



**Aston Martin**

**BROMAATIDE TEKKE TINGIMUSED  
BROMIIDE SISALDAVA VEE  
OSOONIMISEL**

LÕPUTÖÖ

Tehnoloogia ja ringmajanduse instituut  
Keskkonnatehnoloogia ja -juhtimine  
Juhendaja: Deniss Klauson, PhD

Tallinn 2026

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Aston Martin

annan Tallinna Tehnikakõrgkoolile (edaspidi kõrgkool) tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Bromaatide tekke tingimused bromiide sisaldava vee osoonimisel

- 1) reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada ja teha üldsusele kättesaadavaks Tallinna Tehnikakõrgkooli digiarhiivi DSpace kaudu;
- 2) reprodutseerimiseks pärast piirangu lõppu juhul, kui instituudi direktori korraldusega on kehtestatud lõputöö avaldamisele tähtajaline piirang.

Olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile ja kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid ega muid õigusi.

### **Autorideklaratsioon**

Mina, Aston Martin

tõendan, et lõputöö on minu kirjutatud. Töö koostamisel kasutatud teiste autorite, sh juhendaja ja iseenda varasematele teostele on viidatud õiguspäraselt.

Kõik isiklikud ja varalised autoriõigused käesoleva lõputöö osas kuuluvad autori/te/le ainuisikuliselt ning need on kaitstud autoriõiguse seadusega.

(allkirjastatud digitaalselt)

Juhendaja Deniss Klauson, PhD

Töö vastab lõputööle esitatavatele nõuetele.

(allkirjastatud digitaalselt)

Lõputöö on kaitsmisele lubatud instituudi direktori korraldusega.

# SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	4
1 NELJANDA ASTME VEPUHASTUS .....	6
1.1 EL reoveedirektiivi täiendused ja nõuded .....	6
1.2 Mikrosaasteainete olemus ja levik reovees .....	7
1.3 Neljanda astme puhastustehnoloogiad .....	8
2 OSOONIMINE MIKROSAASTEAINETE EEMALDAMISEKS .....	10
2.1 Osooni omadused ja reaktsioonivõimalused .....	10
2.2 Mikrosaasteainete lagundamise efektiivsus .....	11
2.3 Osoonimise kõrvalproduktid .....	12
3 BROMIID JA SELLE OKSÜDEERUMINE .....	14
3.1 Bromiidi esinemine vees ja heitvees .....	14
3.2 Bromiidi oksüdatsioon osoonimisel .....	14
3.3 Bromiidi moodustumise mehhanism ja vaheühendid .....	15
4 BROMAADI TEKE JA RISKID .....	17
4.1 Bromiidi ohtlikkus .....	17
4.2 Bromiidi tekkimist mõjutavad tegurid .....	18
4.3 Bromiidi tekke vähendamine osoonimisprotsessis .....	20
4.4 Moodustunud bromiidi vähendamine järelpuhastuses .....	21
5 METOODIKA .....	22
5.1 Üldine metoodika kirjeldus .....	22
5.2 Materjalid, kemikaalid ja seadmed .....	23
5.3 Andmete kogumine .....	24
5.4 Andmete analüüs .....	25
5.5 Uurimuse usaldusväärsus ja tulemuste esitamine .....	26
6 TULEMUSED .....	28
6.1 Kalibreerimistulemused .....	28
6.2 Algse bromiidisisalduse mõju bromiidi tekkele .....	28
6.3 Bromiidi ja bromiidi kontsentratsiooni muutus osoonimise käigus .....	30
6.4 Bromiidi oksüdeerumise vaheühendite teke osoonimise käigus .....	32
7 JÄRELDUSED .....	36
KOKKUVÕTE .....	38
SUMMARY .....	40
VIIDATUD ALLIKAD .....	42
Lisa 1. Bromiidi kalibriimiskõver .....	45
Lisa 2. Bromiidi kalibriimiskõver .....	46

## SISSEJUHATUS

Osoonimist kasutatakse joogivee ettevalmistamisel ja reoveepuhastuses, sest osoon on tugev oksüdeerija, desinfitseerija ning võimaldab lagundada mitmeid orgaanilisi saasteaineid, sh mikrosaasteaineid. Osoonimise eeliseks on selle võime oksüdeerida raskesti biolagunevaid ühendeid, mistõttu on seda käsitletud ühe võimaliku tehnoloogiana vee ja reovee kvaliteedi parandamisel. Samas ei ole osoonimine ainult soovitud oksüdatsiooniprotsess, sest vees sisalduvad anorgaanilised ja orgaanilised ühendid võivad osooniga reageerides moodustada kõrvalsaadusi. [1], [2]

Üheks potentsiaalseks probleemiks osoonimisel on bromiidi sisaldava vee töötlemine. Bromiidioon ise võib vees esineda looduslikult, näiteks merevee mõju tõttu, kuid seda võib sattuda vette ka inimtekkeliste allikate kaudu [1]. Kui bromiidi sisaldavat vett osoonitakse, võib teatud tingimustel bromiid oksüdeeruda bromaadiks. Bromaat on osoonimise kõrvalsaadus, mille teke on veepuhastuses oluline riskitegur, sest seda käsitletakse võimaliku kantserogeense ühendina [1], [2]. Seetõttu on bromiidi sisaldava vee osoonimisel vaja hinnata, millistel tingimustel saab bromaat tekkida ning kuidas selle teke sõltub vee koostisest ja osoonimise tingimustest.

Bromaadi moodustumine ei sõltu ainult bromiidi olemasolust. Kirjanduse põhjal mõjutavad bromaadi teket mitmed tegurid, sealhulgas bromiidi algkontsentratsioon, osoonidoos, kokkupuuteaeg, pH, lahustunud orgaanilise süsiniku sisaldus ning muud vee maatriksi omadused [2]. Reovee osoonimisel on olukord eriti keeruline, sest lahustunud orgaaniline aine võib samaaegselt vähendada osa oksüdatsioonireaktsioonidest, kuid soodustada teiste kõrvalsaaduste teket [3].

Lisaks bromaadile tuleb bromiidi sisaldava vee osoonimisel arvestada ka bromiidi oksüdeerumise vaheühenditega. Bromiidi osoonimisel võivad tekkida hüpobroomishape ehk HOBr ja hüpobromitioon  $OBr^-$ , mis võivad edasi oksüdeeruda bromaadiks või reageerida vees oleva orgaanilise ainega, broomides seda. Bromiidi sisaldava reovee osoonimisel on täheldatud tsütotoksilisuse ja genotoksilisuse suurenemist ning toksilisuse kasvu on seostatud summaarse orgaanilise broomi ehk TOBr moodustumisega. Seetõttu ei ole bromiidi sisaldava vee osoonimise riski hindamisel alati piisav keskenduda ainult bromaadile, vaid arvestada tuleb ka orgaaniliste broomiühendite võimaliku tekkega. [3]

Varasemates uuringutes on käsitletud bromiidirikka reovee osoonimist, bromaadi moodustumist ning võimalusi bromaadi vähendamiseks näiteks osoonidoosi, vee maatriksi või järelpuhastuse kaudu [1], [2]. Käesolev töö erineb nendest selle poolest, et eksperimentaalne osa tehti kontrollitud laboratoorse katsena destilleeritud vee baasil valmistatud bromiidilahustega. Selline lähenemine võimaldas keskenduda eelkõige algse

bromiidisisalduse mõjule, jättes kõrvale tegelikule reoveele iseloomuliku keeruka orgaanilise ja anorgaanilise koostise mõju.

Käesolevas töös kasutati kontrollitud katsetingimusi, mille eesmärk oli hinnata bromaadi tekke riski olukorras, kus bromiidisisaldus on kõrge ja osooniga kokkupuude suur, kuid osooni tarbivaid orgaanilisi ja mineraalseid komponente on vähe. Selline katsekorraldus ei kirjelda tavapärast heitvett, vaid võimaldab hinnata, milline risk võib tekkida ebasoodsate tingimuste kokkulangemisel ja osoonidoosi ebapiisaval kohandamisel vee koostisega. [4]

Töö eesmärk on hinnata, kuidas algne bromiidisisaldus mõjutab bromiidi oksüdeerumist, bromaadi teket ning bromiidi oksüdeerumise vaheühendite, HOBr ja  $\text{BrO}_2^-$ , moodustumist osoonimise käigus.

Eesmärgi saavutamiseks püstitati järgmised uurimisküsimused:

- Kuidas mõjutab algne bromiidisisaldus bromiidi oksüdeerumist osoonimise käigus?
- Kuidas sõltub bromaadi teke algsest bromiidisisaldusest osoonimise käigus?

Töö on laboratoorne uuring, milles kasutatakse destilleeritud vee baasil valmistatud bromiidilahuseid. Selline katsekorraldus võimaldab vaadelda algse bromiidisisalduse mõju kontrollitud tingimustes, kuid ei arvesta tegelikule reoveele iseloomuliku keeruka orgaanilise ja anorgaanilise koostisega. Seetõttu käsitletakse saadud tulemusi bromiidi oksüdeerumise üldiste seoste kirjeldamiseks, mitte otsese hinnanguna reoveepuhastite osoonimisprotsessile.

# 1 NELJANDA ASTME VEEPUHASTUS

Mikroaastained on veekeskkonnas esinevad ühendid, mida leidub väga väikestes kontsentratsioonides, tavaliselt mikrogrammi kuni nanogrammi tasemel liitri kohta. Nende hulka kuuluvad muu hulgas ravimid, isikuhooldustoodete koostisosad, pestitsiidid, tööstuskemikaalid ning endokriinsüsteemi häirivad ained. Tavapärased reoveepuhastid on kavandatud eelkõige orgaanilise aine, toitainete ja hõljuvainete eemaldamiseks, mistõttu ei eemaldu kõik mikroaastained puhastusprotsessis piisaval määral ning võivad jõuda puhastatud heitveega veekeskkonda. [5]

Mikroaasteainete eemaldamise vajadus on toonud kaasa täiendavate puhastusmeetodite rakendamise reoveepuhastites. Euroopa tasandil käsitletakse neljanda astme puhastust eelkõige mikroaasteainete vähendamise meetmena, kus tavapärasele mehaanilisele, bioloogilisele ja vajadusel kolmanda astme puhastusele lisatakse täiendav puhastusetapp. Uuemates käsitlustes tuuakse neljanda astme tehnoloogiatega esile eelkõige osoonimine, aktiivsöepõhine adsorptsioon, membraanfiltratsioon ning täiustatud oksüdatsiooniprotsessid. [6], [7]

## 1.1 EL reoveedirektiivi täiendused ja nõuded

Euroopa Parlamendi ja nõukogu direktiiviga (EL) 2024/3019 sõnastati uuesti varasem asulareovee puhastamist reguleerinud direktiiv 91/271/EMÜ. Direktiivis on märgitud, et varasem õigusraamistik on korduvalt muudetud ning selguse huvides oli vaja see uuesti sõnastada. Direktiivi põhieesmärk on jätkuvalt kaitsta keskkonda ebapiisavalt puhastatud asulareovee ärajuhtimisest tuleneva negatiivse mõju eest, kuid uuendatud käsitluses rõhutatakse lisaks ka rahvatervise kaitset, sanitaarvõimalustele juurdepääsu, asulareovee kogumise ja puhastamise juhtimise läbipaistvust ning energiatõhususe ja kliimanetraalsuse eesmärkidega arvestamist. [8]

Direktiivi põhjendustes tuuakse eraldi välja vajadus käsitleda mikroaasteaineid, sest neid leitakse Euroopa Liidu veekogudes regulaarselt ning osa neist võib ohustada keskkonda ja rahvatervist juba väga väikestes kontsentratsioonides. Direktiivi järgi eemaldatakse osa mikroaasteainetest küll primaarse, teise ja kolmanda astme puhastuse käigus, kuid allesjäänud mikroaasteainete vähendamiseks tuleb rakendada täiendavat ehk neljanda astme puhastust. Neljanda astme puhastus on suunatud eelkõige orgaaniliste mikroaasteainete eemaldamisele ning selle rakendamisel lähtutakse ettevaatusprintsipiist ja riskipõhisest lähenemisest. [8]

Direktiivi artikli 8 kohaselt peavad vähemalt 150 000 inimekvivalendi reostuskoormusega asulareoveepuhastitest väljuvad heitveed vastama neljanda astme puhastuse nõuetele

järk-järgult: 20% sellistest puhastitest hiljemalt 31. detsembriks 2033, 60% hiljemalt 31. detsembriks 2039 ning kõik vastavad puhastid hiljemalt 31. detsembriks 2045. Lisaks tuleb liikmesriikidel koostada nimekiri aladest, kus asulareoveepuhastitest pärinevate mikrosaasteainete kontsentratsioon või kogunemine võib kujutada riski keskkonnale või inimeste tervisele. Selliste riskialade määramisel on oluline ka väiksemate, vähemalt 10 000 inimekvivalendiga tiheasustusalade käsitlemine. [8]

Neljanda astme puhastuse nõuete täitmisel hinnatakse direktiivi (EL) 2024/3019 I lisa B osa tabelis 3 sätestatud näitajate alusel selliste ainete eemaldamist, mis võivad vett reostada juba väikese kontsentratsiooni korral. Väikseimaks eemaldusprotsendiks on määratud 80% sissetuleva vee reostuskoormuse suhtes. Eemaldusprotsent arvutatakse vähemalt kuue aine põhjal ning direktiivis on esitatud kaks ainekategooriat, kuhu kuuluvad näiteks amisulpriid, karbamasepiin, tsitalopraam, klaritromütsiin, diklofenak, hüdroklorotiasiid, metoprolol, venlafaksiin, bensotriasool, kandesartaan, irbesartaan ning metüülbensotriasoolide segu. [8]

## **1.2 Mikrosaasteainete olemus ja levik reovees**

Mikrosaasteained on ühendid, mida leitakse keskkonnas väga väikestes kontsentratsioonides, ulatudes mikrogrammidest liitri kohta kuni nanogrammide madalamate tasemeteni. Nende hulka võivad kuuluda erinevad ainegrupid, näiteks pestitsiidid, ravimid, kosmeetikatoodete koostisosad, leegiaeglustid, lõhnaained, veekindlust lisavad ühendid, plastifikaatorid ja isolatsioonivahtude koostisosad. Veekeskkonnas on sagedamini tuvastatud antropogeensete saasteainete hulgas ravimite ja isikuhooldustoodete jäägid ning endokriinsüsteemi häirivad ained. [5]

Mikrosaasteainete sattumine veekeskkonda on seotud mitme allikaga, kuid ühe olulise allikana käsitletakse olmereovett. Ravimijäägid võivad pärineda haiglatest, apteekidest ja igapäevases kasutuses olevatest ravimitest, sest organism ei metaboliseeri kõiki ravimeid täielikult ning nii toimeainete jäägid kui ka nende metaboliidid erituvad reovette. Endokriinsüsteemi häirivate ainete hulka kuuluvad muu hulgas looduslikud hormoonid, insektitsiidid, nonüülfenool, bisfenool A ja perfluorooktaansulfoonhape. Reoveepuhastite väljavool on üks oluline mikrosaasteainete levikutee veekeskkonda. [5]

Reoveepuhastites leiduvate mikrosaasteainete hulka kuuluvad mitmed esilekerkivate saasteainete rühmad, näiteks antibiootikumid, antimikroobsed ained, mittesteroidsed põletikuvastased ravimid, kunstlikud magusained, lipiidisisaldust reguleerivad ravimid, steroidhormoonid, röntgenkontrastained, stimulandid, putukatõrjevahendid, plastifikaatorid ja nanoosakesed. Nende ühendite kontsentratsioon reoveepuhastite sisse- ja väljavoolus sõltub muu hulgas geograafilisest asukohast, ilmastikutingimustest,

asustustihedusest, veevarustusest, kasutatavast puhastussüsteemist, proovivõtust ja analüüsimeetoditest. Kuna tavapärase puhastuse käigus ei ole võimalik enamikku esilekerkivatest saasteainetest täielikult eemaldada, käsitletakse täiendava puhastusetapi rakendamist vajaliku lahendusena. [9]

