

Određivanje fenolnih i ekstraktibilnih tvari u površinskim vodama Jadranskog i Crnomorskog sliva

I. Munjko

UVOD

Prije nego prikažemo rezultate određivanja sadržaja fenolnih i ekstraktibilnih tvari u površinskim vodama Hrvatske, koje pripadaju Jadranskom i Crnomorskom slivu, u vremenu od 1969. do 1978. godine, spomenut ćemo problem njihovog određivanja u vodi.

Ekstraktibilne tvari se određuju u ekstraktu CCl_4 (spektrofotometrijski čistom) mjerenjem optičke gustoće u sadržaju, kod apsorpcionih vrpca 3,28; 3,40 i 3,50 n. Međutim u praksi i eksperimentalnom radu dobivamo, osim karakterističnih apsorpcionih vrpca i izvan standardne vrpce koje pripadaju ugljikovodici-ma. Možda je u tome razlika između IR-tehnike i plinske kromatografije određivanja CH-komponentata u ekstraktu vode, gdje se pomoću plinske kromatografije dobivaju znatno veće vrijednosti CH-tvari (do 10 puta!) u odnosu na IR-tehniku, koja je priznata kao JUS-standard (Jus H. Zl. 151. Rešenje br. 25-1898/1 od 19. V 1972; Službeni list SFRJ br. 33/1972). Problem određivanja ekstraktibilnih tvari (ulja) u vodi, tlu i biološkom materijalu ne postoji samo kod nas nego i u svijetu (H e l l m a n n i H o l l e z e k, 1973, M u n j k o, 1976), pa se sada na tom problemu radi.

Sama IR-metoda zadovoljavajuća je za određivanje ukupnih ulja u vodi (osim za CH-komponente koje stvaraju emulziju sa CCl_4), ali nas ne zadovoljava u tome što ne možemo odrediti pojedine komponente CH a time i izvor zagađenja. U našoj literaturi nalazimo malo podataka o kretanju »ulja« u vodi, jer su analize skupe i moraju se raditi u laboratoriju.

Za određivanje fenolnih tvari u vodi postoji mnoštvo metoda. To su gravimetrijske halogenometrijske, polarografske, kromatografske, ali se ipak najčešće služimo spektrofotometrijskim metodama, koje se koriste IR, UV i vidljivim dijelom spektra (460 nm). Za određivanje fenolnih tvari u vodi kod nas se prema JUS-u upotrebljava Emersonova 4-aminoantipirinska metoda (Jus H. Zl. 144. Rešenje br. 25-5091/1 od 28. IX 1971; Službeni list SFRJ br. 49/1971), po kojoj se ne mogu odrediti para-krezoli i slični para-supstituirani derivati.

Noviji radovi upozoravaju na mogućnost kumulacije fenola u živim organizmima (M u n j k o, 1972. i 1976, Š t i l i n o v i ć i sur., 1973, J a r d a s i M u n j k o, 1973. i 1974). Najveći dio fenolnih tvari koji zagađuje vode potječe od industrije i iz otpadnih voda gradova, ali nikako ne smijemo smetnuti s uma, da fenolne

tvari nastaju u prirodi mikrobiološkom razgradnjom biljnog i životinjskog materijala (B l a ž e j i Š u t y, 1973, M u n j k o, 1979), te u izlučevinama ljudi i životinja.

Svrha rada je upozoriti na zagađenje voda niskim koncentracijama fenolnih tvari, koje po postojećoj Jus-metodi ne možemo razlikovati od fenolnih tvari koje potječu iz industrije i naselja, ili se stvaraju normalno u prirodi, radi mogućnosti kumulacije fenolnih tvari u živim organizmima, te potaknuti znanstveni pristup izučavanja utjecaja tih niskih koncentracija fenolnih tvari u vodi na živi svijet uključujući tu i čovjeka. Uz pretpostavku da su analitičke metode za određivanje ukupnog fenola ili fenolnih tvari dale dovoljno pouzdane rezultate još uvijek ostaje otvoreno pitanje o biološkim parametrima. Treba naime o njima strogo voditi računa pri interpretaciji takvih rezultata. Mora se uzeti u obzir prisutnost endogenog fenola zbog metabolizma biljaka i životinja, a s tim u vezi i moguće varijacije biološkog odaziva na prisutnost CH-komponentata u vodi s obzirom na vrstu, spol i dob organizma.

