

Marija Crnčević*
Melita Peharda**
Ana Bratoš***

ISSN 0469 - 6255
(93-98)

BIOCIDNA UČINKOVITOST BAKRA I MOGUĆNOST NJEGOVE PRIMJENE ZA TRETIRANJE BALASTNE VODE BRODOVA

EFFICIENCY OF COPPER AS BIOCIDES AND ITS POTENTIAL APPLICATION FOR BALLAST WATER TREATMENT

UDK 504.42.064
Pregledni članak
Review

Sažetak

Balastna voda je slatka, bočata ili slana voda koju brodovi ukrcavaju zbog ravnoteže, stabilnosti i pokretljivosti. U uzorcima balastne vode pronađeni su različiti biljni i životinjski organizmi te suspendirane čestice taloga. Debalastiranjem se ovi vodeni organizmi prenose i naseljavaju u novom morskom okolišu. Stoga je balastna voda brodova vektor prijenosa nedomicilnih organizama. Posljedice unosa novih vrsta su ekološke i gospodarske. Danas je potrebno osigurati mehanizme kontrole unosa vrsta. U ovom je radu pregledno opisan dio spoznaja o učinkovitosti bakra kao biocida kao i mogućnosti obrade balastne vode brodova pomoću bakra s ciljem smanjenja prijenosa egzotičnih vrsta.

Abstract

Ballast water is salt or fresh water intentionally pumped up into a vessel for trim, stability and maneuverability. Various plant and animal species, as well as suspended sediment particles, have been found in ballast water samples. Upon a release of ballast, these organisms are introduced into new marine environment making ballast water a vector for nonindigenous species transport. Consequences of such introductions can be ecological and financial. Therefore, it is necessary to provide control mechanisms of species transport and introduction. An overview of some present day knowledge regarding effects of copper as biocides and its potential application for ballast water treatment is given in this paper.

Brodovi prenose ukupno 80% tereta i osnova su svjetske trgovine. Ukoliko su prazni ili nedovoljno opterećeni teretom, brodovi krcaju balastnu vodu zbog ravnoteže, stabilnosti i pokretljivosti (Carlton 1985). Danas je balastna voda najznačajniji vektor prijenosa nedomicilnih vrsta pod utjecajem čovjeka u moru. U znanstvenoj i popularnoj literaturi, za opisivanje ove pojave, koriste se izrazi kao što su biološka invazija, biološko onečišćenje, ili strane, egzotične, nedomicilne ili unesene vrste (Norse 1993). Mogućnost prijenosa morskih organizama balastnom vodom brodova postoji od polovice 19. stoljeća kad je voda zamijenila krute materijale kao što su pijesak i kamen koji su se koristili za stabilnost drvenih teretnih brodova na moru (Carlton 1985). Tijekom prošla dva desetljeća, povećanje broja i brzine teretnih brodova, kao i povećana eutrofikacija priobalnih voda, uzrok su sve uspješnijeg prijenosa vrsta balastnom vodom.

Procjenjuje se da se svjetskim morima dnevno prenese oko 3000 različitih morskih organizama (Carlton i Geller 1993). Najveći broj brodova ukrcava balastnu vodu u estuarijima i zaljevima, pa se u toj vodi nalaze planktonske i nektonske vrste zajednica koje naseljavaju pliće vode te sedimenti koji se nakupljaju na dnu balastnih tankova (Hallegraeff i Bolch 1991, 1992). Brodovi ispuštaju balastnu vodu u lukama, te se tako organizmi prenose i naseljavaju u okoliš sličan njihovom prirodnom. Brojnost i različitost vrsta u uzorku balastne vode ovisi o mjestu i vremenu uzimanja balastne vode. Također je poznato da se brojnost većine planktonskih organizama smanjuje starenjem balastne vode (Chu i sur. 1997, Carlton 1985). Međutim, podaci istraživanja Gollasch i sur. (2000) ukazuju da se s vremenom može povećati brojnost

*Marija Crnčević, mlađi asistent, Veleučilište u Dubrovniku

**Melita Peharda, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Laboratoriji Dubrovnik

***Ana Bratoš, mlađi asistent, Veleučilište u Dubrovniku

pojedinih planktonskih račića. Neke vrste, kao što su bakterije, alge kremenjašice, prazivotinje, dinoflagelati, zooplankton, ribe, žive su pri dolasku u novu luku i sposobne naseliti se u novom okolišu (Carlton i Geller 1993), a trajni stadiji, tj. ciste toksičnih fitoplanktonskih vrsta mogu biti prenesene u novi okoliš u talozima balastnih tankova (Hallegraeff i sur. 1990).

