Carcinogenic Bromate Ion Between the Quality of the Product and Sterilization Technique in the Treatment of Drinking Water

Estabraq Ali Hamed
Ministry of Science and Technology ,Baghdad.
Noor Al Huda Abdul- Razak
Ministry of Science and Technology ,Baghdad.
Amal Abdul- Reda
Ministry of Science and Technology ,Baghdad.

Received on: 8/3/2012 & Accepted on: 10/1/2013

ABSTRACT

Classified ion bromate (BrO₃⁻) in groups of cancer-causing even if they are present in bottled water concentrations very low estimated µg / L (ppb) in this research was an assessment of the concentrations of ion bromate to ten models of bottled water taken at random from the local markets and in three batches and the values for some models higher than the allowable limit is $(10 \mu g/L) (0.01 mg/L)$, as stated in the first batch contains (130 µg / L) of ion bromate as well as in the batch second (164 μ g / L) In the third installment (155 μ g / L) and through these figures had to be standing when this problem which effects just too dangerous for the consumer, where the majority of plants and filling plants are far from understanding and knowledge of how negative this ion when he was in concentrations higher than the allowable limit specified local or international specifications. It was also in this research measuring the concentration of ion bromide (Br⁻) for surface water (river Tigris) (Baghdad - Jadiriyah) and over seven months of the year, starting from the fourth month until the tenth month and the results were pointed to a rise in the value of this ion where they arrived in the months to one (0.730 mg/L), higher then the value allowed for the presence of this ion in the surface water (rivers) and adult (0.03 $\mu g / L$).

ايون البرومات المسرطن بين نوعية المنتج وتقنية التعقيم في معالجة مياه الشرب

الخلاصة

صنفت أيون البرومات () ضمن مجموعات المسببة للسرطان حتى لو كانت موجودة في المياه المعبأه بتراكيز ضئيلة جداً تقدر ب μg (ppb) (ppb) ففي هذا البحث تم اجراء تقييم لتراكيز ايون البرومات لعشرة نماذج من المياه المعبأه اخذت بصورة عشوائية من الاسواق المحلية وعلى ثلاث دفعات وكانت القيم لبعض النماذج اعلى من الحد المسموح به وهو (μg (10) (μg (0.01) (μg) من البرومات وكذلك في الدفعة الثانية حيث ورد في الدفعة الاولى يحتوي على ($\mu g/L$) من ايون البرومات وكذلك في الدفعة الثانية

($\mu g/L$) وفي الدفعة الثالثة ($\mu g/L$) ومن خلال هذه الارقام كان لابد من الوقوف عند هذه المشكلة والتي لها تأثير ات صحيحة بالغة الخطورة على المستهلك حيث ان غالبية محطات ومصانع المشكلة والتي لها تأثير ات صحيحة بالغة الخطورة على المستهلك حيث ان غالبية محطات ومصانع التعبئة بعيدة كل البعد عن فهم ومعرفة مدى سلبية هذا الايون عند تواجده بتراكيز اعلى من الحد المسموح به والمحدد بالمواصفات المحلية او الدولية. كذلك تم في هذا البحث قياس تركيز ايون البروميد (Br^-) لمياه سطحية (نهر دجلة) (بغداد- الجادرية) وعلى مدى سبعة اشهر من السنة ابتداءاً من الشهر الرابع ولغاية الشهر العاشر وكانت النتائج تشير الى وجود ارتفاع في قيمة هذا الايون حيث وصلت في احد الاشهر الى ($0.730 \ mg/L$) وهو اعلى من القيمة المسموح بها لتواجد هذا الايون في المياه السطحية (انهار) والبالغة ($0.03 \ \mu g/L$).

المقدمة

أستخدم الاوزون في معالجة مياه الشرب عام 1983 أذ استخدم الاوزون في معالجة المياه بالتعقيم و الاكسدة وأول ما استخدم كان لاغراض غير التعقيم مثل ازالة اللون او ضبط الطعم و الرائحة الا انه منذ تطبيق قانون معالجة المياه السطحية واقتراح قانون النواتج الجانبية لعملية التعقيم ازداد أستخدام الاوزون لاغراض التعقيم [1].

