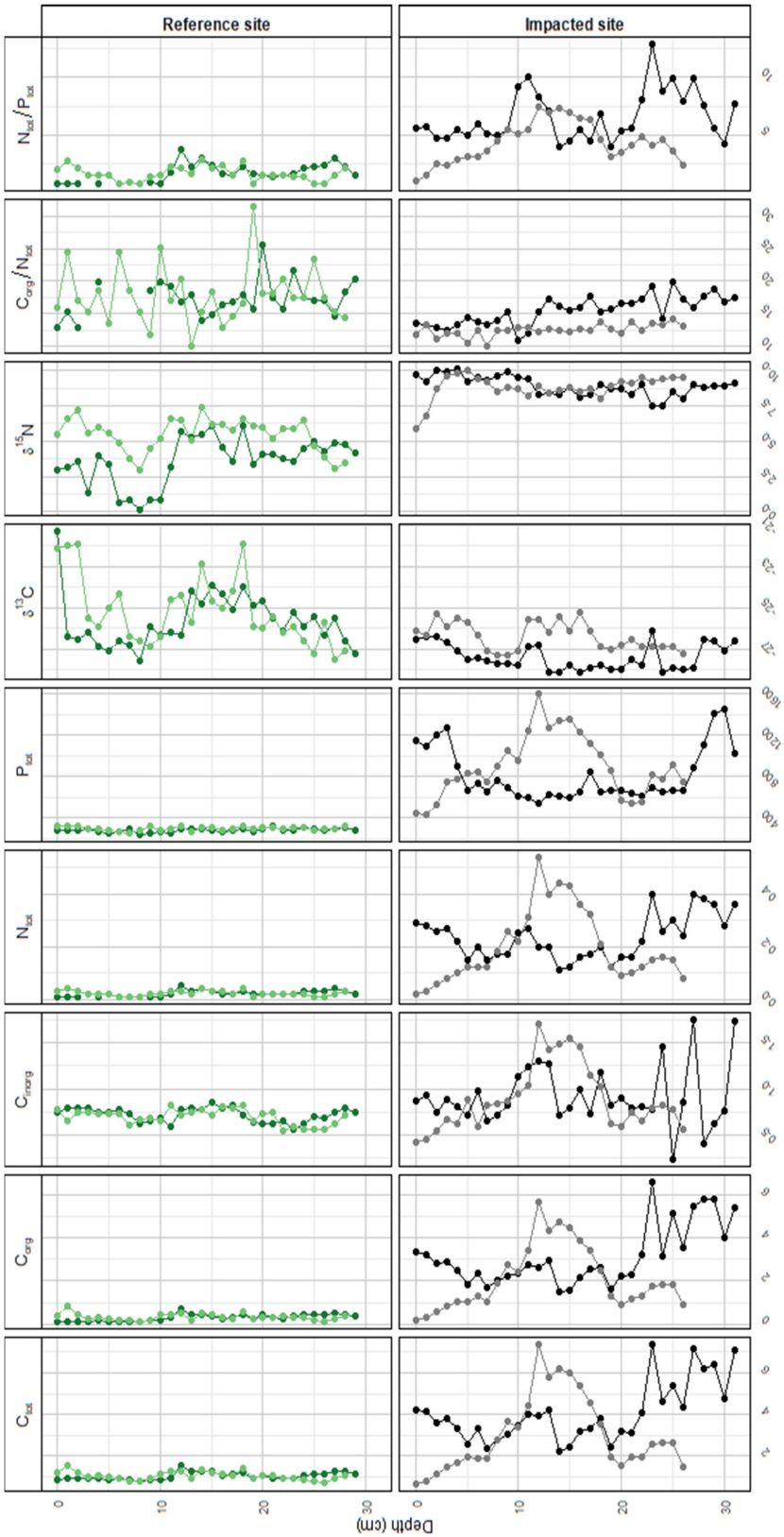
Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Кзъзлърмак. Напротив, той е установил тенденция на намаляване на концентрациите на повечето елементи през последните периоди. Въпреки това, рискът от въздействия от невоенни, особено селскостопански, промишлени и битови замърсявания в региона, които маскират военните последици, запазва своята важност (фигура 4, 5).

В допълнение, разделът по-долу съдържа някои важни проучвания, изследващи въздействието на руско-украинската война в региона.

Co-funded by the European Union

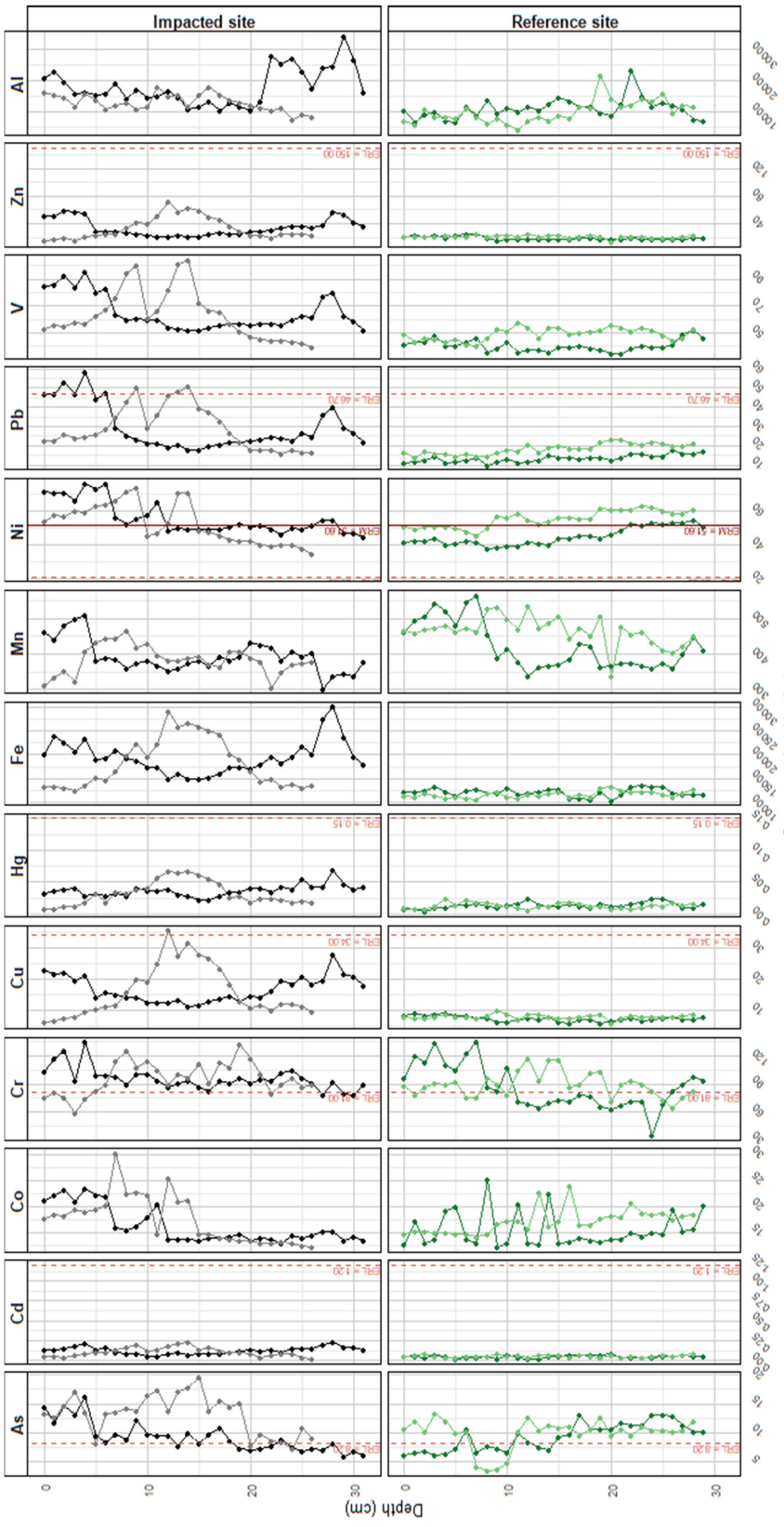
Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



***Фигура 4**. Вертикални профили на Ctot (%), Corg (% DW), Cinorg (%), Ntot (%), Ptot (mg kg^{-1}), $\delta^{13}C$ (‰), $\delta^{15}N$ (‰), Corg/Ntot (ratio), Ntot/Ptot (ratio).*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Фигура 5. *Вертикални профили на елементите с позоваване на долните граници на обхвата на ефекта (ERL)/медианните граници на обхвата на ефекта (ERM) (Long and Morgan 1991).*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

В своето проучване, публикувано през 2025 г., Квач и колегите му изследват въздействието, създадено върху екосистемата на Черно море от язовир Каховка, който беше разрушен по време на войната между Русия и Украйна. Според резултатите, през първите 6 месеца на войната (2022 г.) чрез сателитни изображения са открити общо 31 масивни нефтени разлива, обхващащи 16,2% (4711,6 км²) от северозападната част на Черно море. Тези разливи са засегнали сериозно „Морските защитени зони“ (МЗЗ) в региона. В проучването е установено, че 21% от „Филофората на Зернов“, която е важно местообитание на морското дъно, и 67% от Национален парк Белобережье Святослава са били изложени на замърсяване с нефт. Според проучването, с разрушаването на язовир Каховка, десетилетия промишлени отпадъци от Запорожката област, дънни кал, съдържащи тежки метали, повече от 150 тона машинно масло, органични отпадъци и мини са били отнесени в морето от масивен наводнение. Вследствие на това, солеността внезапно спадна до 4-5‰ на места, а амониевият азот, който е индикатор за замърсяване на отпадъчните води, скочи рязко до 13,8 пъти над законовите граници. Огромно количество хранителни вещества (азот/фосфор), навлизащи в екосистемата, е регистрирано увеличение със 170% до 280% на нивата на хлорофил-а и рекорден цъфтеж от +1400% на потенциално токсични цианобактерии (синьозелени водорасли). Поради внезапния срив в сладководния сектор и замърсяване, по крайбрежието на Черно море е наблюдавана масивна смъртност на шарани и сладководни риби. С разрушаването на язовира, 11400 тона (на стойност приблизително 267 милиона долара) рибни запаси са загубени в рибарския сектор. С пълното превръщане на околната среда в сладководна в естуара на Днепър, беше установено, че видове като скариди, ктенофори и медузи напълно изчезнаха, докато сладководни видове като червеноперка и щука станаха доминиращи. С увеличаването на сладководния поток, морските треви в естуара бяха изкоренени и изхвърлени, а на тяхно място сладководното растение, наречено Ceratophyllum demersum (роголистник), стана силно доминиращо по бреговете до 200 метра от брега (Kvach et al., 2025).

В проучването от 2025 г. на Дзян и колеги, краткосрочните биогеохимични реакции, настъпващи в Северозападно Черно море след срутването на язовир Каховка,

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

бяха анализирани със сателитни данни (Sentinel-3 OLCI), хидрологично моделиране и in situ данни. Според резултатите, срутването на язовира е засегнало повече от 50% от района на Северозападно Черно море. В 57% от региона нивото на общите суспендирани твърди вещества (TSS) се е повишило над 5 пъти спрямо средното преди бедствието, а концентрацията на TSS е достигнала 100 пъти спрямо преди бедствието в две области: бреговете на Фонтанка (от 0,5 g/m³ до >55 g/m³) и централната северозападна част на Черно море (от 0,6 g/m³ до 65 g/m³). По отношение на хранителните вещества, около брега на Одеса са наблюдавани отчетливи увеличения на нивата на нитрати и фосфати. Този екологичен шок е предизвикал силен цъфтеж на водорасли в рамките на една седмица, който е продължил 20 дни. В 66% от Северозападната част на Черно море нивото на хлорофил-а е надвишило 5 пъти средното си значение преди колапса. Докато средното съотношение Chl-a/TSS в облака TSS е било 0,6 на 9 юни, то се е повишило до максимум 1,8 на 16 юни, което е довело до промяна на цвета на водата от кафяво/сив в зелен. Също така, с експлозията на язовира, той е пренесъл високи концентрации на тежки метали (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Cd) и в северозападната част на Черно море. При анализа на водата е установено, че някои метали (особено Zn) превишават стандартите за качество на околната среда (СКОС) (Jiang et al., 2025).

В проучването, проведено от Коморин и колеги, публикувано през 2026 г. в Северозападния район на Черно море, по-специално в крайбрежните води на Одеса и трансекта река Днепър-естуар-море, захранващ тези води, те са открили и моделирали сигналите за замърсяване, образувани по крайбрежията на Черно море в контекста на руско-украинската война, с три различни подхода (рутинна хидрохимия, приоритетни замърсители и химически отпечатък на изхвърлен на брега нефт). Според констатациите на статията, въпреки че дългосрочните рутинни измервания показват, че морската вода има ясен сезонен цикъл, краткосрочни, но много тежки аномалии започват да се регистрират в химичния състав на водата от втората половина на 2024 г. нататък. Тези аномалии се проявяват под формата на внезапни спадове (опасни минимуми) в нивата на разтворен кислород и резки скокове в хранителните вещества

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

като азот/фосфор. Приоритетните замърсители (тежки метали, полициклични ароматни въглеводороди - PAH, полихлорирани бифенили и др.), измерени по протежение на реката, естуара и морския трансект (2023-2025 г.), показват силни пространствени вариации и поведение на „горещи точки“ с напредването си към морето. Бяха изследвани нефтени остатъци, изхвърлени на брега на Одеса на клъстери между 24 януари и 18 март 2025 г. (и в по-късните месеци на годината). Анализите с „химически отпечатъци“, проведени с усъвършенствана газова хроматография с мас-спектрометрия (GC-MS), убедително доказаха, че замърсяването не произхожда от единично корабокрушение или изолиран разлив. Съответно, изхвърлените на брега материали бяха разделени на 3 различни класа: 1 - Изветряло тежко гориво, 2 - Смесено гориво с дестилатни компоненти, 3 - Материали, подобни на дизелово гориво/газьол. Тази структура с различни характеристики показва, че множество видове нефтопродукти непрекъснато са се смесвали в региона по различни пътища (Komorin et al., 2026).

Изследването, публикувано от Бойцов и колеги през 2026 г., обхваща проби от повърхностни седименти, извлечени от 32 различни места, и седиментни ядра, извлечени от 4 места по българските брегове в Черно море. В пробите от седименти бяха изследвани органични и неорганични замърсители. В обхвата на разследването бяха включени метали, полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ), традиционни хлорирани полихлорирани бифенили (ПХБ) и бромирани замърсители - полибромирани дифенилови етери (ПБДЕ), дихлордифенилтрихлороетан (ДДТ) и продукти от разграждането, хексахлорциклохексани (ХХЦ), хексахлорбензен (ХХБ), както и замърсители от ново поколение, представляващи безпокойство - пер- и полифлуороалкилни вещества (ПФАВ). ПБДЕ и ПФАВ бяха докладвани за първи път в това проучване за морските седименти в този регион. Според резултатите не са открити следи от продължаващата война между Украйна и Русия (Бойцов и др., 2026). В рамките на проекта е разработена програма за мониторинг за проследяване на замърсяването, предизвикано от войната.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

3.2.2. Цел на Програмата за мониторинг на замърсяването, свързано с войната

Основната цел на програмата за мониторинг е да се измери пряката (боеприпаси, потънали кораби, остатъци от бомбардировки) и косвената (сривове на инфраструктура, като например разрушаването на язовир Каховка, прекъсвания на пречиствателната станция за отпадъчни води) екологична деградация, причинена от въоръжения конфликт между Русия и Украйна върху екосистемата на Черно море. Освен това, класифицирането на тези въздействия и поставянето им на правна основа също е изключително важно за програмата. Програмата, вместо да създава система от нулата, представя базирана на риска и адаптивна архитектура за мониторинг, изградена върху съществуващите международни директиви (РДМС, РДМС) и регионални инфраструктури (BSIMAP). Най-важният приоритет е да се осигури непрекъснат и безопасен поток от данни чрез защита на полевия персонал от рискове от мини и активни конфликти в рамките на принципа „Не вреди“.