Erilist tähelepanu pööratakse steroidsetele östrogeenidele, nagu estron (E1), 17 $\beta$ -östradiol (E2) ja sünteetiline 17 $\alpha$ -etüüülöstradiol (EE2), mida on uuringutes kirjeldatud reoveepuhastite heitveega pinnavette jõudvate ühenditena. Neil ühenditel on kõrge bioloogiline aktiivsus ja need võivad põhjustada paljunemisega seotud toksilisi mõjusid veeorganismide populatsiooni tasandil. Dokumenteeritud mõju tõttu tundlikele veeorganismidele on nimetatud steroidseid östrogeene käsitletud ka Euroopa Liidu veepoliitika raamdirektiivi jälgimisnimekirja kontekstis, mille eesmärk on koguda kvaliteetseid seireandmeid edasiseks riskihindamiseks. [9]

### **1.3 Neljanda astme puhastustehnoloogiad**

Neljanda astme puhastus on täiendav puhastusetapp, mis lisatakse tavapärasele reoveepuhastusele mikrosaasteainete vähendamiseks puhastatud heitvees. Kui mehaaniline, bioloogiline ja vajadusel kolmanda astme puhastus on suunatud eelkõige hõljuvainete, orgaanilise aine ning toitainete eemaldamisele, siis neljanda astme puhastuse eesmärk on vähendada selliseid orgaanilisi mikrosaasteaineid, mis võivad jääda alles ka pärast varasemaid puhastusetappe. Seetõttu käsitletakse neljandat astet reoveepuhasti lõpuosas rakendatava lisatöötlusena, mille valik sõltub puhasti suuruselt, heitvee koostiselt ja suubla tundlikkusest. [8]

Neljanda astme puhastustehnoloogiatena käsitletakse kirjanduses eelkõige osoonimist, aktiivsöel põhinevat adsorptsiooni, membraanfiltratsiooni ja täiustatud oksüdatsiooniprotsesse. Need tehnoloogiad on suunatud selliste ühendite vähendamisele, mida tavapärased reoveepuhastusprotsessid ei eemalda piisavalt tõhusalt. Osoonimine ja aktiivsöe kasutamine on Euroopa kontekstis esile toodud kui oma töökindlust pikaajalise kasutamisega tõestanud tehnoloogiad, mille abil on võimalik vähendada mikrosaasteainete koormust reoveepuhastite heitvees. [6], [10]

Osoonimist ja aktiivsöel põhinevaid protsesse käsitletakse mitmes allikas kui olulisi tehnoloogiaid orgaaniliste mikrosaasteainete eemaldamisel munitsipaalreoveepuhastite heitveest. Osoonimine põhineb mikrosaasteainete oksüdatiivsel lagundamisel, samas kui aktiivsüsi eemaldab ühendeid adsorptsiooni teel. Praktikas käsitletakse ka nende tehnoloogiate kombineerimist, näiteks osoonimist koos järgneva aktiivsöe- või liivfiltratsiooniga ning pulbrilise aktiivsöe kasutamist bioloogilise puhastuse järel. [11]

Membranprotsessid on samuti üks võimalik tehnoloogiarühm mikrosasteainete eemaldamisel. Membranbioreaktorites kombineeritakse bioloogiline puhastus mikro- või ultrafiltratsioonimembraanidega, kuid tavapärased MBR-lahendused ei ole otseselt kavandatud mikrosasteainete täielikuks eemaldamiseks. Mikrosasteainete eemaldamise parandamiseks käsitletakse kõrgema retentsiooniga membraane, näiteks nanofiltratsiooni, ning membranprotsesside kombineerimist teiste järeltöötlusmeetoditega, sealhulgas aktiivsöe adsorptsiooni ja täiustatud oksüdatsiooniprotsessidega. [12]

Oksüdatsiooniprotsesside puhul on oluline eristada molekulaarse osooni ja hüdroksüülradikaalide kaudu toimuvat oksüdatsiooni. Hüdroksüülradikaalid on väga tugevad ja vähe selektiivsed oksüdeerijad, mistõttu võivad need kiirendada orgaaniliste mikrosasteainete lagundamist. Samal ajal võivad need soodustada ka bromiidi oksüdeerumist ning suurendada bromaadi moodustumise võimalust. Neutraalsele lähedases keskkonnas, mis on iseloomulik reoveepuhastite heitveele, on radikaalreaktsioonide osakaal osoonimisel väiksem ning peamiseks reaktsiooniteeks jäävad molekulaarse osooni reaktsioonid. Aluselise pH korral ning abivahendite, näiteks UV-kiirguse ja vesinikperoksiidi kasutamisel, võib osooni lagunemine ja hüdroksüülradikaalide teke suurenedada, mis muudab protsessi bromiidi oksüdeerumise seisukohalt riskantsemaks. [13]

Täiustatud oksüdatsiooniprotsessid kuuluvad neljanda astme puhastustehnoloogiate hulka, kuna nende eesmärk on raskesti biolagunevate orgaaniliste ühendite oksüdatiivne muundamine. Nende protsesside hulka kuuluvad näiteks osoonimine ja elektrokeemilised täiustatud oksüdatsiooniprotsessid, mille puhul orgaaniliste ühendite lagundamisel osalevad tugevad oksüdeerijad, sealhulgas hüdroksüülradikaalid. Samas tuleb oksüdatiivsete tehnoloogiate rakendamisel arvestada ka kõrvalproduktide tekke võimalusega. Käesolevas töös keskendutakse neljanda astme tehnoloogiatest edaspidi osoonimisele, sest katseline osa käsitleb bromiidi oksüdeerumist osoonimisel ning sellega seotud bromaadi moodustumist. [10], [14]

## 2 OSOONIMINE MIKROSAASTEAINETE EEMALDAMISEKS

Osoonimine on oksüdatiivne puhastusmeetod, mida on reoveepuhastuses kasutatud traditsiooniliselt eelkõige desinfitseerimiseks, kuid viimastel aastatel on seda rakendatud üha enam ka mikrosaasteainete vähendamiseks puhastatud heitvees. Munitsipaalsete reoveepuhastite tavapärase ülesehituse on suunatud peamiselt toitainete eemaldamisele, samas kui püsivate mikrosaasteainete, sealhulgas ravimijääkide, pestitsiidide ja isikuhooldustoodete koostisosade eemaldamine jääb keerulisemaks. Seetõttu käsitletakse osoonimist neljanda astme puhastuse ühe võimaliku tehnoloogiana, mille eesmärk on vähendada mikrosaasteainete koormust enne heitvee juhtimist suublasse. [14]

Osoonimise kasutamisel tuleb arvestada, et mikrosaasteainete oksüdatsioon ei tähenda alati nende täielikku mineraliseerumist ega pea seda reoveepuhastuses alati eesmärgiks seadma. Täielik mineraliseerimine võib olla suure osooni- ja energiakulu tõttu ebaotstarbekas. Praktikas võib piisata sellest, kui püsivad või bioloogiliselt aktiivsed mikrosaasteained muunduvad osoonimisel vähem toksilisteks ja paremini biolagundatavateks ühenditeks, mida saab eemaldada järgnevas bioloogilises puhastusetapis. [13]

### 2.1 Osooni omadused ja reaktsioonivõimalused

Osoon on veetöötuses kasutatav oksüdeerija, mida rakendatakse nii desinfitseerimiseks kui ka orgaaniliste ühendite muundamiseks. Reoveepuhastuse kontekstis on osoonimise tähtsus kasvanud seetõttu, et seda kasutatakse mikrosaasteainete vähendamiseks puhastatud heitvees. Osooni reaktsioonid vees ei piirdu ainult ühe kindla reaktsiooniteega, vaid hõlmavad sõltuvalt vee koostisest, eeskätt pH-st, nii osooni otseseid reaktsioone orgaaniliste ühenditega kui ka kaudseid reaktsioone reaktiivsete vaheühendite kaudu. [14], [15]

Osoon reageerib eriti kiiresti elektronirikaste struktuuridega, mille hulka kuuluvad näiteks kordsed sidemed, aminorühmad, aromaatsed ühendid (eeskätt aktiveeritud tuumaga) ja väävlit sisaldavad ühendid. Selliste funktsionaalrühmade olemasolu mikrosaasteaine molekulis mõjutab seega seda, kui kergesti ühend osoonimisel muundub. Seetõttu ei ole kõigi mikrosaasteainete lagundamine osooniga ühesugune, vaid sõltub suurel määral nende keemilisest struktuurist ja reaktsioonivõimest osooni suhtes. [14]

Lisaks otsestele osoonireaktsioonidele võib osoon aluselises keskkonnas või abivahendite (UV, vesinikperoksiid) toimel laguneda ning moodustada hapnikusisaldavaid radikaale, sealhulgas hüdroksüülradikaale ( $\bullet\text{OH}$ ). Seetõttu tuleb osoonimisel eristada molekulaarse osooni otseseid reaktsioone ja hüdroksüülradikaalide kaudu toimuvat kaudset

oksüdatsiooni. Molekulaarne osoon reageerib selektiivsemalt ning eelistatult elektronirikaste funktsionaalrühmadega, mistõttu sõltub mikrosaasteaine muundumine tugevalt ühendi keemilisest struktuurist. Hüdroksüülradikaalid on seevastu vähem selektiivsed ja väga reaktsioonivõimelised ning võivad oksüdeerida ka selliseid ühendeid, mis reageerivad molekulaarse osooniga aeglasemalt. Reovee koostis, sealhulgas pH ja lahustunud orgaanilise aine sisaldus, mõjutab mõlemat reaktsioonirada, sest orgaaniline aine võib tarbida osooni ning osaleda hüdroksüülradikaalide tekkes ja nende ärakasutamises. [14], [15]

## 2.2 Mikrosaasteainete lagundamise efektiivsus

Mikrosaasteainete eemaldustõhusus osoonimisel sõltub käsitletavatest ühenditest ja protsessitingimustest. Knoppi jt (2016) pilootskaala uuringus hinnati 30 valitud mikrosaasteaine ja transformatsiooniproducti käitumist reoveepuhasti heitvee osoonimisel ning sellele järgnenud bioloogilisel või granuleeritud aktiivsöe filtratsioonil. Tavapärasel bioloogilises puhastuses eemaldusid uuritud mikrosaasteained erineval määral, samas kui osoonimine vähendas paljude mikrosaasteainete kontsentratsiooni. [16]

Selles katses kasutati osoonimisel keskmist spetsiifilist osoonikulu  $0,87 \pm 0,29$  g O<sub>3</sub>/g lahustunud orgaanilise süsiniku (DOC) kohta ning hüdraulilist viibeaga  $17 \pm 3$  minutit. Nendes tingimustes vähenes suure osa uuritud mikrosaasteainete sisaldus, kuid 11 ühendit olid pärast osoonimist siiski veel tuvastatavad. See näitab, et osoonimine võib oluliselt vähendada mikrosaasteainete sisaldust, kuid ei taga kõigi ühendite täielikku eemaldamist. Järgnev granuleeritud aktiivsöe filtratsioon eemaldas suure osa nendest ühenditest, mis olid pärast osoonimist veel alles. [16]

Ravimijääkide eemaldustõhususe hindamiseks määrati kohaliku reoveepuhasti sisse- ja väljavoolus farmatseutiliselt aktiivsete ühendite sisaldus ning võrreldi kolme neljanda astme puhastuseks sobiva oksüdatsiooniprotsessi mõju. Reoveepuhasti sissevoolus tuvastati 27 ravimijääki kogukontsentratsiooniga ligikaudu 263 µg/L ning pärast tavapärasel puhastust oli väljavoolus 26 ühendit kogukontsentratsiooniga ligikaudu 14 µg/L. Kuigi tavapuhastus eemaldas mõningaid ühendeid, näiteks paratsetamooli, ibuprofeeni, naprokseeni, kvetiapiini ja ketokonasooli rohkem kui 90% ulatuses, jäi vajadus täiendava neljanda astme järeltöötuse järele. [7]

Lisaks võrreldi fotokatalüüsi, osoonimist ja impulss-koroonalahendusel põhinevat oksüdatsiooni farmatseutiliselt aktiivsete ühendite eemaldamisel reoveepuhasti heitveest. Kõik kolm meetodit saavutasid üle 90% eemaldustõhususe kõigi tuvastatud ravimijääkide puhul. Osoonimise energiakulu 90% eemaldustõhususe saavutamiseks oli 0,55 kWh/m<sup>3</sup>, samas kui impulss-koroonalahenduse puhul oli see 0,28 kWh/m<sup>3</sup> ning ultraviolet-A-

kiirgusega (UVA) lampidega teostatud fotokatalüüsi puhul 47 kWh/m<sup>3</sup>. Need tulemused näitavad, et osoonimine võib olla efektiivne ravimijääkide vähendamise meetod reoveepuhasti heitvees, kuid selle tõhusust tuleb hinnata koos protsessitingimuste ja energiakuluga. [7]

Osoonimise efektiivsuse hindamisel tuleb lisaks algsete mikrosaasteainete vähenemisele arvestada ka sellega, kas pärast oksüdatsiooni jäävad süsteemi alles raskemini eemaldatavad ühendid või tekivad biolagundatavad transformatsiooniproduktid. Knoppi jt (2016) pilootskaala uuringus vähenes osoonimisega suure osa uuritud mikrosaasteainete sisaldus, kuid 11 ühendit olid pärast osoonimist siiski tuvastatavad. Järgnev granuleeritud aktiivsöe filtratsioon eemaldas suure osa allesjäänud mikrosaasteainetest, samas kui bioloogiline filter täiendavat eemaldust ei andnud. Samal ajal rõhutatakse CWPharma juhendis, et heitvee osoonimisel tekkivad transformatsiooni- ja oksüdatsiooniproduktid võivad olla algühenditest biolagundatavamad ning nende eemaldamiseks tuleb osoonimisele lisada sobiv bioloogiline või adsorptiivne järelpuhastus. Seetõttu tuleb osoonimist käsitleda kombineeritud puhastuskeemi osana, mitte iseseisva lõpliku puhastusetapina. [16], [17]

### **2.3 Osoonimise kõrvalproduktid**

Osoonimise puhul tuleb eristada mikrosaasteainete sisalduse vähenemist ja nende täielikku lagunemist. Kuigi osoonimine sobib paljude mikrosaasteainete vähendamiseks, tuleb arvestada ka osoonimisel tekkivate transformatsiooniproduktide moodustumise, käitumise ja eemaldamisega. Knoppi jt (2016) pilootskaala uuringus käsitleti 30 mikrosaasteaine ja transformatsiooniprodukti käitumist reoveepuhasti heitvee osoonimisel ning sellele järgnenud aktiivsöe- ja bioloogilisel filtratsioonil. Osoonimine vähendas suure osa uuritud mikrosaasteainete sisaldust, kuid osa ühendeid jäi pärast osoonimist siiski tuvastatavaks. [16]

Osoonimisel ei toimu orgaaniliste ühendite täielik mineraliseerumine tavaliselt suures ulatuses. Enamgi, see ei ole üldiselt majanduslikult otstarbekas, kui on võimalik tekitada mittetoksilisi mikrosaasteainete lagunemise kõrvalprodukte. Suur osa orgaanilistest ühenditest muundub osoonimisel pigem väiksema molekulmassiga ja hüdrofiilsemateks transformatsiooniproduktideks. Sellised oksüdatsiooniproduktid sisaldavad sageli hapnikku, näiteks aldehüüdide, ketoonide ja karboksüülhapete kujul. Seetõttu ei saa osoonimise tõhusust hinnata ainult algsete mikrosaasteainete kontsentratsiooni vähenemise alusel, vaid arvestada tuleb ka tekkivate transformatsiooniproduktidega. [16]

Transformatsiooniproduktide potentsiaalset probleemaatilisust saab näidata tramadooli ja atsikloviiri puhul. Tramadooli osoonimisel tekkis tramadool-N-oksiid, mida granuleeritud

aktiivsöe filtratsioon eemaldas, kuid bioloogiline filter mitte, st tegemist oli biolagundamatu ainega. Atsikloviiri puhul täheldati esmalt karboksü-atsikloviiri moodustumist aktiivmudaprotsessis ning sellele järgnenud osoonimisel tekkis N-(4-carbamoyl-2-imino-5-oxoimidazolidin)-formamido-N-methoxyacetic hape (COFA), mida ei eemaldanud ei bioloogiline filter ega granuleeritud aktiivsöe filter. Need tulemused viitavad sellele, et mõne ühendi puhul võib osoonimine vähendada lähteaine sisaldust, kuid samal ajal tekitada transformatsiooniprodukte, mis ei ole biolagundatavad, ja vajavad erilisi lahendusi. [16]

