

NEKE EKOLOŠKE KARAKTERISTIKE
MAHOVINA RASHLADNOG TORNJA
ORGANSKO KEMIJSKE INDUSTRIJE
U ZAGREBU

With Summary in English

IGNAC MUNJKO, MARIJA TOMEĆ i ZLATKO PAVLETIĆ

(Odjel za niže biljke Instituta za botaniku Sveučilišta u Zagrebu
i Laboratorij za industrijske otpadne vode OKI-ja Zagreb)

Primljeno 4. 1. 1973.

Uvod

U našim dosadašnjim ekološkim ispitivanjima rashladne vode, kojima se bavimo već nekoliko godina, obrađivali smo pretežno mikrofloru (Crc et al. 1970, Munjko 1970.a i b, Maloseja et al. 1972, Pavletić et al. 1972, Munjko i Mikličan 1972. i dr.), dok mahovine koje su također masovno zastupljene na ovim staništima, nismo posebno ispitivali. One nisu ni općenito ispitivane na takvim staništima. U recirkulirajućem sistemu rashladne vode vladaju posve drugačiji ekološki faktori nego u slobodnoj prirodi. Mahovine dopijevaju ovamo povremeno uslijed jake ventilacije i nošene strujom vode zadrže se na vanjskim površinama toplinskih izmjenjivača, gdje s tamošnjim mikroorganizmima (uginule alge, žive bakterije, plijesni i druge gljivice) stvaraju mulj koji sprječava normalan rad dotičnog pogona, a time nanose i gubitke (stajanje pogona, čišćenje izmjenjivača topline i dr.). Pored toga one svojim busenovima na betonskom zidu rashladnih kula uzrokuju koroziju betona (sl. 2). To su zapravo posebne biocenoze, jer zajedno s mahovinama žive i neke životinje, kao trepetljikaši, maločetinaši, oblići i rakušci, uz neke alge, bakterije i gljivice.

U ovim istraživanjima nastojali smo ispitati neke ekološke aspekte ovih mahovina, naročito u vezi s njihovom rezistentnošću na fenol, aceton, fosfate i bikromate, jer one žive na betonskom zidu u kondenziranoj pari rashladne vode.

Opće osobine ispitane rashladne vode

U rashladnom sistemu Organsko kemijske industrije procirkulira oko 6.000 m^3 rashladne vode na sat koja iz tehnološkog procesa odnosi blizu 100×10^6 kalorija. Ovu energiju apsorbira struja zraka. Kemijski i bakteriološki sastav rashladne vode prikazan je na tabeli 1.

Pri radu rashladnog sistema nastaju gubici vode. To se može desiti u distribucijskoj mreži i isparavanjem najviše za 2⁰%, što se stalno nadoknađuje svježom bunarskom vodom ili vodom iz obližnjeg jezera za vrijeme suša. Nadalje, količina vode se može smanjiti rasprskavanjem u kapljicama što iznosi najviše 0,2⁰%. Gubici vode uslijed rasprskavanja, isparavanja i dreniranja u distribucijskoj mreži iznose cca 160—220 m^3 na sat. Kada se još doda raspon temperatura vode koja dolazi iz pogona na rashladni toranj (32—46° C), dodatne svježije vode (9—16° C) i ohlađene vode koja odlazi iz rashladnog tornja u pogone (15—26° C), uz kemikalije koje se dodaju vodi radi sprečavanja korozije, stvaranja kamenca i biološkog mulja, uz pritisak povratne rashladne vode od 1,4 atp, mogu se uočiti uvjeti u kojima živi flora rashladne vode.