Potrebno je napomenuti da do sada nije rađeno (kod nas) selektivno određivanje fenolnih i ekstraktibilnih tvari u vodi, nego se svi dobiveni rezultati prikazuju kao sadržaj ukupnih fenola i ulja. Stoga svi ti rezultati moraju uključiti analitičke greške, a to proizlazi iz same strukture mnogih fenolnih spojeva i pojedinih prisutnih CH-komponentata, koje određujemo kao »ulje«.

O otrovnosti ulja i fenola na vodene organizme postoji veliki broj literaturnih podataka, od kojih bi trebalo načiniti poseban revijalan članak.

Također treba spomenuti Pravilnik o sastavu otpadnih voda koje se upuštaju u javnu kanalizaciju (Službeni glasnik grada Zagreba br. 24/1977), koji dozvoljava za ulja i masti maksimalnu količinu od 100 mg/l, dok za fenol 0,5 mg/l (član 4). Prema našim rezultatima, koje ćemo kasnije navesti, količine ulja i fenola u otpadnoj vodi grada Zagreba često prelaze dozvoljene vrijednosti. Kako grad Zagreb nema uređaj za pročišćavanje otpadnih voda, koje u prosjeku ulaze u Savu sa 6 m³, dovoljno je te dvije vrijednosti pomnožiti (mg/l × m³/s), pa da se dobije opterećenje po spomenutim parametrima za rijeku Savu kod niskog vodostaja, male protoke i toplog vremena (kada je topivost kisika smanjena a organsko zagađenje povećano), uz signifikantno otrovno djelovanje sa ostalim organskim i anorganskim tvarima. Svjedoci smo zbog toga čestim pomorima riba, kao finalnog produkta rijeke, (što se dešava u takvoj zagađenoj vodi sa ostalim vodenim organizmima, o tom se premalo zna).

Dr Ignac Munjko, mr prof. biol. znanstveni suradnik, organizator rada u Laboratoriju za kontrolu voda INA-OKI — Zagreb.

METODIKA RADA

Ekstraktibilne tvari (ulja) i fenoli određivani su po već spomenutim JUS-metodama. Ulja po JUS-u H. Zl. 151, a fenoli po H. Zl. 144.

Uzorci vode uzimani su u staklene (i plastične) boce od 1 litre, u koje je prethodno stavljeno cca 100 mg praška $HgCl_2$ p. a., radi fiksacije.

DOBIVENI REZULTATI I DISKUSIJA

Od 1969. do 1978. godine ispitano je u Crnomorskom slivu 172 vodotoka (rijeke, riječice, potoci i potočići koji su u slivu pritoci četvrtog reda), dok u Jadranskom slivu svega 20 vodotoka (vidi tablicu 1 i sliku 1).



Sl. 1. Prikaz Crnomorskog i Jadranskog sliva u SR Hrvatskoj.

Ulja su dokazana u svim uzorcima voda (od 0,1 do 65,0 mg/l za Crnomorski sliv i od 0,1 do 27,6 mg/l za Jadranski sliv — tabela 1), dok su fenolne tvari nađene u vodama Crnomorskog sliva od 54,55%, dotle su u Jadranskom slivu zastupljene sa 46,40%.

Ako pogledamo dobivene rezultate u tablici 1, tada nas zabrine visoki postotak nalaza fenolnih tvari u površinskim vodama. Treba naglasiti, da su nađene fenolne tvari u 80% mikrograma/l. To nam pokazuju već objavljeni rezultati u Ribarstvu Jugoslavije za rijeke: Kupa, Krapina, Lonja i Sava, od 1975. do 1978. god. Visoke vrijednosti fenolnih tvari nađene u malim gorskim potocima (u kasnu jesen i rano proljeće), kamo dolaze nakon ispiranja velikih količina trulog otpadnog lišća, što se laboratorijski lako potvrdi (Munjko i Krčelić, 1979).

Sezonski aspekt zagađenosti odnosi se i na krške rijeke Jadranskog sliva (tablica 2), te nakon naglih kiša zbog ispiranja tla.