Lisaks orgaaniliste mikrosaasteainete transformatsiooniproduktidele võivad osoonimisel tekkida kõrvalproduktid ka vee maatriksis sisalduvatest ühenditest. Lahustunud orgaanilise aine reageerimisel osooniga võivad moodustuda potentsiaalselt ohtlikud oksüdatsiooniproduktid, näiteks karbonüülühendid. Bromiidi sisaldava vee osoonimisel võib lisaks moodustuda bromaat, mida käsitletakse võimaliku kantserogeense kõrvalproduktina. Bromaat erineb orgaanilistest transformatsiooniproduktidest selle poolest, et see on anorgaaniline kõrvalprodukt, mille teke sõltub bromiidi olemasolust ja osoonimisprotsessi tingimustest. [14]

### **3 BROMIID JA SELLE OKSÜDEERUMINE**

Bromiid on osoonimise seisukohalt oluline eelkõige seetõttu, et bromiidi sisaldava vee osoonimisel võib reaktsiooniahela tulemusena tekkida bromaat. Reovee osoonimisel võib lisaks mikrosaasteainete sisalduse vähendamisele toimuda ka bromiidi oksüdeerumine, mille tulemusel tekib soovimatu kõrvalprodukt bromaat. Seetõttu ei ole bromiidi käsitlemine käesolevas töös oluline ainult selle esinemise tõttu vees või heitvees, vaid eelkõige seoses bromaadi moodustumise riskiga osoonimisprotsessis. [1]

#### **3.1 Bromiidi esinemine vees ja heitvees**

Bromiid võib esineda nii looduslikes vetes kui ka reovees, kuid selle sisaldus sõltub oluliselt vee päritolust ja valgalast. Rannikualade reoveekogumisaladel võib bromiidisisaldust suurendada merevee sissetung kanalisatsioonivõrku, sest bromiid on üks merevees rohkelt esinevatest ioonidest. Rannikualade ja sisemaa reoveepuhastite võrdlus näitas, et bromiidi kontsentratsioonid olid rannikualade reovees süstemaatiliselt kõrgemad. [1]

Rannikualade reoveepuhastite heitvees on mõõdetud bromiidi kontsentratsioone vahemikus 0,2–2 mg Br<sup>-</sup>/L, samas kui sisemaa reoveepuhastites jäid bromiidisisaldused vahemikku 0,06–0,2 mg Br<sup>-</sup>/L. Need vahemikud ei välista siiski suuremaid bromiidisisaldusi, sest bromiidi sisaldus sõltub tugevalt piirkondlikest ja tehnoloogilistest teguritest, sealhulgas merevee sissetungist, põhjavee koostisest ning tööstuslikest sisenditest. Suuremaid bromiidisisaldusi seostati merevee sissetungiga kanalisatsioonivõrku ja relikitse mereveega põhjaveekihtides ning bromiidirikka reovee osoonimisel täheldati ka suuremat bromaadi moodustumist. Seetõttu on bromiidi kontsentratsioon oluline lähteparameeter, mida tuleb arvestada juhul, kui reoveepuhasti heitvee töötlemisel kasutatakse osoonimist. [1]

Bromiidi tähtsus osoonimisel tuleneb sellest, et bromiidi sisaldava vee töötlemisel osooniga võib moodustuda bromaat, mida käsitletakse potentsiaalselt kantserogeense desinfitseerimise kõrvalproduktina. Bromaadi moodustumise vähendamiseks on vaja arvestada seda mõjutavate teguritega, sealhulgas bromiidi algsisalduse, pH, osoonidoosi, lahustunud orgaanilise süsiniku sisalduse ja teiste veemaatriksi omadustega. [2]

#### **3.2 Bromiidi oksüdatsioon osoonimisel**

Osoonimisel võib bromiid oksüdeeruda bromaadiks, mistõttu on bromiid oluline lähteühend osoonimise kõrvalproduktide käsitlemisel. Bromiidirikka reovee osoonimisel võib lisaks orgaaniliste mikrosaasteainete vähendamisele suurendada soovimatute kõrvalproduktide,

eelkõige bromiidi teke. Seetõttu tuleb suurema bromiidisisaldusega reovee osoonimisel arvestada kõrgema bromiidi moodustumise riskiga. [1]

Bromiidi oksüdatsioon bromaadiks ei ole üheastmeline reaktsioon, vaid mitmeetapiline protsess. Reaktsioonis võivad osaleda nii molekulaarne osoon kui ka hüdroksüülradikaalid, kuid neutraalsele lähedases keskkonnas on radikaalreaktsioonide osakaal väiksem ning olulisemaks jäävad molekulaarse osooni reaktsioonid. Sellistes tingimustes tekib bromiidi oksüdeerumisel eelkõige hüpobroomishape ehk HOBr, sest hüpobromitiooni OBr<sup>-</sup> osakaal suureneb rohkem aluselises keskkonnas. HOBr edasine oksüdeerumine on osooniga aeglane ning võib seetõttu piirata kogu reaktsiooniahela kulgu bromiidi moodustumiseni. See aitab selgitada, miks neutraalsetes tingimustes ei pruugi kogu bromiid osoonimisel bromaadiks oksüdeeruda, eriti juhul, kui osoonidoos on piiratud või osooni tarbivad ka teised vees olevad ühendid. [1], [13]

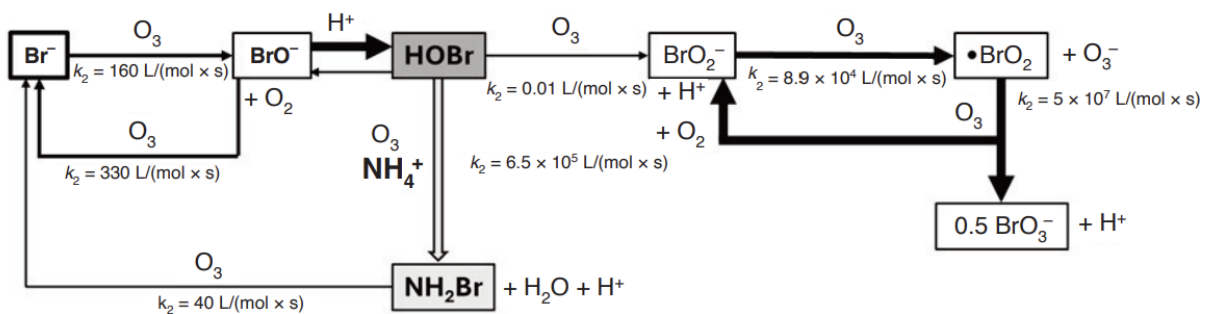
Bromiidi teke osoonimisel sõltub nii bromiidi algsisaldusest kui ka protsessi- ja veekvaliteedi tingimustest. Reovee puhul on oluline, et lahustunud orgaaniline süsinik võib osooni kiiresti tarbida, mõjutades nii mikrosasteainete eemaldamist kui ka bromiidi oksüdeerimist. Madalatel spetsiifilistel osoonidoosidel võib bromiidi saagis jääda väikeseks, kuid suuremate osoonidooside korral võib bromiidi teke märgatavalt suurened. [2]

Seega sõltub bromiidi oksüdeerumine osoonimisel samaaegselt bromiidi kontsentratsioonist, osooni doosist, pH-st (ja seeläbi hüdroksüülradikaalide osalusest) ja üldisest reovee maatriksist. Käesoleva töö seisukohalt on see oluline, sest katselises osas jälgitakse bromiidi vähenemist ja bromiidi teket erinevate algsete bromiidisisalduste korral. Teoreetiliselt tähendab see, et bromiidi teke ei sõltu ainult bromiidi olemasolust, vaid ka sellest, kui soodsad on osoonimisel tingimused bromiidi mitmeetapiliseks oksüdatsiooniks. Seetõttu ei näita bromiidi vähenemine osoonimisel üksinda veel seda, kui suur osa broomist on jõudnud bromaadini, sest osa broomist võib jääda oksüdatsiooni vaheühendite kujule [1], [2]

### **3.3 Bromiidi moodustumise mehhanism ja vaheühendid**

Bromiidi moodustumise täpsem selgitamine eeldab bromiidi oksüdatsioonil tekkivate vaheühendite käsitlemist. Bromiidi teke hõlmab keerukat reaktsioonivõrgustikku, milles osalevad bromiid, osoon, hüdroksüülradikaalid ning erinevad broomi sisaldavad vaheühendid. Seetõttu ei saa bromiidi teket käsitleda ainult bromiidi ja osooni lihtsa otseraktsioonina, vaid protsessi mõjutavad samaaegselt nii oksüdatsioonireaktsioonid kui ka vee koostisest tulenevad tingimused. [2]

Neutraalsele lähedases keskkonnas toimub bromiidi oksüdeerumine peamiselt molekulaarse osooni reaktsioonide kaudu. Bromiid oksüdeerub esmalt hüpbromitiooniks, mis sellise pH juures esineb valdavalt hüpbroomishappena ehk HOBr. HOBr edasine oksüdeerumine bromitiooniks  $\text{BrO}_2^-$  on võrreldes bromiidi esmase oksüdeerumisega aeglane ning võib seetõttu olla bromaadi moodustumise reaktsiooniahela piirav etapp. Edasistes reaktsioonides võib  $\text{BrO}_2^-$  oksüdeeruda bromaadiks  $\text{BrO}_3^-$ . Ammooniumi olemasolul võib HOBr reageerida monobroomamiiniks  $\text{NH}_2\text{Br}$ , mistõttu võib tegelikus heitvees reaktsioonitee erineda destilleeritud vees tehtud katsetest. Bromiidi osoonimise peamised reaktsionisuunad ja nende suhtelised kiirused neutraalses keskkonnas on esitatud (Joonis 1). [13]



Joonis 1. Bromiidi sisaldava vee osoonimisel toimuvad peamised reaktsioonid neutraalses keskkonnas. Noolte paksus näitab suhtelist reaktsioonikiirust; tumedal taustal on ammooniumita tekkivad põhiproduktid ning heledal taustal ammooniumi olemasolul tekkiv produkt. [13]

Bromaadi moodustumine sõltub bromiidi oksüdeerumise vaheühenditest ja nende reaktsioonikiirustest. Samas ei määra bromaadi teket ainult reaktsioonimehhanism, vaid ka vee koostis ja osoonimisprotsessi tingimused. Olulisemad mõjutegurid on bromiidi kontsentratsioon, pH, orgaanilise aine sisaldus, leeliselisus, osoonidoos, kontakiaeg ning ammoniaagi või vesinikperoksiidi kasutamine. Neid tegureid käsitletakse täpsemalt järgmises peatükis. [2]

## 4 BROMAADI TEKE JA RISKID

Bromaat on osoonimise seisukohalt oluline kõrvalprodukt, sest see võib tekkida bromiidi sisaldava vee või reovee töötlemisel osooniga. Eelmises peatükis käsitleti bromiidi oksüdeerumist ning bromaadi moodustumise mehhanismi; käesolevas peatükis keskendutakse bromaadi võimalikele riskidele, selle teket mõjutavatele teguritele ning meetmetele, millega saab bromaadi moodustumist vähendada. Selline käsitus on vajalik, sest osoonimise kasutamisel tuleb lisaks mikrosaaasteainete eemaldamisele hinnata ka kõrvalproduktide teket ja nende mõju puhastusprotsessi sobivusele. [2], [14]

### 4.1 Bromaadi ohtlikkus

Bromaat on oksüdatsiooni kõrvalprodukt, mis võib tekkida bromiidi sisaldava vee osoonimisel. Seda käsitletakse potentsiaalselt kantserogeense desinfitseerimise kõrvalproduktina ning selle teke on oluline probleem veetöötlus- ja taaskasutussüsteemides, kus kasutatakse osooni. Ka reovee osoonimise kontekstis on bromaat oluline riskitegur, sest osoonimist kasutatakse mikrosaaasteainete vähendamiseks, kuid bromiidi olemasolu korral võib sama protsess põhjustada soovimatu kõrvalprodukti moodustumist. [2]

Bromaadi terviserisk on seotud eelkõige selle kantserogeense potentsiaaliga ning võimaliku kokkupuutega joogivee või taaskasutatava vee kaudu. Bromaati käsitletakse mitmete rahvusvaheliste asutuste poolt potentsiaalselt kantserogeense aina ning suure suukaudse kokkupuute korral võib see põhjustada ka ägedaid tervisemõjusid, sealhulgas seedetrakti häireid, neerupuudulikkust, kesknärvisüsteemi pärssumist ja kuulmiskahjustust. Mitmes riigis on joogiveele kehtestatud range bromaadi piirväärtus 10 µg/L, mis näitab, et bromaati käsitletakse veekvaliteedi seisukohalt olulise ohutegurina. [18]

Lisaks bromaadile tuleb bromiidi sisaldava reovee osoonimisel arvestada ka orgaaniliste broomiühendite tekkega. HOBr/OBr<sup>-</sup> on bromiidi osoonimisel olulised vaheühendid, mis võivad edasi oksüdeeruda bromaadiks, kuid samal ajal reageerida lahustunud orgaanilise ainega, eeskätt aktiveeritud tuumadega aroomaatiliste ja polüaromaatiliste ainetega. Selliste reaktsioonide käigus võivad elektrofiilse asenduse kaudu tekkida broomi sisaldavad orgaanilised kõrvalproduktid. Bromiidi sisaldava reovee osoonimisel on täheldatud tsütotoksilisuse ja genotoksilisuse suurenemist ning toksilisuse kasvu on seostatud summaarse orgaanilise broomi (TOBr) moodustumisega. Broomisisaldavad orgaanilised ained saavad aga looduses päikesekiirguse toimetel astuda fotokeemilistesse reaktsioonidesse, tekitades ka kõrgelt toksilisiprodukte [19]. Seetõttu võib ainult

bromaadi jälgimine alahinnata osoonimisega seotud riski, sest toksilisuse suurenemisse võivad panustada ka orgaanilised broomiühendid. [3]

Lisaks inimtervise riskile on bromaat oluline ka ökotoksikoloogilisest vaatenurgast. Bromaaadi mõju on hinnatud kolmele troofilisele tasemele: vetikatele, kaladele ja selgrootutele. Uuritud piirkondades olid selgrootud bromaaadi suhtes tundlikumad kui kalad ja vetikad ning akuutse riski näitajad viitasid mitmes proovivõtukohas bromaaadi võimalikule ökotoksikoloogilisele ohule veorganismidele, eriti lühiajalise kokkupuute korral. Seetõttu ei piirdu bromaaadi risk ainult joogivee kvaliteediga, vaid võib olla asjakohane ka suublates ja veekeskkondades, kuhu juhitakse osoonimisel tekkinud bromaati sisaldavat heitvett. Bromiid ise on selles käsitluses oluline eelkõige bromaaadi lähteühendina osoonimisprotsessis. [18]

Reoveepuhastuse seisukohalt on bromaaadi ohtlikkus seotud eelkõige osoonimise rakendamisega neljanda astme puhastuses. Osoonimine võib vähendada orgaaniliste mikrosasteainete emissiooni, kuid bromiidirikka reovee korral võib suurened a bromaaadi teke. Seetõttu on bromaaadi risk eriti asjakohane rannikualade või muude bromiidirikaste reoveekogumisalade puhul, kus bromiidi sisaldus võib olla kõrgem ja osoonimise kasutamine vajab täiendavat kontrolli. [1]

## **4.2 Bromaaadi tekkimist mõjutavad tegurid**

Bromaaadi teke osoonimisel sõltub nii vee koostisest kui ka protsessi töötingimustest. Bromaaadi moodustumist mõjutavad bromiidi kontsentratsioon, orgaanilise aine sisaldus, pH, temperatuur, leeliselisus, osoonidoos, osooni kontakttiaeg ning ammoniaagi/ammooniumi sisaldus või vesinikperoksiidi lisamine. Seetõttu ei ole bromaaadi teke seotud ainult bromiidi olemasoluga, vaid ka sellega, millistes tingimustes osoonimine toimub ja kuidas konkreetne veematriks osooniga reageerib. [2]

Üheks olulisemaks teguriks on bromiidi algekonsentratsioon, sest bromiid on bromaaadi lähteühend osoonimisel. Rannikualade reovees, kus bromiidisisaldus oli kõrgem, tekkis osoonimisel rohkem bromaati kui väiksema bromiidisisaldusega sisemaa reovees. Seega võib sama osoonimisprotsess anda erineva bromaaadi tekke sõltuvalt sellest, kui suur on töödeldava vee bromiidisisaldus enne osoonimist. [1]

Osoonidoos ja kontakttiaeg mõjutavad bromaaadi teket, sest need määravad, kui suur on vee kokkupuude oksüdeerivate tingimustega. Osoonimisel tuleb leida tasakaal soovitud puhastuseesmärgi ja bromaaadi tekke vahel, kuna suurem osoonidoos võib parandada teatud saasteainete eemaldamist, kuid samal ajal soodustada bromaaadi moodustumist.

