

# Utjecaj naftnog zagađenja na površinski mikrosloj mora

KUI – 25/2006  
Prispjelo 28. siječnja 2004.  
Prihvaćeno 27. travnja 2006.

S. Frka Milosavljević

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša,  
Laboratorij za fizičko-kemijske separacije  
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb  
frka@rudjer.irb.hr

Površinski mikrosloj mora (engl. sea surface microlayer; SSM) kao najveća granica faza ključno je područje u kojemu se odvijaju procesi izmjene između oceana i atmosfere, presudni za održavanje prirodne ravnoteže tvari na Zemlji. Ono je stanište morskog neustona, organizama prilagođenih životu na granici faza more–atmosfera uključujući i rane oblike života mnogih vrsta riba i školjaka. U tom relativno tankom sloju dolazi do koncentriranja prirodnih ali i mnogih antropogenih tvari koje tvore površinske filmove te utječu na fizikalno-kemijska i optička svojstva granice faza more–atmosfera. U novije vrijeme naftna onečišćenja oceana privlače pozornost javnosti diljem svijeta. U svjetska mora godišnje dospije oko 0,25 % godišnje svjetske naftne proizvodnje, pri čemu je SSM pod izravnim utjecajem. Zagađenje SSM naftom ima velik toksični učinak na rane oblike života morskih organizama, što može kasnije bitno utjecati na morski hranidbeni lanac kao i smanjenje ulova komercijalnih vrsta u obalnim područjima. Također, naftni filmovi osjetno utječu na procese izmjene plinova materijala i energije između mora i atmosfere. Naftna onečišćenja morskog sustava čine opasnost, posebno za zatvorena i poluzatvorena morska područja, npr. Jadransko more, gdje djelovanje čovjeka može dovesti do katastrofalnih posljedica za cijeli morski ekosustav.

Ključne riječi: *površinski mikrosloj mora, naftno onečišćenje, neuston, globalne promjene, Jadransko more*

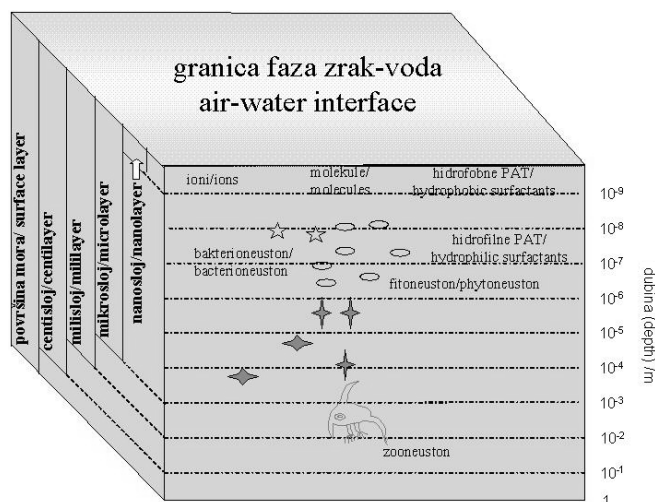
## Uvod

Površina oceana najveće je prirodno međufazno područje, koje prekriva 71 % Zemljine površine. Prema biokemijskim i fizikalnim svojstvima morska se površina dijeli na nekoliko slojeva različite debljine.<sup>1</sup> Površinski mikrosloj mora (engl. sea surface microlayer – SSM) obuhvaća gornjih 1–1000  $\mu\text{m}$  morske površine i zajedno sa slojem atmosfere iznad njega debljine 50–500  $\mu\text{m}$ , čini granični sloj između oceana i atmosfere (slika 1). Istraživanja SSM počinju sredinom prošlog stoljeća otkrićima morskog neustona i ličinki komercijalno važnih ribljih vrsta te ekstremno visokih koncentracija različitih zagađivala u gornjem milimetru morske površine.<sup>2</sup> Istraživanja fizikalno-kemijskih i bioloških svojstava SSM kao i procesa u njemu, uz razvoj satelitske oceanografije, započinjaju sedamdesetih godina prošlog stoljeća.

SSM je specifično područje u kojemu se odvijaju procesi transporta i izmjene plinova, materijala i energije između atmosfere i oceana zbog čega ima ključnu funkciju u održavanju prirodne ravnoteže tvari na Zemlji i globalnim klimatskim promjenama.<sup>3</sup> Temperaturne promjene neposredno utječu na mikroorganizme te posredno na procese koji uključuju i vodeni stupac kao što su izmjene plinova i topline između atmosfere i morskog sustava.<sup>2</sup>

Kao granični sloj SSM je energetski vrlo povoljno područje za adsorpciju amfifilnih organskih molekula, odnosno svih kemijskih spojeva koji imaju površinski aktivna svojstva.<sup>4</sup> Površinski aktivne tvari (PAT) mikrosloja uglavnom su pri-

rodnog porijekla odnosno nastaju zbog biološke aktivnosti mora i čine kompleksnu smjesu različitih grupa spojeva (lipidi, proteini, aminokiseline, masne kiseline, polisaharidi i dr.). U mikrosloju se koncentriraju i antropogene tvari koje pridonose njegovu onečišćenju. Akumulirane prirodne i antropogene PAT čine površinski film te snažno utječu na fizička, kemijska i optička svojstva granice faza more-atmo-

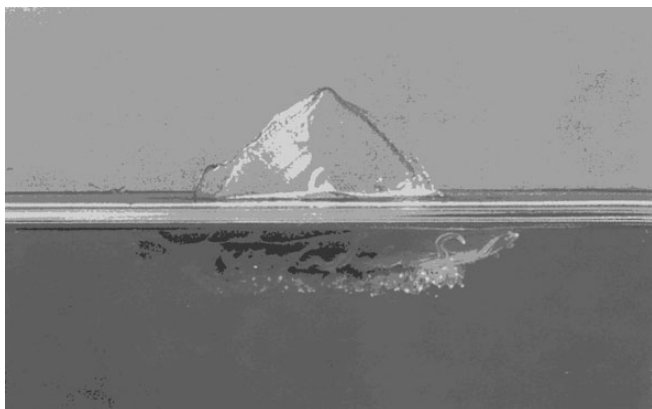


Slika 1 – Višeslojni model površine mora<sup>1</sup>

Fig. 1 – Multilayer model of the sea surface microlayer<sup>1</sup>

sfera kao i procese u njemu, ovisno o prirodi polarnih grupa molekula, strukturi hidrofobnih lanaca, ionskoj jakosti, temperaturi, pH, itd.

