

OXYANIONTY HALOGENŮ V PITNÉ VODĚ

VÁCLAV JANDA^{a,b}, GEORGE KASTL^c,
MARTIN PIVOKONSKÝ^d a LUDEK JELÍNEK^b

^a Ústav technologie vody a prostředí, ^b Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^c School of Computing, Engineering and Mathematics, University of Western Sydney, ^d Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i., Pod Pařankou 5, 166 12 Praha 6
jandav@vscht.cz

Došlo 13.8.14, přijato 3.9.14.

Klíčová slova: pitná voda, bromičnany, chloritany, chlorečnany, chloristany, anorganické vedlejší produkty desinfekce

Obsah

1. Úvod
2. Chlornany a kyselina chlorná
3. Chloritany a oxid chloričitý
4. Chlorečnany
5. Chloristany
6. Bromičnany
7. Jodičnany
8. Závěr

1. Úvod

Oxyanionty halogenů se v přirozených sladkých vodách běžně nevyskytují. Do pitné vody se dostávají jako vedlejší a zpravidla nežádoucí produkty vznikající při úpravě vlastností vody. Vstup oxyaniontů halogenů je

obvykle spjat s posledním krokem úpravy vlastností vody – s desinfekcí, popř. tam, kde se využívá oxidačních vlastností sloučenin chloru. Významné oxyanionty halogenů z hlediska kvality pitné vody jsou uvedeny v tab. I.

2. Chlornany a kyselina chlorná

Chlornany, resp. kyselina chlorná, se běžně používají pro desinfekci vody. Ve vodných roztocích při hodnotách pH okolo 7 převažuje z různých forem chloru právě kyselina chlorná nebo chlornanový aniont¹. Volný chlor se naopak vyskytuje až v silně kyselé oblasti. Reakce (1) probíhá v neutrální oblasti pH téměř kvantitativně.



Obvykle se sice hovoří o „chloru v pitné vodě“, ale je třeba mít na paměti, že ten se zde za běžných okolností prakticky nevyskytuje. Z hydrochemického hlediska je lhostejné, budeme-li do vody dávkovat plynný chlor nebo roztok chlornanu. V praxi se používají oba postupy; na menších úpravárnách se obvykle provádí dávkování roztoku chlornanu sodného (snadná manipulace a dávkování), na větších se pak dávkuje plynný chlor (netransportuje se voda jako v případě 14–16% roztoku chlornanu).

Chlornan není považován za toxikologicky významný aniont. Jeho koncentrace v pitné vodě je limitována maximální hodnotou 0,3 mg l⁻¹, vyjádřeno jako aktivní chlor². Chlornany jsou však ve vodě nestálé. Podléhají řadě rozkladných a disproportionačních reakcí, při nichž vznikají i některé toxikologicky významné látky. Nejznámější je zřejmě přímý rozklad chlornanu za vzniku kyslíku (2).



Existují však i složitější cesty jeho transformace na oxyanionty s chlorem ve vyšším oxidačním stupni (viz dále). Reakce (2) je urychlována vyšší teplotou, katalyzátory – kovy a UV zářením. Během této reakce se sice sni-

Tabulka I
Oxyhalogenidy vyskytující se v pitné vodě

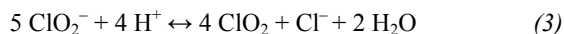
Valence halogenidu	Chlor	Brom	Jod
I	ClO ⁻	BrO ⁻	
III	ClO ₂ ^{-a}	BrO ₂ ⁻	
IV	ClO ₂	–	–
V	ClO ₃ ^{-a}	BrO ₃ ^{-a}	IO ₃ ⁻
VII	ClO ₄ ^{-a}		

^a Limit je z hlediska kvality pitné vody regulován

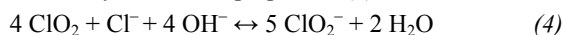
žuje koncentrace aktivního chloru, ale netvoří se významné vedlejší produkty.