Seetõttu ei saa osoonidoosi valida ainult mikrosasteainete eemaldustõhususe põhjal, vaid arvestada tuleb ka bromiidi oksüdeerumise võimalusega. [2]

Vee orgaanilise aine sisaldus ja leeliselisus mõjutavad samuti osoonimise tulemust. Lahustunud orgaaniline aine ja karbonaatne leeliselisus võivad mõjutada nii mikrosasteainete eemaldamist kui ka bromaadi teket. Karbonaatse leeliselisuse suurenemine võib halvendada osoonimisprotsessi tulemust selliste ühendite puhul, mille lagundamine sõltub rohkem hüdroksüülradikaalidega oksüdeerumisest, ning samal ajal võib suurened a bromiidi moodustumine. Seetõttu tuleb osoonimise kavandamisel lisaks bromiidile arvestada ka vee maatriksi omadustega, eriti lahustunud orgaanilise süsiniku (DOC), lahustunud orgaanilise aine (DOM) ja leeliselisusega. [14]

Ammoniaagi/ammooniumi sisaldus võib mõjutada bromiidi osoonimisel tekkivate vaheühendite edasist reaktsiooniteed. Neutraalsele lähedases keskkonnas võib bromiidi oksüdeerumisel tekkiv HOBr reageerida ammoniaagi/ammooniumi süsteemiga ning moodustada monobroomamiini NH<sub>2</sub>Br. See vähendab HOBr-i hulka, mis saaks edasi oksüdeeruda bromaadi suunas või reageerida orgaanilise ainega ja moodustada broomitud orgaanilisi kõrvalprodukte. Monobroomamiin on võrreldes HOBr-iga nõrgem oksüdeerija ja broomija ning võib aja jooksul laguneda tagasi bromiidiks. Seetõttu võib ammoniaagi/ammooniumi olemasolu heitvees teatud tingimustel vähendada nii bromaadi kui ka orgaaniliste broomiühendite tekke riski. [13]

Vesinikperoksiidi lisamine võib muuta osoonimise reaktsioonitingimusi, sest see oluliselt suurendab radikaalreaktsioonide osakaalu. Membraanipõhises osoonimisprotsessis parandab vesinikperoksiidi lisamine osooni massiülekannet membraani pinnal, kuid samal ajal suureneb bromaadi moodustumine. Seetõttu ei saa vesinikperoksiidi lisamist käsitleda alati soodsa lahendusena. Oksüdatsioonivõime suurendamine ei tähenda paremat protsessitulemust juhul, kui paralleelselt suureneb bromaadi tekke risk. [14]

Eeltoodud tegurid on kokkuvõtlikult esitatud (Tabel 1), kus on eristatud nii vee koostisest kui ka osoonimisprotsessi tingimustest tulenevad mõjud bromaadi moodustumisele.

Tabel 1. Bromiidi moodustumist mõjutavad tegurid osoonimisel [1], [2], [14]

<b>Tegur</b>	<b>Mõju bromaadi moodustumisele</b>
Bromiidi algkontsentratsioon	Suurem bromiidisisaldus suurendab bromaadi moodustumise potentsiaali
Osoonidoos	Suurem osoonidoos võib soodustada bromiidi edasist oksüdeerumist bromaadiks

Kontaktiaeg	Pikem kokkupuude osooniga võib suurendada bromaadi moodustumise võimalust
pH	Mõjutab broomiühendite esinemisvorme ja reaktsioonide kulgu osoonimisel
DOC/DOM	Mõjutab osooni tarbimist ning orgaanilise aine ja radikaalreaktsioonide osakaalu.
Leeliselisus	Mõjutab hüdroksüülradikaalidega seotud reaktsioone ja osoonimise tulemust
Ammoniaagi/ammooniumi sisaldus	Võib siduda HOBr-i monobroomamiiniks NH <sub>2</sub> Br ning piirata bromaadi ja broomitud orgaanika teket.
Vesinikperoksiidi lisamine	Võib muuta osooni ülekannet ja radikaalreaktsioone

### 4.3 Bromaaadi tekke vähendamine osoonimisprotsessis

Bromaaadi tekke vähendamisel on esmane eesmärk piirata selle moodustumist juba osoonimisprotsessi käigus. Kuna bromaadi teke sõltub nii bromiidi sisaldusest, osoonidoosist, kontaktiajast, pH-st, leeliselisusest, orgaanilise aine sisaldusest kui ka lisakemikaalidest, ei ole selle kontrollimiseks üht universaalset lahendust. Protsessi kavandamisel tuleb arvestada konkreetse vee koostist ning leida tingimused, mille korral saavutatakse mikrosasteainete piisav vähenemine, kuid bromaadi teke jääb võimalikult väikeseks. [2]

Üheks olulisemaks praktiliseks meetmeks on osoonidoosi ja kontaktiaja optimeerimine. Suurem osoonidoos võib parandada mikrosasteainete eemaldamist, kuid samal ajal suurendada bromiidi oksüdeerumist bromaadiks. Seetõttu on bromiidirikka reovee puhul oluline hinnata osoonimise sobivust enne protsessi rakendamist, sest kõrgema bromiidisaldusega rannikualade reovee osoonimisel tekkis rohkem bromaati kui väiksema bromiidisaldusega sisemaa reovee puhul. [1], [2]

Membraankontaktoril põhinev osooni ülekanne on üks võimalus vähendada mikrosasteaineid ja samal ajal piirata bromaadi teket. Kõrge DOC-sisalduse ja suure leeliselisusega sünteetilises vees võimaldas MEMBRO3X protsess madala osooni gaasifaasi kontsentratsiooni korral paremat suhtelist mikrosasteainete eemaldamist väiksema bromaadi moodustumisega kui tavapärane osoonimine. Sarnast suundumust täheldati ka kolme sekundaarse heitvee proovi puhul. Vesinikperoksiidi lisamine ei osutunud selles süsteemis sobivaks lahenduseks, sest kuigi see parandas osooni massiülekanne, suurenes ka bromaadi teke. [14]

#### **4.4 Moodustunud bromaadi vähendamine järelpuhastuses**

Kui bromaat on osoonimisel juba moodustunud, tuleb selle vähendamist käsitleda järelpuhastuse küsimusena. Bromaadi eemaldamise meetodid saab jagada füüsikalise-keemilisteks ja bioloogilisteks lahendusteks. Joogivee töötlemisel on adsorptsioonil põhinevad füüsikalised meetodid osutunud tõhusamaks kui mitmed keemilised meetodid, kuid bioloogilise redutseerimise võimalusi on uuritud näiteks bioloogiliselt aktiivsöefiltrites ja denitrifitseerivates bioreaktorites. Samas ei ole bromaadi mikrobioloogilised redutseerimismehhanismid veel täielikult selged. [2]

Bromaadi mikrobioloogilist redutseerimist on uuritud pärast bromiidirikka reovee osoonimist. Täismõõtmelistest liikuvkandjaga biokilereaktoritest pärinevate denitrifitseerivate kandjatega redutseeriti 60 minuti jooksul ligikaudu 80% osoonimisel moodustunud bromaadist tagasi bromiidiks. See näitab, et bioloogiline järelpuhastus võib olla võimalik lahendus olukordades, kus bromaat on osoonimise käigus juba tekkinud. [1]

Läbivoolukatsetes näidati, et bromaadi ja nitraadi redutseerimist saab teatud tingimustel ühendada ühes biokilereaktoris. See on reoveepuhastuse seisukohalt oluline, sest bromaadi vähendamine võiks toimuda koos lämmastikuühendite vähendamisega, mitte täiesti eraldi puhastusetapina. Selline lahendus vajab siiski protsessitingimuste kontrolli, sest bromaadi redutseerimist mõjutavad biokile omadused, elektronaktseptorite konkurents ning vee koostis. [1]

## 5 METOODIKA

### 5.1 Üldine metoodika kirjeldus

Käesoleva töö praktilise osa eesmärk oli hinnata bromiidi algkontsentratsiooni mõju bromiidi tekkele osoonimise käigus ning selgitada välja, millise bromiidisisalduse juures võib tekkiv bromiidi hulk jääda madalaks. Uurimus viidi läbi laboratoorses tingimustes, kasutades destilleeritud vett, millesse valmistati erineva bromiidisisaldusega proovilahused. Selline lähenemine võimaldas uurida bromiidi oksüdeerumist kontrollitud tingimustes ning vähendada teiste vee koostises esinevate ainete võimalikku mõju reaktsioonide kulgemisele. Katsete käigus keskenduti bromiidi sisalduse muutusele, bromiidi moodustumisele ning broomi aktiivsete vaheühendite esinemisele osoonimise jooksul.

Uurimistöö empiiriline osa koosnes proovilahuste valmistamisest, nende osoonimisest, proovivõtust kindlatel ajahetkedel ning sellele järgnenud spektrofotomeetrilistest määramistest. Analüüsides määrati bromiidi ja bromiidi sisaldus ning N,N-dietüül-p-fenüleendiamiini (DPD) meetodi abil hinnati broomi oksüdatsioonil tekkivate vaheühendite sisaldust. Bromiidi ja bromiidi kontsentratsioonide leidmiseks koostati enne proovide analüüsimist kaliibrimiskõverad, mille alusel arvutati mõõdetud neeldumisväärtustest vastavad kontsentratsioonid. DPD-meetodil saadud tulemused arvutati ümber hüprobromoshappeks ja bromiidi oksüdatsiooniproduktideks, et hinnata osoonimise käigus tekkivate vaheühendite muutust ajas. Saadud tulemused töödeldi Microsoft Excelis, kus arvutati mõõdetud näitajate lõppväärtused ning koostati tulemuste esitamiseks vajalikud tabelid ja joonised.

Uurimuse ülesehitus lähtus põhimõttest, et kõiki proove töödeldi võimalikult ühtsetel tingimustel, et eri bromiidisisaldusega proovide käitumist oleks võimalik omavahel võrrelda. Seetõttu kasutati kõikides katsetes sama osoonimisaega, samu proovivõtuhetki ja samu analüüsimeetodeid. Osoonigeneraatori lüliti oli katsete ajal asendis 8 ning selle tingimuse juures määrati destilleeritud vees osoonisisalduseks 7,7 mg/L. Seda väärtust ei käsitleta otsese joogivee- ega reoveepuhastuse täismahulise tehnoloogilise doosina, sest orgaanilist ainet sisaldavas heitvees tarbitakse osa osoonist veemaatriksi komponentide oksüdeerimiseks.

Mikroaasteainete eemaldamisel kasutatakse osoonidoosi hindamisel sageli lahustunud orgaanilise süsiniku ehk DOC sisaldust. Lemberi jt (2024) aruandes on märgitud, et mikroaasteainete eemaldamiseks vajalik osoon eridoos jääb enamasti vahemikku 0,3–0,9 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Sama aruande järgi oli uuritud Eesti reoveepuhastite heitvee keskmine

DOC sisaldus 29,9 mg/L ning TOC sisaldus 57,0 mg/L. Kui lähtuda kõrgemast eridoosist 0,9 mg O<sub>3</sub>/mg DOC ja keskmisest DOC väärtusest 29,9 mg/L, oleks teoreetiline osoonivajadus ligikaudu 27 mg O<sub>3</sub>/L. Destilleeritud vees mõõdetud 7,7 mg/L osoonisisalduse korral vastaks sellele ligikaudu 3,5 minutit osooniga kokkupuudet, kuid tegelikus heitvees oleks orgaanilise aine, nitriti ja teiste ühendite osoonitarbimise tõttu vajalik kokkupuuteaeg pikem. Seetõttu valiti katseajaks 30 minutit, et tagada piisav kokkupuude osooniga ning hinnata bromiidi sisalduse mõju bromaadi tekkele ebasoodsates, kuid protsessi seisukohalt põhjendatavates tingimustes. [4]

Tulemuste tõlgendamisel kasutati võrdlusalusena joogiveele kehtestatud bromaadi piirsisaldust 10 µg/L. Kehtiva, 2023. aastal muudetud määruse kohaselt peaksid joogivee käitlejad võimaluse korral, desinfitseerimist kahjustamata, püüdlema sellest väiksema väärtuse poole. Käesolevas töös kasutati nimetatud väärtust võrdlusnäitajana, mitte laborikatse otsese vastavuskriteeriumina. [20]

Katsetingimused valiti selliselt, et hinnata bromaadi tekke võimalust ebasoodsate tingimuste korral, kus bromiidisisaldus on suur ja osooniga kokkupuude kõrge, samas heitvee koostise loomulike fluktuatsioonide tõttu osooni tarbivaid orgaanilisi ja mineraalseid lisandeid on vähe, kuid bromiidi sisaldus on kõrgem. Selline olukord ei kirjelda tavapärasest heitvee koostist, vaid näitab riski, mis võib tekkida juhul, kui osoonidoos valitakse kõrge soovitusliku eridoosi järgi ja seda ei kohandata jooksvalt töödeldava vee koostisega. Seetõttu on praktilises heitvee osoonimises oluline jälgida sissetuleva vee omadusi, eelkõige orgaanilise aine sisaldust, ning kohandada osoonidoosi vastavalt tegelikule veemaatriksile. Vee orgaanilise aine sisalduse muutusi saab praktilises protsessijuhtimises jälgida ka kiirete asendusnäitajate, näiteks UV-neelduvuse või TOC-põhiste mõõtmiste abil. [4]

Uurimuse meetodiline ülesehitus võimaldas saada võrreldavad andmed bromiidi, bromaadi ja broomi oksüdatsiooniproductide muutuste kohta osoonimise käigus. Tulemuste usaldusväärsuse toetamiseks tehti bromiidi ja bromaadi määramised paralleelides ning lõppväärtuseks võeti paralleelmääramiste keskmine. Selline lähenemine võimaldas hinnata bromiidi algkontsentratsiooni mõju bromaadi moodustumisele ning luua alus järgnevates alapeatükkides kirjeldatud andmete kogumise ja analüüsi üksikasjalikumaks käsitlemiseks.

## **5.2 Materjalid, kemikaalid ja seadmed**

Katsete läbiviimisel kasutati destilleeritud vett, mille põhjal valmistati bromiidi sisaldavad proovilahused. Uuringus käsitleti mitut erinevat bromiidi algkontsentratsiooni, et hinnata nende mõju bromaadi tekkele osoonimise käigus. Bromiidi määramiseks kasutati atsetaatpuhvrit, fenoolpunase lahust, kloramiin-T lahust ja naatriumtiosulfaadi lahust.

Bromaadi määramiseks kasutati tsitraatpuhvrit, naatriummetabisulfiti lahust ja pararosaniili reagenti. Broomi aktiivsete vaheühendite hindamiseks kasutati Lovibond DPD No. 1 tablette. Bromiidi ja bromaadi sisalduse määramine põhines eelnevalt koostatud kaliibrimiskõveratel, mille abil arvutati spektrofotomeetriliselt mõõdetud neeldumisväärtustest vastavad kontsentratsioonid.