U SSM se organizmi mnogih biljnih i životinjskih vrsta hrane, žive ili razmnožavaju te borave povremeno, privremeno ili cijeli životni vijek. Međutim, ono je u mnogim svojstvima kritični okoliš za žive organizme jer je njihova aktivnost i brzina rasta određena međudjelovanjem povoljnih i nepovoljnih utjecaja okoliša. Zahvaljujući akumulaciji organskog i anorganskog materijala, SSM je područje povećane koncentracije hranjivih soli. Nepovoljni životni čimbenici su intenzivno zračenje UV i vidljivog svjetla, povećane koncentracije toksičnih organskih spojeva i teških metala te promjenjivi uvjeti temperature i saliniteta. SSM je trajno stanište morskog neustona, organizama koji imaju razvijene različite mehanizme prilagodbe za preživljavanje na granici faza more–atmosfera kao što su posjedovanje plovaka, masnih nakupina i zračnih mjehurića unutar organizama (slika 2). Posebno je zanimljivi zooneuston koji sudjeluje u biogeokemijskom ciklusu izmjene tvari, kao i neustonske ličinke i jaja komercijalno važnih školjaka i riba. Ono je stanište različitih modrozelenih algi, koje sudjeluju u primarnoj produkciji organske tvari u moru te značajno pridonose ukupnom metabolizmu, posebno plitkih vodenih sustava,<sup>5</sup> kao i vezivanju atmosferskog dušika<sup>6</sup> te njegovog unosa u eufotičku zonu mora.



Slika 2 – *Veleva* genus  
Fig. 2 – *Veleva* genus

Danas se kontinuirano povećavaju količine različitih antropogenih tvari koje se unose u morski sustav.<sup>7</sup> Pri tome je SSM kao gornji sloj morske površine pod njihovim izravnim štetnim utjecajem. U tom području dolazi do koncentriranja teških metala i organskih zagađivala koje imaju slabu topljivost u vodi ili su vezane za čestične tvari u SSM. Antropogeni utjecaj je posebno izražen u priobalnim industrijskim i lučkim područjima gdje koncentracije teških metala, radionuklida, polikloriranih bifenila (engl. polychlorinated biphenyls; PCB), pesticida i policikličkih aromatskih spojeva (engl. polyaromatic hydrocarbons; PAH) mogu biti i do  $10^4$  puta veće u mikrosloju u odnosu na vodeni stupac ispod njega.<sup>4</sup> Vrijednosti koncentracija različitih zagađivala kao što su klorirani ugljikovodici, organokositrovi spojevi, naftni ugljikovodici, PAH, pesticidi i teški metali znatno su veće za poluzatvorena mora i obalna područja u odnosu na

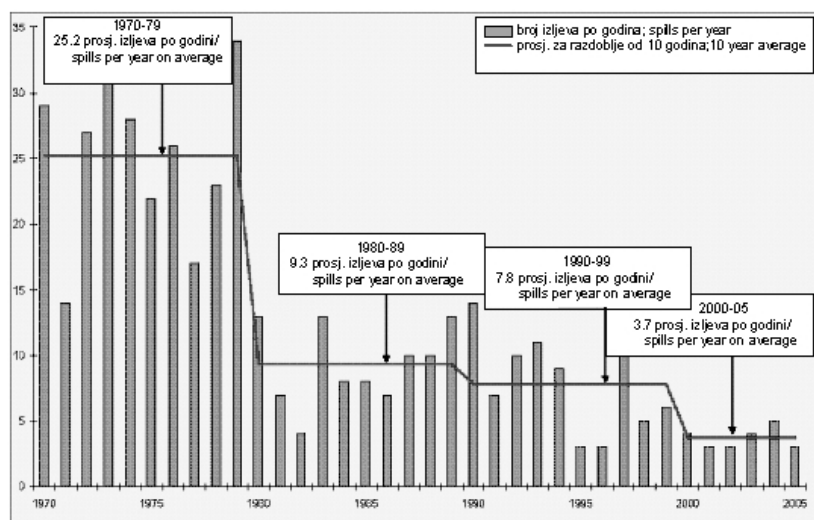
otvorena mora.<sup>8</sup> Koncentracije ugljikovodika (alkana, aromata i dr.) u SSM kreću se od 0,01 do 15 mg dm<sup>-3</sup> te mogu biti od 5 do 50 puta više u odnosu na podpovršinsku vodu, a u slučajevima naftnih mrlja i do 1000 puta više u odnosu na podpovršinsku vodu (voda s dubine ~0,5 m).<sup>2</sup> Naftni filmovi nastali razlijevanjem nafte na morskoj površini utječu na biljni i životinjski svijet SSM kao i na procese izmjene na granici faza more–atmosfera.