Iz dobivenih rezultata vidimo, da rijeke Jadranskog sliva nisu pošteđene prisustva ekstraktibilnih i fenolnih tvari. U posljednje vrijeme često se javljaju pomori riba u rijeci Jadro, radi povremenih »šok«-doza otpadnih industrijskih voda u bazen s ribama (npr. 7. 2. 1977. »ulje« 3,81 mg/l, fenoli = ϕ ; 8. 2. 1977. »ulje« = 27,60 mg/l, a fenoli = 2,4750 mg/l; 9. 2. 1977. »ulja« = 0,50 mg/l, a fenoli = ϕ mg/l itd.). Pojava ekstremnih vrijednosti sadržaja ekstraktibilnih tvari i fenola česta je u Savskom i Dravskom slivu (Karašica), kroz sva godišnja doba sa nepoželjnim posljedicama (pomori riba, zagađenje podzemnih voda, zastoji termotoplana i epilogom na Općinskom sudu).

Positivna strana postojećeg Zakona o vodama je krivično gonjenje pojedinca, koji je počinio krivično djelo zagađenja površinskih voda (potoka, rijeke, jezera i drugih vodenih biotopa). Međutim, slaba strana važećeg Zakona o vodama, je ta što se često tereti samo neposredni rukovodilac pogona ili kontrole (a ne direktor ili bolje neposredna grupa radnika proizvođača koja je svojim postupkom izravno učestvovala u zagađenju (smjenski radnici, smjenovođe, poslovodje, tehnolozi, šef pogona, te radnici iz kontrolnog laboratorija, ako nesavjesno vode kontrolu uzoraka vode ili produkta, koji u malim količinama može izazvati zagađenje vode ili na vrijeme ne jave opasnost od mogućeg zagađenja). Dakle, ako postoji kolektivno rukovođenje i kolektivna odgovornost, tada neka bude i kolektivno krivično gonjenje krivca za zagađenje voda. O tome trebaju u svakom slučaju voditi računa vodoprivredni i sanitarni inspektori, kako bi se točno i na vrijeme utvrdio krivac počinjenog djela — zagađenja vode. Bilo je slučajeva, da je kontrola na vrijeme javila opasnost od mogućeg zagađenja u

Tablica 1. Opći pregled stanja zagađenosti površinskih vođa, ekstraktibilnim tvarima (ulja) i fenolom od 1969—1978.

Sliv i vodotok	Broj pritoka (I, II, III, IV reda)	Broj uzoraka vode	Fenoli mg/l min.—maks.	% nalaza	Ulja mg/l min.—maks.
Crnomorski sliv	= 172	412	0,0—82,0	54,55	0,1—65,0
(Sava desni pritoci)	96	258	0,0—82,0	65,50	0,1—65,0
(Sava lijevi pritoci)	52	118	0,0—50,0	39,83	0,1—10,8
(Drava)	24	36	0,0—51,0	58,33	0,1—11,3
Jadranski sliv	= 20	104	0,0—24,0	46,40	0,1—27,6

Tablica 2. Pregled nekih kemijskih i bioloških parametara u površinskim vodama Jadranskog sliva od 1970—1979. godine.

