

FERTŐTLENÍTÉSI MELLÉKTERMÉKEK AZ IVÓVÍZKEZELÉSBEN

DR. LAKY DÓRA
DR. LICSKÓ ISTVÁN
BME - Vízi Közmű és
Környezetmérnöki Tanszék
DR. BORSÁNYI MÁTYÁS
VÍZBIO Bt.

Az ivóvízkezelés egyik legfontosabb lépése a fertőtlenítés, melynek célja a mikroorganizmusok egyedszámának adott határérték alá csökkentése.

Jelen tanulmány a fertőtlenítési céllal alkalmazott oxidációs eljárásokat mutatja be, különös tekintettel a képződő melléktermékek problémakörére.

1. Oxidálószer szerepe a vízkezelés/vízfertőtlenítés-technológiában

A fertőtlenítés igénye adódhat a kedvezőtlen nyersvíz-minőségből (pl. kedvezőtlen minőségű felszíni vízbázisok esetében), ebben az esetben már a technológia elején és ezt követően a technológiában több ponton szükséges fertőtleníteni a vizet. A másik alkalmazási terület a fenntartó fertőtlenítés, melynek során a bakteriológiailag/biológiailag megfelelő minőségű vízhez fertőtlenítőszeret adagolunk abból a célból, hogy a fogyasztókhöz történő eljuttatás során is megmaradjon a kedvező vízminőség, a másodlagos vízminőség-romlási folyamatokat minimalizálni tudjuk. Ivóvízkezelés során a fertőtlenítést általában valamilyen oxidálószerrel hajtjuk végre, ezalól kivételt képez az ultraibolya sugárzással történő fertőtlenítés. A vízkezelés során nem kizárólag fertőtlenítési céllal adagolunk oxidálószeret, számos eset-

ben az oxidáció alkalmazásának célja az, hogy az oxidálószer a vízben található, egyéb szennyező anyagokkal lépjen reakcióba (pl. az ammóniumionok átalakítása klóroxidációval, vas, mangán, arzén oxidációja).

Az eljárás során az alkalmazott oxidálószerrel kapcsolatba lépnek a mikroorganizmusok és a biológiai szervezetek adott sejtalkotóival, aminek eredményeképpen a szerek hatástalanítják, inaktíválják azokat. Ennek következtében, hogy az oxidálószer reagálnak a vízben található egyéb anyagokkal is (nem csupán azokkal az élő szervezetekkel, melyeket hatástalanítani szeretnénk), gyakran olyan melléktermékek képződnek, amelyek egészségkárosító hatásúak, vagy a vízellátó hálózatban káros, másodlagos vízminőség-romlási folyamatokat indítanak el. Jelen tanulmány először áttekinti, hogy fertőtlenítés céljából mely oxidációs eljárások terjedtek el, majd összefoglalja azt, hogy a fertőtlenítés következtében milyen típusú melléktermékek képződnek.

Magyarországon a mai napig a klórgáz, illetve a nátrium-hipoklorit alkalmazása tekinthető a leggyakrabban alkalmazott fertőtlenítési eljárásnak. Mindkét technológia alapja, hogy a vegyszereket vízbe juttatva hipoklórossav és hipoklorit képződik (HOCl, OCl⁻), amely egyrészt fertőtlenítő hatással bír, másrészt a vízben jelen lévő egyes szennyező anyagok oxidálására is alkalmas. Erős oxidálószerként a vízellátó hálózatban, illetve a szűrőkön kialakuló biofilm kialakulásának megakadályozásában van szerepe, önmagában vagy más fertőtlenítési eljárással kombináltan alkalmazva. Szerepet játszik a vas-, arzén-, illetve ammóniumionok átalakításában is, tehát technológiaközi oxidációs célra is alkalmazzák.

Hazánkban az 1990-es évek óta egyre inkább előtérbe kerül a klór-dioxiddal történő fertőtlenítés alkalmazása. Technológiaközi oxidáció céljából nem alkalmazzuk, azonban hatékonyan bizonyul a hálózati biofilmképződés megakadályozásában, így hálózatba bocsátás előtti alkalmazása egyre elterjedtebb itthon.