### Nafta i naftne preradevine

Onečišćenje mora i oceana naftom i njezinim preradevinama, s obzirom na veliku primjenu tih materijala u svim područjima ljudske djelatnosti, jedan je od najaktualnijih oblika onečišćenja koji donosi velike štete i svakim je danom sve vidljiviji. Po kemijskom sastavu sirova nafta je smjesa velikog broja organskih spojeva.<sup>9</sup> Glavninu čine ugljikovodici (75 %) dok ostatak uključuje različite sumporove, kisikove i dušikove spojeve. U sastavu nafte prevladavaju ugljikovodici alkanskog, cikloalkanskog i aromatskog reda. Osnovne naftne preradevine su: rafinerijski plin, ukapljeni plin, benzini, petrolej, plinska ulja, loživa ulja, maziva, motorna ulja. Mogu sadržavati različite štetne tvari poznate kao globalna zagađivala kao što su PAH, PCB te teške metale kao npr. olovo. U svjetska mora godišnje dospije oko 6 milijuna tona nafte i njezinih preradevina što je oko 0,25 % godišnje svjetske proizvodnje.<sup>10</sup> Najvećim izvorom naftnog onečišćenja mora smatraju se izravna i neizravna onečišćenja koja dolaze s kopna (59 %), zatim tankerske havarije (12 %) te prirodni morski izvori na rubovima tektonskih ploča (7,7 %). Iako tankerske havarije ne čine najveći izvor onečišćenja mora naftom, oni za područja u kojima se dogode uzrokuju katastrofe, pogotovo ako su u pitanju zatvorena i poluzatvorena mora. Neželjeni incidenti donose ogromne ekološke i ekonomske štete te se veća pozornost danas posvećuje sigurnosti tankerskog transporta nafte i prevenciji mogućih ekoloških katastrofa. Statistički podaci od 1970. do 2005. godine ukazuju na smanjenje tankerskih havarija s izljevima nafte većim od 700 tona (slika 3).<sup>11</sup> Nafta razlivena na površini mora izvrnuta je djelovanju različitih fizikalno-kemijskih procesa kao što su procesi širenja naftne mrlje, isparavanja lakohlapljivih komponenta, otapanja, sedimentacije, biorazgradnje i fotooksidacije.<sup>12</sup> Na te procese koji se odvijaju istodobno slijedom unutarnje dinamike, utječu čimbenici okoline odnosno vjetar, morske struje i valovi, temperatura zraka i vode. Stupanj do kojega različiti ugljikovodici napuštaju površinsku mrlju i ulaze u vodeni stupac ovisit će o udjelu pojedinog ugljikovodika u nafti, njegovoj topljivosti u vodi i koeficijentu raspodjele voda/nafta.

### Utjecaj nafte na biotu površinskog mikrosloja mora

Općenito, stupanj do kojega različita zagađivala uzrokuju nepovoljne biološke učinke ovisit će o kemijskoj izloženosti organizama u vremenu te toksičnosti kemijskih spojeva.<sup>7</sup> Najveći toksični utjecaj naftnih ugljikovodika očituje se na morskim organizmima u njihovim ranim fazama života odnosno na ličinke i jaja (tablica 1).<sup>13</sup> Mnogo veća toksičnost primijećena je za aromatske ugljikovodike u odnosu na sirovu naftu. Toksičnost ugljikovodika izražena je preko letalne koncentracije (LC<sub>50</sub>), odnosno koncentracije ugljikovodika dovoljne za mortalitet 50 % ispitivane populacije.

Slika 3 – Naftni izljevi preko 700 tona<sup>11</sup>Fig. 3 – Oil spills over 700 tonnes<sup>11</sup>Tablica 1 – Toksičnost ugljikovodika (LC<sub>50</sub>) za različite morske organizme (ppm)<sup>13</sup>Table 1 – Toxicity of hydrocarbons (LC<sub>50</sub>) to various marine organisms (ppm)<sup>13</sup>

Organizmi Organisms	Topljivi aromatski spojevi Soluble aromatic compounds	Sirova nafta Crude oil
alge algae	10–100	10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup>
ribe fishes	5–50	10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup>
zooplankton	1–10	10 <sup>3</sup> –10 <sup>4</sup>
jaja i ličinke eggs and larvae	0,1–1,0	10 <sup>2</sup> –10 <sup>3</sup>

Aromatski se spojevi smatraju iznimno štetnim tvarima jer imaju svojstva bioakumulacije u živim organizmima.<sup>14</sup> Zbog fizikalno-kemijskih svojstava PAH-a, odnosno vrlo izraženih hidrofobnih i lipofilnih svojstava, oni se vrlo brzo akumuliraju u živim organizmima, gdje se mogu reverzibilno vezati za lipofilna mjesta u staniči te ometati prirodne stanične procese posebno odvijanje normalnih enzimskih funkcija.<sup>15</sup> Neustonski organizmi imaju razvijene različite mehanizme prilagodbe životu u površinskom mikrosloju gdje su izloženi povećanoj koncentraciji toksičnih tvari. Tako je poznato da neke neustonske bakterije izlučuju izvanstanične polimere koji sudjeluju u razgradnji naftnih ugljikovodika i vezivanju teških metala.<sup>2</sup> Uočeno je da se mnogi fitoneustonski organizmi mogu u vrlo kratkom razdoblju prilagoditi povećanoj koncentraciji fluorantrena u SSM-a.<sup>16</sup> Ipak, dulja izloženost većim količinama naftnih ugljikovodika ostavlja posljedice po zdravlje morskog neustona. Tako se zbog bioakumulacije PAH-a iz nafte, štetni utjecaj naftnih mrlja na zdravlje morskih organizama očituje u anomalijama njihovog živčanog sustava, smanjenju tjelesne veličine, oštećenju njihovih reproduktivskih funkcija i mortalitetu.<sup>17</sup> Uočena je znatna toksičnost SSM-a u odnosu na podpovršinsku vodu na ličin-

ke školjaka npr. kamenica<sup>18</sup> te jaja riba npr. iverka<sup>19</sup> i bakalara<sup>20</sup>. Moguće smanjenje ulova ribe uslijed utjecaja nafte na njihove rane oblike života u SSM ovisit će o mjestu i vremenu izlivanja nafte.<sup>21</sup> Ako ono nastane u području i sezoni mrijesta neke komercijalno važne riblje vrste, štete nastale ovim putem mogu i ekonomski biti vrlo velike. Prilikom razgradnje PAH-a mogu nastati tvari veće toksičnosti od početnih, koje mogu biti vrlo reaktivne te se kovalentno vezati s različitim djelovima stanice uzrokujući kronične toksične učinke kao što su kancerogeneza, mutageneza i teratogeneza.<sup>14</sup> Također, toksičnost se pojedinih naftnih komponenta može umnogostučiti pod utjecajem ultraljubičastog (UV) zračenja, pri čemu govorimo o fotoinduciranoj toksičnosti. Uočena je kod riba i morskih kralješnjaka zbog bioakumulacije fotoosjetljivih spojeva u nafti kao što su PAH s 3 do 5 prstena te heterociklički spojevi.<sup>22</sup> Dokazano je da oni postaju od 2 do 1000 puta toksičniji uz UV svjetlo.

