

CHLOREČNAN JAKO JEDEN Z VEDLEJŠÍCH PRODUKTŮ DESINFEKCE VODY CHLORNANEM SODNÝM

**Ing. Šárka Drdová¹⁾, Dr. Ing. Helena Parschová²⁾,
RNDr. Martin Pivokonský, PhD.³⁾, prof. Ing. Václav Janda, CSc.^{1, 2)}**

- ¹⁾ Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6;
drdovas@vscht.cz, jandav@vscht.cz
- ²⁾ Ústav energetiky VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6; parschoh@vscht.cz
- ³⁾ Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i., Pod Patankou 30/5, 160 00 Praha 6;
pivo@ih.cas.cz

Hlavním cílem tohoto příspěvku je přiblížení problematiky chlorečnanů, které patří mezi vedlejší produkty desinfekce pitných vod při použití chlornanu sodného. Chlorečnany vznikají již během výroby roztoku chlornanu sodného. Vlivem rozkladu tohoto roztoku při nesprávném a dlouhodobém skladování dochází k nárůstu obsahu chlorečnanů a následně i chloristanů, rovnice (1), (2), (3) [1, 2]. Dalšími možnými vedlejšími produkty, které byly nalezeny v roztocích chlornanu sodného, jsou toxikologicky významné chloritany a bromičnany. Chloritany hrají roli jako meziproducty vzniku chlorečnanů při rozkladu chlornanového roztoku. Zdrojem bromičnanů může být materiál určený pro výrobu chlornanu sodného obsahující bromidy, které jsou poté oxidovány na bromičnany. Bromičnany mohou být také výsledkem rozkladu samotného chlornanového roztoku obsahujícího bromidy [2]. V důsledku používání chlornanového roztoku může tedy dojít ke kontaminaci upravené vody těmito látkami [2-4].

Vliv chloritanu a bromičnanů na lidské zdraví byl již dostatečně prokázán a jejich maximální hodnoty v pitné vodě jsou limitovány zákonem [5]. V České republice je chlorečnan limitován ve Sbírce zákonů ČR Vyhláškou 409/2005 Sb. [6], a to pouze z hlediska čistoty chlornanu sodného, který nesmí obsahovat více než 5,4 % chlorečnanu sodného z celkového obsahu aktivního chlóru. Maximální hodnoty chlorečnanových a chloristanových iontů v pitných vodách jsou zatím pouze doporučené [7, 8], protože jejich vliv na lidské zdraví není dosud dostatečně prozkoumán z hlediska minimální přípustné koncentrace [9, 10]. Očekává se ale, že se na seznamu legislativně limitovaných látek v budoucnu objeví. Chlorečnany mohou stejně jako chloritany způsobovat nesprávnou funkci štítné žlázy nebo methemoglobinemii. Díky tomu, že se chlorečnan používal jako totální herbicid, byla stanovena i letální dávka ($230 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). V tomto případě byla methemoglobinémie hlavním důsledkem akutní intoxikace [9].

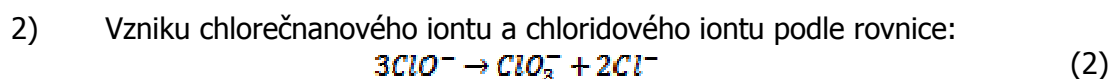
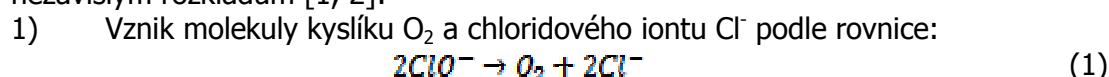
V souvislosti s celosvětově rozšířenou metodou desinfekce pomocí čididel na bázi chloru jsou chlorečnany sledovány Agenturou pro ochranu životního prostředí USA (United States Environmental Protection Agency) a nyní se řeší stanovení jejich maximální hladiny kontaminace (MCL). V letech 2013 až 2015 bylo organizací USEPA monitorováno 30 potenciálních kontaminantů (The Unregulated Contaminant Monitoring Regulation – UCMR 3), mezi které byl zařazen mimo jiné i chlorečnan. Tato data mají posloužit jako základ pro potenciální regulaci těchto kontaminantů v pitných vodách, konečné výsledky budou známy na konci tohoto roku. Světová zdravotnická organizace WHO (World Health Organization) již dříve vydala doporučenou maximální hodnotu $700 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [7] a v literatuře se ještě objevují koncentrace $210 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $840 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [9, 11]. Tyto hodnoty vycházejí z referenční dávky 0,03