Rezultati istraživanja potvrđuju da danas postoji nekoliko stotina vrsta vodenih organizama prenesenih u balastnim tankovima koji su se naselili u novom morskom okolišu (Carlton 1994, Carlton 1985, Hallegraeff i Bolch 1991). Učinak velikog broja unesenih organizama je nepoznat. Međutim, poznato je da neke unesene vrste mogu prouzročiti nepovratne promjene u sastavu životnih zajednica. Tako je poznato postupno potiskivanje autohtonih vrsta sve do njihovog potpunog izumiranja, gospodarske poteškoće, pa čak i negativno djelovanje na zdravlje ljudi. Najpoznatiji primjeri s negativnim učinkom su unos školjkaša *Dreissena polymorpha* u Velika jezera Sjeverne Amerike (Roberts 1990), zooplanktonske vrste *Mnemiopsis leidyi* u Crno more (Vinogradov i sur. 1989) i unos toksičnog fitoplanktonskog organizma roda *Alexandrium* u vode Australije (Hallegraeff i sur. 1990).

Godine 1985. ili 1986. vrsta slatkovodnog školjkaša *Dreissena polymorpha* unesena je iz južne Rusije u američka Velika jezera. Uslijed nedostatka prirodnih ekoloških ograničavajućih čimbenika, ovaj se školjkaš rasprostranio vodenim putevima SAD-a i Kanade. Zbog suspenzijske prehrane i obraštaja, ova je vrsta uskoro prouzročila brojne gospodarske poteškoće (Lydianskiy i sur. 1993), primjerice začepljavanje odvodnih cijevi i postrojenja u industriji, obraštanje ribarskih mreža. Vrsta *Mnemiopsis leidyi* unesena je u Crno more balastnom vodom ranih 1980-ih (Vinogradov i sur. 1989, Mutlu i sur. 1994). Tijekom ljeta i jeseni 1988. godine, masovni razvoj roda *Mnemiopsis* prouzročio je značajne promjene u strukturi planktonske zajednice Crnog mora (Zaika i Sergejeva 1992, Shuskina i Musayeva 1990, Zaitsev 1992). Povremeno naglo smanjenje brojnosti srdele i ostale pelagičke ribe vezano je uz unos vrste *M. leidyi* (Kideys 1994).

Osim toga, postoji veći broj izvješća o pojavi toksičnih dinoflagelata roda *Alexandrium* u vodama Australije. Naime, toksični dinoflagelati nakupljaju se u školjkašima na koje ne djeluju negativno. Međutim, ukoliko kralješnjaci (i čovjek) konzumiraju školjkaše s akumuliranim toksičnim dinoflagelatima, moguća je pojava PSP (paralytic shellfish poisoning), pa i smrt (Giacobbe i Maimone 1994, Paterson i Colgan 1998). Stanice roda *Alexandrium* mogu biti nehotično unesene u novi okoliš kad se njihovi otporni trajni stadiji, tj. ciste izbacuju s vodom ili talogom iz balastnih tankova brodova. Podaci istraživanja Hallegraeff i Bolch (1992) ukazuju da balastna voda 40% teretnih brodova koji su doplovili u australske luke sadrži ciste dinoflagelata, a 6%

ciste roda *Alexandrium* (>300 milijuna cista u tankovima broda).

Primjer opasnosti za zdravlje ljudi također je i prijenos mikroorganizama, koji su uzročnici različitih bolesti. Tijekom 1991. i 1992. godine u balastnoj vodi pet teretnih brodova koji su doplovili u luke SAD-a duž Meksičkog zaljeva, pronađen je soj bakterije *Vibrio cholerae* (McCarthy i Khambaty 1994). Ovo otkriće ukazuje na značaj balastne vode u prijenosu uzročnika kolere koji mogu preživjeti u morskoj vodi više od 50 dana (Munro i Colwell 1996).

Danas je potrebno razviti mehanizme kontrole prijenosa organizama, kojim će se izbjeći budući slučajni unos vrsta u slatkovodne i morske sustave. Prema Lodge (1993) pitanje sprječavanja unosa nedomicilnih vrsta trebalo bi biti dio zakonskih obveza koje se odnose na reguliranje i upravljanje prijenosom vrsta pod utjecajem čovjeka. Međunarodna pomorska organizacija (IMO) prepoznaje značenje balastne vode kao vektora prijenosa nedomicilnih organizama i 1991. godine predlaže vodič za brodove u kojem se preporučuju mjere kojima bi se smanjio prijenos morskih organizama balastnom vodom i talozima. U Australiji i SAD-u, zemljama s najizraženijim poteškoćama i posljedicama introdukcije vrsta, postoje vodiči za zapovjednike brodova s preporukama o ispuštanju balastne vode prije ulaska u njihove teritorijalne vode (Nolan 1993). Slični zakoni postoje i za Velika jezera, s uputama prekooceanskim brodovima za izmjenu slatke balastne vode morskom prije ulaska u jezera (Drake 1994).

Tijekom zadnjeg desetljeća, započeti su istraživački programi s ciljem razvoja sigurne, tehnički izvodljive i praktične strategije obrade balastne vode, koja uz to mora biti pristupačne cijene i prihvatljiva za okoliš (Rigby i sur. 1993). Danas je u tijeku veći broj istraživanja različitih tehnika obrade balastne vode, a podaci su najčešće objavljeni u obliku izvješća.

