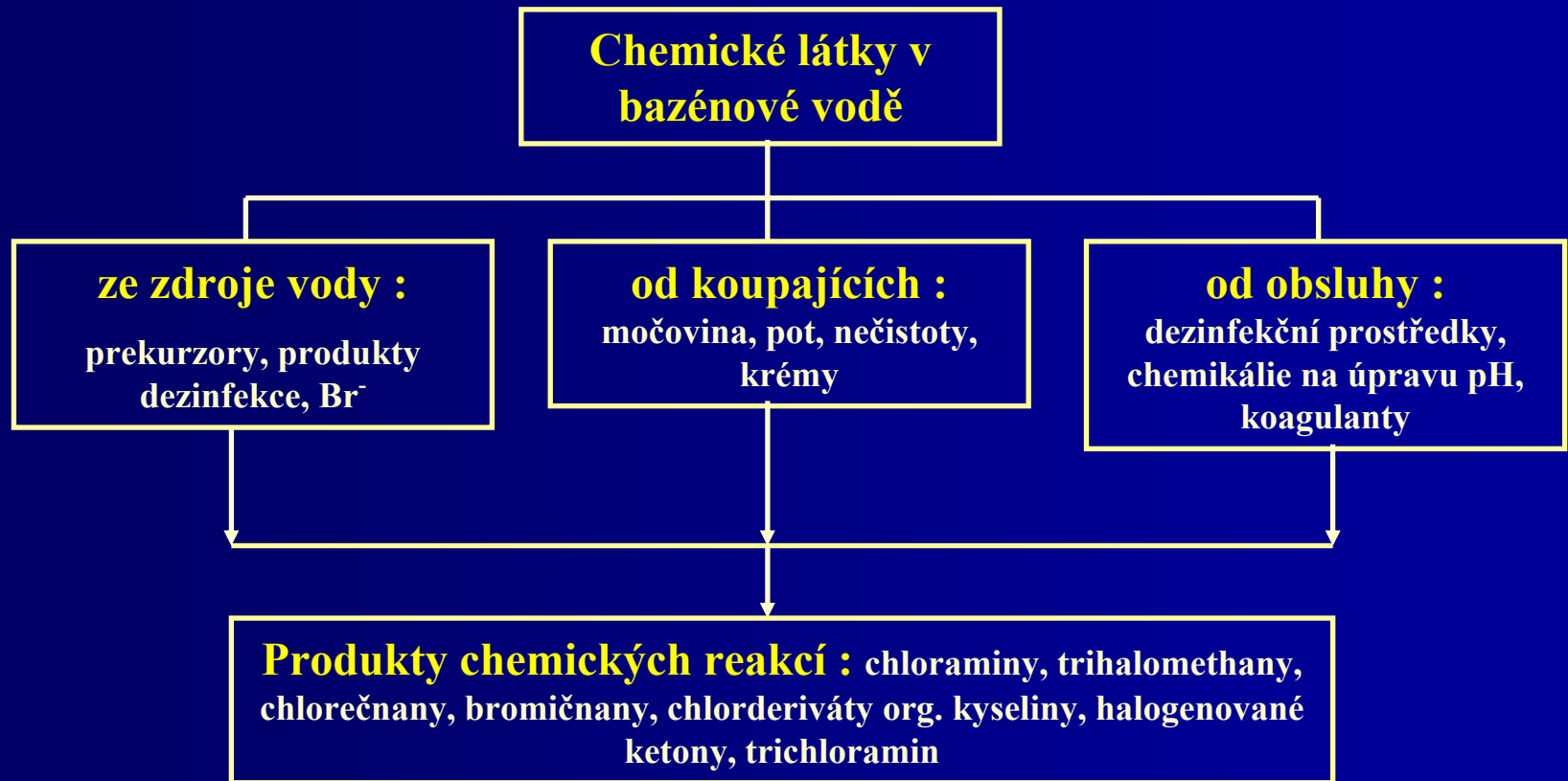


Význam celkového organického uhlíku a dalších ukazatelů pro hodnocení kvality bazénových vod

Svatopluk Krýsl

Zdravotní ústav se sídlem v Plzni

Koupání a chemikálie



Cesty vstupu

- **Ingesce** : záleží na: zkušenosti, věku, schopnostech a typu aktivity
u dětí 37 ml, teenegři 45 ml (m), 30 ml (f),
dospělí 22 ml (m), 12 ml (f), 95%ní percentil pro děti
90 ml! (Evans (2001))
- **Inhalace**: těsně nad hladinou vody, inhalace aerosolu, ovzduší v hale
- **Dermální kontakt** : impakt do kůže, očí, mukózních membrán,
lipofilní a hydrofilní chemikálie, závislost na čase, teplotě a koncentraci

