

(NE)TVORBA BROMIČNANŮ PŘI OZONIZACI PITNÉ VODY – PŘÍKLADY Z PRAXE

Ing. Mgr. Jiří Beneš

DISA s.r.o., Barvy 784/1, Brno, 638 00

Úvod

Tvorbě bromičnanů během ozonizace vody obsahující zvýšené koncentrace bromidů je věnována dlouhodobě velká pozornost. Ukazuje se, že přítomnost bromidů je podmínkou nutnou, nikoliv však dostatečnou. Existuje řada dalších faktorů uvedených níže, které ovlivňují tvorbu bromičnanů a kterých lze případně využít k její minimalizaci. Průzkum provedený na úpravárnách pitné vody v České republice ukazuje, že bromičnany nepředstavují závažný problém, jelikož všechny monitorované úpravny splňují limit daný legislativou a ve většině případů jsou pod mezí detekce analytických metod.

Ozonizace pitné vody

Ozon je silné oxidační činidlo, jehož vlastností lze využít jak k dezinfekci vody, tak stále častěji k oxidaci organického či anorganického znečištění. Dezinfekci ozonem je třeba vnímat jako primární dezinfekci bez dlouhodobého reziduálního účinku (max. zbytková konc. O₃: 0,05 mg/l), která bude následována v případě potřeby sekundární chemickou dezinfekcí pro zajištění distribuční sítě prostřednictvím zbytkové koncentrace dezinfekčního činidla na bázi chloru. V současnosti lze za zajímavou alternativu primární dezinfekce považovat UV záření, které může nabídnout v některých případech vhodnější řešení jak z pohledu technicko-provozního, účinnostního (*Cryptosporidium parvum*), tak ekonomického. Výhodnost ozonu lze spatřovat v situacích, kdy nemáme jiné alternativy, nebo kdy představují existující alternativy kvalitativně či ekonomicky méně vhodné řešení. Někdo může považovat za správnější využít jedinečných vlastností ozonu v celé jeho šíři a neomezovat je pouze k primární dezinfekci vody. Nehledě na výše uvedené lze konstatovat, že ozon je vysoce účinný pro eliminaci bakterií, virů i patogenních prvků, které jsou velmi rezistentní vůči konvenčním dezinfekčním způsobům na bázi chloru. Na druhou stranu jeho aplikace coby oxidačního činidla bude vždy přinášet i výhodu jisté míry dezinfekce.

Mezi hlavní důvody aplikace ozonu coby oxidačního činidla patří:

- *likvidace mikroznečištění* (pesticidy, zbytky léčiv vč. hormonů)
- *zlepšení sensorických vlastností* (chuť, pach: 2-MIB (Methylisoborneol), Geosmin)
- *oxidace Fe, Mn* – alternativa k aeraci s alkalizací vápnem, příp. dávkováním KMnO₄
- *likvidace toxinů sinic* (např. *Microcystiny*)
- *redukce prekurzorů THM (THMFP)*

Díky vysoké oxidační schopnosti, dostupnosti moderních kyslíkových generátorů v kombinaci se zařízením pro maximální využití ozonu ve vodě se stává ozonizace vítaným a provozně akceptovaným pomocníkem při úpravě vody.