3. Chloritany a oxid chloričitý

Oxid chloričitý je explozivní plyn a není jej možno skladovat v čistém stavu. Proto se připravuje přímo na úpravných vody reakcí chloritanu sodného s chlorem nebo kyselinou chlorovodíkovou a nověji i elektrolýzou chloritanu³. Vzniklý koncentrovaný roztok oxidu chloričitého je pak dávkován do pitné vody. Při použití oxidu chloričitého není podle současných (a zatím velmi kusých toxikologických údajů) ani tak problém se samotným ClO_2 jako spíš s chloritanem, který může vznikat zpětnou reakcí oxidu chloričitého s vodou a sloučeninami chloru ve vyšších oxidačních stupních. Je nutné si uvědomit, že reakce oxidu chloričitého s vodou za vzniku chloritanu nebo chlorečnanu může být principiálním problémem použití ClO_2 při úpravě pitné vody. Jak již bylo řečeno, ClO_2 se může vyrábět z chloritanu v kyselém prostředí (3).



Z výše uvedené rovnice je však zřejmé, že reakce může při vyšších hodnotách pH probíhat opačným směrem, což je i případ dávkování ClO_2 do pitné vody. Rovnici uvedenou výše můžeme přepsat na (4).



Je zřejmé, že čím vyšší bude pH vody, tím vyšší bude poměr koncentrací $\text{ClO}_2^- / \text{ClO}_2$. Další reakcí, ke které může docházet, je disproportionační rozklad ClO_2 za vzniku chloritanů a chlorečnanů (5).



Vyšší koncentrace produktů na pravé straně rovnice je opět podporována vyšší hodnotou pH. V případě vyšších hodnot pH pitné vody se tedy oxid chloričitý může přeměnit na chloritan, jehož koncentrace je v pitné vodě limitována. Provozovatelé rozvodů pitné vody zpravidla preferují vyšší hodnotu jejího pH kvůli korozi vodovodních řadů, čímž se problém umocňuje. Chloritany také vznikají redukcí oxidu chloričitého zbytkovými přirozenými organickými látkami ve vodě nebo dvojmocným železem či manganem. Dávka oxidu chloričitého použitá pro desinfekci může být omezena právě z tohoto důvodu. Vyhláška MZ ČR (cit.²) uvádí mezní hodnotu pro koncentraci chloritanů v pitné vodě $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ (podle WHO $0,7 \text{ mg l}^{-1}$, cit.⁴). Důvodem omezení koncentrace chloritanů je to, že způsobují methemoglobinemii.

4. Chlorečnany

Chlorečnany vznikají jako vedlejší produkty při výrobě chlornanu. Podle vyhlášky 409/2005 Sb. (cit.⁵) nesmí vyrobený chlornan sodný obsahovat více než 5,4 % NaClO_3 z celkového obsahu aktivního chloru. Pro omezení produkce chlorečnanů v roztoku chlornanu se při výrobě

elektrolyzátor chladí. Dalším zdrojem chlorečnanů je povolená konverze chlornanu na chlorečnany v zásobním koncentrovaném roztoku chlornanu sodného podle rovnice (6).



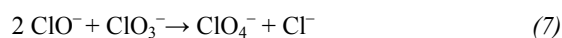
Reakce je sice relativně pomalá, avšak během dvou set dní je konverze chlornanu na chlorečnan při teplotě 30°C prakticky kompletní. Rychlost reakce závisí samozřejmě na teplotě a probíhá podle kinetické rovnice druhého řádu⁶.

Další zdroj pro tvorbu chlorečnanů jsou reakce, které probíhají v samotné pitné vodě, například reakce (5). Chlorečnany nejsou považovány za příliš toxikologicky významné a jejich koncentrace v pitné vodě není v ČR limitována. WHO stanovila jejich limitní hodnotu na $0,7 \text{ mg l}^{-1}$.

Pro později narozené snad stojí za zmínku, že v bývalé ČSSR se používal technický chlorečnan draselný jako herbicid pod komerčním názvem Travex. Konečně dodnes je chlorečnan draselný komponentou některých směsných herbicidů.

5. Chloristany

Zdrojem chloristanů v pitné vodě je disproportionační reakce (7), která probíhá v zásobním koncentrovaném roztoku chlornanu sodného. Koncentrace chloristanů v tomto roztoku může dosáhnout až mnoha set mg l^{-1} během dvou set dnů skladování⁶.



Dalším možným zdrojem chloristanů ve vodách může být zemědělsky obdělávaná půda, kde byl jako hnojivo aplikován skutečný chilský ledek, ve kterém chloristany vznikají pravděpodobně oxidací chloridu sodného za přispění ultrafialového záření. Chloristany jsou také používány jako vojenské raketové palivo.

