

UDC 581.526.3:553(497.1) = 30

## KOHLLENWASSERSTOFFE IN DEN GEWÄSSERN UND IN DEN WASSERPFLANZEN KROATIENS

*IGNAC MUNJKO, ZLATKO PAVLETIĆ und IVAN MATONIČKIN*

(CDO — Birotehnika, Zagreb und Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität  
Zagreb, Jugoslawien)

Eingegangen am 25. Oktober 1979

### Einleitung

Die Verunreinigung des Meeres und der Oberflächen wasser durch Öl und Phenol die für die Wasserlebewesen schädlich ist wird derzeit in den ganzen Welt untersucht.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Bestimmung des Öl und Phenol Gehaltes im Meereswasser und in den Oberflächenwassern Kroatiens, die zum Einzugsbereich des Schwarzen und des Adriatischen Meers gehören dargestellt, und zwar für den Zeitraum vom Jahre 1969 — 1977.

Anwesenheit des Öls und des Phenols im Wasser (Pavletić et al. 1972, 1974 und 1976, Matoničkin et al. 1975 und 1976), im Schlamm (Štilinović et al. 1976) und in den küstennahen Meeresorganismen (Jardas und Munjko 1973, Štilinović et al. 1974, Munjko et al. 1975) werden in Kroatien seit 1969 systematisch untersucht. Der schädliche Einfluss der Phenole und verschiedener Kohlenwasserstoffe auf die Wasserorganismen ist bekannt; man nimmt an dass die ersten als »Promotoren« wirken und in Verbindung mit bestimmten »Initiatoren« die Krebsanfälligkeit beschleunigen (Kunte 1971 und Van Duuren 1968).

### Methode

Öl wurde nach der IR-Methode (Simard et al. 1951) und Phenole nach der 4-Aminoantipyrin-Methode bestimmt werden.

## Ergebnisse

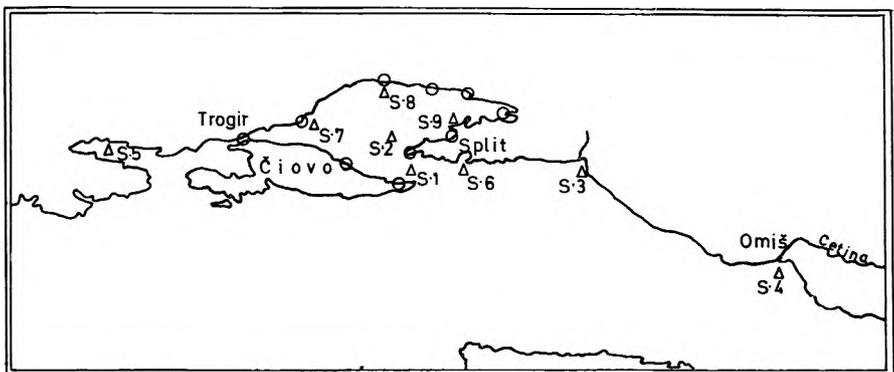
Unsere bisherigen Ergebnisse bei der Bestimmung des Phenol-Gehalts im Meereswasser haben veranlasst dass wir die Konzentration von Gesamtphenol parallel im Wasser, im Sediment und in den Organismen, welche sessil im Litoral leben, gemessen haben um einen Überblick über den Gehalt der Phenole im Meerwasser, in den Sedimenten und eventuell in bestimmten Meeresorganismen zu erhalten. Unser Arbeitsgebiet hat sich entlang der adriatischen Ostküste von Koper bis Ulcinj erstreckt.

An 109 Stellen wurde mindestens zweimal die Phenols und Ölskonzentration im Meereswasser bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich sind, beziehen sich auf die Zone von Ebbe und Flut, in der sich die Bevölkerung während der Sommermonate aufhält und auf Häfen grösserer Ortschaften und Städte (die Wasserproben für die Analysen wurden am Ende der Piere hafenseitig entnommen).

Die grössten Öls und Phenols— Konzentration wurde stets in der Nähe grösserer Industrie- und Urbanzonen festgestellt (Rijeka, Zadar, Šibenik, Split). Erwähnenswert ist weiter, dass die chemische und mikrobiologische Zusammensetzung des küstennahen Gewässers durch folgende Faktoren beeinflusst wird: Süsswasser-Quellen, Gewitter, Bodenauswaschungen, Art der Böden und deren Mikro— und Makro-Flora und Fauna des Litorals, Geschwindigkeit und Richtung von Meeresströmungen und Winden, und schliesslich die Menge der Oberflächenwasser und Abwasser.

