



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

OSOONI MITTETRADITSIOONILISED KASUTUSALAD

NON-TRADITIONAL APPLICATIONS OF OZONE

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Kaja Markin

Üliõpilaskood 143969KAKM

Juhendaja: Marina Trapido, professor

Tallinn 2020

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“11” jaanuar 2021.

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“11” jaanuar 2021.

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“13” jaanuar 2021.

Kaitsmiskomisjoni esimees prof. Marina Trapido

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Kaja Markin (*autori nimi*) (sünnikuupäev: 04.07.1992)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Osooni mittetraditsioonilised kasutusala,

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on Marina Trapido,

(*juhendaja nimi*)

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.

_____ (*allkiri*)

_____ (*kuupäev*)

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kaja Markin, 143969KAKM (nimi, üliõpilaskood)

Õppekava, peeriala: KAKM02/09 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia (kood ja nimetus)

Juhendaja(d): professor Marina Trapido; 620 2855 (amet, nimi, telefon)

Konsultant:(nimi, amet)

..... (ettevõtte, telefon, e-post)

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Osooni mittetraditsioonilised kasutusvalad

(inglise keeles) Non-traditional applications of ozone

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade osooni põhilistest omadustest ja traditsioonilistest rakendusvaladest
2. Anda ülevaade osooni mittetraditsioonilistest rakendustest
3. Tuua esile osooni kasutamisega seotud eelised ja puudused

Lõputöö etapid ja ajakava:

| Nr | Ülesande kirjeldus | Tähtaeg |
|----|---|------------|
| 1. | Kirjandusega tutvumine ja selle analüüs | 09.10.2020 |
| 2. | Tulemuste analüüs, magistritöö kirjutamine | 30.12.2020 |
| 3. | Lõputöö viimistlemine (eesti ja inglise keelsed kokkuvõtted, vormistus) | 06.01.2021 |

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "13."jaanuar 2021a

Üliõpilane: Kaja Markin "30" september 2020a
/allkiri/

Juhendaja: Marina Trapido "30" september 2020a
/allkiri/

Konsultant: ".....".....202....a
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido "30" september 2020a
/allkiri/

SISUKORD

| | |
|--|----|
| EESSÕNA | 6 |
| SISSEJUHATUS | 7 |
| 1. OSOON..... | 8 |
| 1.1 Osooni leidumine atmosfääris..... | 8 |
| 1.2 Osooni mõju taimedele..... | 9 |
| 1.3 Osooni mõju inimestele | 10 |
| 2. OSOONI FÜÜSIKALISED JA KEEMILISED OMADUSED | 12 |
| 2.1 Osooni füüsikalised omadused | 12 |
| 2.2. Osooni keemilised omadused..... | 13 |
| 2.2.1 Kaudsed reaktsioonid..... | 15 |
| 2.2.2 Otseised reaktsioonid | 15 |
| 3. OSOONI AVASTAMINE JA ESMANE KASUTAMINE | 17 |
| 3.1 Osooni kasutamine joogivee puhastamisel..... | 17 |
| 3.2 Osooni kasutamine reovee puhastamisel | 20 |
| 3.2.1 Aktiivmuda töötlemine osooniga..... | 23 |
| 3.2.2 Mikroaasteainete eemaldamine osooniga | 27 |
| 4. OSOONI KASUTAMINE ÕHU KVALITEEDI PARANDAMISEKS | 33 |
| 5. OSOONI KASUTAMINE TOIDUTEHNOLOOGIAS..... | 36 |
| 5.1 Osooni kasutamine erinevate pindade/seadmete puhastamisel..... | 37 |
| 5.2 Osooni kasutamine kalatoodetel | 38 |
| 5.3 Osooni kasutamine köögiviljade töötlemiseks..... | 40 |
| 5.4 Osooni kasutamine tsitrusviljade töötlemiseks | 41 |
| 6. OSOONI KASUTAMINE MEDITSIINIS | 44 |
| 6.1 Osooni kasutamine hambaravis..... | 45 |
| 6.2 Osooni kasutamine nahahaiguste ravis..... | 48 |
| KOKKUVÕTE | 51 |
| SUMMARY..... | 53 |
| KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU | 55 |

EESSÕNA

Magistritöö on koostatud Tallinna Tehnikaülikoolis, inseneriteaduskonnas, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis. Töö kirjutamiseks kasutati raamatuid, teadusartikleid ning väheses mahus teemaga seonduvaid internetilehekülgi.

Osooni kasutatakse laialdaselt joogivee puhastamiseks/desinfitseerimiseks. Oma heade desinfitseerimise, oksüdeerumise ja antimikroobsete võimete tõttu on osooni vastu hakatud huvi tundma ka teistes valdkondades. Käesolevas magistritöös on antud kirjanduslik ülevaade osooni ebatraditsioonilistest kasutusaladest. Täpsemalt on käesolevas töös välja toodud osooni kasutamine reovee puhastamises/süvapuhasamises, siseõhu kvaliteedi parandamises, toidutehnoloogias ning meditsiinis.

Soovin tänada oma magistritöö juhendajat, professor Marina Trapidot, kes oli abiks lõputöö teema valikul ning aitas kaasa töö valmimisele.

Võtmesõnad: osoon, ebatraditsioonilised kasutusalad, vee töötlemine, magistritöö

Key words: ozone, non-traditional applications, water treatment, master's thesis

SISSEJUHATUS

On teada, et osoon on sinaka värvusega, iseloomuliku lõhnaga mürgine gaas. Osoon on üks atmosfääri koostisosadest ning kaitseb elu Maal ultraviolettkiirguse eest. Kuid osooni saab rakendada ka paljudes erinevates kasutusvaldkondades, mida käesolevas magistritöös kajastatakse. Laialdasemalt kasutakse osooni joogivee puhastamiseks/desinfitseerimiseks. Kuid lisaks joogivee töötlemisele on osoonil ka muid rakendusi, mis ei ole veel nii laialdast kasutamist leidnud.

Arengud osooni tootmise tehnoloogias ja tänu osooni võimele eemaldada veest lõhna, värvust, mikrosaasteained ja hõljuvaineid, on hakatud osooni kasutama ka mujal kui ainult joogivee puhastamiseks. Rolli mängib ka see, et puhta vee kättesaadavus on tänapäeval väga suureks probleemiks ja seega tuleb leida aina enam paremaid võimalusi vee puhastamiseks. Seega on osooni hakatud kasutama ka reovee puhastamiseks/desinfitseerimiseks, reovee süvaoksüdatsiooniprotsessides, et eemaldada veest mikrosaasteaineid ja reovee puhastamisel tekkinud muda töötlemiseks. Tänu osooni võimele eemaldada ebameeldivaid lõhnu, lagundada paljusid orgaanilisi- ja anorgaanilisi ühendeid kiiresti ning peaaegu ilma kõrvalsaadusteta, toimida hävitavalt bakteritele ja viirustele juba madalatel kontsentratsioonidel, on see kasutust leidnud ka õhu kvaliteedi parandamisel ning erinevate tööpindade sanitatsioonis. Heade antimikroobsete omaduste tõttu on osooni vastu huvi tuntud ja hakatud rakendada osooni kasutamist ka toidutehnoloogias erinevate lihasaaduste, köögi- ja puuviljade säilitamiseks ning toetava ravina meditsiinis, näiteks hambaravis ja nahahaiguste ravil. Osooni kasutamine on ohutu, kui seda käideldakse korrektselt ning kasutatakse õigesti kogustes.

Lõputöö eesmärkideks oli kirjandusliku ülevaate koostamine osooni põhilistest omadustest ja traditsioonilistest rakendusalaadest, mida kajastatakse töö esimeses, teises ja kolmandas peatükis (osooni kasutamine joogivee puhastamisel); ülevaate andmine osooni mittetraditsioonilistest rakendustest, mida käsitletakse töö peatükkides 3 kuni 6 ning tuua välja osooni kasutamisega seotud eelised ja puudused, mida on käsitletud läbivalt töö peatükkides. Töö kirjutamiseks kasutati erinevaid raamatuid, teadusartikleid ning väheses mahus ka mõningaid internetilehekülgi.

Võtmesõnad: osoon, ebatraditsioonilised kasutusalaad, vee töötlemine, magistritöö

1. OSOON

Osoon on iseloomuliku terava lõhnaga sinaka värvusega mürgine gaas, mille keemiline valem on O_3 ehk teisisõnu trihapnik. Osooni esineb nii maapinna tasemel kui ka maakera atmosfääri ülemistes kihtides. (Manahan, 2000)

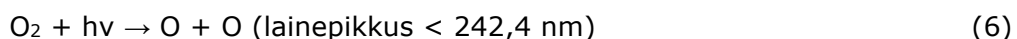
Osoon on ebastabiilne gaas, mis tekib kui hapniku molekulid lagunevad aatomhapnikuks. Looduslikult toodetakse osooni ultraviolettkiirgusest või äikesetormide ajal. Tööstuslikult toodetakse osooni elektrolüüsi, fotokeemilise reaktsiooni või radiokeemilise reaktsiooni elektrilahenduse abil. Elektrilahendust osooni tootmisel kasutatakse generaatorites kui on vaja näiteks osooni kasutada joogivee või reovee desinfitseerimiseks. (Metcalf & Eddy, 2014)

1.1 Osooni leidumine atmosfääris

Osooni leidub väikestes kogustes atmosfääris alates maapinnast kuni umbes 95 kilomeetrini. Enamus osoonist (ligemalt 90%) paikneb stratosfääris. Troposfääri ehk maapinna kõige lähedamasse kihti jääb umbes 10% kogu atmosfääris leiduvast osoonist. (Ozone in the environment)

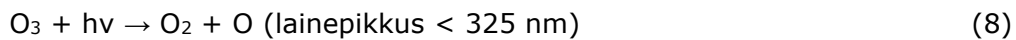
Maakera kaitsev osoon tekib stratosfääris. Iga päev tekib ning laguneb umbes 350000 tonni osooni. Osoon kaitseb elu Maal kahjuliku päikese ultraviolettkiirguse eest kuna stratosfääris paiknev osoonikiht absorbeerib UV-kiirgust. Elu Maal oleks kahjustunud kui osoon ei absorbeeriks UV-B kiirgust. Osoon absorbeerib tugevalt UV-B kiirgust ($290 \text{ nm} < \lambda < 320 \text{ nm}$) ning selle protsessi tagajärjel tekib soojusenergia. UV-A kiirgus ($\lambda 320\text{-}400 \text{ nm}$) on vähem ohtlik ning selle laseb osoonikiht peaaegu täielikult läbi. Suhteliselt lühikese lainepikkusega UV-C kiirgus ($\lambda < 290 \text{ nm}$), mis on kõigele elavale surmavalt kahjulik, peaaegu ei tungi troposfääri, sest on osoonikihis praktiliselt täies ulatuses neeldunud. (Manahan, 2000)

Osoon tekib atmosfääris hapnikust UV-kiirguse toimele:



kus energiat absorbeeruvad N_2 või O_2 molekulid.

Osoon laguneb fotodissotsiatsiooniga:



või reaktsioonide seerias, mille üldvalem on:



Maapinna lähedane osoon tekib päikesevalguse, lämmastikoksiidide (NO_x) ja sõidukite heitgaasidest eralduvate lenduvate orgaaniliste ühendite toimel (VOC). Maapinna tasemel asuv osoon on peamine sudu koostisaine, mis saastena põhjustab kliimamuutuseid. (Kothari et al., 2017)

Osooni kontsentratsioon osoonikihis sõltub laiuskraadist, aastaajast, ilmastikuoludest ning inimtegevuse poolt põhjustatud saasteainetest (kõige tuntum neist CFC ehk freoon) (Ozone in the environment).

Osoon on küll kasulik kuna kaitseb Maad ultraviolettkiirguse eest, kuid maapinnal on osoonil hoopis teine mõju. Nimelt on osoon inimestele, taimedele ning loomadele toksiline ning kahjustab erinevaid materjale, nt kummitooted. (Manahan, 2000; Kothari et al., 2017)

1.2 Osooni mõju taimedele

Osoon tekitab taimede lehtedele kollakaid täppe. Kokkupuutel osooniga võib taimede kasv pidurduda. Mõnedel taimedel võib fotosünteesi kiirus väheneda kaks korda kui osooni kontsentratsioon on lühikese aja jooksul umbes 0,06 ppm. (Manahan, 2000)

Ehkki paljud taimed taluvad osooni, siis on ka mitmeid põllumajanduskultuure, mis on osooni suhtes väga tundlikud. Ameerika Ühendriikide ida osas on täheldatud, et tubakas saab ägedaid kahjustusi pärast kahe kuni kolme tunnist kokkupuudet osooniga kontsentratsioonidel 50 – 60 ppb ning paljude põllukultuuride (kartul, sojaoad, mais, tomatid, oad) saagis väheneb 12%. Enamikel taimeliikidel põhjustab osoon iseloomulikke lehtede kängumist ning lehele tekivad pigmendilaigud. Paljud taimed, mille turustatavus sõltub just tema väljanägemisest, on eriti haavatavad. Samuti põhjustab osoon kokkupuutel taimedega neto fotosünteesi vähenemist, küllastumata rasvhapete sisalduse vähenemist, hingamise ning membraani läbilaskvuse võime vähendamist. Osoon kahjustab taimede võrseid ning juuri, millest tulenevalt väheneb taimede viljade arv ning suurus. Rakutasandil pärsib osoon nii süsivesikute metabolismi kui ka lipiidide sünteesi. (Wright & Welbourn, 2002)

1.3 Osooni mõju inimestele

Osoon on tuvastatav kontsentratsioonidel 2×10^{-5} kuni 1×10^{-4} g/m³. Kuna osoonil on iseloomulik lõhn, siis tavaliselt tuvastab inimese haistmismeel selle ära, enne kui osoon jõuab inimorganismile kahju tekitada. (Metcalf & Eddy, 2014)

Osooni võib esineda gaasina või vedelikus lahustunud kujul. Osoon gaasina on väga mürgine ning hea oksüdeerija. Vedelikus lahustunud osooni kohta puuduvad terviseohtude kohta andmed. Suure kontsentratsiooniga osoneeritud vesi võib põhjustada silmade või naha ärritust. Gaasis sisalduva osooni võimalikud toksilised mõjud võivad tekkida ka vedela osooni kasutamisel, kuna selle eraldumise oht on olemas. Vedelikus lahustunud osoonil on tugev lõhn ning võimalike ohtude ära hoidmiseks tuleks seda kasutada alati suletud anumates ja torustikes. (Gottschalk et al., 2010)

Osooni sissehingamine 0,1 - 1 ppm kontsentratsiooni juures (1 ppm = 2 mg m⁻³, 20°C, 101,3 kPa) põhjustab paljusid akuutselt kulgevaid haiguseid ja sümptomeid: peavalu, kurgu ja limaskestade kuivust ja ärritust, köha, ärritust ninas, ninaverejooksu. Kontsentratsioonil 1 ppm või üle selle võivad inimesed tunda silmade ärritust. Osooni kõrgema kontsentratsiooni korral võib esineda väsimust, isu kaotust, kopsuturset, anoreksiat, happesust suus, õhupuudust, rõhuvat ja survestavat tunnet, lämbumistunnet, köha, madalat vererõhku, peapööritust, üldist valu kehas, kramplikku valu rinnus. Hinnanguliselt võib osooni kontsentratsioon 50 ppm juures 30 minuti jooksul olla surmav. Samuti põhjustab osooni sissehingamine ka kroonilisi haiguseid, mis on sarnased akuutselt kulgevatele haigustele, kuid on märgatud, et esineb ka allergiaid, astmat ja teisi erinevaid hingamisteede haiguseid. Kokkupuutel osooniga võib nahk saada ärritatud, samuti võib nahk saada põletusi või külmakahjustusi. (Manahan, 2000; Gottschalk et al., 2010; O'Donnell, 2012)

Ärrituste, vigastuste ja kahjustuste raskusaste oleneb suuresti osooni kontsentratsioonist ning kokkupuute kestusest. Lapsed on rohkem haavatavamad kuna nende hingamistsoon on madalam. (Gottschalk et al., 2010; Kothari et al., 2017)

Erinevatel osooni kontsentratsioonidel täheldavaid mõjusid inimorganismile on välja toodud Tabelis 1.1.

Tabel 1.1. Osooni täheldatud mõjud inimesel ning gaasilise osooni piirnormid USA näitel (Rakness, 2005).

| Täheldatud mõju | Osooni kontsentratsioon, ppmv |
|--|--------------------------------------|
| Lõhna tuvastamine tavalisel inimesel | 0,01-0,04 |
| Isikliku kokkupuute aeg maksimaalselt keskmiselt 8 tundi | 0,1 |
| Väike silmade, nina ning kurgu ärritus, peavalu, õhupuudus | > 0,1 |
| Hingamisraskused, hapniku tarbimise vähenemine, kopsude ärritus, tugev väsimus, valu rinnus, kuiv köha | 0,5-1,0 |
| Peavalu, hingamisteede ärritus, kooma seisund, raske kopsupõletik kõrgema kokkupuute korral | 1-10 |
| Surmav väikestele loomadele kahe tunni jooksul | 15-20 |
| Surmav mõne minutiga | >1700 |

2. OSOONI FÜÜSIKALISED JA KEEMILISED OMADUSED

2.1 Osooni füüsikalised omadused

Osoon on tavatemperatuuril sinise värvusega gaas, kui seda toodetakse kuivast õhust ning värvitu, kui seda toodetakse kõrge puhastusastmega hapnikust. Osoon temperatuuril -112 °C kondenseerub tumesiniseks vedelikuks, mis on ühtlasi väga plahvatusohtlik. Osooni keemistemperatuur on $-111,9 \pm 0,3\text{ °C}$, sulamistemperatuur on $-192,5 \pm 0,4\text{ °C}$, kriitiline temperatuur on $-12,1\text{ °C}$ ja kriitiline rõhk on $54,6\text{ atm}$. Osoon on 0 °C ja 1 atm juures õhust pea kaks korda raskem (osoon $2,14\text{ g/L}$, õhk $1,28\text{ g/L}$). Osooni lahustuvust vees mõjutab temperatuur, kus lahustuvus väheneb temperatuuri tõustes. 0 °C juures on osooni lahustuvus vees $0,640\text{ l osooni/L}$, kuid näiteks 60 °C juures osoon vees ei lahustu. Osoonil on suurem oksüdeerumisvõime ($2,07\text{ V}$) võrreldes kloori ($1,36\text{ V}$) ja hapnikuga ($1,23\text{ V}$). Vees lahustub osoon hapnikust paremini, kuid kloorist vähem. (O'Donnell et al., 2012)

Osooni termodünaamilised- ning füüsikalised omadused on täpsemalt välja toodud tabelis 2.1.