Jedan od načina smanjenja prijenosa vrsta je izmjena balastne vode na otvorenom moru koje za razliku od priobalnih i estuarijskih voda nije bogato nutrijentima i planktonskim životnim ciklusima (Carlton i Geller 1993). Vrste otvorenog mora teško se prilagođavaju uvjetima priobalnog mora i izmjenom balastne vode smanjuje se mogućnost unosa vrsta. Rezultati istraživanja ukazuju da ovo nije dovoljno učinkovit postupak jer se talozi nakupljeni na dnu tankova ne mogu ukloniti tijekom procesa izmjene balastne vode (Locke i sur. 1993, Rigby i Hallegraeff 1994). Naime, trajni stadiji nekih organizama, kao što su ciste dinoflagelata i jajašca lesložnih rakova, mogu u talozima preživjeti vremenski period od nekoliko mjeseci do nekoliko godina. Sprječavanje prijenosa toksičnih fitoplanktonskih vrsta također je moguće izbjegavanjem balastiranja u vrijeme "cvatnje" dinoflagelata u stupcu mora (Hallegraeff i Bolch 1992). "Cvatnja" fitoplanktona je pojam koji obilježava pojavu intenzivnog nakupljanja

fitoplanktonskih vrsta, najčešće u područjima pojačane antropogene eutrofikacije.

Najučinkovitiji način sprječavanja prijenosa egzotičnih organizama je obrada balastne vode, a može se obavljati u različitim fazama procesa balastiranja (Oemcke 1999), tj. tijekom punjenja balastnih tankova, tijekom putovanja, tijekom iskrcaja balasta i nakon prebacivanja u sustav za skladištenje balasta na kopnu. Podaci dosadašnjih istraživanja ukazuju da bi obrada na brodu trebala biti najprihvatljivija. Tretiranje balastne vode tijekom putovanja broda može biti kemijsko, fizikalno ili mehaničko. U ovom radu se opisuje dio dosadašnjih spoznaja o učinkovitosti bakra kao dezinficijensa morske vode i analizira mogućnost primjene bakra za tretiranje balastne vode.

U prirodnim vodama metalni ioni postoje u različitim kemijskim oblicima, tzv. specijama i to kao slobodni hidratizirani ioni i kao kompleksi vezani s organskim i anorganskim ligandima ili adsorbirani na krutu fazu (Morgan i Stumm 1991). Ukupna koncentracija bakra u površinskom otvorenom moru pri salinitetu od 35 psu je $3 \mu\text{g dm}^{-3}$ (Riley i Chester 1971). Za biljne i životinjske organizme u moru, bakar je esencijalni metal kad je u tragovima, ali je izuzetno toksičan i u malim koncentracijama. Bakar je algicidan i toksičan za heterotrofne bakterije u vodenim sustavima. Bakar se koristi za tretiranje otpadne vode, za tretiranje vode u bazenima, u akvakulturi, te kao sastavni dio antiobraštajnih sredstava (Bosch i sur. 1993, Gnassia - Barelli i sur. 1978, Lin i sur. 1996, Lin i sur. 1998, Stauber i Florence 1987, Steemann Nielsen i Wium - Andersen 1970).

Toksičnost metala, posebno bakra, za primarne producente u moru ovisi o specijaciji metala. U moru je veći dio bakra u obliku kompleksa s organskim tvarima, a ne u obliku iona (Steemann Nielsen i Wium - Andersen 1970). Ionski oblik bakra djeluje inhibicijski na fotosintezu i rast jednostaničnih algi pri uobičajenim koncentracijama u prirodnim vodama. Isti autori navode da toksičnost bakra u laboratorijskim uvjetima ovisi o gustoći stanica u kulturi. Naime, bakar ima smanjen inhibični učinak na guste kulture, a mogući razlog je stvaranje kompleksa iona bakra. Bakar se također može taložiti u mrtvim stanicama ili adsorbirati na stijenkama posude s kulturom. Organske tvari koje otpušta fitoplanktonska vrsta *Cricosphaera elongata* mogu smanjiti toksičan učinak bakar-sulfata stvarajući komplekse s ovim metalom (Gnassia - Barelli i sur. 1978).

Bakar u koncentraciji od oko $2 \mu\text{g dm}^{-3}$ u obliku bakar - sulfata toksičan je za kulture fitoplanktonskih vrsta *Chlorella pyrenoidosa* i *Nitzschia palea* (Steemann Nielsen i Wium - Andersen 1970). Pri koncentraciji iona bakra većoj od 7.9×10^{-7} mol dm^{-3} zabilježeno je 50%-tno smanjenje diobe stanica vrste *Chlorella pyrenoidosa* (Stauber i Florence 1987). Za inhibiciju diobe stanica fitoplanktonske vrste *Nitzschia closterium* potrebne su manje koncentracije iona bakra, dok je za smanjenje

procesa fotosinteze potrebna koncentracija iona bakra veća od 2.4×10^{-6} mol dm^{-3} . Kod vrsta *Asterionella glacialis* i *Chlorella pyrenoidosa* i rast i fotosinteza su znatno smanjeni učinkom iona bakra. Za sve tri vrste algi, organski kompleksi bakra topljivi u lipidima bili su znatno toksičniji od ionskog oblika bakra, jer se i metal i ligand unose u stanicu. Podaci istraživanja Jensen i sur. (1976) ukazuju da ioni bakra koncentracije 10, 25 i $400 \mu\text{g dm}^{-3}$ usporavaju rast fitoplanktonskih vrsta *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira pseudonana* i *Phaeodactylum tricorutum*.