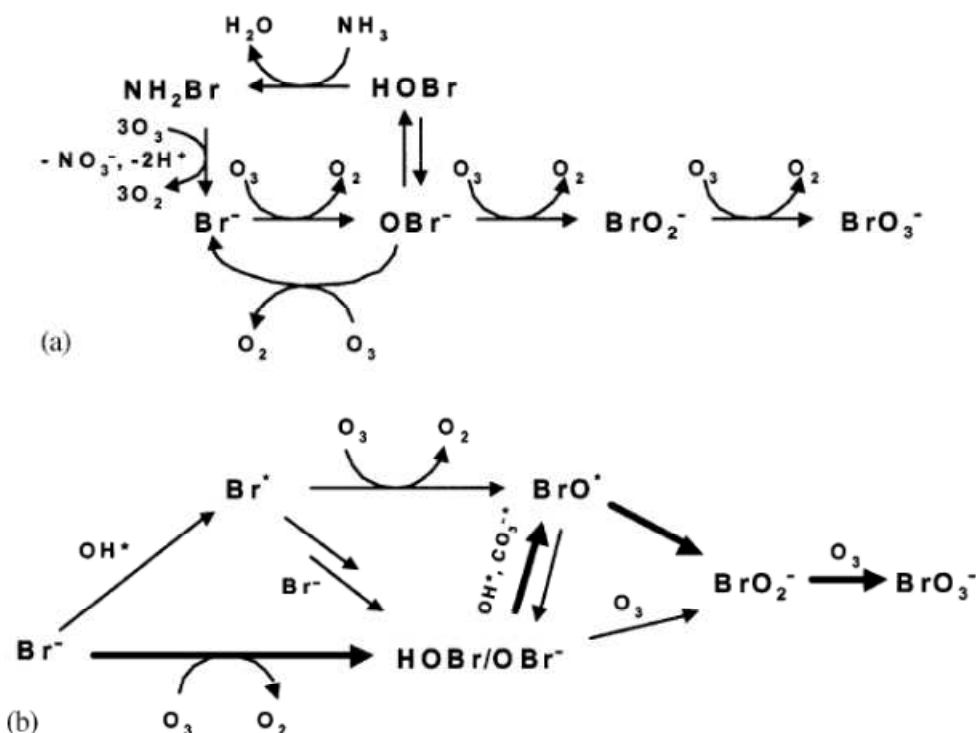
Bromičnany – výskyt, legislativa a toxicita

Bromičnany v pitné vodě mohou mít dva zdroje: Bromičnany představující nečistoty v roztoku chlornanu sodného, pokud je vyráběn elektrolýzou soli (NaCl) obsahující bromidy [1]. Druhý možný zdroj představují bromičnany vzniklé oxidací bromidů během ozonizace vody za splnění podmínek diskutovaných dále v textu.

Bromičnany jsou jedním z kvalitativních parametrů pitné vody, který je součástí úplného rozboru pitné vody. Do 24. 12. 2008 platný limit (NMH) 25 µg/l byl upraven na dnešních 10 µg/l, který je v souladu se současným pohledem EU, WHO i USEPA. Podle IARC patří bromičnany do skupiny 2B, tj. mezi možné lidské karcinogeny s účinkem na ledviny. Nedávné publikace [2,3,4,5] pokračují v detailním studiu toxicity a farmakokinetiky bromičnanů a dokonce navrhuje přehodnotit dosavadní stanovení toxicity. Studie prokázaly rychlou redukci bromičnanů v žaludku (nízké pH), játrech a krvi (reakcí s H₂S a thioley), čímž se k cílovému orgánu (ledvinám) dostane velmi malá část (pokud vůbec) z původního množství bromičnanů. Navíc existují názory, že si lidské tělo samo tvoří nízké koncentrace bromičnanů [3]. V současnosti provádí EPA aktualizaci směrnice týkající se vedlejších produktů dezinfekce, kam spadají i bromičnany. Do 4 let uvidíme, zda EPA limit pro bromičnany změní a případně jakým směrem. Obecně však platí, že limity se velmi lehce zpřísní, ale velmi komplikovaně zvyšují.

Chemismus tvorby bromičnanů

Bromičnany jsou finálním produktem složitého komplexu reakcí, který je schematicky znázorněn na obr. 1 [6].



Obr. 1. Reakční schéma tvorby bromičnanů během ozonizace vody obsahující bromidy

a) reakce molekulárního ozonu Haag a Hoigé [7]., **b)** schéma zahrnující jak reakce ozonu, tak OH radikálů; zvýrazněná čára vyznačuje dominantní reakční cestu

Jedná se o kombinaci reakcí molekulárního ozonu a OH radikálů zahrnující 6 různých oxidačních stavů bromu. U reakcí molekulárního ozonu je rychlost tvorby bromičnanů limitována nejpomalejší reakcí, kterou je oxidace bromnanového aniontu BrO^- ($k=0,25 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) [6]. Navíc při $\text{pH}=7$ je v rovnovážném systému HBrO/BrO^- pouze 1 % ve formě aniontu. Na rozdíl od molekulárního ozonu, který umí oxidovat pouze BrO^- , OH radikály oxidují jak HBrO , tak BrO^- za vzniku radikálů $\text{BrO}\bullet$. Prakticky tak jsou pro tvorbu bromičnanů nutné jak reakce molekulárního ozonu, tak OH radikálů. Jinými slovy je nutná přítomnost rozpuštěného ozonu a OH radikálů. Poměr $\text{O}_3/\text{OH}\bullet$ ve vodě je ovlivněn mnoha faktory (DOC (CHSK), pH, teplota, alkalita (KNK4,5)).

