

RAZKUŽEVANJE PITNE VODE S PRIPRAVKI NA OSNOVI KLORA

PREDNOSTI IN SLABOSTI

Dr. Nataša Sovič, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

UVOD

- Priprava pitne vode (razkuževanje) je postopek, s katerim se doseže njena skladnost
- Seznam za snovi za pripravo pitne vode in postopkov dezinfekcije (NIJZ; 17. 06. 2019)
- Seznam biocidov Urada RS za kemikalije

ZGODOVINA – pred 19. stoletjem

- Začetki priprave so se osredotočali predvsem na organoleptične lastnosti vode
- Sushruta, indijski zdravnik, je priporočal, da se voda pred uživanjem prekuha, filtrira skozi pesek in oglje
- V antični Grčiji so pripravljali vodo s pomočjo oglja, peska in s pomočjo sončnega obsevanja
- Stari Egipčani so odstranjevali neraztopljene snovi s pomočjo aluminijevih ali kalijevih soli

ZGODOVINA (priprava vode 19. stoletje)

- Paisley na Škotskem – prvo mesto na svetu, ki je uporabljalo filtre pri distribuciji pitne vode
- Chelsea, London – počasna filtracija skozi peščene filtre
- Naraščanje porabe pitne vode z razvojem stranišč na splahovanje
- Porast primerov kolere in tifusa

RAZKUŽEVANJE (19. stoletje)

1846 – Dr. Ignaz Semmelweis je v dunajski bolnišnici zahteval, da si morajo zdravniki umivati roke z milom in klorirano vodo za preprečevanje okužb pri bolnikih

1854 – Dr. John Snow je uporabljal klor za dezinfekcijo vodnjakov v Londonu, ki so bili vzrok za izbruh kolere.

1879 – Anglež William Soper je uporabljal kalcijev hipoklorit za obdelavo fekalij bolnikov, obolelih za tifusom

1893 – uporabljen klor na pilotni napravi za dezinfekcijo pitne vode v Hamburgu, Nemčija.

1897 – Sims Woodhead je začasno razkuževal pitno vodo ob distribuciji v Maidstone, Kent, in England z uporabo belila (natrijevega hipoklorita).



RAZKUŽEVANJE (20. stoletje)

- 1903 – Prvič uporabljen plinski klor za dezinfekcijo pitne vode Middlekerke, Belgija. (Prej samo uporaba kalcijevega hipoklorita, natrijevega hipoklorita)
- 1908 – Jersey City, NJ, prvo ameriško mesto, ki je pričelo s kloriranjem vode z uporabo natrijevega hipoklorita.
- 1908 – Chicago, IL, vodarna Bubbly Creek prične s kloriranjem vode z uporabo kalcijevega hipoklorita
- 1910 – Youngstown, Ohio, C. R. Darnall , ki je uporabil stisnjen plinski klor iz jeklenega cilindra za kloriranje pitne vode.
- 1914 – vlada ZDA postavi mejo 2 koliformni bakteriji na 100 ml vode kot kriterij, za učinkovito razkuževanje pitne vode
- 1920s – 1930s – priprava pitne vode (filtracija in kloriranje) je občutno znižala število obolelih za posledicami okužb preko vode.