Cesty vstupu - chemické látky od plavců

Dusíkaté látky

- v **potu** (močovina, čpavek, aminokyseliny, kreatinin) cca 1 g/l !
- v **moči** (močovina) (25-30 ml/plavce)

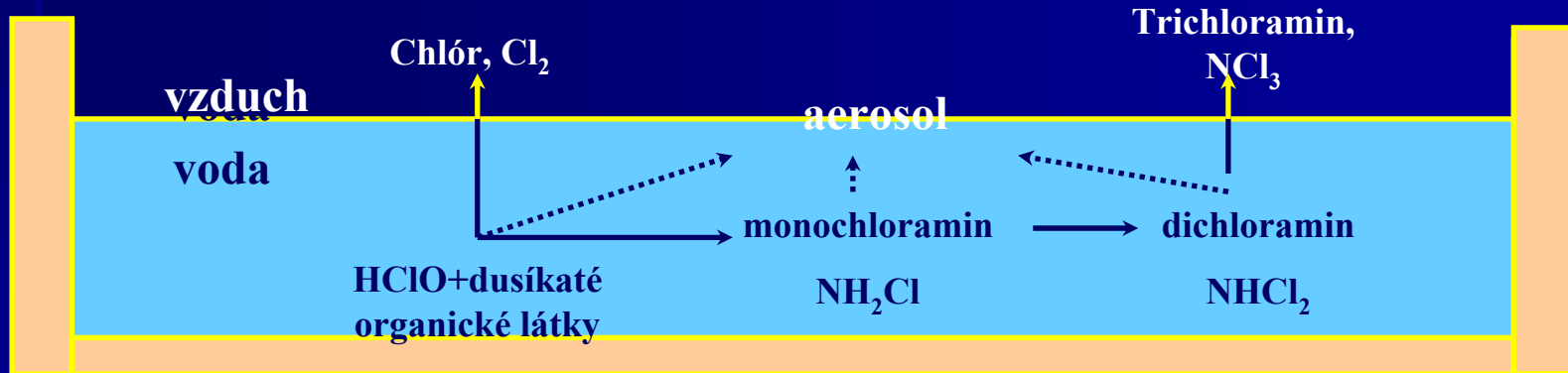
	pot		moč	
močovina	680 mg/l	68%	10240 mg/l	84%
čpavek	180 mg/l	18%	560 mg/l	5%
ostatní		14%		11%
celk.dusík	992 mg/l	100%	12220 mg/l	100%

součástí močoviny $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – je i organicky vázaný uhlík - TOC

Chemické reakce v bazénové vodě (močovina+chlornan)

- $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$
- $\text{HClO} + n\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl}/\text{NHCl}_2/\text{NCl}_3$
- $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + n\text{HClO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl}/\text{NHCl}_2/\text{NCl}_3$
- Dále mohou vznikat: THM, haloctové kyseliny, haloketony, chloralhydrat, chlorpikrin
- Kromě reakcí jde též o zvyšování koncentrace stabilních iontů vlivem **odpařování vody** – dusičnany, bromičnany, chlorečnany

Chemické reakce v bazénové vodě - trichloramin



TRICHLORAMIN

- vlastnosti fyzikální: kapalina málo rozpustná ve vodě, typický „bazénový“ zápach
- Smyslové: ještě při 20 µg/l ve vodě
- vliv na zdraví: iritující vliv, dochází k poškození plicního epitelu – riziko astmatu
- WHO: 0,5 mg/m³, převzato do vyhl. 238/2011 jako doporučená hodnota

Prekurzory

■ dusík:

$$N_{\text{celk.}} = N_{\text{NO}_3} + \cancel{N_{\text{NH}_4, \text{NH}_3}} + N_{\text{NH}_2\text{Cl}} + N_{\text{NHCl}_2} + N_{\text{NCl}_3}$$

vázaný chlor

■ uhlík: jako organický uhlík – parametr **TOC**

Požadavky na jakost umělých koupališť' podle původní vyhlášky 135/2004 Sb.