Faktory ovlivňující tvorbu bromičnanů

1) Amonné ionty

Amonné ionty narušují tvorbu bromičnanů tím, že rychle reagují s HBrO za vzniku monobromaminů, které jsou oxidovány ozonem zpět na bromidy a dusičnany [8]. Přirozeně se vyskytující amonné ionty nebo jejich případné dávkování lze využít k minimalizaci tvorby bromičnanů (viz dále).

2) Organické látky (OL)

Organické látky mohou reagovat zejména s HBrO/BrO^- za vzniku bromderivátů OL nebo za vzniku bromidů a oxidované formy OL.

3) Hodnoty zbytkové koncentrace ozonu ve vodě, resp. CT hodnota

Provozním nastavením ozonizace prostřednictvím požadované zbytkové koncentrace ozonu, resp. hodnoty CT, lze rovněž ovlivňovat tvorbu bromičnanů. K tvorbě bromičnanů totiž dochází až během tzv. sekundární fáze ozonizace, která je charakterizována zbytkovou hodnotou ozonu ve vodě a jeho rozpad se řídí reakcí prvního řádu.

4) pH vody

Nižší hodnota pH během ozonizace bude minimalizovat tvorbu bromičnanů ze dvou důvodů. Nižší pH posunuje rovnovážnou koncentraci HBrO/BrO^- ve prospěch nedisociované kyseliny, kterou ozon neoxiduje. Navíc hydroxidové anionty (vyšší pH) podporují rozpad ozonu na OH radikály, které tak při nižším pH budou chybět pro oxidaci HBrO .

5) Teplota vody

Při vyšší teplotě vody se obecně zvyšují reakční rychlosti a současně je nižší disociační konstanta HBrO , čímž se posunuje rovnováha ve prospěch bromnanového aniontu a tím se urychluje tvorba bromičnanů [9]. Na druhou stranu při ozonizaci provozované na konstantní dávku ozonu bude díky nižší rozpustnosti ozonu ve vodě nižší účinnost vnosu, a tak menší množství ozonu pro oxidaci bromidů.

6) Alkalita vody (KNK)

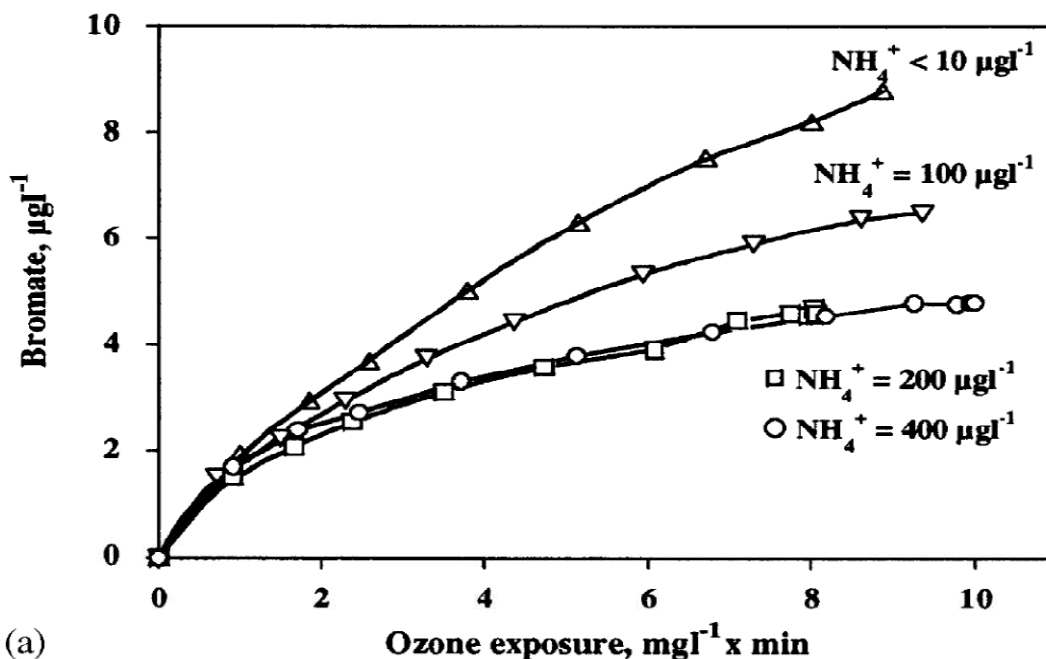
Vyšší alkalita znamená nižší tvorbu bromičnanů v důsledku reakcí OH radikálů s uhličitany a hydrogenuhličitany (scavengers).