Chloristany ovlivňují činnost štítné žlázy. Jelikož se jedná o problém poměrně nový, nebyla limitní koncentrace doposud stanovena. Přisun chloristanů do lidského těla pitnou vodou je odhadován na 5,5 až 22 % z celkové dávky^{7,8}. V některých státech USA však byly stanoveny provizorní hodnoty pro chloristany v pitné vodě na úrovni jednotek $\mu\text{g l}^{-1}$ (cit.⁴). Dosažitelné detekční limity analýzy oxyaniontů halogenů ve vodách jsou na úrovni pod jednu desetinu $\mu\text{g l}^{-1}$ (cit.⁹), ovšem za cenu relativně náročné instrumentace (např. iontová chromatografie – triplekvadrupól hmotnostní spektrometrie). V běžném uspořádání je detekční limit iontové chromatografie na úrovni jednotek $\mu\text{g l}^{-1}$, v závislosti na přítomnosti interferujících složek. Kompetitivní této technice jsou elektroforetické metody¹⁰.

Odstraňování chloristanů při úpravě vlastností pitné vody je založeno především na iontové výměně, zatímco pro čištění odpadních vod lze upotřebit i biologické postupy¹¹.

6. Bromičnany

Nejsilnějším desinfekčním činidlem, které je ve vodárenské praxi používáno, je ozon. Koncentrace ozonu v pitné vodě nemá být vyšší než $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ (cit.²). Ozon je po absorpci ve vodě subjektem řady komplexních následných a bočních reakcí, při nichž vznikají hydroxylové radikály, které jsou považovány za nejrazantnější složku oxidační směsi. Rozklad ozonu ve vodě je ve srovnání s redukcí chloru daleko rychlejší.

Vedlejší produkt používání ozonu jsou bromičnany. Vznikají oxidací bromidů (8), které jsou občas přítomny ve vodách, kde doprovázejí chloridy.



Bromičnany také mohou vznikat při výrobě chlornanu, obsahuje-li solanka i bromidy. Bromičnany pak vznikají anodickou oxidací bromidů. V ČR nesmí technický chlornan sodný obsahovat bromičnanů více, než 30 mg kg^{-1} výrobku⁵. Objevily se také práce ukazující, že bromičnany mohou vznikat i při chloraci vody za katalytického účinku oxidu měďnatého¹², popřípadě oxidů dalších kovů¹³. V praxi je tedy touto cestou možný vznik bromičnanů při kontaktu nachlorované vody s obsahem bromidů v měděných trubkách.

Reakce (8) je pouze sumární reakcí. Skutečný sled reakcí je velmi složitý a jako meziprodukty se zde vyskytují sloučeniny bromu v prakticky všech možných oxidačních stavech^{14,15}. Pro vznik bromičnanů je zapotřebí přítomnost jak molekuly O_3 , tak $\text{OH}^\bullet$ radikálu, který po absorpci ozonu ve vodě vzniká. Vedle bromičnanů vznikají i bromnany (kyselina bromná) a bromitany, které jsou meziproduktem oxidace bromidů na bromičnany. Tvorba bromičnanů při ozonizaci klesá s klesající hodnotou pH. Negativní vliv na jejich tvorbu má také přítomnost amonných iontů nebo dalších iontů, které fungují jako zhášecí při tvorbě $\text{OH}^\bullet$ radikálů^{14–16}. Možnosti vzniku bromičnanů, ale i dalších oxyaniontů halogenů v roztoku chlornanu nebo chlorovaných pitných vodách popisuje např. Garcia-Villanova a spol.¹⁷.

Bromičnany jsou považovány za karcinogen a jejich koncentrace v pitné vodě je limitována podle našich předpisů² hodnotou $10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. O tom, že se jedná o skutečně silný karcinogen, svědčí to, že tato limitní hodnota se neodvozuje od faktoru rizika $1:10^6$ (jak je tomu v EU) nebo $1:10^5$ (jak je tomu podle metodiky WHO; zde by tato limitní koncentrace musela být na úrovni $2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, cit.⁴), protože zatím nejsou k dispozici dostatečně citlivé rutinní analytické metody a dostupné úprávenské technologie pro tyto úrovně.