Tabel 2.1. Osooni termodünaamilised- ja füüsikalised omadused (Rakness, 2005; Gottschalk et al., 2010; Metcalf & Eddy, 2014; Ozone properties)

| Omadus | Väärtus |
|--|------------------------------|
| Molekulmass | $48,0\text{ g/mol}$ |
| Keemispunkt | $-111,9 \pm 0,3\text{ °C}$ |
| Külmumispunkt | $-192,5 \pm 0,4\text{ °C}$ |
| Kriitiline tihedus | 540 kg/m^3 |
| Vedeliku tihedus -183 °C juures | 1574 kg/m^3 |
| Gaasiline tihedus 0 °C ja 1 atm juures | $2,154\text{ g/mL}$ |
| Lahustuvus vees temperatuuril $20,0\text{ °C}$ | $12,07\text{ mg/L}$ |
| Auru rõhk temperatuuril -183 °C | 11 kPa |
| Latentne aurustumissoojus 0 °C ja 1 atm juures | $1,666$ |
| Auru erimaht 0 °C ja 1 atm juures | $0,464\text{ m}^3/\text{kg}$ |
| Kriitiline temperatuur | $-12,1\text{ °C}$ |
| Kriitiline rõhk | $5532,3\text{ kPa}$ |

Tabel 2.1 järg

| | |
|-------------------|------------------------|
| Tekkeentalpia | 142,12 kJ/mol |
| Redokspotentsiaal | + 2,07 V |
| Värvus | Värvitu kuni sinakas |
| Lõhn | Iseloomulik terav lõhn |

2.2 Osooni keemilised omadused

Osooni molekul sisaldab kolme hapniku aatomit (O₃). Osoon on ebastabiilne gaas ning reageerib kergesti teiste ainetega. Tulenevalt osooni ebastabiilsusest, tuleks osooni toota kasutamise kohas. Osoon on väga tugev oksüdeerija ning kõik materjalid, mis puutuvad kokku osooniga peavad olema korrosioonikindlad. (Gottschalk et al., 2010; Ozone properties)

Osoon laguneb kergesti, kuid selle poolestusaeg gaasilises olekus on pikem kui vesilahuses. Osooni stabiilsust vees mõjutab vee puhtus. Puhtas vees laguneb osoon kiiresti hapnikuks, kuid lisandite juuresolekul veel kiiremini. Võrdlusena võiks välja tuua, et 50% osoonist laguneb 20 minutiga 20 °C juures destilleeritud vees või kraanivees, kuid ainult 10% osoonist laguneb 85 minuti jooksul 20 °C juures kahekordselt destilleeritud vees. Osooni lahustuvus vees 0 - 30 °C juures on 13 korda parem kui hapnikul ning kõige paremini lahustub osoon külmemas vees. Osooni lagunemine on aga kiirem kõrgematel temperatuuridel. (O'Donnell et al., 2012)

Termodünaamiliselt on osoon ebapüsiv ning laguneb kiiresti:



Osooni lagunemist stratosfääris katalüüsivad erinevad loodulikud lisandid ning saasteainetest põhjustatud ühendid nagu näiteks NO, NO₂, H, HO•, HOO•, ClO, Cl, Br, BrO. Osooni lagunemine toimub ka tahketel pindadel nagu sooladel ja metallioksiididel. (Manahan, 2000)

Mõnda osooni poolt avaldatavat keemilist omadust võib kirjeldada alljärgneva lagunemisreaktsiooniga (Metcalf & Eddy, 2014):

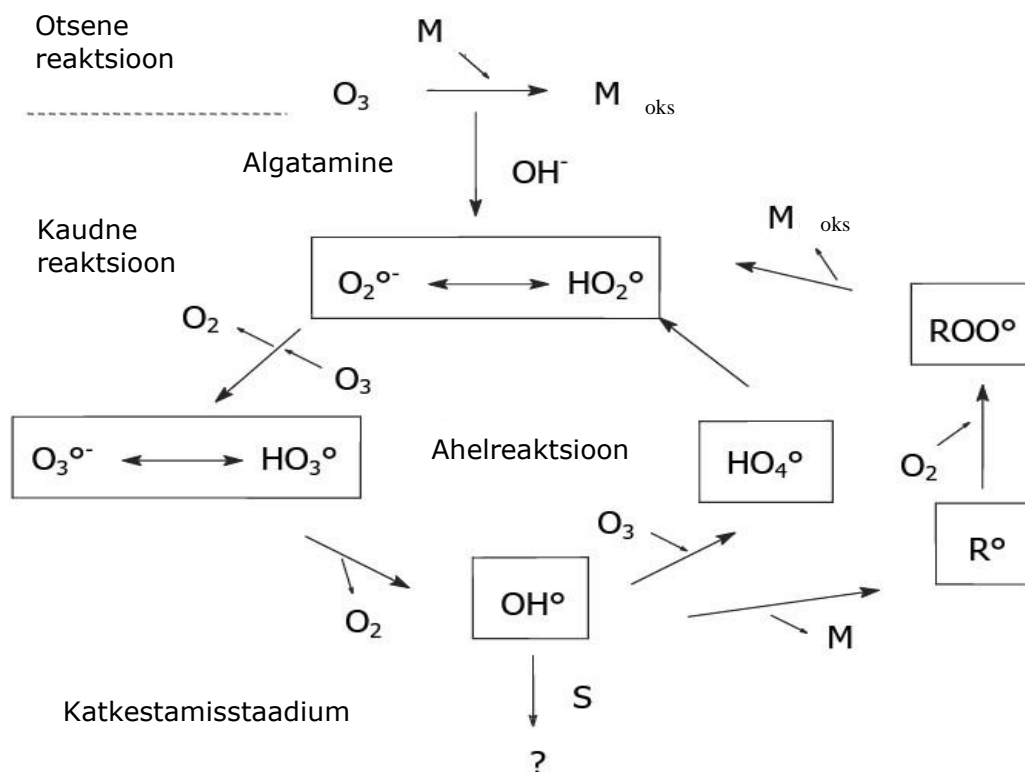




Moodustunud vabadel radikaalidel (HO_2 ja $\text{HO}\bullet$) on väga head oksüdeerivad omadused ja need on desinfitseerimise protsessi aktiivsed vormid. Vabadel radikaalidel on ka oksüdeeriv võime reageerida muude lisanditega vesilahuses.

Kaks tugevaimat keemilist oksüdeerijat on osoon ning hüdroksüülradikaalid. Osoon võib reageerida otse ühendiga või tekitada hüdroksüülradikaale, mis seejärel reageerivad ühendiga. (Gottschalk et al., 2010)

Selleks, et osoon viia vedelfaasis kontakti sihtainega, tuleb esmalt osoon viia vedelfaasi gaasi-vedeliku kontaktori abil. Järgnevalt võib osooni ning sihtaine vahel toimuda samaaegselt mitmeid keemilisi reaktsioone. Osoon võib vesilahuses ainetega reageerida kahel viisil (Joonis 2.1): otseselt molekulaarse osooniga ja kaudselt radikaaliga, mis tekib osooni lagunemisel. (Gottschalk et al., 2010)



Joonis 2.1. Osooni reageerimine otseselt ning kaudselt, kus S on inhibiitor, R on reaktsioonisaadus ja M on mikroreostus (modifitseeritud, Gottschalk et al., 2010)

2.2.1 Kaudsed reaktsioonid

Kaudne reaktsioon hõlmab radikaale. Radikaalid on osakesed, millel on paardumata elektronid. Enamik radikaale on väga ebastabiilsed ning puuduva elektroni saamiseks reageerivad koheselt mõne teise molekuliga. Osooni radikaalide ahela mehhanismi saab jagada kolme etappi: initsiatsioon, ahelreaktsioon ja terminatsioon. Esimene samm on osooni lagunemine, mida kiirendavad initsiaatorid, näiteks OH-, moodustades sekundaarsed oksüdeerijad nagu hüdroksüülradikaalid (OH•). Nad reageerivad mitteselektiivselt ja viivitamatult (reaktsioonikiirus konstant $k = 10^8\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sihtmolekulidega. Näiteks saab hüdroksüülradikaal tagasi oma puuduva elektroni eemaldades vesiniku elektroni sihtmolekulist, et moodustada veemolekul. Elektroni kaotamisel saab sihtmolekul aga ise radikaaliks, mis reageerib edasi ning tekib ahelreaktsioon. Kui radikaal reageerib teise radikaaliga, siis nad seovad oma paardumata elektronid. Sellega on radikaalid teineteist neutraliseerinud ning ahelreaktsioon peatub. (Gottschalk et al., 2010)

2.2.2 Otsesed reaktsioonid

Osooni molekulaarse struktuuri tõttu võib see reaktsioonides reageerida nagu elektrofiil või nukleofiil. Sellist tüüpi reaktsioonid leiavad aset lahustes, kus esineb orgaanilisi saasteaineid. Üldiselt elektrofiilsed reaktsioonid leiavad aset koos orgaaniliste vee saasteainetega suurtel elektrontihedustel ja toimuvad kiiremini lahustes, mis sisaldavad kõrget aromaatsete ühendite kontsentratsiooni. Nukleofiilsed reaktsioonid toimuvad peamiselt siis, kui elektronidest on puudus, eriti süsinikuühendite juures, mis sisaldavad elektrone eraldavaid rühmi, nagu nt. -COOH ja -NO₂. Märkimist väärib ka see, et nende rühmade puhul on ka reaktsioonikiirus palju madalam. Üldiselt hõlmab orgaanilise aine otsene oksüdeerimine osooni toimel üsna selektiivset reaktsioonimehhanismi. (O'Donnell, 2012)

Orgaaniliste komponentide otsene oksüdeerimine ($M + O_3$) osooni poolt, on selektiivne reaktsioon madalate reaktsioonikiiruse konstantidega (tavaliselt vahemikus $k_D = 1,0 - 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Osooni molekul reageerib küllastumata sidemega oma dipolaarse struktuuri tõttu, mis viib sideme katkemiseni. Osoon reageerib seda kiiremini orgaaniliste vee saasteainetega, mida suurem on nende elektronide tihedus ehk nukleofiilsuse aste. Osoon reageerib kiiremini teatud tüüpi aromaatsete- ja alifaatsete ühenditega, näiteks nendega, mis sisaldavad hüdroksüül- või aminorühma. Kui sellised ühendid puuduvad, siis on ka osoonimise määr aeglasem. Anorgaanilised ühendid

võivad osooniga reageerida palju kiiremini kui orgaanilised ühendid. Sarnaselt orgaanilistele ühenditele, suureneb ka anorgaaniliste ühendite reaktsioonikiirus koos ühendi nukleofiilsuse astmega. Reaktsioon toimub kiiremini ioniseeritud või dissotsieerunud anorgaaniliste ühenditega. (Gottschalk et al., 2010)

Vee pH väärtus võib samuti mõjutada osooni lagunemist, näiteks pH > 7 korral suureneb osooni lagunemise kiirus ning tugevalt happeliste lahuste puhul (pH < 3) osoon ei lagune hüdroksüülradikaalide tekkega (O'Donnell, 2012).

3. OSOONI AVASTAMINE JA ESMANE KASUTAMINE

Esmakordselt on osoon mainitud 1785. aastal, kui Hollandi teadlane M. van Marum tundis iseloomulikku lõhna, mis tekkis elektrostaatilisest masinast elektriliste sädemete läbimise ajal. Veidi aega hiljem, 1801. aastal, märkas keemik W. Cruickshank vee elektrolüüsi läbi viies seda sama iseloomulikku lõhna. Saksa-Šveitsi keemik C.F. Schönbein nimetas 1840. aastal iseloomulikku lõhna kandva keemilise aine osooniks, mille tuletas kreeka keelsest sõnast „ozein“. W. van Siemens valmistas 1857. aastal Berliinis esimese osoonigeneraatori, mis toimis koroonalahenduse meetodil, kus elektrilahendus juhitakse läbi kuiva hapniku või õhu. Jacques-Louis Soret tegi 1865. aastal kindlaks osooni keemilise valemi. 1886. aastal täheldati, et osoon saab kasutada saastunud vee puhastamiseks ning 1891. aastal näitasid Saksamaal tehtud katsed, et osoon on efektiivne bakterite hävitaja. Esimene tööstuslik jaam joogivee osoonimiseks avati 1893. aastal Hollandis. Osooni on joogivee töötlemiseks kaubanduslikult kasutatud 1906. aastast Prantsusmaal Nice-is. Osooni kasutamine vee desinfitseerimiseks hakkas laialt levima ning 1915. aastaks oli Euroopas 50 veepuhastusjaama, kus kasutati vee desinfitseerimiseks osooni. (Bakker, 2009; Gottschalk et al., 2010; O'Donnell et al., 2012)

3.1 Osooni kasutamine joogivee puhastamisel

Joogivee töötlemise eesmärgiks on toorveest eemaldada vee kvaliteeti mõjutavad tegurid ja saasteained ning tagada inimestele tarbimiseks ohutu joogivesi. Vee füüsikalisteks omadusteks, mida on tarvis joogivee töötlemisel parandada on näiteks hõljuvainete eemaldamine, hägusus, värvus, temperatuur, maitse ja lõhn. (Drinan & Spellman, 2013)

Veepuhastuse keemilisteks parameetriteks on lahustunud kuivaine, leelilisus, vee karedus, floriidi sisaldus, metallid, orgaanilised- ja anorgaanilised ained, taimetoitained, vee pH, kloriidid jt (Drinan & Spellman, 2013).

Vee mikrobioloogilisteks (mikrobioloogiline kvaliteet) omadusteks loetakse seal esinevaid mikroobe. Enamik vees leiduvaid mikroobe on kasulikud, kuid on ka neid mikroorganisme, mis põhjustavad inimestele haiguseid või keskkonnakahjustusi. Joogivee töötlemisel on oluline tähelepanu pöörata seal levivatel patogeenidel (bakterid, viirused, vetikad, ainuraksed algloomad, erinevad parasiidid, ussid). (Drinan & Spellman, 2013)

Osooni kasutatakse laialdaselt joogivee puhastamiseks, kuna osoonil on suurepärased desinfitseerimis- ja oksüdeerumisomadused. Osooni saab kasutada joogivee töötlemisel mitmetes erinevates puhastusprotsessides, näiteks eeloksüdatsioonis, vahepealse oksüdatsiooni etapis või joogivee lõplikus desinfitseerimises. Tavaliselt soovitatakse kasutada osoneerimist eeloksüdatsioonis ning samuti enne liiva- ja aktiivsöefiltrit, kuna pärast osoonimist võivad liiva- ja aktiivsöefiltrid eemaldada ülejäänud orgaanilise aine, mis on oluline lõpliku desinfitseerimise jaoks. (Ozone applications Drinking water)

Osooni kasutamisel enne liiva- ja aktiivsöefiltreid on palju eeliseid:

- orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete eemaldamine;
- mikroaasteainete (nt pestitsiidid) eemaldamine;
- flokulatsiooni ning hüübimis-dekanteerimise protsessi tõhustamine;
- tõhustatud desinfitseerimine ja desinfitseerimise kõrvalsaaduste vähendamine;
- lõhna ja maitse kõrvaldamine. (Ozone applications Drinking water)

Osooni kasutamisel on nii eeliseid kui ka puuduseid. Tabelis 3.1 on välja toodud osooni kasutamise eeldused ja puudused joogivee töötlemisel.

Tabel 3.1. Osooni kasutamise eelised ja puudused joogivee töötlemisel (Drinan & Spellman, 2013; Mines, 2014)

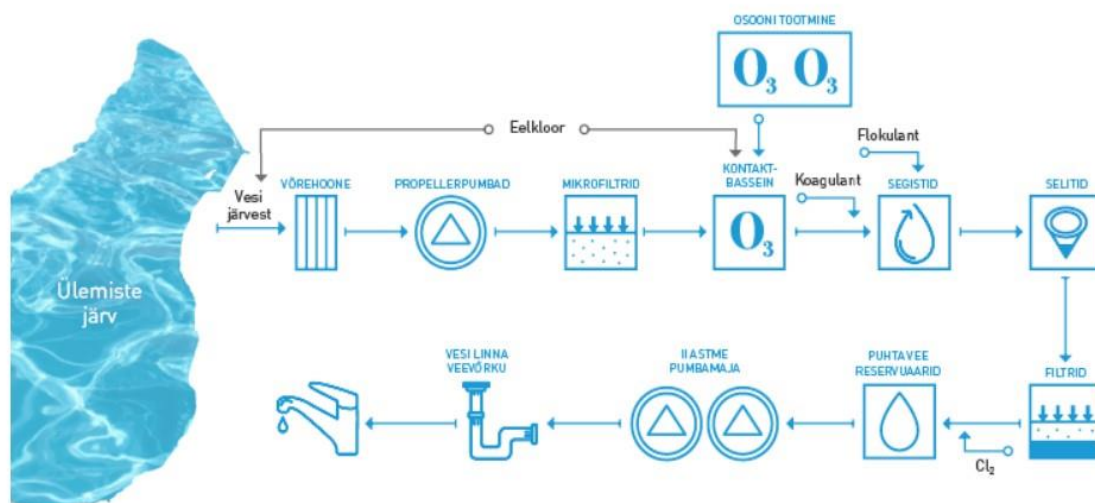
| Eelised | Puudused |
|---|--|
| Tugevaim oksüdeerija, desinfitseerija, mis saadaval. | Kõrgetasemeline või tehniline pädevus on vajalik osoonimisseadmete käitamiseks ning hoolduseks. |
| Ei jäta peale vee desinfitseerimist veele maitset ega lõhna. | Tegevuse- ja kapitalikulud on kõrgemad kui kloori kasutamisel, sest osooni tootmine on energiamahukas protsess ning osooni tuleb toota koha peal. |
| Ei tooda klooritud kõrvalsaadusi nagu THM (trihalometaane) või haloäädikhappeid. | Moodustab broomi sisaldavaid kõrvalsaaduseid, nt bromaat ning teisi broomi ühendeid. |
| Tõhus desinfitseerimisvahend alglooma <i>Cryptosporidium</i> vastu kõrgel kontsentratsioonil. | Raske kontrollida ja jälgida muutuvate koormustingimuste korral. |
| Võib kasutada täiustatud oksüdatsiooniprotsessides kui on vaja oksüdeerida püsivaid orgaanilisi aineid. | Lagundab keerulised orgaanilised ained väiksemate molekulidega ühenditeks, mis võivad hiljem sekundaarse desinfitseerimise käigus põhjustada mikroorganismide taaskasvu jaotussüsteemis ning suurendada kõrvalsaaduste moodustumist. |
| Efektiivsem kui kloor ning osooni ei mõjuta vee pH- ega ammoniaagi tase. | Moodustab halogeenimata kõrvalsaaduseid, nt orgaanilised happed, keteenid, aldehüüdid. |

Veetöötlus viib toorvee joogivee kvaliteedini. Sellega seotud protsessid sõltuvad veeallika kvaliteedist. Toorveeks on näiteks pinnavee allikad (järved, jõed, paisud, veehoidlad) või põhjavee allikad. Pinnavesi nõuab üldiselt kõrgema taseme veetöötlust kui põhjavesi. Põhjavee jaoks piisab vahel ka ainult desinfitseerimisest. (Drinan & Spellman, 2013)

Järgnevalt on välja toodud üks mitmest joogivee töötlemise võimalusest, enne kui joogivesi jõuab tarbijani:

- Vee sissevõtt pumpade abil puhastusjaama;
- Sõelumine (võred ja sõelad) – hõljuva ning ujuva prahi eemaldamine (lehed, rohi, kalad, puuosakesed);
- Kemikaali segamine veega – suspendeeritud tahked ained hõübivad suuremateks osadeks ning seega settivad kergemini;
- Koagulatsioon – keemiline veetöötlusmeetod, mille tulemusena väiksemad osakesed kleepuvad kokku suuremateks osakesteks;
- Flokulatsioon – flokulandi ja vee aeglane segamine, et moodustuksid suured sadenevad helbed, antud protsessi puhul võib lisada ka koagulante;
- Sedimentatsioon – voolu aeglustamine nii, et gravitatsiooni toimele sadestuksid heljuvained ja need saaks kõrvaldada;
- Filtratsioon – tahkete osakeste eraldamine vedelikust, kus vedelik juhitakse läbi filtriva pinna või keskkonna (nt liivafiltrid);
- Muda töötlus – settepakki kogunenud muda ja vedelike eemaldamine, nende veetustamine ja kõrvaldamine;
- Desinfitseerimine – kõrvaldada veest bakteriaalne reostus ja ennetada bakterite taaskasvu vee jaotussüsteemides, mis viivad vett tarbijateni (kasutatakse kloori, osooni, ultraviolettkiirgust, joodi, kaaliumpermanganaati). (Sullivan et al, 2005; Drinan & Spellman, 2013)

Joogivee töötlemisprotsessi skeeme on erinevaid, kuna see sõltub töödeldava vee kvaliteedist. Joonisel 3.1 on välja toodud joogivee töötlemise protsess Eestis, Ülemiste Veepuhastusjaamas.