- Příloha č.4 k vyhlášce č.135/2004 Sb.
- Ukazatele: **CHSK(Mn)**, NH_4 , NO_3 , Cl_2 volný, Cl_2 -vázaný
- $C_{\text{CHSK(Mn)}} < +2 \text{ mgO}_2/\text{l}$
- $C_{\text{NO}_3} < +20 \text{ mg/l}$
- $C_{\text{Cl}_2, \text{váz.}} < 0,3 \text{ mg/l}$

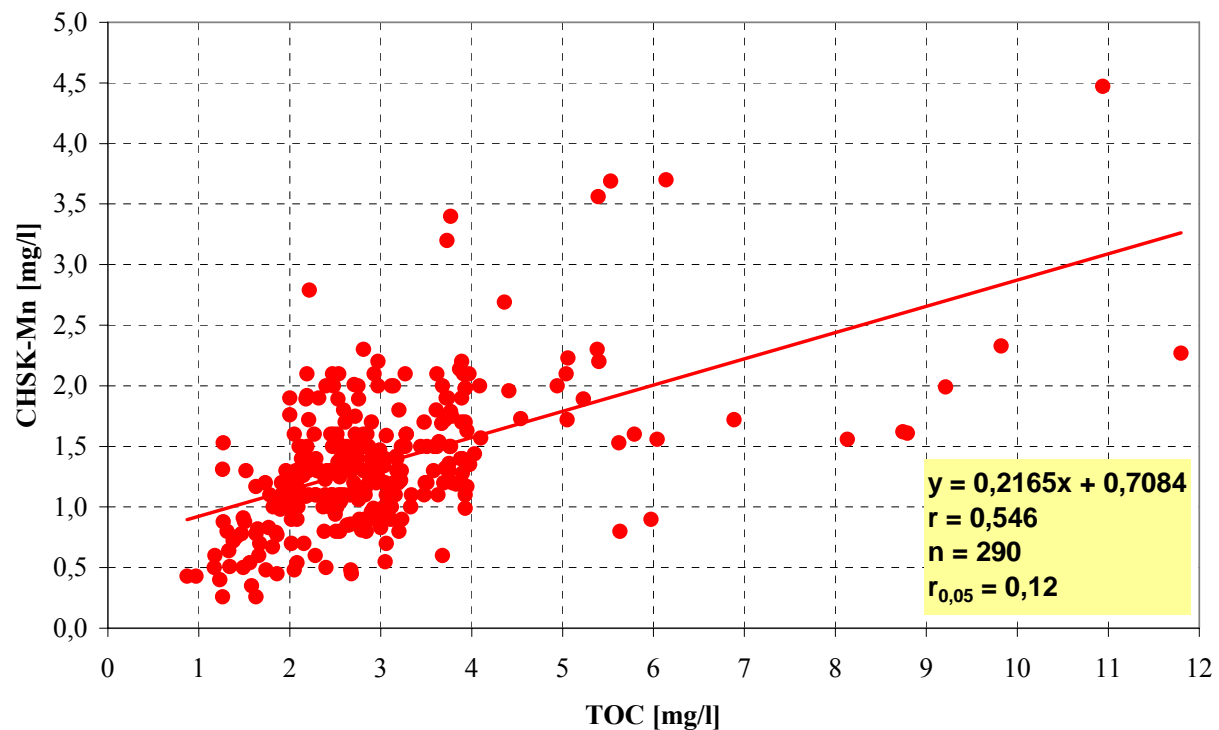
Experimentální část

Sledování vybraných parametrů

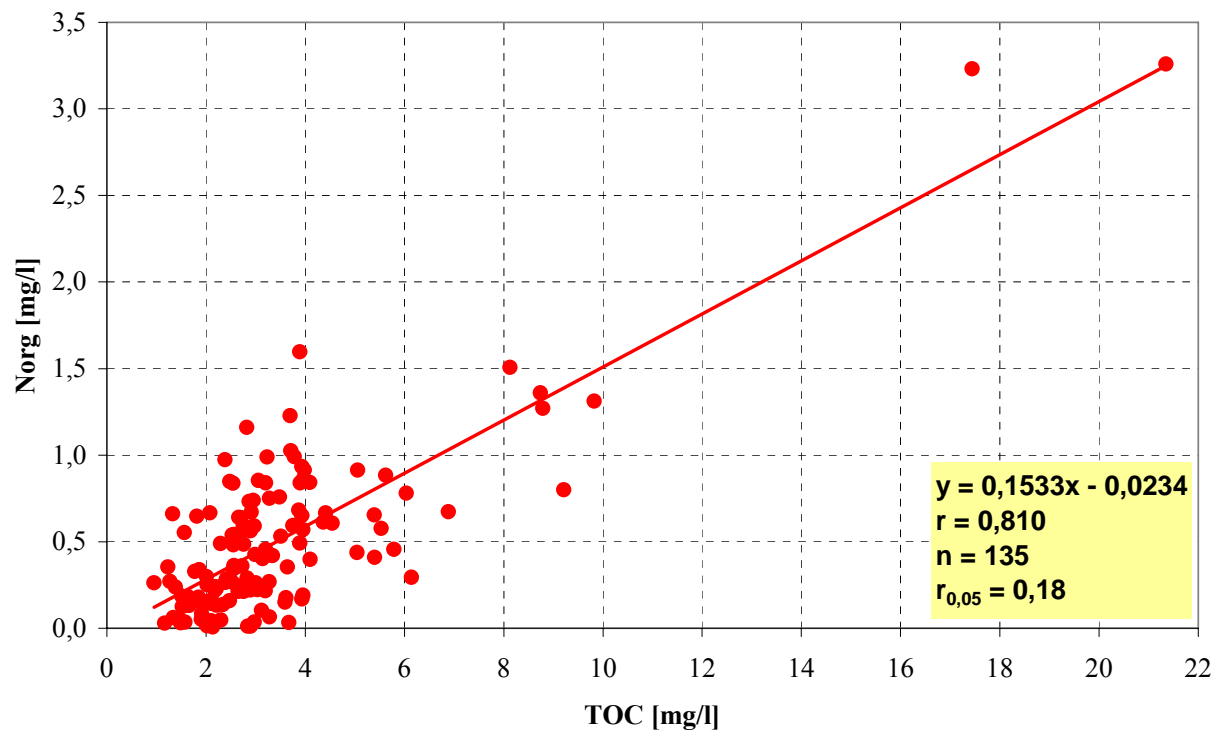
- **TOC** – organicky vázaný uhlík (je součástí močoviny a lze jej běžně stanovovat)
- **CHSK(Mn)**
- **N_{celk}** (celkový dusík)
- **NO₃**
- **Cl₂** (volný, vázaný)
- **Absorbance 254 nm** (úměrná koncentraci organických látek)