Az ózon ugyan erős oxidálószer, és fertőtlenítő hatása is lényegesen kedvezőbb, mint az

eddig említett eljárásokénak, azonban hosszú távú hatása nincsen. Amennyiben fertőtlenítési célból alkalmazzuk, fontos, hogy egyéb, olyan fertőtlenítőszer is adagoljunk a hálózatba bocsátás előtt, mely hosszú távon is kifejti hatását. Az ózont ugyan kezdetben főként fertőtlenítési célokra alkalmazták, azonban igen hamar felismerték, hogy a mikroorganizmusok inaktíválása mellett jelentős mértékben javított a víz ízén és szagán. Ezen kezdeti felhasználások során az ózonizálásra leginkább a technológia végén került sor, míg az 1960-as évektől az ózonizálást a tisztítási folyamat elején is alkalmazták a vas- és mangánoxidáció, illetve a színt okozó vegyületek eltávolítása céljából. Az 1960-as évek közepétől az ózon újabb alkalmazási lehetőségeit ismerték fel: megfigyelték az ózon pozitív hatását a koagulációs-flokkulációs folyamatokban és egyes mikroszennyezők oxidálásában (Langlais és mtsai, 1991). Az ózonos fertőtlenítés igénye leginkább olyan vízbázisok esetén jelentkezik, melyekben időnként kórokozó klórrezisztens mikroorganizmusok jelenhetnek meg.

Jelen tanulmánynak nem témája, de a fertőtlenítés kapcsán fontos megemlíteni, hogy időnként szükségessé válhat a vízkezelő technológia műtárgyainak fertőtlenítése, az azokon kialakult biofilm eltávolítása, amit leggyakrabban nátrium-hipoklorit- vagy hidrogén-peroxid-oldattal hajtanak végre, de ma már elérhetők egyéb vegyszerek, sőt kombinált fertőtlenítési technikák is, különös tekintettel a szűrő-, ill. adszorbens töltetekre. Aktív-szén-adszorberek esetében pedig felmerül a termikus úton történő fertőtlenítés igénye is.

2. Melléktermékek képződése a vízkezelés során

Klórozott melléktermékek képződése

A klór hatékony fertőtlenítőképességének felfedezése új fejezetet nyitott az ivóvízkezelés történetében az 1910-es évek környékén. Az 1970-es években azonban a klóros fertőtlenítés következményeként kimutatták a trihalo-metánok (THM) jelenlétét, melyek a klór szerves anyaggal történő reakciója eredményeképpen

képződnek. Az ismert klórozási fertőtlenítési melléktermékek száma ma már több százra tehető. A THM mellett a második legnagyobb melléktermékcsoport a haloecetsavak (HAA), továbbá a haloaceto-nitrilek, klórozott keton-származékok, klorál-hidrátok, halonitro-metánok (Rácz, 2014), haloacetaldehidek (Mao és mtsai, 2016) és egyéb melléktermékek. A klórozási melléktermékekre azért kell különös figyelmet fordítanunk, mert klórozást nem csupán fertőtlenítési célból alkalmazunk, hanem pl. a törésponti klórozás során is, és ebben az esetben a fenntartó fertőtlenítési céllal adagolandó mennyiséghez képest lényegesen több vegyszert kell a vízbe juttatnunk, így a képződő melléktermékek mennyisége is igen jelentős lehet.