Die Anwesenheit von Phenolen und Kohlenwasserstoffen im Wasser ist vermutlich auch eine Naturerscheinung (Bodenauswaschungen nach vorangehendem biologischen Abbau des Laubs, metabolische Produkte der Wasserorganismen, Einbrüche von Kohlenwasserstoffen aus dem Meeresboden).

Die Vertikalprobe für die Wasseranalysen wurden in der Umgebung von Split (Kaštelanski zaljev, Omiš) entnommen (Abb. 1). Der Streubereich des Öls und der Phenole an allen Punkten ist sehr gross



- Oberflächige Wasserproben
- Δ = Wasserproben am vertikalen Profil

Abb. 1 — Lokalitätätlage im Gebiet von Split

(Abb. 2 und 3), wobei sich die bedeutendsten Diskrepanzen durch folgende Bedingtheiten erklären lassen: Richtung und Geschwindigkeit der Meeresströmungen, Intensität der Verunreinigung des Meeres in Abhängigkeit von Zeit und Raum, Dauer von Ebbe und Flut, Wellenhöhe, -Länge und Frequenz, Einfluss der Winde auf die Eingangs- und Ausgangsströmungen, Temperaturverhältnisse, Salzgehalt und geologische Eigenschaften des Meeresbodens und schliesslich der Einfluss von Oberflächengewässern (die zum Einflussbereich der Adria gehören).

Aufgrund der in der Tabelle 1 und 2 Abb. 2 und 3 sichtbar gemachten Ergebnisse bleibt weiterhin das Problem der Überprüfung des Verunreinigungszustandes von küstennahen Wasseroffen.

Im Litoral, wo die Phenolkonzentration im Wasser unter der Bestimmungsgrenze der Methode liegt (unter 0,001 mg/l) oder sich dieser Grenze nähert, beträgt die ermittelte Phenolkonzentration in Meeresorganismen zwischen 0,640 und 4,250 mg/kg Körpergewicht (*Cladophora* sp. div. 1,300 — 4,200 mg/kg, *Acetabularia mediterranea* 2,170 — 3,212 mg/kg, *Halimeda tuna* 0,720 — 4,100 mg/kg, *Dictyopterus polyodioides* 0,740 — 3,000 mg/kg, *Dictyota* sp. div. 1,240 — 2,000 mg/kg, *Ulva rigida* 0,720 — 4,200 mg/kg, *Nostoc* sp. 0,680 — 1,250 mg/kg, *Fucus virsoides* 0,640 — 1,240 mg/kg und *Zostera* sp. 2,800 — 4,250 mg/kg).

In verunreinigten Litoral-Gebieten von Industrie und Kommunalwasser erreicht die Konzentration in Meeresorganismen bis 23,400 mg/kg Körpergewicht (*Nostoc* sp. 5,000 — 16,750 mg/kg, *Dictyota* sp. div. 6,150 mg/kg, *Ulva rigida* 5,880 — 16,500 mg/kg, *Zostera* sp. 7,440 mg/kg, *Actinia* sp. 5,760 — 12,158 mg/kg, *Strongylocentrotus* sp. 2,700 — 11,200 mg/kg, *Carcinus* sp. 19,990 mg/kg, *Littorina* sp. 2,300 — 3,020 mg/kg, *Murex* sp. 10,000 — 11,000 mg/kg, *Monodonta* sp. 0,300 — 6,400 mg/kg, *Mytilus* sp. 0,375 — 12,800 mg/kg und *Patella* sp. 1,250 — 23,40 mg/kg). Der berechnete Korrelationskoeffizient für 77 verschiedene biologische Proben und Phenol-Konzentrationen im Meereswasser beträgt  $r = + 0,31$  das bedeutet dass auch wenn  $r$  weniger ist als 1%, eine gewisse Abhängigkeit gegenüber dem  $t$ -Wert besteht.