Možnosti minimalizace tvorby bromičnanů

Jednou vzniklé bromičnany je velmi obtížné z vody odstranit, a proto je nejlepší vytvořit takové provozní podmínky, které zabrání jejich tvorbě nebo ji minimalizují. V případě, že dochází ke zvýšené produkci bromičnanů, lze využít pro minimalizaci jejich tvorby některé z faktorů, které byly uvedeny dříve.

1) Dávkování amonných iontů

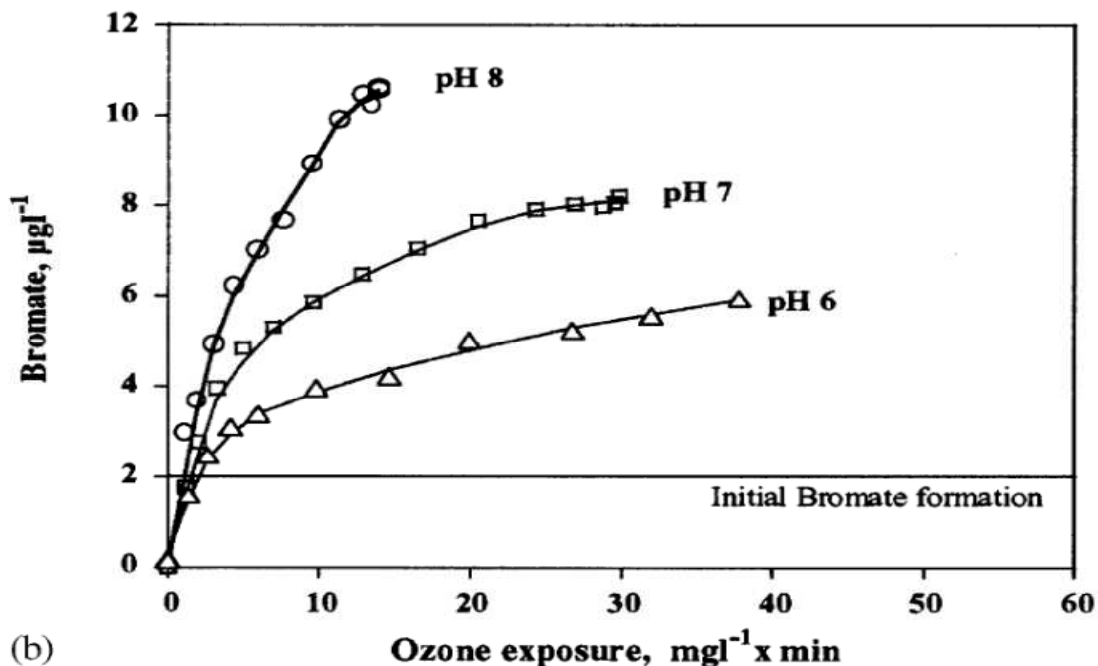
Přídavek amonných iontů neovlivňuje stabilitu ozonu, a tudíž ani příslušný dezinfekční či oxidační proces. Z obr. č. 2 je patrné, že pro danou úpravnu nemá smysl dávkovat vyšší množství amonných iontů než 0,2 mg/l.



Obr. 2. Minimalizace tvorby bromičnanů během ozonizace dávkováním amonných iontů

Lake Zürich, Kvalita vody a experimentální podmínky: DOC=1,4mg/l, alkalita 2,5mM, pH=8, T=20°C, $[O_3]_0=1,5\text{mg/l}$, $[Br^-]_0=50\ \mu\text{g/l}$ [10]

2) Redukce pH



Obr. 3. Minimalizace tvorby bromičnanů během ozonizace změnou pH

Kvalita vody a experimentální podmínky: řeka Seina, DOC=2,4mg/l, alkalita 3,8mM, T=10°C, $[O_3]_0=2\text{mg/l}$, $[Br^-]_0=50\ \mu\text{g/l}$, $[NH_4^+]_0=126\ \mu\text{g/l}$ [10]