Proovide osoonimiseks kasutati osooniseadet Ozonia TOGC. Osoonimise käigus gaasifaasist vette üle kantud osoonidoos oli 7,7 mg/L. Spektrofotomeetriliste mõõtmiste tegemiseks kasutati seadet Hach Lange DR 3900, millega määrati bromiidi ja bromaadi analüüsidel saadud värvusreaktsioonide neeldumine ning hinnati ka DPD-meetodil saadud tulemusi. Kasutatud seadmed võimaldasid teha kõik mõõtmised ühtsetel tingimustel ning tagasid katsetulemuste omavahelise võrreldavuse.

### **5.3 Andmete kogumine**

Andmete kogumine algas bromiidi sisaldavate proovilahuste valmistamisest. Katsete jaoks kasutati destilleeritud vett, millest valmistati esmalt 100 mg/L bromiidi sisaldusega lähtevesi. Seejärel lahjendati lähtevesi vastavalt katsevajadusele nii, et saadud proovilahuste bromiidi algkontsentratsioonid olid 0,15; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5 ja 10 mg/L. Iga katse jaoks valmistati 1 L vastava bromiidisisaldusega proovilahust. Selline lähenemine võimaldas tagada, et kõik katsed viidi läbi võrreldavatel tingimustel ning saadud tulemusi sai hinnata bromiidi algkontsentratsiooni alusel.

Pärast proovilahuste valmistamist osooniti proovid osooniseadmega Ozonia TOGC. Osoonimise käigus gaasifaasist vette üle kantud osoonidoos oli 7,7 mg/L. Osoonimise kogukestus oli 30 minutit ning proove võeti kindlatel ajahetkedel: 0, 5, 10, 15, 20 ja 30 minutit. Selline proovivõtuskem võimaldas jälgida bromiidi vähenemist, bromaadi moodustumist ja broomi vaheühendite teket ajas. Kõigi katsete puhul järgiti sama tööjärjekorda ning proovid analüüsiti samadel põhimõtetel.

Bromiidi ja bromaadi määramiseks koostati enne proovide analüüsimist kaliibrimiskõverad. Bromiidi puhul kasutati standardlahuseid kontsentratsioonidega 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ja 1,0 mg/L. Bromiidi puhul kasutati standardlahuseid kontsentratsioonidega 0; 20; 40; 60; 80 ja 100 µg/L. Standardlahused valmistati ja töödeldi samal põhimõttel nagu analüüsivad proovid, et hiljem oleks võimalik määrata tundmatute proovide kontsentratsioonid nende neeldumisväärtuste põhjal. Bromiidi määramisel lähtuti fenoolpunase kolorimeetrilisel reaktsioonil põhinevast standardmeetodist [21]. Bromiidi määramisel lähtuti spektrofotomeetrilisest standardmeetodist, milles kasutatakse tsitraatpuhvrit, naatriummetabisulfiti lahust ja pararosaniili reagenti [22].

Bromiidi määramiseks võeti 5 mL proovi, millele lisati 0,2 mL atsetaatpuhvrit, 0,2 mL fenoolpunase lahust ja 50 µL kloramiin-T lahust. Seejärel lasti reaktsioonil toimuda 20 minutit. Reaktsiooni lõpetamiseks lisati 50 µL naatriumtiosulfaadi lahust ning seejärel mõõdeti proovi neeldumine spektrofotomeetriliselt lainepikkusel 590 nm. Bromiidi määramiseks võeti samuti 5 mL proovi, millele lisati 0,4 mL tsitraatpuhvrit, 20 µL naatriummetabisulfiti lahust ja 50 µL pararosaniili reagenti. Pärast reagentide lisamist lasti reaktsioonil toimuda 45 minutit ning seejärel mõõdeti proovi neeldumine lainepikkusel 540 nm. [21], [22]

Lisaks bromiidile ja bromaadile hinnati DPD-meetodi abil bromiidi oksüdatsioonil tekkivaid vaheühendeid. Selleks kasutati Lovibond DPD No. 1 tablette. Eri aegadel võetud proovidele lisati DPD-tablett ning värvusreaktsiooni hinnati kahel ajahetkel, 15 ja 30 minuti möödumisel. Kuna osooni lagunemist vees oli oodata vähem kui 15 minutiga, käsitleti esimest mõõtmist neutraalses keskkonnas tõenäolisemate bromiidi oksüdatsiooniproduktide, HOBr ja bromitiooni  $\text{BrO}_2^-$ , summaarse signaalina. Klausoni jt neutraalse pH reaktsiooniskeemis käsitletakse bromiidi edasise oksüdatsiooni vaheühendina bromitiooni  $\text{BrO}_2^-$ , mistõttu tõlgendati ka käesolevas töös DPD-signaali selle dissotsieerunud vormi kaudu. Kuna  $\text{BrO}_2^-$  on vähem stabiilne vaheühend, käsitleti 30 minuti möödumisel tehtud mõõtmist peamiselt stabiilsema HOBr signaalina. DPD-mõõtmised tehti spektrofotomeetriliselt ning saadud tulemusi kasutati hiljem broomi aktiivsete vaheühendite sisalduse hindamiseks. Kuna DPD-meetodi tulemused ei väljendanud otseselt HOBr ja  $\text{BrO}_2^-$  sisaldust, vaid andsid esmase näidu  $\text{Cl}_2$  ekvivalendina, arvatati need ümber andmeanalüüsi etapis. [13]

## 5.4 Andmete analüüs

Katsetest saadud andmete analüüs põhines spektrofotomeetriliselt mõõdetud neeldumisväärtuste ümberarvutamisel bromiidi ja bromiidi kontsentratsioonideks. Selleks kasutati eelnevalt koostatud kaliibrimiskõveraid, mille alusel leiti neeldumise ja kontsentratsiooni vaheline seos. Bromiidi määramisel lähtuti standardmeetodil põhinevast fenoolpunase kolorimeetrilisest analüüsist ning bromiidi määramisel vastavast spektrofotomeetrilisest standardmeetodist [21], [22]. Mõlema analüüsi puhul töödeldi standardlahuseid samadel põhimõtetel nagu katseproove, et saadud seos oleks hiljem proovide kontsentratsioonide leidmiseks kasutatav.

Katseproovide bromiidi- ja bromiidikontsentratsioonid arvatati mõõdetud neeldumisväärtuste põhjal vastavate kaliibrimiskõverate abil. Bromiidi ja bromiidi määramine tehti kahes paralleelis ning lõpptulemuseks võeti paralleelmääramiste aritmeetiline keskmine. Selline lähenemine võimaldas vähendada juhuslikust mõõtevast

tingitud hajuvust ning anda edasiseks tõlgendamiseks ühtlasemad ja omavahel paremini võrreldavad tulemused. Saadud keskmisi väärtusi kasutati nii tabelite koostamisel kui ka jooniste loomisel, mille alusel hinnati bromiidi vähenemist ja bromaadi teket erinevate algkontsentratsioonide ning osoonimisaegade korral.

DPD-meetodil saadud tulemuste analüüs erines bromiidi ja bromaadi määramisest, sest spektrofotomeeter kuvas tulemused ühikutes  $\mu\text{g/L Cl}_2$ . Käesolevas töös ei tõlgendatud neid tulemusi vaba kloori sisaldusena, vaid broomi oksüdatsioonil tekkinud ühendite ekvivalentse reaktsioonina DPD-ga. DPD-värvusreaktsiooni hinnati kahel ajahetkel. Viieteistkümne minuti järel mõõdetud tulemust käsitleti ühendite HOBr ja  $\text{BrO}_2^-$  summana, samas kui kolmekümne minuti järel mõõdetud tulemust käsitleti ainult HOBr sisaldusena. Sellest tulenevalt loeti DPD30 väärtus hüpobromoshappe sisalduseks ning DPD15 ja DPD30 vahe bromiidi oksüdatsiooniprodukti  $\text{BrO}_2^-$  sisalduseks.

DPD-tulemuste ümberarvutamiseks tegelikeks broomiühendite kontsentratsioonideks teisendati esmalt seadme näidud oksüdandi hulgaiks mikromoolides liitri kohta. Selleks jagati saadud tulemus X ühikutes  $\mu\text{g/L Cl}_2$  kloori moolmassiga  $71 \mu\text{g}/\mu\text{mol}$ . Seejärel korrutati saadud väärtus vastava broomiühendi moolmassiga. Hüpobromoshappe kontsentratsiooni leidmisel kasutati moolmassi  $97 \mu\text{g}/\mu\text{mol}$  ning bromiidi oksüdatsiooniprodukti  $\text{BrO}_2^-$  leidmisel moolmassi  $112 \mu\text{g}/\mu\text{mol}$ . Selline arvutus võimaldas teisendada spektrofotomeetri esmase näidu broomiühendite sisalduseks ning hinnata nende muutust osoonimise käigus. Kõik arvutused tehti Microsoft Excelis, kus töödeldi ka bromiidi ja bromaadi analüüsitulemused, koostati lõplikud andmetabelid ning valmistati ette joonised tulemuste esitamiseks.

## 5.5 Uurimuse usaldusväarsus ja tulemuste esitamine

Uurimuse usaldusväarsust toetas see, et kõik katsed viidi läbi võimalikult ühtsetel tingimustel. Kõigi proovide valmistamisel kasutati sama tüüpi lähtematerjali, sama osoonimisaega, samu proovivõtuhetki ning samu analüüsimeetodeid. See võimaldas võrrelda eri bromiidi algkontsentratsioonidega proovide käitumist ühesuguse katsekava alusel ning vähendas meetoodikast tulenevate erinevuste mõju saadud tulemustele. Samuti koostati enne proovide analüüsimist bromiidi ja bromaadi kaliibrimiskõverad, mille alusel arvutati spektrofotomeetriliselt mõõdetud neeldumisväärtustest vastavad kontsentratsioonid.

Tulemuste usaldusväarsust suurendas ka see, et bromiidi ja bromaadi määramised tehti kahes paralleelis ning lõpptulemuseks võeti paralleelmääramiste aritmeetiline keskmine. Selline lähenemine võimaldas vähendada juhusliku mõõtevea mõju ja anda stabiilsemad tulemused edasiseks analüüsiks. Lisaks toimus proovivõtt kindlatel ajahetkedel kogu

osoonimisprotsessi vältel, mistõttu oli võimalik hinnata mitte üksnes lõppseisu, vaid ka reaktsioonide kulgu ajas. DPD-meetodi tulemused arvutati ümber tegelikeks broomiühendite kontsentratsioonideks ühtse arvutusloogika alusel, mis võimaldas võrrelda broomi aktiivsete vaheühendite muutust kõigi katsete puhul samadel alustel.

Tulemuste tõlgendamisel tuleb siiski arvestada töö piirangutega. Katsed viidi läbi laboratoorsetes tingimustes ning proovide valmistamisel kasutati destilleeritud vett, mitte reaalse koostisega looduslikku vett või reovett. Seetõttu ei kajasta saadud tulemused täielikult olukorda, kus vees esinevad samaaegselt lahustunud orgaaniline aine, anioonid, katioonid ja muud võimalikud reaktsioone mõjutavad komponendid. Samuti ei tehtud kõiki katseid süstemaatiliselt korduskatsetena, vaid korduskatseid kasutati eeskätt siis, kui tekkis kahtlus mõõtevea või katseprotseduuri kõrvalekalde osas. Seetõttu tuleb saadud tulemusi käsitleda eelkõige kontrollitud laborikatse tulemustena, mis võimaldavad hinnata broomiidi algkontsentratsiooni mõju bromaadi tekkele lihtsustatud tingimustes.

Tulemuste esitamiseks kasutati nii tabeleid kui ka jooniseid. Tabelites esitati mõõdetud ja arvutatud väärtused täpsel kujul, et säilitada andmete ülevaatlikkus ja kontrollitavus. Jooniseid kasutati broomiidi, bromaadi ja broomi aktiivsete vaheühendite muutuste kirjeldamiseks osoonimise käigus, kuna selline esitusviis võimaldas selgemini hinnata kontsentratsioonide muutumise suunda, kiirust ja omavahelisi seoseid. Tulemuste graafilisel esitamisel kasutati mõõdetud andmepunkte ning nende põhjal visuaalselt silutud jooni, et näidata üldist muutustrendi ajas. Silutud jooni ei kasutatud arvutuste tegemiseks ega matemaatilise mudeli koostamiseks, vaid üksnes tulemuste illustreerimiseks. Kõik arvutused tehti mõõdetud andmete põhjal ning broomiidi ja bromaadi kontsentratsioonide määramisel kasutati ainult kaliibrimiskõveraid.

## 6 TULEMUSED

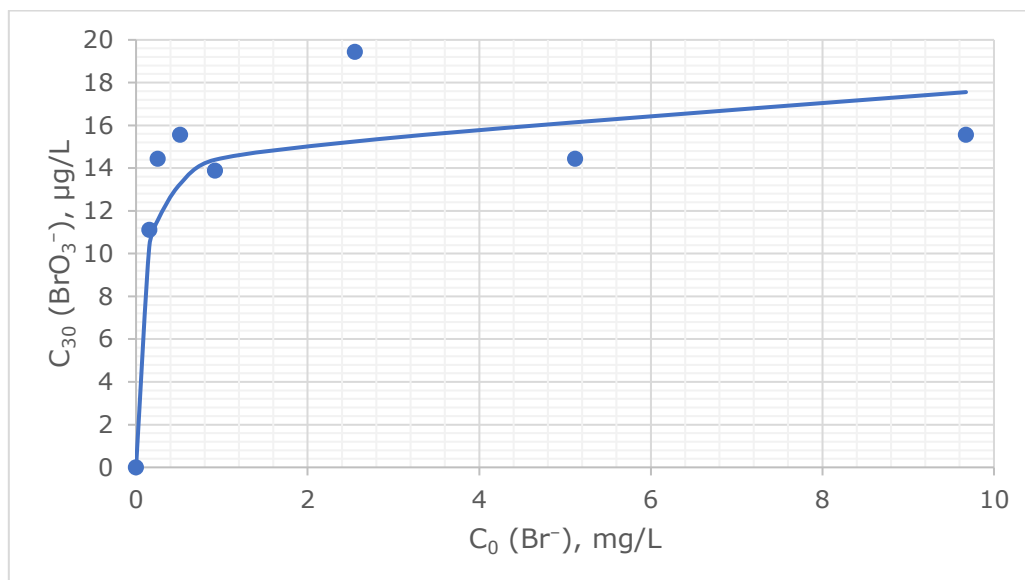
### 6.1 Kalibreerimistulemused

Bromiidi ja bromaadi kontsentratsioonid arvatati standardlahuste põhjal koostatud kalibreerimissirgete alusel. Bromiidi määramiseks kasutatud kalibreerimissirge võrrand oli  $y = 0,2667x$  ning determinatsioonikordaja  $R^2 = 0,995$ . Bromaadi määramisel oli kalibreerimissirge võrrand  $y = 0,0009x$  ning determinatsioonikordaja  $R^2 = 0,9917$ . Bromiidi kalibreerimiskõver on esitatud lisas 1 ning bromaadi kalibreerimiskõver lisas 2.

Mõlema ühendi puhul oli determinatsioonikordaja üle 0,99, mis näitab, et standardlahuste kontsentratsiooni ja mõõtesignaali vahel oli kasutatud mõõtevahemikus tugev lineaarne seos. Seetõttu kasutati saadud kalibreerimissirgeid katseproovide bromiidi ja bromaadi kontsentratsioonide arvutamisel.

### 6.2 Algse bromiidisisalduse mõju bromaadi tekkele

Osoonimiskatsete tulemuste põhjal võrreldi algse bromiidisisalduse mõju bromaadi moodustumisele. Selleks kasutati iga katse algset bromiidikontsentratsiooni  $C_0(\text{Br}^-)$  ning 30 minuti möödudes mõõdetud bromaadi kontsentratsiooni  $C_{30}(\text{BrO}_3^-)$ . Algse bromiidisisalduse ja bromaadi lõppkontsentratsiooni vaheline sõltuvus on esitatud graafikul (Joonis 2).