Замърсители, матрица и честота на вземане на проби:

- Аналитичната рамка на програмата управлява всички специфични подгрупи замърсители, произлизащи от конфликти и разрушаване на инфраструктура, матриците, които ще бъдат изследвани, и времевата честота на полевите операции чрез следните подробни матрици (Таблица 7-8 от Приложението).
- Ограниченията за физически достъп и рисковете за сигурността, създадени от военните условия, направиха изпълнението на програмата за мониторинг задължително за технологично иновативните методи.

Иновативни инструменти:

- Безпилотни надводни апарати (USV) и безпилотни летателни апарати (UAV/Drones) и автономни подводни апарати (AUV/ROV) ще бъдат използвани за целите на физическо вземане на проби и събиране на данни в рискови зони, където пилотирани плавателни съдове не могат да влязат поради опасност от мини или активен конфликт.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

- Данните от наблюдение на Земята, базирани на спътници, са интегрирани в системата за макро ниво проследяване на мащабни нефтени разливи, речни шлейфове, разпределение на суспендирани твърди вещества и цъфтеж на водорасли.

Обработка и докладване на данни:

- Всички данни, получени от полеви данни и инструменти за дистанционно наблюдение, ще се съхраняват чрез централизиране в електронната платформа за Черно море и базата данни за качеството на водата (WQDB), управлявана от UkrSCES (Украински научен център по екология на морето).

- Най-фундаменталният елемент, съставляващ правната и международна тежест на програмата за мониторинг, е, че събраните данни няма да останат локални, а ще бъдат директно интегрирани в общоевропейски институционални мрежи за данни, като например EMODnet Chemistry и WISE Marine. Тази интеграция ще гарантира, че предизвиканата от конфликтите екологична деградация в Черно море официално ще остане на радара на екологичните политики на Европейския съюз, циклите на докладване и бъдещите механизми за екологична отчетност/обезщетение.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ГЛАВА 4

БИОАКУМУЛАЦИЯ И УПРАВЛЕНИЕ НА РИСКА ЗА ЧОВЕШКОТО ЗДРАВЕ

Един от най-важните въпроси, подчертани в обхвата на изследването, е по какъв начин текущото състояние на елементите в Черноморския басейн се разпространява върху живите организми. За тази цел бяха събрани проби от живи организми с различни трофични нива и проявяващи биоиндикаторни характеристики, специално от различни точки в Турция и Румъния, а елементните профили бяха извлечени чрез тъканна диференциация.

4.1. Натрупване на елементи в биоиндикаторни организми: Наблюдавани капацитети за натрупване на елементи и процеси на биотрансфер при риби, макроводорасли и видове мекотели

В този проект е използван индексът на замърсяване с метали (MPI), за да се сравни количеството натрупани елементи между тъканите и видовете (Фигура 6). Fe е умишлено изключено от изчисленията на MPI. Причината е да се предотврати маскирането на ниските токсикологични сигнали на микроелементи като Cd и As от повишените му базови концентрации. Този подход избягва изкривяване на данните и установява тази корекция като умишлен методологичен избор. Стойностите на MPI в румънските и турските станции за вземане на проби варират от 0,043 (външна обвивка на *R. venosa*, Razim 3) до 29,620 (водорасли, лагуна Балък). Водораслите съставляват матрицата с най-висок MPI в Турция. Съответно, лагуната Балък (29,620), река Къзълърмак (13,261) и Черно море (10,846). В Румъния, от друга страна, най-високите стойности принадлежат на *Rapana venosa*, като се открояват стойностите за цялото тяло на Razim 3 (22,513) и стойностите за яйцата в *Pescarie* (20,616). Стойностите за румънските водорасли останаха между 1,043 (*Pescarie Cons*.) и 3,428 (*Pescarie*). Стойностите за цялото тяло на *R. venosa* достигнаха най-високото ниво в Razim 3

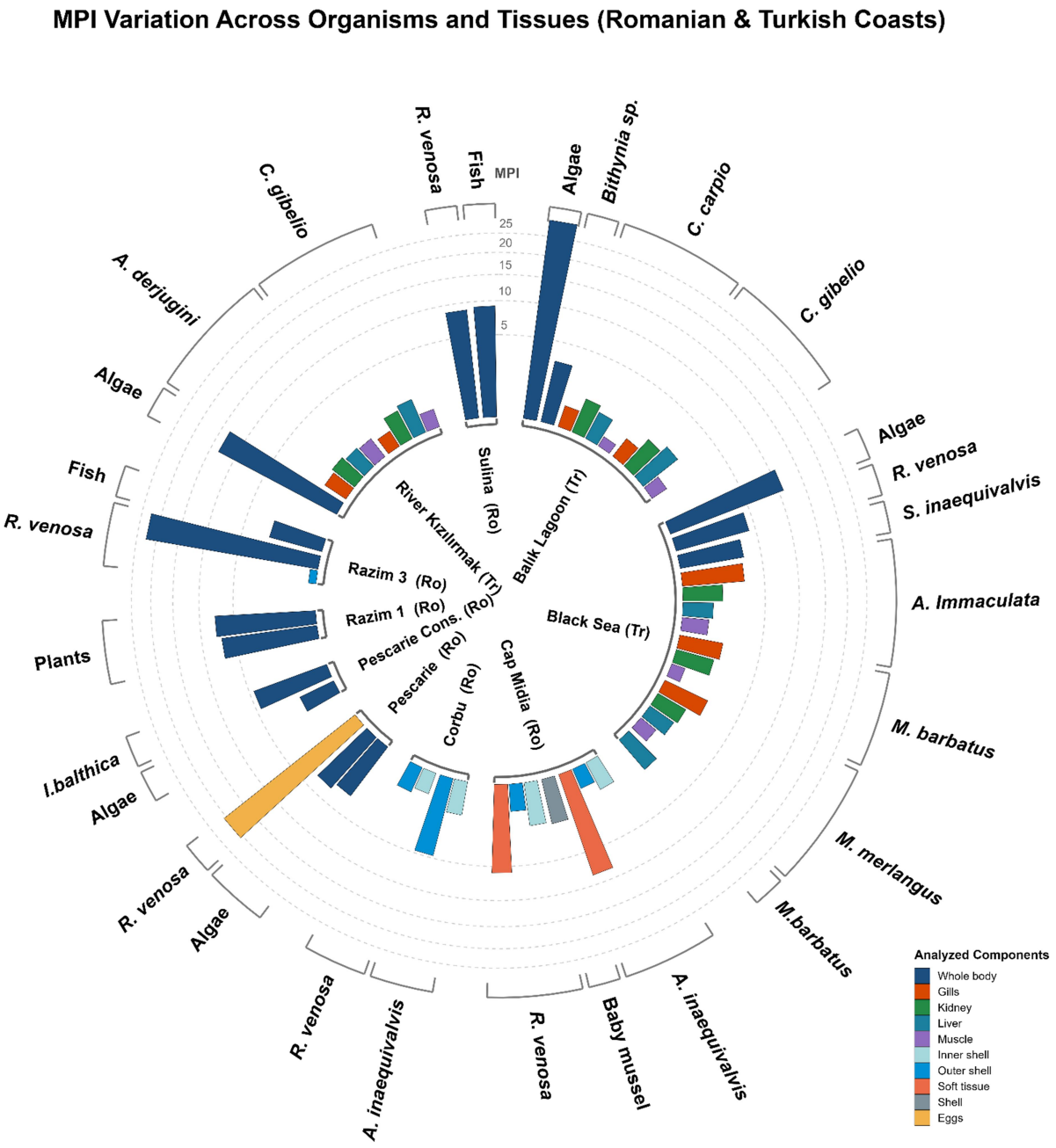
Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

(22,513) и Sulina (8,750). В Турция, от друга страна, те спаднаха до 4,230 в станцията на Черно море. Стойността на MPI за яйцата в Pescarie (20,616) се доближава до максимума за цялото тяло на Razim 3. В нос Мидия стойностите на ниво тъкан формират 10,5-кратен диапазон от външната черупка (0,554) до меките тъкани (5,795). Вътрешната черупка (1,396) остана между тези две крайности. Фракциите на черупките се задържаха постоянно ниски в всички румънски станции. Освен това, стойностите на външната черупка са измерени като 0,043 при Разим 3, 0,535 при Корбу и 0,554 при нос Мидия, докато стойностите на вътрешната черупка са измерени като 1,396 при Кап Мидия и 0,353 при Корбу. Сред румънските двучерупчести, Anadara inaequivalvis, събрана от нос Мидия, със стойност на MPI за меките тъкани от 8,360, показва стойност приблизително 12 пъти по-висока от вътрешната си черупка (0,688) и приблизително 25 пъти по-висока от външната си черупка (0,330). Докато стойността на вътрешната черупка (0,856) при същия вид в Корбу е установена по-висока в сравнение с нос Мидия (0,688), външната черупка (4,701) достига забележително висока стойност. Растенията в Разим 1 дават две близки една до друга стойности (6,825 и 7,509), а стойността на MPI при *Idotea balthica* в Pescarie Cons. достигна 4.453 (фигура 6).

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Фигура 6. *Вариация на индекса на замърсяване с метали (MPI) между различни таксони и тъкани от румънското и турското крайбрежие*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

При три вида морски риби, взети проби от турското Черно море, хрилете са регистрирали най-високи стойности на MPI за тъканите. *Alosa immaculata* (2.858), *Merlangius merlangus* (1.670) и *Mullus barbatus* (1.431). Мускулната тъкан е показала най-ниски стойности и при трите вида (съответно 0.533, 0.283 и 0.147). Стойностите на бъбреците и черния дроб са се променили близо при *M. merlangus* (0.773 и 0.627), докато при *M. barbatus* са били установени почти идентични (1.120 и 1.132).

В Турция класацията на тъканите при два вида шарани риби показва разлики. Докато черният дроб (1.423) и бъбреците (0.952) надвишават стойността на хрилете (0.371) при *Carassius gibelio* в лагуната Балък, мускулната тъкан е останала на най-ниската стойност (0.230). При *Cyprinus carpio*, бъбреците (0.952) и черният дроб (0.645) са превишили хрилете (0.359) и, подобно на *C. gibelio*, мускулната тъкан отново е останала на най-ниската стойност (0.087). В река Къзълърмак, *C. gibelio* е запазил модела на разпределение на черния дроб (черен дроб (0.948) > бъбреци (0.737) > мускули (0.255) > хриле (0.239)). *Alburnus derjugini*, от друга страна, е видът, показващ най-тясно междутъканно разпределение сред изследваните видове (бъбреци: (0.601) > хриле (0.472) > черен дроб (0.460) > мускули (0.385)). Коефициентът на биоакумулация (BAF), който е съотношението на натрупване на елементи в тъканите към натрупване на елементи във водата, и коефициентът на натрупване на биота-седименти (BSAF), който е съотношението на натрупване на елементи в тъканите към натрупване на елементи в седиментите в уловените видове, също са важни.

Данните от BAF и BSAF обхващат четири групи организми (с изключение на риби) от три места. Тези организми са *R. venosa* и *S. inaequivalvis* от Черно море, *Bithynia* sp. и водорасли от езерото Балък и водорасли от Къзълърмак. Анализирани са единадесет елемента, като Cr остава под граничната стойност за ICP-MS в организмите в Черно море (*R. venosa, S. inaequivalvis*, водорасли) и във водораслите в Къзълърмак, докато As остава под граничната стойност и за трите организма в Черно море (BDL).

За интерпретация, стойностите на BAF бяха класифицирани, както следва: BAF < 1000 показва липса на потенциал за биоакумулиране, 1000 < BAF < 5000 показва потенциал за биоакумулиране, а BAF > 5000 показва висок потенциал за

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

биоакумулиране (Arnot & Gobas, 2006). По отношение на стойностите на BAF, водораслите се нареждат пред животинските видове (Фигура 7). На ниво елементи, диференциацията по местоположение е ясна. В водораслите от лагуната Балък, те показват най-високи стойности на BAF за Al (264157), Cr (180028), As (2056) и Pb (23421), докато в черноморските водорасли най-високите стойности на BAF са за Mn (356575) и Ni (13111). Най-високите стойности за Fe (178301), Cu (5868) и Zn (2398) са регистрирани в водораслите Къзълърмак. За Hg, най-високата стойност на BAF е измерена във водораслите от езерото Балък (385,71), а най-ниската - във водораслите от Черно море (34,33).

При животинските видове класирането на доминиращите елементи се различава по видове. При *R. venosa*, Mn (36917) и Cd (25614) формират първите две рангове, докато при *S. inaequivalvis* Mn достига много по-висока стойност (96636), следван от Fe (14996) и Cd (14540). При Bithynia sp., Cr (29657) се очертава като доминиращ елемент, а *Bithynia* sp. е единственият организъм сред животинските видове, при който Cr е открит извън BDL.

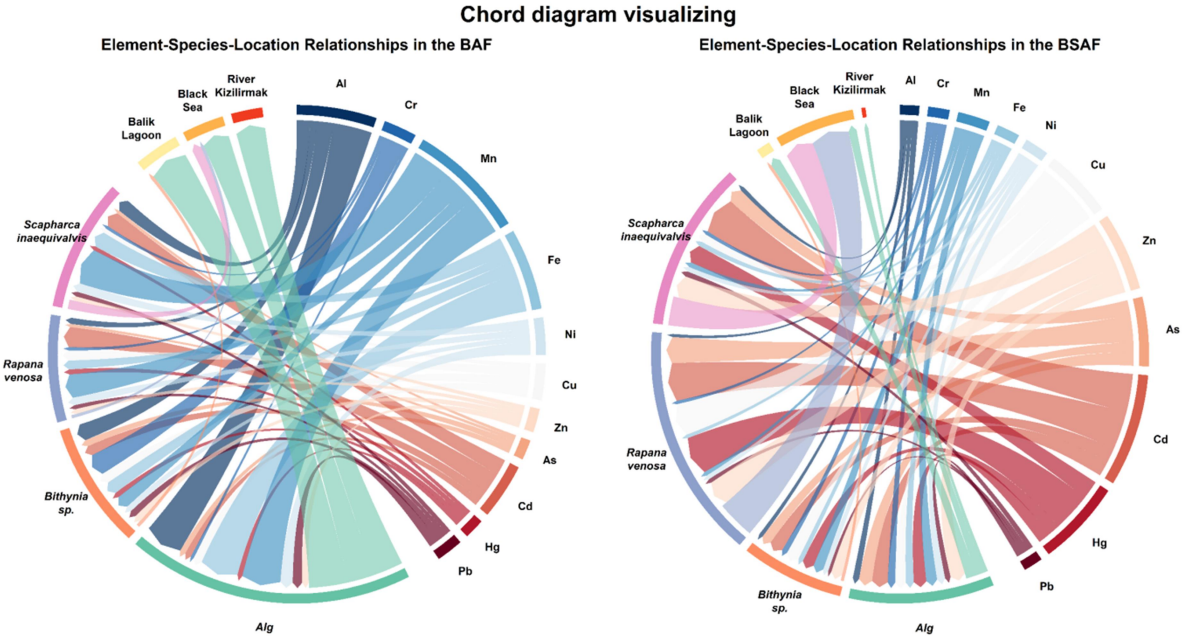
Анализът на BSAF обикновено се групира в 3 класа: BSAF <1: неконцентриращи, 1 < BSAF <2: ниски концентриращи и BSAF >2: високи концентриращи (Jolaosho vd., 2024). Съответно, най-голямото превишение в анализа на BSAF е наблюдавано при R. venosa. Този вид е надвишил прага за пет елемента: Cd (74.07), Hg (4.29), Cu (2.83), As (1.82) и Zn (1.61). *S. inaequivalvis* е надвишил прага само за Cd (42.05) и Zn (1.27). Стойностите на BSAF за останалите елементи са останали между 0.805 (Hg) и 0.003 (Cr). Всички стойности на BSAF за *Bithynia* sp. са варирали от 0.407 (Cd) до 0.001 (Pb) и нито един елемент не е достигнал прага. Сред водораслите, само Mn в езерото Балък (5.42), а в черноморските водорасли Cd (2.53) и As (1.78) са надвишили прага на биоакумулация. В водораслите Къзълърмак най-високата стойност на BSAF се запазва в Zn (0,77).

