

# Nastajanje bromata u vodi za piće tijekom ozoniranja

---

Novokmet, Glorija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:234935>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Glorija Novokmet**  
6832/PT

**NASTAJANJE BROMATA U VODI ZA PIĆE TIJEKOM OZONIRANJA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet:** Tehnologija vode

**Mentor:** prof.dr.sc. Marin Matošić

**Zagreb, 2018.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo  
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### NASTAJANJE BROMATA U VODI ZA PIĆE TIJEKOM OZONIRANJA

*Glorija Novokmet, 0058204050*

**Sažetak:** Ozoniranje spada u red najboljih metoda dezinfekcije vode za piće. Međutim, u prisutnosti bromida tijekom procesa mogu nastati bromati koji se za ljude smatraju štetnima i potencijalnim kancerogenima na temelju istraživanja na životinjama. Na njihov nastanak utječe više faktora čijom manipulacijom treba što je više moguće reducirati njihovo formiranje. Minimiziranje nastanka bromata uz pomoć sniženja doze ozona, sniženja pH, temperature i dodatka amonijaka trenutno je jedina opcija budući da je uklanjanje bromata nakon nastanka još uvijek neisplativo.

**Ključne riječi:** bromati, bromidi, ozoniranje

**Rad sadrži:** 21 stranicu, 2 slike, 45 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** prof.dr.sc. Marin Matošić

**Pomoć pri izradi:** doc.dr.sc. Josip Ćurko

**Datum obrane:** 9. srpnja 2018.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

**University of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**University undergraduate study Food Technology**

**Department of Food Engineering**  
**Laboratory for Water Technology**  
**Scientific area: Biotechnical Sciences**  
**Scientific field: Food Technology**

### **BROMATE FORMATION IN DRINKING WATER DURING OZONATION**

***Glorija Novokmet, 0058204050***

**Abstract:** Ozonation is one of the best water disinfection methods. However, when bromides are present in the water, they can react with ozone during ozonation and form bromates which are harmful and potentially carcinogenic to humans, assumption based on experimental animal studies. Bromate formation is affected by several factors which include ozone dose, pH, temperature and ammonia and their manipulation can decrease production of bromate. Manipulating these factors is only option to minimize bromate formation since removing them after they are already produced is still not feasible.

**Key words:** bromate, bromide, ozonation

**Thesis contains:** 21 pages, 2 figures, 45 references

**Original in:** Croatian

**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** prof.dr.sc. Marin Matošić

**Technical support and assistance:** doc.dr.sc Josip Ćurko

**Defence date:** 9th July 2018

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2. 1. Bromati i njihova rasprostranjenost .....	2
2.1.1. Voda .....	2
2.1.2. Zrak .....	3
2.1.3. Hrana .....	3
2.1.4. Ostali proizvodi .....	3
2.2. Dezinfekcija vode ozonom .....	3
2.3. Utjecaj bromata na zdravlje .....	4
2.4. Nastajanje bromata tijekom ozoniranja .....	5
2.5. Čimbenici koji utječu na nastanak bromata .....	7
2.5.1. Koncentracija bromida .....	7
2.5.2. Doza ozona .....	8
2.5.3. pH-vrijednost .....	8
2.5.4. Temperatura .....	9
2.5.5. Alkalitet .....	11
2.5.6. Organske tvari .....	11
2.5.7. Amonijak .....	12
2.5.8. Vodikov peroksid .....	14
2.6. Uklanjanje bromata .....	15
3. ZAKLJUČAK .....	17
4. LITERATURA .....	17

## 1. UVOD

Krajem 19. stoljeća ozon se počeo koristiti za tretiranje vode, a danas spada u red najboljih kemijskih sredstava za dezinfekciju vode. Međutim, primijećeno je da se ozoniranjem vode u kojoj su prirodno prisutni bromidi mogu formirati bromati. Količina bromata u okolišu ili hrani se smatra zanemarivom, dok je njihov glavni izvor voda za piće. Pritom se ne nalaze u prirodnim vodama, već u vodama koje su prošle obradu ozonom. Eventualno drugi način njihovog nastanka je elektrolizom morske vode (u kojoj su prisutni bromidi) za proizvodnju hipokloritnih otopina koje se onda koriste za dezinfekciju vode. Na temelju njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava, bromati u vodi neće isparavati, a njihova adsorpcija u tlo je minimalna. Najčešće soli bromata su kalijev i natrijev bromat te se upravo njihov utjecaj na zdravlje najviše proučavao. Postojeća direktiva iz 1998. definira maksimalnu dozvoljenu koncentraciju bromata u vodi 10 µg/L na temelju istraživanja tumora bubrežnih stanica kod štakora, uzimajući u obzir ograničenja u točnosti analitičkih metoda određivanja bromata u tehnologiji obrade vode. Kalijev bromat klasificiran je kao potencijalni ljudski kancerogen prema dovoljnim dokazima studija provedenih eksperimentalno na životinjama, ali nedovoljnim dokazima na ljudima. Eksperimentalna istraživanja na životinjama pokazala su direktnu poveznicu između konzumiranja bromata iz vode i brojnih tipova tumora na miševima i štakorima, uključujući bubrežni tumor, tiroidni i testikularni mezoteliom. Trenutno je poznato da na koncentraciju bromata koji se formiraju tijekom ozoniranja vode utječe više parametara kao što su koncentracija bromida, doza ozona, pH, temperatura, alkalitet, amonijak, organske tvari te vodikov peroksid. Jednom nastale bromate iz vode je teško i neisplativo uklanjati, pa se proces obrade vode ozonom osim same dezinfekcije treba bazirati na prevenciji i minimiziranju njihovog nastanka. Cilj ovog rada je saznati razinu opasnosti bromata za ljude, definirati djelovanje svih faktora koji utječu na njihov nastanak te odrediti one kojima se taj nastanak može spriječiti.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2. 1. Bromati i njihova rasprostranjenost**

Bromatni ion ( $\text{BrO}_3^-$ ) prisutan je u brojnim solima, od kojih je najrasprostranjenija sol kalijev bromat. Najviše istraživanja utjecaja bromata na zdravlje provedeno je s upravo ovom soli, ali se istraživalo i s natrijevim bromatom. Kalijev bromat bezbojan je i bezmirisan kristal, topiv u vodi (75 g/L pri 25 °C) te disocira na anion bromata i kation metala. Iz vode ne isparava te se neznatno može adsorbirati u tlo ili sedimente. Prema dostupnim termodinamičkim svojstvima smatra se da je stvaranje kompleksa bromata u prirodnim vodama nezamjetno, dok se u morskim i mineralnim vodama očekuje formiranje slabijih kompleksa zbog povećane ionske jakosti. Prirodna redukcija bromata u bromide se može pojaviti u vodama s niskim koncentracijama kisika.

#### **2.1.1. Voda**

Bromati se teško mogu naći u prirodnim vodama. Njihova prisutnost povezuje se s vodom za piće koja je prošla kroz proces obrade, te se to odnosi na obradu ozonom tijekom koje može doći do reakcije prirodno prisutnih bromida i ozona pri čemu nastaju bromati (Haag & Holgné, 1983). Legube (1996) ispitivao je bromate u 36 uzoraka vode u Europi, uključujući riječne, jezerske i podzemne vode. U uzorcima su koncentracije bile ispod granice detekcije koja je 2  $\mu\text{g/L}$ , dok je tek u 2 uzorka pronašao bromate u tragovima (2 i 3  $\mu\text{g/L}$ ). Još jedan način kojim nastaju bromati je putem hipokloritnih otopina koje se koriste za dezinfekciju vode, a koje se dobivaju elektrolizom morske vode (Michele, Fair, & Hautman, 1992). Istraživanjem europskih vodoopskrba pronađeni su bromati u rasponu od manje od granice detekcije (2  $\mu\text{g/L}$ ) do 16  $\mu\text{g/L}$  u vodi koja je prošla sve potrebne obrade (WHO, 2000). U Kanadi je prijavljena prosječna razina bromata od 1,71  $\mu\text{g/L}$ , u rasponu od 0,55 – 4,42  $\mu\text{g/L}$ , dok je drugo istraživanje dalo rezultat od prosječnih 3,17  $\mu\text{g/L}$  (Health Canada, 2006). Haag i Holgné (1983) navode koncentraciju bromata u ozoniranoj vodi u rasponu od 60 – 90  $\mu\text{g/L}$ . Međunarodni program za kemijsku sigurnost Svjetske zdravstvene organizacije 2000. godine naveo je da je raspon koncentracija bromata u vodi za piće dobivenoj ozoniranjem voda raznih karakteristika <2 – 293  $\mu\text{g/L}$ . S tim je važno napomenuti da konačna koncentracija bromata svakako ovisi o koncentraciji bromida, dozi ozona, pH, alkalitetu te otopljenom organskom ugljiku.