Joonis 3.1. Joogivee töötlemise protsess Ülemiste Veepuhastusjaamas (Veepuhastusprotsess)

3.2 Osooni kasutamine reovee puhastamisel

Reovesi on vesi, mille füüsikalised, keemilised või bioloogilised omadused on muutunud teatud ainete sissetoomise tagajärjel ning mis muudavad selle vee ohtlikuks keskkonnale ning inimeste tervisele (Metcalf & Eddy, 2014).

Osooni rakendamine reovee puhastamiseks ei ole veel väga levinud ning seda ei saa pidada traditsiooniliseks osoonimise kasutusalaaks. Heitveele esitatavate nõuete karmistamisega on osoonimise rakendamine üheks väga tõhusaks alternatiiviks seal, kus traditsioonilised reovee puhastusmeetodid ei võimalda vajalikku heitvee kvaliteeti saavutada. Osoonimise rakendamine osutub eriti perspektiivseks kui tegu on reovee taaskasutamisega.

Enne reovee juhtimist suublasse on vajalik reovee desinfitseerimine. Desinfitseerimise eesmärgiks on peamiselt kaitsta rahva tervist, vähendades reovees olevate organismide populatsiooni tasemeni, mis oleks piisavalt madal, et kaitsta haigestumise eest. Desinfitseerimine aitab vältida haiguste levikut ning kaitseb veekogusid. Üldlevinumalt kasutatakse reovee desinfitseerimiseks kloori, kuid kasutatakse ka osooni, UV kiirgust, kaaliumpermanganaati. (Drinan & Spellman, 2013)

Reovee puhastamiseks võib osooni kasutada peaaegu kõikides tööstusharudes, osooniga töödeldakse reovett ja eemaldatakse saasteaineid, samuti kasutatakse osooni olmereovee puhastusjaamades, alates vee taaskasutamiseks kasutatava heitvee desinfitseerimisest ja mikrosasteainete oksüdatsioonist kuni reoveesette massi vähendamiseni. Reovee desinfitseerimiseks vajalik osooni kogus sõltub sellest, millise tööstusharuga ja millise reovee liigiga on tegu. (Gottschalk et al, 2010)

Osooni eeliseks keskkonnas on üsna kiire lagunemine hapniku molekulideks. See tähendab reovee puhastuses seda, et osoon oksüdeerib vees olevat orgaanikat ning patogeenseid baktereid, mis muidu võivad tekitada vees hapnikutaseme langevuse. (Hopcroft, 2015)

Reovee puhastamisel viiakse osoon reovee voogu mullidena läbi roostevabast terasest pihustite. Kuna reovee voogu on osoon viidud mullidena, siis see tõuseb läbi veesamba ning osoon laguneb ja hävitab mikroorganisme. Kogu osoon ei pruugi protsessis laguneda ning on teada, et vaba osoon on inimesele kahjulik, tulenevalt sellest tuleb kokku koguda liigne gaas, et tagada tõhus osoonijäägi hävitamine enne kui heitgaasid paisatakse atmosfääri. Liigse osooni hävitamine on tõhus termiliselt katalüsaatori abil temperatuuridel 30 °C kuni 70 °C. (Hopcroft, 2015)

Reovee osoonimiseks peab rajatisel olema osoonigeneraator koos võimega genereerida puhast hapnikku. Kontaktbasseini maht arvutatakse keskmise päevavoolu järgi arvestades ≥ 10 -minutilise kokkupuuteajaga. Protsessi juhtimiseks on vaja ka heitgaasi seiret. Lisaks on vaja turvavarustust, mis suudaks teostada seiret atmosfääri osooni ning ventilatsioonisüsteemis oleva osooni üle; oluline on jälgida, et osoonitase ei ületaks 0,1 ppm. (Spellman, 2014)

Osoonimisprotsessi juhtimine seisneb osoonigeneraatori jälgimises ja seadistamises ning juhtimissüsteemi jälgimises, et säilitada vajalik osooni kontsentratsioon. Protsessi tuleb perioodiliselt hinnata, kasutades selle tõhususe hindamiseks bioloogilisi katseid. (Spellman, 2014)

Osooniga desinfitseerimist kasutatakse tavaliselt keskmise suurusega ja suurtel reoveepuhastusjaamades peale sekundaarset reovee töötlemist. Lisaks desinfitseerimisele kasutatakse osooni ka reoveepuhastuses ebameeldiva lõhna eemaldamiseks. Osooniga desinfitseerimine on Ameerika Ühendriikides kõige vähem kasutatud meetod, ehkki Euroopas on seda tehnoloogiat laialdaselt kasutatud aastakümneid. Osooniga töötlemisel on võimalik saavutada kõrgemat desinfitseerimise taset kui kloori või UV-kiirgusega, kuid osooniga töötlemise kulud on siiski suuremad võrreldes teiste meetoditega. (Spellman, 2014)

Viimastel aastakümnetel osooni tootmise tehnoloogias tehtud edusammude tõttu on osoon muutunud majanduslikult konkurentsivõimelisemaks. Osooniga desinfitseerimise laialdasema kasutuselevõtu on tinginud ka osoneerimise lisahüved nagu lõhna või värvust tekitavate ühendite oksüdeerimine, hõljuvainete kergem eemaldamine ning mikrosaasteainete eemaldamine. (Gottschalk et al, 2010)

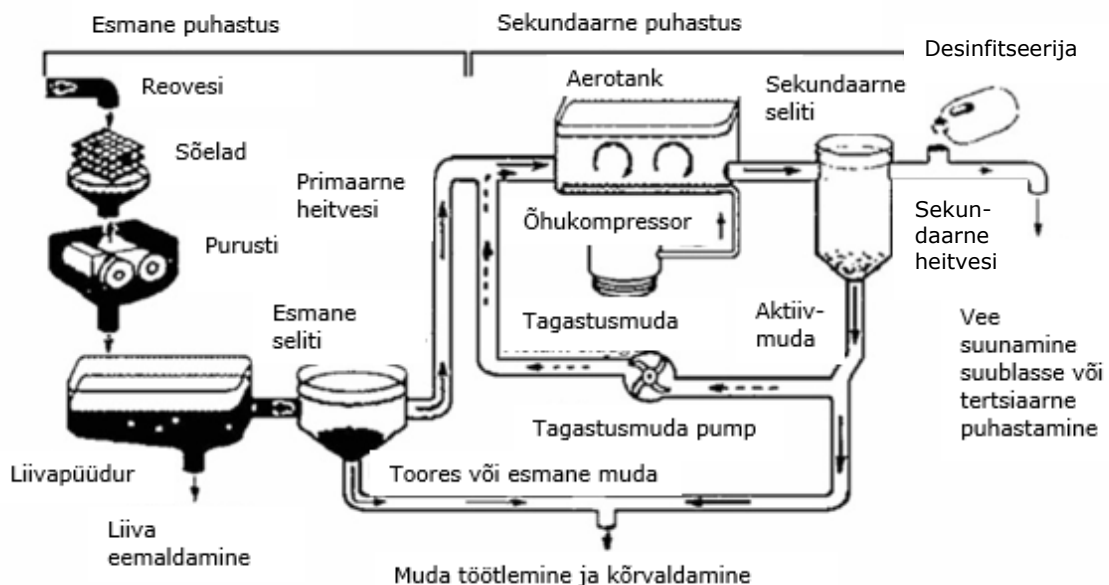
Tabelis 3.2 on välja toodud mitmeid osooni eeliseid ja puuduseid reovee puhastamisel.

Tabel 3.2. Osooni eelised ja puudused reovee töötlemisel (Metcalf & Eddy, 2014; Spellman, 2014)

| Eelised | Puudused |
|--|--|
| Tõhus desinfitseerimisvahend, kloorist efektiivsem paljude viiruste, eoste, parasiitide (tsüstid, ootsüstid) hävitamisel. | Väikeste dooside korral, mida kasutatakse kolibakterite hävitamiseks on osoon vähem efektiivne hävitamiseks mõndasid viiruseid, eoseid, parasiite (tsüste). |
| Biotsiidsed omadused, mida ei mõjuta pH. | Osooneerimise maksumus võib olla suhteliselt kõrge kapitali ja võimsuse intensiivsuse osas. |
| Osooneerimisprotsess on lühikese kontaktajaga (10 kuni 30 min). | Osooni jääkide seire ja registreerimine nõuab rohkem tööaega kui kloori jääkide seire ning registreerimine. |
| Oksüdeerib sulfide. | Osoon on väga reageeriv ning söövitav, seetõttu peavad osooniga kokkupuutuvad seadmed olema korrosioonikindlast materjalist (nt roostevaba teras). |
| Nõuab vähem ruumi. | Erinevad ohutusprobleemid. |
| Aitab kaasa lahustunud hapniku sisaldusele, suuremate desinfitseerimisaine koguste juures kui tegelikult vaja. | Heitgaas vajab töötlemist. |
| Vähendab orgaaniliste koostisosade mikroelementide kontsentratsiooni. | Osoon on äärmiselt ärritav ja toksiline, seega tuleb kontaktorist väljuvad heitgaasid hävitada, et vältida kokkupuudet töötajatega. |
| Toodetakse kohapeal, seega on vähem probleeme ohutusega, mis võivad kaasneda aine transportimisel ning käitlemisel. | Osoonimine on keerukam protsess kui kloorimine või UV tehnoloogial desinfitseerimine. Osoonimine nõuab keerulisemaid seadmeid ning tõhusaid kontaktsüsteeme. |
| Pärast osoneerimist mikroorganismid ei taaskasvu, välja arvatud need, mida kaitsevad heitvee voolu tahked osakesed. | Osoonimine ei ole ökonoomne heitvete jaoks, kus on heljumi, biokeemilise hapnikutarbe, keemiline hapnikutarbe või orgaanilise süsiniku üldkoguse kõrge tase. |
| Peale osoneerimist ei jää vette kahjulikke jääke, mida peaks veel eraldi veest eemaldama, kuna osoon laguneb kiiresti. | Osoonimisel ei teki püsivat jääkkontsentratsiooni, seega võib toimuda mikroorganismide taaskasvamise veetorustikes ja reservuaarides |
| Osoonimine tõstab heitvee lahustunud hapniku kontsentratsiooni. Lahustunud hapniku kontsentratsiooni suurenemine elimineerib vajaduse heitvett täiendavalt regereerida ning tõsta lahustunud hapniku taset ka vastuvõtvas veevoos. | Moodustab DBP-sid (dibutüülfalaate). |

Reovee puhastamine toimub tavaliselt erinevate etappide seeriana (Joonis 3.2). Järgnevalt on välja toodud üks võimalikest reovee töötlemise viisidest.

- Eelpuhastus - kasutatakse erinevate suurustega sõelu ja võresid, mis püüavad suuri ujuvaid tahkeid esemeid, mis võivad edasises protsessis seadmeid kahjustada, nt kaltsud, kile. Kasutatakse ka liivapüüdüreid, mis eemaldavad liiva, kruusa, kive ning teisi, enamasti anorgaanilisi komponente;
- Esmane puhastus – koosneb settebasseinidest, kus kõrvaldatakse heljum. Raskemad esemed vajuvad setiti põhja, kus nad hiljem kraabitsatega eemaldatakse ning ujuvkomponendid tõusevad pinnale. Settebasseinist on võimalik eemaldada veepinnale kogunenud plastosad, õlid, määrded ja rasvad;
- Teisene puhastus (bioloogiline puhastus) – reovee puhastamine biokeemiliste protsesside abil, näiteks aktiivmudapuhasti kasutamine, biofiltrid;
- Lõppastme puhastus (süvapuhas) – kasutatakse täiendavaid võtteid paremate tulemuste saavutamiseks, nt desinfitseerimine. (Hopcroft, 2015)



Joonis 3.2. Reovee töötlemise protsessiskeem (modifitseeritud, Gupta & Ali, 2013)

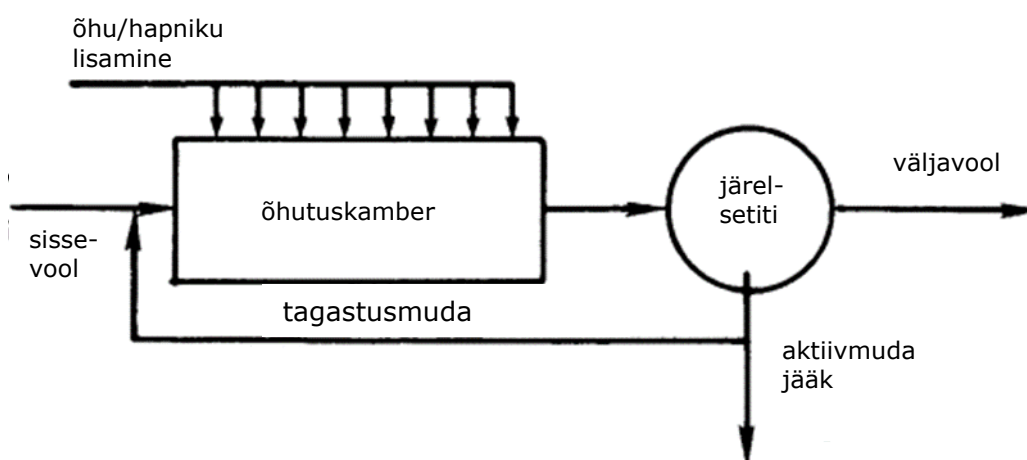
3.2.1 Aktiivmuda töötlemine osooniga

Reovee esmase töötlemise eesmärgiks on tahkete ainete eemaldamine. Lagunevate tahkete ainete eemaldamise tagajärjel eemaldatakse ka osa biokeemilisest

hapnikutarbest ning fosforist. Pärast esmast puhastamist võib reovesi edasi minna sekundaarsesse puhastamisesse. Sekundaarne reoveetöötlemine on tavaliselt rida bioloogilisi protsesse, mille eesmärk on veest kõrvaldada suurem osa biokeemilisest hapnikutarbest. Biokeemilist hapnikutarvet tuleb vähendada, muidu võib heide tekitada vastuvõetamatuid tingimusi suublates. (Peirce et al., 1998)

Hetkel on kõige levinumaks bioloogilise puhastuse viisiks aktiivmuda protsess. Aktiivmuda protsessi lahutamatuks osaks on süsteemis ringlev biomass. See võimaldab mikroorganismide jaoks suhteliselt lühikesi kohanemisprotsesse reovee koostise muutustega ja samuti on suurem kontroll aklimatiseeritud bakteripopulatsiooni üle. (Drinan & Spellman, 2013)

Joonisel 3.3 on välja toodud aktiivmuda töötlemise protsessiskeem. Aktiivmuda töötlemise süsteem sisaldab esmast setiiti, milles on pärit esmane muda. Aerotanki mullitav õhk annab vajaliku hapniku aeroobsete organismide ellujäämiseks. Mikroorganismid puutuvad kokku reeves oleva lahustunud orgaanilise ainega, adsorbeerivad selle materjali ja lagundavad orgaanilise materjali lõpuks CO₂, H₂O ja teisteks stabiilseteks ühenditeks. Protsessi tulemusena tekkib biomass ehk aktiivmuda. (Peirce et al., 1998)



Joonis 3.3. Aktiivmudaprotsessi skeem (modifitseeritud, Peirce et al., 1998)

Kui suurem osa orgaanilisest materjalist on ära kasutatud, juhitakse vesi järelsetitisse. Selitatud vedelik lastakse setiitist välja suublasse või süvapuhasse. Setinud mikroorganismid, mida nimetatakse ka tagastusmudaks, pumbatakse tagasi aerotanki, kus nad leiavad esmasest seliitist aerotanki sisenevas voolus sisalduvatest orgaanilistest ühenditest rohkem toitu ja protsess algab uuesti. (Peirce et al., 1998)

Aktiivmuda töötlemisel tekib rohkem mikroorganisme kui vaja ja kui mikroorganisme ei eemaldata, suureneb nende kontsentratsioon peagi ja ummistab süsteemi tahkete ainetega. Seetõttu tuleb osa mikroorganismidest eemaldada ja sellise aktiivmuda ehk liigmuda kõrvaldamine on reoveepuhastuse üks olulisi aspekte. Aktiivmudal on 3 omadust, mis teevad selle kõrvaldamise keeruliseks. Liigmuda on esteetiliselt ebameeldiv, kahjulik keskkonnale ning sisaldab liiga palju vett. Esimesed kaks omadust saab enamasti eemaldada muda stabiliseerimisega (aeroobse töötlemisega või anaeroobse kääritamisega). Kolmas omadus nõuab kas aktiivmuda paksendamist või veetustamist. (Peirce et al., 1998)

Reoveepuhastusjaamades kasutatakse osoonimist aktiivmuda flokkide pinnaomaduste muutmiseks, et kontrollida aktiivmuda paisumist sekundaarses settebasseinis. Samuti kasutatakse osoonimist aktiivmuda stabiliseerimiseks ning veetustamise parandamiseks. (Gottschalk et al., 2010) Osooni lisamine aktiivmuda tagasivoolule on üks viis tahkete jääkide tekkimise vähendamiseks (Fall et al., 2018).

Lisaks saab osoonimist kasutada biotöötlusprotsessidest pärineva jääkmuda rakkude lõhustamiseks, et suurendada jääkmuda biolagunevust järgmises bioloogilises etapis. Jääkmuda osoonimine võimaldab vähendada või isegi kõrvaldada üleliigse sette tootmist. Jääkmuda lagundamine ja vähendamine osoonimisega hõlmab endas järjestikkuste aktiivmuda flokkide lagundamist osooniga, vabanenud orgaaniliste ainete lahustumist ja järgnevat mineraliseerumist bakterite poolt. Aktiivmuda osoonimine võib olla ökonoomne reoveepuhastusjaamas, kus on suured muda kõrvaldamise kulud ja tööprotsessi probleemid, nt muda vahutamine või paisumine. (Gottschalk et al., 2010)

Aktiivmuda osoonimise uuringus, kus kasutati osooni doosiga $0,05 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1}$ kogu hõljuva tahke aines juures, leiti et 8% keemilisest hapnikutarbest mineraliseerus, 22% lahustus ja 70% säilis väikeste tahkete orgaaniliste ainetena (Gottschalk et al., 2010).