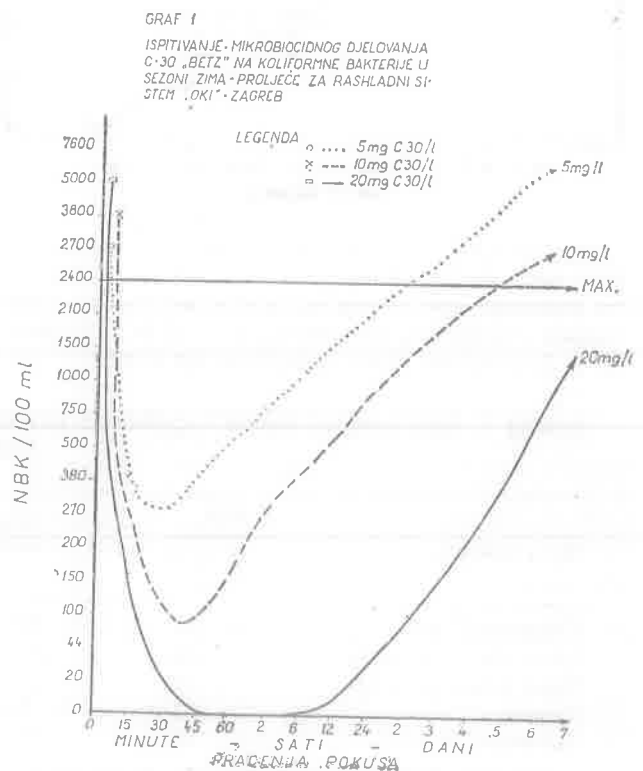
Naziv vodotoka	Ulja mg/l min.—maks.	Fenoli mg/l min.—maks.	BPK ₅ mg/l min.—maks.	NBK 100 min.—maks.
Rižana*	0,1— 1,9	0,0— 4,2	1,1— 6,2	200—24 000
Dragonja*	0,2— 2,6	0,0—12,1	1,6— 9,0	120—24 000
Mirna	0,1— 3,9	0,0—24,0	2,0—30,0	200—24 000
Lokvarka	0,2— 3,8	0,0— 4,9	1,2— 5,1	210—24 000
Gacka	0,3— 4,1	0,0— 6,0	2,0— 3,1	120—24 000
Lika	0,1— 3,0	0,0—19,0	1,1— 3,7	150—24 000
Otuča	0,1— 2,2	0,0— 2,0	0,5— 3,8	250—24 000
Krbava	0,1— 2,5	0,0— 4,4	1,3— 7,4	500—24 000
Novčica	0,1— 4,7	0,0—23,0	0,9— 4,8	200—24 000
Jadova	0,3— 2,1	0,0— 3,0	0,5— 2,9	50— 2 400
Ričica	0,2— 1,9	0,0— 7,0	0,7— 3,6	50— 2 400
Paklenica	0,0— 0,8	0,0— 1,2	0,2— 2,0	22— 2 400
Zrmanja	0,4— 2,5	0,0— 4,3	0,9— 4,1	200—24 000
Batušica	0,4— 3,7	0,0— 4,2	0,8— 3,9	200—24 000
Krka	0,7— 5,4	0,0— 7,0	0,7— 7,0	50—24 000
Čikola	0,5— 3,8	0,0—14,0	1,1— 4,4	200—24 000
Jadro	0,1—27,6	0,0—13,2	1,2— 3,8	200—24 000
Žrnovica	0,1— 3,1	0,0— 3,6	0,6— 3,6	50— 2 400
Cetina	0,1— 2,9	0,0— 5,2	0,8— 4,1	22—24 000
Neretva	0,2— 5,1	0,0— 9,8	1,2— 7,1	220—24 000

* = uzorci vode uzimani na teritoriju SR Slovenije.

pogon, ali kako nije bilo šefa pogona na radu, zamjenik šefa i ostali radnici pogona nisu se smatrali odgovorni, da poduzmu mjere sprečavanja zagađenja, dok je laboratorijska kontrola za vode, jedino mogla pismeno konstatirati propust pogona i bez »krivičnog« efekta obavijestiti direktora i službu društvene samozastite!