Općenito, alge kremenjašice, dinoflagelati i modrozelenelne alge manje su otporne na toksičnost bakra od zelenih algi (Saward i sur. 1975). Bakar ima inhibicijski učinak na primarnu produkciju, zbog čega se smanjuje biomasa fitoplanktona i tako reducira hrana dostupna višim članovima hranidbenog lanca.

Prema podacima istraživanja Reichelt - Brushett i Harrison (2000) bakar onemogućava prihvaćanje ličinki (planula) koralja *Acropora tenuis* za podlogu. Nakon 48 h izlaganja koncentracijama od 2, 10, 20 $\mu\text{g dm}^{-3}$, bakar nije imao značajan učinak na prihvaćanje ličinki, dok su koncentracije od $42 \mu\text{g dm}^{-3}$ i $81 \mu\text{g dm}^{-3}$ bitno smanjile uspješnost naseljavanja ličinki. Nakon 48 h izlaganja koncentraciji bakra od $200 \mu\text{g dm}^{-3}$ sve ličinke su ugibale.

Izlaganje dagnji *Mytilus edulis* niskoj koncentraciji bakra može povećati otpornost jedinki na veću koncentraciju ovog metala (Hoare i sur. 1995). Učinak bakra na razvoj embrija različit je za različite populacije ovog školjkaša. Koncentracija iona bakra koja uzrokuje značajni porast abnormalnosti ličinki kod populacija iz čistog ili umjereno onečišćenog mora, nema nikakav učinak na razvoj embrija populacija iz onečišćenog mora. Izlaganje vrste *M. edulis* bakru koncentracije od $8 \mu\text{g dm}^{-3}$ tijekom veliger stadija ili postličinačkog stadija nema značajan učinak na preživljavanje ili rast školjkaša. Međutim, prethodno izlaganje bakru koncentracije $8 \mu\text{g dm}^{-3}$ tijekom embrionalnog razvoja, značajno povećava rast veliger ličinki i smanjuje preživljavanje pojedinih prirodnih populacija, kod kojih ove količine bakra uzrokuju značajan porast abnormalnosti embrija. Ovakav učinak prethodnog izlaganja nije zabilježen kod nekih drugih prirodnih populacija iste vrste. Učinak bakra na kasnije stadije razvoja jedinki vrste *Mytilus edulis* zbog prethodnog izlaganja ličinki može se usporediti s hormezis učinkom, tj. stimulacijskim učinkom prouzročenim subinhibicijskom razinom toksičnih tvari. Podaci istraživanja Stebbing (1981) ukazuju na sličan učinak subinhibitorne količine toksičnih tvari kao i bakra. Naime, koncentracije bakra koje inače djeluju inhibicijski mogu djelovati stimulacijski na rast kolonije hidroida *Campanularia flexulosa*.

U akvakulturi se primjenjuju algicidi na bazi bakra za uklanjanje algi u bazenima za uzgoj (Gnassia - Barelli i sur. 1978). Ukoliko se algicidi s bakrom često primjenjuju u akvarijima, mogu se nakupiti na

dnu i tako biti toksični za ostale organizme u akvariju (Masuda i Boyd 1993).

Bakar je toksičan za veliki broj ličinki morskih organizama i stoga se upotrebljava u sredstvima za sprječavanje obraštaja na brodskim trupovima (Claisse i Alzieu 1993). "Biofouling" je engleski izraz koji označava proces obraštanja dna broda ili zajednicu organizama koja naseljava dno broda. Vrste koje čine obraštaj su bentoske, a najčešće pripadaju sljedećim skupinama: alge, spužve, hidroidi, školjkaši, mahovnjaci, rakovi, mješčičnice (Rainer 1995). Od svih teških metala, koji se mogu koristiti kao otrovna tvar u protuobraštajnim sredstvima, najčešće se primjenjuje bakar u obliku Cu_2O . Prednost ovog oksida je što ne postoji štetni učinak na okoliš, neznatno je otrovan za homeotermne životinje i za čovjeka (Gurević i sur. u Igić 1997). Russell i Morris (1970) istražuju učinak bakra na vrstu smeđe alge *Ectocarpus siliculosus*. Rezultati ovog istraživanja ukazuju na znatno veću otpornost na bakar jedinki s trupova teretnih brodova tretiranih protuobraštajnim bojama, od onih iz prirodnih populacija iz nekontaminiranog otvorenog mora.