Muda kõrge veesisaldus ja kolloidne olemus on levinud muda omadused, millega reoveepuhastusjaamades pidevalt kokku puututakse. Filamentbakterid on aktiivmuda mikrofloora normaalne osa, samas kui ülemäärased pikad filamendid viivad sette kogunemiseni ja takistavad flokuleerumist. Osooni kasutamine tagastusmuda voogudes soodustab flokki moodustavate bakterite kasvu ja pärsib niitbakterite aktiivsust, mis suurendab sette kogunemist ja settimist. Osooni madalat kontsentratsiooni võib kasutada flokkide moodustumise soodustamiseks ning niitbakterite ja settemasside aktiivsuse pidurdamiseks protsessi käigus. (Wastewater – Ozone Treatment)

Viimastel aastatel on reoveesette anaeroobse kääritamise optimeerimine äratanud suurt huvi tänu biogaasi kasutamisele taastuva energiaallikana reoveepuhastite energeetilise jätkusuutlikkuse suurendamiseks (Silvestre et al., 2015). Anaeroobne kääritamine on bioloogiliste protsesside jada, mille käigus mikroorganismid lagundavad hapniku puudumisel biolagunevat materjali. Anaeroobse töötlemise käigus on umbes 50% mudas sisalduvast orgaanilisest ainest bioloogiliselt lagundatav biogaasiks. Teine pool on püsivam ja laguneb aeglaselt. Muda osoonimine põhjustab keeruliste orgaaniliste ainete lagunemise biolagunevateks väikese massiga ühenditeks, mis suurendab biogaasi saagist. (Wastewater – Ozone Treatment)

Osooni mõju orgaaniliste ainete lahustuvusele, mineraliseerumisele ja anaeroobsele kääritamisele sõltub kasutatud osooni annustest. Uuringutest on selgunud, et osooni kasutamine doosiga $0,063 \text{ g O}_3 \text{ g}_{\text{TSS}}^{-1}$ näitas parimat biogaasi tootlust, kasvatades jääkmuda biogaasi potentsiaali kaks korda. Rakendatud suuremad osooni doosid ($0,080$ ja $0,100 \text{ g O}_3 \text{ g}_{\text{TSS}}^{-1}$) näitasid madalaimat lahustuvust, orgaanilise aine mineraliseerumist ja väiksemat biogaasi teket kui eeltöötlemata jääkmuda. Seda efekti ei täheldata primaarmuda anaeroobsel kääritamisel osoonitud jääkmudaga, mis näitab, et jääkmuda osoonimise käigus tekkis mõni inhibeeriv komponent, millel lahjendusefekti tõttu puudub mõju primaarmudaga anaeroobsel kääritamisel. (Silvestre et al., 2015)

Osoon vähendab aminohapete ja pika ahelaga rasvhapete üldkontsentratsiooni jääkmudas. Suuremat biogaasi tootmist, mis saadi jääkmuda eeltöötlemisel väiksemate annustega ($0,045$ ja $0,065 \text{ g O}_3 \text{ g}_{\text{TSS}}^{-1}$), tuleneb aminohapete struktuuri muutustest, mida põhjustab osoon. Teisest küljest tekitab pika ahelatega rasvhapete osoonimine aldehüüde, mis on anaeroobse biomassi pärssivateks ühenditeks ja võivad olla halvemate tulemuste põhjuseks, mis on saadud suuremate osooni annuste korral. Optimaalsed osooni doosid biogaasi potentsiaali suurendamiseks jääkmudast sõltuvad lisaks tahkiste üldkontsentratsioonist ka jääkmudas oleva valgu- ja lipiidikontsentratsioonidest ning osoonimisel tekkivatest aldehüüdidest. (Silvestre et al., 2015)

Kääritatud muda sisaldab tavaliselt 2-3% tahkeid aineid. Selline muda vajab mehaaniliste vahenditega paksendamist tsentrifuugi või kruvipressi abil, mille tulemusena suureneb kuivjääk umbes 20%-ni. Ka tihendatud muda võib töödelda osooniga, eriti kui tegu on toidu- ja joogitootmiselt pärineva mudaga. (Wastewater – Ozone Treatment)

3.2.2 Mikrosaasteainete eemaldamine osooniga

Puhta vee kättesaadavus on tänapäeva maailmas väga suur probleem ja selleks on väga oluline reovee tõhus puhastamine saasteainetest. Tööstuslik tegevus põhjustab igal aastal globaalsetesse vetesse umbes 300–400 miljonit tonni raskemetalle, lahusteid, püsivaid orgaanilisi aineid, mürgiseid setteid ja mikroreostust tekitavaid jäätmeid, mis kujutavad endast suurt ohtu inimestele. (Xiao et al., 2015)

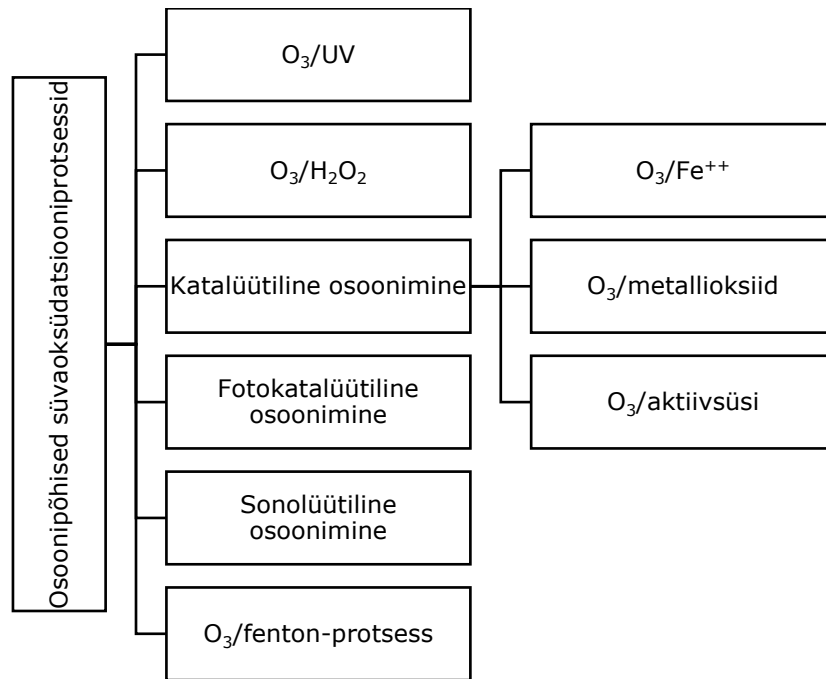
Tavapärased olmereovee puhastid on kavandatud orgaanilise koormuse alusel. Püsivate orgaaniliste ainete, hügieenitoodete, pestitsiidide, farmaatsiatoodete ja mürgiste raskmetallide eemaldamine reoveest on olmereovee puhastusseadmete jaoks suur väljakutse. (Rekhate & Srivastava, 2020)

Süvaoksüdatsiooniprotsesse peetakse heaks võimaluseks püsivate orgaaniliste ainete eemaldamiseks reoveest oksüdatsioonireaktsioonide abil. Selleks kasutatakse võimast, mitteselektiivset keemilist oksüdeerijat ehk hüdroksüülradikaali (OH•). Hüdroksüülradikaalid reageerivad väga kiiresti enamiku orgaaniliste ühenditega. Osoon üksi ei põhjusta mõnede raskesti eemaldatavate orgaaniliste ühendite täielikku oksüdeerumist, samuti on reaktsioonikiirus madal. Osooni kasutatakse näiteks koos H₂O₂ (vesinikperoksiid), UV-kiirguse, katalüsaatori või ultraheliga, et suurendada hüdroksüülradikaalide teket ning seeläbi tõhustada reovee puhastusprotsesside efektiivsust (tüüpilisemad osoonipõhised süvaoksüdatsiooniprotsessid on välja toodud joonisel 3.4). Osoonipõhised süvaoksüdatsiooniprotsessid on osutunud efektiivseks suure hulga tööstuslike reovete detoksifitseerimisel, mis sisaldavad püsivaid orgaanilisi aineid, ravimeid, pestitsiide, fenoole, värvaineid, jt. (Rekhate & Srivastava, 2020)

Teoreetiliselt võivad süvaoksüdatsiooniprotsessid täielikult mineraliseerida orgaanilised ühendid süsinikdioksiidiks ja veeks (Rekhate & Srivastava, 2020):



Viimastel aastatel on osoonirakenduste kasvav populaarsus tingitud sellest, et osooni tootmisega seotud kulud on viimase kümnendi jooksul märkimisväärselt vähenenud ning osoonil on kloori ees keskkonnavalaseid eeliseid. Osoonimine on tõhus alternatiiv helaate sisaldava reovee puhastamisele. (Huang et al., 2016)



Joonis 3.4. Tüüpilisemad osoonipõhised süvaoksüdatsiooniprotsessid (Rekhate & Srivastava, 2020)

Osoonimine UV-kiirgusega (O₃/UV)

Osoonimine koos UV-kiirgusega (O₃/UV) on tõhus süsteem püsivate saasteainete lagundamiseks reovees. Protsess algatatakse osooni fotolüüsi teel ja järgneb OH• radikaalide tootmine O• reageerimisel veega. (Emam, 2012) Osooni sünergiline toime UV-kiirgusega soodustab osooni lagunemist otseselt (valemid 11 – 13) ja kaudselt hüdroksüülradikaalide tootmisega (valemid 14 – 15) (Rekhate & Srivastava, 2020).

Hüdroksüülradikaali moodustumisest saab kirjeldada järgnevalt (valemid 11 – 15) (Rekhate & Srivastava, 2020):



Osoonimine UV-kiirgusega on kasutatud leidnud tekstiilitööstuse reovete puhastamisel. On leitud, et O₃ ja UV-kiirguse koos kasutamine on efektiivne värvainete (sh asovärvide) lagundamisel tekstiilitööstuse reovees. (Wu, 2008)

O₃/UV protsess on efektiivne ka kunstliku magusaine, sukraloosi, lagundamisel reovees. Tulemused näitasid, et sukraloosi mineraliseerumise efektiivsus ulatus peaaegu 90%-ni peale 120 minutilist osoonimist UV-kiirgusega neutraalse pH juures. Samuti näitasid toksilisuse testid, et O₃/UV protsessi kasutamine on tõhusam kui kasutada ainult O₃ sukraloosi detoksifitseerimisel reoveest. (Xu et al., 2018)

Osoonimine H₂O₂-ga (O₃/H₂O₂)

Osoonimine koos H₂O₂-ga on tõhus süsteem raskesti lagundatavate saasteainete lagundamiseks reovees. O₃/H₂O₂ protsess, mida tavaliselt nimetatakse peroksoon-süvaoksüdatsiooniprotsessiks, hõlmab radikaalse ahelmehhanismi, mis põhineb osooni lagunemisel hüdroperoksiidaniioon HO₂⁻ toimel. O₃/H₂O₂ sünergiline toime soodustab hüdroksüülradikaalide tootmist. (Rekhate & Srivastava, 2020)



O₃ tõenäoliselt reageerib liigse HO₂⁻ ja tekitab OH radikaali:



Liigne H₂O₂ viib aga OH[•] eemaldamiseni ja hüdroperoksiidi iooni (HO₂[•]) moodustumiseni (valem 20). Liiga madal vesinikperoksiidi kontsentratsioon ei ole soovitatav, kuna H₂O₂ konkureerib hüdroksüülradikaalidega (valem 20) ja saasteainete oksüdatsioon ei toimu (valem 21) (Rodríguez et al., 2013):



O₃/H₂O₂ protsessiga on võimalik lagundada efektiivselt sulfoonamiidantibiootikume. Näiteks on O₃/H₂O₂ protsessi kasutamisel optimaalsetel tingimustel võimalik lagundada sulfasalasiini 98,10%, sulfametoksasooli 89,34% ja sulfametsiini 86,29% ning metronidasooli 58,70%. Sealjuures osooni kontsentratsioon oli 9 mg/L, H₂O₂ esialgne kontsentratsioon 0,08 mM, esialgne sulfasalasiini kontsentratsioon 5 mg/L ning reaktsiooni aeg 40 minutit. (Pelalak et al., 2020)

Katalüütiline osoonimine

Katalüütilise osoonimise saab jagada kaheks: homogeeneks katalüütiliseks osoonimiseks ja heterogeenseks katalüütiliseks osoonimiseks.

Katalüütilisel osoonimisel kasutatakse osooni lagunemist soodustavaid katalüsaatoreid, mis põhjustavad hüdroksüülradikaalide tootmist. Katalüsaatorite lisamine võib suurendada mittebiolagunevate komponentide lagunemiskiirust. (Qin et al., 2013) Reovee püsivate orgaaniliste saasteainete lagundamiseks kasutatakse tavaliselt homogeenne katalüütilise protseduuri katalüsaatoritena siirdemetalle (nt. Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+}) (Guo et al., 2012). Metallioonid mõjutavad reaktsioonikiirust, osooni oksüdeerumise selektiivsust ja osooni kasutamise efektiivsust (Nawrocki & Hordern, 2010).

Leitakse, et on kaks peamist homogeenne katalüütilise osoonimise mehhanismi:

- 1) osooni lagunemine metalliiooni abil, mille tulemuseks on vabade radikaalide tootmine;
- 2) kompleksi moodustumine katalüsaatori ja orgaanilise molekuli vahel ning kompleksi järgnev oksüdeerimine. (Nawrocki & Hordern, 2010)

Heterogeenne katalüütiline osoonimisprotsess on paljutõotav protsess tänu oma võimele parandada vastupidavate orgaaniliste saasteainete osoonimist tahke katalüsaatori juuresolekul. Osoonimisel kasutatavad katalüsaatorid hõlmavad peamiselt:

- metallioksiide (nt. MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeOOH ja CeO_2),
- metalle (nt. Cu , Ru , Pt , Co) ja metalle tahkel kandjal (nt. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 ja aktiivsüsi)
- metallidega modifitseeritud tseoliidid
- aktiivsüsi. (Nawrocki & Hordern, 2010)

Katalüütiline osoonimine metalliga suurendab orgaaniliste ühendite, nt oksaalhape, sipelghape ja humiinhapped, eemaldamise efektiivsust vees (Li et al., 2013). Heterogeensel katalüütilisel osoonimisel kombineeritakse tahke katalüsaator osooniga, et edendada osooni tõhusat kasutamist. Heterogeenne katalüütiline osoonimine võib hõlmata kolme faasi: gaasiline, vedel ja tahke. Katalüütilise protsessi efektiivsus sõltub katalüsaatorite tüübist, sihtsaasteainetest ja lahuse pH väärtusest. Heterogeense katalüütilise osoonimise jaoks on kaks tüüpilist mehhanismi: liidestevaheline reaktsioonimehhanism ja $\text{OH}\bullet$ mehhanism. (Rekhate & Srivastava, 2020)

pH mõju katalüütilisele osoonimisele

Lahuse pH-l on katalüütilisel osoonimisel oluline roll, kuna see kontrollib osooni massiülekanne ja lagunemist. Kõrgema pH korral järgib reaktsioonimehhanism radikaalset rada ja suurendab osooni lagunemist, mille tulemusena tekib rohkem hüdroksüülradikaale, madalama pH korral aga järgib selektiivset otsest reaktsioonirada. Seetõttu soovitatakse kõrgemat lahuse pH-d, sest see suurendab osooni lagunemist ning hüdroksüülradikaalide teket, mis aitab omakorda suurendada püsivate orgaaniliste ainete lagunemist ning kõrgema üldise orgaanilise süsiniku eemaldamist suuremate pH väärtuste korral. (Li et al., 2013)

pH mõju katalüütilisele osoonimisele erineb mittekatalüütilisest süsteemist. $O_3/Fe(III)$ süsteem oli efektiivne aluselise pH juures, samas kui $O_3/Fe(II)$, $O_3/Mn(II)$ ja $O_3/Cu(II)$ olid efektiivsed happelise pH juures. Yang et al, (2020) leidsid, et KHT eemaldamise efektiivsus kasvas järk-järgult 34% -lt 56% -le, kui pH tõusis 4,0-lt 12,0-le. Kõrge oksüdatsiooni efektiivsus lahuse kõrgema pH taseme korral võib olla tingitud osooni kõrgendatud kasutussuhtest kõrgema pH juures. Täheledatai, et osoonimisreaktsiooni käigus lahuse pH veidi langes. (Rekhate & Srivastava, 2020)

Fotokatalüütiline osoonimine

Fotokatalüütilised osoonimisprotsessid on vähem osooni tarbivad tehnoloogiad ja kulutõhusamad kui lihtsalt osoonimine ja fotokatalüüs. Titaandioksiidi (TiO_2) kasutatakse laialdaselt fotokatalüsaatorina, kuid see on UV-kiirguses fotoaktiivne. WO_3 (volframtrioksiid), Fe_2O_3 , In_2O_3 ja $BiVO_4$ (vismutvanadaat) toimivad nähtava valguse suhtes reageerivate fotokatalüsaatoritena. WO_3 on efektiivne päikese fotokatalüütilise osoonimissüsteemi katalüsaator tänu oma aktiivsusele päikeseenergia lainepikkuste vahemikus. (Mano et al., 2015)

Fotokatalüütiline osoonimine veetöötlemisel näitas, et oksüdatsiooni efektiivsus on suurem kui osoonimise ja fotokatalüüsi kasutamisel eraldi. Fotokatalüütilise osoonimise positiivse sünergeetilise toime tulemuseks on hüdroksüülradikaalide teke, mis suurendab orgaaniliste saasteainete lagunemist. Quiñones et al, (2015) on välja toonud, et Päikese fotokatalüütiline osoonimine olmereovete puhastamiseks oli päikese foto-Fentoni süsteemi suhtes kulutõhusam. (Rekhate & Srivastava, 2020)

Fotokatalüütilise osoonimisel on kaks eelist: oksüdatsioonikiiruse suurendamine ja võimalus kontrollida soovimatu kõrvalprodukti, bromaadi teket (Parrino et al., 2015).