„Изчисленията на BAF и BSAF бяха извършени и за обхващане на четири специфични тъкани (мускули, бъбреци, черен дроб, хриле) на шест вида риби от три различни места (Фигура 8). Тези видове са *A. immaculata, M. merlangus u M. barbatus om*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Черно море, C. carpio и C. gibelio от лагуната Балък, и *A. derjugini и C. gibelio* от река Къзълърмак. Както при безгръбначните и водораслите, бяха анализирани единадесет елемента, а в пробите от Черно море Cr и As останаха под границата на откриване ICP-MS (BDL) и не можаха да бъдат открити. Съответно, BAF анализът не можа да бъде извършен за Cr и As в пробите от Черно море. По подобен начин, в данните от местоположението на река Къзълърмак, потокът на Cr не можа да бъде проследен в BAF метриките.“



Фигура 7. *Хордова диаграма, визуализираща взаимовръзките на 11 елемента BAF и BSAF за нерибни* ***таксони.***

В рамките на стойностите на BAF, диференциацията, базирана на местоположението, на ниво елемент и вид е силно изразена. В екосистемата на Черно море, хрилната тъкан на *A. immaculata* представлява глобалните максимуми на набора от данни за Mn (417268), Al (27377) и Ni (10988). За елемента Fe, най-високата стойност на BAF е наблюдавана в черния дроб на *C. gibelio* в района на река Къзълърмак (63144). Освен това, най-високата стойност на BAF за Cd е била отново в бъбреците на C. gibelio

Co-funded by the European Union
Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

в река Къзълърмак (14063), за Cu в черния дроб на *C. gibelio* (24312), за Cr в черния дроб на C. carpio в езерото Балък (7495) и за As в черния дроб на *A. derjugini* (455). Отново на мястото Къзълърмак, Zn (1893.94) и Pb (690.55) достигнаха забележителни натрупвания в хрилете на *A. derjugini*, докато натрупването на Hg в мускулната тъкан на същия вид (10331) надмина всички останали тъкани и формира пика на Hg в набора от данни. Анализът на BSAF, получен от седименти, остана в много по-тесен диапазон в сравнение с BAF, получен от вода, и глобалният максимум на набора от данни можеше да достигне само нивото от (10.48). Забележителният момент за стойностите на BSAF бяха относително високите стойности на силно токсични елементи като As, Cd и Hg. Hg отново даде глобалния максимум, а интензивното му натрупване в мускулната тъкан също привлече вниманието. Сред всички видове, най-голямо натрупване на Hg отново се наблюдава при *A. derjugini*. Моделите на BAF и BSAF показват забележимо разминаване по отношение на динамиката на усвояване на елементи от компонентите на околната среда (вода и седименти). Въпреки че се наблюдава, че макроелементите, които са обемно доминиращи в BAF (Mn, Fe, Al), се натрупват силно от водния стълб в хрилете (напр. *A. immaculata* Mn BAF: 417268), техните BSAF анализи в същите тъкани остават далеч от превишаването на високия праг на концентриране (2.0). За разлика от това, силно токсичните микроелементи Cd и Hg показват подобна тенденция в рамките на собствените си диапазони на данни и в двата показателя, разкривайки пренос към биотата както от седиментните, така и от водните отделения.

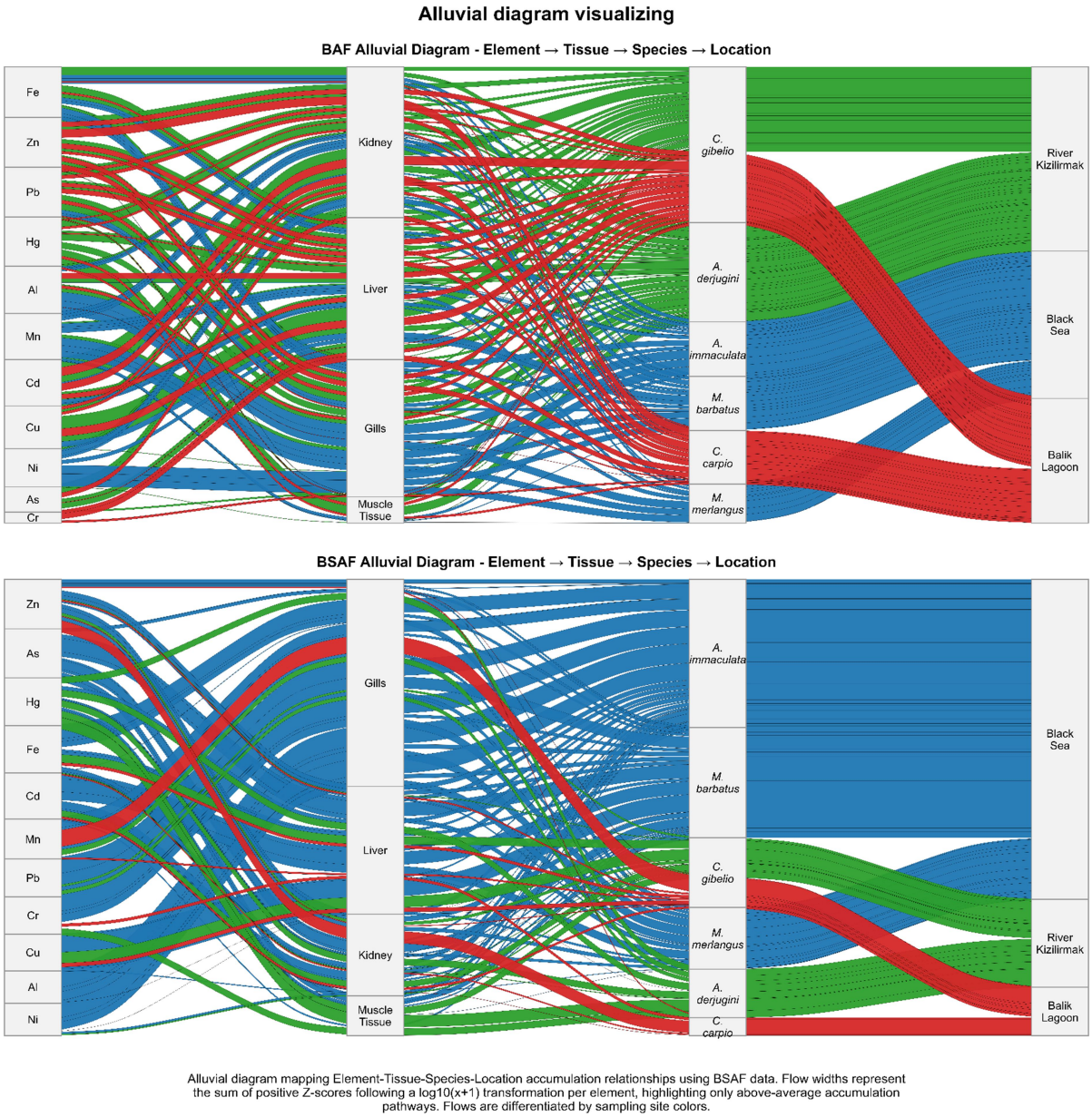
4.2. Модели за оценка на риска за човешкото здраве: Канцерогенни (CR) и неканцерогени (THQ, HI) здравни рискове, изчислени въз основа на консумацията на морски дарове

В рамките на проучването бяха изчислени индивидуални индекси на канцерогенен риск (CR) и общ канцерогенен риск (TCR), показващи кумулативния ефект, базиран на концентрациите на тежки метали във видове риби (*C. carpio, C. gibelio, M. barbatus, A. immaculata, M. merlangus, A. derjugini*), получени от лагуната Балък, Черно море и река Къзълърмак (Таблица 1). Когато получените резултати се оценят в контекста на

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

референтните стойности от 10^{-6} (долна граница) до 10^{-4} (горна граница), което е приемливият диапазон на риска, се вижда, че кумулативният риск е много по-критичен в сравнение с рисковете от отделни елементи (фигура 8, таблица 1).



Фигура 8. *Алувиална диаграма, визуализираща взаимовръзките на 11 елемента BAF и BSAF за рибни видове*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Таблица 1. *Оценени канцерогенни рискове (CR и TCR), свързани с експозицията на тежки метали чрез консумация на риба от три водни екосистеми (Tunca et al. 2026).*

		Cr	Ni	As	Cd	Pb	TCR
CR							
Black Sea	***A. Immaculata***	9.96E-07	8.20E-06	8.15E-05	1.52E-04	5.51E-08	2.42E-04
	M. merlangus	2.09E-07	0	1.20E-05	8.75E-05	4.06E-08	9.97E-05
	M. barbatus	4.33E-07	1.25E-07	8.55E-05	4.77E-05	3.72E-08	1.34E-04
Balık Lagoon	***C. gibelio***	2.04E-07	0	4.86E-07	1.70E-05	5.06E-08	1.77E-05
	C. carpio	2.85E-09	0	8.87E-07	8.19E-06	3.73E-08	9.12E-06
Kızılırmak River	***C. gibelio***	3.46E-07	0	1.31E-06	1.70E-05	3.77E-08	1.86E-05
	A. derjugini	4.69E-06	2.52E-05	9.21E-07	9.54E-06	3.84E-08	4.04E-05
C_{SF}: Канцерогенен коефициент (mg/kg/day)		0.42	0.91	1.5	15	0.0085	10^{-4}

4.2.1. Критични констатации, надвишаващи приемливата горна граница на риска (10^{-4})

Когато се разглежда на базата на отделен елемент (CR), единственото измерване, надвишаващо горната граница на риска от 10^{-4}, е концентрацията на Cd във вида *A. immaculata*, взет от мястото в Черно море ($1{,}52 \times 10^{-4}$). Когато обаче анализът се оценява от гледна точка на общия риск (TCR), сериозността на картината се увеличава. Неприемливата горна граница на риска, която е 10^{-4}, е превишена от два различни вида в мястото в Черно море. Съответно, видът *A. immaculata* представлява най-високото кумулативно ниво на канцерогенен риск в набора от данни със стойност на TCR от $2{,}42 \times 10^{-4}$. Стойността на TCR на вида *M. barbatus*, взет от същото място, също е изчислена като $1{,}34 \times 10^{-4}$ и очевидно надвишава горната граница на риска (на базата на CR, нито един елемент от този вид не е надвишил тази граница самостоятелно). Освен това, кумулативната стойност на риска за вида *M. merlangus*, принадлежащ към района в Черно море, беше определена на $9{,}97 \times 10^{-5}$. Тази стойност е изключително близка до прага на неприемлив риск. (1.00×10^{-4}).

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

4.2.2. Констатации в рисковия диапазон, изискващи мониторинг (10^{-6} - 10^{-4})

Измерванията, надвишаващи 10^{-6}, което е долната граница на риска, но оставащи под горната граница, са както следва на елементна основа. Елементът Cd се наблюдава в тази мониторингова лента при всички видове с изключение на *A. immaculata*, който има най-висока кумулативна стойност. Рискът, произтичащ от As, от друга страна, е доминиращ в района на Черно море (*M. barbatus*: 8.55×10^{-5}; *A. immaculata*: 8.15×10^{-5}; *M. merlangus*: 1.20×10^{-5}) и достига долната граница на риска само при вида *C. gibelio* (1.31×10^{-6}) в Къзълърмак сред пробите извън Черно море. Докато находките, надвишаващи границата от 10^{-6} за Ni, останаха ограничени до *A. derjugini* (2.52×10^{-5}) в река Къзълърмак и M. barbatus (8.20×10^{-6}) в Черно море, единственият запис, преминаващ въпросния праг за Cr, беше открит при вида *A. derjugini* (4.69×10^{-6}) в река Къзълърмак. В контекста на кумулативния ефект (TCR), от друга страна, стойностите на TCR на всички проби, различни от видовете, надвишаващи границата в Черно море, са в този диапазон на мониторингова лента. *A. derjugini* (4.04×10^{-5}) и *C. gibelio* (1.86×10^{-5}) в района на Къзълърмак; *C. gibelio* ($1,77 \times 10^{-5}$) и *C. carpio* ($9,12 \times 10^{-6}$) в района на лагуната Балък.

4.2.3. Анализи, оставащи под границата на риска (< 10^{-6}) и TCR контраст

Когато е оценено на базата на CR елементите, Pb остава доста под референтната стойност от 10^{-6} във всички видове и местоположения (най-висока стойност на Pb за Черно море *A. immaculata*: $5,51 \times 10^{-8}$). Най-поразителното откритие на проучването обаче е следното: Когато данните за общия канцерогенен риск (TCR) се оценяват холистично, нито един вид риба, включен в проучването, не е попаднал под долната граница от 10^{-6} (в зоната без риск). Дори ако нивата на риск на отделните елементи са ниски, кумулативните натоварвания са транспортирали всички видове поне до „диапазон на риск, изискващ мониторинг“. Дори *C. carpio* ($9,12 \times 10^{-6}$) в лагуната Балък, която се намира на най-ниското стъпало на диапазона на мониторинг, е над зоната без риск.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

4.2.4. Заключение:

Когато данните за индивидуалния и общия риск се оценяват заедно, е доказано, че местоположението в Черно море е кумулативно доминиращият източник на риск в контекста на натрупването на Cd и As. Видовете *A. immaculata* и *M. barbatus* са нарушили горната граница на канцерогенност (10^{-4}) поради експозиция на множество метали. Фактът, че много ситуации, които изглеждат индивидуално безрискови ($< 10^{-6}$) на елементна основа, преминават в диапазона, изискващ мониторинг, когато елементите се изчисляват колективно, показва числено колко критичен е кумулативният подход (TCR) при оценките на риска.

В рамките на проучването бяха изчислени и стойностите на целевия коефициент на опасност (THQ) и индекса на опасност (HI), за да се оценят неканцерогенните рискове за здравето. За разлика от профилите на канцерогенния риск, получените резултати за THQ и HI не надвишават допустимия праг (>1) при нито един от анализираните видове риби във всички места за вземане на проби. Това показва, че неканцерогенните системни рискове за здравето, свързани с консумацията на изследваните видове, остават в безопасни граници при настоящите условия на околната среда.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ГЛАВА 5

ИНОВАТИВНИ РЕШЕНИЯ ЗА ОТСТРАНЯВАНЕ

През последното десетилетие технологичното развитие предложи ефективни решения срещу проблемите със замърсяването в морската среда. Никой метод за третиране обаче не може сам по себе си да осигури решение за всички видове замърсители. Методите, които трябва да се прилагат за известни замърсители като пластмаси, тежки метали, нефтопродукти и промишлени отпадъци, се определят изцяло в зависимост от вида на замърсителя и условията на замърсената среда.