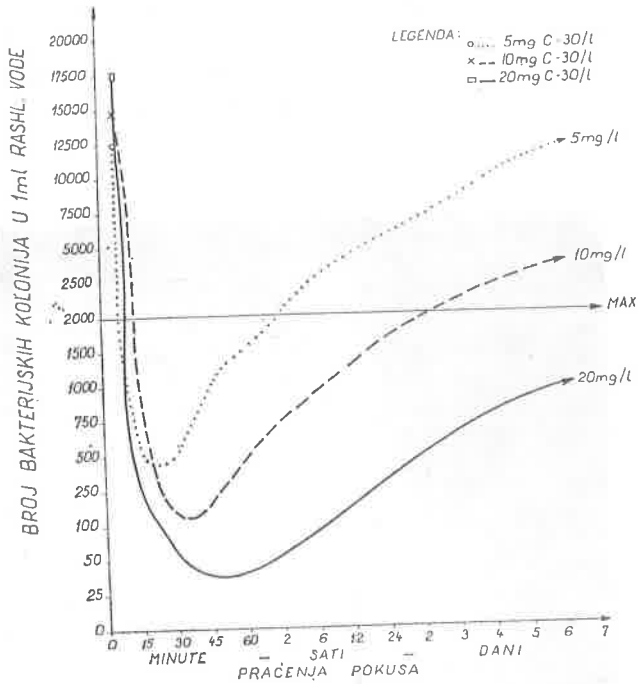
Incidenti na spomenutim slivovima su sve učestaliji, njihov uzrok nisu samo ekstraktibilne tvari (nafta i naftini derivati), fenoli, nego i druge tvari, kao npr. Lužnica (kod Zaprešića, 6. 1. 1977), Želina (kod Božjakovine, 11. 5. 1977) i Kašina (kod Kašine, 13. 7. 1977), bile su zagađene otpadnim vodama iz obližnjih »farmi«. Bistrac (Samobor, 9. 1. 1977) i Topličina (Donja Stubica, 23. 5. 1977) zagađene otpadnim vodama iz galvanizacije. Savica (kod Zagreba, 12. 5. 1977) sa naftinim derivatima. Sutla (kod Kumrovcu i Dubravice, 22. 6. 1977), sa željeznom prašinom i organskim tvarima. Krapina (kod Velikog Trgovišća i Zaprešića, 8. 7. i 29. 7. 1977), otpadnim vodama iz klaonice i kemijske industrije. Svagdje je posljedica bila značajan pomor riba. Pomori riba u posljednje vrijeme toliko su učestala pojava, da praktički nema značajnijeg vodotoka, gdje ih nije bilo. Radi toga navodimo još neke vodotoke: potok Lendava i potok Kopica (2. 6. 1977, nađena su ulja od 1,80 do 6,48 mg/l. i fenoli od 0,20 do 0,22 mg/l), potok Želina i Odra (20. 1. 1979, radi visokih vrijednosti amonijaka u Želini 45 mg NH₄/l), zatim pomori u Česmi (12. 7. 1977), Karašici (24. 8. 1977. i 15. 6. 1979. slike 9 i 10, te Tisi (4. 10. 1977, od izljeva cca 20 t nafte) itd.

Također bih želio upozoriti na sredstva koja se upotrebljavaju za obradu rashladne vode (od korozije, kamenca i mikroflora) u pojedinim tvornicama i rafinerijama, a nude ih strane firme (Betz, Nalco i

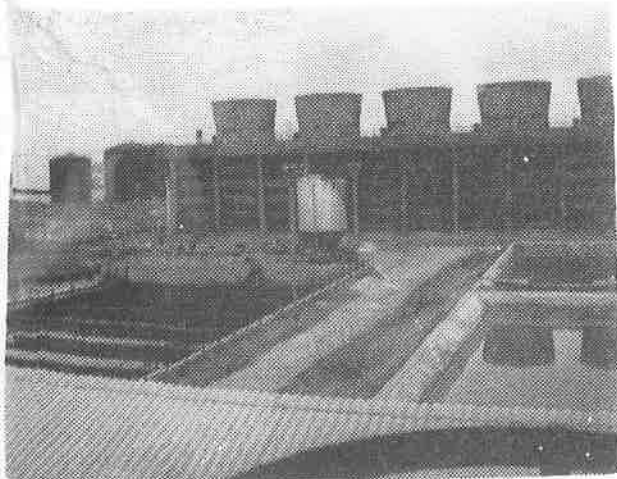


GRAF. 2

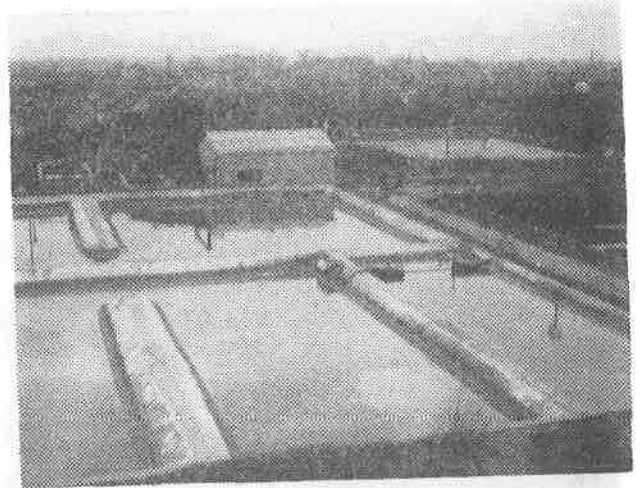
ISPITIVANJE BAKTERIČIONOG DJELOVANJA
C-30 „BETZ“ NA BAKTERIJSKU FLORU RAS-
HLADNE VODE U RASHLADNOM SISTEMU
DKI - ZAGREB