Argumentace o toxicitě bromičnanů probíhá občas i opačným směrem se snahou zvýšit přípustnou koncentraci bromičnanů v pitné vodě. Argumentuje se tím, že bromičnany se redukují v žaludku v kyselém prostředí zpět na netoxické bromidy, jsou odstraňovány v játrech a dalších orgánech, takže se k cílovému orgánu ledvinám dostávají v nízké, popřípadě nulové koncentraci. Metabolismus bromičnanů v těle není jednoduchý a někteří autoři ukazují na

nelineární rychlost odstraňování bromičnanů s jejich počáteční koncentrací¹⁸.

V USA se bromičnany přidávají do mouky kvůli zlepšení jejích vlastností v dávkách řádu mg kg^{-1} . Je-li pečivo dobře upečené, tepelnou reakcí se bromičnany rozloží a koncentrace bromičnanů v pečivu je obvykle nižší než $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ (cit.¹⁹).

Autoři tohoto příspěvku byli svědky, že značně početná populace byla pravděpodobně vystavena mnohonásobné limitní hodnotě koncentrací bromičnanů v zemích, kde se pitná voda vyrábí termálním (destilačním) odsolováním chlorované mořské vody. Navíc v „teplých krajích“ ani není zapotřebí přiváděče pitné vody zakopávat do nezámrzných hloubek. Je pak celkem běžné, že teplota pitné vody ve vodojemech dosahuje $30\text{--}50^\circ\text{C}$ a ve velkých vodojemech dochází ke stratifikaci. Za těchto podmínek probíhají ve vodě reakce rychlostí, na jakou nejsme v našich zeměpisných šířkách zvyklí. Hodnoty koncentrací bromičnanů jsou pak až na úrovni mnoha set $\mu\text{g l}^{-1}$.

Bromičnany a další oxyanionty halogenů mohou vznikat při aplikaci razantních oxidačních postupů ($\equiv$ pokročilé oxidační procesy, advanced oxidation processes), kdy jsou ve vodě generovány $\text{OH}^\bullet$ radikály buď chemicky (např. Fentonova reakce, aplikace peroxidu s ozonem), fyzikálně (např. elektrické výboje, fotolýza, sonolýza) nebo kombinovanými postupy²⁰.

7. Jodičnany

Jodičnany mohou vznikat při oxidaci jodidů v podzemních vodách ozonem²¹. Jodidy někdy doprovázejí v přirozených (především podzemních) vodách chloridy a bromidy. Občas se používá jod jako provizorní desinfekční činidlo. Tyto vody však nebudou nikdy ozonizovány, takže jodičnany zde vznikat nemohou. Navíc nemají toxikologickou relevanci, takže mezinárodní ani národní standardy pro kvalitu pitné vody se o nich nezmiňují. V mořské vodě převažuje jod ve formě jodidů.

K jodidům v podzemních minerálních vodách, obsahují-li současně železnaté ionty, se však váže jiný problém. Standardně jsou železnaté ionty z vody odstraňovány oxidací vzdušným kyslíkem s následnou separací suspenze hydroxidu železitého. Během provzdušnění však dochází i k oxidaci jodidů na elementární jod, který pak z vody zapáchá. V minulosti se tento problém nemanifestoval, protože byly populární ochucované minerální vody, které obsahovaly i kyselinu citronovou. Ta s dvojmocným železem vytváří komplexní sloučeniny, a ty pak není nutné z vody odstraňovat, protože jsou bezbarvé a ve vodě rozpustné. V současnosti jsou však preferovány spíše neochucené minerální vody a vzniklý jod se musí po odstranění železa odstranit také, např. filtrací přes granulované aktivní uhlí.

V čistém stavu jsou prakticky všechny oxyanionty halogenů ve vyšším oxidačním stupni silnými oxidačními činidly a práce s nimi je například ve středoškolských laboratořích limitována²².