Bei einer anderen Untersuchung mit 48 biologischen Proben, aber mit nur 3 Organismen (*Patella vulgaris*, *Mytilus galloprovincialis*, *Monodonta turbinata*) betrug der Korrelationskoeffizient bei  $r = + 0,73$  ( $P < 0,01$ ), was wahrscheinlich auf starke Abhängigkeit deutet. Beim Diskussion zu diesen Ergebnissen ist es unbedingt notwendig die Anwesenheit von endogenen Phenolen wegen des Metabolismus der Wasserorganismen zu berücksichtigen. Da die Phenole und Öle im Meereswasser und in dem Oberflächenwasser anwesend sind, ist nicht nur ihre Anhäufung in Wasserorganismen, sondern auch ihre Anwesenheit in Sedimenten von grosser Bedeutung. Deswegen wurde auch die Phenol — Konzentration in küstennahen und tiefere Sedimenten gemessen. Ebenfalls wurde die Gesamtkeimzahl (*Aspergillus* sp., *Chaetomium* sp., *Fusarium* sp., *Pyrenochaeta acicola*, *Rhinocladiella mansonii*, *Candida* sp., *Trichophyton* sp. *Escherichia coli* 33 000 — 661 500/g Sedimenten) in diesen Sedimenten, ferner der biologische Abbau des Phenols als einziger Kohlenstoffquelle mittels der Mikroflora in den Sedimenten (Ristanović et al. 1975). Nehmen wir an, dass in allen Sedimenten in der Regel immer Phenol gefunden wurde, dass dessen Konzentration mit steigender Tiefe zuimmt, dass gleichzeitig die Gesamtzahl der Bakterien sinkt (Beeinflussung der Selbstreinigung), dann kann man daraus schliessen, dass die mit dem Wasser eingebrachten Phenole in tieferen Schichten langsamer abgebaut werden.

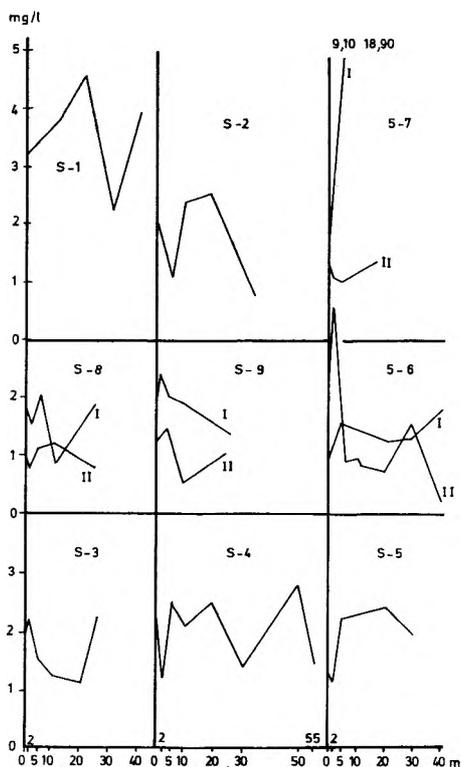


Abb. 2 — Ölkonzentration im Wasser am vertikalen Profil

;Tabelle 1. Allgemeine Übersicht des Öl-Verunreinigungsgrades einzelner Gebiete der östlichen Adriaküste im Zeitraum von 1970 bis 1977.

	Anzahl der Wasserprobenahme- Stellen	Gesamte analytische Zahl	Öl (mitt. $C_{Cl_4}$ ) mg/l Min.	extrahiert, mg/l Max.	Durchschnitt mg/l
Istrien	19	78	0,2	13,9	2,5
Dalmatien	90	342	—	—	—
Nord	22	123	0,1	20,6	3,8
Mittel	30	127	0,1	19,9	4,2
Süd	12	24	0,2	5,4	1,8
Inselgebiet	26	68	0,1	26,9	4,4