Sonolüütiline ehk ultraheliga osoonimine

Viimastel aastatel on osoonimist koos ultraheliga aktiivselt uuritud kui paljulubavat süvaoksüdatsiooniprotsessi. Ainult osoonimise või ultraheliga võrreldes näib see olevat tõhusam ja vähem energiat tarbiv ning samuti on selle eeliseks mitteselektiivsus, st et ultraheliga osoonimine ei põhjusta sekundaarset reostust. Eriti tõhus on sonolüütiline osoonimine püsivate ja bioloogiliselt vastupidavate saasteainete eemaldamisel veest. (Merouani & Hamdaoui, 2019)

Vesilahuse sonolüüsi tulemuseks on mikromullide moodustumine ja mullide adiabaatiline kokkuvarisemine, tekitades mullis kõrgeid temperatuure ja rõhku ning reaktsioonivõimeliseid vabu radikaale. Osooni lisamine sonolüütilistesse protsessidesse suurendab püsivate orgaaniliste ainete eemaldamise määra märkimisväärselt. (Mischopoulou et al., 2016) Sonolüütilise osoonimisega on võimalik eemaldada ibuprofeeni ja paratsetamooli jääke reoveest (Rekhate & Srivastava, 2020). Sünergiline võimendus tuleneb osooni lagunemisel kokkuvarisevates mullides, mis tekitavad täiendavaid vabu radikaale. Suure võimsusega ultraheli, sagedustel vahemikus 20 kuni 100 kHz, kasutatakse suure intensiivsusega mullide moodustamiseks, mis levivad kõrge rõhu ja madala rõhu vaheldumisel. Lisaks tekivad vedelas faasis kõrge nihkega nähtused, samal ajal kui võivad moodustuda radikaalid, sealhulgas OH• ja H•, mis oksüdeerivad orgaanilisi saasteaineid lahuse põhiosas. (Mischopoulou et al., 2016)

Osooni sonolüütilist lagunemist ja hüdroksüülradikaali moodustumist saab kirjeldada järgnevate võrranditega (Wu et al., 2020):



4. OSOONI KASUTAMINE ÕHU KVALITEEDI PARANDAMISEKS

Inimeste teadlikkus siseõhu kvaliteedi muutmise osas on kasvanud ning see on omakorda suurendanud osooni kasutamist siseõhu kvaliteedi parandamiseks (Air treatment). Üldjuhul tuleneb siseõhu kvaliteedi halvenemine sellest, et hooned on suletud ja ebapiisavalt või üldse mitte ventileeritud. On täheldatud, et siseõhus võivad olla samuti kõrged saasteainete kontsentratsioonid (süsinikmonooksiid, süsinikdioksiid, ammoniaak, vääveloksiid, lämmastik, aurud, tolm, seened, bakterid). (Bertol et al., 2012)

Osooniga õhu töötlemine on tõhus viis ruumide värskendamiseks. Erinevaid ebameeldivaid lõhnu saab lagundada osooni oksüdeerimisvõime abil, nt vesiniksulfiide, suitsu lõhnu, lenduvaid orgaanilisi ühendid (VOC), higilõhnu, loomakasvatusel tekkinud lõhnu, prügi- ja toidujäätmete lõhnu. Osoon suudab toime tulla lõhnadega nii suurtes kui ka väiksemates ruumides (nt teatrid, kinod, kontserdi- ja spordisaalid, konverentsi- ja koosolekuruumid, kontorid, eramud). Kui palju osooni on vaja ja kui pikk peaks olema kontaktaeg, sõltub ruumi mahust ja lõhnaprobleemi suurusest. Osooniga õhu töötlemise aeg võib varieeruda ühest tunnist kuni üle 10 tunni. Suuremates ruumides võib vaja minna mitut osoonigeneraatorit. (Odor problems in rooms and premises; Rice, 2007)

Õhupuhastitega koos kasutatakse osoonigeneraatoreid, mille abil saab õhust eemaldada soovimatud organismid (Guo et al., 2019). Katsetades osoonigeneraatoriga õhupuhastajat Brizzamar® selgus, et peale seadme kasutamist siseõhu kvaliteet tunduvalt paranes. Kuni 80% seentest ja bakterites hävis peale 2 tunnist osoonimist kui osooni kontsentratsioon hoiti 0,01 ppm juures. (Bertol et al., 2012)

Enamasti kasutatakse osooni kütte-, ventilatsiooni- ja kliimaseadmetes, et parandada sisekliima kvaliteeti. Olemas on palju uusi osoonigeneraatoreid, mis võimaldavad õhku osoneerida. (Air treatment) Osooni toodetakse kaubanduslikult elektri abil või ioniseeriva kiirguse abil õhust või hapnikust (Guo et al., 2019). Hetkel leiab õhu osoneerimist enim kasiinodes, hotellindustevõtetes, restoranides, müügisalongides, lennujaamades, baarides (Air treatment).

Paljude klientide ja töötajate jaoks on kasiinodes ärritavaks teguriks suitsetamine ja sellega kaasnev lõhn. Osoon eemaldab tõhusalt suitsus sisalduvate lenduvate orgaaniliste ühendite kompleksist põhjustatud sigaretsuitsu lõhna. Osooni kasutamine kütte-, ventilatsiooni- ja kliimaseadmete süsteemides asendab aktiivsöefiltreid, mis ei

ole suitsulõhna eemaldamises nii tõhusad kui seda on osoon. Üks suuremaid kohti, kus kasutatakse osooni õhu puhastamisel on Dubai rahvusvaheline lennujaam. Seal paikneb üks suurimaid kütte-, ventilatsiooni- ja kliimaseadmete süsteeme, mis kasutab osooni. Kasutuses on üle 300 osoonanduri ja mitmeid lenduvate orgaaniliste ühendite andureid. Samuti on kütte-, ventilatsiooni- ja kliimaseadmete süsteemide kanalitesse paigaldatud koos osooni ja lenduvate orgaaniliste ühendite anduritega palju väikseid osoonigeneraatoreid. Praktiliselt töödeldakse osooniga Dubai lennujaamas kõiki siseruume, sh ka kaubaterminali. Peale aastast süsteemi kasutamist on tähele pandud, et õhukvaliteet on meeldivam ja ilma eriliste lõhnadeta, mida võis enne lennujaamas täheldada. Samuti märgati, et osooni kasutamine on rahalises mõttes kasulikum kui aktiivsöefiltrite kasutamine, sest aktiivsöefiltritel olid suured täienduskulud ja võtsid enda alla palju väärtuslikku ruumi. Vähenesid ka kütte-, ventilatsiooni- ja kliimaseadmete muud hoolduskulud, kuna osooni kasutamisel ei tekkinud süsteemi kanalitesse enam nii palju hallitust ja kopitust, mis enne vajas regulaarset puhastamist. (Air treatment)

Kindlasti peab tähelepanu pöörama õhu osoonimise puhul sellele, et osooni kontsentratsiooni tuleb avalikes kohtades hoida allpool kahjulikku taset. See on saavutatav uue tehnoloogia osoonigeneraatoritega ning seireseadmetega. Esineb lahkarvamusi osooni kontsentratsiooni ohutu taseme osas. USA FDA (Ameerika Ühendriikide Toidu- ja Raviamet) on määranud osooni piirmääraks, aladel kus koguneb suurem hulk inimesi, 0,05 ppm. Enamik osoonitud automaatjuhtimistega kütte-, ventilatsiooni- ja kliimaseadmete süsteemid on programmeeritud nii, et osooni kontsentratsioon jääks vahemikku 0,03 kuni 0,05 ppm. Need kontsentratsioonid on paljudes piirkondades madalamad kui looduslikult esineva osooni kontsentratsioonid, aga on siiski piisavalt suured, et lenduvaid orgaanilisi ühendeid oluliselt vähendada. Kütte-, ventilatsiooni- ja kliimaseadmete süsteemidesse sisse viidud osooni jaoks on tingimata vaja juurde ka osoonandureid, et osooni kontsentratsiooni saaks alati automaatselt kontrollida. (Air treatment)

Paljud firmad pakuvad tänapäeval õhu kvaliteedi parandamist kodudele ja kontorihoonetele, mis on saanud tulekahjustusi (suitsuving) ja veekahjustusi (hallitus ja kopitus). Kuigi põlenud materjalid ja sisustuse saab välja vahetada, jääb siiski põlenud materjalidest üles suitsuving. Põlemislõhnad imuvad vaipadesse, kardinatesse, seinä-, põranda- ja laepaneelidesse. Üks võimalik lähenemisviis suitsuvingu hävitamiseks on tühjendada ruumid ja evakueerida inimesed, et teatud ajaperioodil hooneid osooniga töödelda (1-4 päeva olenevalt sellest kui tugev suitsuving on). Kui hooned on tühjad, siis ruumid teibitakse, et muuta nad gaasikindlaks ning osooni generaator asetatakse hoonesse lastes tal vajaliku aja

jooksul töötada. Selle ajaga osoonigaas imub pragudesse ja lõhedesse, samuti sein-, põranda- ja laepaneelide taha ning oksüdeerides hävitab kõik tule ja põlemisega tekkinud lõhnad. Veekahjustuse saanud kodudes ja muudes hoonetes on soovimatuks saasteks hallitus ja kopitus. Nendes vabanemiseks kasutatakse sarnaseid osoonigaasi rakendamise viise. (Rice, 2007)

Kuna piimatööstuse siseõhk toimib mikroobse saastatuse allikana või kandurina, mis mõjutab nii toiduohutust kui ka toodete säilivusaega, siis on hakatud ka piimatööstuse siseõhu kvaliteedi parandamiseks kasutama osooni. Piimatööstuse siseõhu kvaliteedi parandamiseks on leitud, et õhu gaasiline osoonimine on õhus levivate mikroorganismide inaktiveerimiseks tõhus. Uurimine viidi läbi Põhja-Itaalia piimatööstuse pakendamisosakonnas. Uurimises kasutati koroonalahendusega osoonigeneraatorit ning hapnikuallikana atmosfääriõhku. Seade tekitas torustikes osoonitud õhu püsiva voolukiirusega 40 L min^{-1} ning tekitas 1,5 grammi osooni tunnis. Peale osoonimist osooni jääkkontsentratsiooni vähendamiseks pesureid ei kasutatud. Peale 20 minutilist ooteaega langes osooni jääkkontsentratsioon tasemele $<0,02 \text{ ppm}$, mida hinnatakse inimestele ohutuks kontsentratsiooniks. Katse kestis 5 nädalat, kus õhku osooniti 3 tundi päevas, 3 päeval nädalas. Uurimise käigus täheldati, et pakendamispirkonnas osooni kasutamine võimaldas õhu kvaliteeti parandada. Bakterite isolaate ei täheldatud, kuid hallitussente ja pärmi kasvu täheldati mõnel paigaldatud katseplaadil. Samuti ei mõjutanud siseõhu osoonimine toodete keemilisi- ja maitseomadusi. (Masotti et al., 2019)

Osoon lagundab peaaegu kõiki orgaaniliste- ja anorgaaniliste ühendite vorme kiiresti, tõhusalt ja enamasti ilma kõrvalsaadusteta või väga väheste kõrvalsaadustena. Osooni ja oksüdatsiooni abil saab tõhusalt vähendada või täielikult eemaldada rasva, lõhnu ja saasteaineid. Kuna osoon toimib hävitavalt juba madalate kontsentratsioonide juures, siis saab osooni kasutada ka keemilise desinfitseerimisvahendina, et tappa baktereid ja viiruseid. (Air Treatment)

5. OSOONI KASUTAMINE TOIDUTEHNOLOOGIAS

Huvi osooni vastu on viimastel aastatel suurenenud, sest toiduainetööstus vajab uuenduslikke tehnoloogiaid, et rahuldada tarbijate nõudlust värskes ja puhtas toidu järel, mis ei oleks liigsete lisaainetega töödeldud (Khadre et al, 2001; O'Donnell et al., 2012). Osoonile on tähelepanu suunatud kui võimsale antimikroobsele toimeainele, mis võib vastata toiduainetööstuse nõuetele ning saavutada nii tarbijate kui ka toiduainetööstust reguleerivate asutuste heakskiitu (Pandiselvam et al, 2017). Osooni kasutamine toiduainete säilitamise valdkonnas on atraktiivne, kuna osoon laguneb hapnikuks, jätmata keskkonda mürgiseid jääke (Tiwari et al, 2008).

Kuna osooni kasutamine ei hõlma eriti kõrget temperatuuri, on see energiasäästlik viis toidutehnooloogias. Samuti toodetakse osooni kohapeal, seega hoitakse kokku ka desinfektsioonivahendite hoiukulud. Ehkki osoonigeneraator võib väikeste ettevõtete jaoks kaasata esialgseid kapitalikulud, on see pikemas perspektiivis tasuv. Sellest hoolimata on otstarbekas kavandada üksikasjalikud tootepõhised tasuvusuuringud osooni kasutamise kohta ja võrrelda seda teiste moes olevate toidu säilitamise meetoditega. (Pandiselvam et al., 2019)

Toiduainetööstuses kasutatakse nii gaasilist osooni kui ka vees lahustuvat osooni, et laialdaselt vähendada bakterite arvu toidukaupadel ja toiduga kokkupuutuvatel kontaktpindadel (Gonçalves, 2009). Osooni efektiivsus toidus leiduvate mikroorganismide vastu sõltub mitmest tegurist, sealhulgas kasutatud osooni kogusest, keskkonnas olevast osooni jäägist ja erinevatest keskkonnateguritest, nagu pH, temperatuur, suhteline õhuniiskus, lisaained ja rakke ümbritseva orgaanilise aine kogusest (O'Donnell et al., 2012).

Osooni kasutamisel toiduainetööstuses on olulisel kohal ohutuse tagamine. Toidu säilitamise- ja töötlemise tööstuste töötajate jaoks on vaja ohutuse tagamiseks osooni tuvastamise ja hävitamise süsteeme. Lisaks tuleb osooni liigse kasutamise vältimiseks välja töötada tõhus osoonitöötlus. (Kim et al., 1999) Vaatamata osooni tõestatud eelistele kvaliteetsete ja ohutult tarbitavate toiduainete saamisel tuleb iga toiduaine jaoks välja töötada konkreetsete töötingimused (Pandiselvam et al., 2019).

Kuigi toiduohutuse tagamine on ülemaailmne probleem, on reguleerimisviisid kogu maailmas erinevad. Toiduainetööstuse osooni kasutamise regulatiivne staatus on kogu maailmas jätkuvalt muutuv olemus ja mõnes riigis pole seda siiani käsitletud. Enim

kasutatakse osooni toiduainete töötlemisel USA-s, Jaapanis, Austraalias, Prantsusmaal ja Kanadas. (O'Donnell et al., 2012)

5.1 Osooni kasutamine erinevate pindade/seadmete puhastamisel

Marriot & Gravani (2006) on märkinud, et tõhusad puhastus- ja desinfitseerimissüsteemid on toidu käitlemis- või tootmisruumides väga vajalikud. Puhastamist võib defineerida kui tegevust, millega eemaldatakse toiduga kokkupuutuvatelt pindadelt toidujääke, nii et pinnad jääksid visuaalselt puhtaks, pindadel ei oleks halbu lõhnu ning nad ei oleks katsumisel rasvased. Teisest küljest tagab desinfitseerimine, et puhtal pinnal ei oleks patogeenseid ega riknemist tekitavaid mikroorganisme. Pan et al. (2006) on välja toonud, et toiduainetööstuses kasutatavad puhastus- ja desinfitseerimisprotseduurid peavad aktiivselt hävitama ohtlike mikroorganismide vegetatiivsed rakud ja vähendama oluliselt teiste soovimatute mikroorganismide arvu, kahjustamata seejuures toote kvaliteeti või selle ohutust tarbija jaoks. (O'Donnell et al., 2012)

Kuna osoonil on väga võimsad oksüdeerivad omadused, siis osoonil on suurepärase võime hävitada pindadelt baktereid, viiruseid ja hallituse eoseid. Toiduainetööstuse sanitaarprotseduurides kasutatakse osooni tavaliselt vesilahuses, milles on suurem oksüdeerumise potentsiaal kui vesilahustes kasutatava kloori korral. (Khadre et al., 2001)

Osooni kui desinfitseerimistehnoloogia rakendused, võivad hõlmata saastunud ruumide, bioohutuskappide või tervete hoonete pindade desinfitseerimist/steriliseerimist. Kuna osoon ei vaja ladustamist ega spetsiaalset käitlemist ega segamist, võib seda pidada teiste keemiliste puhastusainete suhtes soodsamaks. (O'Donnell et al., 2012)

Orgaaniliste komponentide olemasolu põhjustab osooni iseenesest lagunemist ja vähendab biotsiidide efektiivsust (Khadre et al., 2001). See tähendab, et osooni tugeva oksüdeeriva toime tõttu võivad oksüdeerumise-redutseerimise potentsiaali väärtused olla oodatust madalamad ja võivad esineda isegi negatiivsed väärtused. Osoonipuhastusprotseduuri tõhususe seisukohast on kõige olulisemad sellised muutujad nagu temperatuur, pH ja orgaanilise aine kogus. (O'Donnell et al., 2012)

Lagrange et al. (2004) on samuti leidnud, et osooni sisaldav vesi ei olnud efektiivne toiduga kokkupuutuvate pindade desinfitseerimisel valgu olemasolul ning seetõttu soovitas pinnad enne osooni sisaldava vee kasutamist desinfitseerimiseks tõhusalt puhastada (O'Donnell et al., 2012).

Toiduainete tootmise ja töötlemise ettevõtetes pihustatakse osoonitud vett otse põrandatele, seintele, kanalisatsiooni, veoautodele, vagunitele, mahutitele (välised ja sisemised pinnad) ning töötlusseadmetele mobiilsete või tsentraliseeritud süsteemide abil, kasutades pihusteid. Välispindu puhastatakse tavaliselt liikuvate pihustusseadmetega. Suletud anumad ja torustikusüsteemid vajavad siiski kohapeal käsitsi puhastamist. Osooni abil tõhusaks hügieeninõuete täitmiseks on tavaliselt vaja kaheastmelist protseduuri. Esiteks puhastatakse pinnad ja eemaldatakse orgaanilised jäägid, millesse bakterid on kinnitatud. Seejärel desinfitseerib osoonitud vesi pinnad, hävitades pindadele kinnitunud bakterid. Kuna osoon võib hävitada baktereid, viirusi, seeni ning paljude levinud bakterite ja seente eoseid, pole muid biotsiide vaja. (Parmenter, 2004)

Seadmete ja tööpiirkondade puhastamiseks mõeldud osoon on toiduainetööstuses leidnud palju rakendusi. Näiteks desinfitseerib osooni sisaldav vesi mitmesuguseid töötlemisseadmeid, sealhulgas transpordiriivulid, plastist mahutid, konveierilindid, jahutid ja erinevaid terariistasid lihakombinaatides. Osooni sisaldava veega puhastatakse kalatöötlemisettevõtetes ka töötlemisseadmeid, seinu, põrandaid. Teine osooni rakendus, mis on 1990. aastate algusest üha populaarsemaks muutunud, on tammevaatide, muude viinamarjaistandusseadmete ja veinitehaste üldiste tööalade puhastamine/desinfitseerimine. (Doona et al., 2010)

5.2 Osooni kasutamine kalatoodetel

Värske kala ja mereannid riknevad kiiresti. Kala pinnal elavad bakterid lagundavad selle pinna ja põhjustavad rikkumist. See lagunemine võib olla kiire, kui bakterite esialgne arv on suur ja levik kontrollimatu. Kalalaevadel kasutatakse püütud kala ja mereandide hoidmiseks mahuteid, kuni need saab töötlemisrajatistes või kalaturgudel maha laadida. Kuna värske kalaga traaler veedab enne saagiga naasmist tavaliselt mitu päeva merel, on oluline, et need pardal olevad mahutid säilitaksid mikroobide kasvu pärssides kala ja mereandide värskuse. Jahutatud soolveega saab kala kvaliteeti

säilitada umbes ühe nädala. Pärast seda aega pole kala enam turustatav. (Doona et al., 2010)

Mõned kalalaevad on hakanud kasutama värsket kala säilitamiseks osooni oma jahutatud mereveesüsteemis või mahutites, et säilitada kala kvaliteeti kuni selle tarnimiseni töötlemisettevõttesse või turule. Selles rakenduses toodetakse osooni laeva pardal ja viiakse jahutatud mereveesüsteemidesse kohe pärast püüki, et vähendada kalade pinnal bakterite esialgset arvu. Tulemused näitavad, et kala säilivusaeg osooniga töötlemisel pikeneb 5 päevast kuni vähemalt 6,5 päevani. Sellest tulenevalt pikeneb ka traalerite võimalus viibida merel. Aastate jooksul on osooni kasutamine selles rakenduses osutunud paremaks kui mis tahes muu töötlusviis. (Doona et al., 2010)