Redukce pH je dalším účinným nástrojem vedoucím ke snížení tvorby bromičnanů. Nižší pH posunuje rovnováhu ve prospěch HBrO a současně snižuje rozklad ozonu na OH radikály, které jsou dominantní pro oxidaci HBrO/BrO⁻ na bromitany (BrO₂⁻). U vod s vyšší alkalitou se může stát tento způsob ekonomicky nevýhodný z důvodu vysokých provozních nákladů. Příklad vlivu změny pH na tvorbu bromičnanů ilustruje obr. č. 3. Za komentář stojí netypicky – minimálně pro Českou republiku – vysoká hodnota CT. Jedná se pravděpodobně o laboratorní experiment, který na reálné úpravně vody není prakticky realizovatelný. Obvyklé provozní podmínky ozonizací v ČR nepřevyšují CT hodnoty < 5 mg.l⁻¹.min⁻¹. Lze konstatovat, že rozumným snížením pH nebo přidávkem amonných iontů lze dosáhnout snížení tvorby bromičnanů o cca 50 %. Tyto způsoby se ukazují jako prakticky využitelné v případě zvýšené tvorby bromičnanů pro vody s koncentrací bromidů 50-150 µg/l [6].

Příklady z praxe

Obecně řečeno se mohou bromidy ve vodách pohybovat od jednotek µg/l až po tisíce µg/l. Ve většině případů – Českou republiku nevyjímaje – jsou koncentrace bromidů velmi nízké (pod 20 µg/l), které jsou považovány z pohledu tvorby bromičnanů za bezproblémové. Pro vody s koncentrací bromidů 50 – 100 µg/l je třeba případně tvorbě bromičnanů věnovat pozornost, nicméně optimalizací ozonizačního procesu a jeho vhodnou regulací lze tvorbu bromičnanů minimalizovat. Podle účelu ozonizace může tvorba bromičnanů představovat vážný problém u vod s koncentracemi bromidů nad 100 µg/l [6]. V mnoha evropských státech i USA proběhl monitoring výskytu bromičnanů v pitné vodě. Vycházelo se z dat pořízených za standardních (aktuálních) provozních podmínek na jednotlivých úpravárnách (tzv. grab samples). Provedení, účel a samotný provoz jednotlivých ozonizačních systémů byly navzájem velmi odlišné, nicméně většina sloužila k dezinfekci vody. Bylo shledáno, že na jednotlivých úpravárnách jsou koncentrace bromičnanů pod 10 µg/l. Pouze u 6 % z celkového počtu víc než 150ti úpraven byla zjištěna koncentrace bromičnanů vyšší než 10 µg/l. U některých z nich optimalizace provozu ozonizace vedla k podstatnému snížení tvorby bromičnanů. Podobný průzkum jsme provedli u deseti vodáren v České republice, které kontinuálně provozují ozonizační stupeň. Jedná se o navzájem technologicky odlišné úpravní vod různých kapacit (o průtocích řádově od l/s do m³/s), různých zdrojů pitné vody (povrchové, podzemní, směsné), různého umístění ozonizace v úpravárenské lince (pre/postozonizace) používající ozon k odlišným účelům. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 1 a lze konstatovat, že všechna předložená data ze všech úpraven splňují limit pro pitnou vodu <10 µg/l.

Tabulka 1. Výskyt bromičnanů na úpravárnách vod s ozonizací v ČR

PRE-ozonizace surové vody, POST-ozonizace filtrátu, CT-c (O₃)*čas, D-dávka O₃, OLV-organoleptické vlastnosti

Označení úpravny	Zdroj vody	Typ	Účel/oxidace	D resp. CT mg.l ⁻¹ .(min)	BrO ₃ [µg/l]	Počet analýz
A	Podzemní	PRE	Fe, Mn	D=1-2	<3	<10
B	Podzemní	POST	OLV	D=0,8-1	<5	<10
C	Povrchový	POST	OLV	D=1-5	<5	<10
D	Povrchový	POST	pesticidy	CT=3-5	<2	>50
E	Povrchový	PRE	dezinfekce	D=1-2	<2	<50
F	Povrchový	POST	dezinfekce	D=1-2	<3	<10
G	Povrchový	PRE	OLV	D=1,5-3	<6	<50
H	Povrchový	PRE	OLV	D=0,8-1,5	<6	<50
I	Směs P+P	PRE	Fe, Mn	D=2-3	<10	<50
J	Podzemní	PRE	Fe, Mn	D=2-3	<10	<50

