

Ekološki značaj prisutnosti akrilonitrila u površinskim vodama sliva rijeke Save i Vardara

I. Munjko

UVOD

Akrilonitril (vinil-cijanid, nitril akrilne kiseline $\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CN}$) predstavlja važnu sirovinu kod proizvodnje umjetnih vlakana plastičnih masa. Akrilonitril je bezbojna i vrlo hlapiva tekućina, karakterističnog ali slabog mirisa, koja ključa na $77,3^\circ \text{C}$.

Akrilonitril se koristi kod polimerizacije čitavog niza umjetnih vlakana kao što su marlon, dralon, orlon i slični.

Kopolimerizacijom sa butadienom ili stirenom nastaju razne termoplastične mase.

Akrilonitril predstavlja vrlo otrovnu supstancu, jednu od najotrovnijih u grupi nitrila. Kod ispitivanja otrovnosti 36 alifatskih i aromatskih nitrila na pokusnim životinjama (miševi i štakori), najotrovniji se pokazao hidroksiacetonnitril, a zatim akrilonitril. Tako LD_{50} (smrtna doza za 50% pokusnih životinja) iznosi za miševe 90 mg po kilogramu tjelesne težine, dok za bezen LD_{50} iznosi 3400 mg/kg, toluen LD_{50} 3000 mg/kg i anilin LD_{50} 440 mg/kg.

Treba istaći da se u organizam izloženih radnika akrilonitril unosi udisanjem i preko kože. Opisana su trovanja sa smrtnim ishodom radnika koji nisu bili zaštićeni sredstvima za zaštitu organa za disanje. Zato radnici moraju biti zaštićeni zaštitnim odijelima, rukavicama i zaštitnom obućom.

Prema Odluci (Službeni list SFRJ br. 8 od 17. 2. 1978.), količina akrilonitrila (MDK) koja se dozvoljava u vodotok od 1 do 4 razreda iznosi 2,0 mg/l, dok za stiren je 0,1 mg/l za 1 i 2 razred vodotoka, a 10 mg/l za 3 i 4 razred, dok kod fenola MDK za 1 i 2 razred iznosi 0,001 mg/l, a za 3 i 4 razred vodotoka 0,3 mg/l. Kod toga treba spomenuti da je Sava kod Zagreba svrstana u 2 razred, bez obzira što Zagreb nema ure-

daja za pročišćavanje otpadnih gradskih i industrijskih voda (od 200 poduzeća).

Osobno sam mišljenja (s obzirom na eksperimentalni rad sa akrilonitrilom od 10 godina) da se ne smije dozvoliti prisustvo akrilonitrila u površinskim vodama 1 i 2 razreda.

METODE I REZULTATI

U našoj literaturi postoji nekoliko radova o djelovanju akrilonitrila na mikrofloru aktivnog mulja, na čiste kulture bakterija, alga i plijesni, te vodene organizme u zoni litorala (Munjko i suradnici, 1972., 1974., 1975., 1976., 1977. i 1979.).

Akrilonitril u otpadnoj vodi određiva se metodom plinske kromatografije, dok stiren (koji se kopolimerizira sa akrilonitrilom) određujemo metodom IR-tehnike (JUS HZI — 151) i metodom plinske kromatografije.

Otpadne vode nakon polimerizacije (SAN-a ili stiren akrilonitrila) sadrže znatne količine ne izpolimeriziranog stirena i akrilonitrila, koje se moraju tretirati na uređaju za pročišćavanje, jer njihovo prisustvo u površinskim vodama može imati nepoželjnih posljedica kako na vodene organizme tako na kvalitet podzemnih voda.

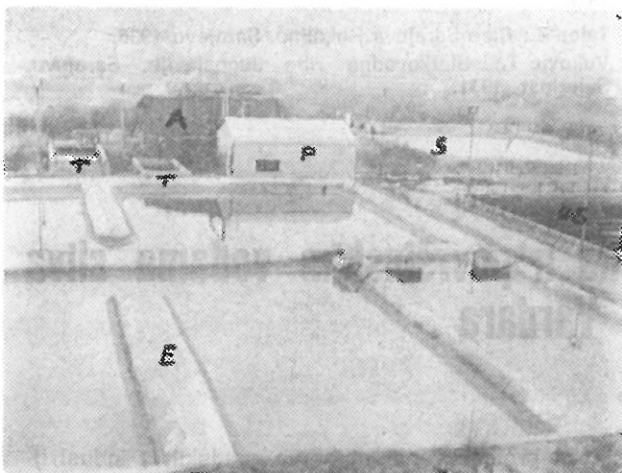
Naročito treba biti oprezan kod slučajeva »loly popa« t. j., kada zbog tehničkog ili ljudskog faktora ne dođe do polimerizacije šarže stirena ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$) i akrilonitrila, pa se ta neuspjela smjesa mora što prije odstraniti iz reaktora.