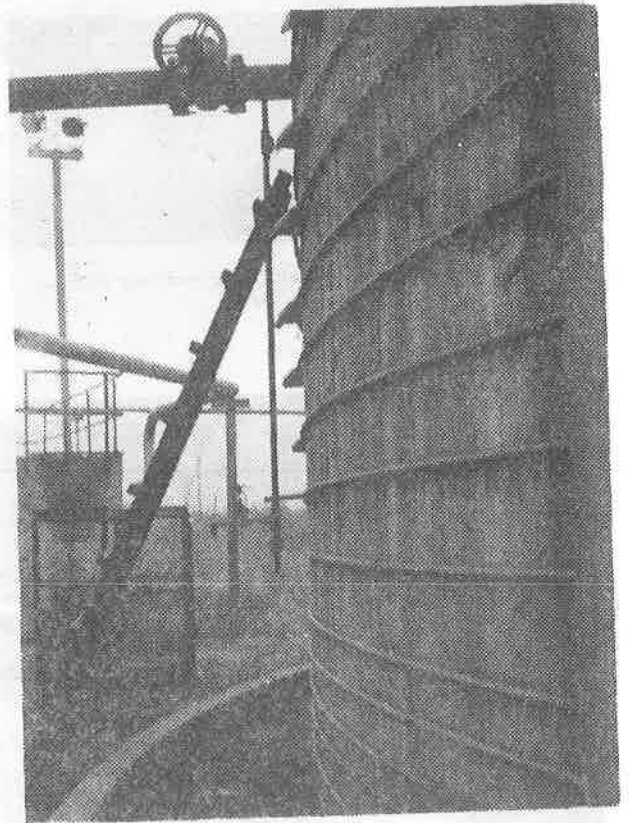
dr.), bez upozorenja koliko su toksične za vodene organizme. Time se pruža mogućnost pomora riba od »nepoznate kemikalije«, jer su to obično sredstva koja se sastoje od smjese halogeniranih organskih biocida i metilen tiocianata (Betz-C-30) ili je smjesa ugljikovodika $C_{12}-C_{18}$, bis-tributilkositaroksida u otapalu (Betz-J-12) i dr. koja su vrlo otrovna za mikrofloru rashladne vode i ostale vodene organizme (na- ročito ribe) vidi graf. 1 i 2, te sliku 2.



Sl. 2. Rashladni toranj sa protokom vode od 6000 m³/h.



Sl. 3. Dio bazena za izjednačavanje otpadnih fenolnih voda.

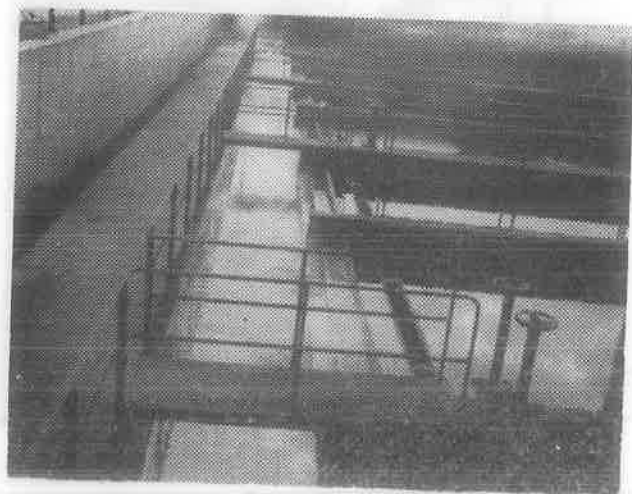


Sl. 4. Dio deracionog bazena za biološko pročišćavanje otpadnih fenolnih voda.