U vodenim sustavima bolnica kao nova metoda za kontrolu bakterija *Legionella pneumophila* i *Mycobacterium avium* koriste se bakar i srebro (Lin i sur. 1996, Lin i sur. 1998). Rezultati istraživanja Lin i sur. 1996. godine ukazuju da kombinacija iona bakra i srebra može rezultirati sinergističkim učinkom ovisno o koncentraciji bakra i srebra, što je učinkovitije od zasebno primijenjenih iona. Tijekom istraživanja Lin i sur. (1998), dokazano je da je bakterija *Mycobacterium avium* otpornija od bakterije *Legionella pneumophila* na baktericidni učinak iona bakra i srebra, tj. da bi se postigla jednaka smrtnost *in vitro*, potrebno je 100 puta dulje izlaganje djelovanju iona.

Ioni bakra i srebra s niskom koncentracijom klora učinkoviti su za kontrolu bakterija *L. pneumophila* i *Staphylococcus sp.* u sustavima za dezinfekciju vode (Landeem i sur. 1989). Pyle i sur. (1992) proučavali su primjenu bakra i srebra u kombinaciji s jodom za inaktivaciju bakterije *Pseudomonas cepacia*. Manja koncentracija ovih iona i joda učinkovitija je za inaktivaciju bakterija od pojedinačno primijenjenih iona bakra i srebra. Podaci ovog istraživanja ukazuju da je primjena kombinacije iona ovih metala i joda učinkovita za inaktivaciju bakterija u mediju bogatom nutrijentima kao i u mediju s nedostatkom nutrijenata. Bosch i sur. (1993) procijenili su učinak iona bakra i srebra, zajedno s niskom koncentracijom klora za smanjenje infektivnosti virusa u vodi bazena. Sličan učinak je imala primjena samog bakra, kombinacije srebra i klora te samog klora.

Dosad je eksperimentalno istraživano nekoliko tehnika tretiranja balastne vode što je rezultiralo odbacivanjem nekih načina tretiranja, kao i prijedlozima budućih istraživanja (Bolch i Hallegraeff 1993, Hallegraeff i sur. 1997, Oemcke 1999). Prema podacima Oemcke i van Leeuwen (1998), teško je

odrediti metodu tretiranja balastne vode, tj. potrebno je poznavati svojstva balastne vode koja se tretira. Postoji izuzetno malo dostupnih podataka o fizikalno – kemijskim svojstvima balastne vode potrebnih za osmišljavanje tehnike tretiranja balastne vode, osim otopljenog kisika, temperature, pH i saliniteta. Naime, tijekom dosadašnjih istraživanja najčešće su istraživane vrste i brojnost organizama u balastnoj vodi (Hamer i sur. 1998, Locke i sur. 1993, McCarthy i Khambaty 1994, Medcof 1975, Rigby i Hallegraeff 1994).

Prema dostupnim podacima, tijekom svega nekoliko istraživanja istraživana je mogućnost primjene bakra za tretiranje balastne vode (Muller 1995 a, 1995 b, u Oemcke 1999; Bolch i Hallegraeff 1993). Bakar-sulfat u koncentraciji od 200 mg/l ima neznatan učinak na ciste dinoflagelata *Gymnodinium catenatum*, tj. germinacija je zabilježena kod 68% cista (Bolch i Hallegraeff 1993). Ioni srebra i bakra s konačnom koncentracijom bakra od 3,000 $\mu\text{g dm}^{-3}$ i srebra od 1,300 $\mu\text{g dm}^{-3}$, istraživani su za tretiranje morske balastne vode (Muller 1995 a, b u Oemcke 1999), ali otopljeno srebro nije detektirano u uzorcima tijekom pokusa i ovaj je sustav odbačen kao dezinfekcijska metoda. Ne postoji dovoljno podataka za procjenu učinkovitosti bakra za tretiranje balastne vode, ali kemija bakra ukazuje da bi bilo teško koristiti bakar za tretiranje balastne vode (Oemcke 1999).

Podaci dosadašnjih istraživanja tretiranja balastne vode ukazuju da učinkovitost pojedinih metoda tretiranja ovisi o ciljnim vrstama. Tako je najteže inaktivirati trajne stadije, tj. ciste fitoplanktonskih vrsta. Pretpostavlja se da bi metoda kojom bi bilo moguće inaktivirati ciste dinoflagelata bila učinkovita za inaktivaciju, odnosno usmrćivanje velikog broja morskih organizama (Bolch i Hallegraeff 1993, Hallegraeff i sur. 1997). Stoga je u budućim istraživanjima potrebno istraživati učinkovitost bakra na većem broju ciljnih vrsta, posebno onih koje imaju trajne stadije, tj. ciste. Potrebno je proučiti učinak bakra za inaktivaciju organizama iz prirodnih populacija, po mogućnosti organizama prilagođenih na onečišćenje i eutrofikaciju, jer se u balastnoj vodi brodova nalaze organizmi iz priobalnog područja, odnosno iz luka. Jednako tako potrebno je usporediti učinkovitost različitih specija bakra, te odrediti njihovu koncentraciju i kontaktno vrijeme.