Kalatööstuses kasutatakse osoonitud vett kalade desinfitseerimiseks ja nende organoleptiliste omaduste parandamiseks. Samuti väheneb kaladel trimetüülamiini moodustumine kui kalu töödelda osoonitud veega. Kõige efektiivsem on kalu töödelda värsket osoonitud veega. Juba ainuüksi näiteks külmutatud või värskete krevettide, kalmaaride, kaheksajalgade, makrellide, tuunikalade ja lõhede töötlemine osoonitud veega pikendab kalade säilivusaega 50-80%, kui neid töödelda 5 kuni 10 minuti jooksul 1,5% NaCl veelahusega, mis sisaldab 2,0 mg/l osooni. Osooniga töödeldakse nii värsket, suitsetatud kui ka kuivatatud kala. (Naito & Takahara, 2006)

Erinevaid külmutamata sushitooteid toodetakse, pannakse kokku ja pakendatakse Šveitsis sushitootmise tehases Sushi-Manias, kus toodetakse 25 000 kuni 35 000 sushi pakki päevas. Toore kala olemuse tõttu on hädavajalik, et selle käitlemises rakendatakse ranget hügieenikontrolli. Erakordselt puhtad peavad olema mitte ainult toidukaubad, vaid ka seadmed, pakkematerjalid ja isegi tehase õhk. Tehases hoitakse temperatuuri konstantsena 3 °C juures, et tagada toodete mikrobioloogiline tõhusust. Osooni, ultraheli, elektrolüüsitud vett ja UV-kiirgust (185 ja 254 nm) kasutatakse mitmes töötlemisetapis, et puhastada kogu tootmiseseade ja tehase ruumid/pinnad, sealhulgas sissetulev ja jahutatud õhk, samuti kasutatakse neid sushi-toodete desinfitseerimiseks. Kala, köögiviljad ja riis pestakse ultraheli abil elektrolüüsitud veega. Sushi ise desinfitseeritakse enne pakkimist osoonigaasi abil ja UV-kiirgusega spetsiaalses UV-desinfitseerimistunnelis. Pakkematerjalid (kile ja kandikud) desinfitseeritakse gaasilise osooni ja UV-kiirgusega. Pärast sushipakendite sulgemist rakendatakse UV-kiirgust jälle teises, pikemas UV-desinfitseerimistunnelis. See kokkupuude UV-kiirgusega (185 nm) muundab umbes 12 kuni 14% pakendatud aluse sees olevast hapnikust osooniks, tekitades suletud sushipakendis osooni sisaldava

atmosfääri. Selle tehnoloogia abil pikendatakse sushitoodete säilivusaega 3 päevalt 7 päevale ilma säilitusaineid ja lisaaineid kasutamata. (Doona et al., 2010)

5.3 Osooni kasutamine köögiviljade töötlemiseks

Osoon on teadaolevalt efektiivne antimikroobne aine igat tüüpi mikroorganismide vastu, isegi toatemperatuuril (Clark, 2004). Seega pikeneb köögiviljade säilivusaeg pinna mikroobide arvu vähenemise tõttu. Kuna osooniga töötlemine pikendab köögiviljade säilivusaega, siis võib osooniga töötlemine olla ka üheks alternatiiviks külmutamisele. (Zambre et al, 2010)

Osoonitud vesi on üks tõhusamaid köögiviljade puhastusvahendeid ning ei jäta köögiviljadele ega kontaktpindadele ohtlikke jääke. Osoonitud vesi on tavaline toiduainete desinfektsioonivahend ja protsessi efektiivsus sõltub kontsentratsioonist, pH-st, temperatuurist, orgaanilisest ainest, kokkupuuteajast. Efektiivsus suureneb olemasoleva osooni kontsentratsiooni suurenemisega. (Naito & Takahara, 2006)

Kui köögiviljad on soolvees, paljunevad bakterid nii koos kui ka soolvees. On tõestatud, et keemilised ühendid nagu naatriumhüpokloriid, orgaaniline hape ja etanool vähendavad mikroobide populatsiooni köögiviljades ja puuviljades. Kuid keemiliste ühendite kõrge kontsentratsioon võib põhjustada toote ja seadmete määrdumist ja jääke. 0,5–2,0 mg/l osooni sisaldusega vett on desinfektsioonivahendina laialdaselt kasutatud enam kui 60 köögivilja- ja puuviljatööstuses, kuna osooni kontsentratsioon sellel tasemel ei ole toote suhtes kahjulik ja osooni jääkkontsentratsioon pole toksilisel tasemel. (Naito & Takahara, 2006)

Osooniga töötlemine kontsentratsioonil 0,04 ppm võib pikendada 3 °C juures seemneteta kurkide ja brokkoli säilivusaega (Skog & Chu, 2001). Esciche et al. (2001) on välja toonud, et seente töötlemine osooniga enne pakendamist vähendab seente sisemise pruunistumise määra (Pandiselvam et al, 2017).

Osooniga on töödeldud ka sellerit. Uuringus leiti, et osooniga töötlemine on tõhus mikroorganismide populatsiooni vähendamiseks ja füsioloogilise ainevahetuse protsesside pidurdamiseks, tagades seeläbi värskelt lõigatud selleri mikrobioloogilise ohutuse ja toiteväärtuse. Värskelt lõigatud selleri toiteväärtust ja kvaliteeti oli võimalik

säilitada 9 päeva kui sellerit hoiti temperatuuril 4 °C ja töödeldi osoonitud veega kontsentratsioonil 0,18 ppm. (Zhang et al., 2005)

Värskelt lõigatud roheline lehtsalati töötlemisel 2 ppm osoonitud veega 2 minuti jooksul oli tõhus, et vähendada mikroobe lehtsalatil ning säilitada salati kvaliteeti kui seda külmahoiustada 9 päeva. Uuringus leiti, et osooniga töötlemine oli tõhusam kui näiteks töötlemine kloori või orgaaniliste hapetega. (Ölmez & Akbas, 2009)

Osooniga töötlemisel on võimalik pikendada tomatite säilivusaega 12 päevani, kui neid hoida temperatuuril 15 °C. Samuti täheldati, et tomatite töötlemine osooniga aeglustas küpsemisprotsessi ning vähendas mikroobide arvu tomatite pinnal. (Zambre et al., 2010)

Sibulate hulgi ladustamine suurendab tavaliselt haigustest põhjustatud probleeme. Näiteks kaelamädanik on seenhaigus, mis levib kiiresti sibulast sibulani, hoolimata sellest, kas sibulaid hoitakse kastides, kottides või üksteise otsa kuhjatuna. Pärast osooni lisamist jäid põllul juba nakatunud sibulad ladustamise ajal tarbimiseks kõlbmatuks; lähtesibulaga kokkupuutuvad naabruses olevad sibulad ei nakatunud aga kaelamädanikku mitme kuu pikkuse ladustamisaja jooksul. Sibulate osoonitöötlemise käigus lähevad sibulad mööda konveierlinti ebaühtlase voona ladustamishoonesse, konveierlinti läbides läbivad sibulad ka osoonigaasi voo. Hiljem kui sibulad on juba hoidlas, siis rakendatakse osooni ventilatsioonüsteemide kaudu, et säilitada osooni kontsentratsiooni madal tase (1-2,5 ppm) sibulaid ümbritsevas atmosfääris nii, et see ei kahjustaks sibulaid, kuid oleks piisavalt kõrge, et hoida haigustekitajate ja bakterite kasvu kontrolli all. Eelpool mainitud viisil saab osooniga töödelda ka kartuleid, et takistada roosa mädaniku levikut. (Doona et al., 2010)

5.4 Osooni kasutamine tsitrusviljade töötlemiseks

Suur huvi on tekkinud tsitrusviljade saagijärgsete haiguste tõrjemeetodite vastu. Tsitrusviljade puhul on oluline säilitada toote kvaliteet ja pikendada toote säilivusaega. Hetkel kasutatavad meetodid ei pikenda oluliselt tsitrusviljade eluiga ja tootjad kasutavad laialdaselt pestitsiide. Pestitsiidid suurendavad nii saagikust kui ka toote kvaliteeti. Kuid pestitsiidide jääkidest tekkivate võimalikke terviseriskide tõttu on suurenenud avalikkuse mure. Seetõttu on paljude toiduainete, sealhulgas tsitrusviljade mahepõllunduslik tootmine viimasel ajal olnud väga populaarne. Kuid

nende toodete lühike kõlblikusaeg on tootjatele probleemiks. Üllatuslikult on osooni kasutamine tsitrusviljade töötlemisel näidanud võimalikke lahendusi kõigile tsitrusviljadega seotud kriitilistele probleemidele. Osooni saab tsitrusviljade puhul kasutada näiteks lagunemise tõkestamiseks, etüleenil alandamiseks, mahla töötlemiseks ja pestitsiidide eemaldamiseks. (Karaca, 2010)

Patogeenide põhjustatud viljade lagunemine on üks tsitruseliste kadude peamisi põhjuseid. Saagijärgsel käitlemisel tekkinud sinised ja rohelised hallitusseened, mille põhjustajateks on vastavalt *Penicillium italicum* ja *Penicillium digitatum*. (Valencia-Chamorro et al., 2008)

Kokkupuude osoonigaasi madala tasemega ei vähendanud saagikoristusjärgsete siniste või roheliste hallitusseente lõplikku esinemissagedust kunstlikult haavatud ja külmas säilitatud apelsinidel ja sidrunitel. Kuid osoonitud atmosfääris hoitud puuviljadel tekkisid nakkused aeglasemalt kui osoonimata atmosfääris. Osooni gaas pidurdas ka seeneniidistiku normaalset kasvu ja takistas oluliselt kahjustuste tekkimisel nakatunud puuviljade hulgast *Penicillium italicum* ja *Penicillium digitatum* sporuleerumist. Osoonil on võime seente sporulatsiooni märkimisväärselt pärssida, kui saadust hoitakse osooni atmosfääris. Samas ei suutnud osoon hävitada seente eoseid puuvilja pinnal. Selle eesmärgi saavutamiseks tuleks katsetada osooni suuremaid kontsentratsioone, kuid sel juhul tuleks arvestada osooni kahjulike mõjudega toodetele. (Karaca, 2010)

Osoon võib vähendada patogeensete eoste koormust hoiuruumis ja pärssida hallituse pinna kasvu pakenditel, seintel ja põrandatel, vähendades seejärel inokulaadi hulka ladustatud toodete uuesti nakatamiseks. Pealegi vähendas osooniga kokkupuude apelsinide vananemist ja kaalu langust rohkem kui osoonimata keskkonnas hoitavaid apelsine. (Karaca, 2010) Metzger et al. (2007) väitsid, et hoiuruumi õhu rikastamine osooniga madalal tasemel võib vähendada poolkaubanduskeskkonnas ladustatud tsitrusviljade jäätmete taset. Pärast 35-päevast säilitamist osooniga rikastatud atmosfääris (0,18–0,20 ppm) täheldasid nad, et mädanenud viljade protsent vähenes märkimisväärselt, 7% võrra. (Karaca, 2010)

Osoon, eriti gaasilises faasis, suudab kõrge oksüdeeriva potentsiaali tõttu takistada mikroobide aktiivsust isegi väikestes annustes. Kuid tootmise ja töötlemistingimustega seotud tegurid mõjutavad osooni toimet märkimisväärselt. Gaasilise aine antimikroobne efektiivsus sõltub ilmselgelt selle tungimisvõimest toiduainete pakenditesse. Kõige tõenäolisemalt määrab gaasilise osooni efektiivsuse pakendi

olemus ja õhuringlus ruumis. Osooni kõrge reaktsioonivõime tõttu on selle tungimine pakenditesse efektiivse töötlemise saavutamiseks kriitilise tähtsusega. (Karaca, 2010)

Etüleeni roll puuviljade niiskuse, valmimise ja vananemise protsessis. Etüleeni eemaldamisega on võimalik pikendada tsitruseliste eluiga, pidurdada küpsemist ja vananemist. Saagijärgsed koristuse toimingud, mis vähendavad turustamisel etüleeni kogunemist tsitruseliste ümber, võivad suurendada saagijärgset eluiga. Osoon on näidanud selle kriteeriumi täitmise potentsiaali ja andnud julgustavaid tulemusi. (Karaca, 2010) Osoon võib vähendada etüleeni taset külmhoone õhus, nii et etüleentundlikke ja etüleeni tootvaid tooteid saaks koos pikemaks ajaks tarnida või ladustada (Skog & Chu, 2001). Samuti on osoon efektiivne etüleeni eemaldamiseks ekspordimahutitest (Palou et al., 2001).

Põllumajandussaaduste saagikus võib taimehaiguste ja kahjurite nakatumise tõttu tugevalt väheneda. Saagikuse vähendamise vältimiseks kasutatakse laialdaselt pestitsiide kogu maailmas. (Karaca, 2010)

Suure oksüdatsioonipotentsiaaliga osoon näib olevat hea alternatiiv, mis võib asendada paljusid mürgiseid pestitsiide. Nii saab vähendada pestitsiidide laialdasest kasutamisest tingitud keskkonnaprobleeme. (Bus et al., 1991) Osoonimist peetakse üheks pestitsiidijääkide probleemi lahendamise võtmetehnoloogiaks (Ikehata & Gamal El-Din, 2005).

Choi et al. (2008) ja Hwang et al. (2002) andmetel on toodete osoonitud veega pesemine või kastmine osoonitud vette tõhus meetod pestitsiidide jääkide vähendamisel toodetel. Suurem osa uuringutest käsitles pestitsiidide jääke õuntel. Ong et al. (1996) teatas, et õunte kastmine osoonitud vette (0,25 ppm) vähendas asinofoss-metüüli, kaptaani ja formetanaat vesinikkloriidhappe taset õunte pinnal vastavalt 75%, 72% ja 46%. Hwang et al. (2001) täheldasid, et mankotseebi jäägid vähenesid 56–97% ja etüleentioourea hävines täielikult pärast töötlemist osoonitud veega. (Karaca, 2010)

Gaasilise osooni tõhususe uurimiseks pestitsiidide lagundamisel on tehtud väga vähe tööd. Pärast vahatatud Naveli apelsinide 35 päeva säilitamist täheldasid Metzger et al. (2007) imasaliili, malatiooni ja kloorpürifosi madalamat taset osooni atmosfääris hoitud proovides osooni kontsentratsioonil 0,18-0,20 ppm. See leid on oluline, sest see näitab, et osoon võib olla kasulik tsitrusviljade pestitsiidide jääkide vähendamisel. (Karaca, 2010)

6. OSOONI KASUTAMINE MEDITSIINIS

Kuigi osoonigaas on oma olemuselt ohtlik, usuvad teadlased siiski, et sellel on ka palju ravitoimeid. Selle mõju on tõestatud, järjepidev, ohutu ning minimaalsete ja välditavate kõrvaltoimetega. Osooniteraapiat on kasutatud ja põhjalikult uuritud juba üle sajandi. Muude meditsiiniliste ressursside puuduse tõttu kasutasid esimese maailmasõja ajal (1914–1918) arstid, kes olid tuttavad osooni antibakteriaalsete omadustega, haavatute paiksete haavade raviks osooni ja avastasid, et osoon kiirendas haavade paranemist ning osoonil oli ka hemodünaamilisi ja põletikuvastaseid omadusi. (Elvis & Ekta, 2011) Enim kasutatakse osooniteraapiat hetkel Euroopas, Suurbritannias, Egiptuses ja Kuubal. Ameerika Ühendriikides ei ole osooni kasutamine meditsiinis nii levinud, kuna Ameerika Ühendriikide Toidu- ja Raviamet on tundnud muret, et osooni võidakse ravis rakendada valesti ning seega võib ohtu kujutada inimeste tervisele. (Loeb, 2016) Meditsiinilist osooni kasutatakse desinfitseerimiseks ja haiguste raviks. Meditsiiniline osoon koosneb hapniku ja osooni segust, mida toodetakse meditsiinilisest hapnikust, kasutades osoonigeneraatorit. Osooni kasutatakse bakterite, viiruste, seente, pärmi ja algloomade inaktiveerimiseks, hapniku metabolismi stimuleerimiseks, immuunsüsteemi aktiveerimiseks. Osooniga ravitavad haigused on näiteks haavad, vereringehäired, geriaatrilised seisundid, kollatähni degeneratsioon, viirushaigused, reuma/artriit, vähk, SARS. (Elvis & Ekta, 2011)

Osooni ainulaadsete omaduste hulka kuuluvad immunostimuleerivad, analgeetilised, antihüpnootilised, detoksifitseerivad, antimikroobsed, bioenergeetilised ja biosünteesilised toimed. Selle atraumaatilise, valutut, mitteinvasiivse olemuse ning ebamugavuste ja kõrvaltoimete suhteline puudumine suurendavad patsiendi vastuvõetavust, muutes selle ideaalseks ravivalikuks. Tulenevalt osooni omadustest on seda hea kasutada ka raviks lastel. (Tiwari et al., 2017)

Osooniteraapia rikub fosfolipiidide ja lipoproteiinide oksüdatsiooni kaudu bakterirakkude ümbruse terviklikkuse. Seentes pärsib osoon teatud etappidel rakkude kasvu. Viiruste korral kahjustab osoon viiruse kapsiidi ja häirib paljunemistsükli, häirides viiruse rakkudes kontakti peroksüdatsiooniga. Rakkude nõrgad ensüümikatted, mis muudavad need viiruste sissetungi suhtes haavatavaks, muudavad nad vastuvõtlikuks oksüdeerumisele ja organismist väljutamisele, mis seejärel asendab need tervete rakkudega. Toiduga saadavad antioksüdandid või vabade radikaalide eemaldajad, nagu E-vitamiin, C-vitamiin, võivad ära hoida osooni eelmainitud toimeid. (Elvis & Ekta, 2011)

Ravivorme gaasilises olekus peetakse mõnevõrra ebatavalisteks. Osoonigaasi kasutatakse transkutaanselt nahakahjustuste, põletuste, pehme koe mädapõletike, kirurgiliste armide, suure pinnaga lahtiste ja sügavate krooniliste haavandite raviks. Kõige praktilisemaks ja kasulikumaks meetodiks on kujunenud nn gaasivannid, mida kasutatakse näiteks madalal (atmosfäärist madalamal) rõhul suletud süsteemis, mis tagab, et O₃ ei pääseks ümbritsevasse õhku. Osoonravi vajav piirkond, jäse on soovitatav enne niisutada, kuna niisutamine avab poorid ning seega laseb osoonigaasil kiiremini imenduda. Seejärel ravi vajav piirkond (käsivars, labajalg, jalgasäär vms) suletakse osoonikindlasse kotti. (Elvis & Ekta, 2011; Viebahn-Hänsler et al., 2012)

Osoonitud vett kasutatakse valu leevendava, desinfitseeriva ja põletikuvastase toime tõttu. Enim leiab osoonitud vesi kasutust käekirurgias ning hambaravis, eriti suukirurgias, kuid kasutatakse ka silmavigastuste ja infektsioonide, tursete, põletuste ning kirurgiliste armide raviks. Peale osoonitud vee kasutamist on esmaste armide paranemisaeg lühenenud ning kulgenud ärritusteta. Osoonitud vett kasutatakse kompressina või pihustite abil, kuid leiab kasutust ka nahaaluste süstide näol. (Elvis & Ekta, 2011; Viebahn-Hänsler et al., 2012)

Raviks kasutatakse ka osoonitud oliiviõli, millel on raviv toime väikeste haavade ja verevalumite korral. Samuti leiab osoonitud oliiviõli kasutust kuiva naha, kortside ning päikesepõletuse raviks. (Medical Ozone Therapy Oxygen Therapies)

6.1 Osooni kasutamine hambaravis

Bayson & Lynch (2004) on märkinud, et esimene hambaarst, kes osooniteraapiat oma praktikas kasutas, oli 1930. aastatel E. A. Fisch. Ta kasutas osooni, et aidata desinfitseerida ja parandada haavu hambaravioperatsioonide ajal. Osooni kasutatakse hambaravis peamiselt tema antimikroobsete omaduste tõttu. (Tiwari et al., 2017) Bocci (2004) on toonud välja, et osoonteraapiat võib määratleda kui mitmekülgset bio-oksüdatiivset ravi, mille käigus hapniku-osooni segu manustatakse ravitoime saamiseks gaasi kaudu või lahustatakse vees või õlis (Tiwari et al., 2017).