Također, kod otpadnih voda SAN-a treba imati u vidu prisutnost fenola, koji se javlja u otpadnim vodama organsko kemijske industrije (npr. pogoni u Za-

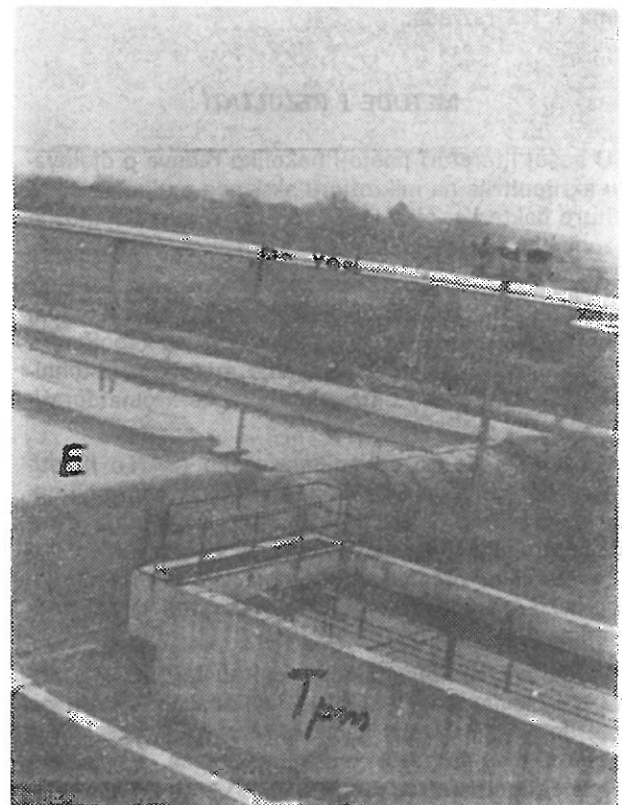
grebu i Skoplju), te rafinerijama nafte (Rijeka, Sisak, Bosanski Brod, Pančevo i dr.).

Fenoli sa stirenom i akrilonitrilom u otpadnoj vodi mogu pospješiti nepoželjno sinergetičko djelovanje na vodene organizme, naročito na ribe.

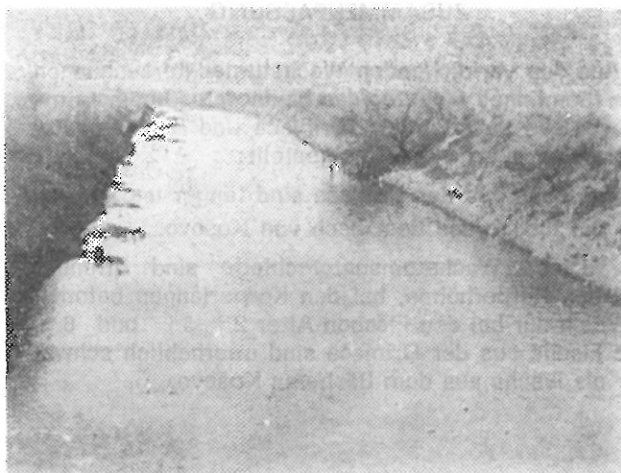
Imajući u vidu otrovnost spomenutih tvari (stirena, akrilonitrila i fenola) načinili smo niz pokusa biološke razgradnje pomoću mikroflore aktivnog mulja (tabela 1).



Uredaj za biološko pročišćavanje vode u Zagrebu. A — Aeracioni bazen, E — Bazeni za izjednačavanje, P — Stаница za pumpe, T — Taložnici, S — Sekundarni bazen, US — Uljni separator.



Dio uredaja za pročišćavanje, Tpm — Taložnik za povrat aktivnog mulja, E — egalizacioni bazen, gdje se sakuplja otpadna voda prije obrade.



Dio glavnog odvodnog kanala Zagreb — Ivanja Rijeka kod Žitnjaka nakon primanja svih otpadnih voda industrije Zagreba (200 poduzeća) i domaćinstva te raznih ustanova u gradu.