5.1. База данни за технологични решения за отстраняване: Представяне на съществуващите глобални и регионални „най-съвременни“ методи за решения, използвани в борбата със замърсяването на морската среда.

5.1.1. Методи за третиране на нефтени разливи

Замърсяването с нефт е една от най-разрушителните форми на замърсяване в морската среда. Източникът му може да бъде добив, транспорт или експлозии на кораби поради въоръжени конфликти. В съвременната литература се открояват три основни метода за отстраняване, а именно механичен, химичен и биологичен.

- При механичните методи, скимерните и бонните системи, поради своята простота и достъпни разходи, ефективно събират нефта на водната повърхност.
- При химичните методи, дисперсантите и втвърдителите разграждат нефтопродуктите и улесняват естественото разграждане. Въпреки това е задължителен строг контрол, за да не се превърнат самите използвани вещества в замърсители.
- Биоремедиацията, от друга страна, се счита за най-„биосъвместимия“ подход, който осигурява разграждането на нефтопродуктите по по-екологичен начин с въвеждането на микрочастици и микроорганизми в околната среда.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

5.1.2. Методи за третиране на пластмасови отпадъци

Въпреки програмите за намаляване, замърсяването с морска пластмаса продължава да бъде нарастващ проблем. Докато продуктите от разграждането на пластмасите оказват токсично въздействие върху екосистемите, някои пластмасови материали се превръщат в директни смъртоносни капани за морския живот. Методите се различават в зависимост от вида пластмаса и нейното местоположение.

- Плаващи бариери и бонове: Те могат да събират повърхностни пластмаси, без да изискват енергия, но транспортирането на събрания материал до сушата е задължително.
- Механично и ръчно почистване: То разчита на активното участие на общностите и местните власти. Интервенцията в околната среда е минимална. Но зависимостта му от човешката сила създава значително ограничение.
- Микоремедиация и микробно разграждане: В рамките на своя обхват гъбите от вида *Aspergillus* могат ефективно да разграждат полиетилен и подобни пластмаси чрез хидролазни ензими.
- Химични методи: Сред химичните методи се откроява пиролизата. Термичното разграждане, проведено в безкислородна среда, трансформира отпадъчните пластмаси в суровини, без да отделя токсични странични продукти. Освен това, новите технологии като метода на двуслойния мрежест валяк и интелигентната интеграция на материали дават обещаващи резултати при отделянето на микропластмаси от водната среда.

5.1.3. Методи за третиране на еутрофикация и отстраняване на хранителни вещества

Натрупването на азот и фосфор, произтичащи от селскостопанските дренажи и заустването на отпадъчни води, причинява бърз растеж на водорасли, а именно еутрофикация, в морската среда. Тази ситуация води до изчерпване на разтворения кислород и освобождаване на токсини, произтичащи от разграждането на водораслите, създавайки хипоксични условия. Прилагат се три основни подхода.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

- Физически методи (аериране и почистване на седименти): осигуряват минимална намеса в морския живот. Наред с това, ниската ефективност и високите оперативни разходи представляват недостатък.
- Химични методи (утаяване на хранителни вещества с флокуланти и коагуланти): трябва да бъдат подкрепени от физическо отстраняване. Тази ситуация ограничава ефективността.
- Биологични методи (микроорганизми и водни растения): макар и да подкрепят естествените процеси на възстановяване, те могат да носят риск от несъвместимост с местната екосистема. Трябва да се знае, че нито един от наличните методи не е достатъчен сам по себе си. Разработването на интегрирани подходи, комбиниращи всички техники, се счита за задължително за решаването на проблема.

5.1.4. Методи за третиране на тежки метали и химическо замърсяване

Замърсяването с тежки метали представлява един от най-упоритите проблеми в морската среда.

- Сред физичните методи драгирането на седименти и използването на сорбентен материал са често срещани. Управлението на извлечения замърсител обаче се откроява като критичен проблем.
- В рамките на химичните методи прилагането на фосфати и електро-коагулацията трансформират тежките метали в комплексни съединения, които са по-малко вредни за водните организми.
- Сред биологичните методи, докато биостимулацията и биоаугментацията (биоаугментацията) включват въвеждането на микробни щамове, които улесняват отстраняването на целеви метали в околната среда, в рамките на фиторемедиацията водните растения, предимно водният зюмбюл (*Eichhornia crassipes*), показват забележителна ефективност при отстраняването на Cd и Pb.
- В контекста на приложенията на нанотехнологиите, реагентът на Фентън и nZVI наночастиците се открояват с предимството на висока реактивност и

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

голяма повърхност при трансформирането както на органични замърсители, така и на тежки метали в нетоксични съединения.

5.1.5. Заключение

Въпреки че съществуват технологии, специфични за всеки вид отпадъци, най-ефективният подход за намаляване на бъдещото замърсяване е повишаването на осведомеността и включването на обществото и политиците в процеса. Насърчаването на участието на общността и установяването на международни правни разпоредби ще играят определяща роля, особено в защитата на морската среда. Образователните програми, насочени към младите поколения, от друга страна, се оценяват като най-устойчивата дългосрочна инвестиция по отношение на разпространението на методи за третиране и намаляване на отпадъците.

5.2. Прототип на решение за отстраняване на замърсяване SIERRA: Подробно описание на дизайна, механизма на работа и потенциала на приложение на иновативния прототип, разработен в рамките на проекта SIERRA

Този раздел включва представянето на иновативния прототип, създаден в рамките на проекта, насочен към едновременно намаляване на замърсителите в морската среда. Представя иновативен многоетапен и многослоен метод за филтриране (механична и химическа), базиран на геополимерни матрици.

5.2.1. Геополимери като зелени интелигентни материали

Геополимерите са неорганични свързващи вещества, получени чрез алкална активация на алумосиликатни прекурсори, като летяща пепел или метакаолин. Тъй като не изискват калцинация при висока температура, консумацията на енергия и емисиите на CO_2 са значително ниски. Проучванията също така потвърждават, че тези материали значително намаляват емисиите на парникови газове в сравнение с традиционните системи на циментова основа. Техните порести структури, които могат да бъдат персонализирани с техники като директно разпенване, предлагат огромна повърхност за адсорбция и постоянно капсулиране на тежки метални йони като Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{6+} и

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Cu^{2+}. Ефективността на отстраняване на тежки метали от различни геополимери е в диапазона от 90% до 100%.

5.2.2. Проектиране на прототип на решение за отстраняване на замърсяването на морската среда

Проектирана е двустепенна система, която не изисква външен източник на енергия (помпа и др.). Въпреки че проучванията за оценка на жизнения цикъл (LCA) доказват предимствата на парниковите газове, настоящите лабораторни експерименти остават недостатъчни, за да отразят сложността на „реалната морска химия“, като например колебаеща се йонна сила и конкуриращи се видове (фигура 9).

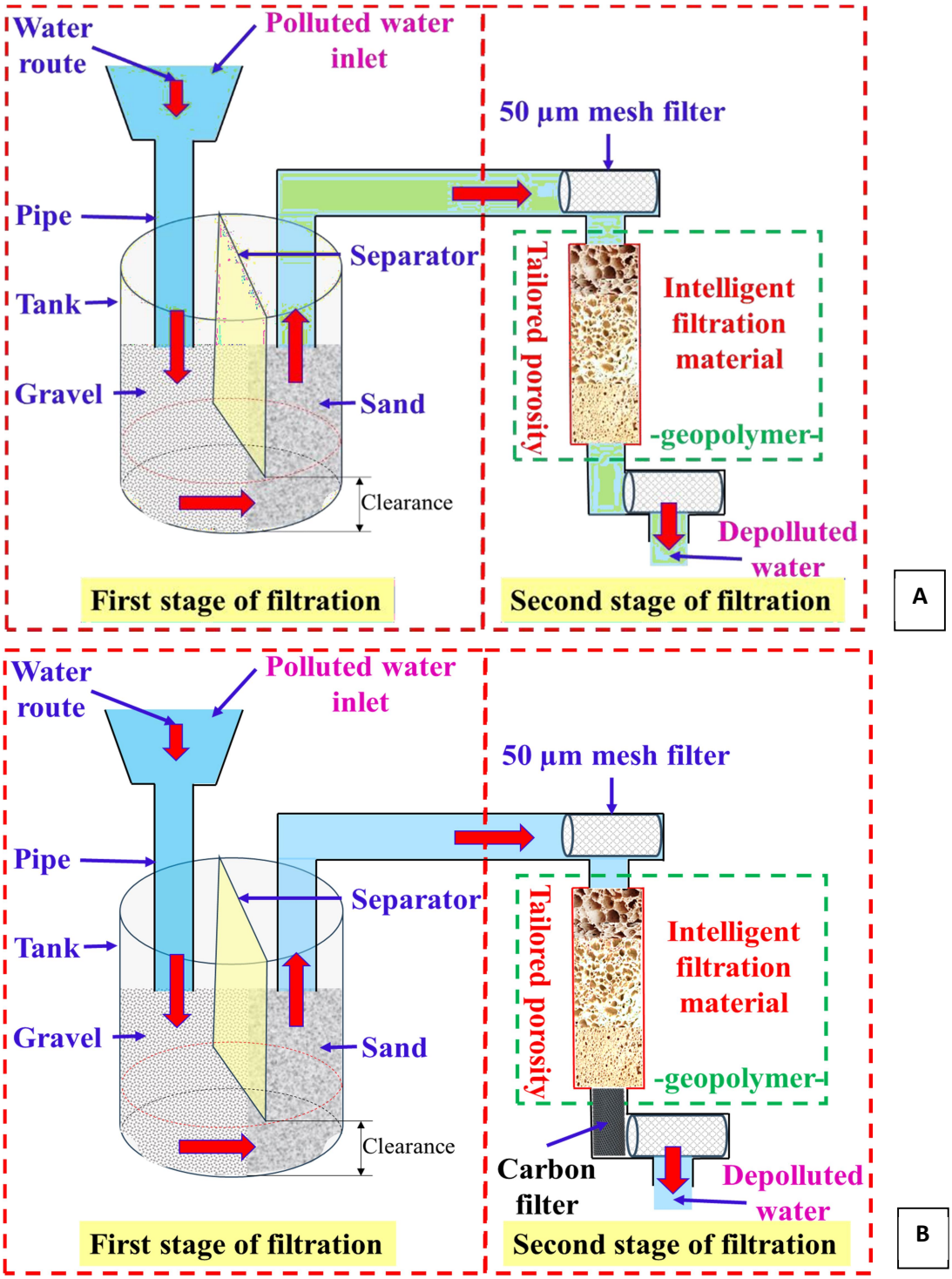
- Първи етап: Едрите замърсители се отстраняват с евтин пясък и чакъл. Докато примесите се капсулират в геополимерната матрица, материалите впоследствие могат да бъдат превърнати в агрегати. 50-микронният измиващ се филтър след пясъка предотвратява преминаването на големи частици.
- Втори етап: „Интелигентният патрон“, състоящ се от многослойни геополимери с персонализирана порьозност, премахва тежки метали. 50-микронният втори филтър на изхода предотвратява изтичането на частици и намалява дебита на водата, увеличавайки времето за контакт/адсорбция.

5.2.3. Производство и характеризиране на интелигентни филтри

Технологията за геополимеризация произвежда продукти, способни да заменят обикновения портланд цимент (OPC), като превръщат твърдите промишлени отпадъци в ценни материали. Геополимерната система се състои от два основни компонента. Първият компонент е материал, богат на алуминиеви и силициеви оксиди, включително червена кал, метакаолин, пепел от оризови люспи, калцинирани глини, летяща пепел, отпадъчно стъкло, хвостови части от медни мини и зеолит. Вторият компонент е активатор, който може да бъде алкална или киселинна течност. Когато се използва алкална активация, активаторът обикновено се състои от натриев хидроксид, натриев силикат, калиев хидроксид или калиев силикат. За разлика от това, киселинната активация обикновено се постига с помощта на активатори на основата на фосфорна киселина.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Фигура 9. *Първият (A) и вторият (B) проект на прототипа на решение за отстраняване на замърсяването на морската среда (Burduhos Nergis et al. 2025).*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

5.2.4. Идентифициране и характеризиране на подходящи суровини

Суровините, използвани в това изследване, включват метакаолин (MK), натриев силикат (Na_2SiO_3), натриев хидроксид (NaOH), водороден пероксид (H_2O_2) и зеолитни агрегати. Процедурата за синтез на тези материали е проведена в съответствие с Burduhos Nergis et al. (2025).

Естествените зеолитни агрегати, използвани в производството на геополимери за втория тип прототип, са съставени главно от клиноптилолит (87–90%). Те са термично стабилни до 450°C. Зеолитната проба се състои предимно от Si и Al, които представляват съответно 26% и 5,5% от общото ѝ тегло. Тези елементи образуват характерната алумосиликатна рамка, типична за зеолитите. Пробата съдържа и значително количество C - 2,8%. Следват алкални и алкалоземни метали, които вероятно действат като екстра-рамкови катиони, включително Ca - 2,2%, K - 1,8%, Na - 0,8% и Mg - 0,8%. Съдържанието на преходни метали е доминирано от Fe - 1,4%, следвано от Cu - 0,9% и следи от Mn и Ti, и двете по 0,1%. Други второстепенни елементи допринасят по-малко от 0,1% от общата маса, докато O представлява останалата част и стабилизира тетраедричната структура на минерала. Моларното съотношение Si/Al е около 4,54, което е типично за зеолит от клиноптилолитов тип.

5.2.5. Идентифициране на най-подходящия метод на производство

Сравнени са четири основни метода, използвани при производството на порести геополимери:

- Метод на самоформиране (SFM): Произвежда малки, затворени пори: не е подходящ за филтриране на вода.
- Метод на добавяне на пълнител (AFM): Подходящ за изолационни приложения: не е благоприятен за филтриране на вода, тъй като външните му повърхности остават компактни.
- Метод на подреждане на частици (PSM): Контролът на порьозността е труден: носи риск от ниска механична якост поради непълно синтероване.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

- Метод на директно разпенване (DFM): Предлага персонализирана порьозност в зависимост от вида и количеството на пенообразувателя: избран като най-подходящ метод за филтриране на вода.

Методологията е описана подробно от Burduhos Nergis et al. (2025).

5.2.6. Характеризиране на геополимери

- SEM анализ преди употреба: Разкри хомогенна алумосиликатна матрица, получена в резултат на ефективната реакция на геополимеризация. Свързаните макропори осигуряват водопропускливост, докато мезопорите максимизират контактната повърхност (Фигура 10 и Фигура 11).
- EDS анализ преди употреба: Потвърди наличието на високо съдържание на Si и Al (полимерен скелет) и свободни Na^{+} йони в структурните канали. Тези йони са способни да извършват йонен обмен с йони на тежки метали (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}).
- SEM анализ след употреба: В малките пори са наблюдавани фини утайки и леко запушване. Тази ситуация е пряко доказателство за механично задържане. Първоначално острите ръбове на порите са се заоблели. Наред с това, в основната структура не са се образували пукнатини. Това потвърждава механичната здравина на матрицата в условия на солена вода (Фигура 10 и Фигура 11).
- EDS след употреба: Показа, че плътността на Na^{+} е намаляла значително (доказателство за механизма на йонообмен) и в структурата се появяват елементи с произход от морска вода, като Cl и Mg, и следи от замърсители, като Cu и P. Оставащото постоянно съотношение Si/Al показва, че процесът на филтриране е повърхностна и контролирана операция на йонообмен и че материалът не е химически разграден.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

5.2.7 Валидиране на място на прототипа на решение за отстраняване на замърсяването на морската среда

Прототипът на модела е описан от Burduhos-Nergis et al. (2025). Той е тестван върху водни проби, събрани по време на две отделни кампании на място от четири различни региона на Черно море (Corbu, Midia Cap, Pescărie Constanța и Tuzla). Пробите са взети както от нетретирана, така и от филтрирана вода.

