

Никола Перовић¹

ОПАСНОСТИ ОД ФЛУОРИДА ИЗ ЕЛЕКТРОЛИТСКИХ ПОСТРОЈЕЊА И РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА У ОКОЛИНИ АЛУМИНИЈСКОГ КОМБИНАТА У ТИТОГРАДУ

ОПАСНОСТЬ ОТ ФТОРИДОВ ИЗ ЦЕХОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА И РЕЗУЛТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ КОМБИНАТА АЛЮМИНИЯ
В Г. ТИТОГРАДЕ

Извод

Околина алуминијских комбината изложена је отровном дјеловању флуорових једињења, које испуштају у ваздух погони електролизе, поготово ако немају заштитних уређаја за хватање и пречишћавање отпадних гасова, какав је случај у Титограду, гдје је организован истраживачки рад на заштити од флуорида. Овим радом жели се истаћи опасност од флуорида и приказати резултати истраживања до којих се дошло у околини Алуминијског комбината у Титограду.

Абстракт

Окрестность Комбината алюминия находится под влиянием ядовитых соединений фтора, которые выпускают цеха электролиза в воздух, особенно за неимением защитных приспособлений для улавливания и фильтрования сгораемых газов, как, например, в г. Титограде, где организованы исследования для защиты от фторидов. Цель этой работы была подчеркнуть опасность от фторидов и показать результаты исследований, которые получены в окрестности Комбината алюминия в г. Титограде.

¹ Црногорска академија наука и умјетности — Титоград

УВОД

Нагли развој алуминијске индустрије донио је са собом низ проблема у вези са заштитом човјекове средине, међу којима се истиче аерозагађење што га стварају алуминијски комбинати у својој околини. Ријеч је о флуоридима који се налазе у отпадним гасовима електролитских постројења и нападају људе, животиње, биље, фабричке уређаје и друге објекте. Све је то изложено дјеловању флуорида, који разарају коштано ткиво људи и животиња, смањују принос биљака и уништавају их.

Док је производња алуминијума у свијету била мала, проблеми аерозагађења флуоридима нијесу се толико истицали, јер су их изазивали мали и ријетки фабрички погони. Потребе минулог рата за алуминијумом и послератни развој утицали су, међутим, да дође до наглог и сталног успона у развоју ове индустрије. Из године у годину производња алуминијума у свијету расте 8,5%.

И нашу је земљу захватио овај развој, нарочито последњих година. Док је производња алуминијума била само 3 000 тона прије рата, данас се у нашој земљи у електролитским погонима у Кидричеву, Шибенику и Титограду производи око 150 000 тона. У изградњи је и погон у Мостару, а очекују се нови погони који ће прерађивати боксите Власенице а затим и дуплирање капацитета у Титограду.

Упоредо са овим развојем није ишла и заштита од флуорида. Изграђени су и такви електролитски погони који немају никаквих уређаја за хватање и пречишћавање отпадних гасова. Такав је случај у Титограду. То даје повода да се истакне рад у околини Алуминијског комбината у Титограду¹. Проблему се пришло тако да се преко концентрације флуорида у урину људи и животиња, и у неким врстама биљака, утврде степен, обим и динамика загађења флуоридима у овој средини и да се предложе мјере заштите од њих.

ОПАСНОСТИ ОД ФЛУОРИДА

Дјејство флуорових једињења на жива бића зависи од концентрације тих једињења и дужине експонирања. Уколико су она растворнија у води, утолико су и отровнија. Међу њима се истиче својом отровношћу флуороводоник (HF). Овај гас преовлађује у отпадним гасовима електролитских постројења алуминијских комбината. У води је растворан и веома је отрован.

Његов утицај на људе може да изазове акутна и хронична тровања. Веће концентрације могу и за краће вријеме да изазову на дисајним органима, очима и кожи тешка оштећења, па и саму смрт. Концентрације од 20—80 ppmF⁻ за 10—20 година доводе до тешког обољења флуорозе,

¹ Радом руководи др Никола Перовић, хемичар, у сарадњи са дром Михаилом Вучковићем (за истраживања на биљкама), дром Данилом Кажичем (за истражива на животињама) и дром Јованом Каварићем (за истраживања на људима).

које се испољава у обољењу костију, зуба и дисајних и других органа. Настаје хиперкалцификација костију. Све је то праћено боловима у зглобовима са сталном укрућеношћу кичме (E a g e r s, 1969). Велике кости задебљавају, смањују се обим мождине и производња црвених крвних зрнаца. Густина кости се повећава и ове постају крхке.