الاوزون عامل مؤكسد قوي يأتي بعد جذر الهيدروجين الحر وبين الكيمياويات المستخدمة في معالجة المياه لذلك فهو قادر على اكسدة عدد من المواد العضوية وغير العضوية في الماء وقد اظهرت الابحاث ان الاوزون يتفكك تلقائياً خلال معالجة المياه بألية معقدة تتضمن توليد جذور الهايدروكسيد الحرة و هذه الجذور من بين العوامل المؤكسدة الاقوى في الماء ويستطيع الاوزون ان يتفاعل بطريقتين في المحلول المائي.

- الاكسدة المباشرة للمركبات بالاوزون الجزيئي
- اكسدة المركبات بجذور الهيدروكسيد التي تنتج من تفكك الاوزون [2].
- ويعتقد ان جذور الهيدروكسيد الحرة تتكون كنواتج وسطية وتستطيع أن تتفاعل مباشرة مع المركبات الموجودة في الماء ويحدث تفكك الاوزون في الماء [3] عن طريق جذور الهيدروكسيد الحرة التي تتكون كوسيط اثناء تفكك الاوزون الذي يعطي 1.5 مول من جذور الهيدروكسيل الحرة لكل مول من الاوزون وبوجود عدد من المركبات التي تجابهها عادة في معالجة المياه فان تفكك الاوزون يكون جذور الهيدروكسيد الحرة [4]. وتكون الحاجة للاوزون مرتبطة بمايلي:
- التفاعل مع المواد العضوية الطبيعية Normal organic material) في الماء و أكسدة هذه المواد تؤدي الى تكون الالديهيدات و الاحماض العضوية و احماض الالدو و الكيتو .
- المركبات العضوية المصنعة Synthetic organic chemical (SOC) يمكن ان تتأكسد بعض المركبات العضوية المصنعة و تصبح معدنية تحت الظروف المناسبة و حتى تتحول هذه المركبات كلياً الى معدنيات ويجب ان تكون الاكسدة بجذر الهيدروكسيل هي الطريقة السائدة كما في حالة عمليات الاكسدة المتقدمة [5].
- أكسدة ايون البروميد , يؤدي التأكسد بأيون البروميد الى تكون حامض الهيبوبروموس و ايون الهايبوبرومايت و ايون البرومات و المواد العضوية المبرمنة و بروامينات [6] . ومن النقاط المهمة هي ان الاوزون جزئي غير ثابت يجب ان يتولد عند نقطة استخدامة في معالجة المياه و يتكون عادة بأتحاد ذرة اوكسجين مع جزئي أوكسجين (O_2) O_3

لقد بينت الدراسات الاولى التي أجريت على اكسدة مسببات تكون النواتج الجانبية لعملية التعقيم ان تأثيرات الاوزنة قبل الكلورة تعتمدعلى الموقع [7]. ويظهر ان العوامل المهمة التي تحدد تأثير الاوزون هي الجرعة ودرجة الحموضة والقاعدية والاهم من هذا كله طبيعة المواد العضوية فعلى درجة حموضة منخفضة يكون تحطيم مسببات النواتج الجانبية بالاوزون فعالاً جداً ولكن على درجة حموضة اعلى يصبح الاوزون أقل فعالية. لايكون الاوزون نواتج جانبية مهلجنة لعملية التعقيم

(ثلاثي هالوجينوميثان الكلية و هالوجينو حامض الاستيك) عندما يشارك في تفاعلات التاكسد والاختزال مع المواد العضوية الطبيعية و لكنه يكون نواتج جانبية عضوية وغير عضوية متنوعة ولكن اذا كان ايون البروميد متواجد في المياه الخام تتكون نواتج جانبية مهاجنة لعملية التطهير واثبت ان هذه النواتج المبرمنة لها أخطار صحية أكبر من النواتج الجانبية غير المبرمنة لعملية التعقيم [8]. حيث ويمكن الحد من تكون ايون البرومات بالاوزنة على درجات حموضة منخفضة و التي تسود عندها حامض الهيبوبروموس على ايون الهيبوبروموس الى ايون البرومات أذن فعلى درجات حموضة قاعدية يؤكسد الاوزون حامض الهيبوبروموس الى ايون البرومات أذن فعلى درجات حموضة منخفضة يتكون ايون البرومات . لذلك يجب الحد من استخدام الاوزون في مياه المصادر التي تحوي (ايون البروميد) البرومات . لذلك يجب الحد من استخدام الاوزون في مياه المصادر التي تحوي (ايون البروميد) المتبقي وخفض درجة الحموضة وأضافة الامونيا مع الاوزنة لتكوين البروموأمين مما يقلل من تكون ايون البرومات والمواد الجانبية العضوية [10]. وقدأظهرت دراسة حديثة انه يمكن الحد من (ايون البرومات) المركب المسرطن و الموادالعضوية المبرمنة بالطرق التالية.

