

CO JE ROZTOK SMĚSNÝCH OXIDANTŮ?

Přes roky provozních zkušeností, které ukazují, že roztok směsných oxidantů (Mixed Oxidant Solution, MOS) je účinnější než chlornan sodný v mnoha různých aplikacích, byla identifikace specifického oxidantu limitována dostupností analytických technik pro rozlišení jednotlivých složek oxidantu.

Nyní však poslední laboratorní údaje s použitím analytické techniky na základě emitování světla, chemiluminiscence, silně ukazují na přítomnost volného aktivního chloru a stopových množství peroxidu vodíku v čerstvém roztoku směsných oxidantů.

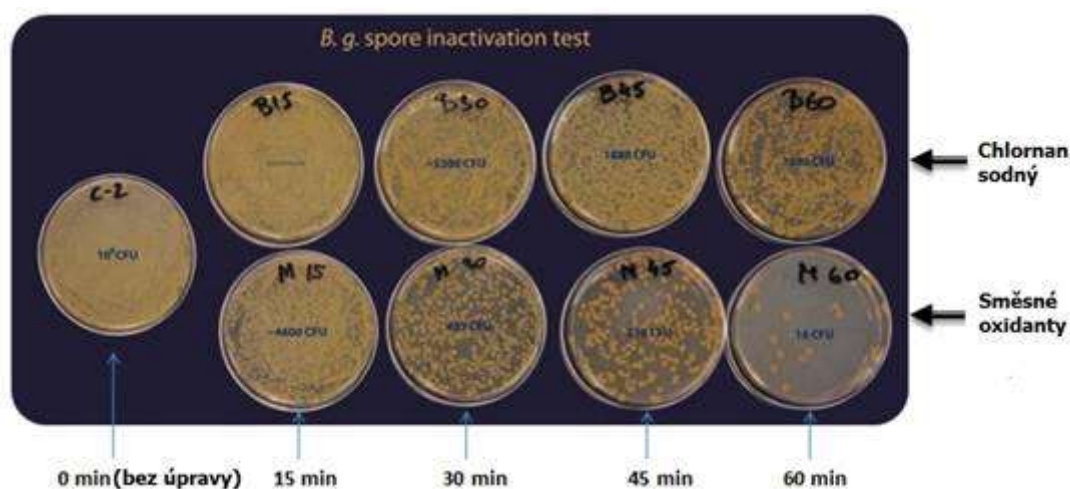
Směsné oxidanty vyrobíme ze soli a energie

Roztok směsných oxidantů MIOX je vyráběn elektrolýzou solanky chloridu sodného v elektrolytické buňce, která byla navržena s ohledem na optimalizaci dezinfekční účinnosti. Tento roztok vykazuje schopnosti inaktivace mikroorganismů, které jsou lepší než u samotného chlornanu sodného.

V roztoku směsných oxidantů je volný aktivní chlor primární analyzovatelnou složkou oxidantu. Roztok, který je vyráběn generátory směsných oxidantů od firmy MIOX ukazuje prokazatelné rozdíly oproti chlornanu sodnému při praktickém použití i v laboratorních studiích. Rozdíly ukazují na přítomnost další složky oxidantu vedle samotného volného aktivního chloru.

Tato další složka oxidantu je zodpovědná za zvýšenou biocidní účinnost, která je demonstrována na množství různých mikroorganismů a za vylepšené chování v množství chemických procesů důležitých pro úpravu vody.

Obr. 1 ukazuje jeden příklad výborných biocidních účinností roztoku směsných oxidantů ve srovnání s chlornanem sodným. Existuje mnoho výsledků publikovaných v recenzované literatuře, které ukazují výborné vlastnosti roztoku směsných oxidantů (1). Data z roků provozních zkušeností také ukazují rozdíly (2).



Obr. 1 Roztok směsných oxidantů je účinnější než chlornan sodný.

Bac. Subtilis var. *Atrophaeus* (ATCC No. 51189) vystavený působení roztoku chlornanu sodného a směsných oxidantů s koncentrací 5 mg/l volného aktivního chloru při pH 7,5 s expozicí o délce 15,30, 45 a 60 minut.