Materijal i metodika rada

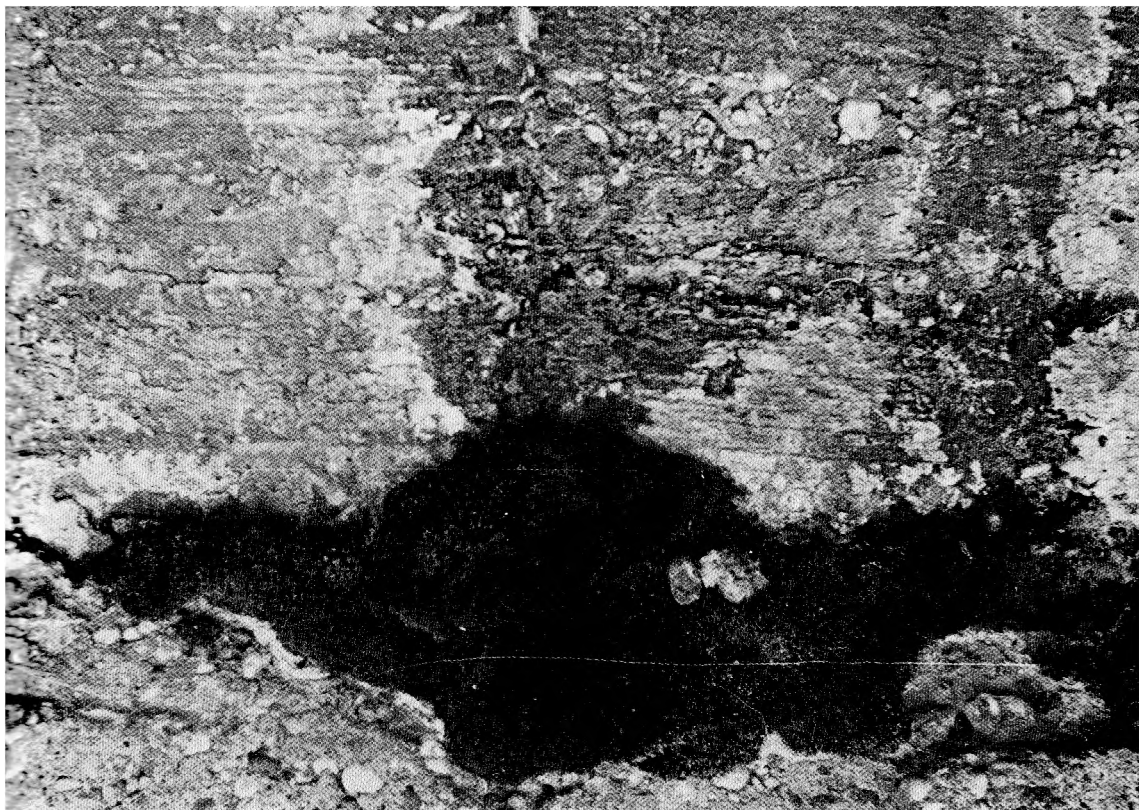
Mahovine koje rastu na vanjskom zidu rashladnih kula (sl. 1 i 2) sa sjeverne i južne strane rashladnog tornja skidali smo i stavljali u sterilne polietilenske vrećice. Mahovine s unutrašnje strane zida rashladne kule mogli smo uzimati jedino za vrijeme popravaka ventilatora na rashladnoj kuli ili pri čišćenju rashladnog tornja.

Materijal smo uzimali dva puta godišnje (ljeti i zimi) od 1970. do 1972. i kasnije determinirali (Pavletić 1968), što je prikazano na tabeli 3.

Biološke testove pripremali smo na slijedeći način: mahovinski materijal u količini od 2 grama stavljali smo u cenco bočice s 200 ml rashladne vode i s prethodno određenim sadržajem fosfata, bikromata, pH i ostalih parametara. Nakon stavljanja mahovina u rashladnu vodu određuje se broj bakterija i NBK u 100 ml. Poslije sedam dana stajanja na sobnoj tepemraturi kod dnevnog svjetla određuju se preostali fosfati, bikromati, pH, NBK u 100 ml i broj heterotrofnih bakterija u 1 ml.

Pokusi biorazgradnje acetona ili fenola pod nekim vrstama mahovina rađeni su na drugi način. Umjesto u rashladnu vodu, 2 grama mahovina stavljali smo u 200 ml bunarske vode (tablica 2) uz dodatak 50 mg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i određene količine acetona ili fenola. Prije pokusa mjeri se pH, a nakon pokusa, tj. nakon sedmodnevnog stajanja na sobnoj temperaturi, mjeri se pored pH još i preostali aceton ili fenol u probi i slijepoj probi.

Fenol se određivao po JUS HZ 1 147, a aceton po Golz-Glen jodform metodi.



Sl. 1. Buseni mahovina na betonskom zidu rashladne kule.

Fig. 1. Lawns of mosses on the concrete wall of the cooling tower.



Sl. 2. Korozija betona zida rashladne kule uzrokovana rastom mahovina.

Fig. 2. Corrosion of the concrete on the wall of the cooling tower caused by the growth of mosses.