- ان استخدام درجة الحموضة المنخفضة تؤدي الى نقصاً في تكون ايون البرومات و لكنها تزيد من تكون المواد العضوية المبرمنة.
- تؤدي أضافة الامونيا مع أستخدام مدة تلامس قصير الى نقصان في تكون كل من ايون البرومات والمواد العضوية المبرمنة.
- يؤدي أستخدام بيروكسيد الهيدروجين الى نقصان في المواد العضوية المبرمنة و لكنه قد يزيد أو ينقص من تكون أيون البرومات أعتماداً على عوامل جودة المياه الاخرى .
- تؤدي النسبة المنخفضة للاوزون الى الكربون العضوي المذاب الى نقصان في تكون كل من أيون البرومات و المواد العضوية المبرمنة[11].

الجزء العملى

يتضمن الجزء العملي محورين رئيسين وهي كالاتي

تشخيص أيون البرومات في المياه المعبأة والمعقمة بالاوزون

لرصد مطابقة ايون البرومات الموجودة في المياه المعبأه للمواصفات المحلية او العالمية فقد تم أخذ نماذج عشوائية معقمة بالاوزون من السوق المحلية وتم أجراء تشخيص وجود أيون البرومات وتحديد نسبته و من ثم تحليل القيمة ومقارنتها مع الحد المسموح به وهو و كما جاء في المواصفة العراقية 417 لعام (2009) فقد تم تحديده بمقدار (USEPA وقد أستخدمت طريقة الكروموتو غرافيا الايونية [10] و المعتمدة في WEPA وقد أستخدمت طريقة الكروموتو عرافيا الايونية إما) و المعتمدة في method 300.1, determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatgraphy revision 1.0 U.SEPA, 1997).

لتحديد تركيز هذا الايون فاذا تجاوز معدل العينات الحد الاقصى للملوثات فان هذا يعتبر متجاوز للحد الاقصى للملوثات ولابد من التحذير لتناول هذا المنتج. وقد تم اجراء هذا الفحص وعلى ثلاث و جبات وفي فترات زمنية مختلفة. والجداول (1.2,3) تبين هذه القيم

قياس تركيز ايون البروميد في مياه المصدر (مياه سطحية أنهار)

من المعروف أن أحد أسباب تكون أيون البرومات هو وجود البروم في مصدر المياه الخام أضافة الى عوامل أخرى مثل تركيز الاوزون المستخدم في التعقيم و مدة تعرض الماء للاوزون أضافة الى الرقم الهيدروجين أثناء عملية التعقيم (PH) لذا تم أخذ نماذج لمياه سطحية (أنهار) وعلى سبعة أشهر من السنة وتم قياس تركيز ايون البروميد بأستخدام جهازي (ion selective) والذي يتحسس تراكيز ايون البروميد و بتراكيز ضئيلة جدا [13, 13] وهنا حددنا نوعية المياه السطحية بكونها مياه (نهر) أذ أن دراسة امريكية اجريت في ولاية كاليفورينا عملت مقارنة ووجدوا أن المياه التي مصدرها من مياه البحر تحتوي على (O.48 - O.33 mg/L) بينما في مياه الإنهار تتراوح النسبة مابين (O.07-O.03 mg/L) اذن مما سبق يتضح أن مياه البحر

تحتوي على كميات كبيرة من هذا المركب . جدول (4) يتضمن تراكيز ايون البروميد وعلى مدى (سبعة اشهر) من السنة.