Joonis 2. Algse bromiidisisalduse  $C_0(\text{Br}^-)$  ja 30 minuti järel mõõdetud bromaadi kontsentratsiooni  $C_{30}(\text{BrO}_3^-)$  vaheline sõltuvus

Kätsiti sobitatud sujuv joon näitab, et bromaadi kontsentratsioon suurenes kiiresti madalamatel bromiidisisaldustel, kuid kõrgematel bromiidisisaldustel kasv aeglustus ja jõudis ligikaudu stabiilsele tasemele (Joonis 2). Seega soodustas bromiidi olemasolu bromaadi teket, kuid suurem bromiidi algkontsentratsioon ei põhjustanud katsetingimustes ühtlast bromaadi lõppkontsentratsiooni suurenemist. Kuna esitatud võrdlus põhineb ainult 30 minuti lõppväärtustel (Joonis 2), käsitletakse bromiidi vähenemist ning bromaadi moodetud väärtusi katseaja jooksul järgmises alapeatükis.

Katsetulemuste põhjal suurenes bromaadi lõppkontsentratsioon madalama bromiidisisaldusega proovides algse bromiidikontsentratsiooni kasvades. Kui algne bromiidisisaldus oli 0,154 mg/L, oli 30 minuti järel bromaadi kontsentratsioon 11,1 µg/L. Algkontsentratsioonil 0,251 mg/L suurenes bromaadi sisaldus 14,4 µg/L-ni ning 0,514 mg/L bromiidisisaldusega proovis 15,6 µg/L-ni.

Suurema algse bromiidisisaldusega proovides ei olnud bromaadi lõppkontsentratsiooni kasv enam proportsionaalne bromiidisisalduse suurenemisega. 0,919 mg/L algkontsentratsiooniga proovis oli 30 minuti järel bromaadi sisaldus 13,9 µg/L. Kõrgeim  $C_{30}(BrO_3^-)$  väärtus saadi 2,550 mg/L bromiidisisaldusega proovis, kus bromaadi kontsentratsioon oli 19,4 µg/L. 5,118 mg/L ja 9,674 mg/L algkontsentratsiooniga proovides olid 30 minuti bromaadi sisaldused vastavalt 14,4 µg/L ja 15,6 µg/L.

Üldine sõltuvus näitab, et mõõdukatel bromiidi kontsentratsioonidel kuni 1 mg/L suurenes kasutatud kõrgema osoonidoosi korral bromaadi lõppkontsentratsioon kiiresti ja ligikaudu lineaarselt, kuid suurematel bromiidisisaldustel see kasv aeglustus. Selline muutus viitab sellele, et kõrgematel bromiidikontsentratsioonidel ei piiranud bromaadi teket enam bromiidi kättesaadavus, vaid pigem osooni ja teiste oksüdeerivate vaheühendite hulk. Kui bromiidi on süsteemis rohkem kui kasutatud osoonitingimused suudavad 30 minuti jooksul edasi oksüdeerida, ei põhjusta bromiidi lisandumine enam proportsionaalset bromaadi kontsentratsiooni suurenemist.

Tulemused näitasid, et bromiidi olemasolu soodustas bromaadi teket, kuid bromaadi lõppkontsentratsioon ei suurenenud katsetingimustes bromiidi algkontsentratsiooni kasvades ühtlaselt. Madalamate bromiidikontsentratsioonide korral suurenes bromaadi teke algse bromiidisisalduse kasvades kiiremini, kuid kõrgematel kontsentratsioonidel muutus kasv aeglasemaks ja jõudis ligikaudu stabiilsele tasemele. See viitab sellele, et suurema bromiidisisalduse korral ei olnud bromaadi teke piiratud ainult bromiidi kogusega, vaid sõltus ka osooni ja oksüdeerivate vaheühendite kättesaadavusest.

### 6.3 Bromiidi ja bromiidi kontsentratsiooni muutus osoonimise käigus

Bromiidi kontsentratsiooni muutust hinnati 30 minuti jooksul erineva algse bromiidisisaldusega proovides. Katsetes oli mõõdetud algne bromiidikontsentratsioon vahemikus 0,154–9,674 mg/L. Kõigi proovide puhul vähenes osoonimise käigus bromiidi kontsentratsioon ning samal ajal tekkis mõõdetavas koguses bromiidi. Kõigi katsete 30 minuti lõpptulemused on koondatud tabelisse, kus on esitatud  $\text{Br}^-$  alg- ja lõppkontsentratsioon,  $\text{Br}^-$  kadu ning  $\text{C}_{30}(\text{BrO}_3^-)$  väärtus (Tabel 2).

Tabel 2. Bromiidi kadu ja bromiidi teke osoonimiskatsetes 30 minuti jooksul

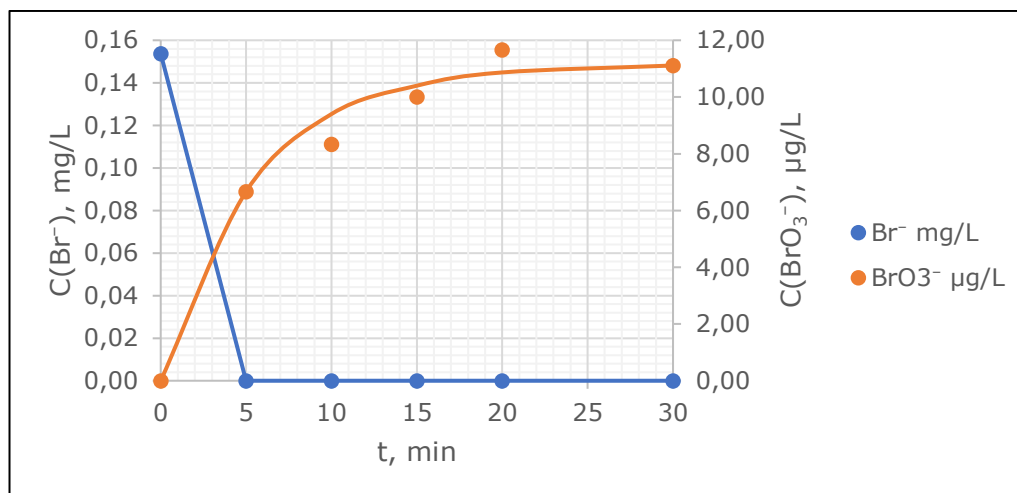
Katse $\text{Br}^-$ , mg/L	Algne $\text{Br}^-$ , mg/L	$\text{C}_{30}(\text{Br}^-)$ , mg/L	$\text{Br}^-$ kadu, %	$\text{C}_{30}(\text{BrO}_3^-)$ , $\mu\text{g/L}$
0,15	0,154	0,000	100,0	11,1
0,25	0,251	0,000	100,0	14,4
0,5	0,514	0,281	45,3	15,6
1	0,919	0,476	48,2	13,9
2,5	2,550	1,387	45,6	19,4
5	5,118	2,906	43,2	14,4
10	9,674	3,843	60,3	15,6

Tabeli põhjal oli bromiidi kadu madalaima algkontsentratsiooniga proovides täielik: 0,154 ja 0,251 mg/L algkontsentratsiooniga proovides langes  $\text{Br}^-$  sisaldus 30 minuti lõpuks väärtuseni 0,000 mg/L. Keskmise ja suurema algkontsentratsiooniga proovides jäi bromiidi katse lõpus veel mõõdetavas koguses alles. 0,514 mg/L algkontsentratsiooniga proovis oli  $\text{C}_{30}(\text{Br}^-)$  väärtus 0,281 mg/L ning 0,919 mg/L algkontsentratsiooniga proovis 0,476 mg/L. Kõrgema bromiidisisaldusega proovides olid  $\text{C}_{30}(\text{Br}^-)$  väärtused vastavalt 1,387 mg/L, 2,906 mg/L ja 3,843 mg/L. Bromiidi  $\text{C}_{30}$  väärtused jäid vahemikku 11,1–19,4  $\mu\text{g/L}$ , kusjuures suurim 30 minuti väärtus mõõdeti 2,550 mg/L algse bromiidisisaldusega proovis.

Koondtulemuste põhjal vähenes bromiidi kontsentratsioon kõigis proovides. Madalaima algkontsentratsiooniga proovides langes bromiidi sisaldus 30 minuti lõpuks nullini, samas kui suurema algkontsentratsiooniga proovides jäi bromiidi katse lõpus veel mõõdetavas koguses alles. Bromiidi teke oli mõõdetav kõigis bromiidi sisaldavates proovides, kuid selle lõppkontsentratsioon ei kasvanud lineaarselt algse bromiidisisalduse suurenemisega.

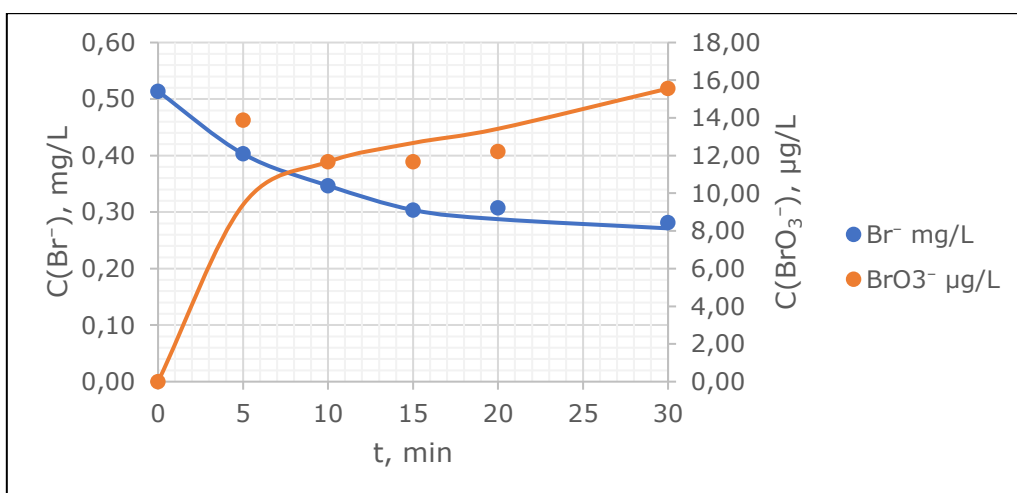
Järgnevalt on esitatud kolm näidisgraafikut, mis iseloomustavad bromiidi kontsentratsiooni muutust madala, keskmise ja kõrge algse bromiidisisalduse korral. Joonistel tähistavad punktid mõõdetud väärtusi ning jooned kontsentratsioonimuutuse üldist trendi.

Madala bromiidisisaldusega proovis toimus bromiidi vähenemine kiiresti. Algkontsentratsioonil 0,154 mg/L langes bromiidi sisaldus juba esimese viie minuti jooksul nullilähedaseks. Bromiidi määretepunktid näitasid samal ajal bromiidi teket ning käsitsi sobitatud sujuv joon viitab bromiidi kiirele akumulatsioonile katse alguses ja seejärel ligikaudu stabiilse taseme kujunemisele. 30 minuti järel oli bromiidi kontsentratsioon 11,1 µg/L (Joonis 3).



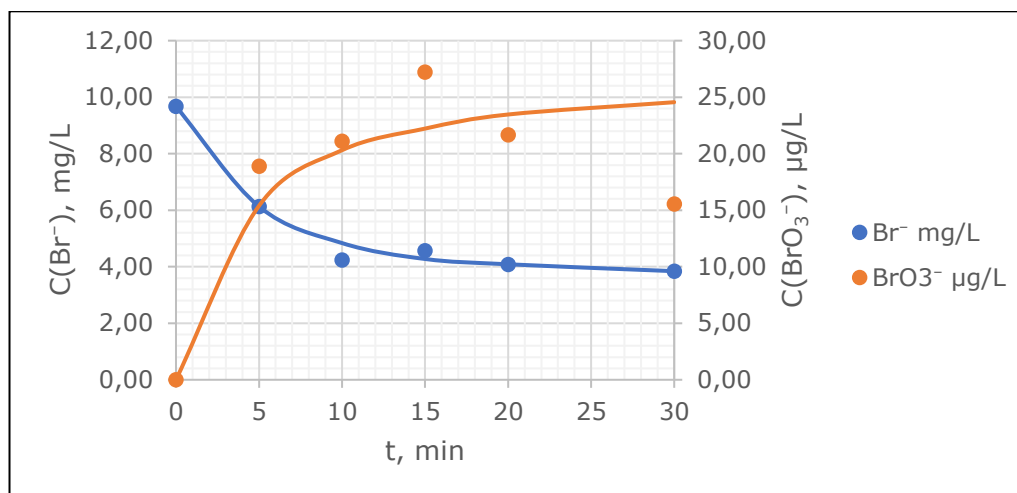
Joonis 3. Bromiidi ja bromiidi kontsentratsiooni muutus osoonimisel algse bromiidisisalduse 0,15 mg/L korral

Keskmise bromiidisisaldusega proovides ei vähenenud bromiidi kontsentratsioon enam esimese viie minuti jooksul täielikult. Algkontsentratsioonil 0,514 mg/L vähenes bromiidi sisaldus 30 minuti lõpuks väärtuseni 0,281 mg/L. Seega jäi osa bromiidist ka katse lõpus lahusesse alles (Joonis 4).



Joonis 4. Bromiidi ja bromiidi kontsentratsiooni muutus osoonimisel algse bromiidisisalduse 0,5 mg/L korral

Kõrgeima algse bromiidisisaldusega proovis vähenes bromiidi kontsentratsioon aeglasemalt kui madalama bromiidisisaldusega proovides. Algkontsentratsioonil 9,674 mg/L vähenes bromiidi sisaldus 30 minuti lõpuks väärtuseni 3,843 mg/L. Bromiidi määrdetepunktid olid hajuvamad, kuid käsitsi sobitatud sujuv joon näitab bromiidi üldist akumulatsioonimist osoonimise käigus, mitte selle keemilist vähenemist (Joonis 5).



Joonis 5. Bromiidi ja bromiidi kontsentratsiooni muutus osoonimisel algse bromiidisisalduse 10 mg/L korral

Tulemused näitavad, et bromiidi oksüdeerumine sõltus algsest bromiidikontsentratsioonist. Väiksema bromiidisisaldusega proovides kadus bromiid mõõdetavast lahusest kiiresti, kuid suurema bromiidisisalduse korral jäi seda 30 minuti järel veel märkimisväärses koguses alles. See viitab sellele, et kõrgematel bromiidikontsentratsioonidel ei piiranud protsessi enam bromiidi olemasolu, vaid pigem osooni ja oksüdeerivate vaheühendite kättesaadavus.

#### 6.4 Bromiidi oksüdeerumise vaheühendite teke osoonimise käigus

DPD-meetodi tulemuste põhjal hinnati bromiidi oksüdeerumise vaheühendite, hüperbromiidi ehk HOBr ja bromiidi BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>, teket osoonimise käigus. Vaheühendite tulemused arvutati proovide kohta, mille algne bromiidisisaldus oli 0,5–10 mg/L. Madalama algkontsentratsiooniga proovide, 0,15 ja 0,25 mg/L Br<sup>-</sup>, DPD-mõõtmised tehti pulbritestiga ning neid ei käsitletud samal alusel ülejäänud katsetega.

Vaheühendite koondtulemused on esitatud maksimumkontsentratsioonidena, sest HOBr ja BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> sisaldus muutus katse jooksul ning osa ühenditest saavutas suurima väärtuse enne 30 minuti lõppu (Tabel 3).