### **2.1.2. Zrak**

Kalijev bromat ne isparava u zrak, budući da mu je tlak para zanemariv. Međutim, malene količine bromata u zraku mogu biti povezane s aerosolima. Jedna studija otkrila je putem ionske kromatografije malu količinu bromata u česticama arktičkog zraka, izmjerene su koncentracije ispod limita detekcije od 0,01 nmol/m<sup>3</sup> do 0,19 nmol/m<sup>3</sup> (Hara i sur., 2002).

### **2.1.3. Hrana**

Kalijev bromat moćan je oksidans i u prošlosti je imao ulogu tijekom zrenja brašna te se koristio za kondicioniranje tijesta u pekarskim proizvodima (US FDA, 1994). Međutim, u Velikoj Britaniji je uporaba bromata u tu svrhu zabranjena od 1990., dok u Kanadi od 1994. Koristi se i tijekom obrade ječma za proizvodnju piva te se u Japanu koristio za poboljšanje kvalitete ribljih pašteta (Ministry of Health and Welfare, 1979). Koncentracije bromata mjerile su se u flaširanoj vodi te su bile u rasponu od 0,2 – 37,3 µg/L, pritom je prosječna koncentracija za neozoniranu vodu iznosila 3,72 µg/L, a za ozoniranu 18,14 µg/L (Dabeka i sur., 2002). Nešto novije istraživanje provela je Kanadska agencija za kontrolu hrane (CFIA, 2012), u kojem je ispitivano 288 uzoraka flaširane vode te otkriveno da je tek 2% uzoraka sadržavalo koncentracije bromata preko 10 µg/L.

### **2.1.4. Ostali proizvodi**

Soli bromata koriste se komercijalno. Kalijev bromat prisutan je kao nečistoća u pomoćnom sredstvu pri proizvodnji papirnatih ambalaža za hranu (Environment Canada and Health Canada, 2010). Natrijev i kalijev bromat koriste se u kozmetičkoj industriji u proizvodima za ravnanje kose i za postizanje trajne kose – minivala. Kalijev bromat može se koristiti kao oksidacijsko sredstvo u laboratorijima te za bojanje tekstila koristeći sumporne boje (Mack, 1988).

## **2.2. Dezinfekcija vode ozonom**

Primjena ozona u obradi vode za piće raširena je po cijelom svijetu. Koliko je poznato u Hrvatskoj se ozon za obradu vode za ljudsku potrošnju koristi u Slavonskom Brodu, Osijeku, Donjem Miholjcu te na uređaju za kondicioniranje vode jezera Butoniga u Istri. Ozon spada u red najboljih kemijskih sredstava za dezinfekciju vode jer se njegovom uporabom provede potpuna dezinfekcija vode, inaktiviraju se virusi, dolazi do razgradnje i oksidacije organskih tvari, uklanjaju se mangan, željezo, boja te se poboljšava miris i okus vode. Da je odlično sredstvo za dezinfekciju govori činjenica da inaktivira protozoe koji su vrlo otporne na



konvencionalna sredstva. Sam ozon se proizvodi pomoću električne energije iz suhog zraka izlaganjem naponu od 3000-20000 V i 600-1200 Hz između dvije elektrode pri čemu dolazi do raspada molekule kisika i nastajanja slobodnog radikala kisika koji rekombinacijom s molekulom kisika daje ozon. Kao i druga sredstva za dezinfekciju, ozon je nestabilan u vodi te reagira s nekim od sadržaja vode. Međutim, jedinstveno svojstvo ozona je njegov raspad na OH<sup>\*</sup> radikale koji su najsnažniji oksidansi u vodi. Dok dezinfekciju dominantno provodi ozon, procese oksidacije u vodi provode i ozon i OH<sup>\*</sup> radikali (Hoigné i sur., 1985). Ozon je jako selektivan oksidans, dok OH<sup>\*</sup> radikali vrlo brzo reagiraju s raznim otopljenim tvarima u vodi. U kombinaciji uz korisne efekte dezinfekcije i oksidacije, reakcijom ozona i OH<sup>\*</sup> radikala s tvarima iz vode mogu nastati nepoželjni nusprodukti. Ti spojevi mogu biti organske i anorganske prirode i često su to aldehidi, ketoni, alkoholi, eteri, amini, karboksilne kiseline. Oni su uglavnom biorazgradivi te ako je koncentracija ukupnog otopljenog ugljika preko 1 mg/L, preporuča se nakon procesa ozoniranja provesti biološku filtraciju. U prisutnosti bromida i organske tvari tijekom ozoniranja mogu nastati bromirani nusprodukti. Reakcijom bromida i ozona nastaje hipobromitna kiselina, koja može reagirati s organskim tvarima te pritom nastaju spojevi kao što su bromoform, bromoctena kiselina, bromoaceton, dibromacetonitril, bromoalkani i drugi. Smatra se da su ti spojevi izrazito citoskični i genotoksični. Unatoč njihovoj opasnosti za zdravlje ljudi, nastaju u niskim koncentracijama, pa su danas jedini regulirani nusprodukti ozoniranja bromati koji također nastaju u vodama s prisutnim bromidima.

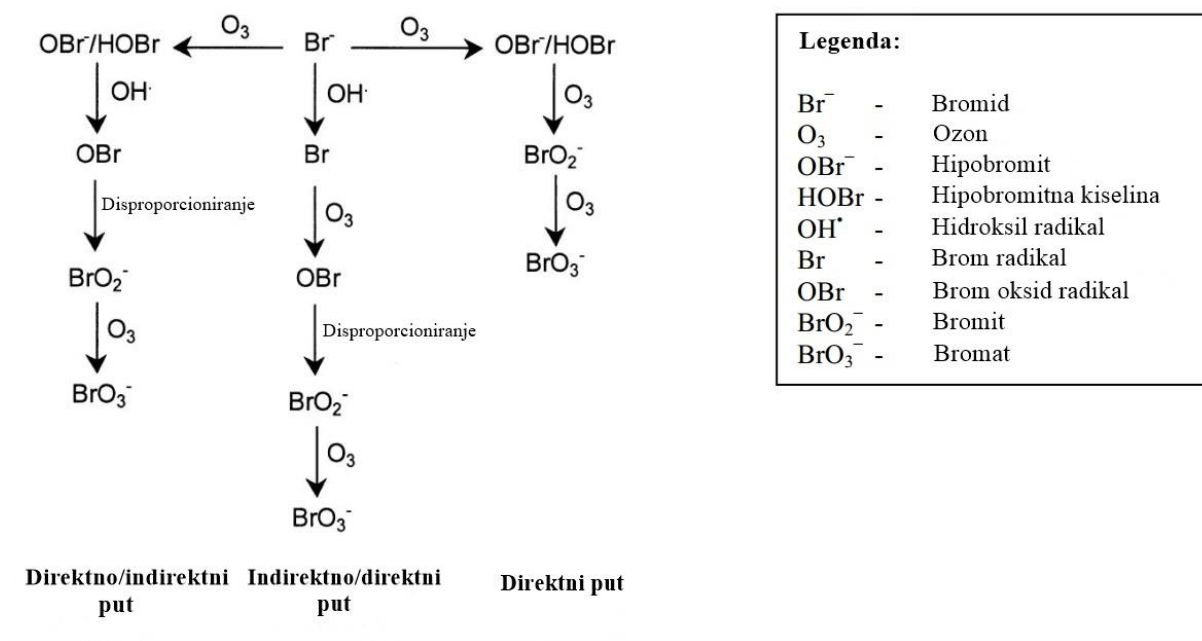
### **2.3. Utjecaj bromata na zdravlje**

Bromati su klasificirani kao mogući ljudski kancerogeni na temelju rezultata dobivenih eksperimentalno na životinjama. Međutim, nedovoljno je dokaza utjecaja na ljudsko zdravlje tijekom dugotrajnog izlaganja bromatima ("Potassium bromate.," 1999). Akutni efekti bromata u ljudima su prijavljeni nakon otrovanja, uglavnom kao rezultat gutanja proizvoda za trajno kovrčanje kose. U organizam je uneseno oko 12 – 50 g bromata te je od 24 slučaja 9 odraslih osoba umrlo (Kurokawa i sur., 1990). Prvi simptomi su povraćanje, dijareja i bol u abdomenu, a nakon toga može nastupiti smanjeno izlučivanje mokraće ili njen potpun nedostatak, gluhoća, vrtoglavica, niski tlak te zatajenje bubrega. Unošenje bromata pri visokim koncentracijama u tijelo povezano je s ireverzibilnim gubitkom sluha (Campbell, 2006) koji počinje nastupati već nakon 4-16 sati. Akutni efekti nakon uzimanja kalijevog bromata kod Wistar štakora su hemokromatoza u bubrezima, jetri i slezeni. U jednoj studiji štakorima je jednokratno unesena oralna doza kalijevog bromata od 100 mg/kg tjelesne težine te je prijavljeno reverzibilno oksidativno oštećenje bubrega, koje je bilo najuočljivije nakon 48 sati