Huovinen i suradnici ukazali su da neki PAH-ovi iz nafte kao piren, antracen, fluoranten imaju od 12 do 50 000 puta toksičniji utjecaj na škampe i embrije školjakaša pod UV svjetlom.<sup>23</sup> Fotoinducirana toksičnost djeluje preko mehanizama fotoosjetljivosti i fotomodifikacija. Fotomodifikacijama dolazi do strukturnih promjena kemijskih spojeva u vodi pod utjecajem UV-zračenja, te one postaju štetnije za žive organizme. Mnogo je češći drugi mehanizam fotoosjetljivosti kada akumulirane kemijske tvari u morskim organizmima adsorbiraju UV-zračenje i prenose ga na druge molekule uzrokujući razaranje tkiva bez promjena u strukturi molekula. Većina istraživanja utjecaja pojedinih komponenta nafte na zdravlje mikroorganizama provedeno je u laboratorijskim uvjetima, a vrlo je malo *in situ* mjerenja u prirodnim sustavima.

Naftne mrlje uočene na morskoj površini mogu i fizičkim putem onečistiti SSM. Morski je mikrosloj glavni izvor planktonske hrane te ukoliko je onečišćen naftom i naftnim prerađevinama, teškim metalima i specifičnim organskim zagađivalima, ukazuje na potencijalnu opasnost za cijeli morski hranidbeni lanac.<sup>7</sup> Naime, morski organizmi koji su posredno ili neposredno bili u fizičkom kontaktu s različenom površinskom naftom mogu se zagađivati i u smislu da oni postaju nejedinstveni zbog mirisa i okusa njihovog mesa, što može utjecati na morski hranidbeni lanac i ljudsku prehranu. Testiranja za određivanje stupnja zagađenosti morske hrane zbog naftnog zagađenja provodi skupina ljudi-kušača, provjeravajući njihovu jestivu kvalitetu.<sup>7</sup> Pri tome se naftno zagađenje u ovom kontekstu ne odnosi na ugrožavanje života ili zdravlja morskih organizama (kao niti ljudi koji obavljaju testiranja), već na njihovu hranidbenu kakvoću i vrijednost te ekonomske posljedice.

Činjenica da bakterije imaju sposobnost biorazgradnje nafte kao prirodne sirovine, danas se vrlo uspješno primjenjuje kao metoda za njezino uklanjanje iz morskog sustava.<sup>24</sup> Međutim, velike koncentracije organske tvari nastale zbog izlivanja nafte mogu uzrokovati povećanje biološke aktivnosti bakterija te može doći do daljnjeg neprirodnog bujanja života i poremećaja u lancu viših i nižih organizama. Istraživanja Sredozemnog mora ukazuju da je bakterijska

heterotrofna aktivnost u dodiru masnih površinskih mrlja bila i do 10 puta veća u odnosu na podpovršinsku vodu.<sup>25</sup> Kada masne mrlje nisu bile oformljene, bakterijska aktivnost je bila jednaka ili vrlo malo povišena u odnosu na podpovršinsku vodu. Promjene izazvane naftnim onečišćenjem Crnog mora u posljednjih trideset godina najviše su se očitovale u promjenama neustonskih i planktonskih zajednica.<sup>26</sup> Praćenje takvih promjena moglo bi poslužiti kao senzor ili rani pokazatelj regionalnih ili globalnih promjena zbog onečišćenja cijelog morskog sustava.

## Utjecaj naftnog zagađenja na procese izmjene između oceana i atmosfere

Još su sedamdesetih godina ispitivani površinski filmovi netopljivih PAT-ova (poglavito lipida i ugljikovodika) za koje je ustanovljeno da usporavaju isparavanje mora ovisno o duljini ugljikovodičnih lanaca.<sup>27</sup> Proces izmjene topline između mora i atmosfere u uskoj je vezi s temperaturnom razlikom između SSM-a i podpovršinske vode koja je posljedica toplinske ravnoteže na morskoj površini.<sup>2</sup> Proces isparavanja mora ovisan je i o vrsti, orijentaciji i morfologiji PAT međufaznog područja atmosfera–more. Tako kondenzirani površinski film koji sadrži gusto pakirane i prema vodi okomito orijentirane PAT-ove usporava isparavanje mora za razliku od filma s njihovom nasumičnom orijentacijom ili onoga bez PAT-a.<sup>27</sup> Istraživanja *Druzhina* i suradnika pokazala su da vidljivi naftni film debljine 2–5  $\mu\text{m}$  potpuno blokira morsko isparavanje te izjednačava temperaturnu razliku površinskog filma i podpovršinske vode.<sup>28</sup> Bez obzira na različit sastav pojedinih nafta, uočeno je da naftni filmovi debljine veće od 100 nm usporavaju isparavanje mora i smanjuju temperaturnu razliku između površinskog mikrosloja i podpovršinske vode.<sup>2</sup> Prema brojnim istraživanjima postojanost naftnih mrlja smanjuje frekvenciju i amplitudu temperaturne fluktuacije stabilizirajući površinske filmove zbog čega se usporavaju tokovi izmjene topline i plinova između SSM-a i vodenog stupca.<sup>2</sup>

Također, brojna su laboratorijska istraživanja ukazala da površinski filmovi usporavaju brzinu izmjene plinova između mora i atmosfere.<sup>29</sup> Usporedba morskih sustava bez površinskog filma i onih s oformljenim filmovima različitih PAT-ova ukazuju da površinski filmovi znatno smanjuju brzinu izmjene kisika.<sup>30</sup> Organski filmovi mogu utjecati na procese izmjene plinova između oceana i atmosfere preko statičkog i dinamičkog mehanizma.<sup>31</sup> Statičko djelovanje nastaje zbog pojave mehaničkog otpora u obliku fizičke barijere za procese izmjene plinova. Ovisit će o svojstvima molekula površinskog filma te stanju odnosno načinu njihove organizacije na granici faza voda–zrak. Na izmjenu plinova znatno će utjecati kondenzirani film netopljivih PAT-ova.<sup>4</sup> Morski površinski filmovi su najčešće tekućeg ekspaniranog tipa, pri čemu molekule PAT-a nisu gusto pakirane i ne pružaju dostatni otpor izmjeni plinova. Međutim, naftni se filmovi smatraju dodatnom tekućom fazom koja pluta na morskoj površini i osjetno utječe na procese izmjene more–atmosfera.<sup>32</sup> Pri tome naftni filmovi mogu biti oblikovani kao vrlo tanki slojevi, ali i kao deblje, oku vidljive, površinske masne naslage. Tako je uočeno da kada se debljina relativno tankog naftnog filma poveća s 2,5 na 40–50 nm, koeficijent izmjene kisika se smanji za 2,5 puta.<sup>33</sup> Utjecaj naftnog onečišćenja SSM-a posebno je utje-