النتائج والمناقشة

· تقييم تراكيز ايونات البرومات في مياه المعبأه المعقمة بالاوزون:-

كما ورد سابقاً فأن قيمة ايون البرومات في مياه الشرب وكما حددته المواصفة العراقية (417) لعام (2009) هي $(0.01 \, \mathrm{mg/L})$ او (417). وقد اظهرت التحاليل لبعض مياه الشرب المعبأه والمأخوذه بصورة عشوائية من الاسواق المحلية وجود تراكيز متباينة لايون البرومات (BrO_3^-) وكما هو واضح في الجدول (1,2,3) والتي شملت ثلاثة وجبات وبفترات زمنية مختلفة وكالاتي:-

الجدول(1) يمثل تراكيز ايون البرومات لعشرة نماذج مياه معبأه ومعقمة بالاوزون بتاريخ 2011/4/25.

.20114/25 (3)-, 63331-,3	
Sample (1) μg/L	55.4
Sample (2) µg/L	60.2
Sample (3) μg/L	8.3
Sample(4) μg/L	35.1
Sample (5) µg/L	70.5
Sample (6) µg/L	20.5
Sample (7) μg/L	20
Sample (8) µg/L	50
Sample (9) μg/L	4
Sample (10) μg/L	2

الجدول (2) يمثل تراكيز ايون البرومات (BrO_3^-) لسبعة نماذج مياه معبأهو معقمة بالاوزون بتاريخ 2011/7/3.

1=011/1/0 (,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	J
Sample (1) µg/L	130
Sample (2) μg/L	2
Sample (3) µg/L	2
Sample(4) μg/L	160
Sample (5) μg/L	61
Sample (6) μg/L	58
Sample (7) μg/L	5.5

الجدول(3) يمثل تراكيز ايون البرومات لسبعة نماذج مياه معبأه ومعقمة بالاوزون بتاريخ 2011/10/1

Sample (1) μg/L	164
Sample (2) μg/L	72
Sample (3) μg/L	75
Sample(4) μg/L	8
Sample (5) μg/L	14
Sample (6) μg/L	10
Sample (7) μg/L	124

ومن نتائج التحاليل هذه نلاحظ ان الكثير من النماذج تحتوي على تركيز عالي لايون البرومات (BrO_3^-) حيث ان اكسدة ايون البروميد الموجود في الماء الخام يؤدي الى تكون

هذا الايون وهو من المواد المبرمنة التي اثبتت البحوث والدراسات والتجارب على انها ضمن المجموعة المسببة للسرطان حتى ولو وجدت بتراكيز ضئيلة [15]وبما ان طريقة التعقيم المتبعة هي الاوزون فهو لايكون نواتج جانبية مهلجنة ولكنه يكون نواتج جانبية عضوية وغير عضوية ولكن اذا كان ايون البروميد موجود في مياه الخام فأنه سوف تكون نواتج جانبية مهلجنة وهي من المركبات المبرمنة ولها اخطار صحية اكبر من النواتج الجانبية غير المبرمنة [16]. ان السبب وراء وجود التراكيز العالية لايون البرومات قد يعود الى الدالة الحامضية حيث ان درجة الحموضة المنخفضة تؤدي الى نقصان في تكون ايون البرومات وكذلك اضافة الامونيا مع استخدام مدة تلامس قصير يؤدي الى نقصان في تكون تكون هذا الايون والعكس صحيح. وهناك عامل مهم هو جودة المياه الخام المستخدمة والنسبة العالية للاوزون الى الكاربون العضوي المذاب تؤدي الى زيادة في تكون كل من ايون البرومات والمواد العضوية المبرمنة [17].

قياس تركيز البروميد في مياه المصدر الخام لمياه سطحية في مدينة بغداد:

سطحية	الجدول (4) تراكيز ايون البروميد لمياه	
	وعلَى مدى سبعة اشهر من السنة	

mounth	(Br^{-}) (conc.) mg/L
4	0.305± 0.01
5	0.730 ± 0.01
6	0.395 ± 0.01
7	0.400 ± 0.01
8	0.420 ± 0.01
9	0.428 ± 0.01
10	0.360± 0.01