Флуор је присутан у различитим хранљивим материјама, па може да се третира и као нормалан састојак живог ткива; али само до одређеног нивоа флуориди се могу уносити у организам без негативних посљедица. У том случају скоро читаво њихово дневно узимање излучи се преко урина. Повећано, пак, узимање флуорида доводи до њиховог одлагања у меком ткиву или перманентног слагања у костима, када је дневна доза изнад максималне моћи излучивања бубрега. Зато анализа урина на флуориде пружа поуздан индекс нивоа експозиције организма овом отрову.

Дјеловање флуорида на животиње слично је њиховом дјелству на људе. Промјене се запажају на костима, зубима и другим органима. Исхрана животиња биљном храном (Б а ш м у р и н, 1968) загађеном гасовитим и прашкастим флуоридима, најчешћи је узрок флуорозе. Код крупне стоке ово се обољење испољава у смањеној млијечности, кожа је сува и губи еластичност, длака је ломљива, зуби имају изједен облик са мрљама, а у костима се увећава садржај флуора 5—6 пута. Кости задебљавају, истичу се посебном бјелином, сјајем и кртошћу, уз атрофију коштане сржи. И у осталих животиња (М е т е л е в е t a l. 1971) јављају се слични знаци.

И код животиња се може, као и код људи, пратити флуорозна експозиција преко садржаја флуорида у урину.

Флуориди нападају биљке из атмосфере и земљишта: из атмосфере преко стома и кутикуле, а из земљишта узимањем асимилатива коријеновим системом. Оба начина имају исти ефекат на биљке. Запажено је, уз то, да присуство растворених флуорида у земљишту може да има неповољан утицај и на клијање биљака.

Флуориди који су продрли у лист преко атмосфере скупљају се у лишћу. У плоду се акумулирају мање, док гранчице и стабло заузимају у томе средње мјесто.

Поједине биљне врсте различито су осјетљиве на флуор. Врло осјетљиве су гладиоле, док се памук истиче великом отпорношћу. Већ при концентрацији од 0,05 ppm долази до спарушења лишћа гладиоле. Иначе, као први симптом хроничног тровања биљака флуоридима јесте редукација приноса. Редукација класова и плода у близини алуминијског комбината општа је појава. Даље се хронично тровање биљака флуоридима испољава у прераном опадању лишћа. У том погледу нарочито су осјетљиви четинари па су добар индикатор за детекцију флуоридног утицаја.

Важно је да се нагласи и то да при загађењу биљака флуоридима прашкасти флуориди падају на њихово лишће у околини алуминијских комбината и повећавају отровност биљака које служе као сточна храна.

Ови подаци јасно указују о каквом се отрову ради и каквој је опасности изложена околина алуминијских комбината, ако није ефикасно

заштићена уређајима за хватање и пречишћавање отпадних гасова. Ту се ради о даноноћном тровању такве околине флуоридима који се развијају из електролитских када. У њима се на температури од око 960°C врши електролитско разлагање глинице у растопљеном медијуму који образује криолит (Na_3AlF_6). Токомтог процеса долази до дјелимичне разградње течног медијума и ослобађања флуорових једињења у гасовитом стању: флуороводоник (HF) и угљен-тетрафлуорид (CF_4) и у виду прашине: криолит и друга чврста флуорова једињења.

Количине издвојених флуорових једињења у отпадним гасовима могу бити различите, зависно од тока процеса и типа каде. Постоје подаци да се ради о знатним количинама флуорових једињења којима је изложена околина алуминијских комбината, када су ови без заштитних уређаја. Према неким ауторима (Алтенпол et al. 1973) на једну тону произведеног алуминијума, у постројењима са претпеченим анодама, ослобађа се 8 kg флуора везаног у гасовитим једињењима и 8 kg флуора везаног у чврстим једињењима која образују праšину. Тако једно електролитско постројење капацитета 50 000 тона алуминијума годишње производње, као што је случај у Титограду, одбаци у ваздух за годину дана 800 000 kg флуора у облику гасовитих и чврстих једињења. Неки други извори упућују да се ради и о већим количинама (G r j o t h e i m et al. 1972).

У сваком случају, не ради се о таквим траговима флуорида у атмосфери који би били занемарљиви, већ о једном перманентном присуству отровних гасова и прашине у околини алуминијских комбината без уређаја за пречишћавање отпадних гасова. Уграђивање ових уређаја претпоставља знатне инвестиционе трошкове за сваког произвођача алуминијума. Уколико су уређаји ефикаснији, утолико су скупљи. Они најнефикаснији представљају 11% укупних инвестиција.