Резултати от отстраняването на тежки метали:

- Отстраняване на Cu: 99,91% на Локация 1, 42% на Локация 2, 58,31% на Локация 3, 49% на Локация 4.
- Отстраняване на Zn: 54,36% на Локация 1, остава стабилно на Локация 2, 49% на Локация 3, 13% на Локация 4.

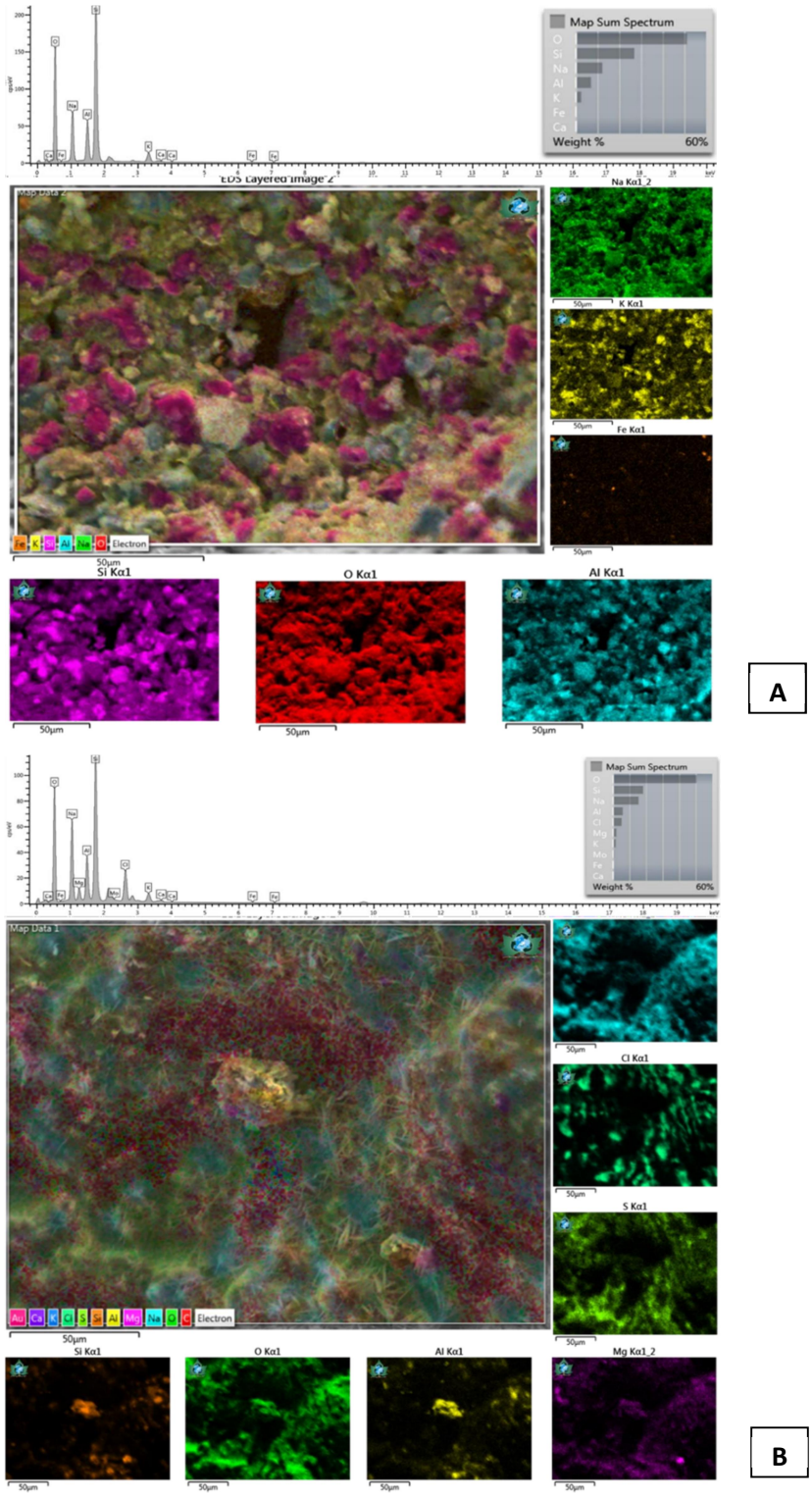
Основните механизми на адсорбция са под формата на йонен обмен ($Na^{+} \rightarrow HM^{2+}$), повърхностно комплексообразуване, повърхностно утаяване, електростатични взаимодействия и дифузия в порите. Наблюдавано е леко увеличение на желязото на всички места и се предполага, че този проблем ще бъде елиминиран с използването на суровина с ниско съдържание на желязо.

Установено е, че геополимерите на базата на метакаолин остават недостатъчни при отстраняването на азотни съединения (нитрити, нитрати, амоний), фосфати и хлорити. Поради тази причина впоследствие е разработен композитен геополимер, съдържащ 20% зеолитен агрегат.

- Отстраняване на фосфати: Намалено до неоткриваеми нива на Локация 1 и 2, 91,37% на Локация 3, 89,36% на Локация 4.
- Общо нефтени въглеводороди: 45% намаление на първите три места, не е наблюдавана промяна на Локация 4, тъй като началната концентрация е била много ниска (0,03 mg/L).

Co-funded by the European Union

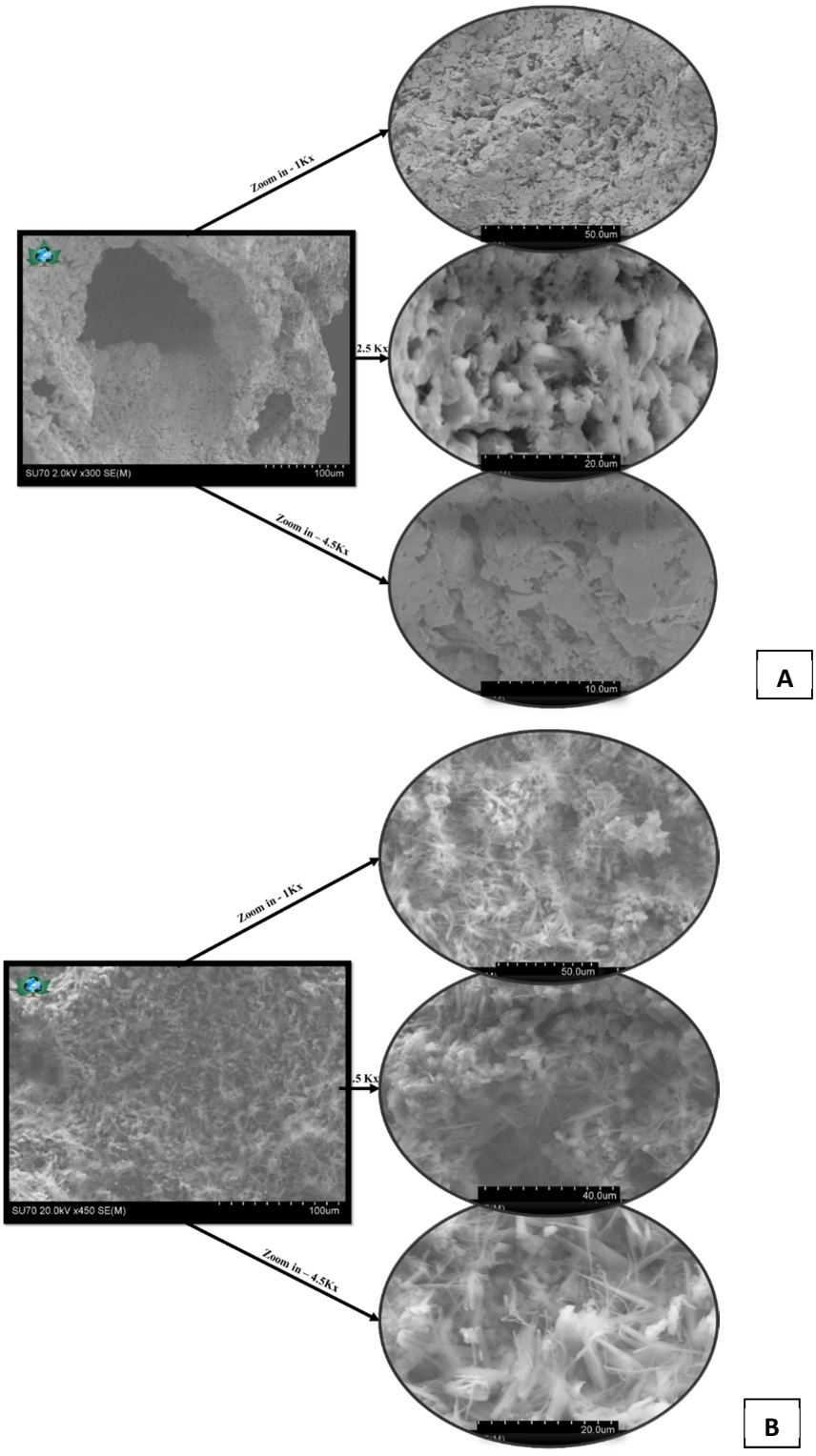
Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Фигура 10. *Елементарно картографиране на геополимерите преди (A) и след (B) употреба при филтриране на солена вода*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Фигура 1. *Морфологията на геополимерите преди (A) и след (B) употреба при филтриране на солена вода*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Проблемът с увеличаването на мътността на водата, излизаща от филтрацията, беше решен чрез добавяне на филтър с активен въглен след геополимерния филтър (Фигура 9). Този втори дизайн създава синергична система за пречистване, като комбинира механичната бариера и функцията на молекулярната мембрана на геополимерния филтър с функцията за отстраняване на органични вещества и мътност на активния въглен.

Системата не изисква външен източник на захранване (не съдържа помпа или електромагнитен клапан) и със своята компактна и многослойна структура може да бъде разположена до всяка точка на замърсяване чрез малки автоматични лодки или безпилотни подводни апарати. Филтърните материали след употреба могат да бъдат преоценени като суровини в производството на бетон или строителен разтвор.

5.2.8. Заключение

Този раздел представя многослойно, пасивно решение за отстраняване на замърсяване на морската среда от военен и индустриален произход. Разработената двустепенна филтрационна система се отличава с различна ефективност в зависимост от входящата концентрация при отстраняване на тежки метали. Отстраняването на мед (Cu) достига 99,91% на някои места. От друга страна, отстраняването на фосфати достига над 99% при определени условия с композитния геополимер, съдържащ зеолитен агрегат. Резултатите, получени за азотни съединения и въглеводороди, остават по-ограничени.

Препоръчва се бъдещите изследвания да се концентрират върху експерименти за партидна адсорбция, обхващащи микропластмаси и фармацевтични остатъци, както и изотермични, кинетични и термодинамични анализи на адсорбция при различни pH условия. Решенията за отстраняване трябва да се прилагат директно на място.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ГЛАВА 6
ОБЩА ОЦЕНКА И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

6.1. Синтез на резултатите от проекта: Цялостна оценка на данните за замърсяване, риск и отстраняване, получени в целия басейн на Черно море.

Проектът **Black Sea SIERRA** обедини изследователски институции от Турция, Румъния, Украйна, България и Италия в рамките на обща методологична рамка. В този контекст, проучването, обхващащо целия Черноморски басейн, беше проведено като едно полево проучване с общи ISO протоколи, процедури за събиране на проби, съхранение и лабораторни анализи, както и стандартни практики за осигуряване/ контрол на качеството (QA/QC). Данните, получени от абиотични отделения, смесени с тъканни данни от организми на различни трофични нива, показват, че Черноморският басейн е в капан между хронични промишлени/селскостопански натоварвания и остри екологични сътресения, произтичащи от въоръжени конфликти.

Статистическите подходи, обхващащи целия басейн, са уловили специфични модели в целия регион. Сравнителните анализи показаха, че турските брегове имат статистически значимо по-високи концентрации на Cu, Ni, Zn и Fe в сравнение с другите черноморски страни, включени в проекта. Румъния, за разлика от тях, беше определена като страна с най-чистите брегове. Сред изследваните елементи, Cd се отделя от останалите елементи по отношение на модела. Това увеличи вероятността Cd да произхожда от различен източник и му позволи да се открои като независим замърсител в басейна. При анализите на водата е установено общо групиране в резултат на силно корелирани движения между Cd и TPH. Това предполага точково-източникно налягане, специфично за пристанищните дейности и корабния трафик.

Въздействието на войната върху Черно море се отчита чрез различни параметри. На украинското крайбрежие, срива на инфраструктурата за пречистване на отпадъчни води при условия на конфликт и внезапните драматични промени в параметрите на водата, предизвикани от разрушаването на язовир Каховка, се открояват като важни

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

открития, свързани с войната. Седиментни ядра от лагуната Балък в делтата Къзълърмак разкриват времевото измерение. Най-интензивният профил на замърсяване не е локализиран на повърхността, а на дълбочина 8–20 см, а последните концентрации на елементи показват обща низходяща тенденция. Въпреки че в този регион не могат да бъдат получени емпирични доказателства за директно натрупване на елементи, предизвикано от войната, потенциалът на селскостопанските и промишлените ресурси да маскират евентуални сигнали за война не бива да се пренебрегва. От друга страна, литературните данни документират измеримо екологичното натоварване върху басейна, че разрушаването на язовир Каховка е транспортирало тежки метали до северозападната част на Черно море, увеличило е амониевия азот до 13,8 пъти над законовите граници и е довело до рекорден скок от +1400% в плътността на цианобактериите.

Прехвърлянето на замърсяващото налягане от абиотичните отделения към трофичната мрежа е ясно картографирано с индекси BAF и BSAF. Беше установено, че е възникнал поток от макроелементи (Mn, Fe, Al) с голям обем от водния стълб към хрилете. Беше установено също, че седиментите и получените от вода силно токсични микроелементи (Cd и Hg) надвишават сериозните граници на биоакумулация в бентосни видове като *R. venosa*. Отражението на замърсяването върху човешкото здраве показа математически колко подвеждащи могат да бъдат анализите на единични замърсители. Докато на базата на единичен канцерогенен риск (CR) само Cd е изместил горната граница при един вид, когато басейнът е разгледан от гледна точка на общия канцерогенен риск (TCR), картината става драматична. Видовете *A. immaculata* и *M. barbatus* са превишили прага на неприемлив риск (10^{-4}) поради излагане на множество метали. Фактът, че нито един от изследваните видове риби не е обхванат от зона без риск ($< 10^{-6}$) в кумулативен контекст, показва, че кумулативният подход (TCR) е безспорна необходимост при управлението на риска в басейна. За разлика от това, неканцерогените системни показатели за риск (THQ/HI) са останали в безопасни граници за всички видове и местоположения.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Срещу това многопластово замърсяване, диагностицирано чрез цялостен мониторинг и анализ на риска, то не е било решено само с оценка на ситуацията, а е създаден иновативен прототип за отстраняване като инструмент за директна намеса и е тестван на място. Синтезираният композитен геополимерен филтър на базата на метакаолин и зеолитен агрегат, работещ едновременно като химическо молекулно сито и механична бариера, успешно отстранява целевите тежки метали (напр. Cu 99,91%) и фосфати (100%) от морската вода. Модулът с активен въглен, интегриран след тази автономна структура, който не изисква външен източник на енергия, трансформира системата в синергично цяло в отстраняването на органична материя и мътност.

Тези получени холистични данни ще бъдат интегрирани с европейски мрежи като EMODnet Chemistry и WISE Marine. Всички тези данни показват необходимостта от международни политики, надхвърлящи националните граници, за екологичното възстановяване на Черно море. Тези политики, основани на доказателства, трябва да бъдат подкрепени от общи методологии, а решенията за пасивно технологично отстраняване трябва да бъдат приложени директно на място.