Omezení analytických metod zahrnuje interferenci volného chloru

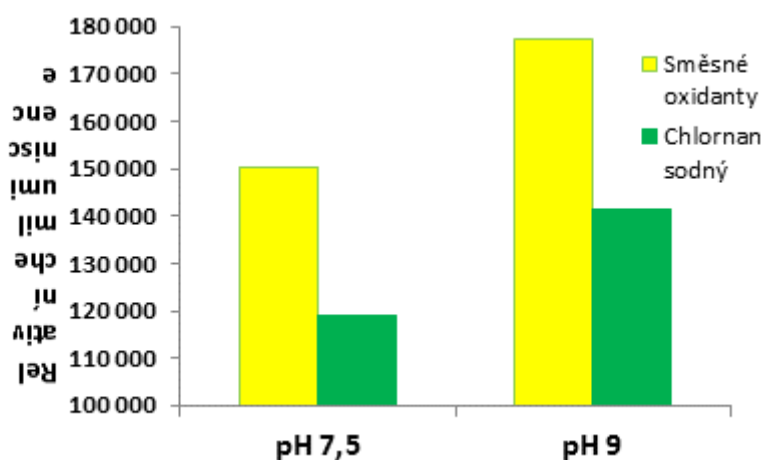
Hlavní překážkou pro určení další složky oxidantu v roztoku směsných oxidantů je neexistence metod pro rozlišení oxidantů. Výzkumní pracovníci průběžně vylepšují analýzy oxidantu z hlediska volného chloru, ozonu, peroxidu vodíku a chlordioxidu (3). Téměř vždy je každá z těchto metod založena na celkové oxidační kapacitě analyzovaného roztoku a jsou náchylné na interference z přítomnosti dalších potenciálních oxidačních agens nebo meziproductů z doprovodných chemických reakcí (4). To je zvláště případ při analýze dalších oxidantů v přítomnosti volného chloru.

Výzkum složek – chlordioxid a ozon nepotvrzeny. Objevuje se zvyšující se množství důkazů pro peroxid vodíku a/nebo další reaktivní sloučeniny kyslíku

V roce 1994 demonstroval Dowd (5) přítomnost podstatného systematického nadbytku oxidantu mimo volný chlor samotný v čerstvě vyrobeném roztoku směsných oxidantů vyrobených za různého průtoku solanky. Metody zahrnovaly standardní amperometrickou titraci pro volný chlor při pH 7 a modifikaci jodometrické metody při pH 2 v ledové kyselině octové pro stanovení celkových oxidantů. Zatímco podstata a složení oxidantů jiných než volný chlor nebyly identifikovány, z metody pro stanovení celkových oxidantů vycházely jako možné složky chlordioxid, ozon a peroxid vodíku. Přítomnost chlordioxidu a ozonu jako analyzovatelné složky roztoku směsných oxidantů byla vyloučena následujícím výzkumem (6).

V prvním desetiletí po roce 2000 se objevilo rostoucí množství důkazů pro peroxid vodíku a/nebo další reaktivní sloučeniny kyslíku.

Chemické a biocidní chování roztoku směsných oxidantů, ve spojení s potenciálem měřeným na anodě elektrolytické buňky, ukazuje na přítomnost dalších oxidantů včetně reaktivních sloučenin kyslíku (reactive oxygen species, ROS). ROS jsou přítomné v roztoku ne-chloridové solanky elektrolyzované za elektrolytických podmínek podobných těm, při kterých je vyráběn roztok směsných oxidantů (7). Nedávný výzkum chemického složení roztoku směsných oxidantů za použití ne-chloridové solanky přinesl důkazy, že v roztoku jsou přítomny silnější oxidanty než chlor (pravděpodobně ROS). Ozon, peroxid vodíku a OH^- byly detekovány v okamžiku výroby roztoku (8). Životnost každé z těchto látek v roztoku směsných oxidantů není zatím stanovena, ačkoliv pro ozon a OH^- se předpokládá, že je krátká – milisekundy až sekundy, což vysvětluje, proč v roztoku směsných oxidantů není detekován ozon. Data z literatury ukazují, že při vyšších pH, takových, které se nacházejí ve vyrobeném roztoku směsných oxidantů, peroxid vodíku má potenciál přetrvat hodiny až dny v přítomnosti chlorové matice.



Obr. 2 Roztok směsných oxidantů v přítomnosti chemiluminiscenční látky silně ukazuje na přítomnost H_2O_2 a/nebo další reaktivní sloučeniny kyslíku, která není přítomna v nakupovaném chlornanu.