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ [7]. Doporučená hodnota WHO je pouze provizorní a je vyšší než $210 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ z obavy, že by konečný obsah chlorečnanů při používání chlornanu sodného, resp. vápenatého pro desinfekci vody nemusel této hodnotě vyhovovat [9, 12]. V České republice se problematikou výskytu chlorečnanů v pitných vodách zabývá i Státní zdravotní ústav. V publikaci [13] vidí její autor chlorečnany jako přehlížené riziko desinfekce pitných vod. Chlorečnany mají podle něj stejný hygienický význam jako chloritany, a proto by měly být limitovány stejnou hodnotou ($200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), což koreluje i s hodnotou $210 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, zmiňovanou výše. Jelikož se v České republice pro desinfekci využívá často roztok chlornanu sodného, je problematika výskytu chlorečnanů v pitných vodách aktuální i u nás. Toto potvrzují i výsledky sledování výskytu chlorečnanů v rámci jednoho kraje (700 vzorků), kde byla koncentrace chlorečnanů v polovině vzorků pod mezí stanovitelnosti, ve 40 % vzorků do $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a 10 % mělo koncentraci vyšší než $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (z toho 15 vzorků s hodnotou nad $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Vytvoření aktivit ze strany hygieniků, by tedy mohlo být jedním z prozatímních řešení do doby, než bude tento kontaminant povinně sledován [13].

U chlornanového roztoku je velkou výhodou relativní bezpečnost a snadná manipulovatelnost, čehož využívají hlavně malé a střední úpravný. Spotřeba chlornanového roztoku v těchto menších zařízeních může být nízká, což vede k delší době skladování, při kterém může dojít ke konverzi aktivního chlóru na látky jako je chlorečnan, chloritan a chloristan, popřípadě bromičnan. Snižování obsahu aktivního chlóru zvyšuje nároky na konečnou dávku chlornanového roztoku, čímž dochází i k dávkování vyššího množství kontaminantů. Naopak na větších úpravárnách je desinfekce nejčastěji realizována pomocí plynného chlóru, kde nedochází ke vzniku chlorečnanového ani chloristanového iontu [3]. Největší nevýhodou desinfekčních činidel na bázi chlóru je tedy potenciální riziko vzniku vedlejších produktů při samotné desinfekci a/nebo jejich přímé dávkování spolu s desinfekčním činidlem. Obecně je nežádoucí přidávat do vody chemikálie, které se v ní přirozeně nevyskytují.

Rozkladné procesy chlornanového roztoku

Jak již bylo zmíněno, hlavním problémem používání roztoku chlornanu sodného jako desinfekčního činidla je jeho stárnutí. Chlornanový roztok je nestabilní a podléhá dvěma nezávislým rozkladům [1, 2]:



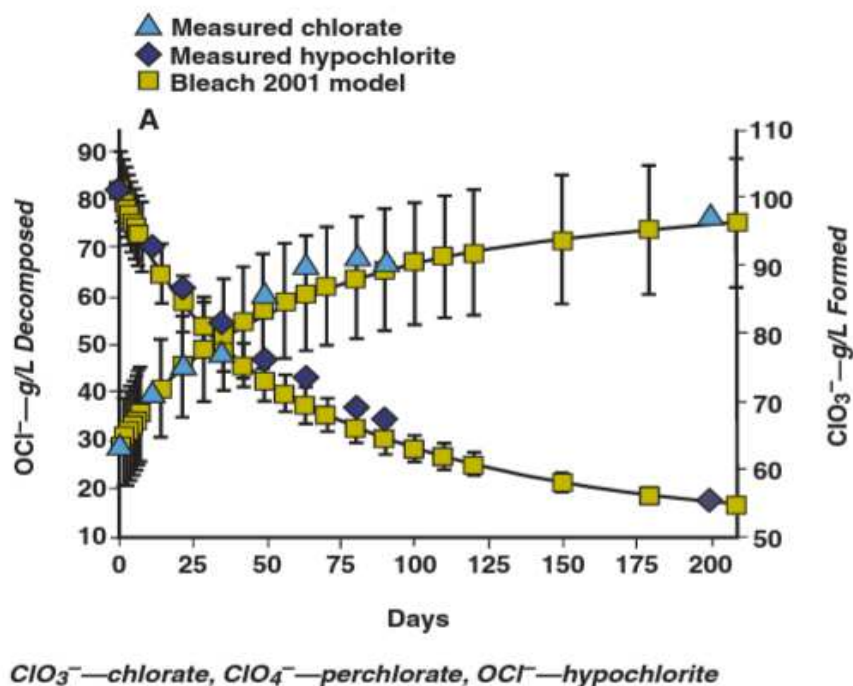
Chloritanový ion je tvořen pomalu jako meziprodukt pro tvorbu chlorečnanového iontu, viz rovnice (3) a (4) [2]. Chloristanové ionty pak vznikají při reakci chlornanového a chlorečnanového iontu podle reakce (5):



Ve studii Bolyard a kol. [2] byly nalezeny chloritany v roztocích chlornanu s koncentrací aktivního chlóru vyšší než $50 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Přítomnost chloritanů v těchto roztocích poukazuje na závislost jejich výskytu na koncentraci chlornanového roztoku [2].

Reakce rozkladu chlornanu na chlorečnan probíhá podle kinetické rovnice druhého řádu a tyto rozkladné procesy závisí na faktorech jako je hodnota pH, teplota, iontová síla roztoku a přítomnost přechodných kovů. Doporučené hodnoty pH roztoku jsou 12 – 13. V oblastech pH nad 13 má velký vliv iontová síla a naopak při hodnotách pH pod 10,5 dochází k rychlejšímu rozkladu chlornanového roztoku [1]. Při nižších hodnotách pH se v roztoku vyskytuje kyselina chlorná, která je oproti chlornanu méně stabilní. Roztok chlornanu sodného by se měl nejlépe skladovat zředěný (<10% roztok aktivního chlóru), s hodnotou pH 12 až 13, ve tmě a teplotě pod 20 °C [2, 3].