6.2. Пътна карта за бъдещи програми за мониторинг: Стратегически стъпки, които трябва да се предприемат в бъдеще за устойчиво управление на морската среда и борба със замърсяването

Проектът **Black Sea SIERRA** разкри някои многопластови профили на замърсяване в басейна на Черно море с измерими данни и изследва острите екологични разрушения, причинени от въоръжени конфликти. Наред с това, той определи и методи за отстраняване на съществуващото замърсяване, разработи иновативен прототип. Устойчивото управление на морската среда обаче е възможно не само с оценка на ситуацията, но и с трансформирането на тези получени научни резултати в ориентирани към бъдещето адаптивни и проактивни планове за действие. Стратегическата пътна карта, определена за бъдещи програми за мониторинг и отстраняване, е изградена върху четири основни стълба:

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

6.2.1. Създаване на технологично интегрирани адаптивни мрежи за мониторинг

Ограниченията за физически достъп и рисковете от мини, създадени от военни условия, водят до прекъсване на класическите програми за мониторинг, базирани на кораби. Също така, въпросът за безопасността на персонала е основен проблем. Бъдещите програми трябва да преминат към хибридни мрежи за мониторинг, където са интегрирани безпилотни надводни апарати (USV), безпилотни летателни апарати (UAV/İHA), автономни подводни апарати (AUV/ROV) и сателитни данни с висока резолюция (Sentinel). Този преход е едновременно оперативен еквивалент на принципа „Не вреди“, защитаващ полевия персонал от активни конфликти и рискове от мини. Тези методи за мониторинг ще изведат безопасността на персонала на най-високо ниво и ще осигурят непрекъснатост на потока от данни.

Тези интегрирани системи за мониторинг трябва да могат да се използват и за незабавни сценарии на бедствия. Автономни сензорни мрежи трябва да бъдат създадени в ключови речни устия, за да се институционализират протоколите за „бързо реагиране“, които могат да бъдат незабавно активирани при внезапни бедствия, като например разрушаването на язовир Каховка. Освен това, аналитичният обхват на планираните програми за мониторинг не трябва да се ограничава само до конвенционални замърсители. Остатъците от експлозиви, получени от конфликти (напр. TNT, RDX), и специфичните тежки метали, получени от боеприпаси (Pb, Cd и др.), трябва да бъдат интегрирани в многоматрични програми за мониторинг, обхващащи води, седименти, биота и крайбрежни местообитания.

6.2.2. Институционализиране на моста между науката и политиката, интеграция на данни и изграждане на капацитет

Преодоляването на фрагментираното управление на данните в басейна е критична стъпка в контекста на международното екологично право, а също и необходимост за повишаване на научната прецизност. Методологичната хармонизация (ISO методи, общо осигуряване/контрол на качеството, общи полеви проучвания и др.),

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

предвидена в проекта **Black Sea SIERRA**, трябва да се превърне в обвързващ стандарт за всички бъдещи национални програми за мониторинг. Получените абиотични, биотични и данни за оценка на риска трябва да се съхраняват централно в електронната платформа за Черно море и базата данни за качеството на водата (WQDB) в рамките на UkrSCES. Оттам те трябва да се прехвърлят едновременно към европейски мрежи като Европейската мрежа за наблюдение и данни за морето (EMODnet) и WISE Marine. Тази интеграция ще гарантира формулирането на регионални политики, основани на доказателства, в съответствие с целите на Рамковата директива за морска стратегия (MSFD) и Рамковата директива за водите (WFD), а предизвиканото от конфликти екологично разрушение ще получи официален статут в механизмите на ЕС за екологична отговорност. Наред с това, инвестициите в програми за изграждане на институционален капацитет и трансгранично образователно сътрудничество са задължителни, за да могат научните резултати да бъдат превърнати в действия от политиците и местните власти.

6.2.3. Разширяване на технологиите за пасивно отстраняване на замърсявания на място (разширяване на мащаба)

Използването на композитни геополимерни филтри от метакаолин-зеолит, доказали своята ефективност в пилотен мащаб, трябва да премине от лабораторни и тестови етапи към промишлено приложение. Тези пасивни системи за третиране трябва да бъдат позиционирани като постоянни бариери към потенциални горещи точки, като например точки на заустване на реки, изходи на пристанища и зони за натрупване на замърсяване. Във фазата, в която системата завършва своя жизнен цикъл, превръщането на филтърните материали в бетонни или хоросанни агрегати представлява огромен потенциал за кръгова икономика и тази ситуация трябва да бъде оценена като един от основните параметри на проектиране в процесите на мащабиране. Бъдещите изследвания и разработки трябва да се съсредоточат върху повишаване на ефективността на отстраняване на азотни съединения и нефтени въглеводороди от системата, както и върху нейното адаптиране към замърсители от ново поколение

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

(нововъзникващи замърсители), като микропластмаси, фармацевтични остатъци и PFAS, и трябва да се съсредоточи върху развитието на нейния адсорбционен капацитет.

6.2.4. Кумулативно, ориентирано към риска трансгранично сътрудничество и екологично право

Един от най-важните изводи от проекта е, че въпреки че концентрациите на единични елементи изглеждат безобидни, неприемливи прагове (10^{-4}) са превишени в контекста на общия канцерогенен риск (ОКР). Поради тази причина бъдещите стандарти за качество на околната среда (СКОС) и политиките за консумация на морски дарове трябва да бъдат реорганизирани според параметрите на кумулативното токсикологично налягане, вместо единични анализи. Освен това трябва да се разработят нови и подробни методи за изчисление, а синергичните ефекти трябва стриктно да бъдат включени в изчисленията на тези методи. Страните, споделящи Черноморския басейн, като се откажат от рефлекса на изолирано действие срещу екологични бедствия, трябва да разработят съвместно законодателство за управление на кризи и екологично възстановяване под егидата на BSIMAP (Интегрирана програма за мониторинг и оценка на Черно море).

Следователно, възстановяването на екологичната устойчивост на Черно море ще бъде възможно не със статични подходи, ограничени в рамките на националните граници, а с решителното прилагане на тази интегрирана пътна карта, където науката, напредналите технологии и съвместната международна политическа воля се срещат на една маса.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ЛИТЕРАТУРА

[1] AEPDI. (2024). Tarım Ürünleri Piyasaları - Agricultural Products Market Su Ürünleri / Aquaculture.

[2] Akçay, N. & Kobya, A. İ. (2024). Activity Concentrations of 226Ra, 232Th, 137Cs and 40K in *Cystoseira barbata* Samples Harvested from the Eastern Black Sea Coast of Türkiye. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. doi:10.17714/gumusfenbil.1471768.

[3] Alexandrova, A., Mihova, S., Tsvetanova, E., Andreeva, M., Pramatarov, G., Petrov, G., Chipev, N., Doncheva, V., Stefanova, K., Grandova, M., Stamatova, H., Hineva, E., Dimitrov, D., Raykov, V., & Ivanova, P. (2025). Microplastic Bioaccumulation and Oxidative Stress in Key Species of the Bulgarian Black Sea: Ecosystem Risk Early Warning. *Microplastics*, *4*(3), 50. https://doi.org/10.3390/microplastics4030050

[4] Anderson, M. J. (2001). A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. Austral Ecology, 26(1), 32–46. https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.2001.01070.pp.x

[5] Arnot, J. A., & Gobas, F. A. P. C. (2006). A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. Environmental Reviews, 14(4), 257-297. doi:10.1139/A06-005.

[6] Bărbulescu, A. & Barbeş, L. (2026). Integrated Assessment of Bathing Water Quality along the Romanian Black Sea Coast. Water, 18(4), 439. doi:10.3390/w18040439.

[7] Bobchev, N., Berov, D., Klayn, S. & Karamfilov, V. (2024). High Microplastic Pollution in Marine Sediments Associated with Urbanised Areas along the SW Bulgarian Black Sea Coast. Marine Pollution Bulletin, 209(Pt A), 117150. doi:10.1016/j.marpolbul.2024.117150.

[8] Boitsov, S., Heldal, H. E., Doncheva, V. G. & Buhl-Mortensen, L. (2026). Organic and Inorganic Contaminants in Surface and Subsurface Sediments from Bulgarian Black Sea Waters. Marine Pollution Bulletin, 229, 119784. doi:10.1016/j.marpolbul.2026.119784.

[9] Burduhos Nergis, D. D., Vizureanu, P., Deák, G., Tudor, G. & Sandu, A. V. (2025). Intelligent Filtration Method for Marine Pollution Decontamination. International Journal of Conservation Science, 16(4), 1993-2002. doi:10.36868/IJCS.2025.04.26.

[10] Ciucă, A. M., Stoica, E. & Barbeș, L. (2025). First Report of Microplastic Ingestion and Bioaccumulation in Commercially Valuable European Anchovies (*Engraulis encrasicolus*, Linnaeus, 1758) from the Romanian Black Sea Coast. Journal of Marine Science and Engineering, 13(3). doi:10.3390/jmse13030394.

[11] Dagtekin, M., Kasapoglu, N., Ok, M., Ilhan, S., Buyukdeveci, F., Erik, G., Özsandikci, U., Selim Mısır, D. & Gundogdu, S. (2025). Assessment of Spatiotemporal Distribution of Benthic Marine Litter for the Southern Black Sea Coasts of Turkiye. Marine Pollution Bulletin, 216, 117940. doi:10.1016/j.marpolbul.2025.117940.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

[12] Damir, N., Coatu, V., Oros, A. & Danilov, D. (2026). Pollutant Biomagnification in Marine Food Webs of the Romanian Black Sea: A Sustainability Perspective. Sustainability, 18(7), 3251. doi:10.3390/su18073251.
[13] Dvorak, P., Roy, K., Andreji, J., Liskova, Z. D. & Mraz, J. (2020). Vulnerability Assessment of Wild Fish Population to Heavy Metals in Military Training Area: Synthesis of a Framework with Example from Czech Republic. Ecological Indicators, 110, 105920.
[14] GICHD. (2021). Guide to Explosive Ordnance Pollution of the Environment. Geneva International Centre for Humanitarian Demining.
[15] Jiang, D., Khokhlov, V., Tuchkovenko, Y., Kushnir, D., Ovcharuk, V., Spyrakos, E., Stanica, A., Slabakova, V. & Tyler, A. (2025). The Biogeochemical Response of the North-Western Black Sea to the Kakhovka Dam Breach. Communications Earth & Environment, 6(1). doi:10.1038/s43247-025-02153-z.
[16] Jolaosho, T. L., Elegbede, I. O., Akintola, S. L., Jimoh, A. A., Ndimele, P. E., Mustapha, A. A., & Adukonu, J. D. (2024). Bioaccumulation dynamics, noncarcinogenic and carcinogenic risks of heavy metals in commercially valuable shellfish and finfish species from the world largest floating slum, Makoko, Nigeria. Marine Pollution Bulletin, 207, 116807. doi:10.1016/j.marpolbul.2024.116807.
[17] King County Environmental Lab. (1997). Recommended Guidelines for Measuring Organic Compounds in Puget Sound Marine Water, Sediment and Tissue Samples. U.S. Environmental Protection.
[18] Komorin, V., Leposhkin, O., Titiapkyn, A., Dykhanov, Y., Miasnikova, O., Vyshnevskyi, V. & Oleinik, Y. (2026). War-Related Pollution in Black Sea Coastal Waters: Hydrochemistry, Priority Pollutant Profiles and Shoreline Oil Backtracking. Marine Pollution Bulletin, 230, 119835. doi:10.1016/j.marpolbul.2026.119835.
[19] Kvach, Y., Stepien, C. A., Minicheva, G. G. & Tkachenko, P. (2025). Biodiversity Effects of the Russia–Ukraine War and the Kakhovka Dam Destruction: Ecological Consequences and Predictions for Marine, Estuarine, and Freshwater Communities in the Northern Black Sea. Ecological Processes, 14(1). doi:10.1186/s13717-025-00577-1.
[20] Long, E. R. & Morgan, L. G. (1991). The Potential for Biological Effects of Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA.
[21] Nedelcu, A.-T.; Pazara, T.; Apetroaei, M.R. Hydrographic Stratification and Pollutant Retention at Constanța Port Roadstead, NW Black Sea: Five-Layer Dissolved Oxygen Structure and a CTD-Derived Retention Index from a Single-Station Profile. Hydrology 2026, 13(7), 168. https://doi.org/10.3390/hydrology13070168.
[22] Nemirovskaya, I. A., Khramtsova, A. V. & Zavialov, P. O. (2024). Hydrocarbons in Waters and Bottom Sediments of the Coastal Areas of the Caucasian Sector of the Black Sea (2021-2023). Marine Pollution Bulletin, 208, 116949. doi:10.1016/j.marpolbul.2024.116949.
[23] Nemirovskaya, I. A., Zavialov, P. O., Medvedeva, A. V., Khalikov, I. S., Konovalov, B. V. & Kalgin, V. U. (2025). Transformation of Fuel Oil in the Black Sea Two and Half

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Months after the Tanker Accident. Doklady Earth Sciences, 523(2). doi:10.1134/s1028334x25607461.

[24] OEHHA. (2009). Appendix H: Exposure Routes and Studies Used to Derive Cancer Unit Risks and Slope Factors - 2009 Technical Support Document for Cancer Potency Factors.

[25] Onel, E. S., Turkmen, M. & Kalipci, E. (2025). Hazard Analysis and Human Health Risk Assessment in the *Mytilus galloprovincialis* and *Rapana venosa* Species in the Black Sea's Turkiye Coastline by Multivariate Analysis. Biological Trace Element Research, 203(8), 4347-4360. doi:10.1007/s12011-024-04482-0.

[26] Oros, A., Marin, D., Reiz, G. & Nenita, R. D. (2025). Tracing Heavy Metal Pollution in the Romanian Black Sea: A Multi-Matrix Study of Contaminant Profiles and Ecological Risk across the Continental Shelf and Beyond. Water, 17(16), 2406. doi:10.3390/w17162406.

[27] Öğretmen, Ö. Y., Karsli, B. & Emanet, M. (2025). Metal(oid) Bioaccumulation, Se-Hg Balance, and Human Health Risk Assessment in Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) from the Southern Black Sea. Marine Pollution Bulletin, 217. doi:10.1016/j.marpolbul.2025.118047.

[28] Pramatarov, I. G., Tsvetanova, R. E., Ilinkin, M. V., Andreeva, N. M., Alexandrova, V. A. & Chipev, H. N. (2025). Effects of Microplastics and Metal Pollution on Bivalves from the Bulgarian Black Sea Sublittoral, with Comments on Their Adaptive Capacity. Acta Zoologica Bulgarica, 77(1), 107. doi:10.71424/azb77.1.002837.

[29] Raykov, V., Zlateva, I., Ivanova, P., Dimitrov, D., & Golumbeanu, M. (2020). STRATIFIED SEAFLOOR MARINE LITTER ASSESSMENT. BULGARIAN BLACK SEA WATERS CASE. In JOURNAL OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AND ECOLOGY (Vol. 21, Issue 2, pp. 463–470), https://scibulcom.net/en/article/SsTKDbbE1zh4srSzM8ci

[30] Shoman, N., Solomonova, E. & Akimov, A. (2026). Assessing the Ecological Risks of ZnO and CuO Nanoparticles to Black Sea Picophytoplankton. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 304, 110490. doi:10.1016/j.cbpc.2026.110490.