Jednotlivé vodárenské společnosti se liší v četnosti provádění analýz a v mezích detekce. Až na největší vodárenské společnosti s kvalitním laboratorním vybavením se provádějí analýzy v akreditovaných laboratořích regionálních pracovišť Zdravotních ústavů. Mez detekce se pohybuje obvykle od 1 – 5 µg/l. Metodika stanovení bromičnanů je v souladu s metodikou EU a provádí se podle normy ČSN EN ISO 15061 metodou kapalinové chromatografie iontů.

Zajímavostí není, že vodárny splňují legislativní požadavky v ukazateli bromičnanů, ale skutečnost, že v drtivé většině výsledků jsou nalezené hodnoty pod mezí stanovitelnosti. Jestli je tomu z důvodu minimálních koncentrací bromidů nebo spíše díky jiným faktorům (nízké pH, rychlost reakcí (Fe, Mn) bez zbytkové koncentrace ozonu ve vodě v případě preozonizace, vyšší alkalita, přítomnost NH_4^+ iontů atp.), se snaží odpovědět druhá etapa měření. Výsledky zatím nejsou kompletně k dispozici a budou diskutovány v přednášce. Lze konstatovat, že technologové jednotlivých úpraven vod rozumí problematice tvorby bromičnanů, což potvrzují správně nastavené ozonizační systémy, které vodu ozonem zbytečně nepřesycují, nýbrž aplikují pouze technologicky potřebné dávky.

Závěr

Předložená data z deseti úpraven potvrzují skutečnost, že tvorba BrO_3^- není automatickým a nutným důsledkem ozonizace vody. Ke tvorbě bromičnanů vede složitý komplex reakcí, kdy cesta až k finálnímu produktu (bromičnanům) vede přes 6 oxidačních čísel a je ovlivněna mnoha faktory. Toxicita bromičnanů je nyní prověřována v rámci pravidelné aktualizace, navíc se nedávno objevily studie, které nepodporují způsob stanovení stávající toxicity. Určitě nelze problematiku bromičnanů zlehčovat, opomíjet a tvářit se, že neexistuje. Naopak, je třeba se jí věnovat a snažit se jí co nejvíce porozumět, a to jak z hlediska reakční kinetiky, tak z hlediska toxikologického. Současně lze konstatovat, že bromičnany nepředstavují hrozbu českému vodárenství jak z důvodu empiricky zjištěných koncentrací na jednotlivých úpravách, tak díky znalostem této problematiky a správným technologickým provozem ozonizačních systémů.

Literatura

- [1] Hušková R.: Bromičnany v pitné vodě, Konference VODA Zlín, 2008, 113-117
- [2] AWWARF, Project #4042: Bromate Disposition and Mechanisms of Toxicity at High and Low Doses
- [3] Kruithof J.C.: UV and UV/H₂O₂ Treatment: The Silver Bullet for By-product and Genotoxicity Formation in Water Production, *Ozone: Science & Engineering*, 34: 92-100
- [4] Cotruvo J: Research to reassess the low dose risks of bromate in drinking water, IOA IUVA World Congress, France, 2011
- [5] Cotruvo J: Low Dose Risks from Bromate: Chemistry and Models of Action of Low Dose Exposures in Rats and Humans, IOA World Congress, Las Vegas, USA, 2013
- [6] Urs von Gunten: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Research* 37 (2003): 1469-1487
- [7] Haag WR, Hoigé J: Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environ. Sci. Technol.* 1983;17: 261-7
- [8] Haag WR, Hoigé J, Bader H: Improved ammonia oxidation by ozone in presence of bromide ion during water treatment, *Water Res*, 1984; 18:1125-8
- [9] Welté B.:An Improved Control of the Microbiological Health Risk of Drinking Water Quality for Parisian Consumers: The New Implementation of UV disinfection of the Surface Water DWTP of Eau de Paris, IOA IUVA World Congress, France, 2011
- [10] Pinkernell U, von Gunten: Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations. *Environ. Sci. Technol.* 2001;35: 2525-31