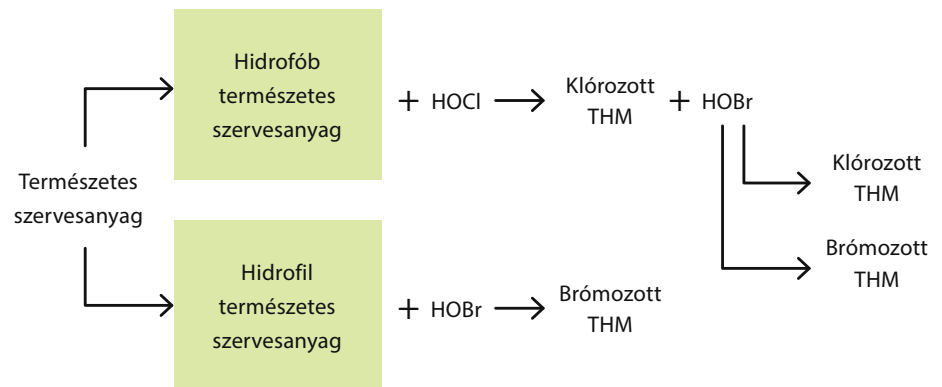
Az ivóvíz minőségét szabályozó 201/2001-es kormányrendelet (a továbbiakban: korm. rend.) az összes trihalo-metán- (THM-) koncentrációra határoz meg határértéket, ami 50 µg/l. Ezzel szemben az EU és egyes országok (pl. Kanada) 100 µg/l-ben maximálja az összes THM mennyiségét, míg az EPA (Environmental Protection Agency) az Egyesült Államokban a két határérték közötti értéket (80 µg/l) állapított meg. Kanadában a bróm-diklór-metánra – tekintettel annak nagyobb toxicitására – egyedi határértéket is előírtak (16 µg/l), melyet végül 2009-ben visszavontak (Health Canada, 2014).

Magyarországon a trihalo-metánok jelentős részét a kloroform teszi ki, de a brómozott formák aránya is számottevő lehet azon kútvi-zekkel végzett klóroxidációt követően, melyek jelentős mennyiségű bromidot tartalmaznak. Bromid jelenlétében a hipoklórossav egy része hipobrómosavvá alakul. A brómozott trihalo-metánok hipobrómosavval lejátszódó reakció eredményeképpen képződnek. A hipobrómosav lényegesen könnyebben reagál a vízben található természetes szerves anyagokkal, mint a hipoklórossav. A szerves anyagokat általában gyűjtőparaméterekkel jellemezzük (pl. permanganátos oxigénigény, összes szerves szén), azonban a melléktermék-képződés szempontjából jelentős szerepe van annak is, hogy milyen jellegű szerves anyag található a vízben. A hidrofób frakció általában nagyobb molekulásúlyú szerves vegyületeket foglal magában, míg a hidrofil frakcióba a kisebb molekulásúlyú vegyületek tartoznak. A hidrofób frakció gyorsabban reagál a hipoklórossavval, míg a hidrofil frakció a hipobrómosavval. Bromidiont nem tartalmazó vizek esetében a klórozás hatására többnyire kloroform képződik a hidrofób frakcióval történő reakció eredményeképpen, míg a hidrofil frakció jelentős része nem lép reakcióba a vízbe adagolt klórral. Ezzel szemben bromidion jelenléte esetében

a hidrofób frakcióval lejátszódó reakció eredményeképpen brómozott THM-ek képződnek, ezenfelül a klórozott THM-ek egy része reagál a hipobrómosavval, és brómozott THM-é alakul. A brómozott THM-formák képződésének egyszerűsített folyamatát az 1. ábra mutatja be (Chowdhury és mtsai, 2010).

A klórozott és brómozott szerves melléktermékek mellett meg kell említenünk a jódozott melléktermékeket is. A jodidtartalmú vizek kló-

ros utófertőtlenítésről van szó, hiszen a későbbiekben jelentős problémát okozhat a nem kellően átgondolt fertőtlenítőszer-fajta, illetve a beadagolási hely kiválasztása. Üzemeltetői szempontból fontos kérdés az is, hogy a klóros oxidáció klórgáz vagy nátrium-hipoklorit alkalmazásával történjen-e meg. A klórgáz alkalmazásának előnye a stabil oxidálószer-koncentráció, amely a melléktermék-képződés korlátozása szempontjából is kedvezőbb lehet,



1. ábra: Brómozott trihalo-metánok képződése ivóvíz klórozása során (forrás: Chowdhury és mtsai, 2010)

rozásakor keletkező jódozott THM-ek toxikus hatásuk mellett komoly íz- és szagproblémákat is okozhatnak (Zhang és mtsai, 2016), ami hazánkban is problémához vezethet azon kútvi-zekkel végzett klóroxidációt követően, melyek jelentős mennyiségű jodidot tartalmaznak.