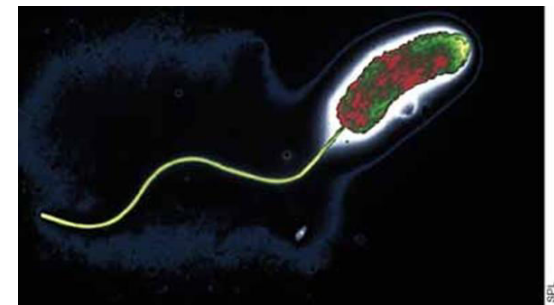


Epidemije v preteklosti

Tifus, Hamburg, 1885 *Salmonella typhi*



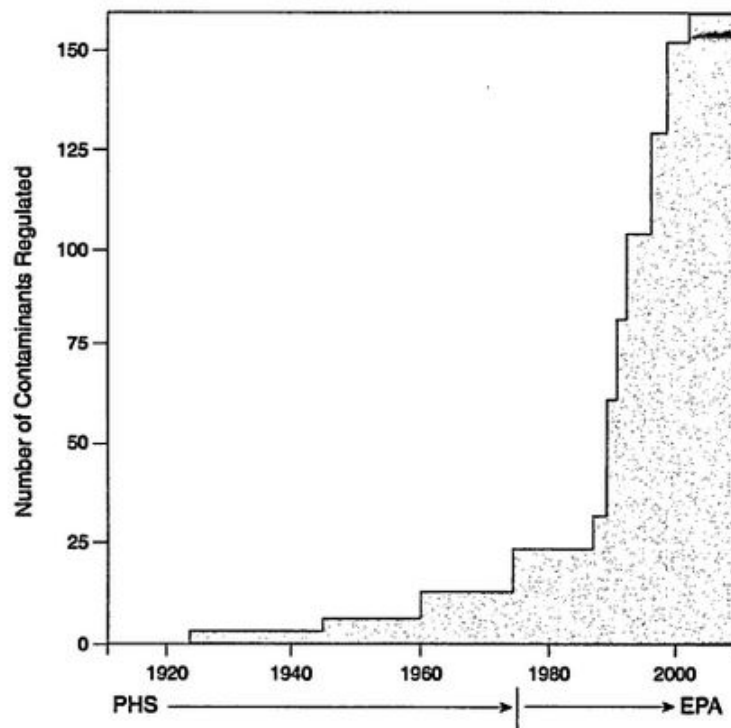
Kolera (München, Hamburg, 19.stoletje)



Hepatitis A (New Delhi, 1955)



Rast števila parametrov, ki imajo določeno mejno vrednost za pitno vodo





Nalezljive bolezni ZDA – 1900-1996

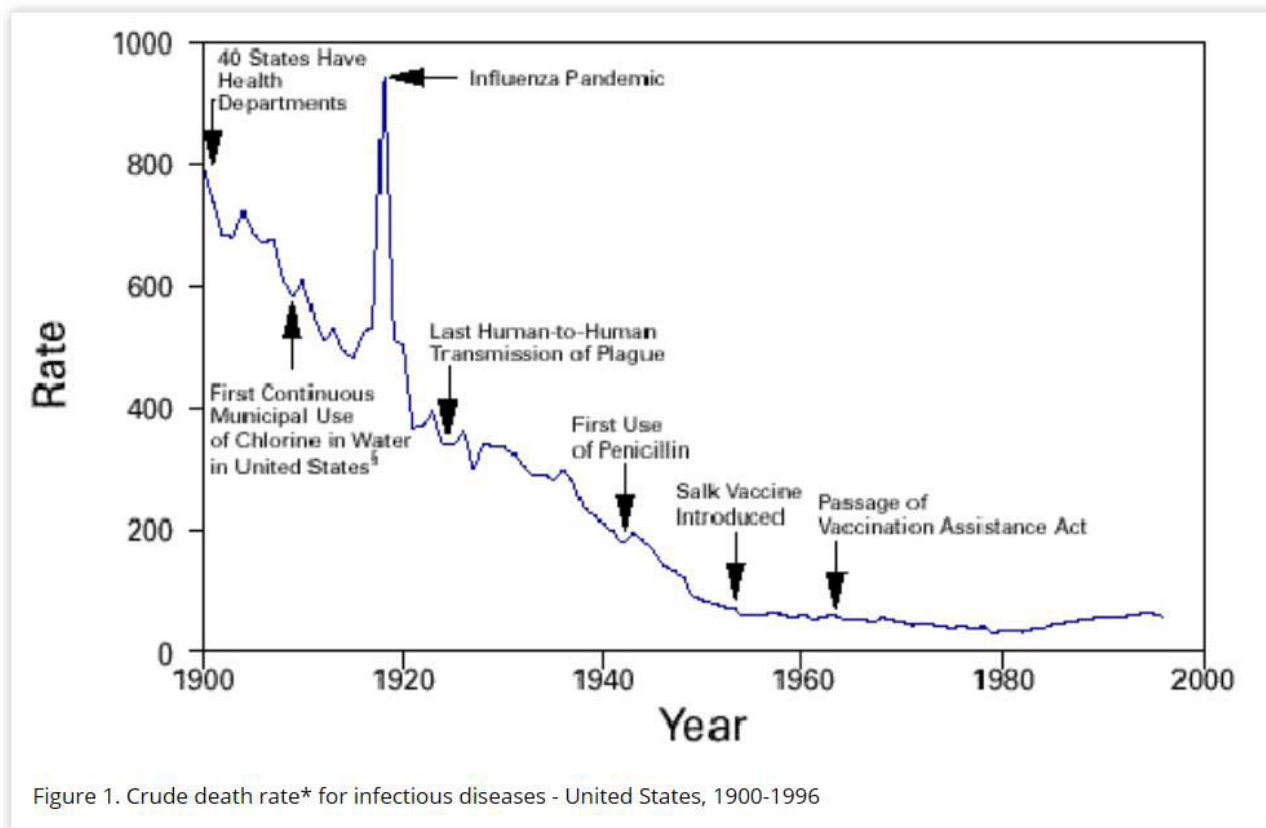
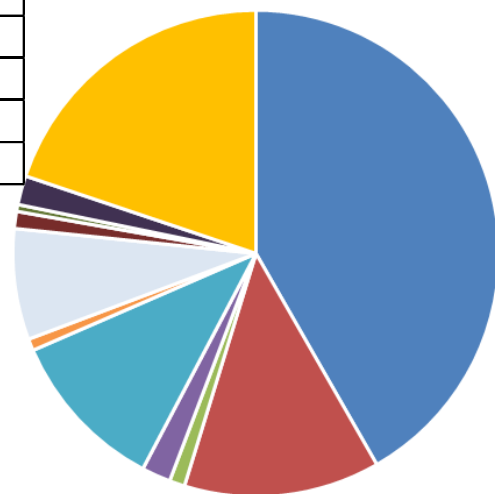