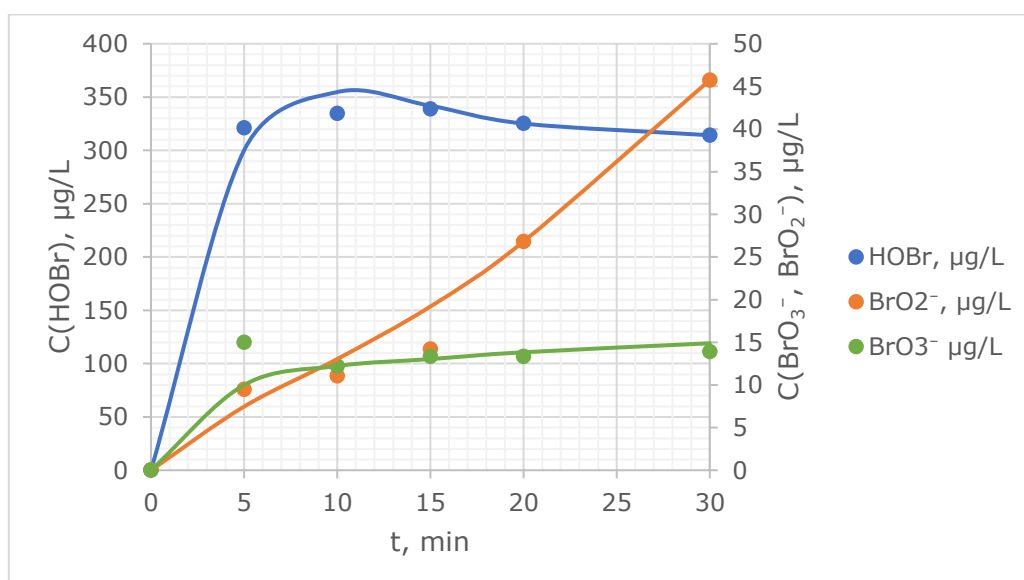
Tabel 3. HOBr ja BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> maksimaalsed kontsentratsioonid ning BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> suurimad mõõdetud väärtused osoonimiskatsetes

Katse Br <sup>-</sup> , mg/L	Max HOBr, µg/L	Max BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , µg/L	Max BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , µg/L
0,5	162,6	93,1	15,6
1	338,8	45,7	15,0
2,5	603,9	7,9	24,4
5	1470,0	0,0	25,6
10	2971,5	0,0	27,2

Tabeli põhjal suurenes maksimaalne HOBr kontsentratsioon algse bromiidisisalduse suurenedes. 0,5 mg/L Br<sup>-</sup> katses oli suurim HOBr sisaldus 162,6 µg/L, kuid 10 mg/L Br<sup>-</sup> katses suurenes see 2971,5 µg/L-ni. BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> teke oli kõige selgem 0,5 ja 1 mg/L Br<sup>-</sup> katsetes. 5 ja 10 mg/L Br<sup>-</sup> katsetes BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> mõõdetavas koguses ei tekkinud, kuna DPD15 ja DPD30 vahe oli null või kergelt negatiivne mõõtmistäpsuse tõttu.

Joonistel kasutati kahte y-telge, kuna HOBr kontsentratsioon oli BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> ja BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> kontsentratsioonidest märgatavalt suurem. HOBr väärtused on esitatud vasakul y-teljel ning BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> ja BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> väärtused paremal y-teljel.

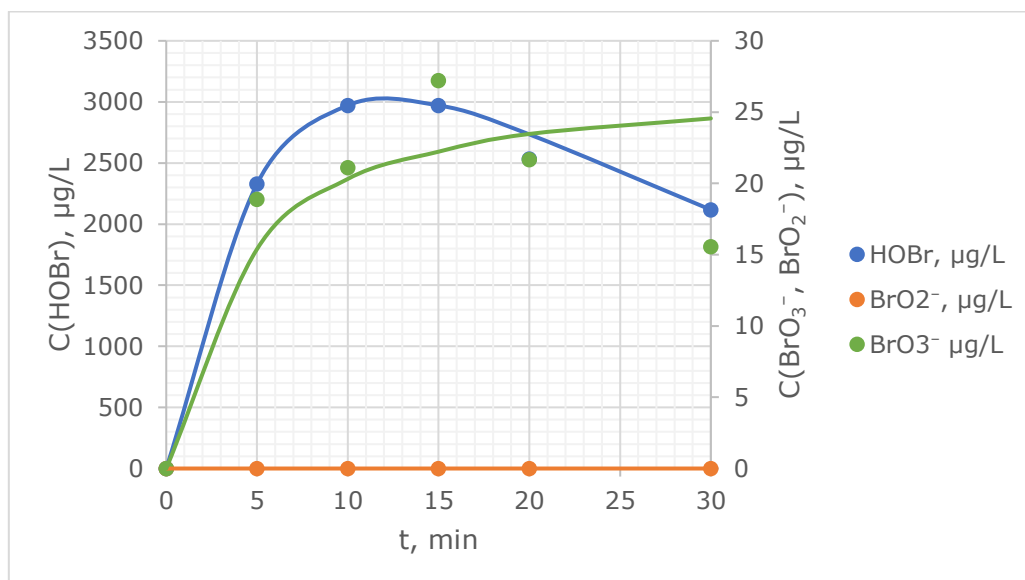
1 mg/L Br<sup>-</sup> katses tekkis HOBr kiiresti ning saavutas suurima väärtuse 15. minutil, langedes edasi selle aine oksüdeerimise tõttu. BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> sisaldus suurenes katse jooksul järkjärgult ning oli mõõdetav kõigis proovivõtupunktides pärast osoonimise algust. See katse näitas kõige selgemalt BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> kui vaheühendi kujunemist osoonimise käigus (Joonis 6).



Joonis 6. HOBr, BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> ja BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> kontsentratsiooni muutus osoonimisel algse bromiidisisalduse 0,919 mg/L korral.

Kõrgeima algse bromiidisisaldusega, 10 mg/L  $\text{Br}^-$  katses, oli HOBr teke oluliselt suurem kui madalama bromiidisisaldusega proovides. HOBr kontsentratsioon suurenes katse alguses kiiresti, saavutas maksimumi 10.–15. minuti juures ning seejärel vähenes. See on kooskõlas HOBr-i rolliga bromiidi oksüdatsiooni vaheühendina, sest osoonimise jätkumisel võib HOBr edasi oksüdeeruda või osaleda teistes broomiühendite muundumisreaktsioonides, kuid neutraalses keskkonnas toimub see aeglaselt.  $\text{BrO}_2^-$  selles katses mõõdetavas koguses ei akumulunud. See võib viidata sellele, et tekkinud  $\text{BrO}_2^-$  reageeris kiiresti edasi bromaadi moodustumise suunas või osales reaktsioonides akumulunud HOBr-iga. [23]

Erinevalt madalama bromiidi algkontsentratsiooniga katsest, kus HOBr-i tekkis ja akumulerus vähem, toimus kõrge bromiidisisalduse korral HOBr-i märkimisväärne akumulatsioon. Võib eeldada, et sellises koguses, kuni ligikaudu 3 mg/L, akumulunud HOBr võis osaleda reaktsioonides  $\text{BrO}_2^-$ -ga. Sellisel juhul võis  $\text{BrO}_2^-$  oma tekkimisel osaliselt reageerida HOBr-iga ja osaliselt oksüdeeruda edasi bromaadiks. Seda hüpoteesi toetab kaudset asjaolu, et suuremast bromiidi algkontsentratsioonist ja suuremast HOBr-i akumulatsioonist hoolimata ei toimunud proportsionaalselt suuremat bromaadi kontsentratsiooni kasvu. Bromaadi mõõtepunktid olid selles katses hajuvad, kuid käsitsi sobitatud sujuv joon viitab bromaadi üldisele akumulatsioonile katse jooksul, mitte selle keemilisele vähenemisele (Joonis 7). [23]



Joonis 7. HOBr,  $\text{BrO}_2^-$  ja  $\text{BrO}_3^-$  kontsentratsiooni muutus osoonimisel algse bromiidisisalduse 9,674 mg/L korral.

Vaheühendite tulemused näitavad, et bromiidi oksüdeerumine osoonimise käigus ei toimunud ainult bromaadi moodustumisena. Kõigis 0,5–10 mg/L  $\text{Br}^-$  katsetes tekkis HOBr,

mille kontsentratsioon suurenes koos algse bromiidisisaldusega.  $\text{BrO}_2^-$  teke sõltus katsetingimustest ning oli mõõdetav eelkõige väiksema ja keskmise bromiidisisaldusega proovides.

## 7 JÄRELDUSED

Töös hinnati bromiidi sisaldavate veeproovide osoonimisel bromiidi oksüdeerumist kõrgema osooni doosiga, bromaadi teket ning bromiidi oksüdeerumise vaheühendite esinemist (mida hinnati kaudselt läbi reaktsiooni DPD-ga erinevatel aegadel). Katsetes kasutati erineva algse bromiidisisaldusega proove, et võrrelda, kuidas bromiidikontsentratsioon mõjutab osoonimise käigus tekkivaid broomiühendeid. Kõrgemat osoonidoosi kasutati selleks, et määrata maksimaalset võimalikku ohtu kõrgeima soovitusliku osooni doosi kasutamisel mikrosasteainete eemaldamisel, kui doos on paigas ja seda ei reguleerita vastavalt vee koostisele. Niisugusel juhul võib ebasoodsate asjaolude kokkulangemisel saavutada olukorda, kus loomuliku koostise fluktuatsioonide tulemusena vesi sisaldab vähe orgaanilist ainet ja mineraalseid lisandeid, kuid samas rohkem bromiide.

Katsetulemuste põhjal vähenes bromiidi kontsentratsioon kõigis uuritud proovides. Madalama bromiidisisaldusega proovides (kuni 0,55 mg/L) osoonimine põhjustas bromiidi täieliku eemaldamise. Suurema algkontsentratsiooniga proovides jäi bromiidi katse lõpus veel mõõdetavas koguses alles. See näitab, et bromiidi oksüdeerumise ulatus sõltus algsest bromiidisisaldusest, kuid kõrgematel bromiidikontsentratsioonidel limiteeris protsessi pigem osooni kättesaadavus. Kui bromiidi oli süsteemis rohkem, ei jätkunud kasutatud osoonitingimustes kogu bromiidi ja selle vaheühendite täielikuks edasiseks oksüdeerimiseks piisavalt oksüdatsioonivõimet. Seetõttu jäi kõrgematel bromiidikontsentratsioonidel bromiidi konversioon ligikaudu 40–50% piiresse.

Bromaadi teke oli mõõdetav kõigis bromiidi sisaldavates proovides. 30 minuti järel mõõdetud bromaadi kontsentratsioon ei suurenenud lineaarselt koos algse bromiidisisalduse suurenemisega. Väiksematel bromiidi kontsentratsioonidel, alla 1 mg/L, suurenes bromaadi teke bromiidisisalduse kasvades kiiremini, kuid kõrgematel bromiidikontsentratsioonidel, kuni 10 mg/L, see kasv aeglustus. See viitab samuti sellele, et suurematel bromiidisisaldustel muutus piiravaks pigem osooni kättesaadavus kui bromiidi kogus. Bromaadi ajas muutumise üksikud mõõtepunktid olid suurema bromiidisisaldusega proovides hajuvad, kuid üldine suundumus viitas bromaadi akumuliseerumisele ja seejärel ligikaudu stabiilse taseme kujunemisele. Seetõttu tuleb bromaadi ajas muutumist käsitleda ettevaatlikult ning mitte tõlgendada üksikute ajapunktide madalamaid väärtusi bromaadi keemilise vähenemisena.

DPD-andmete põhjal leiti, et bromiidi osoonimisel tekkis lisaks bromaadile ka teisi broomisisaldavaidprodukte, millest neutraalse pH korral on kõige tõenäolisemad HOBr ja bromitioon  $\text{BrO}_2^-$ . HOBr oli mõõdetav kõigis proovides, mille algne bromiidisisaldus oli 0,5–10 mg/L. Maksimaalne HOBr kontsentratsioon suurenes algse bromiidisisalduse kasvades:

0,5 mg/L Br<sup>-</sup> katses oli suurim HOBr sisaldus 162,6 µg/L, samas kui 10 mg/L Br<sup>-</sup> katses ulatus see 2971,5 µg/L-ni. See näitab, et suurema bromiidisisalduse korral moodustus osoonimise käigus oluliselt rohkem oksüdeerunud broomi vaheühendeid kui bromaati. Seda toetab ka reaktsioonikiiruste võrdlus: neutraalses keskkonnas on HOBr-i teke bromiidist oluliselt kiirem kui HOBr-i edasine oksüdeerumine. Bromiidi esmase oksüdeerumise reaktsioonikiiruse konstant on 160 L/(mol·s), samas kui HOBr-i edasise oksüdeerumise vastav väärtus on 0,01 L/(mol·s). Seetõttu võib HOBr toimida reaktsiooniahelas akumulatuva vaheühendina. [13]

BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> teke ei olnud kõigis proovides ühesugune. Kõige selgemalt esines BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> 1 mg/L Br<sup>-</sup> katses, kus see oli mõõdetav kõigis proovivõtupunktides pärast osoonimise algust. 0,5 ja 2,5 mg/L Br<sup>-</sup> proovides tekkis BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> ainult osades ajapunktides ning 5 ja 10 mg/L Br<sup>-</sup> proovides seda arvutuslikult ei tuvastatud. See näitab, et BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> esinemine sõltus katsetingimustest ning seda ei saa käsitleda sama püsiva vaheühendina kui HOBr. Kuna BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> sai tuvastada madalama bromiidi algkontsentratsiooniga proovides, aga mitte seal, kus bromiidi kontsentratsioon oli algselt kõrge, võib oletada võimaliku akumulatuva HOBr ja BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> vahelist reaktsiooni. Sellisel juhul võis tekkinud BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> osaliselt oksüdeeruda bromaadiks ja osaliselt reageerida HOBr-iga, kuludes seega lühikese ajaga, mistõttu seda ei olnud võimalik tuvastada.

Kuna katsetes tuvastati HOBr teke ning teooria osas käsitleti selle võimalikku reaktsiooni orgaanilise ainega, on oluline arvestada, et bromiidi sisaldava vee osoonimise risk ei piirdu ainult bromaadi tekkega. HOBr võib osaleda broomitud orgaaniliste kõrvalsaaduste moodustumises, mistõttu võib ainult bromaadi jälgimine anda osoonimise kõrvalsaadustest puuduliku ülevaate.

Realse heitvee osoonimisel võib ammoniaagi/ammooniumi sisaldus mõjutada bromiidi oksüdatsiooniproduktide teket. Neutraalses keskkonnas võib HOBr reageerida ammoniaagi/ammooniumiga ja moodustada monobroomamiini NH<sub>2</sub>Br, mis on HOBr-ist nõrgem oksüdeerija ja broomija. Seetõttu ei pruugi väike jääkammooniumi sisaldus heitvees osoonimise seisukohalt olla ainult ebasoodne tegur, vaid võib teatud tingimustel vähendada HOBr-i, bromaadi ja broomitud orgaaniliste kõrvalproduktide tekke riski.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas lõputöös uuriti bromaadi teke tingimusi bromiidi sisaldava vee osoonimisel kõrgema osooniga kokkupuute ja neutraalsele lähedase pH korral. Töö keskendus sellele, kuidas algne bromiidisisaldus mõjutab bromiidi oksüdeerumist, bromaadi teket ning bromiidi oksüdeerumise vaheühendite moodustumist. Teema on oluline, sest osoonimist kasutatakse mikrosaasteainete eemaldamiseks vee- ja reoveepuhastuses, kuid bromiidi sisaldava vee töötlemisel võib tekkida soovimatu kõrvalprodukt bromaat. Lisaks bromaadile võivad bromiidi oksüdeerumisel tekkida ka teised oksüdeerunud broomiühendid, mis võivad mõjutada osoonimisega seotud riske.

Töö eksperimentaalses osas kasutati destilleeritud vee baasil valmistatud bromiidilahuseid. Selline katsekorraldus ei olnud mõeldud tüüpilise heitvee otseseks kirjeldamiseks, vaid ebasoodsate tingimuste hindamiseks. Katsetes oli bromiidisisaldus kontrollitud ning osooniga kokkupuute kõrge, samas kui osooni tarbivaid orgaanilisi ja mineraalseid komponente oli vähe. See võimaldas hinnata olukorda, kus bromaadi teke võib olla soodustatud juhul, kui osoonidoosi ei kohandata töödeldava vee koostise järgi. Kõiki proove osooniti samadel tingimustel ning bromiidi ja bromaadi kontsentratsioonid arvatati kalibreerimissirgete põhjal. Lisaks hinnati DPD-meetodi abil broomi oksüdatsiooniprodukte, mida käsitleti katsetingimuste ja reaktsiooniskeemi põhjal peamiselt HOBr ja BrO<sub>2</sub><sup>-</sup> signaalina.