U površinske vode često dolaze sredstva, koja služe kao herbicidi u poljoprivredi i šumarstvu (2,4-diklorofenoksiacetat acid, 2,4,5-triklorofenoksiacetik acid i dr.), bilo otpadnim vodama iz proizvodnje herbicida ili ispiranjem površina, gdje su primijenjena. Jedan od izvora zagađenja površinskih voda mogu biti vode iz bušotina nafte i plina, koje sadrže visoke vrijednosti ulja (bušotine kod Novske od 279 do 507



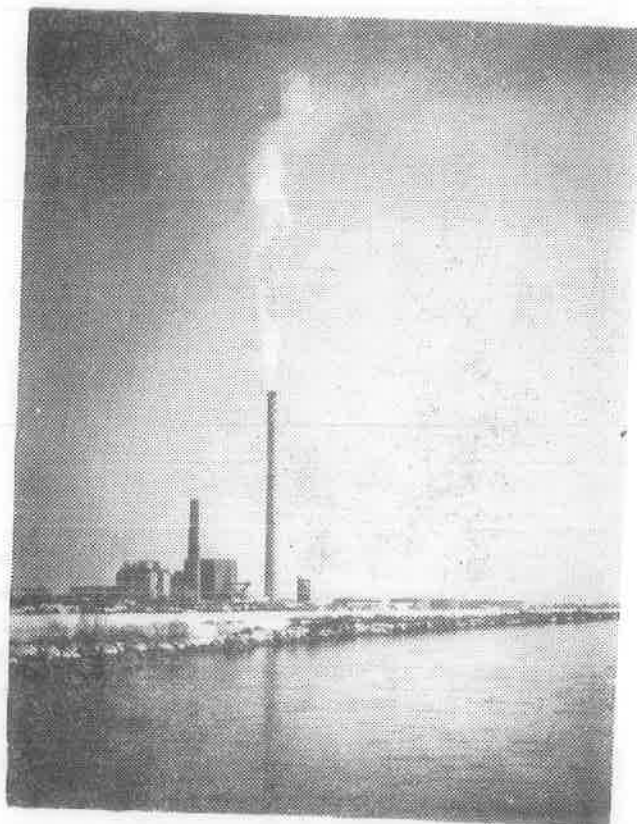
Sl. 5. Dio bazena za taloženje aktivnog mulja.



Sl. 6. Dio uljnog API-separatora za odjeljivanje ulja iz otpadnih voda rafinerijskog dijela tvornice.

mg/l). Zatim u otpadnim vodama; tvornice namještaja (ulja 41—75 mg/l, fenoli 72—104 mg/l), željezničko transportna poduzeća (ulje 2220 mg/l), poduzeća »Dekor« (ulje 500 mg/l), »Lim« (ulje 37 mg/l) itd, a da ne spominjemo otpadne vode rafinerija, organsko-kemijske industrije (ako zataji rad uljnih separatora

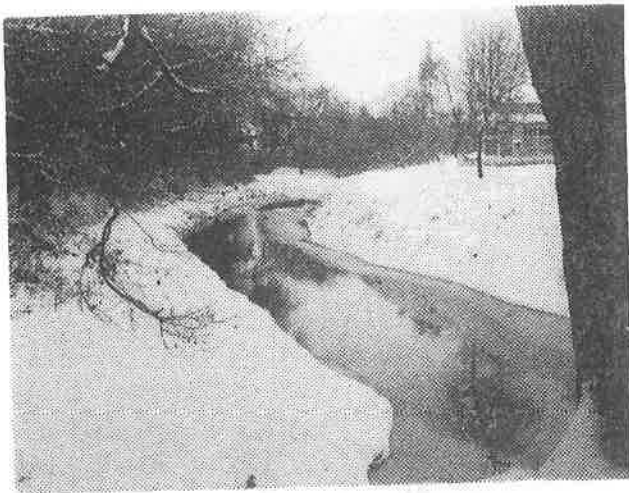
ili uređaja za biološko pročišćavanje, slike 3—6), termoelektrana (sl. 7), te otpadne vode iz naselja (sl. 8), od kuda mogu doći fenolne i ekstraktibilne tvari u CCl_4 u letalnim dozama za neke vodene organizme ili subletalnim dozama, koje s vremenom dovede do velikog osiromašenja (kako po broju vrsta tako po broju jedinki) nekog vodenog biotopa.