(Ahmad & Mahmood, 2012). Također je primijećeno da je kalijev bromat uzrokovao oksidativni stres u krvi štakora, na temelju povećane lipidne peroksidacije, oksidacije proteina te povišenih razina vodikovog peroksida. Kurokawa i sur. (1990) dobili su letalne doze praćenjem životinja 7 dana nakon davanja jedne doze kalijevog bromata. Za ženke sirijskog zlatnog hrčka određena je letalna doza od 460 mg/kg tjelesne težine, dok za mužjake iznosi 388 mg/kg. Kod muških miševa je 280 mg/kg, ženskih 355 mg/kg, muških štakora 400 mg/kg, a ženskih štakora 495 mg/kg. Primijećeno je i zaključeno da su doze veće kod ženki nego kod mužjaka. Sax i sur. (1979) mjerili su letalne doze za natrijev bromat te su dobili rezultate od 140 mg/kg tjelesne težine za miševe i 250 mg/kg za zečeve. Osim kratkotrajnog izlaganja bromatima, istraživana je i dugoročan utjecaj. Kurokawa i sur. (1983) ispitivali su kancerogenost kalijevog bromata na F344 štakorima tako što su im tijekom 110 tjedana davali doze 250 ili 500 mg/L u vodi za piće. Prijavili su skraćen prosječan životni vijek kod muških štakora izloženih višoj dozi, dok su i kod mužjaka i ženki značajno učestaliji tumori bubrežnih stanica. U idućem istraživanju su im tijekom 104 tjedna davali doze od 9,6 i 21,3 mg bromata po kilogramu tjelesne mase te su u 70. tjednu primijećeni efekti početnog stadija tumora. U grupi kojoj je dana veća doza je prijavljen značajan pad važnih spojeva u serumu, uključujući glutamat i piruvat transaminazu, albumin, globulin te kolinesterazu. Većina studija koje su proučavale dugoročan utjecaj bromata na zdravlje kao zaključak imaju da je glavni zahvaćeni organ bubreg.

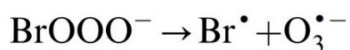
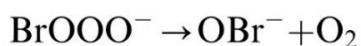
#### **2.4. Nastajanje bromata tijekom ozoniranja**

Bromati tijekom ozoniranja vode za piće nastaju ako su u vodi prisutni bromidi. Prihvaćena su 3 moguća načina na koje ozon reagira s bromidima. Prvi je „direktan“ put, gdje ozon i bromidi međusobno reagiraju i formiraju  $\text{HOBr/OBr}^-$ . Ozon dodatno oksidira  $\text{OBr}^-$  što u konačnici daje bromatni ion. Drugi način je „direktno-indirektni“. Ozon i bromidi daju  $\text{HOBr/OBr}^-$ , a dodatna oksidacija s ozonom ili hidroksil radikalom  $\text{OH}^\bullet$  daje bromat. Treći način je pak „indirektno-direktni“ u kojem su bromidi oksidirani s  $\text{OH}^\bullet$  pri čemu nastane brom radikal, a njegovom oksidacijom s ozonom u konačnici nastaje bromat.

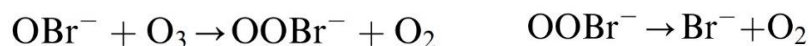


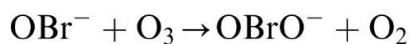
Slika 1. Glavni načini nastajanja bromata (Song i sur. 1996)

Načini nastanka bromata se preglednije mogu vidjeti na slici 1, a njihovo poznavanje svakako može pomoći postrojenjima kako bi izabrali odgovarajuću kontrolu procesa i minimizirali nastajanje bromata. Ove reakcije su izrazito kompleksne i nelinearne jer i ozon i OH<sup>•</sup> doprinose procesu oksidacije. Oba su moćni oksidansi s oksidacijskim potencijalom od 2,7 elektronvolta, dok je usporedbe radi potencijal klora 1,49 eV. Unatoč tome što je hidroksil radikal iznimno moćan oksidans, igra značajno manju ulogu u dezinfekciji zbog svoje visoke reaktivnosti s organskim i anorganskim tvarima u vodi, a nastaje raspadom ozona u vodi budući da je nestabilan. Liu i sur. (2001) proučavali su mehanizam direktnog puta nastajanja bromata te smatraju da je reakcija bromida i ozona reverzibilan proces koji se događa putem BrOOO<sup>-</sup> intermedijera, a koji može dalje reagirati na dva načina:



Prvi mehanizam je transfer putem atoma kisika koji se preferira više od drugog načina, elektronskog transfera. Hipobromit koji se formira u prvoj reakciji u ravnoteži je s hipobromitnom kiselinom (pKa (HOBr)=8,8). U tipičnim uvjetima obrade vode će ravnoteža HOBr/OBr<sup>-</sup> biti pomaknuta prema HOBr (pH=6,5-8). HOBr ne reagira s ozonom, dok OBr<sup>-</sup> dalje prolazi kroz reakcije:





Prva reakcija daje  $\text{OBr}^-$  intermedijer koji ponovno daje  $\text{Br}^-$  te je konstanta brzine te reakcije  $330 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , dok za drugu reakciju u kojoj nastaje  $\text{OBrO}^-$  iznosi  $100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . To znači da otprilike samo četvrtina  $\text{OBr}^-$  daje  $\text{BrO}_2^-$  i u konačnici  $\text{BrO}_3^-$ . Razne studije bavile su se proučavanjem reakcija s  $\text{OH}^\bullet$  budući da igraju vrlo bitnu ulogu u oksidaciji bromida i  $\text{HOBr/OBr}^-$ . Prema Klänningu i Wolffu (1985) događaju se sljedeće reakcije:



$\text{Br}^\bullet$  radikal može reagirati s ozonom pri čemu nastaje  $\text{BrO}^\bullet$  ili s  $\text{Br}^-$  pri čemu u konačnici nastaje  $\text{HOBr}$ .  $\text{BrO}^\bullet$  radikali su nestabilni i raspadaju se na  $\text{HOBr/OBr}^-$  i  $\text{BrO}_2^-$ . Za razliku od ozona, koji oksidira samo  $\text{OBr}^-$ ,  $\text{OH}^\bullet$  radikal oksidira i  $\text{HOBr}$  i  $\text{OBr}^-$  u  $\text{BrO}^\bullet$  sličnom brzinom.

Konačna koncentracija bromata ne ovisi samo o ozonu i bromidima, već i o temperaturi, pH, alkalitetu, amonijaku, organskim tvarima te vodikovom peroksidu.

## 2.5. Čimbenici koji utječu na nastanak bromata

### 2.5.1. Koncentracija bromida

Bromidni ion se u vodi može pojaviti iz morske vode ili otapanjem geoloških formacija, ali u vodu može doći i ljudskim aktivnostima kao što su špricanje biljaka metil bromidom ili sipanjem soli po cestama tijekom zime. Specifičan utjecaj na bromirane nusprodukte dezinfekcije zbog ispuštanja bromida uključuju rudarenje soli, otpad iz elektrana na ugljen i tekstilnih industrija. U Kanadi su se 1993. u ožujku i kolovozu mjerile koncentracije bromida u 53 različita uzorka koja su uključivala rijeke, jezera te prirodne izvore vode. U ožujku su bromidi nađeni samo u 2 uzorka, dok su u kolovozu nađeni u 10 uzoraka (Health Canada, 1995). Mjerali su razine i tijekom zime 2012. te ljeta 2013. te pronašli bromide u 22 od 23 uzorka u rasponu koncentracija od 0,034 do 2,55 mg/L, srednje vrijednosti 0,62 mg/L. U SAD-u je prosječna koncentracija u vodi 0,1 mg/L (M. Siddiqui & Amy, 1994). U brojnim vodama u kojima su koncentracije bromida ispod 20  $\mu\text{g/L}$  postoji vrlo mala vjerojatnost za nastajanje bromiranih nusprodukata. U vodama s koncentracijama u rasponu od 50 – 100  $\mu\text{g/L}$  nastajanje bromata bi moglo biti problematično, dok u vodama koje imaju preko 100  $\mu\text{g/L}$  bromida formiranje bromata je izrazito problematično (Urs Von Gunten, 2003). Općeprihvaćeno je da povećana koncentracija bromida svakako dovodi do povećane koncentracije bromata tijekom ozoniranja. Međutim, zbog drugih parametara nije moguće procijeniti točan potencijal nastajanja bromata. Gillogly (2001) je primjerice procijenio potencijal formiranja bromata u 3 uzorka vode koncentracija bromida 145, 170 i 200  $\mu\text{g/L}$ , s dozom ozona od 1 mg/L i 1 mg otopljenog

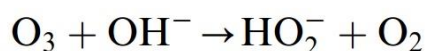
organskog ugljika. Dobivene koncentracije bromata su bile 23, 4.2 i 35 µg/L, pri čemu je u drugom uzorku vode bio prirodno prisutan amonijak, koji inhibira nastajanje bromata.