Katsetulemused näitasid, et bromiidi kontsentratsioon vähenes osoonimise käigus kõigis proovides. Madalama bromiidisisaldusega proovides vähenes bromiidi sisaldus katse lõpuks määramispiiri lähedale, samas kui suurema algkontsentratsiooniga proovides jäi bromiidi veel mõõdetavas koguses alles. See näitab, et bromiidi oksüdeerumise ulatus sõltus algsest bromiidisisaldusest, kuid kõrgematel bromiidikontsentratsioonidel muutus piiravaks pigem osooni kättesaadavus kui bromiidi kogus.

Bromaadi teke oli mõõdetav kõigis bromiidi sisaldavates proovides, kuid 30 minuti lõppkontsentratsioon ei suurenenud lineaarselt koos algse bromiidisisalduse kasvuga. Väiksematel bromiidikontsentratsioonidel suurenes bromaadi teke bromiidisisalduse kasvades kiiremini, kuid kõrgematel kontsentratsioonidel see kasv aeglustus. Katsetes ületas bromaadi sisaldus mitmel juhul 10 µg/L väärtuse, mida kasutati töös võrdlusnäitajana.

DPD-andmete põhjal tekkis bromiidi osoonimisel lisaks bromaadile märgatavas koguses ka teisi oksüdeerunud broomiühendeid. Põhiliseks mõõdetud vaheühendiks oli hüprobroomishape ehk HOBr, mille kontsentratsioon suurenes algse bromiidisisalduse kasvades ning oli oluliselt suurem kui bromaadi kontsentratsioon. See on kooskõlas

reaktsioonikiiruste võrdlusega: neutraalses keskkonnas on HOBr-i teke bromiidist kiirem kui selle edasine oksüdeerumine bromaadi suunas. Seetõttu võib HOBr katsetingimustes akumulēeruda ning seda ei saa osoonimise riskide hindamisel tähelepanuta jätta.

Töö tulemused näitavad, et bromiidi sisaldava vee osoonimise riski ei saa hinnata ainult bromaadi lõppkontsentratsiooni põhjal. Arvestada tuleb ka reaktsioonide ajaliskulgu, bromiidi konversiooni, HOBr-i ja teiste vaheühendite teket ning vee koostist. Reaalses heitvees tarbivad lahustunud orgaaniline aine ja muud maatriksikomponendid osa osoonist, mistõttu võivad tulemused erineda destilleeritud vees saadud katsetulemustest. Samas võib ebasoodsate tingimuste kokkulangemisel, näiteks kõrge bromiidisisalduse ja väikese orgaanilise aine sisalduse korral, kõrge osoonidoos soodustada bromaadi ja teiste oksüdeerunud broomiühendite teket.

Osoonimise praktilisel rakendamisel tuleks seetõttu kasutada võimalikult väikest, kuid puhastuseesmärgi saavutamiseks piisavat osoonidoosi. Osoonidoosi ei tohiks määrata püsivalt kõrgeks, vaid seda tuleks kohandada vastavalt töödeldava vee koostisele, eelkõige orgaanilise aine ja bromiidi sisaldusele. Samuti tuleb arvestada, et reaalses heitvees võib ammoniaagi/ammooniumi sisaldus muuta HOBr-i edasist reaktsiooniteed, soodustades monobroomamiini teket ning vähendades teatud tingimustel bromaadi ja broomitud orgaaniliste kõrvalproduktide moodustumise riski.

## SUMMARY

### Conditions for the Formation of Bromates During Ozonation of Water Containing Bromides

This thesis investigated the formation of bromate during ozonation of bromide-containing water under controlled laboratory conditions. The topic is relevant because ozonation is increasingly considered for the removal of organic micropollutants in water and wastewater treatment. However, when bromide is present, ozonation may lead to the formation of bromate and other oxidized bromine species. Bromate is an undesirable oxidation by-product, while intermediate bromine species, such as hypobromous acid, may also contribute to the overall risk of ozonation.

The aim of the thesis was to evaluate how the initial bromide concentration affects bromide oxidation, bromate formation and the formation of bromide oxidation intermediates during ozonation. The experiments were carried out using distilled water with added bromide. This experimental setup was not intended to directly represent typical wastewater, but to assess an unfavourable situation where bromide concentration and ozone exposure are high, while organic and inorganic ozone-consuming matrix components are low. Such conditions make it possible to evaluate the risk that may occur if a high ozone dose is applied without sufficient adjustment to the composition of the treated water.

The experimental part included bromide-containing sample solutions with initial bromide concentrations of 0.15, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 and 10 mg/L. All samples were ozonated under the same conditions for 30 minutes. The ozone concentration transferred into distilled water was 7.7 mg/L. Samples were collected at fixed time intervals in order to follow changes in bromide, bromate and bromine oxidation intermediates during ozonation. Bromide and bromate concentrations were calculated using calibration curves. Bromide was determined using a phenol red colorimetric method, while bromate was determined spectrophotometrically using a pararosaniline-based method. In addition, the DPD method was used to estimate oxidized bromine intermediates. Under the conditions of this work, the DPD signal was interpreted mainly as the signal of HOBr and  $\text{BrO}_2^-$ .

The results showed that bromide concentration decreased in all samples during ozonation. In samples with lower initial bromide concentrations, bromide decreased to a level close to the detection limit by the end of the experiment. In samples with higher initial bromide concentrations, measurable bromide remained after 30 minutes of ozonation. This indicates that bromide oxidation depended on the initial bromide concentration, but at higher bromide concentrations the process was limited mainly by the availability of ozone rather than by the amount of bromide.

Bromate formation was observed in all bromide-containing samples. However, the bromate concentration measured after 30 minutes did not increase linearly with increasing initial bromide concentration. At lower bromide concentrations, bromate formation increased more rapidly with increasing bromide content, while at higher concentrations the increase slowed down. In experiments with higher bromide concentrations, individual bromate measurement points showed greater variability. However, the fitted trend indicated bromate accumulation followed by an approximately stable level rather than chemical bromate decrease. In several samples, bromate concentrations exceeded 10 µg/L, which was used in this work as a reference value.

The DPD results showed that bromide ozonation produced not only bromate, but also considerable amounts of other oxidized bromine species. The main measured intermediate was hypobromous acid, HOBr, whose concentration increased with increasing initial bromide concentration. The amount of HOBr was considerably higher than the amount of bromate. This is consistent with the reaction kinetics described in the literature: under near-neutral conditions, the formation of HOBr from bromide is faster than the further oxidation of HOBr toward bromate. Therefore, HOBr may accumulate under the experimental conditions and should not be neglected when evaluating the risks of ozonation.

The results indicate that the risk of ozonating bromide-containing water cannot be assessed only on the basis of the final bromate concentration. The time-dependent development of bromate, bromide conversion, the formation of HOBr and other intermediates, and the composition of the water matrix must also be considered. In real wastewater, dissolved organic matter and other matrix components consume part of the ozone, so the results obtained in distilled water cannot be directly transferred to full-scale wastewater treatment. Nevertheless, if unfavourable conditions occur, such as high bromide concentration, low organic matter content and high ozone exposure, bromate and other oxidized bromine species may form in relevant concentrations.

For practical ozonation, the ozone dose should therefore be kept as low as possible while still achieving the required treatment objective. It should not be fixed at a high level without considering the composition of the incoming water. Instead, ozone dosing should be adjusted according to the actual water matrix, especially the concentrations of organic matter and bromide. In real wastewater, ammonia or ammonium may also influence the reaction pathway of HOBr by promoting the formation of monobromamine, which may reduce the formation of bromate and brominated organic by-products under certain conditions.

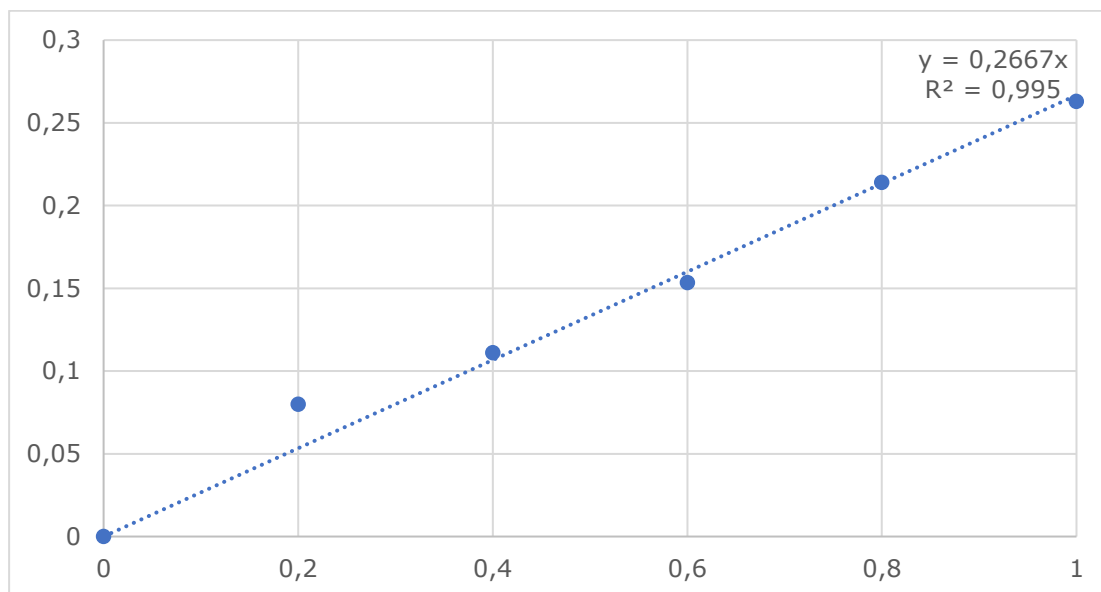
## VIIDATUD ALLIKAD

- [1] P. Falås, R. Juárez, L. A. Dell, S. Fransson, S. Karlsson, ja M. Cimbritz, „Microbial bromate reduction following ozonation of bromide-rich wastewater in coastal areas“, *Sci. Total Environ.*, kd 841, lk 156694, okt 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.156694.
- [2] B. N. Jahan, L. Li, ja K. R. Pagilla, „Fate and reduction of bromate formed in advanced water treatment ozonation systems: A critical review“, *Chemosphere*, kd 266, lk 128964, märts 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128964.
- [3] Q.-Y. Wu, Y.-T. Zhou, W. Li, X. Zhang, Y. Du, ja H.-Y. Hu, „Underestimated risk from ozonation of wastewater containing bromide: Both organic byproducts and bromate contributed to the toxicity increase“, *Water Res.*, kd 162, lk 43–52, okt 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.06.054.
- [4] E. (Koost ) Lember, D. (Koost ) Klauson, J. (Koost ) Jaaku, D. (Koost ) Lagoida, ja K. J. (Koost ) Komp, „Üle 10 000 ie reoveepuhastite võimalike järelpuhastustehnoloogiatega analüüs“, 2024, Vaadatud: 7. mai 2026. [Online]. Kättesaadav aadressil: <https://www.etis.ee/Portal/Publications/Display/c17165fe-d674-4cf1-b462-7ce8d028a276>
- [5] M.-K. Kim ja K.-D. Zoh, „Occurrence and removals of micropollutants in water environment“, *Environ. Eng. Res.*, kd 21, nr 4, lk 319–332, nov 2016, doi: 10.4491/eer.2016.115.
- [6] A. Pistocchi *et al.*, „European scale assessment of the potential of ozonation and activated carbon treatment to reduce micropollutant emissions with wastewater“, *Sci. Total Environ.*, kd 848, lk 157124, nov 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157124.
- [7] K. Skalska-Tuomi, L. Kaijanen, J. M. Monteagudo, ja M. Mänttari, „Efficient removal of pharmaceuticals from wastewater: Comparative study of three advanced oxidation processes“, *J. Environ. Manage.*, kd 375, lk 124276, veebr 2025, doi: 10.1016/j.jenvman.2025.124276.
- [8] *Directive (EU) 2024/3019 of the European Parliament and of the Council of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment (recast) (Text with EEA relevance)*. 2024. Vaadatud: 18. detsember 2025. [Online]. Kättesaadav aadressil: <http://data.europa.eu/eli/dir/2024/3019/oj>
- [9] E. Neczaj, „Fate of selected emerging contaminants in wastewater treatment systems“, *Desalination Water Treat.*, kd 199, lk 451–463, sept 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.26372.
- [10] E. Pasciucco, F. Pasciucco, R. Iannelli, ja I. Pecorini, „Potential applications of electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) as tertiary and quaternary wastewater treatments under the new Directive EU 2024/3019: A review“, *J. Water Process Eng.*, kd 77, lk 108494, sept 2025, doi: 10.1016/j.jwpe.2025.108494.

- [11] T. Zhang *et al.*, „Combining ozonation and powdered activated carbon adsorption for organic micropollutants removal in municipal wastewater treatment plants: Single versus two-reactor systems“, *Water Res.*, kd 284, lk 124035, sept 2025, doi: 10.1016/j.watres.2025.124035.
- [12] W. Liu, X. Song, Z. Na, G. Li, ja W. Luo, „Strategies to enhance micropollutant removal from wastewater by membrane bioreactors: Recent advances and future perspectives“, *Bioresour. Technol.*, kd 344, lk 126322, jaan 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126322.
- [13] D. Klauson, E. Lember, ja J. Jaaku, „Bromides in treated wastewater: limiting the choice of quaternary wastewater treatment technologies for residual micropollutant removal. An Estonian case study“, *Proc. Est. Acad. Sci.*, kd 75, nr 1, lk 87–95, veebr 2026, doi: 10.3176/proc.2026.1.08.
- [14] J. Shin, T. Merle, A. Cockx, C. G. Aquilon, ja U. von Gunten, „Ozonation of wastewater effluent by the MEMBRO3X contactor: Micropollutants abatement and bromate mitigation“, *Water Res.*, kd 283, lk 123853, sept 2025, doi: 10.1016/j.watres.2025.123853.
- [15] C. von Sonntag, *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*, 1st ed. London: IWA Publishing, 2012.
- [16] G. Knopp, C. Prasse, T. A. Ternes, ja P. Cornel, „Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters“, *Water Res.*, kd 100, lk 580–592, sept 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.04.069.
- [17] M. Stapf, U. Miehe, K. Bester, ja M. Lukas, „Guideline for advanced API removal. CWPharma project report for GoA3.4: Optimization and control of advanced treatment“, Zenodo, dets 2020. doi: 10.5281/zenodo.5069819.
- [18] G. M. El Zokm, G. F. El-Said, ja N. F. Soliman, „Ecotoxicity of bromate and human health risks resulting from wastewater treatment units' effluents associated with some key physicochemical parameters in two hotspots connected to the Egyptian Mediterranean Sea“, *Mar. Environ. Res.*, kd 202, lk 106768, nov 2024, doi: 10.1016/j.marenvres.2024.106768.
- [19] G. Su, R. J. Letcher, D. Crump, R. Farmahin, J. P. Giesy, ja S. W. Kennedy, „Sunlight Irradiation of Highly Brominated Polyphenyl Ethers Generates Polybenzofuran Products That Alter Dioxin-responsive mRNA Expression in Chicken Hepatocytes“, *Environ. Sci. Technol.*, kd 50, nr 5, lk 2318–2327, märts 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b04939.
- [20] „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ja analüüsimeetodid ning tarbijale teabe esitamise nõuded–Riigi Teataja“. Vaadatud: 3. mai 2026. [Online]. Kättesaadav aadressil: <https://www.riigiteataja.ee/akt/105092023006?leiaKehtiv>

- [21] American Public Health Association ja American Water Works Association, „Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater“, lk 1–6, 1999.
- [22] I. H. Alsohaimi, „Spectrophotometric determination of trace-level bromate in drinking water after post-column reaction with pararosaniline based on multi-walled carbon nanotubes“, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, kd 98, nr 5, lk 429–439, apr 2018, doi: 10.1080/03067319.2018.1475562.
- [23] C. M. Morrison *et al.*, „Critical Review on Bromate Formation during Ozonation and Control Options for Its Minimization“, *Environ. Sci. Technol.*, kd 57, nr 47, lk 18393–18409, nov 2023, doi: 10.1021/acs.est.3c00538.

### Lisa 1. Bromiidi kaliibrimiskõver



## Lisa 2. Bromadi kaliibrimiskõver