Pojedine istraživane metode tretiranja balastne vode nisu dovoljno učinkovite za potpuno uklanjanje organizama, ali bi se mogle koristiti u kombinaciji s nekom drugom metodom. Jedan od primjera je prijedlog primjene ozona u kombinaciji s toplinskom obradom ili filtracijom (Oemcke and van Leeuwen 1998b). Jednako tako potrebno je osmisлити moguće načine tretiranja pomoću bakra i neke druge metode, bilo fizikalne, kemijske ili mehaničke.

U radovima, znanstvenim i stručnim, najčešće se spominje tretiranje toplinom koje je i najviše proučavano, zbog razmjerno malog učinka na okoliš i prihvatljivih troškova (Hallegraeff i sur 1997, Rigby i

sur. 1997). Naime, brodovi imaju različite kapacitete balastnih tankova, od 30 000 do 50 000 m³, dok veliki tankeri mogu nositi i oko 150 000 m³. Stoga je potrebno procijeniti novčane izdatke za tretiranje pojedinih vrsta brodova, te različitih kombinacija tretiranja. Pristup odabiru mogućih načina tretiranja balastne vode tijekom putovanja trebao bi uključiti sve potrebite kriterije za tretiranje balastne vode, a to su učinkovitost metode za uklanjanje svih ciljnih organizama, sigurnost posade, prihvatljivost za okoliš, jednostavna primjena i prihvatljiva visina troškova (Rigby i sur 1993).