Az Európai Unió ugyan nem szabályozza, és a korm. rend.-ben sem szerepel, ugyanakkor hazánkban az Országos Tisztiorvosi Hivatal maximumán 50 µg/l-t ajánl az ivóvízben található adszorbeálható szerves halogenidek (AOX) maximumális mennyiségére. Az AOX összegparaméter, amely a már bemutatott melléktermékek mellett egyéb klór-, bróm-, illetve jódtartalmú, aktív szénen adszorbeálható vegyületeket is tartalmaz.

A klórozási melléktermékek mennyiségének szabályozása egyrészt a klór adagolásának optimalizálásával (klór adagolás helyének optimalizálása, optimális klórdózis alkalmazásával), továbbá hatékony aktív-szén-adszorpcióval valósítható meg (Szabó és mtsai, 2015). Tekintettel arra, hogy hazánkban is sok olyan – főként mélyfúrású kutakból származó – nyers víz található, melynek természetes szerves-anyag-tartalma (elsősorban huminsavtartalma) jelentős, esetenként szükség lehet ezen prekursorok mennyiségének csökkentésére a klórozás alkalmazását megelőzően.

A víztechnológiák tervezésekor fontos a THM- és AOX-képződési potenciál vizsgálata, akár törésponti klórozásról, akár egyszerű

ugyanakkor biztonságtechnikai előírások miatt ennek alkalmazása nehézségekbe ütközik. A klóroxidáció alkalmazása során a pontos vegyszerdózis alkalmazása különösen fontos, hiszen aluladagolás esetében a maradék ammóniumból a hálózaton nitrit jelenhet meg, valamint gyakori tapasztalat az, hogy szagpanaszok lépnek fel, a túladagolás során pedig a klórozási melléktermékek mennyisége növekszik.

Melléktermékek képződése ózon alkalmazása során

Az ózonos oxidáció melléktermékei az aldehidek, az asszimilálható szerves szén (AOC), karbonsavak, ketosavak, a bromát és brómozott szerves melléktermékek. Az ózonizálás első fázisában az ózon nem a mikroorganizmusokkal lép reakcióba, hanem a vízben található egyéb vegyületekkel, többek között a vízben található szerves anyagokkal. Az ózon a nagy molekulatömegű szerves anyagokat képes „feldarabolni” és kisebb vegyületekké alakítani. Ezen kisebb méretű szerves vegyületek már könnyen hozzáférhetőek a mikroorganizmusok számára, melyek így a vízelosztó hálózatban elszaporodhatnak. Mivel az ózon könnyen átalakul, illetve reakcióba lép a vízben található vegyületekkel, a vízelosztó rendszerben hatékony maradék ózonkoncentráció nem tartható fenn. Mindemellett ha a víz szervesanyag-tartalma jelentős, a mikroorganizmusok számára hozzáférhető szerves anyag nagy koncentrációban

képződik az ózonozás hatására. Ezen két körülmény együttesen – a maradék fertőtlenítőszer hiánya, illetve a biológiailag hozzáférhető tápanyag jelenléte – kedvező feltételeket biztosít a mikroorganizmusok elszaporodásához az elosztó hálózatban. Ezért az ózonizálás hatására képződő, könnyen asszimilálható, biológiailag hozzáférhető szerves szén eltávolítása céljából az ózonizálás után aktív-szén-adszorpció alkalmazása szükséges.