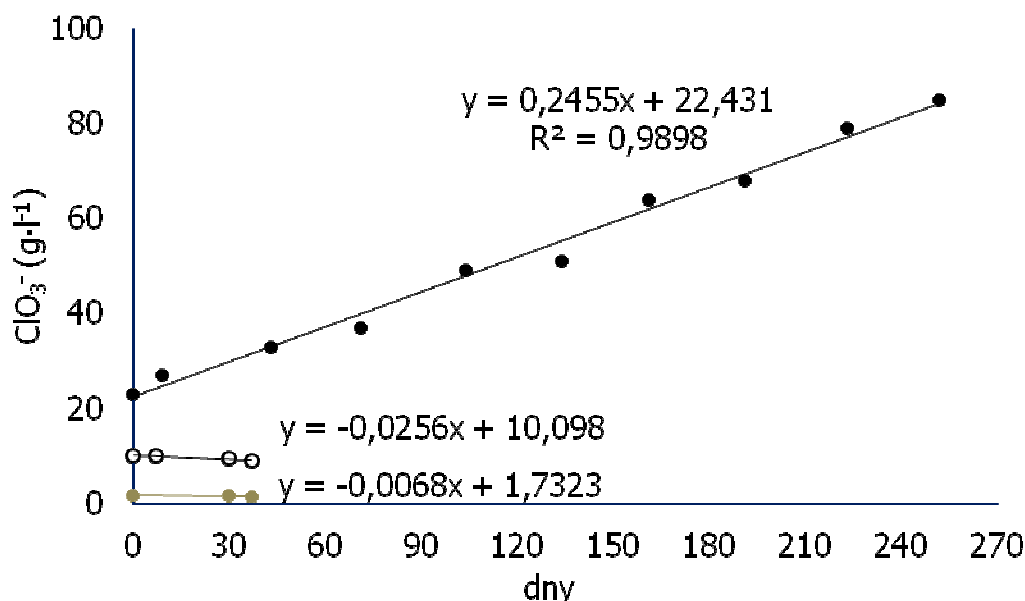
V závislosti na podmínkách skladování je možné pomocí počítačových programů vypočítat odhadované množství chlorečnanů v chlornanovém roztoku. Jako například program Bleach 2001, který byl vytvořen ve studii Stanford a kol. [1]. Obr. 1 ukazuje úbytek aktivního chlóru a přírůstek chlorečnanů v závislosti na době skladování. Do grafu jsou vyneseny hodnoty tímto programem vypočtené a experimentálně získané. Data se shodují s maximální odchylkou 10 % [1].



Obr. 1. Naměřené a vypočtené hodnoty koncentrace rozkládajícího se chlornanového iontu a vznikajícího chlorečnanového iontu a předpokládaná koncentrace chloristanového iontu vypočtená při 30°C [1]

Stárnutí 15% roztoku chlornanu sodného a roztoků značky Savo a faktory ovlivňující rozklad

Hlavním cílem námi provedených pokusů bylo sledování přírůstku chlorečnanových iontů během stárnutí 15% roztoku chlornanu sodného. Sledovali jsme také komerčně dostupný výrobek Savo (jeden stanovovaný před dobou expirace a druhý po době expirace). Tyto roztoky byly ponechány v laboratorním stole bez přístupu světla. Koncentrace chlorečnanů v roztocích byla sledována po dobu 252 dní (Obr. 2).

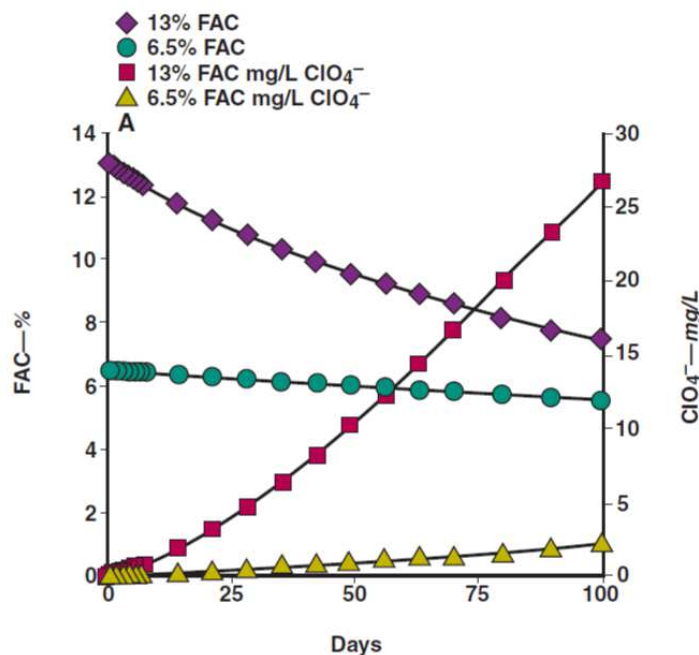


Obr. 2. Sledování koncentrace chlorečnanů v 15% roztoku chlornanu sodného (•), v Savu po uplynutí doby expirace (○) a v Savu před uplynutím doby expirace (●) při laboratorní teplotě