Společnost MIOX aplikovala tyto běžně známé principy pozorované v přírodě pro analýzu roztoku směsných oxidantů. Laboratorní data s použitím chemiluminiscenčních analytických metod indikují přítomnost peroxidu vodíku v roztoku směsných oxidantů. Určitá chemiluminiscenční činidla emitují světlo při reakci s chlornanem sodným, ale ne s peroxidem vodíku. Velmi silná chemiluminiscence se objeví při reakci, kdy je v roztoku přítomen současně chlornan sodný a peroxid vodíku (9). Srovnání chemiluminiscence chlornanu a peroxidu, vyvolané reagenty při pH v rozmezí 7,5 a 9, silně potvrzuje přítomnost peroxidu vodíku a/nebo jiné reaktivní sloučeniny kyslíku navíc k volnému chloru jako chlornanu v roztoku směsných oxidantů (obr. 2). Během stárnutí roztoku se reagentem způsobená chemiluminiscence roztoku směsných oxidantů stává postupně podobnou té způsobené chlornanem, což je také reflektováno snižující se biocidní účinností v porovnání s čerstvým roztokem směsných oxidantů.

Je zajímavé, že lidský imunitní systém používá podobnou strategii, při které obranné buňky imunitního systému vytvářejí v místech infekce ROS pro to, aby zabily bakterie. Toho je dosaženo, když se objeví chemická reakce mezi chlornanem a peroxidem (10).

Reference – co jsou směsné oxidanty:

- (1a) Bajszar, G. and Dekonenko, A., “Stress-Induced Hsp70 Gene Expression and Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts by Chlorine-Based Oxidant“. *Appl. Environ. Microbiol.* 2010, 76(6):1732-1739;
- (1b) Venczel, L.V., Likirdopulos, C.A. Robinson, C.E. and Sobsey, M.D., “Inactivation of Enteric Microbes in Water by Electro-Chemical OxiBrine (NaCl) and Free Chlorine” *Wat. Sci. Technol.*, 2004, 50(1):141-146;
- (1c) Son, H., Cho, M., Chung, H., Choi, S., and Yoon, J., “Bactericidal Activity of Mixed Oxidants: Comparison with Free Chlorine”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2004, 14(5):705-709;
- (1d) Venczel, L.V., Arrowood, M., Hurd, M., and Sobsey, M.D., “Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts and *Clostridium perfringens* Spores by a Mixed-Oxidant Disinfectant and by Free Chlorine”, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1997, 63(4):1598-1601.
- (2) Bradford, W.L., 2006, “The Differences between On-Site Generated Mixed-Oxidant Solution and Sodium Hypochlorite” MIOX Corporation, www.miox.com.
- (3) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition.
- (4) “Disinfectant Residual Measurement Methods, Second Edition”, AW WA Research Foundation, Prepared by Gilbert Gordon, Miami University, William J. Cooper, Florida International University; Rip G. Rice, Rice, Incorporated; and Gilbert E. Pacey, Miami University. 1992.
- (5) Dowd, M.T., 1994, “Assessment of THM Formation with MIOX”, Master’s Thesis, University of North Carolina, Department of Environmental Sciences and Engineering, School of Public Health, Chapel Hill, NC.
- (6) Gordon, G.L., 1998, “Electrochemical Mixed Oxidant Treatment: Chemical Detail of Electrolyzed Salt Brine Technology”, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Laboratory, Cincinnati, OH, May 1998.
- (7) Jeong, J., J.Y. Kim, and J. Yoon, 2006. “The Role of Reactive Oxygen Species in the Electrochemical Inactivation of Mikroorganism“, *Environ. Sci. Technol.* 40(19)6117-6122.
- (8) Weinberg, H.; S.Rodriguez-Mozaz a A. Sykes. 2008: „Characterization of the Chemical Constituents of Mixed Oxidants Disinfection“, Final Project Report, presented to MIOX Corporation by the University of North Carolina, Department of Environmental Sciences and Engineering, Chapel Hill, NC, 23. July 2008.
- (9) Bajszar, G. 2008, „Co-Oxidation by Hypochlorite and Reactive Oxygen Species Implications for Mixed Oxidant Solution Speciation“, presented at MIOX Corporation, Albuquerque, NM, 20 February 2008.
- (10) Brestel, E.P. 1985, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 126:482-488