### **2.5.2. Doza ozona**

Ozon ima vrlo važnu ulogu u formiranju bromata. Što se primijeni veća doza ozona, time se dovodi do nastanka bromata u većim koncentracijama (Krasner i sur., 1993; von Gunten & Hoigné, 1994). Doza ozona koja se primjenjuje ovisi o ciljevima obrade vode, sezonskim promjenama temperature vode kao i fluktuacijama prirodnih organskih tvari, ali i brojnim drugim karakteristikama vode. Krasner i sur. (1993) otkrili su da ako nema prisutnog rezidualnog ozona, bromati neće nastajati. To bi značilo da se spojevi broma ne natječu s drugim tvarima u vodi koje se trebaju dezinficirati kao npr. organska tvar. Također tvrde da je potrebna doza ozona za obradu vode proporcionalna koncentraciji otopljenog organskog ugljika (DOC). Tipičan O<sub>3</sub>/DOC omjer doze prijavljen u literaturi je u rasponu od 0,5 – 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Miltner i sur. (1992) otkrili su da bromati nisu detektirani dok tijekom tretmana nije postignut jednak omjer ozona i ukupnog organskog ugljika. Westerhoff i sur., (2005) tvrde da su doze ozona u obradi vode između 0,1 do 5 mg/L, dok su za uklanjanje boja primjenjivane i doze od 16-20 mg/L. Amy i Siddiqui (1991) otkrili su da nakon ozoniranja vode koja je trebala proći obradu, ako se nastavi tretirati ozonom, koncentracija bromata raste sve dok se u njih ne prevedu svi bromidi. Postrojenja za obradu vode bi trebala biti uvijek upoznata sa sezonskim promjenama kako bi primijenili odgovarajuću dozu ozona, a pritom pokušali i minimizirati nastanak bromata i ostalih bromiranih nusprodukata. Cilj obrade vode bi trebao biti da se voda uspješno dezinficira najnižom mogućom dozom ozona.

### **2.5.3. pH-vrijednost**

Smatra se da će sniženje pH vrijednosti ispod 7 prije ozoniranja vode rezultirati nastajanjem bromata u manjim koncentracijama nego što bi nastalo da je pH iznad 7 (Song i sur., 1996). Pri nižim pH vrijednostima je brzina raspada ozona manja jer OH<sup>-</sup> inicira razgradnju, a pri tome nastaje hidroksil radikal zaslužan za formiranje bromata u „direktno-indirektnom“ i „indirektno-direktnom“ putu.



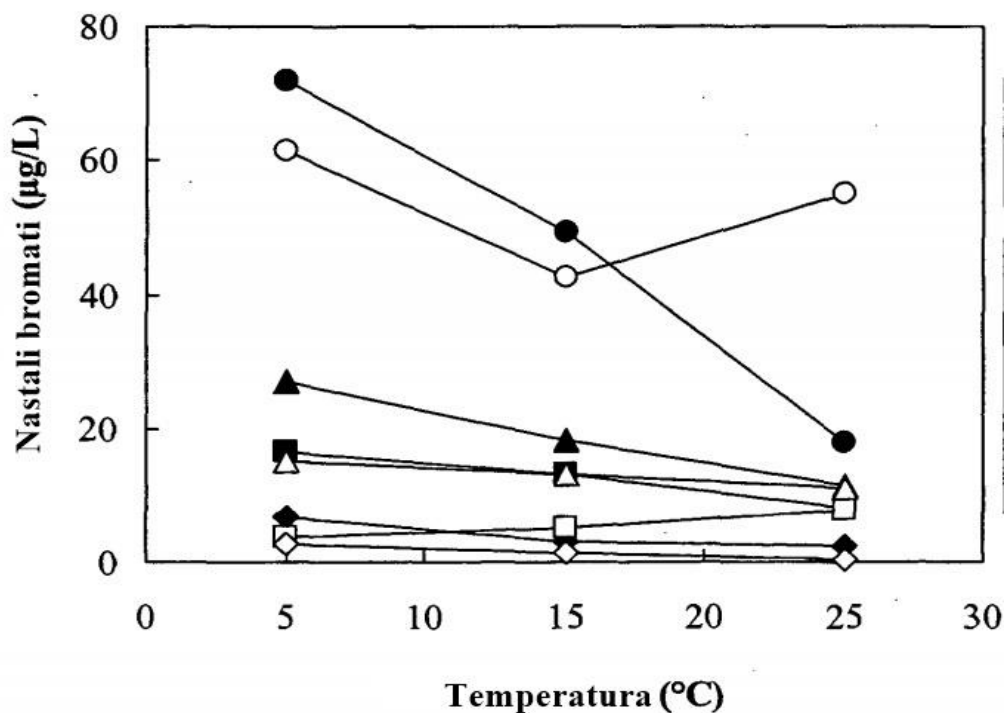
Povećana stabilnost ozona kao dodatan benefit ima taj da je dovoljno primijeniti nižu dozu za razliku od slučaja pri većem pH, što pogoduje manjem nastanku bromata. Snižena pH

vrijednost osim zbog smanjenog nastanka  $\text{OH}^\bullet$  radikala ključna je i zbog određivanja ravnoteže  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  para. Ispod pH 8,8 ( $\text{pKa}(\text{HOBr})=8,8$ ) ravnoteža je pomaknuta u smjeru HOBr koji je manje odgovoran za nastajanje bromata, što znači da se limitira količina dostupnog  $\text{OBr}^-$  za reakciju s ozonom. Međutim, HOBr vrlo lako reagira s organskim tvarima, pa uz korist smanjenog nastajanja bromata nastupa povećana koncentracija bromiranih organskih nusprodukata. Smatra se da se prilikom sniženja pH za jednu jedinicu može ostvariti redukcija bromata za 30 – 50 % (Gillogly, 2001). Krasner i sur. (1993) primijetili su značajnu redukciju formiranja bromata pri sniženju pH-vrijednosti sa 7,9 na 7. Daljnje sniženje pH na 6 nije dovelo do dodatnog smanjenja koncentracije bromata. Međutim, tijekom dezinfekcije ozonom i peroksidom, dodatno sniženje do pH 6 je reduciralo formiranje bromata. Taj efekt se vjerojatno dogodio zbog redukcije doze ozona jer se primijenjena doza smanjuje uz smanjivanje pH-vrijednosti. U SAD-u je doza sredstva za dezinfekciju regulirana zahtjevom da se zadovolji C x T kriterij, što znači da za postizanje željene dezinfekcije mora biti prisutan rezidual koncentracije sredstva (C) određeno vrijeme (T). Budući da je ozon stabilniji pri nižem pH, potrebno je manje ozona da bi se održala određena rezidualna koncentracija određeno vrijeme. Osim mogućnosti nastajanja bromiranih nusprodukata, sniženje pH-vrijednosti ima još nedostataka koje treba imati na umu prije primjenjivanja ove metode za redukciju bromata. Niski pH je nepoželjan u smislu kontrole korozije, pa može biti potrebno dodatno povećavanje pH, a povećava se i koncentracija ukupnih otopljenih krutina u vodi. Sama izvedivost smanjenja pH može biti ograničena ako je voda izrazito lužnata. Uobičajene tvari za sniženje pH su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri čemu se preferira  $\text{CO}_2$  jer je sigurnija alternativa sumpornoj kiselini. Međutim,  $\text{CO}_2$  je također i slabija kiselina, pa troškovi mogu biti previsoki ako je nužna veća promjena pH (Williams i sur., 2003).