Koncentrace chlorečnanového iontu vrostla za 200 dní o $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve studii Stanforda a kol. [1], kde také sledovali koncentraci chlorečnanů (Obr. 1), vzrostlo množství chlorečnanového iontu za stejnou dobu přibližně o $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Významnými faktory ovlivňujícími rychlejší rozklad chlornanového roztoku jsou jeho koncentrace a iontová síla, kdy vyšší koncentrace znamená i rychlejší rozklad. Ve studii Stanford a kol. [1] zjistili, že při naředění 2 M roztoku chlornanu sodného ředícím faktorem 2, se rychlost rozkladu sníží 7krát. Při ředícím faktoru 4, klesne rychlost rozkladu až 36krát. Tento jev vidíme i při porovnání našeho 15% roztoku s 13% roztokem použitým ve studii Stanford a kol. [1], kdy se v našem 15% roztoku vytvořilo přibližně o $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ více chlorečnanových iontů než za stejnou dobu v 13% roztoku.

Obdobně tomu je i při porovnání směrnic na Obr. 2. Směrnice přímků jednotlivých lineárních regresí znázorňujících tvorbu chlorečnanu v 15% roztoku, ve starém a novém Savu ukazují, že k rozkladu 4% roztoku Sava v porovnání s 15% roztokem prakticky nedochází. Nicméně když srovnáme koncentraci chlorečnanů ve starém a novém Savu je vidět, že se jejich koncentrace po uplynutí expirační doby zvýšila.

Rovnice (5) ukazuje, že rozklad chlornanu nekončí vznikem chlorečnanů, ale že chlorečnany jsou prekurzorem pro vznik chloristanů. Na Obr. 3 je ukázán vliv koncentrace chlornanového roztoku na úbytek aktivního chlóru a přírůstek chloristanového iontu. Chloristany mají mnohem větší toxikologický význam, kvůli svému působení na funkci štítné žlázy a doporučené limity se pohybují řádově v jednotkách $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ s referenční dávkou $0,0007 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ [1, 8]. Obr. 3 ukazuje, že při dlouhodobém a nesprávném skladování chlornanového roztoku opravdu dochází k významné tvorbě chloristanů, které mohou ovlivnit lidské zdraví.



Obr. 3. Vliv koncentrace chlornanového roztoku na úbytek aktivního chlóru (FAC) a tvorbu chloristanového iontu při 25 °C [1]

Přechodné kovy katalyzující rozklad chlornanového roztoku mají také negativní vliv na skladování tohoto roztoku. Proto je nutné po výrobě chlornanového roztoku kontrolovat jejich odstranění a používat procesní vodu a sůl pro výrobu bez obsahu kovů [1]. V našem pokusu, jsme vliv přechodných kovů nesledovali.

Dalším významným faktorem ovlivňujícím tvorbu chlorečnanů a chloristanů je teplota. Každých 5 °C zvýší rychlost rozkladu přibližně 2krát [1]. Náš vzorek 15% roztoku byl skladován při laboratorní teplotě (okolo 25 °C) a 13% roztok ve studii [1], byl skladován při 30 °C. Přestože teplota skladování byla ve studii vyšší, rozklad našeho vzorku byl rychlejší. To může být i důsledkem již zmiňované koncentrace chlornanového roztoku a/nebo důsledkem neméně významného faktoru hodnoty pH.

Zatímco 13% roztok byl skladován při doporučené hodnotě pH 11 – 13, hodnota pH našeho roztoku byla pouze 9,7, což je typické pH pro výrobu chlornanového roztoku pomocí elektrolyzátoru (pH 9 – 10). V tomto případě, by bylo nutné tento roztok spotřebovat, co nejdříve po výrobě, a neskladovat ho déle než dva dny. Hodnota pH pod 11 totiž podporuje tvorbu chlorečnanového iontu vlivem přítomnosti rychleji se rozkládající kyseliny chlorné [1]. Hodnota pH Sava byla 12,5 (v rozmezí doporučené hodnoty).