У новије вријеме све више се користе уређаји са системом скупљања отпадних гасова из када помоћу прекривача над сваком кадом. Повремено се отварају прекривачи током храњења каде глиницом и при промјени анода. У то вријеме могу да утекну отпадни гасови у атмосферу и смањују ефикасност ових уређаја. Прикупљени отпадни гасови преко прекривача даље се обрађују да би се odstrанили прашина и гасовити флуороводоник. Прашина се састоји од чврстих честица флуорових једињења и других материја. Она се одстрањује електрофилтерима. Гасовити флуороводоник из отпадних гасова може да се odstrани мокрим и сувим путем. Мокрим поступком одстрањује се помоћу воде, због његове високе растворљивости у води. У новије вријеме све више се примјењује суви поступак, због могућности да се флуориди из отпадних гасова вежу и што једноставније врате у процес производње. То се постиже помоћу активне глинице.

И у тим условима пуне опремљености фабричких постројења заштитним уређајима, потребна је стална контрола ваздуха у погонима фабрике и њеној околини.

Да би се остварила стална контрола, у неким земљама постоје установе (VDI-Berichte, 1971) које се баве овим са посебним освртом на флуориде, као што је случај у СР Њемачкој, Холандији и др.

У нашој земљи једна таква контрола флуорида не постоји, иако су прилике такве да би она била потребна, с обзиром на постојећа постројења електролизе и она која можемо очекивати у скорој будућности. Ради се о погонима који се налазе у близини већих насеља и од којих нека немају уређаја за хватање и пречишћавање отпадних гасова.

Ваља указати на случај новосаграђене Фабрике алуминијума у Хамбургу, која је под притиском околног становништва чекала да буде пуштена у погон читаву годину дана, све док у њој нијесу уграђени уређаји за пречишћавање отпадних гасова.

ИСТРАЖИВАЧКИ РАД

МЕТОДИКА РАДА. Да би се извршили постављени задаци, одабрани су пунктови са којих ће се узимати узорци од појединих биљака и урин од крава и људи, водећи при том рачуна о конфигурацији терена, ружи вјетрова и неким другим климатским условима.

Као што је познато, Алуминијски комбинат у Титограду налази се у непосредној близини града, у једном равном веома насељеном подручју, са развијеном пољопривредном производњом, преко којег дувају претежно сјеверни и јужни вјетрови. Баш на потезу сјевер-југ леже Зетска равница, Титоград и Алуминијски комбинат. Пунктови за узимање узорака гушће су постављени на овом потезу.

За утврђивање загађења биљака флуоридима тражило се да се установи које су биљке за то најприкладније у овом крају. Обично се користе четинари и једногодишње траве. Од четинара узимане су границице пошто заврше свој једногодишњи вегетацијски период. Од трава узимано је лишће без струкова и петелки.

Истраживања на животињама и људима обављана су преко 24-часовног урина. Из насеља у близини Комбината од појединих особа и сточних грла узиман је урин кроз 24 часа. Послије довођења на одређени ацидитет и конзервирања, издвајана је прописана количина урина (150 ccm), држана на хладном и транспортована у року од 48 часова највише до лабораторије Института за медицину рада и медицинска истраживања у Загребу, гдје су узорци одмах узимани у рад. Флуориди у узорцима одређивани су помоћу селективне флуор-електроде, како је уобичајено данас у свијету.

РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА И ЊИХОВО РАЗМАТРАЊЕ

Узорци биљака узимани су од чемпреса (*Cupressus sempervirens*) и бора (*Pinus halepensis*), а од трава троскот (*Cynodon dactylon*). У септембру 1976. године прикупљено је по 7 узорака чемпреса, бора и троскота а у новембру по 11 узорака само чемпреса и бора (таб. 1) да би смо још једном провјерили за који четинар да се определијемо у нашем даљем раду.

Таб. 1. Концентрација флуорида у узорцима биљака
 Таб. 1. Концентрација фторида в образцах растений