Mivel az ózon alkalmazása után másodlagos fertőtlenítőszer adagolására is szükség van, így a másodlagos fertőtlenítőszer és az ózonozás következtében keletkezett melléktermékek közötti reakciók, az így keletkezett vegyületek és ezen vegyületek közegészségügyi hatásainak ismerete szintén fontos. Egy lehetséges megoldás az ózon alkalmazása mint elsődleges oxidáló- és fertőtlenítőszer, és azt követően klór adagolása a vízminőségromlás megakadályozása céljából a vízelosztó hálózatba történő betáplálás előtt. Azonban a kutatási eredmények az ózon THM-képződésre gyakorolt hatásáról meglehetősen ellentmondásosak. Az ózon a THM-prekursorok oxidálására, más esetekben viszont a THM-képződés serkentésére képes, illetve egyes kutatási eredmények szerint a klórozást megelőző ózonozásnak nincsen számottevő hatása a THM-képződésre. Nem mindegy természetesen az sem, hogy a THM-ek mellett a többi klórozott szerves melléktermék mennyisége hogyan alakul. De Vera és mtsai (2016) részletesen vizsgálták különféle típusú klórozott melléktermékek képződését ózonizálást követő klórozás esetében. Bizonyos mellékterméktípusoknál növekedést, míg másoknál csökkenést tapasztaltak. Ugyanakkor abban az esetben, amikor az ózonizálást követően a képződő, biológiailag könnyen hozzáférhető szerves anyagokat biológiai szűréssel eltávolították, lényegesen kevesebb melléktermék képződött az ezt követő klórozás hatására.

Az ózonizálás hatására képződő fertőtlenítési melléktermékek közül fontos megemlítenünk a bromátot is. A bromát a nyers vízben található bromidionokból képződik, rákkeltő hatású, keletkezését számos vízminőségi paraméter befolyásolja. Ezért azon vízbázisok esetében, ahol a bromidkoncentráció számottevő, és ózonos oxidációt alkalmaznak a technológiában, vizsgálni szükséges a képződő bromát mennyiségét (Langlais és mtsai, 1991).

Melléktermékek képződése klór-dioxid alkalmazása során

A klór-dioxid alkalmazásának egyik előnye, hogy nem lép reakcióba a vízben található ammóniumionnal, nem képez THM-, illetve

AOX-komponenseket, továbbá fenntartó fertőtlenítés céljából számos helyen hatékonyabb oxidálószernek bizonyult, mint a klórgáz vagy a nátrium-hipoklorit. Ugyanakkor a klór-dioxid alkalmazása esetén is képződnek melléktermékek, főként klorátionok (ClO_3^-) és klorit ionok (ClO_2^-). A klorit ion mérgező hatása miatt az Egészségügyi Világszervezet az 1993-ban megjelent útmutatójában 200 $\mu\text{g/l}$ maximálisan megengedhető koncentrációt ajánlott. Ez az ajánlás az uniós szabályozásba nem épült be, ugyanakkor a kormány rend. átvette, így jelenleg Magyarországon az ivóvíz klorittartalma nem haladhatja meg ezt az értéket. Az Egészségügyi Világszervezet útmutatójának 2011-es kiadásában a kloritra vonatkozóan már egy magasabb, 700 $\mu\text{g/l}$ -es maximálisan megengedhető érték szerepel azzal a kikötéssel, hogy törekedni kell a 200 $\mu\text{g/l}$ -es koncentrációra, de elsődlegesen a megfelelő fertőtlenítési hatásfokot kell biztosítani, és csak ezt követő szempont a klorit ion-koncentráció. Az Egészségügyi Világszervezet klorátra vonatkozóan is 700 $\mu\text{g/l}$ -es maximális koncentrációértéket határozott meg.