[31] Snigirova, A. O., Mihas, R. V., Khutornoi, S. O., Vinogradov, A. K., Gazyetov, Y. I., Gascooke, J. R., Sinigirov, S. M. & Leterme, S. C. (2024). Microplastic and Ichthyoplankton in the Ukrainian Waters of the Black Sea. Regional Studies in Marine Science, 80, 103884. doi:10.1016/j.rsma.2024.103884.

[32] Terzi, Y., Öztürk, R. Ç., Eryaşar, A. R., Yandi, İ., Şahin, A., Yılmaz, F., Gedik, K. & Gündoğdu, S. (2025). Riverine Microplastic Discharge along the Southern Black Sea Coast of Türkiye. Environmental Research Letters, 20(2), 024061. doi:10.1088/1748-9326/adaf47.

[33] TUIK. (2022). Yaş Grubu ve Cinsiyete Göre Kilo Ortalamaları, 2008-2022 / Average Weights by Sex and Age Group, 2008-2022. TÜİK, Türkiye Sağlık Araştırması, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2019, 2022 / TurkStat, Türkiye Health Survey, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2019, 2022.

[34] Tunca, E., Ugurlu, O., Tudor, G. & Aydin, M. (2026). Decoupling Environmental Contamination from Human Health Risk through Selective Bioaccumulation: The Role

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

of Analytical Spectrum and Physiological Modulation. Marine Pollution Bulletin, 228, 119604. doi:10.1016/j.marpolbul.2026.119604.

[35] USEPA. (2024). Regional Screening Level (RSL) Subchronic Toxicity Supporting Table November 2024.

[36] Zakharikhina, L. V., Gorbunova, T. L., Ryndin, A. V., Lesnikova, P. S. & Rogozhina, E. V. (2024). Chemical Composition and Growth Responses of Brown, Green, and Red Macroalgae to Pollution in the Russian Black Sea. Marine Pollution Bulletin, 207, 116831. doi:10.1016/j.marpolbul.2024.116831.

[37] Zellmer, S. D. & Schneider, J. F. (1993). Heavy-Metal Contamination on Training Ranges at the Grafenwoehr Training Area, Germany. Argonne National Lab. doi:10.2172/10132677.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

ПРИЛОЖЕНИЯ

LIST OF ANNEX FIGURES

Annex Figure 1. Location map Ukraine 86
Annex Figure 2. Location map Romania 87
Annex Figure 3. Location map Romania (Continued)..... 88
Annex Figure 4. Location map Bulgaria..... 89
Annex Figure 5. Location map Türkiye..... 90

LIST OF ANNEX TABLES

Annex Table 1. Standardized data to be recorded for each sampling point..... 91
Annex Table 2. Model for sampling point information 91
Annex Table 3. Recommendations for sample sizes, containers, preservation techniques, and storage times (King County Environmental Lab. 1997)..... 92
Annex Table 4. Certified reference material (CRM) recovery rates and limits of detection (LOD) for all analyzed matrices (Tunca et all 2026). 93
Annex Table 5. Overview of the equations, classification criteria, and parameter definitions for BAF, BSAF, MPI, and human health risk assessment indices..... 94
Annex Table 6. Pairwise Multiple Comparisons of Heavy Metal Concentrations (Cu, Ni, Pb, Zn, Fe) Between Countries 95
Annex Table 7. Priority Contaminant Groups and Analytical Methods 95
Annex Table 8. Matrices and Sampling Frequency..... 96

Co-funded by the European Union

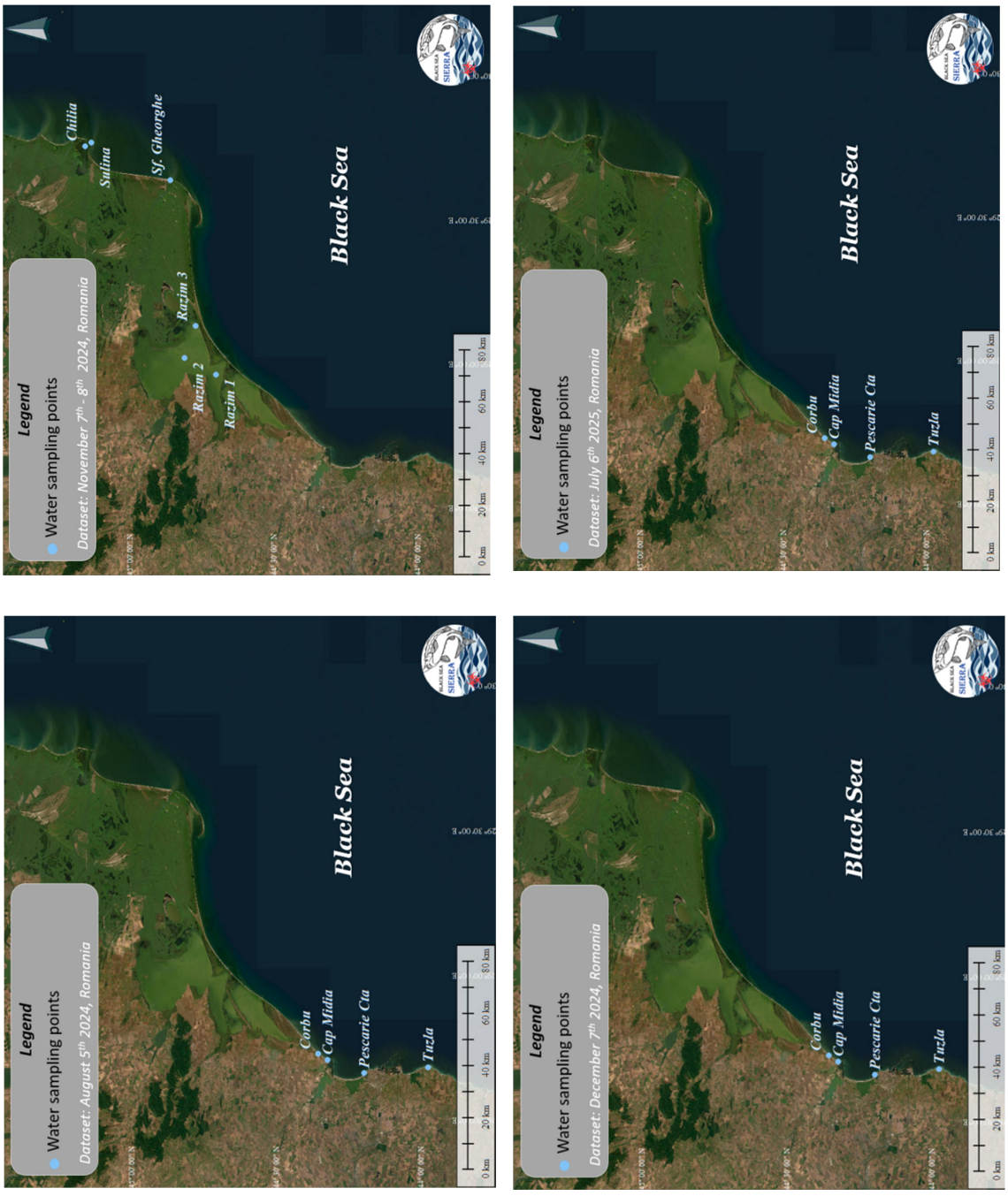
Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Annex Figure 1. *Location map Ukraine*

Co-funded by the European Union

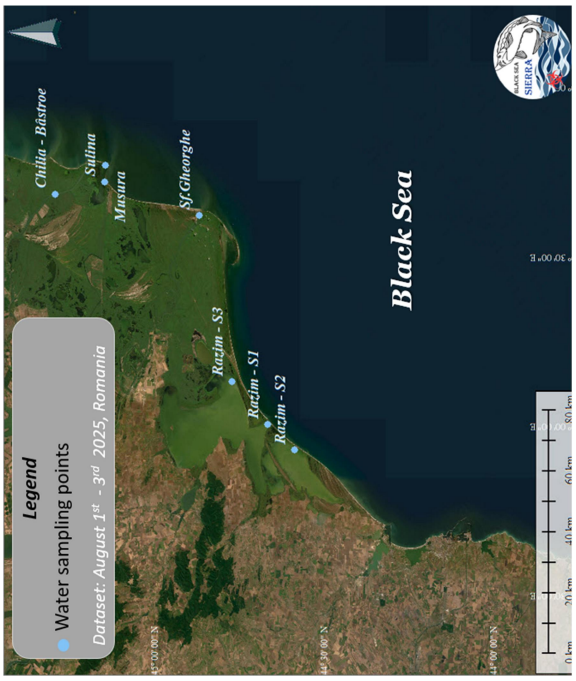
Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

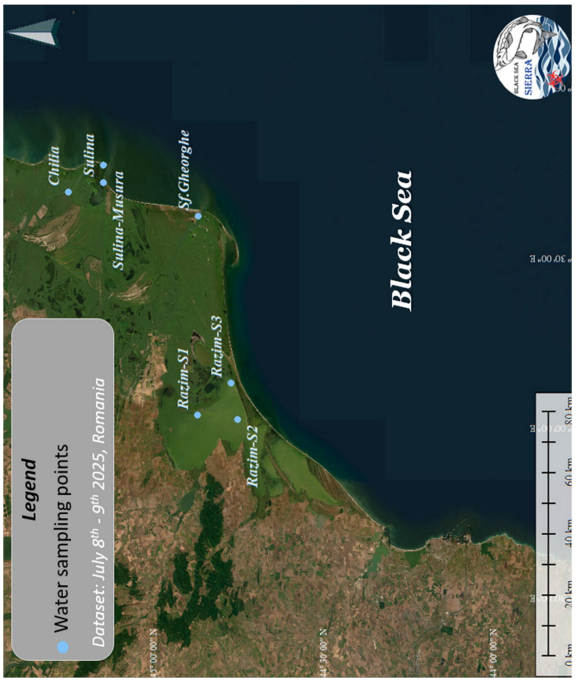


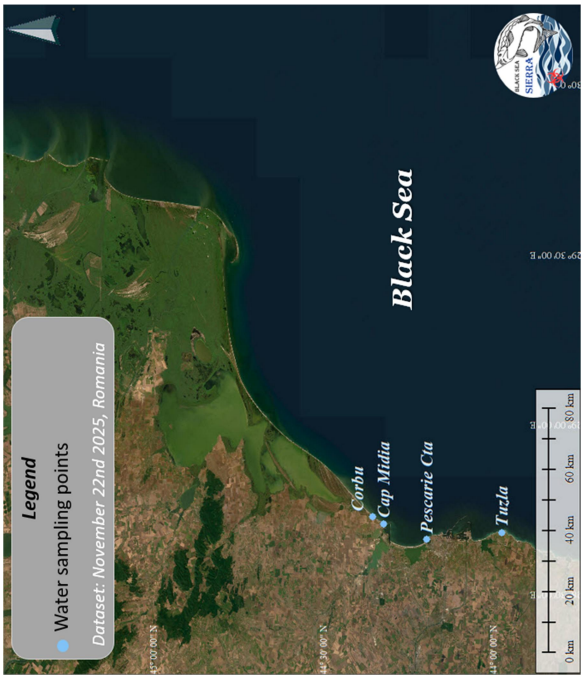
Annex Figure 2. *Location map Romania*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



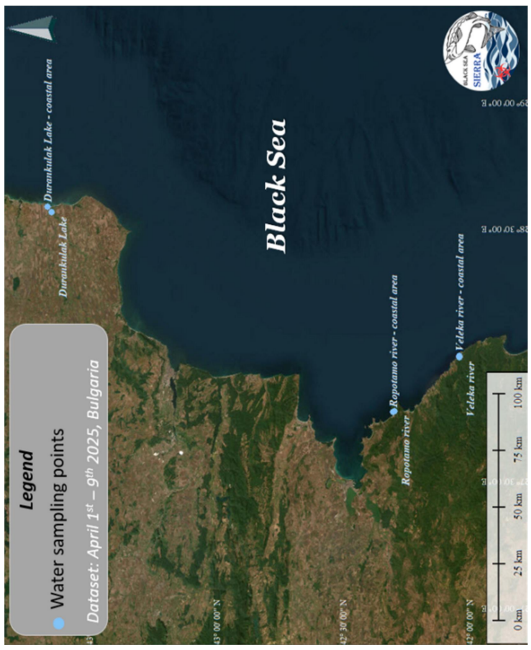


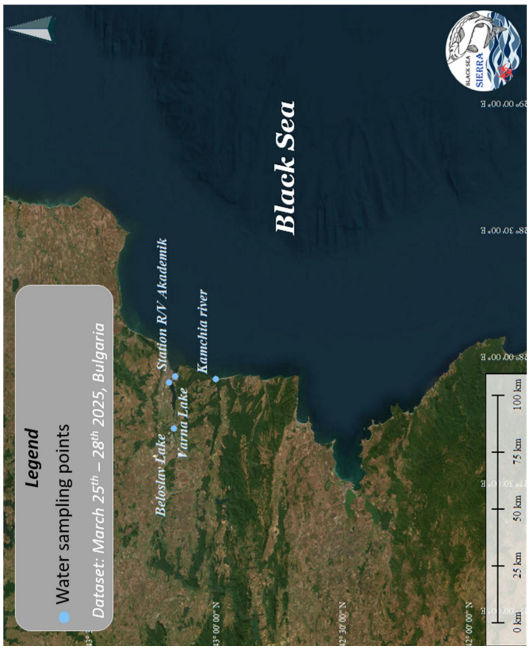


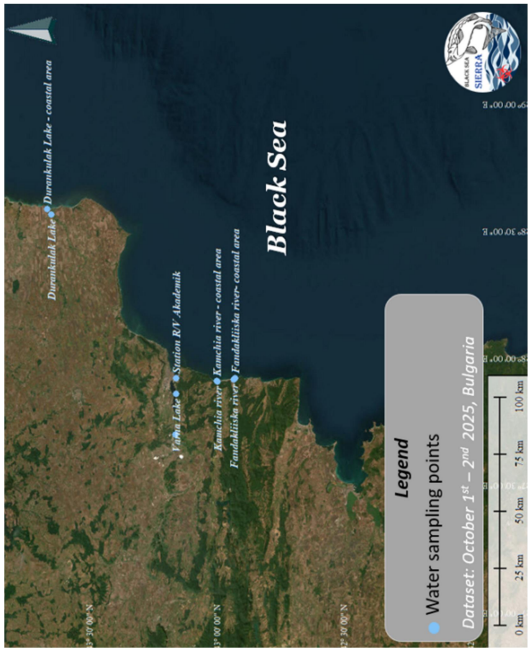
Annex Figure 3. *Location map Romania (Continued)*