Figure 1. Crude death rate* for infectious diseases - United States, 1900-1996

*Per 100,000 population per year.

Vrsta priprave v Sloveniji

Priprava	Št. oskrbovalnih območij	OO v %
Natrijev hipoklorit	368	44,02
Plinski klor	115	13,76
Kalcijev hipoklorit	9	1,08
Klorov dioksid	17	2,03
UV Žarki	95	11,36
Izosan	7	0,84
Filtracija, ultrafiltracija	65	7,78
Koagulacija, flokulacija	10	1,20
Ozon	4	0,48
Občasna dezinfekcija, drugo sredstvo	17	2,03
Ni priprave, ni podatka	175	20,93



- Natrijev hipoklorit
- Plinski klor
- Kalcijev hipoklorit
- Klorov dioksid
- UV Žarki
- Izosan
- Filtracija, ultrafiltracija
- Koagulacija, flokulacija
- Ozon
- Občasna dezinfekcija, drugo sredstvo
- Ni priprave, ni podatka

Cl₂, HIPOKLORIT-CLO⁻-REAKCIJE

- Cl₂
 - Cl₂+H₂O→**HOCl**+H⁺Cl⁻(pH se znižuje)
 - HOCl↔H⁺+OCl⁻ (ravnotežje pri pH 7.6)

HOCl bolj učinkovit kot OCl⁻
- HOCl, OCl⁻
 - NaOCl+H₂O→**HOCl**+Na⁺+Cl⁻ (pH se zvišuje)
 - Ca(OCl)₂+2H₂O→2**HOCl**+Ca⁺⁺+2OH⁻ (pH se zvišuje)

Cl₂, HIPOKLORIT-CLO-PROIZVODNJA

@ Cl₂

@ elektroliza

@ transport do mesta uporabe: praviloma utekočinjen

@ NaOCl

@ industrijska raztopina, 10-16%

@ stabilnost (T, nečistoče, čas, izpostavljenost svetlobi)

@ Ca(OCl)₂

@ Granulat, 70% Cl₂

Hiperkloriranje, klorni šok

Uporaba visokih koncentracij klora, tudi več kot 5 mg/L.

Izvaja se:

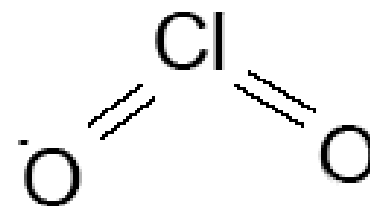
- ❖ v času izrednih razmer (prelomi, poplave)
- ❖ v novih objektih, rezervoarji.

V tem času se uporaba vode prepove.