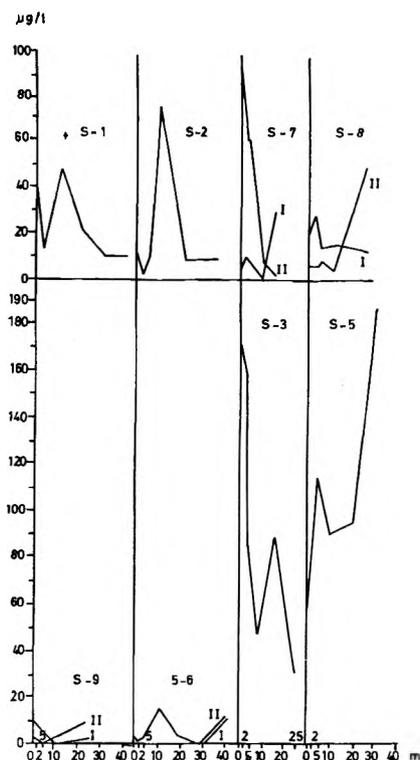


Abb. 3 — Phenolkonzentration im Wasser am vertikalen Profil

Tabelle 2. Allgemeine Übersicht der Gesamt-Phenol-Verunreinigung in einzelnen Gebieten der östlichen Adriaküste von 1970 bis 1977.

	Anzahl der Wasserprobenahme- Stellen	Gesamte analysenzahl	Gesamt-Phenole (mg/l)		Prozent der phenolhaltiger proben
			Min.	Max.	
Istrien	19	69	0,0	— 0,049	31
Dalmatien	90	308	—	—	—
Nord	22	109	0,0	— 0,156	66
Mittel	30	104	0,0	— 0,600	69
Süd	12	24	0,0	— 0,059	10
Inselgebiet	26	71	0,0	— 0,051	38

Tabelle 3. Allgemeine Übersicht des Verunreinigungszustandes der Oberflächenwasser, die zum Einzugsbereich des Schwarzen Meeres (Sava und Drava) und der Adria gehören.

Einzugsbereich und Flüsse	Anzahl der Nebenflüsse	Anzahl der Proben	Phenol mg/l		% phenol- haltige Probe	Öl mg/l	
			Min.	Max.		Min.	Max.
Schwarzes Meer	172	412	0,00—0,82		54,55	0,1—65,0	
Sava Nebenflüsse d. rechten Seite	96	258	0,00—0,082		65,50	0,1—65,0	
Sava Nebenflüsse d. linken Seite	52	118	0,00—0,050		39,83	0,1—10,8	
Drava	24	36	0,00—0,051		58,33	0,1—11,8	
Adriatisches Meer	17	25	0,00—0,023		44,00	0,1— 3,8	



Abb. 4 — Geographischer Überblick des Einzugsbereiches des Schwarzen Meeres (Sava, Drava und Dunav) und der Adria

Die Verunreinigung des Kontinentalwasser im Einzugsbereich des Schwarzen Meeres und der Adria mit Öl und Phenol (in mg/l) ist ähnlich wie im Litoral-Gebiet; die grösste Konzentration findet man hierbei im kleinen Gewässer (Bäche und Flüsse) mit langsamen Fliessgeschwindigkeiten und geringem Wasservolumen wo sich auch grössere Industrien und Siedlungen befinden (Tabelle 3 und Abb. 4).

### Schlußfolgerung

Aufgrund statistischer Auswertungen unserer Messungen der Öl- und Phenolkonzentration im Wasser kann man schliessen, dass sich Öl und Phenol auch in Wasserorganismen und Sedimenten anhäufen. Diese Untersuchungen sollen intensiver fortgesetzt werden um festzustellen, ob die Kapazität der Selbstreinigungskraft der Mikroflora im Wasser und in den Sedimenten in den untersuchten Gebieten nicht durch den Menschen bereits überschritten worden ist.