cajan na obalna područja s velikom biološkom aktivnosti. Ukoliko naftni film pokriva veću površinu za dulje vrijeme, može doći do promjena izmjene plinova kroz granicu faza atmosfera–more uz posljedice na biološku ravnotežu tog akvatorija.<sup>7</sup> Istraživanja pokazuju da najveći štetni utjecaj za morski neuston čini upravo naftom onečišćeni mikrosloj zbog čega dolazi do smanjene razmjene ugljikovog dioksida s atmosferom. Smanjena izmjena ključnih plinova utječe na morske organizme u mikrosloju oštećujući njihove reproduktivne funkcije te uzrokuje malformacije ili mortalitet. Kako je mikrosloj ujedno i stanište ranih životnih oblika nekih komercijalno važnih ribljih vrsta, njihovo uništenje ima za posljedicu kasnije drastično smanjenje ulova. Hidrodinamički utjecaj površinskog filma na procese izmjene sastoji se u promjeni viskoelastičnih svojstava granice faza kao i hidrodinamičkih procesa u njemu.<sup>30</sup> Kondenzirani površinski filmovi utječu na smanjenje turbulentnog miješanja i amplituda kratkih (kapilarnih) valova<sup>34</sup> pa posredno i na procese izmjene između atmosfere i oceana. Većina istraživanja utjecaja naftnih filmova na procese izmjene plinova obavljena su u laboratorijskim uvjetima. *In situ* istraživanja u realnim sustavima vrlo je teško provesti zbog kompleksnosti i poteškoća kontrole mnogih čimbenika. Ipak laboratorijska mjerenja omogućuju relevantna istraživanja utjecaja PAT-a na procese izmjene plinova pri konstantnim i kontroliranim uvjetima te ukazuju na konzistentan fenomen redukcije izmjene plinova u blizini kondenziranih površinskih filmova.

## Svjetska naftna onečišćenja i osvrt na Jadransko more

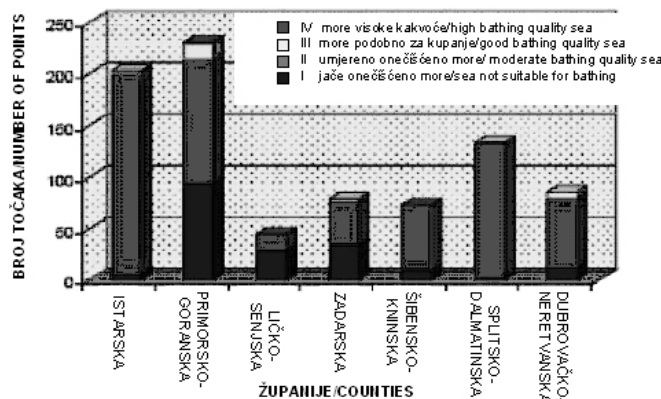
Neke su tankerske nezgode postale svjetski poznate zbog velikih šteta nanesenih morskom ekosustavu.<sup>35</sup> Brodolomom tankera *Torrey Canyon* 1967. godine došlo je do izlivanja 117 000 tona nafte u blizini Velike Britanije i Francuske. Iz tankera *Amoco Cadiz* 1978. godine došlo je do izlivanja 230 000 tona nafte u blizini Aljaske. Godine 1979. u Meksičkom zaljevu dogodio se izljev iz naftnih platformi, a razlivena nafta tvorila je površinsku mrlju promjera 200 km. Jedna od poznatijih katastrofa dogodila se 1989. godine kada se tanker *Exxon Valdez* nasukao na otoke *Princa Williama* (Aljaska).<sup>36</sup> Iscurilo je 35 000 tona sirove nafte koja se zbog jakih struja vrlo brzo proširila na veće područje. Nedavno se dogodila naftna katastrofa tankera *Prestige* ispred obale španjolske Galicije.<sup>37</sup> Tanker star 26 godina prevezio je 77 000 tona nafte, od čega se smatra da je iscurilo oko 20 000 tona. Onečišćeno je više od 400 km španjolske, portugalske i francuske obale dizelom koji je mnogo štetniji po posljedice za okoliš od sirove nafte. Ako se te relacije prenesu na Jadransko more, može se zaključiti da bi i znatno manje količine prolivene nafte, pod utjecajem morskih struja i vjetrova, u vrlo kratkom roku ostavile nesagledive posljedice na Jadransko more i obalu, njihov ekosustav, a posebno na turizam i ostale gospodarske resurse. Naime, Jadransko je more poluzatvoreno i relativno malo more, površine oko 137 000  $\text{km}^2$ , obujma oko 35 000  $\text{km}^3$  te prosječne dubine oko 250 m.