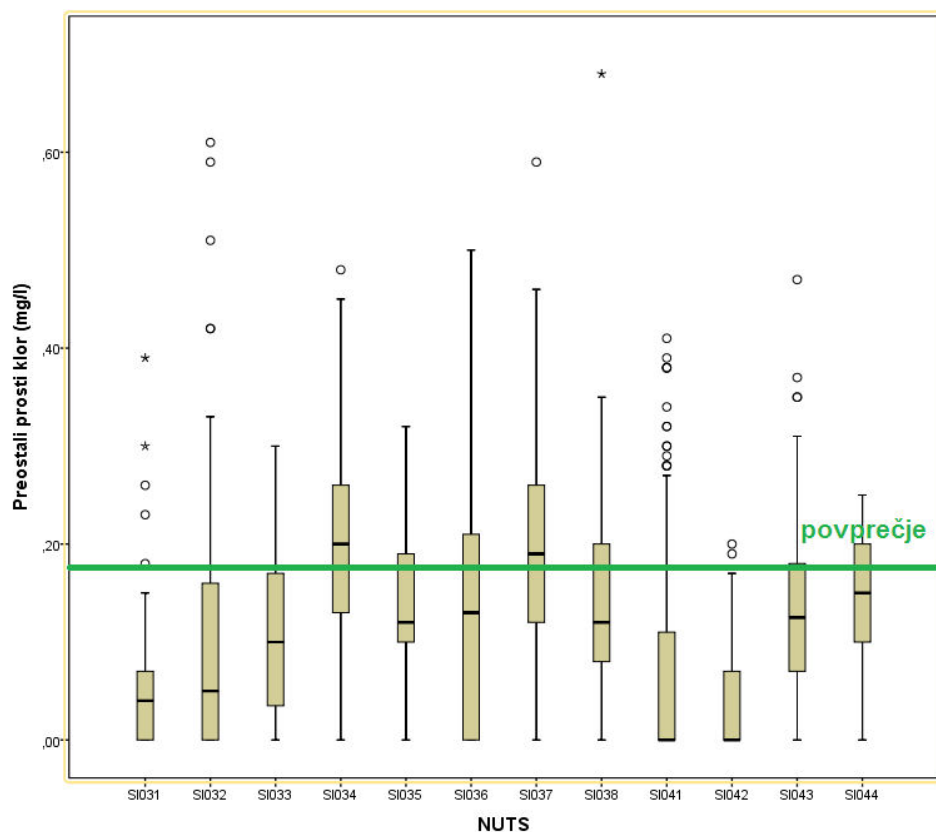


KLOROV DIOKSID – ClO₂, ZNAČILNOSTI

- @ Lastnosti
 - @ rumeno zelen plin
 - @ ni ga možno shranjevati v jeklenkah
- @ Reagenti
 - @ NaClO₂
 - @ HCl



Pregled vsebnosti prostega klor v letu 2018



NUTS	Regija
SI031	Pomurska
SI032	Podravska
SI033	Koroška
SI034	Savinjska
SI035	Zasavska
SI036	Posavska
SI037	Jugovzhodna Slovenija
SI038	Primorsko-notranjska
SI041	Osrednjeslovenska regija
SI042	Gorenjska
SI043	Goriška
SI044	Obalno-kraška

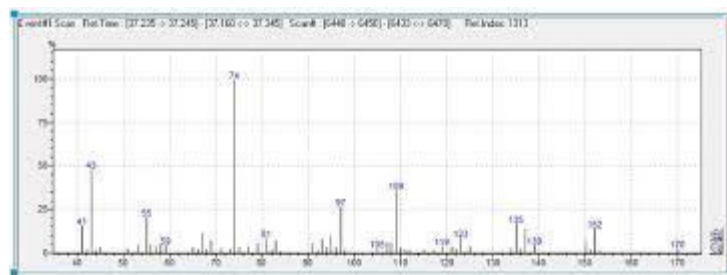
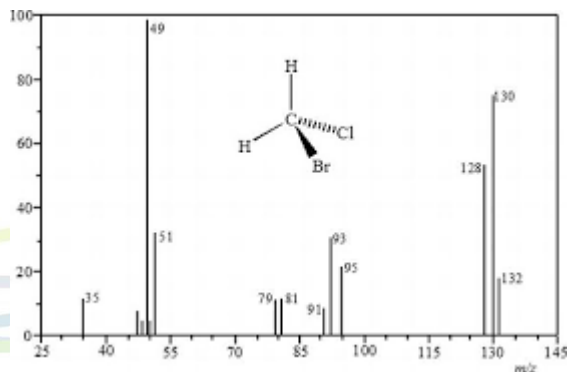
Stranski produkti dezinfekcije

Nastanek odvisen od:

- Vrste razkužila
- Koncentracije razkužila
- Ostanka razkužila v vodi
- Snovi v vodi
- Vsebnosti organskih spojin