Izvori

Sources

1. Bosch A., Diez J.M. and F.X. Abad (1993) Disinfection of human enteric viruses in water by copper: silver and reduced levels of chlorine. *Wat. Sci. Tech.* 27(3-4):351-356.
2. Bolch C.J. and G.M. Hallegraef 1993. Chemical and physical treatment options to kill toxic dinoflagellate cysts in ships' ballast water. *J. Marine Env. Engg.* 1:23-29.
3. Carlton J.T. 1985. Transoceanic and interoceanic dispersal of coastal marine organisms: the biology of ballast water. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, 23: 313-371.
4. Carlton J.T. 1994. Biological invasions and biodiversity in the sea: the ecological and human impacts of nonindigenous marine and estuarine organisms. *In: Proceedings of the conference & workshop on nonindigenous estuarine and marine organisms (NEMO) Seattle, Washington, April 1993.* National Oceanic and Atmospheric Administration, US Department of Commerce. Pp. 5-11.
5. Carlton J.T. and J.B. Geller 1993. Ecological roulette - the global transport of nonindigenous marine organisms. *Science*, 261:78-82.
6. Chu K.H., Tam P.F., Fung C.H. and Q.C. Chen 1997. A biological survey of ballast water in container ships entering Hong Kong. *Hydrobiologia*, 352: 201-206.
7. Claisse D. and C. Alzieu (1993) Copper contamination as a result of antifouling paint regulation. *Marine Pollution Bulletin* 26: 395-397.
8. Drake JA (1994) Some thoughts on biological invasions: towards a new invasion ecology *In: Proceedings of the conference & workshop on nonindigenous estuarine and marine organisms (NEMO) Seattle, Washington, April 1993*, 13-16. National Oceanic Atmospheric Administration, US Department of Commerce.
9. Giacobbe M.G. and G. Maimone 1994. First report of *Alexandrium minutum* Halim in Mediterranean lagoon. *Cryptogamie, Algol.*, 15(1):47-52.
10. Gnassia-Barelli M., Romeo M., Laumond F. and D. Pesando 1978. Experimental studies of the relationship between natural copper complexes and their toxicity to phytoplankton. *Mar. Biol.* 47: 15-19.
11. Gollasch S., Lenz J., Dammer M. and H.G. Andres 2000. Survival of tropical ballast water organisms during a cruise from the Indian Ocean to the North Sea. *Journal of Plankton research* 22 (5): 923-937.
12. Gurevič E.S., M.A. Dolgopolskaja, E.D Izraljanc, S.P. Saljnik (1975) Novie zadači v razrabotke effektivnih neobrastajuščik krasok v svjazj s problemoj zaščiti okružajuščej sredi. *Biologija mor.*, Akad. Nauk SSSr, 35: 11-19.
13. Hallegraef G.M., Bolch C.J., Bryan J. and B. Koerbin 1990. Microalgal spores in ships' ballast water: a danger to aquaculture. *In Toxic Marine Phytoplankton*, Elsevier, New York (eds. Graneli, E. et al.). Pp.475-480.
14. Hallegraef G.M. and C.J. Bolch 1991. Transport of toxic dinoflagellate cysts via ships' ballast water. *Marine Pollution Bulletin*, 22(1): 27-30.
15. Hallegraef G.M. and C.J. Bolch 1992. Transport of diatom and dinoflagellate resting spores in ships' ballast water: implications for plankton biogeography and aquaculture. *Journal of Plankton Research* 14(8):1067-1084.
16. Hallegraef G.M., Valentine J.P., Marshall J.A. and C.J. Bolch 1997. Temperature tolerances of toxic dinoflagellate cysts: application to the treatment of ships' ballast water. *Aquatic Ecology* 31:47-52.
17. Hamer JP, McCollin TA, Lucas AN (1998) Viability of decapod larvae in ships' ballast water. *Marine Pollution Bulletin* 36(8): 646-647.
18. Hoare K. Davenport J. and A.R. Beaumont 1995. Effects of exposure and previous exposure to copper on growth of veliger larvae and survivorship of *Mytilus edulis* juveniles. *Marine Ecology Progress Series*. 120: 163-168.
19. Igić Lj. 1997. Sredstva za sprečavanje obraštaja. *Pomorski zbornik* 35(1):297-320.
20. Jensen A., Rystad B. and S. Melsom 1976. Heavy metal tolerance of marine phytoplankton. II. Copper tolerance of three species in dialysis and batch cultures. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 22: 249-256.
21. Kideys A.E. 1994. Recent dramatic changes in the Black Sea ecosystem: the reason for the sharp decline in turkish anchovy fisheries. *Journal of Marine Systems*, 5:171-181.
22. Landeen L.K., Moyasar T.Y. and C.P. Gerba 1989. Efficacy of copper and silver ions and reduced levels of free chlorine in inactivation of *Legionella pneumophila*. *Applied and environmental microbiology* 55(12): 3045-3050.
23. Lin Y.S., Vidic R.D., Stout J.E., McCartney C.A. and V.L. Lu. 1998. Inactivation of *Mycobacterium avium* by Copper and Silver Ions. *Water Research* 32 (7):1997-2000.
24. Lin Y.S., Vidic R.D., Stout J.E. and V.L. Lu 1996. Individual and combined effects of copper and silver ions on inactivation of *Legionella pneumophilla*. *Water Research* 30 (8):1905-1913.
25. Locke A., D.M. Reid, H.C. van leeuwen, W.G. Sprules and J.T. Carlton (1993) Ballast water exchange as a means of controlling dispersal of freshwater organisms by ships. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 2086-2093.
26. Lodge D.M. 1993. Biological invasions: lessons for ecology. *Trends in Ecological Evolution*, 8(4):133-137.
27. Lydianskiy M.L., McDonald D. and D. MacNeill 1993. Impact of the zebra mussel, a bivalve invader. *Bioscience*, 43(8): 533-544.
28. Masuda K. and C.E. Boyd 1993. Comparative evaluation of the solubility and algal toxicity of copper sulfate and chelated copper. *Aquaculture*. 117:287-302
29. McCarthy S.A. and F.M. Khambaty 1994. International dissemination of epidemic *Vibrio cholerae* by cargo ship ballast and other nonpotable waters. *Applied and environmental microbiology* 60(7):2597-2601.
30. Medcof J.C. (1975) Living marine animals in a ship's ballast water. *Proc. Natnl. Shellfisheries assoc* 65: 11-12.
31. Morgan J.J. and W. Stumm 1991. Metals and their compounds in the environment. E. Merian (Ed.), VCH publ. Co., Cambridge.
32. Muller K. (1995 a) Disinfection of Ballast Water - A Review of Potential Options. Lloyd's Register, Engineering Services, Technical Investigation, Propulsion and Engineering Department, Report No. 95/TIPEE/5052.1.
33. Muller K. (1995 b) Disinfection of Ballast Water - A Review of Potential Options. Lloyd's Register, Engineering Services, Technical Investigation, Propulsion and Engineering Department, Report No. 95/TIPEE/5052.2.
34. Munro P.M. and R.R. Colwell 1996. Fate of *Vibrio cholerae* 01 in seawater microcosms. *Water Research* 30(1): 47-50. (kw: *Vibrio cholerae*).
35. Mutlu E., Bingel F., Gucu A.C., Melnikov V.V., Niermann U., Ostr N.A. and V.E. Zaika (1994) Distribution of the new invader *Mnemiopsis sp.* and the resident *Aurelia aurita* and *Pleurobrachia pileus* populations in the Black Sea in the years

1991-1993. ICES J. mar. Sci. 51: 407-421.

36. Nolan C (1993) Introduced species in European coastal waters. In: Proceedings of the conference & workshop on nonindigenous estuarine and marine organisms (NEMO) Seattle, Washington, April 1993, 17-23. National Oceanic and Atmospheric Administration, US Department of Commerce.

37. Norse E.A. 1993. Global marine biological diversity: a strategy for building conservation into decision making. Island Press, Washington, D.C., 383pp.

38. Oemcke D.J. 1999. The treatment of ships' ballast water. Ecoports Monograph Series No. 18 (Ports Corporation of Queensland, Brisbane), 102 pp.