U svrhu praćenja kakvoće Jadranskog mora sustavna se istraživanja provode od sedamdesetih godina prošlog stoljeća u sklopu različitih programa i projekata. Godine 1977. izrađena je opsežna ekološka studija akvatorija Riječkog

zaljeva.<sup>38</sup> Ispitivane su prirodne karakteristike i stanje onečišćenosti s ciljem procjene utjecaja rada naftnog terminala i petrokemijskog kompleksa u Omišlju na ekološki sustav Riječkog zaljeva. Uočene masene koncentracije PAT-a bile su nekoliko puta veće u SSM-u nego u vodenom stupcu i to na relativno nezagađenim postajama. Sadržajno određivanje nafte i njezinih preradevina kao ukupne fluorescirajuće organske tvari u morskoj vodi obavljeno je metodom fluorescentne spektroskopije<sup>38</sup>, a dobivene vrijednosti su se kretale od 0,01 do 0,1 mg dm<sup>-3</sup>. Kombinacijom IR-spektrofotometrije, spektrofluorimetrije i plinske kromatografije omogućeno je određivanje porijekla, sudbine i rasprostranjenosti različenih 100-1000 tona nafte u blizini zapadne obale Istre 1977. godine.<sup>39</sup> Također, ispitivanja površinskih svojstava morskih filmova u dinamičkim uvjetima provodila su se upotrebom tehnike za simultano mjerenje dinamičke površinske napetosti i površinskog potencijala filmova na granici faza more/zrak.<sup>40</sup> Iz oblika petlji histereza, zaključeno je da morski filmovi s područja Riječkog zaljeva pokazuju elastični karakter te je istaknuta njihova potencijalna opasnost za okolinu s obzirom da takvi filmovi čine barijeru i usporavaju transport plinova kroz granicu faza more/zrak. Određivane su i koncentracije specifičnih zagađivala u mikrosloju Kvarnerskog zaljeva te su za polikorirane ugljikovodike (DDT) uočene vrijednosti od 1–39 te PCB od 2,2–59 puta veće u odnosu na vodeni stupac.<sup>41</sup> Površinska aktivnost organskog materijala vodenog stupca i površinskog mikrosloja Jadrana određuje se elektrokemijskim metodama od 1973. godine.<sup>42, 43, 44</sup> Istraživanja obalnog i središnjeg dijela Kvarnerskog zaljeva ukazuju na prevladavajuć utjecaj naftnih ugljikovodika i detergenata na povećanje površinske aktivnosti u SSM-u i vodenom stupcu tog akvatorija.<sup>45, 46</sup> Uočene koncentracije PAT-a bile su na pojedinim postajama više od 100 puta veće u odnosu na podpovršinsku vodu. Određivanja anionskih detergenata također ukazuju na njihove povećane koncentracije u SSM-u, čak preko 60 puta u odnosu na podpovršinsku vodu. Karakterizacija organske tvari u vodama sjevernog Jadrana provodila se duž transeka od istarske obale do estuarija rijeke Po.<sup>47</sup> U SSM su uočene povećane vrijednosti za sve ispitivane parametre (površinska aktivnost, partikularna organska tvar, udjele ugljikovodika i masnih kiselina) u odnosu na podpovršinsku vodu. Rezultati površinske aktivnosti ukazuju da u otopljenom organskom materijalu ispitivanog područja prevladava polarni polimerni materijal. Iako je uočen porast koncentracija masnih kiselina i ugljikovodika duž transeka prema rijeci Po, dobivene su vrijednosti istog reda veličine kao i za vode Mediterana<sup>48, 49</sup> koje upućuju na nižu razinu zagađenja.

Novije prosudbe izvršene temeljem graničnih vrijednosti indikatora eutrofikacije na pojedinim postajama na Jadranu ukazuju da je ekološko stanje najvećeg dijela akvatorija vrlo dobro.<sup>50</sup> Rezultati ispitivanja kakvoće mora na plažama tijekom 2005. godine pokazuju da je Jadransko more visoke kakvoće jer 98,5 % uzoraka ispunjava stroge kriterije koje propisuje Uredba o standardima kakvoće mora na morskim plažama (slika 4).

Međutim, zbog mnogobrojnih aktivnosti koje se odvijaju na moru i obali Jadrana, ono je izloženo riziku kontinuiranog ali i iznenadnog onečišćenja. Kontinuirana onečišćenja potječu iz različitih izvora kao što su komunalne otpadne vode i otpadne vode turističkih objekata, zauljene vode i druge

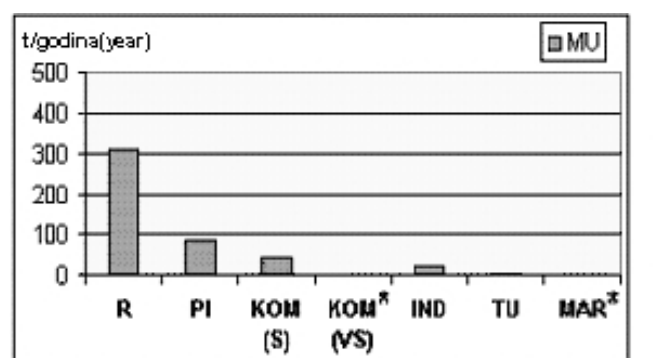


Slika 4 – Kakvoća mora na plažama Jadranskog mora za 2005. godinu<sup>50</sup>

Fig. 4 – Sea quality on the beaches of the Adriatic Sea in the 2005<sup>50</sup>

štetne tvari s brodova koji plove Jadranom, nafta i njezine preradevine kod prekrcaja na naftnim terminalima, istrošena ulja i goriva malih plovila i brodicica. Do iznenadnih onečišćenja dolazi zbog nesreća na industrijskim objektima u priobalju te plovidbenim nezgodama brodova. Posebno su ugrožena obalna područja jer su pod najvećim opterećenjem budući da najveći dio onečišćenja stiže u more s kopna. Prema dostupnim podacima,<sup>51</sup> rijeke, podmorski izvori te komunalne otpadne vode u/van sustava za prikupljanje i odvodnju presudni su izvori za većinu indikatora onečišćenja kao što su ukupna suspendirana tvar, biološka potrošnja kisika, ukupni dušik, ukupni fosfor, ukupne masti i ulja, mineralna ulja i olovo. Podaci za unos mineralnih ulja u morski sustav prikazani su na slici 5.