Rezultati i diskusija

Stavljanjem stabilca s listićima i rizoidima pojedinih vrsta mahovina u peptonsku vodu nastaje plin, zamućenje i stvara se skvama. Biokemijskom serijom dokazana je prisutnost koliformnih bakterija *Escherichia coli*, *Klebsiella* sp. i *Proteus vulgaris*.

Pokusi biorazgradnje fenola rađeni su samo u ljetnim mjesecima (tabela 4). Iz rezultata se vidi da mahovine s rashladnog tornja bolje razgrađuju fenol od mahovina u slobodnoj prirodi. Najbolje razgrađuju fenol predstavnici rodova *Bryum*, *Fontinalis*, *Eurhynchium*. Slabiju razgradnju pokazivali su rodovi *Barbula* i *Pellia*, dok su kod predstavnika rodova *Didymodon* i *Grimmia* procesi biorazgradnje fenola vrlo slabi. Treba napomenuti da fenol u koncentraciji od 100 mg na 1 nije izazvao uginuće mahovina.

Budući da u rashladnu vodu osim fenola ulazi i aceton, eksperimentirali smo dodavanjem acetona u vodu s mahovinama (tabela 5). Vrijednost pH prije pokusa bila je 7,3, a nakon pokusa od 7,6 do 7,8. Iz dobivenih rezultata se vidi da 75% acetona ispari za vrijeme pokusa, ali se ipak stanoviti dio od preostalih 0,485% acetona razgradi (oko 95%) pomoću mahovina i njihove mikroflore.

Za pokuse u tabeli 6. mijenjali smo svaki put rashladnu vodu i stavljali svježiji busenčić mahovine (bez obzira na vrstu), i to 2 g u bočicu. Iz dobivenih rezultata vidimo da mahovine i prisutna mikroflora potpuno iskorištavaju fosfate iz polifosfata bez obzira na prisutni cink i bikromate, čiji je mali gubitak vezan za površinu busena mahovina, jer su naknadnim ispiranjem mahovina u čistoj vodi određeni bikromati u količini od 0,1 do 1,5 mg na 2 g mahovine. Dakle, bikromati u navedenim koncentracijama ne smetaju razvoju mahovina i ostaloj mikroflori rashladne vode.

Pokusi polijevanja bazena mahovina u ljetnim mjesecima na kulama rashladnog tornja, samo nekim preparatima pokazali su da jedino koncentrirane kvarterne amonijeve baze dovode u roku od 1 do 2 dana do uginuća mahovina i ostale mikroflore koja vegetira na zidu rashladnog tornja.

Zaključak

Ispitani su neki ekološki aspekti mahovina rashladnog tornja petrokemijske industrije s predstavnicima triju rodova (*Bryum*, *Barbula* i *Eurhynchium*) s vrstama koje rastu u neposrednoj blizini rashladne vode na betonskom zidu rashladnog tornja i time uzrokuju koroziju betona, naročito na mjestima dogradnje rashladnih kula.

Nizom pokusa je pokazano da su mahovine i uz njih nazočna mikroflora sposobne iz rashladne vode razgrađivati i iskorištavati aceton, fenol i polifosfate. Da li mahovine same mogu razgrađivati navedene tvari pokušat ćemo utvrditi daljim pokusima sa čistim kulturama mahovina.

Tabela 1. Prikaz oscilacija nekih kemijskih i bakterioloških parametara u rashladnoj vodi organsko-kemijske industrije u Zagrebu mjerenih svakodnevno od 4. 1. 1970. do 22. 12. 1972.

Table 1. Oscillations of chemical and bacteriological factors in cooled water in petrochemical works of Zagreb mesured daily from 4. 1. 1970 to 22. 12. 1972.

Analizirani faktori factors	min.	max.	Najčešća vrijednost Most frequent value
pH	2,6 —	9,5	7,6
Ukupna tvrdoća Total hardness (HD)	16,0 —	54,5	27,0
Alkalinity Alkalinitet mval	0,0 —	9,2	2,8
Kloridi mg l	12,6 —	590,0	25,0
Sulfati, —SO ₄ mg l	15,4 —	537,0	192,0
Fosfati, —P ₂ O ₅ mg l	0,0 —	18,6	1,2
Bikromati, —Cr ₂ O ₇ mg l	0,1 —	41,0	8,5
Utrošak KMnO ₄ Consumption of	2,3 —	1240	63,0
Ulje Oil mg l	0,4 —	60,00	3,0
Aceton mg l	0,0 —	88,0	0,0
Fenol mg l	0,0 —	860,0	0,0
Klor mg l	0,4 —	10,0	4,0
NBK (MPN) 100 ml	0,0 —	24,000	150,0
Broj het. bakt. u 1 ml Number of het. bact.	0,0 —	57,000	500,0
Plijesni Moulds in 1 ml	0,0 —	870,0	3 — 7

Tabela 3. Određivanje mahovina na rashladnom tornju od 1970. do 1972.