		<i>Cupressus sempervirens</i>		<i>Pinus halepensis</i>		<i>Cynodon dactylon</i>		
Датум узимања узорка	Број узорка		Број узорка		Број узорка			
Дата взятия образца	Номер образца	ppmF ⁻	Номер образца	ppmF ⁻	Номер образца	ppmF ⁻		
19. и 20. IX 1976.	1	250,22	1	95,70	1	33,79		
	3	54,73	3	11,77	3	5,70		
	4	26,18	4	5,44	4	4,68		
	5	236,00	5	51,69	5	80,16		
	6	104,00	6	66,29	6	73,39		
	7	131,47	7	10,13	7	18,23		
	8	24,85	8	9,15	8	6,67		
		Просјек: В среднем:	118,21	Просјек: В среднем:	35,74	Просјек: В среднем:	31,80	
22. и 23. XI 1976.	1	190,48	1	50,03				
	2	432,50	2	197,68				
	3	48,55	3	27,27				
	4	49,71						
	9	44,95	9	13,22				
	10	26,68	10	6,65				
	11	77,33	11	14,27				
	12	49,41	12	21,26				
	13	24,67	13	5,72				
	14	39,14	14	8,86				
	15	18,30	15	6,32				
		Просјек: В среднем:	91,07	Просјек: В среднем:	33,10			

Резултати анализа узорака биљака указују да се чемпрес веома погодно понаша према флуоридима, јер их знатно боље акумулира него бор. Ако се посматра просјек свих анализа узорака у једној групи, онда се за чемпрес из септембра добија 118,21 а за бор 35,74 ppmF⁻, док су за групу анализа из новембра добивени просјеци 91,07 и 33,10 ppmF⁻, рачунато на суву материју. Овакво понашање чемпреса може се тумачити његовом природом и већом експонираном површином у истој маси узорака.

Ове анализе даље указују на врло високе вриједности флуорида у истраживаним биљкама, што је знатно изнад нормалног садржаја флуорида у лишћу биљака (2—20 ppmF⁻), зависно од њихове врсте (Committe . . . 1971).

У трскоту је садржај флуорида такође повећан у односу на нормалне вриједности.

Може се сматрати да ови резултати још не пружају праву слику о степену загађења биљака флуоридима у овом подручју, јер је прошла година (1976) била изузетно кишна, па аерозагађења од Алуминијског комбината нијесу у пуној мјери дошла до изражаја. Очекује се да ће ове године бити нормални климатски услови, што ће омогућити да се добије права слика загађивања флуоридима.

Имајући у виду ненормалне атмосферске прилике у прошлој години, узорци биљака прије анализа нијесу прани. Стога резултати њихових анализа приказују количине флуорида акумулираних у ткиву листова и оних који се налазе на површини листа у виду прашине. С обзиром на обилне кише у прошлој години, могло се очекивати да је прашина са површине листова опрана, па да се неће појавити неке веће разлике у резултатима анализа као кад би се узорци претходно прали. Иначе у овој првој фази рад је био више усмјерен на тражење погодних биљака за наша истраживања него на добијање коначних резултата. Рад је био више оријентационе природе, да би се при сљедећим анализама увијек један дио узорака претходно прао и добијали подаци о акумулираним флуоридима у биљци и другима што се налазе на површини лишћа у виду прашине.

Резултати анализа урина од крава из села Ботуна, Дајбаба и Зеленике (таб. 2), у близини Алуминијског комбината, указују на појачан садржај флуорида у урину, што се јасно види из поређења резултата анализа контролне групе крава из Рваша, око 12 km западно од Комбината. Садржај флуорида у урину крава из Ботуна, Дајбаба и Зеленике креће се и преко 10 mgF⁻ по литру, а у селу Рвашима просјечно је испод 0,5 mgF⁻.

И у овом случају може се очекивати погоршано стање у нормалним климатским приликама, пошто су траве којима су храњене краве у току 1976. године биле испране обилним кишама, па није дошла до пуног изражаја флуоридна прашина таложена на површини листа.

Резултати анализа урина људи из Ботуна и Дајбаба (таб. 3) такође указују на повишен садржај флуорида у урину, нарочито узорака бр. 15 и 20 у групи из јуна и узорака 2, 14 и 17 у групи из септембра, у односу на нормалан садржај флуорида у урину људи, који је испод 0,5 mgF⁻ по литру.

Ради цјеловитије слике о загађивању околине Алуминијског комбината флуоридима планирају се у току 1977. године слична проучавања ваздуха.