Jedan od najvrednijih i najosjetljivijih dijelova prirodne baštine Hrvatske Jadransko more, otoci i obalno područje



R: rijeke/ivers  
 PI: podmorski izvori/under the sea sources  
 KOM(S): komunalne otpadne vode u sustavu prikupljanja i odvodnje/  
 municipal waste waters in the system of collecting and draining  
 KOM(VS) komunalne otpadne vode van sustava prikupljanja i odvodnje/  
 municipal waste waters out of the system of collecting and draining  
 IND: industrija/industry  
 TU: turizam/tourism  
 MAR: marikultura/mariculture

\* Nema podataka/no data

Slika 5 – Procijenjeni godišnji dotoci mineralna ulja (MU) u priobalju Jadranskog mora<sup>51</sup>

Fig. 5 – Estimated annual mineral oil (MO) inputs in the coastal areas of the Adriatic Sea<sup>51</sup>

izloženi su negativnim utjecajima brojnih ljudskih djelatnosti. Iako su, u ekološkom pogledu, u daleko boljem stanju od najvećeg dijela Sredozemnog mora, potrebno je sustavno kontrolirati negativne tendencije onečišćenja s ciljem da opće usvojena činjenica o "najljepšem i najčistijem moru na svijetu" ne postane mit.

## Zaključak

U ovom radu dan je pregled negativnih aspekata naftnog onečišćenja koje neposredno pogađa područje površinskog mikrosloja mora te posredno utječe na cijeli morski ekosustav. Nafta i naftne preradevine pogubno djeluju na niz bioloških procesa u mikrosloju te mogu izazvati ekološke poremećaje ne samo lokalnih već i regionalnih pa i globalnih razmjera. Osim utjecaja na biološku ravnotežu vodenog sustava, bitan je i njihov utjecaj na fizikalno-kemijske procese koji se odvijaju kroz granicu faza more-atmosfera. Na taj način površinski naftni filmovi utječu na procese izmjene plinova, materijala i energije vrijedne pogotovo za manja, poluzatvorena mora u kojima je ograničena izmjena vodenih masa kao što je Jadransko more. Zbog činjenice da se ponekad veće koncentracije različitih zagađivala mogu uočiti jedino u SSM-u, svojstva te procesi u njemu od iznimne su važnosti za sagledavanje utjecaja i posljedica čovjekovog djelovanja na cijeli morski ekosustav. U sklopu kontinuiranih ispitivanja Jadranskog mora nužna su i sustavna istraživanja SSM-a s ciljem dobivanja realnije slike ekološkog stanja i procjene utjecaja zagađenja na cijeli morski ekosustav.

## Literatura

### References

1. J. T. Hardy, Biological Effects of Chemicals in the Sea-surface Microlayer, P. S. Liss and R. A. Duce (ur.), *The Sea Surface and Global Change*. University Press, Cambridge, 1997, p. 339–370.
2. M. I. Gladyshev, Biophysics of the Surface Microlayer of Aquatic Ecosystems, IWA Publishing, London, 2002.
3. P. S. Liss, R. A. Duce, *The Sea Surface and Global Change*, University Press, Cambridge, 1997.
4. K. A. Hunter, P. S. Liss, *Organic Sea Surface Films*, E. K. Duursma and R. Dawson (ed.), *Marine Organic Chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, Oxford, New York, 1981, p. 259–298.
5. J. L. Gallagher, *Limnol. Oceanogr.* **20** (1975) 120.
6. P. Z. Jonathan, E. J. Carpenter, T. A. Villareal, *Trends Microbiol.* **8** (2000) 68.
7. GSAMP (IMO/FAO/Unesco-IOC/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection), Hazard evaluation procedure for chemical substances carried by ships, GESAMP Reports and Studies No. **35** (2002).
8. O. Wurl, J. P. Obbad, *Mar. Pollut. Bull.* **48** (2004) 1016.
9. Nafta, Tehnička enciklopedija, Svezak 9, Jugoslavenski lek-sikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1984., str. 190.
10. [www.offshore-environment.com/facts.html](http://www.offshore-environment.com/facts.html) (10.04.2006).
11. *ITOPFL*, Tanker spill statistics and selected case histories, [www.itopf.com/stats.html](http://www.itopf.com/stats.html) (10.04.2006).
12. M. Blumer, M. Ehrhard, J. H. Jones, *Deep Sea Res.* **20** (1973) 239.
13. R. Johnston, Rapp. P-V Reun. Cons. Int. Explor. Mer. Sci. Mer, **171** (1977) 212.
14. D. Mackay, A. Fraser, *Environ. Pollut.* **110** (2000) 375.
15. R. Eisler, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: a Synoptic Review, Contaminant Hazard Review. Fish and Wildlife Service Biological Report **85** (1.11) 1987.
16. R. Z. Riznyk, J. T. Hardy, W. Pearson, L. Jabs, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **38** (1987) 1037.
17. J. T. Hardy, J. Cleary, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **91** (1992) 203.
18. I. R. B. McFadzen, J. J. Cleary, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **103** (1994) 103.
19. H. von Westernhagen, M. Landholt, R. Kocan, G. Furstenberg, D. Janssen, K. Kremling, *Mar. Environ. Res.* **23** (1987) 273.
20. R. M. Kocan, H. von Westernhagen, M. L. Landolt, G. Furstenberg, *Mar. Environ. Res.* **23** (1987) 292.
21. M. Tudor, Mogući gubitak biomase riba izazvan izlivanjem mineralnih ulja u Riječki zaljev, Bilješke, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, No. **53** 1983.
22. J. Choi, T. Oris, *Aquat. Toxicol.* **65** (3) (2003) 243.
23. P. S. Huovinen, M. R. Soimasuo, A. O. J. Oikari, *Chemosphere* **45** (2001) 683.
24. Y. J. G. Leahy, R. R. Colwell, *Microbiol. Rev.* **54** (1990) 305.
25. V. K. Zaitsev, The Beginning of the Third Industrial Revolution and Changes in Industrial Society: Towards a Better Environment for Man, u Y. Masuda (ur.), *Human-centered systems in the Global Economy*. Springer-Verlog, London, 1992.
26. J. G. Leahy, R. R. Colwell, *Microbiol. Rev.* **54** (1990) 305. Y. De Souza Lima, M. J. Chretiennot-Dinet, *Coasts. Shelf Sci.* **19** (1984) 167.
27. K. V. La Mer, T. W. Healy, *Sci.* **148** (1965) 36.
28. S. N. Druzhinin, *Vodn. Resur.* **3** (1989) 187.
29. W. E. Asher, J. F. Pankow, *Tellus*, **38B** (1986) 305.
30. N. M. Frew, J. C. Goldman, M. R. Dennett, A. S. Johnson, *J. Geophys. Res.* **95** (1990) 3337.
31. N. M. Frew, The Role of Organic Films in Air-sea Gas Exchange, P. S. Liss and R. A. Duce (ed.), *The Sea Surface and Global Change*. University Press, Cambridge, 1997, p. 121–171.
32. P. S. Liss, F. N. Martinelli, *Thalassia Jugosl.* **14** (1978) 215.
33. V. V. Ivanov, M. P. Kolomeev, V. M. Chekryzhov, *Izv. Atmos. Ocean. Phy.* **25** (1989) 202.
34. H. Hühnerfuss, W. Walter, P. Lange, W. Alpers, *J. Geophys. Res.* **92** (1987) 3961.
35. NOAA (National Oceanic & Atmospheric Administration), Oil Spill Case Histories, Seattle, 1992, [www.response.restoration.noaa.gov](http://www.response.restoration.noaa.gov) (10.04.2006).
36. US Environmental Protection Agency, Oil Program, [www.epa.gov/oilspill/exxon.htm](http://www.epa.gov/oilspill/exxon.htm) (10.04.2006).
37. European Space Agency, Galicia (Spain) Oil Spill, from November 2002 to April 2003, [http://earth.esa.int/ew/oil\\_slicks/galicia\\_sp\\_02/](http://earth.esa.int/ew/oil_slicks/galicia_sp_02/) (10.04.2006).
38. Lj. Jeftić, Ekološka studija akvatorija Riječkog zaljeva, Zagreb, 1977.
39. M. Ahel, M. Picer, *Acta Adriat.* **21** (1) (1987) 237.
40. Đ. Dragčević, Dinamička svojstva površinskih filmova na granici faza more/atmosfera, Doktorska disertacija, Zagreb 1983.
41. N. Picer, M. Picer, *Water Res.* **26** (1992) 899.
42. T. Zvonarić, V. Žutić, M. Branica, *Thalassia Jugosl.* **9** (1973) 65.
43. Z. Kozarac, B. Čosović, M. Branica, *J. Electroanal. Chem.* **68** (1976) 75.
44. B. Čosović, V. Žutić, Z. Kozarac, *Croat. Chem. Acta* **50** (1977) 229.