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



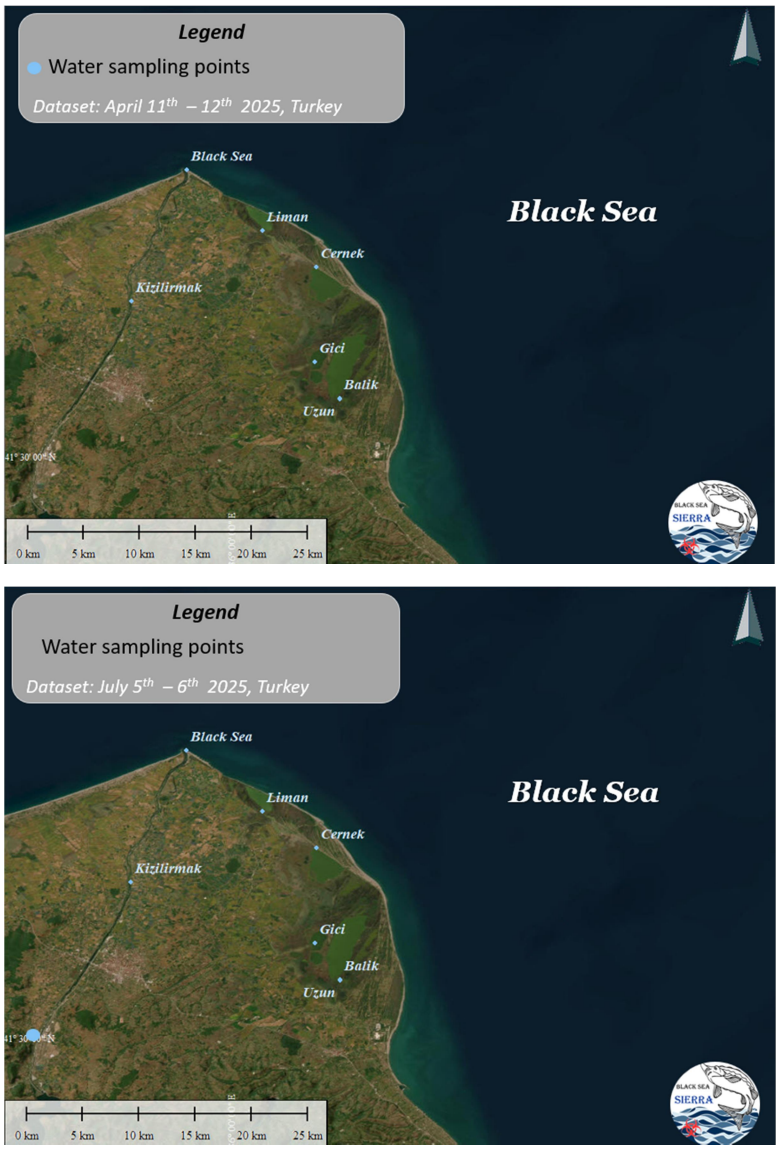




Annex Figure 4. Location map Bulgaria

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



Annex Figure 5. Location map Türkiye

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Annex Table 1. *Standardized data to be recorded for each sampling point*

Black Sea SIERRA project							
Collection date: DD/MM/YYYY				Collection time: HH:MM:SS			
Point location							
Latitude (N) DD.MM.SS or DD.DDDD				Longitude (E) DD.MM.SS or DD.DDDD			
Collection depth (m)							
Sample type W-water sample; S-sediment sample; B-bioaccumulation sample							
Sample ID XYDDMMYYYYAA X - Sample type (1-water sample; 2-sediment sample; 3-bioaccumulation sample) Y-Water body type (1=tributaries; 2=lagoon;3=coastal area) DDMMYYYY - date AA- sample number for the respective day from 00 to 99							

Annex Table 2. *Model for sampling point information*

Black Sea SIERRA project							
Collection date:	25	09	2024	Collection time:	13	00	00
Point location							
Latitude (N)	44º 52’ 48’’			Longitude (E)	29º 37’ 01’’		
Collection depth {m}					0.5		
Sample type					W		
Sample ID					112509202404		

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Annex Table 3. *Recommendations for sample sizes, containers, preservation techniques, and storage times (King County Environmental Lab. 1997).*

Parameter	Minimum sample size (g)	Container	Preservation technique	Storage time
Total Solids	50	Glass or polyethylene (LDPE)	Freeze (-18°C) Refrigerate (4°C)	6 months 14 days
Total Volatile Solids	50	Glass or Polyethylene (LDPE)	Freeze (-18°C) Refrigerate (4°C)	6 months 14 days
Total Organic Carbon	25	Glass or Polyethylene (LDPE)	Freeze (-18°C) Refrigerate (4°C)	6 months 14 days
Oil and Grease	100	Glass	Freeze (-18°C) Refrigerate (4°C)	6 months 28 days
Total Sulphides	50 (a 250 mL for 5 mL Zn Acetate)	Glass	Refrigerate (4°C) (+5 mL 2N sol. ZnAcetate)	7 days
Total Nitrogen	25	Glass or Polyethylene (LDPE)	Refrigerate (4°C)	28 days
Biochemical Oxygen Demand	50	Glass or Polyethylene (LDPE)	Refrigerate (4°C)	7 days
Chemical Oxygen Demand	50	Glass or Polyethylene (LDPE)	Refrigerate (4°C)	7 days
Volatile Organics	50	Glass (no headspace)	Refrigerate (4°C)	14 days
Semi volatile Organics	100	Glass	Freeze (-18°C) Refrigerate (4°C))	1 year 14 days

Note: This table outlines some general reference protocols (King County Environmental Lab. 1997) adopted for the fieldwork. Only the specific parameters relevant to the project objectives (e.g., metals, nutrients, TOC) were analyzed and reported.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Annex Table 4. *Certified reference material (CRM) recovery rates and limits of detection (LOD) for all analyzed matrices (Tunca et all 2026).*

Analyte	V	Sb	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Hg	Pb
Unit	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB
Wet Season															
Alg															
IAEA 336 (Measured)	1457	73.88	695209	1065	63350	440731	277	1066	3609	30218	605	152	116	205	4905
IAEA 336 (Expected)	1470	73	680000	1060	63000	430000	290	1070	3600	30400	630	153	117	200	4900
Recovery Rate (%)	99.13	101.22	102.24	100.51	100.56	102.50	95.72	99.66	100.26	99.40	96.06	99.88	99.89	102.59	100.11
LOD	0.00782	0.00726	0.5701	0.09758	0.04707	0.5894	0.0164	0.1049	0.1055	0.3038	0.01842	0.04697	0.00171	0.00987	0.01541
Tissues															
TORT-2 (Measured)	1687	77	23669	741	13572	109916	518	2506	106670	175712	21565	918	26957	267	350
TORT-2 (Expected)	1640	X	23500	770	13600	105000	510	2500	106000	180000	21600	950	26700	270	350
Recovery Rate (%)	102.87	X	100.72	96.23	99.79	104.68	101.58	100.26	100.63	97.62	99.84	96.62	100.96	98.98	100.05
LOD	0.007517	0.01171	0.5244	0.08412	0.05308	0.5894	0.01478	0.1066	0.09806	0.3232	0.02026	0.02285	0.00223	0.00808	0.01192
Sediment															
UME EnvCRM 03 (Measured)	69109	1385	58645502	56594	515025	19121783	41644	48843	67520	127624	70165	506	1303	322	63587
UME EnvCRM 03 (Expected)	69500	1380	58864000	56400	520000	19189000	41700	48900	67300	128500	70300	X	1290	310	63100
Recovery Rate (%)	99.44	100.39	99.63	100.34	99.04	99.65	99.86	99.88	100.33	99.32	99.81	X	101.03	103.92	100.77
LOD	0.01503	0.01405	1.824	0.1464	0.07011	0.8841	0.02704	0.1693	0.1998	0.5817	0.03574	0.02285	0.00223	0.00897	0.01657
Water															
UME CRM 1201 (Measured)	0	5.32	100.4	34.9	14.2	45.6	9.6	16.9	80.7	100.5	6.5	<0.000	3.9	0.1	14.4
UME CRM 1201 (Expected)	X	5.37	102	34.6	14.5	45.6	9.6	16.8	83.1	104	6.5	X	3.65	X	14.7
Recovery Rate (%)	X	99.20	98.40	100.77	98.13	99.95	99.64	100.49	97.16	96.59	99.66	X	99.17	X	97.97
LOD	0.007517	0.01405	0.5701	0.08916	0.05008	0.5423	0.01463	0.09309	0.09251	0.3232	0.01916	0.02285	0.00237	0.00897	0.01454
Dry season															
Sediment															
UME EnvCRM 03 (Measured)	68998	1361	57330318	56338	512750	19128318	41233	48585	66653	127439	70040	717	1280	304	62279
UME EnvCRM 03 (Expected)	69500	1380	58864000	56400	520000	19189000	41700	48900	67300	128500	70300	X	1290	310	63100
Recovery Rate (%)	99.28	98.65	97.39	99.89	98.61	99.68	98.88	99.36	99.04	99.18	99.63	X	99.25	98.17	98.70
LOD	0.02389	0.01305	2.76	0.1039	0.07229	0.6151	0.0389	0.01204	0.4054	X	0.0486	0.1371	0.0024	0.00797	0.0526
Water															
UME CRM 1201 (Measured)	<0.000	5.34	102.85	34.44	14.37	45.78	9.63	16.66	83.22	102.60	6.53	0.81	4.03	0.18	14.56
UME CRM 1201 (Expected)	X	5.37	102	34.6	14.5	45.6	9.6	16.8	83.1	104	6.5	X	3.65	X	14.7
Recovery Rate (%)	X	99.46	100.83	99.56	99.12	100.39	100.29	99.14	100.14	98.66	100.56	X	102.04	X	99.11
LOD	0.01551	0.01283	1.455	0.0856	0.06747	0.5515	0.02893	0.00880	0.2654	X	0.03564	0.1371	0.0032	0.0089	0.0462

Annex Table 5. *Overview of the equations, classification criteria, and parameter definitions for BAF, BSAF, MPI, and human health risk assessment indices.*

Indices	Formula	Classification and Interpretation	Definitions
***BAF**: Bioaccumulation Factor*	$BAF = \frac{C_i}{C_w}$	BAF<1000: no bioaccumulation potential 1000<BAF<5000: bio accumulation potential BAF>5000: high bioaccumulation potential	C_i: Metal concentration C_w: Metal concentration in the water
***BSAF**: Biota–Sediment Accumulation Factor*	$BSAF = \frac{C_i}{C_s}$	BSAF<1: non concentrators 1<BSAF<2: low concentrators BSAF>2: high concentrators	C_i: Metal concentration C_s: Metal concentration in sediment
***MPI**$_{tissue}$: Metal Pollution Index (tissue-based)*	$MPI = (C_1 x C_2 x \dots x C_n)^{1/n}$	Comparative index; higher values indicate greater metal burden.	Ck1…Ckn: Metal concentrations in the specific tissue. n: Total number of elements.
***EDI**: Estimated Daily Intake*	$EDI = \frac{C \times FCR \times EF \times ED}{BW \times AT} = \frac{C \times FCR}{BW}$	Assessed relative to RfD or TDI reference values.	(below the table)
***THQ**: Target Hazard Quotient*	$THQ = \frac{C \times FCR \times EF \times ED}{RfD \times BW \times EF \times ED} = \frac{EDI}{RFD}$	< 1: No significant ris ≥ 1: Potential non-carcinogenic risk.	EDI: Estimated Daily Intake.
***HI**: Hazard Index*	$HI = \sum_{i=1}^{n} THQ_i$	< 1: Acceptable exposure ≥ 1: Potential adverse effects.	THQ_i: Target Hazard Quotient ∑: Sum of all THQ values.
CR: Carcinogenic Risk	$CR = \frac{C \times FCR \times EF \times ED \times C_{SF}}{BW \times AT} = EDI \times C_{SF}$	CR< 10^{-6}: Negligible risk $^{10-6}$< CR <$^{10-4}$: Tolerable risk CR >$^{10-4}$: Unacceptable carcinogenic risk	EDI: Estimated Daily Intake. C_{SF}: Cancer Slope Factor $(mg/kg/day)^{-1}$.
***TCR**: Total Carcinogenic Risk*	$TCR = \sum_{i=1}^{n} CR_i$	TCR<10^{-6}: Negligible 10^{-6}<TCR<10^{-4}: Tolerable risk >10^{-4}: Unacceptable risk	CR_i: Carcinogenic Risk n: Number of carcinogenic metals

C: Fish muscle tissue element concentration
FCR: fish consumption rate: 7.1 kg/year (AEPDI, July 2024)
EF : Exposure frequency: 365 days per year
ED: Exposure duration: 75.3 year https://data.who.int/countries/792
BW: Body weight: 73.7 Kg (TUIK, 2022)
AT: Total exposure time: (Exposure frequency (EF) x Exposure duration(ED)).
RfD: Reference dose factors (Öğretmen, Karsli, & Emanet, 2025; USEPA, 2024)
C_{SF}: Carcinogenic slope factor: (OEHHA, June 1 2009)

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Annex Table 6. *Pairwise Multiple Comparisons of Heavy Metal Concentrations (Cu, Ni, Pb, Zn, Fe) Between Countries*

Cu				Fe			
I	**J**	**Mean Difference**	**Sig.**	**I**	**J**	**Mean Difference**	**Sig.**
Ro1	**Ro2**	3.80783	0.198	Ro1	Ro2	3618.73795	0.194
Ro1	**Tr**	-36.46262*	0.000	Ro1	Tr	-24100.48643*	0.000
Ro1	**Ua**	-9.40759*	0.003	Ro1	Ua	-4142.61032	0.433
Ro2	**Tr**	-40.27045*	0.000	Ro2	Tr	-27719.22437*	0.000
Ro2	**Ua**	-13.21542*	0.000	Ro2	Ua	-7761.34826*	0.001
Tr	**Ua**	27.05503*	0.000	Tr	Ua	19957.87611*	0.000
Ni				**Zn**			
Ro1	**Ro2**	9.98249*	0.003	Ro1	Ro2	17.56733*	0.003
Ro1	**Tr**	-92.83667*	0.000	Ro1	Tr	-65.71143*	0.000
Ro1	**Ua**	-3.96283	0.984	Ro1	Ua	-9.89535	0.637
Ro2	**Tr**	-102.81915*	0.000	Ro2	Tr	-83.27876*	0.000
Ro2	**Ua**	-13.94531	0.069	Ro2	Ua	-27.46268*	0.000
Tr	**Ua**	88.87384*	0.000	Tr	Ua	55.81608*	0.000
Pb							
Ro1	**Ro2**	2.46207*	0.044				
Ro1	**Tr**	-64.43336	0.578				
Ro1	**Ua**	-3.96590*	0.042				
Ro2	**Tr**	-66.89543	0.538				
Ro2	**Ua**	-6.42797*	0.000				
Tr	**Ua**	60.46746	0.642				

*The mean difference is significant at the 0.05 level.

Annex Table 7. *Priority Contaminant Groups and Analytical Methods*

Contaminant	Main Components	Analytical Method
Petroleum hydrocarbons and Lubricants	TPH (Total Petroleum Hydrocarbons), PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), lubricants originated from vessel and port infrastructure destruction	Standard MSFD/WFD suite
Heavy metals and Trace elements	Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Hg, As	ICP-MS / ICP-OES (EPA)
Explosives & energetic compounds	TNT, RDX, HMX, nitroaromatics, nitramines and military munitions residues	HPLC/LC-MS (EPA)
POPs and Agricultural Contaminants	PCBs (Polychlorinated Biphenyls), organochlorine pesticides, industrial chemicals and flood-induced agricultural contaminants	Standard MSFD/Stockholm suite
Debris, Plastic & Combustion Products	Macro-debris, micro/mesoplastics, combustion products released directly into the sea by bombardment and missile attacks	Physical counting /Imaging techniques

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Annex Table 8. *Matrices and Sampling Frequency*

Matrix	Rationale	Routine Frequency	Post-Event
Water column	Acute contaminant distribution, river plume, oil spills, short-lived chemical and nutrient pulses	Seasonal–monthly	Intensified campaign (Rapid response)
Bottom sediment	Long-term archive (sink); heavy metals, POPs, explosive residues and collapsed macro-debris	3–6 years (WFD/MSFD/OSPAR CEMP)	Corings (Core sampling) + intensified sampling
Biota	Bioaccumulation and biomagnification monitoring; region-specific bivalves (mussels) + demersal (bottom) fish	Annual–biennial	Additional campaign in critical areas
Coastal habitats and beaches	First recipient line; tarballs, plastic/macro-debris accumulations, river transport plumes	Event-driven + periodic	According to cleanup priorities and risk ranking

Co-funded by the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily express those of the European Union or European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency (CINEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.