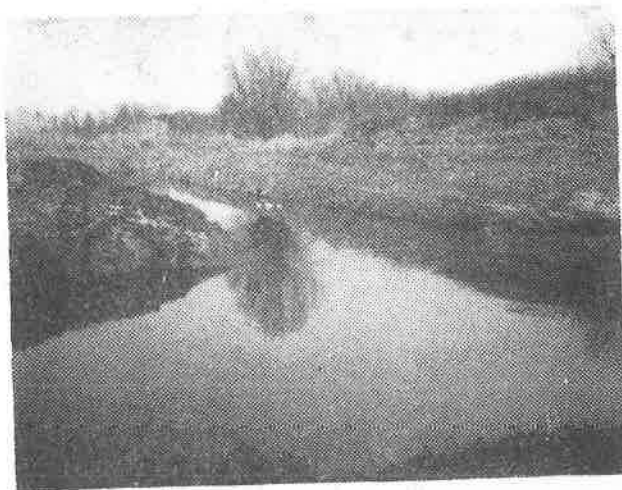
Sl. 7. Termoelektrana na lijevoj obali Save kod Zagreba.



Sl. 8. Novi kolektor za otpadne vode južnog Zagreb



Sl. 9. Rijeka Karašica kod Valpova.



Sl. 10. Ušće rijeke Vučice u Karašicu kod Ladimirevca.

SAŽETAK

U radu je prikazana problematika točnog određivanja ekstraktibilnih tvari u CCl_4 i fenolnih tvari u površinskim vodama Crnomorskog i Jadranskog sliva za SR Hrvatsku, te kretanje nekih njihovih vrijednosti u slivovima iz raznih izvora zagađenja sa nepoželjnim posljedicama.

LITERATURA

1. Hellmann, H., Hollezek, M. Tenside Deterg. 10 (1), 7. (1973).
2. Jardas, I., Munjko, I. Ekologija. 8 (1), 199. (1973).
3. Jardas, I., Munjko, I. Pomorski zbornik. 12, 138. (1974).
4. Munjko, I. Priroda. 61 (7), 205. (1972).
5. Munjko, I. Disertacija. PMF — Sveučilišta u Zagrebu (1976).
6. Munjko, I. X Savetovanje »Otpadne vode« 109. Beograd (1979).
7. Štilinović i sur. Arh. hig. rada. 25. 274. (1974).

Veliki šaranski ribnjaci s izlovnim bazenima izvan ribnjaka

J. Bauer

U Jugoslaviji ima malo vanjskih izlovnih bazena. Razlozi tomu ne leže u nepoznavanju principa, nego u nekim manje uspješnim pokušajima u dosadašnjoj praksi. Kako se u njemačkoj praksi preispitalo (1), (2), takvi uređaji, nazvani izlovnim sanducima, povoljni su za mala jezera najviše do 10 ha površine. U Jugoslaviji ima veoma malo takvih ribnjaka, i oni su bez značenja za ukupnu ribnjačarsku privredu. Prvi takvi uređaji građeni su kod nas 1959. god. (3) na malim ribnjacima u varaždinskoj okolini u malim uskim dolinama, pa površine pripadnih ribnjaka došle tek 1,0 ha. Izlov ribe se tamo uspješno provodio.

Zatim su takvi izlovni sanduci primijenjeni na jednom od najvećih ribnjačarstava u Pakračkoj Poljani i to na jezerima preko 25 ha pojedinačne površine. Uređaj nije imao posebnog dovoda svježe vode, te nakon ispražnjenja približne polovice vode, to jest istodobno s jačim kretanjem ribe na ispust, dolazila je i veća količina mulja s vodom tako, da su se riblje

škrge pokrivale muljem, i ribe su uglavine. Daljnje korištenje takvih izlovnih sanduka obustavilo se. U novije vrijeme kod nekih projekata novih ribnjačarstava pokušalo se uvesti vanjska izlovna mjesta za velika jezera i preko 100 ha pojedinačne površine. Zbog nesavršene suradnje tehnologa s njihovim prigodnim projektantima nisu ti uređaji bili beskratkorno sagrađeni ni stavljeni u pogon. O tom sam dao kritički osvrt u publiciranom članku (4) upravo s namjerom, da se prava i potpunija saznanja što bolje koriste za buduće projekte.

Jedan jedini izlovni objekt ove vrsti uspio je (5) još 1968. god. na ribnjaku-akumulaciji preko 100 ha površine na Pesnici u Sloveniji. Tamo postoji velika prirodna visinska razlika terena, kod koje se riba sigurno povlači s vodom i dospije automatski u zimnjake. Na našim važnijim velikim ribnjačarstvima u širokim ravnim dolinama nema u pravilu takvih visinskih razlika.

X Jerko Bauer dipl. inž. Zagreb