Tablica 1

Biološka razgradnja fenola uz prisustvo akrilonitrila i stirena, kod pH 7,2 — 7,8 na 35° C kroz 48 sati, bez umjetne aeracije. Broj heterotrofnih bakterija u 1 ml aktivnog mulja kretao se od 3,0 do 4,5 × 10⁸.

Količina aktiv. mulja u ml/l	Fenol mg/l	Akrilonitril konc. u ‰ v/v	Stiren ‰ v/v	‰ biorazgradnje fenola
15	50	0,01	0,05	99,0
15	50	0,1	0,05	99,0
15	50	0,2	0,05	80,0
15	100	0,01	0,05	90,0
15	100	0,1	0,05	75,0
15	250	0,01	0,05	90,0
15	250	0,1	0,1	55,0
15	500	0,01	0,05	65,0
15	500	0,1	0,05	20,0
15	750	0,01	0,05	35,0
15	750	0,1	0,05	7,0

Iz dobivenih rezultata (tablice 1) jasno se vidi uzajamni otrovni efekat na enzimatsku aktivnost mikroflora aktivnog mulja.

Navedene količine aktivnog mulja i otrovnih kemikalija (tablica 1) načinili smo na temelju dugogodišnje prakse (1965. — 1979.). Prikazani su samo prosječni rezultati od 10 pokusa, a preostali fenol nakon biorazgradnje određivali smo standardnim metodama JUS HZI-141 i JUS HZI-147. (VIS i UV - spektrofotometrijske metode).

Za tretiranje stiren-akrilonitril-fenolnih voda na uređaju za defenolizaciju, treba navesti da se prilikom snažne umjetne aeracije (pomoću turbina i turbo puhalo) znatan dio (oko 30%) evaporizira i oksidira.

ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata u tablici 1., možemo zaključiti koliko je važan biološko-tehnološki tretman otpadnih voda koje sadrže stiren-akrilonitril i fenol u zaštiti vodenih organizama površinskih voda.

Budući da su ovo prvi podaci takve vrste, treba nastaviti sa daljnjim ispitivanjima, kako na usavršavanju biološko-tehnološkog postupka obrade otpadnih voda, tako na ispitivanju kumulacije i djelovanju subletalnih doza za pojedine parametre (stiren, akrilonitril i fenol) na pojedine vrste vodenih organizama (ribe, puževi, školjke, rakovi i dr.).

LITERATURA

Munjko, I., Pavletić, Z. i Stilinović, B. (1972): Utjecaj akrilonitrila na biooksidaciju fenola. Drugi Kongres mikrobiologa Jugoslavije. Opatija, 1972. Zbornik — sažeci 365/366., i Knjiga II str. 975 — 979. Zagreb, 1976.

Munjko, I. i Meštrović, B. (1974): Utjecaj akrilonitrila na razvoj nekih mikroorganizama i biološku razgradnju fenola. Zaštita 74, str. 219—233. Beograd.

Munjko, I., Pavletić, Z. i Meštrović, B. (1974): Preživljavanje alga, funga i bakterija na višim koncentracijama akrilonitrila. IV Kongres biologa Jugoslavije. Sarajevo. Knjiga rezimea str. 70.

Munjko, I. (1975): Problem defenolizacije otpadnih voda. Savetovanje o iskustvima u prečišćavanju industrijskih otpadnih voda u Jugoslaviji. Dubrovnik. Zbornik radova. 239—246.

Munjko, I. (1976): Mogućnost tretiranja otpadnih akrilonitrilnih voda na uređaju za defenolizaciju. Predlog SPINIR-a INA-OKI. Br. 56/76. Zagreb. (rukopis).

Munjko, I. i Grbić, D. (1977): Growth and changes of streptomycetes in media with arylalkenes. Biologia (Bratislava). 32. 3. 179—186.

Munjko, I. i Grbić, D. (1977): Influence of acrylonitrile upon growth and some characteristics of streptomycetes and moulds. Mikrobiologija (Beograd), Vol. 14. (No. 1.), 9—19.

Munjko, I. Erben, R. i Lovrić, E. (1979): Ispitivanje štetnog utjecaja organskih tvari na vodene organizme. X Saveetovanje »Otpadne vode« »Jugoenergetik« — Tara, 1979. Zbornik. 85—107.