#### **2.5.4. Temperatura**

Utjecaj temperature na formiranje bromata tijekom ozoniranja je trostruk: Ozon je stabilniji pri nižim temperaturama, s porastom temperature raste razina oksidacije, pKa para  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  pada kako temperatura raste (Siddiqui i sur., 1995). Osim ovih efekata, povišena temperatura utječe i na inaktivaciju patogena, ali može i ubrzati reakciju ozona s drugim tvarima u vodi kao npr. organskim tvarima ili amonijakom, pa može ostati manja doza ozona za oksidaciju bromida u bromate. Elovitz i sur. (2000) proučavali su utjecaj temperature na brzine reakcija  $\text{O}_3$  i  $\text{OH}^\bullet$  te su pri povišenju temperature s  $5^\circ$  na  $35^\circ\text{C}$  primijetili brži raspad ozona, dok za  $\text{OH}^\bullet$  reakcije nisu primijetili nikakvu značajnu promjenu. Time se zaključuje da će promjena temperature imati utjecaj prvenstveno na reakcije koje uključuju sam ozon. Siddiqui i Amy (1993) su proučavali utjecaj povišenja temperature s  $20^\circ$  na  $30^\circ\text{C}$  ( $\text{O}_3/\text{DOC}=3$ ,  $\text{pH}=7,5$ ,  $[\text{Br}^-]=1\text{mg/L}$ ) te

dobili povećanje koncentracije bromata za 20 %. Gillogly (2001) je mjerio utjecaj temperature na 5 različitih uzoraka vode pri pH 7, s koncentracijama bromida u rasponu od 17 – 200 µg/L te je dobio u prosjeku 46% manje formiranih bromata pri 10°C nego pri 20°C, pritom je doza ozona bila čak povećana kako bi se postigao isti efekt dezinfekcije pri nižoj temperaturi. Međutim, u literaturi ima i zbunjujućih rezultata istraživanja. Nešto više takvih rezultata raznih istraživanja mogu se vidjeti na slici 2.



Slika 2. Ovisnost formiranja bromata o temperaturi (Gillogly, 2001)

U laboratorijima pri pH 7 ispitivano je 8 uzoraka vode iz rijeka i jezera država SAD-a i Kanade. U 7 od 8 rezultata koncentracija bromata povišenjem temperature smanjila, dok je samo uzorak rijeke Houston, Houston, Texas dobio povećanje bromata porastom temperature te se to pripisuje visokoj koncentraciji otopljenog organskog ugljika (9,4 mg/L), brzom raspadu ozona te vrlo niskom alkalitetu (28 mg/L). Ovakvi rezultati se djelomično mogu pripisati i nedostatku opreme i kontrole sustava budući da su istraživanja provedena na razini laboratorijskog reaktora. Efekt temperature je važan jer je teško postići inaktivaciju patogena pri niskoj temperaturi, a s visokom temperaturom dolazi do porasta nastanka bromiranih organskih nusprodukata, dok za same bromate rezultati relativno variraju. Budući da postrojenja tijekom obrade vode teško mogu podesiti temperaturu, trebaju biti svjesni sezonskih promjena i kako one utječu na sve parametre te podesiti ciljeve obrade vode sukladno tome.

### **2.5.5. Alkalitet**

Primarni izvor alkaliteta u vodi su karbonati, za koje se pretpostavlja da su u ravnoteži prilikom tretiranja vode. Poznato je da se bikarbonati ( $\text{HCO}_3^-$ ) i karbonati ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ponašaju kao čistači  $\text{OH}^\bullet$  radikala, pa se očekuje da će povišenje alkaliteta rezultirati smanjenjem formiranja bromata tako da se blokiraju „direktno/indirektni“ i „indirektno/direktni“ putevi. Međutim, alkalitet uklanja  $\text{OH}^\bullet$  putem sljedećih reakcija pri čemu nastaje karbonatni radikal ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) koji je blagi oksidans (Von Gunten i sur., 1995):



Kao rezultat tih reakcija, budući da je uklonjen  $\text{OH}^\bullet$ , blokirano je nastajanje bromata preko dva moguća puta te može biti i smanjen raspad ozona. Ipak, formiranje bromata je i dalje moguće preko „direktnog“ puta, a  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  može reagirati s  $\text{OBr}^-$  što u konačnici također daje bromate. Kinetika tih reakcija je kompleksna, a u literaturi je navedeno da alkalitet može ili inhibirati ili potaknuti nastajanje bromata. Krasner i sur. (1993) su dobili rezultat da je pri pH 7 povećan alkalitet reducirao nastajanje bromata, dok se već pri pH 8 nastajanje bromata povećalo. Song i sur. (1996) u svojim mjerenjima dobili su uz povećan alkalitet povećanje koncentracije bromata što pripisuju oksidaciji  $\text{OBr}^-$  s  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Von Gunten i sur. (1995) nisu primijetili nikakav značajniji pomak u formiranju bromata u ovisnosti o alkalitetu. Hofmann i sur. (2002) tvrde da kad je amonijak prisutan (0,4 mg/L), formiranje bromata se reduciralo kako se alkalitet povećao ( $\text{O}_3 = 3$  mg/L, bromidi = 0,2 mg/L, pH = 7,5, T = 20 °C, alkalitet = 50, 120, 357 mg/L kao  $\text{CaCO}_3$ ). Može se zaključiti da utjecaj alkaliteta svakako ovisi o ostalim karakteristikama vode i može varirati sezonski.

### **2.5.6. Organske tvari**

Prirodna organska tvar još je jedan važan parametar kvalitete vode za kojeg je poznato da utječe na formiranje bromata. Najčešće metode koje se koriste za mjerenje reaktivnosti organske tvari su ukupni organski ugljik, otopljeni organski ugljik te UV apsorbancija pri valnoj duljini od 254 nm (UV254). Specifična UV254 apsorbancija (SUVA) se može koristiti za procjenu potencijala formiranja bromiranih nusprodukata dezinfekcije ( $\text{SUVA} = \text{UV254}/\text{DOC}$ ). Reaktivnost organske tvari može se mijenjati sezonski, tijekom perioda kiše ili cvjetanja algi, ili pak zbog promjena na području izvora vode (požari, obrađivanje zemlje). Prisutnost organske tvari ima ulogu u brojnim reakcijama od kojih je jedna ta da organska tvar troši ozon za svoju oksidaciju, što može utjecati na učinkovitost same dezinfekcije. Druga je reakcija s  $\text{HOBr}$  pri čemu nastaju



nepoželjni nusprodukti kao što su bromoform ili bromoctena kiselina. Međutim, organska tvar tim reakcijama uklanja  $\text{OH}^\bullet$  radikal i tako može blokirati „direktno-indirektni“ i „indirektno-direktni“ put nastanka bromata. Organska tvar također reagira i s ozonom, pri čemu nastaju  $\text{OH}^\bullet$ , vodikov peroksid i superoksid ( $\text{O}_2^-$ ) koji mogu ubrzati raspad ozona (Amy i sur., 1997). U prisutnosti organske tvari koncentracije bromata se snižavaju, jer ona reagira s  $\text{O}_3$  i  $\text{OH}^\bullet$  i pritom reducira količinu oksidansa dostupnog za oksidaciju bromida. Međutim, koncentracija bromata ovisi i o tipu i količini organske tvari. Ozon preferira reakcije s određenim frakcijama organske tvari, dok  $\text{OH}^\bullet$  reagira relativno neselektivno (Westerhoff i sur., 1998). Legube i sur. (2004) tvrde da je hidrofobna frakcija organske tvari manje efikasna u uklanjanju  $\text{OH}^\bullet$ . Amy i sur. (1997) proučavali su utjecaj organske tvari na formiranje bromata u pet uzoraka površinskih voda i jednom uzorku podzemne vode te primijetili da je prisutnost hidrofobne frakcije rezultirala nastajanjem manje bromata. Isti efekt potvrdio je i Gillogly (2001). Autori su zaključili da organska tvar ima zbujujući utjecaj na potrebnu dozu ozona, raspad ozona i dezinfekciju te smatraju da bi uklanjanje organske tvari prije ozoniranja bilo vrlo korisno. Grefte i sur. (2013) proučavali su jedan uzorak površinske vode pri različitim stadijima obrade i različitim koncentracijama otopljenog organskog ugljika. Primijetili su da potrebna doza ozona ovisi uglavnom o hidrofobnoj frakciji organske tvari koja je jako reaktivna s  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\bullet$  i  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$ . Formiranje bromata je veće što je omjer ozona i otopljenog organskog ugljika veći, pa se zaključuje da je nužno održavati taj omjer što nižim, što će se postići uklanjanjem frakcije organske tvari koja troši ozon. Postrojenja za obradu vode trebala bi pratiti koncentraciju organske tvari i znati kako ona utječe na potrebu za ozonom te na formiranje bromata. Bilo bi potrebno mjeriti ukupni otopljeni ugljik kao i apsorbanciju pri 254 nm (SUVA) budući da se time može saznati reaktivnost organske tvari i primijetiti promjene u kvaliteti vode.