Hambaravis (nt pedodontia, endodontia, periodontoloogia ja taastav hambaravi) on osooni kasutatud tema antimikroobsete, desinfitseerivate ja haavade parandamist soodustavate omaduste tõttu. Baysan & Lynch (2007) on välja toonud, et hambakirurgias on osoon kasulik vere hüübimise soodustamiseks, kohaliku

hapnikuvarustuse suurendamiseks ning bakterite kasvu pärssimiseks. (Kazancioglu et al., 2014) Osoonravi on soovitatav varajaste kaariesekahjustuste, õõnsuste ja juurekanalite steriliseerimise korral. Osoon aitab kaasa epiteelhaavade paranemisele; nagu haavandid ja herpeetilised kahjustused, ning toimib hammaste loputamise või hambaproteeside puhastajana. (Kazancioglu et al., 2014)

Osooniteraapia rakendamist hambakaariese ravis on uuritud põhjalikult ning kirjanduses on palju kirjeldatud osooni efektiivsusest kaariesekahjustuste kõrvaldamisel. See on tingitud mitte ainult osooni tõhusast mikroobivastastest omadustest, vaid ka asjaolust, et osoon oksüdeerib kariogeensete bakterite tekitatud püroviinhapet atsetaadiks ja süsinikdioksiidiks. (Kumar et al., 2014)

Pärast osooni kasutamist ennetava raviskeemi osana on teatatud juurekaariesest põhjustatud kahjustuste märgatavast peatumisest. Kliinilised tulemused paranevad, kui seda protsessi rakendatakse koos kääritatavate süsivesikute vähenenud tarbimissageduse, fluoriidi sisaldavate toodete suurema kasutamise ja suuhügieeni parendamisega. Pärast osooni regulaarset manustamist 40 sekundi jooksul ja remineraliseerivate toodete kasutamist on teatatud kaobitaalse kaariese vähenemisest, ilma et oleks vaja seda eemaldada. (Holmes, 2003)

Suukaudsed kahjustused on põhjustatud erinevatest etioloogilistest teguritest ning samuti erinevatest mikroorganismidest. Nende mikroobide patogeensete kõrvaldamine on tõhusa hambaravi alus. Osoonravi osas on uuritud erinevaid baktereid. On teatatud, et umbes 60 sekundi pikkune kokkupuude aitas hävitada 99,9% kariogeenseid baktereid, nagu *Actinomyces naeslundii*, *Streptococcus mutans* ja *Lactobacillus casei*. Kokkupuude sellise pika aja jooksul näitas süljevalkude lagunemist ja seetõttu osutus juba 10–30 sekundine kokkupuude tõhusaks märkimisväärse hulga bakterite hävitamisel. (Johansson et al., 2009)

Osooniteraapia rakendused pediatrias toetuvad peamiselt asjaolule, et osooni rakendamine on väga kiire, tõhus, lihtne ja valutatu protseduur. Need ravi aspektid mitte ainult ei suurenda ravi efektiivsust, vaid parandavad tõhusalt ka patsiendi ravireeglite järgimist ja taluvust. Dahnhardt et al. (2006) ravis lastel kaariesekahjustusi osooniga. Peale osoonravi vähenesid hammaste kaariesekahjustused peaaegu täielikult (93%). (Tiwari et al., 2017)

Bezirtzoglou et al. (2008) isoleerisid laste hambaharjadest erinevad *Streptococcus*´e bakterite liigid (*Aerococcus viridians*, *C. albicans*, *S. aureus* ja *Staphylococcus epidermidis*) ning leidsid, et osooni maksimaalne saastatusest puhastamise efektiivsus

ravi hambaharja harjastega mikrobioota vastu täheldati 30 minuti pärast, samas kui kokkupuude lühikese aja jooksul näib olevat ebaefektiivne. (Tiwari et al., 2017)

Pikaajalisel kasutamisel on osoongaasil tugev bakteritsiidne toime sügavate õõnsuste dentiinitorudes olevatele mikroorganismidele, parandades seeläbi raviprotseruuri edukust (Polydorou et al., 2006).

Sügavaid süvendeid ja lõhesid hammastes on raske puhastada ning seetõttu põhjustavad nad suure tõenäosusega toiduainete ladestumist, mis omakorda soodustavad bakterite kasvu. Osooni kasutamine sellistel juhtudel on osutunud ülitõhusaks. Enne osooniga töötlemist on soovitatav lõhed puhastada. See võimaldab osoonil kaariesele hõlpsasti juurde pääseda. Pärast osooniga töötlemist soovitatakse kasutada remineraliseerivat ainet ja puhastada pragusid. Osoon eemaldab määrduvad kihi, jättes paljastunud dentiini, mis on kinnitatud remineraliseeriva ainega. (Reddy A et al., 2013) Huth et al. (2005) jõudis järeldusele, et osoonirakendus parandas kolmekuulise perioodi jooksul märkimisväärselt esialgset lõhelist kaariest kõrge kaarieseriskiga patsientidel (Tiwari et al., 2017).

Mitmete tegurite (nt hõõrdumine ja erosioon) tõttu tekkiv hammaste struktuuri kaotus võib põhjustada emaili ja dentiini kulumist, põhjustades seeläbi ülitundlikkust. On leitud, et osooniravi vähendab tõhusalt mitte ainult emaili ja dentiini, vaid ka juurte tundlikkust. Leitakse, et osooni kasutamine 40–60 sekundi jooksul vähendab koheselt tundlike hammaste valu. Osoon algatab määrdekihi eemaldamise, avab dentiinitorud ja laiendab neid. Remineraliseeriva aine pealekandmisel sisenevad kaltsiumi ja fluoriidi ionid dentiinitorudesse lihtsalt ja täielikult, takistades nendest tuubulitest vedeliku vahetust. Seega toimub tundlikkuse lõppemine pärast osooni kasutamist sekundite jooksul ja see kestab kauem kui tavapäraste meetoditega. (Garg & Tandon, 2008)

Hambaproteesides elavad mitmed mikroorganismid, eriti *Candida albicans*. Kliinilises praktikas on hambaproteeside stomatiit tavapärane, mis on hambakatu kogunemise ilming hambaproteesi pinnal, mistõttu tuleb selliste tulemuste vältimiseks alustada hambaproteeside tõhusat kontrolli. Üks edukas meetod selleks on osooni kasutamine hambaproteeside puhastajana. See on efektiivne erinevate hambaproteeside pinnale kleepuvate mikroobide, sealhulgas *Candida Albicans*, metitsilliiniresistentne *Staphylococcus Aureus* ja viiruste vastu. (Arita et al., 2005)

Osoon suurendab haavade paranemist, parandab punaverelibledede mitmeid omadusi ja hõlbustab hapniku vabanemist kudedes. See põhjustab veresoonte laienemist ja parandab seega isheemiliste tsoonide verevarustust. Seetõttu saab seda edukalt

kasutada haavade paranemise kahjustuste korral pärast kirurgilisi sekkumisi, näiteks peale hammaste väljatõmbamist või implantaadi hambaravi. (Das, 2011)

Osooniteraapia kasulikke omadusi on uuritud ka tarkusehamba eemaldamisel. Teostatud uuringust selgus, et osooniteraapia on kasulik tarkusehamba operatsioonijärgse valu vähendamiseks ja elukvaliteedi paranemiseks. Samas, osoonravi ei avaldanud mingit mõju postoperatiivsele tursele ega lihasspasmidele. (Kazancioglu et al., 2014)

Osoonirakendusel on mitmesuguseid kasulikke mõjusid suukudedele, sealhulgas mitmesuguste limaskesta muutustele, haavade paranemisele. On leitud, et esimesel kahel operatsioonijärgsel päeval kiirendab osooniseeritud vee kasutamine suu limaskesta paranemist. Samuti on osooni tervendav mõju märgatav ka mitmesugustel suu limaskesta kahjustustel, nt herpes, aftoossed haavandid, kandidoos, hambaproteeside stomatiit. Osoonitud õlid kasutamine on näidanud paranemismärke patsientidel ägeda haavandilise igemepõletiku korral. (Tiwari et al., 2017)

Osoon on kõige efektiivsem madalate kahjustuste korral, kuna tal on võime tungida maksimaalselt umbes 1 mm sügavuste kahjustusteni. Samuti tuleb osooni õigesti kasutada ning doseerida. Osoon on efektiivne, kui see on välja kirjutatud piisavas kontsentratsioonis, õigeajaliselt ja õigesti juurekanalitesse juhitud pärast tavapärase puhastamise, vormimise ja niisutamise lõppu. Osooni tuleks pidada olemasolevate ravi- ja ennetusmeetodite täienduseks, mitte iseseisvaks/omaette raviviisiks. (Tiwari et al., 2017)

6.2 Osooni kasutamine nahahaiguste ravis

Osoon on praktiline dermatoloogiline ravim, mis toimib hävitavalt bakterite, seente ja viiruste vastu, aktiveerides rakulist ja humoraalset immuunsust ning toimides antioksidandina kaitstes erinevate haigustekitajate eest. Lisaks on epigeneetika ajastu saabumisel avanenud uued silmapiirid nahahaiguste osooniteraapia molekulaarse mehhanismi mõistmisel. Osooni ravitoime sõltub selle kontsentratsioonist, seega täpse osoonigeneraatori ja ideaalsete ainete olemasolu on väga oluline. Osooniteraapia üsna odav, prognoositav, konservatiivne ja väheste kõrvaltoimetega. (Zeng & Lu, 2018)

Dermatoloogia praegused osooniravimid klassifitseeritakse peamiselt osooni hüdroteraapia, väliselt kasutatava osoonitud õli ja osooni autohemoteraapia alla.

Hiljuti on saavutatud suuri edusamme haavade paranemisel, mis on mitmefaasiline protsess ning koosneb kolmest kattuvast, kuid erinevast etapist: põletiku ravi, kudede kiire paljunemine ja haava ümberkujundamine/paranemine. (Zeng & Lu, 2018)

Osooniteraapiat kasutakse enamasti nelja tüüpi nahahaiguste raviks:

- nakkuslikud nahahaigused, mis sisaldavad viirust, baktereid ja seeni, nt vöötohatis, mädanik ja jalgade nahaseenhaigus (*Tinea pedis*);
- allergilised haigused nagu atoopiline dermatiit, ekseem, urtikaaria, sügelus;
- erüteemi ketendavad haigused nagu psoriaas ja palmoplantaarne pustuloos; ja
- haavade paranemine ja haavandite taastumine. (Zeng & Lu, 2018)

Osooni autohemoteraapias eemaldatakse aseptilistes tingimustes 2–5 ml verd intravenoosselt ja tõmmatakse 30 ml ühekordselt kasutatavasse süstlasse, kus see segatakse 10 ml O₃/O₂ gaasiseguga (on juba süstlas sees), loksutatakse intensiivselt ja aeglaselt süstitakse lihasesiseselt. Autohemoteraapiat kasutatakse nt akne raviks, urtikaaria raviks ja allergiate puhul. (Viebahn-Hänsler et al., 2012)

Osoonitud õli koosneb osoonist ja küllastumata rasvhapetest ning sel on antimikroobsed ja antimükootilised omadused. Osoonitud õli toimib niisutava ja kaitsva ravimina, eriti neile patsientidele, kellel on naha kaitsekihifunktsioonid häiritud. (Zeng & Lu, 2018)

Erinevates uuringutes on tehtud kindlaks osoonitud õlide antimikroobne toime, katsetades erinevaid bakteriliike ja pärmseeni. Tulemustest selgus, et osoonitud õli on mikroorganismide mõõdukas ja pidevas elimineerimises tugev toimeaine. Osoonitud õlipreparaatide kasutamine on väga paljutõotav mitmesuguste naha- ja limaskestainfektsioonide korral. Diabeedi, ateroskleroosi ja vananemisest põhjustatud haavandite tõttu on kannatamas miljoneid patsiente. Varasemad kogemused on näidanud, et osoonitud õli igapäevane kasutamine välistab nakkuse ja soodustab kiiret paranemist. Lisaks on osoonitud õlid palju odavamad ja väiksema resistentsusega kui antibiootikumipreparaadid. Osoonitud õli kehva imendumisvõime tõttu peavad patsiendid enne õli pealekandmist puhastama kahjustatud nahapinna ehk eemaldama kuivanud nahakoe, mäda ja liigse vedeliku. (Zanardi et al., 2013)

Osooni hüdroteraapia puhul kasutatakse osoonigeneraatoreid, mis võimaldavad raviprotseduuri ajal reaajas kontrollida ja mõõta täpset osooni kontsentratsiooni ning säilitada hingamisteede vigastuse asemel optimaalne raviannus (Song et al., 2018).

Osooni hüdroteraapia on mõeldud patsientidele nahakahjustuste leotamiseks kliinikus osooniveega. Üldiselt ravitakse sellega dermatiiti ja nahainfektsioone. Läbitakse üldjuhul kolm kuni viis ravikuuri, mis kestab umbes 15 minutit, kuid ravikuure kohandatakse vastavalt vanusele ja naha seisundi astmele. Puuduseks on see, et osooni kiire lagunemise tõttu on hüdroteraapilise ravi läbi viimine suhteliselt keeruline. (Zeng & Lu, 2018) Osooniteraapial pole vanusepiirangut, mis pakub väga head võimalust püsivate nahahaiguste korral, eriti lastele, vanuritele ja neile, kes ei talu ravimite kõrvalmõjusid. Aina rohkem kasutakse osooni hüdroteraapiat nakkuslike nahahaiguste, sealhulgas bakteriaalsete, viiruslike ja seente ning sügelevate dermatooside, nagu ekseem ja atoopiline dermatiit raviks. Uuringud on näidanud, et osooni hüdroteraapia leevendab koevedeliku efusiooni, vähendab põletikulist reaktsiooni, soodustab haavade paranemist ning vähendab valu ja sügelust. (Travagli et al., 2010)

KOKKUVÕTE

Vastavalt töö eesmärgile on antud kirjanduslik ülevaade osoonist, osooni füüsikalistest- ja keemilistest omadustest, mõjust inimestele ja taimedele ning joogivee töötlemisest kui traditsioonilisest rakendusala. Töös on läbivalt välja toodud osooni kasutamise eeliseid ja puuduseid. Antud on ülevaade osooni ebatraditsioonilistest kasutusala: reovee puhastamine/desinfitseerimine, reovee osoonimise sh osoonil põhinevate süvaoksüdatsiooniprotsesside kasutamisest mikroaasteainete eemaldamiseks, aktiivmuda töötus, osooni kasutamine õhu kvaliteedi parandamiseks, osooni kasutamine toidutehnoloogias ja erinevate seadmete ning tööpindade desinfitseerimises, osooni rakendamine meditsiinis.

Kuna osoonil on väga head oksüdeerimis- ja desinfitseerimisomadused, siis kõige rohkem leiab osoon kasutust joogivee puhastamisel. Osooni kasutatakse näiteks eeloksüdatsioonis, enne liiva- või aktiivsöefiltrit, puhastusprotsessi lõpus vee desinfitseerimiseks, et kõrvaldada baktereid ning ennetada jaotussüsteemides bakterite taaskasvu.

Reovee puhastamiseks osooni kasutamine ei ole veel nii väga levinud, kuid üha enam on hakatud sellele tähelepanu pöörama, mis on tingitud arengutes osooni tootmise tehnoloogias ning osooni võimes eemaldada lõhna, värvust, hõljuvaineid ning mikroaasteaineid. Osooni kasutamine süvaoksüdatsiooniprotsessides on efektiivne, osoon lagundab paljusid püsivaid orgaanilisi aineid, nt ravimeid, pestitsiide, värvaineid. Näiteks on osooni kasutamine koos UV-kiirguse tõhus asovärvide lagundamisel tekstiilitööstuse reovetes.

Osoon on leidnud kasutust ka sisekliima kvaliteedi tõstmisel, kuna üha enam tunnevad inimesed muret neid ümbritseva keskkonna üle. Osoon on tõhus erinevate lõhnade eemaldamiseks, ruumide värskendamiseks ning bakterite ja seente hävitamiseks. Õiges koguses osooni kasutamine, vajalike osooni seireseadmete olemasolu ning piisav ruumide tuulutamine muudab osooni kasutamise ohutuks ja kontrollituks.

Kuna tarbimine sh ka toidu tarbimine aina suureneb, kaupu on vaja eksportida üle maailma ning inimeste teadlikkus puhtast ja ilma lisaaineteta toidu töötlemisest on tõusnud, siis on päevakorda kerkinud ka küsimus, et kuidas säilitada ja hoida värskena erinevaid toiduaineid. Osooni antimikroobsete omaduste tõttu on hakatud toidutehnoloogias kasutama toidu töötlemiseks osooni. Kasutust leiab osoon nii gaasilisel kui ka vedelal kujul, et vähendada bakterite kasvu toiduainetel. Töös on antud ülevaade osooni kasutamisest kalatoodetel, tsitrusviljadel ja köögiviljadel. On

leitud, et osoon pikendab toiduainete säilivusaega, vähendab teatud toiduainete, nt seente pruunistumist ja võimaldab hävitada pestitsiide puuviljadelt. Osooni kasutamine toiduainete töötlemisel on levinud näiteks Jaapanis, Ameerika Ühendriikides ja Austraalias.

Osooni kasutamist meditsiinis on kasutatud ja uuritud juba üle sajandi. Osooni kasutatakse osoonigaasina, osoonitud veena või osoonitud õlina. Osooni on soovitatav kasutada täiendavaks raviks. Osooni kasutatakse raviks näiteks Egiptuses, Euroopas, Kuubal. Töös on antud ülevaade osooni kasutamisest hambaravis ja nahahaiguste ravis. Osoon on hambaravis efektiivne desinfitseerivate ja haavade parandamist soodustavate omaduste tõttu. Samuti on osooni kasutamine tõhus hambakaariese vastu ja leevendab valu peale tarkusehamba operatsiooni. Osooniteraapiat kasutatakse enim nakkuslike nahahaiguste raviks; atoopilise dermatiidi, ekseemi, ja psoriaasi korral ning samuti on osooniteraapia abil võimalik parandada erinevaid nahakahjustusi.