45. B. Čosović, V. Žutić, *Thalassia Jugosl.* **17** (3/4) (1981) 197.
46. B. Čosović, V. Žutić, V. Vojvodić, T. Pleše, *Mar. Chem.* **17** (1985) 127.
47. J. C. Marty, V. Žutić, R. Precali, A. Saliot, B. Čosović, N. Smoldaka, G. Cauwet, *Mar. Chem.* **25** (1988) 243.
48. J. C. Marty, A. Saliot, *J. Rech. Atmos.* **8** (1974) 563.
49. M. A. Sicre, J. C. Marty, A. Saliot, J. Albaiges, J. Grimalt, X. Aparicio, Non volatile hydrocarbons at the sea-air interface in the Western Mediterranean Sea, in 1883, *Viles Journees d'Etudes sur les Pollutions Marines*, CIESM, Lucerne, 1986, p. 499–507.
50. Kakvoća mora za kupanje na plažama hrvatskog Jadrana u 2005. godini, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Zagreb, 2005.
51. Studija razvoja nautičkog turizma Republike Hrvatske, Draft I, Hrvatski hidrografski institut sa suradnicima, Split, 2006.

## SUMMARY

### Influence of Oil Contamination on the Sea Surface Microlayer

*S. Frka Milosavljević*

Boundary layers between different environmental areas represent critical interfaces for biological, chemical and physical processes. The sea surface microlayer (SSM) as the uppermost 1–1000  $\mu\text{m}$  forms the boundary layer interface between the atmosphere and ocean. It is now widely recognized that it plays a major role in the exchange of gases, material and energy. Also, it is a key interface for investigation of the fate and effects of airborne contaminants and particulate inputs into the sea, as well as for accumulation of dissolved pollutants. This thin layer is subject to many unique and dynamic, unbalanced processes such as wind stress, water transpiration, solar energy flux and atmospheric inputs. The SSM is also a unique ecosystem, an important habitat for marine neuston including fish eggs and larvae of many commercial species. It is rich in different natural and anthropogenic organic substances which are mostly surface active. The adsorbed organic substances form surfactant films and change physicochemical and optical properties of natural interface. The upper organic film of the SSM represents a sink for a range of pollutants, including chlorinated hydrocarbons, organotin compounds, petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals. These pollutants can be enriched in the SSM by up to  $10^4$  times, relative to concentrations occurring in the underlying bulk water column.

During the last few decades the marine oil pollution has become a matter of increasing international concern. Every year about 0.25 % of the world's annual oil production ends up in the ocean affecting directly the SSM. Oil-polluted SSM is markedly toxic to fish eggs and larvae. Accumulation of organic pollutants from petroleum in the SSM has ecotoxicological impacts to the neustonic community including mortality, developmental abnormalities and depressed growth rates. These impacts produce dramatic effects on the marine food chain and reduce commercial catch of fish fishery recruitment in the coastal waters. Also, petroleum films can have a marked impact on exchange of heat, gases and particulate matter between the atmosphere and the ocean. It is a known fact that petroleum films due to the static effect retard evaporation, increase the temperature of the water surface film and decrease the aeration rate. Also, oil slicks are known to decrease turbulence at the interface, to damp wind-generated waves and to exert a strong effect on gas fluxes by hydrodynamic effects. Oil pollution of the SSM is extremely hazardous, especially to the closed and semi-closed coastal marine environments, like the Adriatic Sea, where human influence may produce catastrophic effect on the whole marine ecosystem. A more systematic approach to research in physicochemical and biological processes of the SSM is needed for better understanding of this important environmental interface and its exact role in global distribution of human-borne contaminants.

*The Ruđer Bošković Institute,  
Division for Marine and Environmental Research,  
Laboratory for Physico-Chemical Separations,  
Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Received January 28, 2004*

*Accepted April 27, 2006*