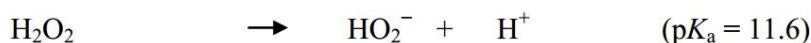
### **2.5.7. Amonijak**

Brojne studije dokazale su da amonijak može inhibirati nastajanje bromata. Dodatkom amonijaka ne utječe se na stabilnost ozona, pa time procesi oksidacije i dezinfekcije ostaju nepromijenjeni. On u vodi vrlo brzo reagira s  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  pri čemu nastane monobromamin te se tako efektivno blokira „direktni“ i „direktno/indirektni“ put nastanka bromata. Dok god se bromidi tijekom ozoniranja odvoje u formi monobromamina, ne mogu se prevesti u bromate, a niti sami bromamini ne pridonose njihovom nastanku. Međutim, kad se sav prisutni amonijak oksidira, istrošena je mogućnost prevođenja  $\text{HOBr}$  u bromamine, pa se formiranje bromata opet odvija. Osim toga, amonijak ne blokira „indirektno/direktni“ put jer ne reagira s  $\text{OH}^\bullet$ , pa i u njegovoj prisutnosti nastaju bromati. Zbog toga se može reći da amonijak efektivno reducira njihov nastanak, ali ih ne može u potpunosti eliminirati. Prilikom korištenja ove metode javlja

se i problem nestabilnosti bromamina pod utjecajem ozona. Ozon može oksidirati bromamine pri čemu se oni raspadaju na bromide i nitrate (Haag i sur., 1984) te su time bromidi opet dostupni za formiranje bromata, a nitrati ne mogu ni na koji način blokirati njihovo nastajanje. U svrhu istraživanja utjecaja amonijaka na nastajanje bromata provedene su brojne studije čiji rezultati su pokazali da efektivnost varira uglavnom u ovisnosti o različitim karakteristikama i sastavu vode. Siddiqui i Amy (1993) objavili su da se formiranje bromata reduciralo za 36% kad se amonijak dodao u vodu prije ozoniranja (amonijak/O<sub>3</sub>=0,25 mg/mg; pH 7,5). Krasner i sur. (1993) zaključili su da pri pH 8 i nižim vrijednostima dodatak amonijaka nije efektivan. Amy i Siddiqui (1999) prijavili su 20 – 84% smanjenja nastajanja bromata dodatkom 1 mg/L amonijaka u vodu u kojoj nije bilo prisutnih organskih tvari te čiji pH je bio u rangu od 6,5 do 8,5. Pinkernell i Von Gunten (2001) u svom istraživanju primijetili su da je dodatkom amonijaka u koncentraciji od 200 µg/L nastalo 50% manje bromata, dok se daljnjim dodavanjem amonijaka iznad 200 µg/L nije postigla dodatna redukcija. Hofmann i Andrews (2001) ustanovili su da amonijak s HOBr/OBr<sup>-</sup> najefikasnije reagira pri pH 9, koji je srednja vrijednost pK vrijednosti amonijaka (9,3) i HOBr/OBr<sup>-</sup> para (8,8). Kod pH vrijednosti između 6 i 8 reakcija se usporava, što omogućuje da nastane više bromata „indirektno/direktnim“ putem. Hulsey i sur. (2003) osmislili su patent za reduciranje bromata kombinacijom klora i amonijaka. Proces je osmišljen da se voda prije ozoniranja tretira klorom kako bi oksidirao određene komponente, pa je kasnije potrebno dodati manju dozu ozona za potpunu oksidaciju čime će u konačnici nastati manje bromata. Nužno je da se sav klor iskoristi ili da se rezidualna koncentracija minimizira jer će u suprotnom reagirati s ozonom i tako ga trošiti, a osim s ozonom reagirat će i s amonijakom te tvoriti kloramine, čime će se umanjiti sposobnost amonijaka da reducira nastanak bromata. Nakon klora u vodu se dodaje amonijak koji reagira s bromidima i tako blokira njihovu reakciju s ozonom, a samim time i nastajanje bromata. Na kraju se pušta ozon kojeg se dodaje u koncentraciji potrebnoj da se uspješno provede dezinfekcija, a doza je u konačnici manja nego što bi bila bez predtretmana klorom i amonijakom. Predlaže se da se amonijak dodaje u koncentraciji od 0,1 – 0,5 mg/L, čime se kod nekih postrojenja za obradu vode u SAD-u postigla konačna koncentracija bromata manja od 5 µg/L. Buffle i sur. (2004) primijenili su klor u koncentraciji od 1,12 mg/L nakon čega je dodano 0,4 mg/L amonijaka (Br<sup>-</sup>=0,56 mg/L, O<sub>3</sub>=6 mg/Lmin, pH 8, temperatura 20°C) te su dobili 86% manje bromata. Otkriveno je da ovaj proces može ukloniti i OH<sup>\*</sup> što također rezultira smanjenjem nastajanja bromata. Međutim, taj efekt bi mogao imati nepoželjan učinak ukoliko je procesom potrebno oksidirati komponente okusa i mirisa te lijekove.

### 2.5.8. Vodikov peroksid

Vodikov peroksid ubrzava raspad ozona u  $\text{OH}^\bullet$  koji je vrlo moćan oksidans. Dodatak  $\text{H}_2\text{O}_2$  uz ozon smatra se naprednim procesom oksidacije koji se koristi kako bi se u vodi oksidirale komponente okusa i mirisa, ali i uklonili pesticidi ili lijekovi. Procijenjeno je da se dodatak vodikovog peroksida može koristiti kao strategija za smanjenje nastajanja bromata (Song i sur., 1996). U prisutnosti vodikovog peroksida događaju se sljedeće reakcije:



Zadnji korak je kritičan za bromate budući da uključuje redukciju HOBr u  $\text{Br}^-$ . Budući da su i vodikov peroksid ( $\text{p}K=11,6$ ) i HOBr ( $\text{p}K=8,8$ ) ovisni o pH, prilikom korištenja peroksida kao metodu za smanjenje formiranja bromata postoji jaka ovisnost o pH. Reakcija je najučinkovitija oko srednje vrijednosti  $\text{p}K$  10,2. Rezultati istraživanja su uglavnom zbunjujući te se prilikom njihovog tumačenja treba uzeti u obzir upravo efekt pH-vrijednosti. Song i sur. (1997) mjerili su utjecaj dodavanja vodikovog peroksida u 4 različita uzorka vode ( $\text{pH}$  7,5;  $\text{O}_3=6$  mg/L;  $\text{Br}^- =400$   $\mu\text{g/L}$ ;  $\text{DOC}=3$  mg/L;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,35$  mg/mg  $\text{O}_3$ ). U 2 uzorka nastajanje bromata je poraslo za 30 – 36%, dok se u druga dva smanjilo za 30 – 64%. Amy i Siddiqui (1999) također su mjerili utjecaj dodatka vodikovog peroksida na formiranje bromata te primijetili da je pri  $\text{pH}$  6,5 nastalo manje bromata, dok ih je nastalo značajno više pri  $\text{pH}$  8,5. Acero i von Gunten (2001) otkrili su da je dodatak  $\text{H}_2\text{O}_2$  znatno ubrzao raspad ozona u vodama s niskom koncentracijom otopljenog organskog ugljika (1 mg/L) i visokim alkalitetom (5,2 mM  $\text{HCO}_3^-$ ), dok u prisutnosti visoke koncentracije otopljenog organskog ugljika (3,2 mg/L) i niskog alkaliteta (3,8 mM  $\text{HCO}_3^-$ ) dodatak  $\text{H}_2\text{O}_2$  nije imao značajnog utjecaja na raspad ozona. Postrojenja za obradu voda koja razmišljaju o korištenju vodikovog peroksida za kontrolu formiranja bromata trebaju imati na umu da on vodi do ubrzanog raspada ozona što bi moglo onemogućiti uspješno provođenje dezinfekcije. Ako ciljevi obrade vode uključuju i naprednu oksidaciju i dezinfekciju, dodatak peroksida se ne preporučuje.