Stranski produkti dezinfekcije

V klorirani vodi identificirali več kot 600 spojin*



* CDC, Disinfection By-products

Stranski produkti dezinfekcije

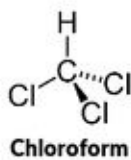
Razkužilo	Halogenirane organske spojine	Anorganski stranski produkti	Ne-halogenirani stranski produkti
Klor (plinski, hipoklorit)	Trihalometani, derivati haloacetne kisline, kloropikrin, haloacetonnitrili, klorofenoli, N- kloramini, halogenirani furani,	Klorat (zlasti pri uporabi hipoklorita)	Aldehidi, alkanoidske kisline, benzen, karboksilna kislina
Klorov dioksid		Klorit, klorat,	
Kloramini	haloacetonnitrili, organski kloramini, kloroaminove kisline, klorohidrati halogenirani ketoni	Nitrit, nitrat, klorat, hidrazin	Aldehidi, ketoni
ozon	Tribromometan (bromoform) Monobromova očetna kislina, dibromova očetna kislina	Klorat, jodat, bromat, vodikov peroksid,	Aldehidi, ketoni

Trihalometani

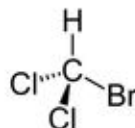
Splošna formula CHX_3

X je lahko fluor, klor, brom, jod ali kombinacija vseh naštetih.

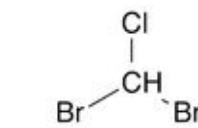
Najbolj pogosti trihalometani so: triklorometan (CHCl_3), bromdiklorometan (CHBrCl_2), dibromoklorometan (CHClBr_2) in tribromometan (CHBr_3)



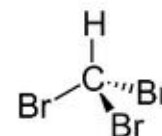
Chloroform



Bromodichloromethane



Dibromochloromethane

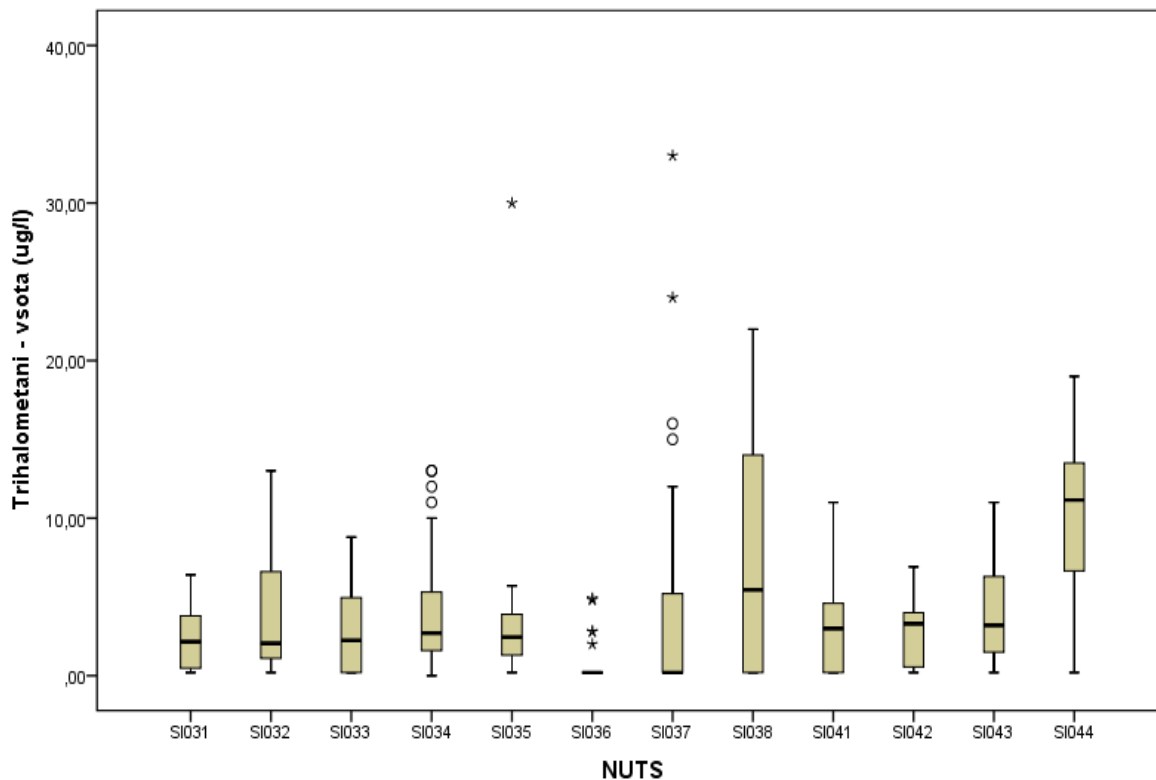


Bromoform

Toksikološki podatki

- Lahkohlapna snov
- Kloroform možen kancerogen
- Pri živalih možni tumorji na ledvicah
- Oralna in dermalna izpostavljenost ter vdihavanje