Osooni kasutamine erinevates valdkondades nagu näiteks reovee süvaoksüdatsiooniprotsessides, sisekliima kvaliteedi parandamises, meditsiinis ja toidutehnoloogias areneb kiiresti ning kindlasti on osooni rakendamine nendes valdkondades väärt edasi uurimist.

SUMMARY

According to the aim of the work, a literary overview of ozone, physical and chemical properties of ozone, effects on humans and plants and treatment of drinking water as a traditional application is given. The advantages and disadvantages of using ozone are outlined throughout the work. An overview of non-traditional applications of ozone as wastewater treatment/disinfection, application of wastewater ozonation, including ozone-based advanced oxidation processes to remove micropollutants, activated sludge treatment, use of ozone to improve air quality, application of ozone in food technology and disinfection of various equipment and work surfaces as well as in medicine is given.

Ozone is most used in the treatment of drinking water, because ozone has very good oxidation and disinfection properties. Ozone is used, for example, in pre-oxidation, before a sand or activated carbon filter and at the end of the purification process to disinfect water, eliminate bacteria and prevent bacterial growth in distribution systems.

The use of ozone for wastewater treatment is not yet very widespread, but it is receiving increasing attention due to developments in ozone production technology and the ability of ozone to remove odors, colors, suspended solids and micropollutants. The application of ozone in advanced oxidation processes is quite effective. Ozone decomposes many persistent organic substances, such as drugs, pesticides and dyes. For example, the use of ozone in combination with UV radiation is effective in decomposing azo dyes in textile wastewater.

Ozone has also been used to improve the indoor air the quality, as people are increasingly concerned about the environment around them. Ozone is effective in removing various odors, refreshing rooms and killing bacteria and fungi. Using the proper amount of ozone, availability of the necessary ozone monitoring equipment and adequate ventilation makes the use of ozone safe and controlled.

The question of how to preserve and keep different foodstuffs fresh has come to the fore because of the increasing food consumption. Also, different goods need to be exported around the world and people's awareness of clean food and food processing without additives has increased. Due to the antimicrobial properties of ozone, it has been used in food technology for food processing. Ozone is used in both, gaseous and liquid forms, to reduce the growth of bacteria in food. The thesis provides an overview of the ozone application to improve the quality of fish products, citrus fruits and vegetables. It has been found that ozone prolongs the shelf life of foods, reduces

fungal browning and can destroy pesticides in fruits. The use of ozone in food processing is widespread in Japan, the United States of America and Australia.

The use of ozone in medicine has been studied for over a century. In medicine, ozone is used as ozone gas, ozonated water or ozonated oil. Ozone is recommended for adjunctive therapy. Ozone therapy is used, for example, in Egypt, Europe and Cuba. An overview of the use of ozone in dentistry and skin diseases is given in the work. Ozone is effective in dentistry due to its disinfecting and wound healing properties. Ozone is also effective against tooth caries and relieves pain after wisdom tooth surgery. Ozone therapy is most commonly used to treat infectious skin diseases such as atopic dermatitis, eczema, and psoriasis. Ozone therapy can also repair a variety of skin lesions.

The use of ozone in various fields, such as wastewater treatment processes, indoor air quality improvement, medicine and food technology, is highly evolving and the utilization of ozone in these applications is certainly worth further research.

Key words: ozone, non-traditional applications, water treatment, master's thesis

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

Air treatment. Loetud aadressil <https://ioa-pag.org/page-18107> (3.12.2020).

Air Treatment. Loetud aadressil <https://ozonetech.com/air-treatment> (4.12.2020).

Arita, M., Nagayoshi, M., Fukuizumi, T., Okinaga, T., Masumi, S., Morikawa, M., Kakinoki, Y. & Nishihara, T. (2005). Microbicidal efficacy of ozonated water against *Candida albicans* adhering to acrylic denture plates. *Oral Microbiology and Immunology*, 20(4), 206–210. <https://doi.org/10.1111/j.1399-302X.2005.00213.x>

Bakker, S. H. (Ed.). (2009). *Ozone Depletion, Chemistry and Impacts*. Nova Science Publishers, Inc.

Bertol, C. D., Vieira, K. P., Rossato, L. G., D'Avila, J. V. (2012). Microbiological Environmental Monitoring After the Use of Air Purifier Ozone Generator. *Ozone: Science & Engineering*, 34(3), 225-230. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.679871>

Bezirtzoglou, E., Cretoiu, S.-M., Moldoveanu, M., Alexopoulos, A., Lazar, V. & Nakou, M. (2008). A quantitative approach to the effectiveness of ozone against microbiota organisms colonizing toothbrushes. *Journal of Dentistry*, 36(8), 600–605. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2008.04.007>

Bus, V. G., Bongers, A. J. & Risse, L. A. (1991). Occurrence of *Penicillium digitatum* and *Penicillium italicum* Resistant to Benomyl, Thiabendazole, and Imazalil on Citrus Fruit from Different Geographic Origins. *Plant Disease*, 75, 1098-1100.

Clark, J. P. (2004). Ozone - Cure for Some Sanitation Problems. *Food Technology*, 58(4), 75–76.

Das, S. (2011). Application of Ozone Therapy in Dentistry. *Indian Journal of Dental Advancements*, 3(2), 538–542.

Doona, C. J., Kustin, K. & Feeherry, F. E. (Ed.). (2010). *Case studies in novel food processing technologies. Innovations in processing, packaging and predictive modelling*. Woodhead Publishing Limited.

Drinan, J. E. & Spellman, F. R. (2013). *Water and Wastewater Treatment. A Guide for the Nonengineering Professional* (2nd ed.). Taylor & Francis Group, LLC.

Elvis, A. M. & Ekta, J. S. (2011). Ozone therapy: A clinical trial. *Journal of Natural Science, Biology and Medicine*, 2(1), 66–70.

- Emam, E. A. (2012). Effect of ozonation combined with heterogeneous catalysts and ultraviolet radiation on recycling of gas-station wastewater. *Egyptian Journal of Petroleum*, 21(1), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.02.008>
- Fall, C., Silva-Hernández, B. C., Hooijmans, C. M., Lopez-Vazquez, C. M., Esparza-Soto, M., Lucero-Chávez, M. & van Loosdrecht, M. C. M. (2018). Sludge reduction by ozone: Insights and modeling of the dose-response effects. *Journal of Environmental Management*, 206, 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.023>
- Garg, R. K. & Tandon, S. (2008). Ozone: a new face of dentistry. *The Internet Journal of Dental Science*, 7(2), 1–5.
- Gonçalves, A. A. (2009). Ozone – an Emerging Technology for the Seafood Industry. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 52(6), 1527–1539.
- Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A. (2010). *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications* (2nd ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Guo, C., Gao, Z., Shen, J. (2019). Emission rates of indoor ozone emission devices: A literature review. *Building and Environment*, 158, 302-318. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.05.024>
- Guo, Y., Yang, L., Cheng, X. & Wang, X. (2012). The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2(7), 1-6.
- Gupta, V. K., Ali, I. (2013). *Environmental Water. Advances in Treatment, Remediation and Recycling*. Elsevier B. V.
- Holmes, J. (2003). Clinical reversal of root caries using ozone, double-blind, randomised, controlled 18-month trial. *Gerodontology*, 20(2), 106–114.
- Hopcroft, F. J. (2015). *Wastewater Treatment Concepts and Practices*. Momentum Press, LLC.
- Huang, X., Xu, Y., Shan, C., Li, X., Zhang, W. & Pan, B. (2016). Coupled Cu (II)-EDTA degradation and Cu (II) removal from acidic wastewater by ozonation: performance, products and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 299, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.044>
- Ikehata, K. & Gamal El-Din, M. (2005). Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I). *Ozone: Science & Engineering*, 27(2), 83-114. <https://doi.org/10.1080/01919510590925220>

- Johansson, E., Claesson, R. & van Dijken, J. W. V. (2009). Antibacterial effect of ozone on cariogenic bacterial species. *Journal of Dentistry*, 37(6), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2009.02.004>
- Karaca, H. (2010). Use of Ozone in the Citrus Industry. *Ozone: Science & Engineering*, 32(2), 122-129. <https://doi.org/10.1080/01919510903520605>
- Kazancioglu, H. O., Kurklu, E. & Ezirganli, S. (2014). Effects of ozone therapy on pain, swelling, and trismus following third molar surgery. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 43(5), 644–648. <https://doi.org/10.1016/j.ijom.2013.11.006>
- Khadre, M. A., Yousef, A. E. & Kim, J. G. (2001). Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. *Journal of Food Science*, 66(9), 1242–1252.
- Kim, J. G., Yousef, A. E. & Dave, S. (1999). Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. *Journal of Food Protection*, 62(9), 1071–1087.
- Kothari, D. P., Singal, K. C. & Rakesh Ranjan. (2017). *Environmental Science and Engineering*. Alpha Science International Ltd.
- Kumar, A., Bhagawati, S., Tyagi, P. & Kumar, P. (2014). Current interpretations and scientific rationale of the ozone usage in dentistry: A systematic review of literature. *European Journal of General Dentistry*, 3(3), 175–180.
- Li, H., Huang, Y. & Cui, S. (2013). Removal of alachlor from water by catalyzed ozonation on Cu/Al₂O₃ honeycomb. *Chemistry Central Journal*, 7, 143.
- Loeb, B. L. (2016). Ozone in Medicine. *Ozone: Science & Engineering*, 38(5), 319-321. <https://doi.org/10.1080/01919512.2016.1212624>
- Manahan, Stanley E. (2000). *Environmental Chemistry* (7th ed.). CRC Press LLC.
- Mano, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y. & Miyakem, M. (2015). Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 264, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.088>
- Masotti, F., Vallone, L., Ranzini, S., Silveti, T., Morandi, S., Brasca, M. (2019). Effectiveness of air disinfection by ozonation or hydrogen peroxide aerosolization in dairy environments. *Food Control*, 97, 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.10.022>

Medical Ozone Therapy Oxygen Therapies. Loetud aadressil <http://www.appliedozone.com/medical.html> (30.12.2020).

Merouani, S. & Hamdaoui, O. (2019). Sonolytic ozonation for water treatment: efficiency, recent developments, and challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.03.003>

Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering. Treatment and Resource Recovery* (5th ed. Vol. 2). McGraw-Hill Education.

Mines, Richard O. Jr. (2014). *Environmental Engineering. Principles and Practice*. John Wiley & Sons, Ltd.

Mischopoulou, M., Naidis, P., Kalamaras, S., Kotsopoulos, T. A. & Samaras, P. (2016). Effect of ultrasonic and ozonation pretreatment on methane production potential of raw molasses wastewater. *Renewable Energy*, 96(B), 1078–1085. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.060>

Naito, S. & Takahara, H. (2006). Ozone Contribution in Food Industry in Japan. *Ozone: Science & Engineering*, 28(6), 425–429. <https://doi.org/10.1080/01919510600987347>

Nawrocki, J. & Hordern, K. B. (2010). The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2), 27–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.033>

O'Donnell, C., Tiwari, B. K., Cullen, P. J. & Rice, Rip G. (Ed.). (2012). *Ozone in Food Processing*. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication.

Odor problems in rooms and premises. Loetud aadressil <https://www.ozonetech.com/air-treatment/rooms-premises> (4.12.2020).

Ozone applications Drinking water. *Lenntech*. Loetud aadressil <https://www.lenntech.com/library/ozone/drinking/ozone-applications-drinking-water.htm>. (12.11.2020).

Ozone in the environment. Loetud aadressil <http://www.ioa-ea3g.org/ozone-themes/ozone-in-the-environment.html> (10.11.2020).

Ozone properties. Loetud aadressil <http://www.ioa-ea3g.org/ozone-themes/ozone-properties.html> (11.11.2020).

Palou, L., Smilanick, J. L., Crisosto, C. H. & Mansour, M. (2001). Effect of Gaseous Ozone Exposure on the Development of Green and Blue Molds on Cold Stored Citrus Fruits. *Plant Disease*, 85(6), 632–638.

Pandiselvam, R., Subhashini, S., Banuu Priya, E. P., Anjineyulu Kothakota, Ramesh, S. V. & Shahir, S. (2019). Ozone based food preservation: a promising green technology for enhanced food safety. *Ozone: Science & Engineering*, 41(1), 17–34. <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1490636>

Pandiselvam, R., Sunoj, S., Manikantan, M. R., Kothakota, A. & Hebbar, K. B. (2017). Application and Kinetics of Ozone in Food Preservation. *Ozone: Science & Engineering*, 39(2), 115-126. <https://doi.org/10.1080/01919512.2016.1268947>

Parmenter, K. (2004). *2004 EPRI/Global Ozone Handbook: Agriculture and Food Industries*. Global Energy Partners, LLC.

Parrino, F., Camera-Roda, G., Loddo, V., Augugliaro, V. & Palmisano, L. (2015). Photocatalytic ozonation: Maximization of the reaction rate and control of undesired by-products. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.081>

Peirce, J. Jeffrey., Vesilind, P. Aarne., Weiner, Ruth F. (1998). *Environmental Pollution and Control* (4th ed.). Elsevier Science & Technology.

Pelalak, R., Alizadeh, R., Gharehabani, E. & Heidari, Z. (2020). Degradation of sulfonamide antibiotics using ozone-based advanced oxidation process: Experimental, modeling, transformation mechanism and DFT study. *Science of The Total Environment*, 732, 139446. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139446>

Polydorou, O., Pelz, K. & Hahn, P. (2006). Antibacterial effect of an ozone device and its comparison with two dentin-bonding systems. *European Journal of Oral Science*, 114(4), 349–353.

Qin, H., Chen, H., Zhang, X., Yang, G. & Feng, Y. (2013). Efficient degradation of fulvic acids in water by catalytic ozonation with CeO₂/AC. *Chemical Technology and Biotechnology*, 89(9), 1402-1409. <https://doi.org/10.1002/jctb.4222>

Rakness, K. L. (2005). *Ozone in Drinking Water Treatment. Process Design, Operation, and Optimization* (1st ed.). American Water Works Association.

Reddy A, S., Reddy, N., Dinapadu, S., Reddy, M. & Pasari, S. (2013). Role of Ozone Therapy in Minimal Intervention Dentistry and Endodontics - A Review. *Journal of International Oral Health*, 5(3), 102–108.

- Rekhate, C. V. & Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater – A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100031>
- Rice, Rip G. (2007). Century 21 – Pregnant with Ozone. *Ozone: Science & Engineering*, 24(1), 1-15. <https://doi.org/10.1080/01919510208901590>
- Rodríguez, E. M., Márquez, G., León, E. A., Álvarez, P. M., Amat, A. M. & Beltrán, F. J. (2013). Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *Journal of Environmental Management*, 127, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.04.024>
- Silvestre, G., Ruiz, B., Fiter, M., Ferrer, C., Berlanga, J.G., Alonso, S. & Canut, A. (2015). Ozonation as a Pre-treatment for Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge: Effect of the Ozone Doses. *Ozone: Science & Engineering*, 37(4), 316-322. <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.985817>
- Skog, L. J. & Chu, C. L. (2001). Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage. *Canadian Journal of Plant science*, 81(4). 773-778.
- Song, M., Zeng, Q., Xiang, Y., Gao, L., Huang, J., Huang, J., Wu, K. & Lu, J. (2018). The antibacterial effect of topical ozone on the treatment of MRSA skin infection. *Molecular Medicine Reports*, 17(2), 2449-2455.
- Spellman, F. R. (2014). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations* (3rd ed.). Taylor & Francis Group, LLC.
- Sullivan, P. J., Agardy, F. J. & Clark, James J. J. (2005). *The Environmental Science of Drinking Water* (1st ed.). Elsevier Inc.
- Zambre, S. S., Venkatesh, K. V. & Shah, N. G. (2010). Tomato redness for assessing ozone treatment to extend the shelf life. *Journal of Food Engineering*, 96(3), 463–468. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.08.027>
- Zanardi, I., Burgassi, S., Paccagnini, E., Gentile, M., Bocci, V. & Travagli, V. (2013). What Is the Best Strategy for Enhancing the Effects of Topically Applied Ozonated Oils in Cutaneous Infections? *BioMed Research International*, 2013, 702949.
- Zeng, J. & Lu, J. (2018). Mechanisms of action involved in ozone-therapy in skin diseases. *International Immunopharmacology*, 56, 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.intimp.2018.01.040>

- Zhang, L., Lu, Z., Yu, Z. & Gao, X. (2005). Preservation of fresh-cut celery by treatment of ozonated water. *Food Control*, 16(3), 279–283. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2004.03.007>
- Tiwari, B. K., Muthukumarappan, K., O'Donnell, C. P. & Cullen, P. J. (2008). Modelling colour degradation of orange juice by ozone treatment using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.03.021>
- Tiwari, S., Avinash, A., Shashank, K., Katiyar, A., Aarthi Iyer, A. & Jain, S. (2017). Dental applications of ozone therapy: A review of literature. *The Saudi Journal for Dental Research*, 8(1–2), 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.sjdr.2016.06.005>
- Travagli, V., Zanardi, I., Valacchi, G. & Bocci, V. (2010). Ozone and Ozonated Oils in Skin Diseases: A Review. *Mediators of Inflammation*, 2010, 610418.
- Valencia-Chamorro, S. A., Palou, L., del Rio, M. A. & Pérez-Gago, M. B. (2008). Inhibition of *Penicillium digitatum* and *Penicillium italicum* by Hydroxypropyl Methylcellulose-Lipid Edible Composite Films Containing Food Additives with Antifungal Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(23), 11270–11278. <https://doi.org/10.1021/jf802384m>
- Wastewater – Ozone Treatment. Loetud aadressil <https://ozonetech.com/industries/Wastewater-Ozone-Treatment> (8.12.2020).
- Veepuhastusprotsess. Loetud aadressil <https://tallinnavesi.ee/ettevotte/tegevused/veepuhastus/veepuhastusprotsess/> (11.11.2020).
- Viebahn-Hänsler, R., León Fernández, O. S. & Fahmy, Z. (2012). Ozone in Medicine: The Low-Dose Ozone Concept—Guidelines and Treatment Strategies. *Ozone: Science & Engineering*, 34(6), 408–424. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.717847>
- Wright, David A. & Welbourn Pamela. (Ed.). (2002). *Environmental toxicology*. Cambridge University Press.
- Wu, C.-H. (2008). Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by ozonation catalyzed by Fe(II) and UV. *Reaction Kinetic Catalysis Letter*, 93(1), 35–42.
- Wu, Z., Abramova, A., Nikonov, R. & Cravotto, G. (2020). Sonozonation (sonication/ozonation) for the degradation of organic contaminants – A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 68, 105195. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105195>

Ölmez, H., & Akbas, M. Y. (2009). Optimization of ozone treatment of fresh-cut green leaf lettuce. *Journal of Food Engineering*, 90(4), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.026>

Xiao, J., Xie, Y. & Cao, H. (2015). Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 121, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.072>

Xu, Y., Wu, Y., Zhang, W., Fan, X., Wang, Y. & Zhang, H. (2018). Performance of artificial sweetener sucralose mineralization via UV/O₃ process: Kinetics, toxicity and intermediates. *Chemical Engineering Journal*, 353, 626–634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.090>