## 2.6. Uklanjanje bromata

Kad u vodi jednom nastanu bromati, teško ih je ukloniti. Iako se sve metode za kontrolu bromata temelje na prevenciji njihovog nastanka, tehnički ih je moguće ukloniti koristeći se nekom od sljedećih metoda: adsorpcijom aktivnim ugljenom, redukcijom dvovalentnim željezom, UV zračenjem, membranskim procesima te ionskom izmjenom. Međutim, ove metode uglavnom su istraživane na laboratorijskoj razini te se smatraju novčano neisplativima. Najviše istraživanja fokusiralo se na uklanjanje bromata filtracijom s aktivnim ugljenom, mikrobiološku filtraciju s biološki aktivnim ugljenom, ali i na sporu filtraciju kroz pješčane filtre. Upravo ovi procesi nerijetko slijede nakon ozoniranja kako bi se uklonile biorazgradive organske komponente. Amy i Siddiqui (1999) zaključili su da uspješnost uklanjanja bromata adsorpcijom aktivnim ugljenom ovisi o pH ulazne vode, tipu aktivnog ugljena te o kontaktnom vremenu. Asami i sur. (1999) tvrde da granulirani aktivni ugljen može ukloniti bromate s početne koncentracije od 50 µg/L na 10 µg/L za 50 dana nakon čega se performanse filtra smanjuju, pa nakon 3 mjeseca nije prijavljena nikakva dodatna redukcija. Prisutnost prirodne organske tvari ili visokih koncentracija drugih aniona smanjuju sposobnost granuliranog aktivnog ugljena za uklanjanje bromata.

Druga metoda koristi  $\text{Fe}^{2+}$  kao sredstvo za redukciju bromata u bromide. Amy i Siddiqui (1999) proveli su istraživanje na laboratorijskom uređaju te dobili redukciju od 40-80% bromata. Međutim, proces ovisi o dozi, pH i temperaturi, čijim sniženjem s 20°C na 10°C se ukloni gotovo 50% manje bromata. Smatra se da je u vodi potrebno održavati rezidualnu koncentraciju  $\text{Fe}^{2+}$  od barem 1 mg/L kako bi se osiguralo dovoljno uklanjanje bromata, no to je za neprihvatljivo za standard obrađene vode za piće.

Amy i Siddiqui (1999) istraživali su i efikasnost UV zračenja kao još jedne od metoda za uklanjanje bromata te zaključili da ona varira ovisno o karakteristikama vode, UV dozi te primijenjenoj valnoj duljini. Nisko i srednjetlačne živine lampe dovode do redukcije bromata u HOBr te zatim u  $\text{Br}^-$ , ali kako bi se ostvarila redukcija s 50 µg/L na 10 µg/L potrebne su doze iznad 1000 mJ/cm<sup>2</sup> što je oko 100 puta više od doze potrebne za dezinfekciju vode, pa je stoga ova metoda limitirana i ekonomskim čimbenicima.

Za uklanjanje bromata moguće je primijeniti membranske procese u koje spadaju reverzna osmoza, reverzna elektrodijaliza te ionska izmjena, ali je efektivnost ovih metoda procijenjena samo na laboratorijskim modelima. Reverznom osmozom uspješno se može ukloniti oko 96% bromata te na membranu temperatura nema nikakvog utjecaja. Elektrodijaliza koristi istosmjernu struju za prijenos iona kroz par suprotno nabijenih membrana, omogućujući njihovo uklanjanje iz vode. Reverzna elektrodijaliza je modificiran proces tijekom kojeg se

polarnost elektrode promijeni kako bi se uklonio kamenac i očistile površine membrana. Metoda je manje efikasna od reverzne osmoze jer ima smanjene performanse pri nižoj temperaturi, a ne uklanja ni organske tvari niti provodi dezinfekciju.

Ionska izmjena još je jedna moguća metoda, ali je dostupno vrlo malo informacija o njenom korištenju s ciljem uklanjanja bromata. Chen i sur. (2014) proveli su šaržni eksperiment koristeći jako bazni makroporozni izmjenjivač s matriksom od umreženog polistirena gdje su kao funkcionalne grupe bili kvarterni amini, a kao pokretni ioni  $\text{Cl}^-$ . Izmjena je izrazito ovisna o pH te autori navode da se koncentracija bromata s 200 - 600  $\mu\text{g/L}$  može reducirati na 10  $\mu\text{g/L}$  pri pH 4,5 – 10, a redukcija do 5  $\mu\text{g/L}$  se može postići između pH 5 i 8,5. Umjesto bromata, tehnički je moguće ukloniti bromide iz ulazne vode kao preventivnu mjeru. Reverzna osmoza zasad se smatra najefikasnijom metodom uklanjanja bromida. Međutim, većina istraživanja provedena je s morskom vodom za desalinizaciju, pa nije procijenjena isplativost specifično za bromide, ali se generalno smatra neisplativom.

## **2.7. Analitičke metode određivanja bromata**

Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) trenutno ima 7 odobrenih metoda za analizu bromata u vodi za piće. Metode se temelje na ionskoj kromatografiji s raznim tehnikama detekcije, a čiji minimalni limit ovisi o laboratoriju koji provodi analizu, o prirodi interferenata u uzorku te o specifičnoj opremi koja se koristi. Uzorci se trebaju skupiti u prethodno očišćene neprozirne plastične epruvete ili u bočice od jantarnog stakla. Prije mjerenja bi bilo korisno ukloniti visoke koncentracije klorida jer mogu interferirati s bromatima, a isto tako utjecaj na minimalni limit detekcije imaju vode s visokim ukupnim organskim ugljikom zbog maskirajućeg efekta organske tvari i karbonata koji interferiraju s bromatima. Najveći problem s određivanjem bromata je to što ih je teško s potpunom sigurnošću izmjeriti u koncentracijama nižim od 5  $\mu\text{g/L}$ . Starije metode uz ionsku kromatografiju koriste detektore provodljivosti, dok su danas češći UV/Vis detektori.

### 3. ZAKLJUČAK

Bromati su za ljude u visokim koncentracijama štetni i kancerogeni ukoliko smo im dugotrajno izloženi. U prirodi ih ima zanemarivo malo, tako da je njihov jedini bitan izvor voda za piće obrađena ozonom te su potencijalno opasni ako se nalaze u koncentraciji koja premašuje 10 µg/L koja je ujedno i maksimalna dozvoljena. U Hrvatskoj ovaj problem nije još toliko izražen budući da se ozon za obradu vode koristi tek u 4 grada: Slavonskom Brodu, Osijeku, Donjem Miholjcu te jezeru Butoniga u Istri. Budući da je bromate, kao i bromide zasad teško i neisplativo uklanjati, sve metode kontrole trebaju se bazirati na sprječavanju njihovog nastanka. Sa sigurnošću se može reći da će manje bromata nastati što je u ulaznoj vodi prisutno manje bromida, primjenom što niže doze ozona, snižavanjem pH te dodatkom amonijaka. Temperatura, organske tvari, alkalitet i vodikov peroksid nemaju strogo definiran utjecaj zbog konfuznih podataka u literaturi. Odgovornost za minimiziranje nastanka bromata je na voditeljima postrojenja za obradu vode koji moraju voditi računa i konstantno pratiti sastav ulazne sirove vode te parametre procesa mijenjati ovisno o potrebi i ciljevima obrade vode.

### 4. LITERATURA

- Acerio, J. L., & von Gunten, U. (2001). Characterization of oxidation processes : Ozonation and the AOP O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, 13(6), 90–100. <https://doi.org/10.1016/0043>
- Ahmad, M. K., & Mahmood, R. (2012). Oral administration of potassium bromate, a major water disinfection by-product, induces oxidative stress and impairs the antioxidant power of rat blood. *Chemosphere*, 87(7), 750–756. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.073>
- Amy, G., & Siddiqui, M. (1999). Strategies to control bromate and bromide. Retrieved from [https://www.google.com/books?hl=hr&lr=&id=H33UAafS9u8C&oi=fnd&pg=PR5&dq=amy+siddiqui+1999+strategies+to+control+bromate&ots=K5\\_MwaT86k&sig=AnDRre6lcqfi7RcRkfcRTogjVBE](https://www.google.com/books?hl=hr&lr=&id=H33UAafS9u8C&oi=fnd&pg=PR5&dq=amy+siddiqui+1999+strategies+to+control+bromate&ots=K5_MwaT86k&sig=AnDRre6lcqfi7RcRkfcRTogjVBE)
- Amy Gary L., S. M. S. (1991). Ozone-bromide interactions in water treatment. In *Proceedings - AWWA Annual Conference* (pp. 807–824). Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0026407879&partnerID=40&md5=1054cc60e9ff926beb7d0b30090e4d80>
- Asami, M., Aizawa, T., Morioka, T., Nishijima, W., Tabata, A., & Magara, Y. (1999). Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological

- activated carbon (BAC). *Water Research*, 33(12), 2797–2804.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00504-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00504-1)
- Buffle, M. O., Galli, S., & Von Gunten, U. (2004). Enhanced bromate control during ozonation: The chlorine-ammonia process. *Environmental Science and Technology*, 38(19), 5187–5195. <https://doi.org/10.1021/es0352146>
- Campbell, K. C. M. (2006). Bromate-induced ototoxicity. *Toxicology*, 221(2–3), 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.12.015>
- Chen, R., Yang, Q., Zhong, Y., Li, X., Liu, Y., Li, X. M., ... Zeng, G. M. (2014). Sorption of trace levels of bromate by macroporous strong base anion exchange resin: Influencing factors, equilibrium isotherms and thermodynamic studies. *Desalination*, 344, 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.001>
- Dabeka, R. W., Conacher, H. B. S., Lawrence, J. F., Newsome, W. H., McKenzie, A., Wagner, H. P., ... Pepper, K. (2002). Survey of bottled drinking waters sold in Canada for chlorate, bromide, bromate, lead, cadmium and other trace elements. *Food Additives and Contaminants*, 19(8), 721–732. <https://doi.org/10.1080/02652030210140905>
- Elovitz, M. S., von Gunten, U., & Kaiser, H.-P. (2000). Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties. *Ozone: Science & Engineering*, 22(2), 123–150. <https://doi.org/10.1080/01919510008547216>
- Gillogly, T. (2001). Bromate formation and control during ozonation of low bromide waters. Retrieved from <https://www.google.com/books?hl=hr&lr=&id=3ZzYF8Ct1McC&oi=fnd&pg=PR9&dq=gillogly+2001+bromate+formation&ots=5DmkAVEeWn&sig=HBYQbS19xKnChsjjItnZt-AMMEA>
- Grefte, A., Dignum, M., Cornelissen, E. R., & Rietveld, L. C. (2013). Natural organic matter removal by ion exchange at different positions in the drinking water treatment lane. *Drinking Water Engineering and Science*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.5194/dwes-6-1-2013>
- Haag, W. R., Hoigné, J., & Bader, H. (1984). Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment. *Water Research*, 18(9), 1125–1128. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90227-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90227-6)
- Haag, W. R., & Hoigné, J. (1983). Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate. *Environmental Science and Technology*, 17(5), 261–267. <https://doi.org/10.1021/es00111a004>
- Hara, K., Osada, K., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Shibata, T., & Furuya, K. (2002).

- Atmospheric inorganic chlorine and bromine species in Arctic boundary layer of the winter/spring. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(18).  
<https://doi.org/10.1029/2001JD001008>
- Health Canada. (2006). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality- Summary Table. *Water, Air and Climate Change Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch*, (December 2010), 16.
- Hofmann, R., & Andrews, R. C. (2001). Ammoniacal bromamines: A review of their influence on bromate formation during ozonation. *Water Research*, 35(3), 599–604.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00319-5)
- Hofmann, R., Larcher, S., & Andrews, R. (2002). Effect of several natural water constituents on bromate formation during ozonation. In *Water Science and Technology: Water Supply* (Vol. 2, pp. 501–507).
- Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R., & Staehelin, J. (1985). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III. Inorganic compounds and radicals. *Water Research*, 19(8), 993–1004. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90368-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90368-9)
- Hulsey, R., Neemann, J., ... R. Z.-U. P., & 2003, undefined. (n.d.). Water treatment using ozone and having a reduced likelihood of bromate formation from bromides found in the water. *Google Patents*. Retrieved from <https://www.google.com/patents/US6602426>
- Kläning, U. K., & Wolff, T. (1985). Laser flash photolysis of HClO, ClO<sup>-</sup>, HBrO, and BrO<sup>-</sup> in aqueous solution, Reactions of Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup> atoms. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 89(3), 243–245. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890309>
- Krasner, S. W., Glaze, W. H., Weinberg, H. S., Daniel, P. A., & Najm, I. N. (1993). Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide. *Journal / American Water Works Association*, 85(1), 73–81.
- Kurokawa, Y., Hayashi, Y., Maekawa, A., Takahashi, M., Kokubo, T., & Odashima, S. (1983). Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F344 rats. *Journal of the National Cancer Institute*, 71(5), 965–72.
- Kurokawa, Y., Maekawa, A., Takahashi, M., & Hayashi, Y. (1990). Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate - A new renal carcinogen. *Environmental Health Perspectives*. <https://doi.org/10.1289/ehp.9087309>
- Legube, B. (1996). A Survey of Bromate Ion in European Drinking Water. *Ozone: Science & Engineering*, 18(4), 325–348. <https://doi.org/10.1080/01919519608547323>
- Legube, B., Parinet, B., Gelinet, K., Berne, F., & Croue, J. P. (2004). Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment. *Water Research*,



- 38(8), 2185–2195. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.028>
- Liu, Q., Schurter, L. M., Muller, C. E., Aloisio, S., Francisco, J. S., & Margerum, D. W. (2001). Kinetics and mechanisms of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfite, iodide, and nitrite ions. *Inorganic Chemistry*, 40(17), 4436–4442. <https://doi.org/10.1021/ic000919j>
- Mack, R. B. (1988). Round up the usual suspects. Potassium bromate poisoning. *North Carolina Medical Journal*, 49(5), 243–5. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3374625>
- Michele, B., Fair, P. S., & Hautman, D. P. (1992). Occurrence of Chlorate in Hypochlorite Solutions Used for Drinking Water Disinfection. *Environmental Science and Technology*, 26(8), 1663–1665. <https://doi.org/10.1021/es00032a028>
- Miltner, R. J., Shukairy, H. M., & Summers, R. S. (1992). Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment. *Journal American Water Works Association*, 84(11), 53–62.
- Pinkernell, U., & Von Gunten, U. (2001). Bromate minimization during ozonation: Mechanistic considerations. *Environmental Science and Technology*, 35(12), 2525–2531. <https://doi.org/10.1021/es001502f>
- Potassium bromate. (1999). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer*.
- Siddiqui, M., & Amy, G. (1994). Empirically and Theoretically–Based Models for Predicting Brominated Ozonated By–Products. *Ozone: Science & Engineering*, 16(2), 157–178. <https://doi.org/10.1080/01919519408552419>
- Siddiqui, M. S., & Amy, G. L. (1993). Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions. *Journal / American Water Works Association*, 85(1), 63–72.
- Siddiqui, M. S., Amy, G. L., & Murphy, B. D. (1997). Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research*, 31(12), 3098–3106. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00130-9)
- Siddiqui, M. S., Amy, G. L., & Rice, R. G. (1995). Bromate ion formation - a critical-review. *Journal American Water Works Association*, 87(10), 58–70.
- Song, R., Minear, R., Westerhoff, P., & Amy, G. (1996). Bromate formation and control during water ozonation. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 17(8), 861–868. <https://doi.org/10.1080/09593331708616454>
- Song, R., Westerhoff, P., Minear, R., & Amy, G. (1997). Bromate minimization during ozonation. *Journal / American Water Works Association*, 89(6), 69–78.
- Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product

- formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research*.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)
- von Gunten, U., & Hoigné, J. (1994). Bromate Formation during Ozonization of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environmental Science and Technology*, 28(7), 1234–1242. <https://doi.org/10.1021/es00056a009>
- Von Gunten, U., Hoigne, J., & Bruchet, A. (1995). Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters. In *Water Supply* (Vol. 13, pp. 45–50). Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0029032065&partnerID=tZOtx3y1>
- Westerhoff, P., & AWWA Research Foundation. (2005). *Ozone-enhanced biofiltration for geosmin and MIB removal*. Awwa Research Foundation and American Water Works Association. Retrieved from [https://books.google.hr/books/about/Ozone\\_enhanced\\_biofiltration\\_for\\_geosmin.html?hl=sr&id=RwxSAAAAMAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.hr/books/about/Ozone_enhanced_biofiltration_for_geosmin.html?hl=sr&id=RwxSAAAAMAAJ&redir_esc=y)
- Westerhoff, P., Song, R., Amy, G., & Minear, R. (1998). NOM's role in bromine and bromate formation during ozonation. *Journal / American Water Works Association*, 90(2), 82–94.
- WHO. (2000). Disinfectants and Disinfection By-Products. *WHO Seminar Pack for Drinking - Water Quality*, 27. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(51\)91511-5](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(51)91511-5)
- Williams, M. D., Coffey, B. M., & Krasner, S. W. (2003). Evaluation of pH and ammonia for controlling bromate during *Cryptosporidium* disinfection. *Journal / American Water Works Association*, 95(10), 82–93.

## Izjava o izvornosti

*Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.*

Glossije Nbolemet

ime i prezime studenta