Z výsledků a již publikovaných studií je zřejmá nevhodnost využívání dlouhodobě skladovaného chlornanu sodného při úpravě vody pro pitné účely z důvodu negativního vlivu na zdraví a také potenciálně nedostatečné účinnosti dezinfekce.

Závěr

Používání chlornanového roztoku při desinfekci vody může negativně ovlivnit výskyt chlorečnanů a chloristanů v pitné vodě. Tyto kontaminanty nejsou zatím legislativně upraveny, ale to se může v budoucnu změnit, protože Světová zdravotnická organizace se touto problematikou zabývá. Chlorečnany nejsou tak toxikologicky významné jako

chloristany, nicméně má cenu je sledovat, protože se můžou stát prekurzory pro tvorbu chloristanů při dlouhodobém a nesprávném skladování chlornanového roztoku. Chlorečnany jsou vedlejším produktem při výrobě chlornanu sodného a/nebo jsou důsledkem rozkladu chlornanového roztoku během skladování. Při dlouhodobém a nesprávném skladování také dochází k poklesu aktivního chlóru, tím pádem k vyšším nároků na dostatečnou dávku, a tedy i k vyššímu dávkovanému množství chlorečnanů, resp. chloristanů. Je důležité dodržovat zásady pro skladování chlornanového roztoku. Pokud je to možné, je nejlepší se dlouhodobému skladování vyhnout a vždy používat čerstvý roztok. Pokud to možné není, je při skladování nutné udržovat hodnotu pH roztoku 11 až 13. Dále se doporučuje skladovaný roztok naředit na koncentraci nižší než 10 % aktivního chlóru. Dalšími faktory podporujícími rozklad je vyšší teplota (nad 20 °C) a přítomnost přechodných kovů. Dodržováním zásad skladování a sledováním potenciálních kontaminantů lze eliminovat kontaminaci upravené vody. Jakmile se tyto kontaminanty do upravené vody dostanou, už neexistuje ekonomicky obhajitelná technologie, která by je odstranila.

Literatura

1. Stanford, B.D., et al., *Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities*. J. Am. Water Works Assoc., 2011. 103(6): p. 71-83.
2. Bolyard, M., P.S. Fair, and D.P. Hautman, *Occurrence Of Chlorate In Hypochlorite Solutions Used For Drinking-Water Disinfection*. Environ. Sci. Tech., 1992. 26(8): p. 1663-1665.
3. Garcia-Villanova, R.J., et al., *Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins*. Sci. Total Environ., 2010. 408(12): p. 2616-2620.
4. Righi, E., et al., *Trihalomethanes, chlorite, chlorate in drinking water and risk of congenital anomalies: A population-based case-control study in Northern Italy*. Environ. Res., 2012. 116: p. 66-73.
5. *Vyhláška č. 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody*. [cit. 16.3.2016]; Dostupné na: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>.
6. *Vyhláška č. 409/2005 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody*. [cit. 14. 3. 2016]; Dostupné na: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-409>.
7. WHO, *Guidelines for drinking-water quality*. 2011: World Health Organization.
8. USEPA. *Perchlorate*. 2016 [cit. 16.4.2016]; Dostupné na: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/perchlorate>.
9. Alfredo, K., et al., *Chlorate Challenges for Water Systems*. J. Am. Water Works Assoc., 2015. 107: p. 4.
10. Srinivasan, R. and G.A. Sorial, *Treatment of perchlorate in drinking water: A critical review*. Sep.Purif. Technol., 2009. 69(1): p. 7-21.
11. Cotruvo, J.A., *Health-Based Drinking Water Calculations Are Not Absolute. Letters to the Editor*. J. Am. Water Works Assoc., 2014.
12. Alfredo, K., et al., *The Potential Regulatory Implications of Chlorate*. 2014, Am. Water Works Assoc.
13. Kožíšek, F., *Chlorečnany v pitné vodě: přehlížené riziko*. Hygiena, 2015. 60(3): p. 122-123.