Vsebnost trihalometanov v letu 2018



NUTS	Regija
SI031	Pomurska
SI032	Podravska
SI033	Koroška
SI034	Savinjska
SI035	Zasavska
SI036	Posavska
SI037	Jugovzhodna Slovenija
SI038	Primorsko-notranjska
SI041	Osrednjeslovenska regija
SI042	Gorenjska
SI043	Goriška
SI044	Obalno-kraška

Klorov dioksid, klorat in klorit

Snov	CAS	Formula
Klorov dioksid	10049-04-4	ClO_2
Klorit (natrijeva sol)	7758-19-2	NaClO_2
Klorat (natrijeva sol)	7775-09-0	NaClO_3

- Klorov dioksid hitro razpade v klorat, klorit in klorid
- Klorat in klorit nastajata tudi z razpadom natrijevega hipoklorita
- Možnost nastanka se večja s starostjo raztopine, izpostavljenosti sončni svetlobi in temperaturi

Priporočila NIJZ

- <https://www.nijz.si/sl/strokovno-navodilo-seznam-snovi-za-pripravo-pitne-vode-in-seznam-postopkov-dezinfekcije>
- Osnova strokovnega navodila so nemška priporočila ter seznam biocidov URSK

Mejne vrednosti/priporočene vrednosti

Snov	Mejna/priporočena vrednost
Trihalometani*	100 µg/l oz. čim nižja vrednost
Klorat, klorit	0,25 mg/l (oz. v primeru uporabe ClO ₂ 0,7 mg/l)- predlog EU 0,7 mg/l (WHO)
Halooctne kisline (HAAs)	80 µg/l
Bromat	10 µg/l
kloramin	3 mg/l (WHO)

* WHO

Triklorometan	300 µg/l	$\frac{C_{\text{bromoform}}}{GV_{\text{bromoform}}} + \frac{C_{\text{DBCM}}}{GV_{\text{DBCM}}} + \frac{C_{\text{BDCM}}}{GV_{\text{BDCM}}} + \frac{C_{\text{chloroform}}}{GV_{\text{chloroform}}} \leq 1$ <p>where C = concentration and GV = guideline value.</p>
Tribromometan	100 µg/l	
Dibromoklorometan	100 µg/l	
Bromodiklorometan	60 µg/l	

Povzetek

Pri izbiri vode za oskrbo s pitno vodo ima prednost voda, za katero priprava ni potrebna.

Pitna voda brez priprave

- Zanesljiv vodni vir
- Uporabniki hitro doseženi
- Dobro vodovodno omrežje

Pitna voda brez uporabe klora

- Nizozemska – primer dobre prakse
- kombinacija filtracije in UV

Povzetek

Postopek razkuževanj	Prednost	Slabost
Kloriranje (plinski klor, hipoklorit)	Cena, enostavno spremljanje, rezidualni učinek	Tvorba stranskih produktov, vonj in okus vode, učinkovitost pada z visokim pH, v visokih koncentracije nevaren za zdravje
Klorov dioksid	učinkovitost, neodvisnost od pH, manj stranskih produktov, ne reagira z amonijem	Spremljanje koncentracij, cena, kemijsko tveganje pri proizvodnji na mestu uporabe, vonj
Ozon	Visoka učinkovitost, odstranjevanje drugih snovi	Bromat in drugi škodljivi stranski produkti, cena, ni rezidualnega učinka
UV	Ni stranskih produktov, okolju prijazno	Delna učinkovitost, stroški investicije, neučinkovita pri motni vodi

Zaključki

- Razkuževanje pitne vode preprečuje okužbe povezane z vodo
- Idealnega sredstva za razkuževanje vode ni
- Napredki v večstopenjski pripravi vode
- Vsebnost stranskih produktov v pitni vodi v Sloveniji je nizka
- Načrtovanje preskušanj v neugodnih vremenskih razmerah