### Schrifttum

- Jardas, I., I. Munjko*, 1973: Određivanje fenolā u morskoj vodi i nekim morskim organizmima. *Ekologija* 8, 199—205.
- Kunte, H.*, 1971: Untersuchungen zur Bestimmung von Phenolen im Wasser mit Hilfe der Dünnschicht — und Gashromatographie. *Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B* 155, 41—49.
- Matonićkin, I., Z. Pavletić, I. Munjko*, 1975: Abiotische Aspekte des Ökosystems der unteren Save. 18 I. A. D. Regensburg 1. Teil, 23—29.
- Matonićkin, I., I. Munjko, R. Mikličan*, 1976: Untersuchungen der Save (von Zagreb bis Sisak) während des Fischsterbens. 19 I. A. D. Sofija (in Druck).
- Munjko, I., L. Štilinović, I. Jardas, M. Mikličan*, 1975: Ukupni fenoli u morskoj vodi i nekim morskim organizmima u litoralu Jadrana. *Zaštita* 75, 67—70.
- Pavletić, Z., B. Stilinović, Z. Crc, I. Munjko*, 1972: Zimski i ljetni aspekt heterotrofnih bakterija i neke ekološke karakteristike onečišćenog mora u području Riječkog zaljeva. *Acta Adriatica* 14, 1—15.
- Pavletić, Z., I. Munjko, I. Jardas, I. Matonićkin*, 1974: Quelques observations sur la pollution verticale de la mer par les huiles minérales et les phenols dans l'Adriatique centrale et méridionale faites à l'automne 1971 et 1972. *Journées Etud. Pollutions*. 47—51. Monaco, C. I. E. S. M.
- Pavletić, Z., B. Stilinović, I. Munjko, S. Šobot*, 1976: Usporedna bakteriološka valorizacija polucije i neki trajni polutanti morske vode na istočnoj obali Jadrana za period 1970—1973. *Acta Adriatica* 17 (8), 1—24.
- Ristanović, B., M. Muñtanola-Cvetković, I. Munjko*, 1975: Phenoldegrading fungi from south Adriatic sea and lake Skadar. *European J. Appl. Mikrobiol.* 1, 313—322.
- Simard, R. G., I. Hasegawa, W. Brandaruk, C. E. Headington*, 1951: Infrared spectrophotometric determination of oil and phenols in water. *Anal. Chem.* 23(10), 1384—1387.
- Štilinović, L., I. Munjko, B. Vukić*, 1974: Određivanje fenola u priobalnim morskim organizmima Kvarnera i otoka Visa. *Arh. hig. rada* 25(2), 247—252.

- Štilinović, L., I. Munjko, I. Jardas, R. Mikličan, 1976: Phenols in the seawater, sediment and marine organisms of the intertidal zone of the Adriatic east coast. XXV<sup>e</sup> Congres — Assemblée plénière de la C. I. E. S. M., Split (Mscr.)
- Van Duuren, B. L., 1968 Interaction of some mutagenic and carcinogenic agents with nucleic acids. Phys.-Chem. mech. Carcinog., Proc. Int. Symp. 1968 (pub. 1969), 149—158.

## SAŽETAK

### ODREĐIVANJE UGLJIKOVODIKA U VODAMA I VODENIM BILJKAMA HRVATSKE

*Ignac Munjko, Zlatko Pavletić i Ivan Matoničkin*

(CDO — Zavod Birotehnika, Zagreb i Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu)

U 109 mjesta (tabela 1 i 2), duž istočne obale Jadranskog mora uzeti su uzorci morske vode, sedimenata i nekih morskih organizama (biljke i životinje) iz zone plime i oseke. U tim uzorcima određena je koncentracija ukupnih fenola i ulja, prema standardnim metodama.

Na temelju statističke obrade rezultata mjerenja koncentracija fenola u morskoj vodi i nekim biljkama (9 vrsta) te životinjama (8 vrsta) koje sesilno žive u litoralu, moglo se zaključiti da povišena koncentracija fenola u morskoj vodi ima odaziv u morskim organizmima, jer je koeficijent korelacije (za 77 bioloških uzoraka)  $r = + 0,31$  što označuje relativnu povezanost.

Taj utjecaj bio je najuočljiviji na životinjama (3 vrste ispitane u 48 bioloških uzoraka), koje su živjele u djelomično zagađenim vodama od industrije i naselja. Koeficijent korelacije  $r = + 0,73$  što označuje visoku povezanost.

Također je ispitivan sastav i aktivnost mikroflore morskih sedimenata.

Na kraju je prikazano kretanje ulja i fenola u površinskim vodama crnomorskog i jadranskog sliva (tabela 3), gdje bi trebalo na isti način ispitati njihov utjecaj na sesilne vodene organizme.

*Dr Ignac Munjko*  
Viši znanstveni suradnik  
CDO — Zavod Birotehnika  
YU-41000 Zagreb, Gundulićeva 24/III

*Prof. dr Zlatko Pavletić*  
Botanički Zavod Prirodoslovno-matematičkog  
fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
YU-41000 Zagreb, Rooseveltov trg 6/II

*Prof. dr Ivan Matoničkin*  
Zoologijski zavod Prirodoslovno-matematičkog  
fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
YU-41000 Zagreb, Rooseveltov trg 6/I