Таб. 2. Концентрација флуорида у урину крава
 Таб. 2. Концентрација флуорида у урине коров

Датум узимања узорка Дата взятия образца	Број узорка Номер образца	mgF ⁻ /l	Локација Место
20. и 21 IX 1976.	1	1,58	Ботун
	2	2,22	„
	3	2,29	„
	4	3,85	„
	5	4,41	„
	6	3,60	„
	7	3,19	„
	8	1,73	„
	9	10,08	Дајбабе
22. и 23. XI 1976.	1	6,96	Дајбабе
	2	7,01	„
	3	3,95	Зеленика
	4	8,18	„
	5	4,39	„
	6	0,56	Рваши
	7	0,56	„
	8	0,25	„
	9	0,34	„
	10	0,84	„
	11	0,52	„
	12	0,49	„

ЗАКЉУЧАК

Из свега наведеног може се закључити да је околина Алуминијског комбината у Титограду изложена отровном дјеловању флуорових једињења која се слободно издвајају из електролитских постројења и одлазе у атмосферу. У овом подручју претежно дувају сјеверни и јужни вјетрови, а управо на правцу сјевер-југ леже Зетска равница, Титоград и Алуминијски комбинат. Истраживања, већ у својој првој фази, јасно указују да су биљке, животиње и људи у близини Комбината контаминирани значајним концентрацијама флуорида, што се види из приложених табела, па је предузимање одговарајућих заштитних мјера неопходно.

Таб. 3. Концентрација флуорида у урину људи
Таб. 3. Концентрација фторида в урине человека

Датум узимања узорка Дата взятия образца	Број узорка Номер образца	mgF-/l	Старост особе Возраст	Локација Место
14. VI 1976.	1	0,18	51	Ботун
	2	0,20	21	„
	3	0,18	17	„
	4	0,19	23	„
	5	0,23	12	„
	6	0,22	62	„
	7	0,32	48	„
	8	0,31	66	„
	9	0,24	23	„
	10	0,24	13	„
	11	0,18	52	„
	12	0,23	58	„
	13	0,32	68	Змијане
	14	0,26	42	„
	15	0,46	64	„
	16	1,18	40	„
	17	0,36	14	„
	18	0,34	12	„
	19	0,78	9	„
	20	1,22	6	„
20. и 21. IX 1976.	1	0,41	72	Ботун
	2	2,00	25	„
	3	0,32	22	„
	4	0,22	53	„
	5	0,17	16	„
	6	0,22	3	„
	7	0,20	35	„
	8	0,17	8	„
	9	0,24	54	„
	10	0,19	30	„
	11	0,31	48	Дајбабе
	12	0,24	18	„
	13	0,31	30	„
	14	0,81	53	„
	15	0,41	43	„
	16	0,46	13	„
	17	0,66	40	„

ЛИТЕРАТУРА

- Альтенпол, Д., Франкенфельд, Р. Е. (1973): Загрязнение атмосферы алюминиевыми заводами в развивающихся странах. Семинар по контролю за выбросом вредных веществ в атмосферу предприятиями цветной металлургии, Дубровник, с. 8.
- Башмурин, А. (1968): Руководство по токсикологическому в ветеринарии. Издательство „Колос“, Ленинград, с. 208.
- * * * Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants (1971): Fluorides. National academy of sciences, Washington, p. 95.
- Eagers, R. Y. (1969): Toxic properties of inorganic fluorine compounds. Elsevier publishing company LTD, Amsterdam—London—N. York. pp 43—54.
- Gjorthheim, K., Kvande, H., Motzfeldt (1972): The formation and composition of cell. Symposium on the fluoride problem in the primary aluminium smelting industry, Trondheim, pp 1—41.
- Метелев, Б., Канаев, А., Дзасохова, Х. (1971): Водная токсикология. Изд. „Колос“, Москва, с. 120—123.
- * * * VDI-Berichte (1971): Fluorhaltige Luft-verunreinigungen. Verein Deutscher Ingenieure, 164, S. 71.

Никола ПЕРОВИЋ

ОПАСНОСТЬ ОТ ФТОРИДОВ ИЗ ЦЕХОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА И РЕЗУЛЬТАТЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ КОМБИНАТА АЛЮМИНИЯ
В Г. ТИТОГРАДЕ

Резюме

Цель этой работы была подчеркнуть опасность от фторидов, возникающих в цехах электролиза в комбинатах алюминия, особенно в тех случаях, когда не имеются приборы для улавливания и фильтрования стораемых газов, как, например, в Комбинате алюминия в г. Титограде. Эта проблема становится теперь еще более сложной, так как быстрое развитие алюминиевой промышленности требует строительства крупных цехов электролиза, что в свою очередь усиливает опасность от фторидов и в то же время требует защиты окружающей среды от ядовитых элементов.

В целях уточнения сведений о степени и динамике загрязнения окрестности г. Титограда фторидами были предприняты научные исследования, которые были направлены на установление концентрации фторида в моче человека и животных, а также и в некоторых растениях в данной местности.

Результаты этих первых исследований указывают на довольно высокую концентрацию фторида в растениях, а также и в моче человека и животных в окрестности Комбината алюминия в г. Титограде.