A vízbe adagolt klór-dioxid amellel, hogy fertőtleníti, egyben oxidálja is a redukált állapotú szennyezőket, pl. a vas(II), mangán(II) vegyületeket és a nitritet. Miközben ezeket a redukált állapotú szennyezőket oxidálja (vas(III)-má, mangán(IV)-gyé és nitráttá alakítja), klorit képződik. Ezért nagyon fontos, hogy a víz vas(II), mangán(II) vegyületeket vagy nitritet már ne tartalmazzon, ezen komponensek hatékony eltávolítása megtörténjen a vízkezelés során, a klór-dioxidos fertőtlenítés alkalmazása előtt (Kondor É., 2010).

A klór-dioxid alkalmazása közvetlenül THM-képződést is eredményezhet. Bromid tartalmú vizekben a klór-dioxidos oxidáció hatására hipobromosav képződik, ami szerves anyagokkal reagálva bromozott THM-ek képződéséhez vezethet (Al-Otoum és mtsai, 2016).

A hálózatba táplálás előtt történő fertőtlenítés céljából a klórozással szemben a klór-dioxid több szempontból előnyösebb fertőtlenítőszer, azonban nem szabad figyelmen kívül hagyni a klór-dioxid alkalmazásával járó lényegesen nagyobb költségeket, főként abban az esetben, ha oldat formájában vásárolják meg és alkalmazzák, és nem generátorral állítják elő a helyszínen.

Az ivóvíz mikrobiológiai minőségét illetően nem lehetséges a kompromisszum. Ugyanakkor az Egészségügyi Világszervezet dokumentumai leszögezik, hogy a vízművekben törekedni kell a kémiai oxidáló- és fertőtlenítőszer tulajdonságainak, hatásuknak és a toxikus melléktermékek keletkezéséhez vezető vízkezelési

folyamatok jobb megértésére. Ezáltal jobban felmérhető lesz a tényleges kémiai és mikrobiológiai kockázat, megalapozottabb lesz a vízbiztonsági kockázatbecslés, és végül eredményesebb lehet a kockázatok csökkentésére irányuló erőfeszítés.

3. Felhasznált szakirodalom

- Al-Otoum F., Al-Ghouti M., Ahmed T., Abu-Dieyeh M., Ali M. (2016) Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar. *Chemosphere* (164) 649-656.
- Chowdhury S., Champagne P., McLellan P. J. (2010) Investigating effects of bromide ions on trihalomethanes and developing model for predicting bromodichloromethane in drinking water. *Water Research* (44) 2349-2359.
- de Vera G. A., Keller J., Gernjak W., Weinberg H., Farré M. J. (2016) Biodegradability of DBP precursors after drinking water ozonation. *Water Research* (106) 550-561.
- Health Canada (2014) Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Table (www.hc-sc.gc.ca)
- Kondor É. (2010) A klór-dioxidos fertőtlenítés üzemeltetői és analitikai vonatkozásai. Az ivóvíztisztítás aktuális kérdései c. szakmai nap a MaVíz és az UNICHEM Kft. szervezésében, Siófok, 2010. szeptember 22.
- Langlais B., Reckhow D. A., Brink D. R. (1991) *Ozone in Water Treatment, Application and Engineering: Co-operative research report*. Lewis Publishers
- Mao Y., Wang X., Guo X., Yang H., Xie Y. (2016) Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment. *Chemosphere* (159) 378-384
- Rácz G. I. (2014) *Víztisztítási reakció-melléktermékek toxikus, mutagén és karcinogén hatásának vizsgálatin vitro és in vivo rendszereken. Doktori értekezés, Semmelweis Egyetem*
- Szabó V. B., Gergely G., Dancs G., Laky D., Licskó I., Budai P., Németh B., Devecseri M., Domonkos A. (2015) Töréspontklórozást alkalmazó ammónium-eltávolítás technológiák üzemeltetésének felülvizsgálata, optimalizálásán egy kis vízmű példáján. *Vízmű-Panoráma* (2015/6) 21-17
- Zhang J., Chen D., Li L., Li W., Mu Y., Yu H. (2016) Role of NOM molecular size on iodo-trihalomethane formation during chlorination and chloramination. *Water Research* (102) 533-541