39. Oemcke D.J. and J.H. van Leeuwen (1998) Potential of ozone ballast water treatment. Ports Corporation of Queensland and CRC Reef Research Centre report, 40 pp.

40. Paterson D. and K. Colgan 1998. Invasive marine species. An international problem requiring international solutions. Australian Quarantine and Inspection Service, 18pp.

41. Pyle, B.H., Broadaway S.C. and G.A. McFeters 1992. Efficacy of copper and silver ions with iodine in the inactivation of *Pseudomonas cepacia*. J. Appl. Bacteriol. (G.B.), 72 (1), 71.

42. Rainer S.F. 1995. Potential for the introduction and translocation of exotic species by hull fouling: a preliminary assessment. CRIMP Technical report No 1. CSIRO Division of Marine Research, Hobart, 18pp.

43. Reichelt - Brushett A.J. and P.L. Harrison 2000. The effect of copper on the settlement success of larvae from the scleractinian coral *Acropora tenuis*. Marine Pollution Bulletin 41 (7-12): 385-391.

44. Rigby G. and G. Hallegraef (1994) The transfer and control of harmful marine organisms in shipping ballast water: Behaviour of marine plankton and ballast water exchange trials on the MV "Iron Whyalla". J. Marine Env. Engg. 1:91-110.

45. Rigby G.R., Taylor A.H., Hallegraef G.M. and P. Mills (1993) Progress in research and management of ships' ballast water to minimise the transfer of toxic dinoflagellates. In Proceedings of Sixth International Conference on Toxic marine Phytoplankton - held in Nantes, France, 18 - 22 October 1993.

46. Rigby G, Hallegraef G, Sutton C (1997) Ballast water heating and sampling trials on the BHP ship MV Iron Whyalla in

Port Kembla and en-route to Port Hedland. in AQIS Ballast Water Research Serues, report No2. Published by Australian Government Publishing service, Canberra, 1998.

47. Riley J.P. and R. Chester: Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, London - New York, 1971

48. Roberts R. 1990. Zebra mussel invasions threatens US Waters. Science, 249:1370-1372.

49. Russell G. and O.P. Morris 1970. Copper tolerance in the marine fouling alga *Ectocarpus siliculosus*. Nature 228(17): 288-289.

50. Saward D., Stirling A. and G. Topping 1975. Experimental studies on the effects of copper on a marine food chain. Marine Biology 29: 351-361.

51. Shushkina E.A. and E.I. Musayeva 1990. Increasing abundance of the immigrant ctenophore *Mnemiopsis* in the Black Sea (Report of an expedition by the R/V *Akvanavt* and *Gidrobiolog* in april 1990). Oceanology, 30(4):521-522.

52. Stauber J.L. and T.M. Florence 1987. Mechanism of toxicity of ionic copper and copper complexes to algae. Marine Biology 94: 511-519.

53. Stebbing A.R.D. 1981. Hormesis - stimulation of colony growth in *Campanula flexulosa* (Hydrozoa) by copper, cadmium and other toxicants. Aquatic Toxicology 1: 227-238.

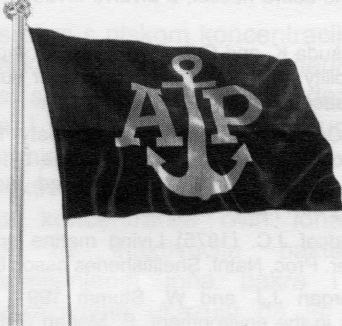
54. Steemann Nielsen E. i S. Wiium - Andersen 1970. Copper ions as poison in the sea and in freshwater. Marine Biology 6: 93-97.

55. Vinogradov M. Ye, E.A. Shushkina, E.I. Musayeva and P. Yu Sorokin 1989. A newly acclimated species in the Black sea: the ctenophore *Mnemiopsis leidyi* (Ctenophora: Lobata). Oceanology, 29(2):220-224.

56. Zaika V.Y. and N.G. Sergeyeva 1992. Diurnal variation in population structure and vertical distribution of the ctenophore *Mnemiopsis maccradyi* in the Black Sea. Hydrobiological Journal, 27(5):1-6.

57. Zaitsev Yu P. 1992. Recent changes in the trophic structure of the Black sea. Fisheries Oceanography, 1(2):189-189.

Rukopis primljen 14.9.2001.



ATLANTSKA PLOVIDBA d.d.
Dubrovnik, Hrvatska - Croatia

<p>PREVOZI ROBU U SLOBODNOJ PLOVIDBI PO SVIM MORIMA SVIJETA.</p> <p>OBAVLJA PRIJEVOZ TEŠKIH I IZVANGABARITNIH TERETA SPECIJALIZIRANIM BRODOVIMA.</p> <p>PREVOZI ROBU U MALOJ OBALNOJ PLOVIDBI.</p>	<p>OD SV. MIHAJLA 1 POŠT. PRET. 192</p> <p>TEL: (020) 352 - 333 FAX: (020) 356 - 148 TLX: 27584 ATLANT RH 27684 ATLANT RH</p>
---	--