Table 3. Determination of mosses in cooling tower from 1970. to 1972.

Vrste Species	Godina Year	Vanjska strana Exterior side			Unutarnja strana Interior side		
		1970.	1971.	1972.	1970.	1971.	1972.
<i>Bryum argenteum</i> L.		+	+	—	+	—	—
<i>Bryum badium</i> Bruch		—	+	—	—	+	+
<i>Bryum caespiticium</i> L.		—	+	+	—	—	—
<i>Bryum ventricosum</i> Dicks.		+	+	—	—	—	—
<i>Eurhynchium strigosum</i> B.S.G.		+	—	+	+	+	+
<i>Barbula unguiculata</i> Hedw.		—	—	+	—	—	—

Tabela 2. Prikaz oscilacija nekih kemijskih i bakterioloških analiza bunarske i jezerske vode od 4. 1. 1970 do 22. 12. 1972.

Table 2. Oscillations in chemical and bacteriological analyses of well and lake water for adding to cooled water.

Analize Analyses	Bunarska voda Well water		Jezerska voda Lake water	
	min.	max.	min.	max.
pH	6,2	— 7,8	7,4	— 8,5
Ukupna tvrdoća Total hardness (HD)	4,8	— 38,2	9,4	— 35,5
Kloridi mg l	12,0	— 17,0	14,0	— 20,0
Sulfati mg l	11,5	— 236,2	46,1	— 155,2
Ca tvrdoća (HD) — hardness	4,0	— 24,6	7,0	— 28,0
Mg tvrdoća (HD) — hardness	0,7	— 13,6	3,2	— 7,5
O ₂ mg l	1,1	— 6,5	8,0	— 11,5
Utrošak KMnO ₄ Consumtion of mg l	0,08	— 38,9	7,0	— 58,4
Amonijak mg l	0,0	— 0,1	0,0	— 0,3
Nitriti mg l	0,0	— 0,025	0,0	— 0,007
Ulje Oil mg l	0,1	— 3,34	0,17	— 20,2
Fenol mikrogr. l	0,0	— 27,2	0,0	— 29,0
NBK (MPN) u 100 ml	0,0	— 150	50,0	— 9600
Broj het. bakt. u Bact. het. in 1 ml	0,0	— 448	17	— 1620
Plijesni Moulds in 1 ml	0	— 7	0	— 19

Tabela 4. Određivanje biološke razgradnje fenola 100 mg/l kod sobne temperature (25 °C) kroz 7 dana pomoću mahovina RT-rashladni toranj, K-Komiža (uporedno)

Table 4. Determination of biological decomposition of phenol by mosses in concentration of 100 mg/l at room temperature (25 °C). RT-cooling tower, K-komiža (comparative material)

Species	pH		% biološke razgradnje % of biological decomposition
	prije before experiment	nakon after	
RT <i>Bryum argenteum</i>	7,1	— 7,4	89,0
RT <i>Bryum badium</i>	7,1	— 7,2	80,0
RT <i>Bryum caespiticium</i>	7,1	— 8,0	74,0
RT <i>Bryum ventricosum</i>	7,1	— 7,6	87,0
RT <i>Eurhynchium strigosum</i>	7,1	— 7,4	52,0
RT <i>Barbula unguiculata</i>	7,1	— 8,0	36,0
K <i>Didymodon cordatus</i>	7,1	— 7,6	24,0
K <i>Fontinalis antipyretica</i>	7,1	— 7,9	61,0
K <i>Grimmia campestris</i>	7,1	— 7,5	14,0
K <i>Pellia fabbronia</i>	7,1	— 7,6	35,0

Tabela 5. Određivanje biološke razgradnje 2% acetona pri sobnoj temperaturi kroz 7 dana pomoću mahovina i njihove mikroflore. RT rashladni toranj, K- Komiža

Table 5. Determination of biological decomposition of 2% acetone by mosses and their microflora at room temperature for 7 days. RT-cooling tower, K- Komiža