نلاحظ في القيم الواردة في الجدول اعلاه انه يوجد ارتفاع في تركيز ايون البروميد عن الحد المسموح به والذي حددته (EPA) وكذلك (WHO) وهو بمقدار (0.03 μ g/L) لذلك يجب على جميع المصانع اجراء تحليل لعنصر البروم في المياه الخام لمعرفة تركيزه والبحث قدر الامكان عن مصادر خالية من البروم. حيث ان دراسة حديثة اجريت بمنطقة الرياض في السعودية بينت ان البرومات تحتوي على نسبة (63%) من ايون البروميد اي ان وجود تركيز (6.3) مليكرو غرام/لتر من البروميد في المياه الخام يجعل المياه المعقمة بالاوزون تحتوي على برومات اعلى من μ g/L). من المعروف ان ايون البرومات لا يوجد طبيعياً في الماء ولكنه يوجد بعد تحول ايون البروميد الى البروم الحر والذي يتفاعل مع المواد العضوية الطبيعية ويكون البرومات وهذا كله بسبب استخدام الاوزون بطريقة غير مفننه اضافة الى وجود عوامل اخرى مساعدة ومن بينها درجة الحرارة[18]. لذلك غير مفننه اضافة الى وجود عوامل اخرى مساعدة ومن بينها درجة الحرارة [18]. لذلك تكون في فصل الصيف بسبب ارتفاع درجات الحرارة (وخاصة في هذا الصيف فقد تكون في فصل الصيف بسبب ارتفاع درجات الحرارة (وخاصة في هذا الصيف فقد وصلت درجة الحارة في اليام كثيرة الى 50 °C).

المصادر

- [1]. disnfectants and their by- alceon corp. 1993. Overview of avaible information on the toxicity of drinking water produts. Cambrigdge, ma.
- [2]. peroxide, and ultraviolet Glaze, w.h., et al 1987. " the chemistry of water treatment processes Involoving Ozone, Hydrogen Radiation." Ozone sci. engrg. 9(4):335.

- [3]. Cronholm, L.S., et al 1976. "Enteric Virus Survial in package plants and the Upgrading of the Small Treatment Plants using Ozone "Research Report No. 98, Water Resources Research Institute, University of Kentucky, Lexington, KY.
- [4]. Farooq, S. etal. 1977. "the Effect of Ozone Bubbles on Disinfection." Progr. Water Ozone Sci. Eng. 9(2):233.
- [5]. Water System. AWWARF DeMers, L.D. and Renner. 1992. Alternative Disinfection Technologies for Small Drinking and AWWA, Denver, CO.
- [6]. Methods, second edition. Gordon, G., W. J. Cooper, R.G. Rice, and G.E. pacey. 1992. Disinfectant Residual Measurement AWWARF and AWWA,Denver, CO.
- [7].Inorganic Compounds in Water- II. Hoigne J., and H. Bader. 1983b. "Rate Constant of Reaction of Ozone with Organic and Dissociating Organic Compounds." Water Res. 17:185-194.
- [8]. Pontius (editor), McGraw- Hill, New AWWA (American Water Works Association). 1990. Water Quality and Treatment. F.W. York, NY.
- [9]. Various Forms of Chlorine and Haag, W.R. and J. Hoigne. 1984. "Kinetics and Produts of the Reations of Ozone with Bromine in Water." Ozone Sci. Engrg. 6(2):103-14.
- [10]. Amy, G.L., M.S. Siddiqui. 1991. "Ozone-Bromide Interactions in Water Treatment. "Conference proceedings, AWWA Annual Conference, Philadelphia, PA
- [11]. Aqueous Solutions, Water Res. Hoigne J. and H. Bader. 1976. Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in 10:377.
- [12]. chloroform in a combined hoigne j., and h. bader. 1988 "the formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and Ozonation/ chlorination treatment of Drinking water." Water Res 22(3):313.
- [13]. DEGNER, R.&HEILBOCK, J., Fibel zur ionenselektiven mebtechnik WTW-Firmenschrift, Weilheim 1986.
- [14]. honold, f.& honold, b., lonenselektive elektroden:grundlagen und anwendungen in biologie and medizin birkenhauser, basel, boston, berlin 1991.
- [15]. fed.regist. 1998, 63(241), 69389.
- [16]. pontius, f. w. j. am. Water works assoc. 1998, 90(3), 38.
- [17]. richardson, S.d.; thuston, a.d., jr.; collette, t.w.; patterson, k.s.; lykins, b. w., jr.;