8. Závěr

Výskyt oxyaniontů halogenů v pitné vodě je spjat buď s používáním desinfekčních činidel, nebo méně často s jejich výskytem přímo v surové vodě. Desinfekční činidla buď oxyanionty halogenů obsahují jako vedlejší produkt z jejich výroby, nebo tyto vznikají v upravované vodě disproporcionačními reakcemi nebo reakcí s dalšími složkami ve vodě. Toxikologická relevance oxyaniontů halogenů se velmi různí: u některých nebyly vůbec hygienické limity stanoveny, protože jejich vliv na zdraví člověka se považuje za bezvýznamný, jiné jsou limitovány koncentrací na úrovni jednotek $\mu\text{g l}^{-1}$. Koncentrace oxyaniontů halogenů v reálných pitných vodách zpravidla nepřekračuje hygienické limity. Je však třeba mít na mysli, že za „příznivých“ okolností může dojít ke vzniku vysokých koncentrací oxyaniontů halogenů a ty se pak stávají klíčovým problémem kvality pitné vody.

Tento příspěvek byl vytvořen s podporou projektu P105-11-0247 Grantové agentury České republiky a MSM 6046137308.

LITERATURA

1. Pitter P.: *Hydrochemie*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 1999.
2. 252/2004 Sb., Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
3. Tsai Y.-T., Hsieh Y.-H., Yang C.-L., Chang C.-Y., You S.-H.: *Int. Proc. Chem., Biol. Environ. Eng.* 33, 8 (2011).
4. WHO: *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4. vyd. WHO, Geneva 2011.
5. 409/2005 Sb., Vyhláška o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody.
6. Stanford B. D., Pisarenko A. N., Snyder S. A., Gordon G.: *J. Am. Water Works Assoc.* 103(6), 71 (2011).
7. Asami M., Yoshida N., Kosaka K., Ohno K., Matsui Y.: *Sci. Total Environ.* 463, 199 (2013).
8. Srinivasan R., Sorial G. A.: *Sep. Purif. Technol.* 69, 7 (2009).
9. Aribi H. E., Le Blanc Y. J. C., Antonsen S., Sakumaa T.: *Anal. Chim. Acta* 567, 39 (2006).
10. Kvasnička F., Janda V., Rousová D., Manda J., Kollerová L.: *Cent. Eur. J. Chem.* 3, 137 (2005).
11. Ye L., You H., Yao J., Su H.: *Desalination* 298, 1 (2012).
12. Liu C., von Gunten U., Croué J.-P.: *Environ. Sci. Technol.* 46, 11054 (2012).
13. Liu C., von Gunten U., Croué J.-P.: *Water Res.* 47, 5307 (2013).
14. von Gunten U.: *Water Res.* 37, 1469 (2003).
15. Hoigné J., Bader H.: *Water Res.* 10, 377 (1976).
16. Ma J., Graham N. J. D.: *Water Res.* 34, 3822 (2000).
17. García-Villanova R. J., Leite M. V., Hierro J. M., Alfageme S. C., Hernández C. G.: *Sci. Total Environ.* 408, 2616 (2010).
18. Bull R. J., Kolisetty N., Zhang X., Muralidhara S., Quiñones O., Lim K. Y., Guo Z., Cotruvo J. A., Fisher J. W., Yang X., Delker D., Snyder S. A., Cummings B. S.: *Toxicology* 300, 83 (2012).
19. Ahmad M. K., Zubair H., Mahmood R. M.: *Chemosphere* 91, 1221 (2013).
20. Bergmann M. E. H., Koparal A. S., Iourtchouk T.: *Environ. Sci. Technol.* 44, 348 (2014).
21. Allard S., Nottle C. E., Chan A., Joll C., von Gunten U.: *Water Res.* 47, 1953 (2013).
22. Nováková Z., Pucek R.: *Chem. Listy* 107, 471 (2013).

V. Janda^{a,b}, G. Kastl^c, M. Pivokonský^d, and L. Jelínek^b (^a Department of Water Technology and Environmental Engineering, ^b Department of Power Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, ^c School of Computing, Engineering and Mathematics, University of Western Sydney, ^d Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Oxyanions of Halogens in Drinking Water**

This paper looks at chemistry of individual oxyhalogens such as chlorite, chlorate, perchlorate and bromates, their origin in drinking water and health effects which restrict their concentrations. It is concluded that with understanding of mechanisms of formation of individual oxyhalogens and undertaking practical steps during water treatment and disinfection processes their concentration can, in the majority of cases, be controlled within the drinking water guideline limits.