Vrste Species	dodana added	acetone %	
		količina quantity	određena determined
Control	2%	—	0,485%
RT <i>Bryum argenteum</i>	2,0	—	0,00194
RT <i>B. badium</i>	2,0	—	0,00290
RT <i>B. caespiticium</i>	2,0	—	0,00200
RT <i>B. ventricosum</i>	2,0	—	0,00194
RT <i>Eurhynchium strigosum</i>	2,0	—	0,0107
RT <i>Barbula unguiculata</i>	2,0	—	0,00388
K <i>Didymodon cordatus</i>	2,0	—	0,00194
K <i>Fontinalis antipyretica</i>	2,0	—	0,0281
K <i>Grimmia campestris</i>	2,0	—	0,00460
K <i>Pellia fabbroiana</i>	2,0	—	0,00970

Tabela 6. Biorazgradnja polifosfata-metasil (65% P₂O₅ i 9% ZnO) pomoću mahovina i njihove mikroflore u rashladnoj vodi kroz 7 dana i sobnoj temperaturi

Table 6. Biological decomposition of polyphosphate-metasil (65% P₂O₅ and 9% ZnO) with mosses and their microflora in cooling water for 7 days at room temperature

Datum Date	pH	Utrošak Consumption KMnO ₄		Fosfati P ₂ O ₅		Kromati		NBK u 100 ml	Br. bakt. № of bact. 1 ml
		prije before	prije before	prije before	nakon after	prije before	nakon after		
15. XII 71.	7,3	47,4	3,5 — 0	10,5 — 10,0	150	2160			
8. I 72.	7,1	22,1	6,4 — 0	27,0 — 25,0	50	960			
6. IV 72.	8,0	15,8	8,1 — 0	11,0 — 10,7	220	1870			
13. IV 72.	6,4	28,4	3,2 — 0	12,0 — 11,0	380	7570			
20. IV 72.	6,8	56,8	7,2 — 0	7,0 — 7,1	1500	3462			
27. IV 72.	7,7	12,9	5,0 — 0	15,0 — 14,6	88	1501			
4. V 72.	8,3	31,6	4,5 — 0	10,0 — 9,7	88	1154			
11. V 72.	7,4	158,0	2,0 — 0	9,5 — 8,3	220	3880			
25. V 72.	6,2	66,4	18,6 — 0,3	9,5 — 9,0	50	2520			

Literatura

- Crc, Z., Pavletić, Z., Stilinović, B. i Munjko, I., 1970: Neka ekološka ispitivanja rashladne vode petrokemijske industrije u Zagrebu. *Ekologija* 5, 1, 71—79.
- Maloseja, Ž., Pavletić, Z. i Munjko, I., 1972: Biološka razgradnja fenola mješovitim i čistim kulturama alga. *Acta Bot. Croat.* 31, 129—138.
- Munjko, I., 1970: Mikroflora rashladne vode petrokemijske industrije Zagreba. *Zaštita materijala* 18, 11, 385—390.
- Munjko, I., 1970: Problemi i specifičnosti kloriranja. *Narod. zdravlje* 1, 12, 145.
- Munjko, I. i Mikličan, R., 1972: Problem sluzi u rashladnoj vodi. *Kem. u ind.* 21, 1, 33—36.
- Pavletić, Z., 1968: Flora mahovina Jugoslavije. Institut za botaniku Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Pavletić, Z., Crc, Z., Mikličan, R. i Munjko, I., 1972: Djelovanje nekih mikrobiocida na mikrofloru rashladne vode. *Voda i sanit. teh.* 2, 1, 3—6.

SUMMARY

SOME ECOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE MOSSES FROM THE COOLING TOWER OF PETROCHEMICAL WORKS IN ZAGREB

Ignac Munjko, Marija Tomec i Zlatko Pavletić
(Institut of Botany, University of Zagreb)

The subject of the present investigations are some ecological aspects of mosses of the cooling tower in petrochemical works with representatives of three genera (*Bryum*, *Barbula* and *Eurhynchium*) with species growing in the immediate vicinity of the cooling water on the concrete wall of the cooling tower which cause corrosion of the concrete.

In a series of experiments it has been shown that the mosses and the corresponding microflora are able to decompose and utilize acetone, phenol and polyphosphates from the cooling water.

Marija Tomec, prof. biol. i
prof. dr Zlatko Pavletić
Institut za botaniku Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 20/II
41000 Zagreb (Jugoslavija)

Ignac Munjko, mr. biol.
Laboratorij za vode kombinata OKI
Žitnjak
41000 Zagreb (Jugoslavija)