Zahrnuto 170 vzorků bazénových vod !

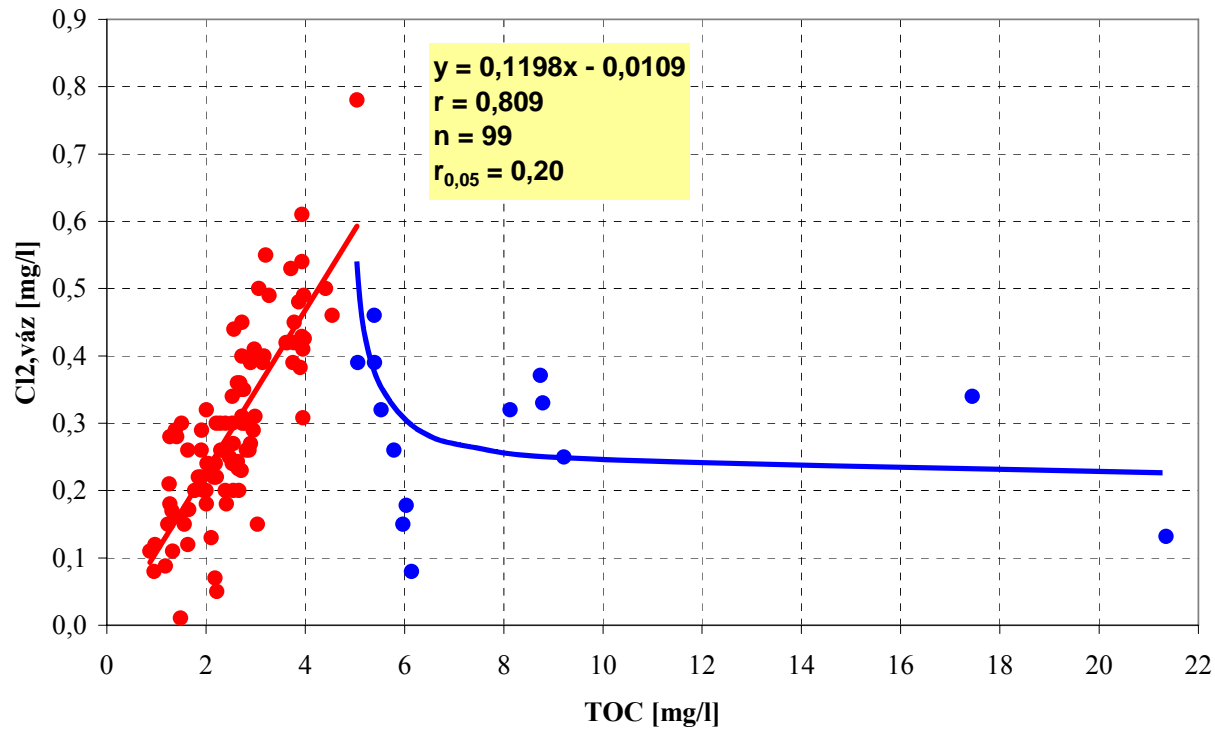
Korelace CHSK a TOC



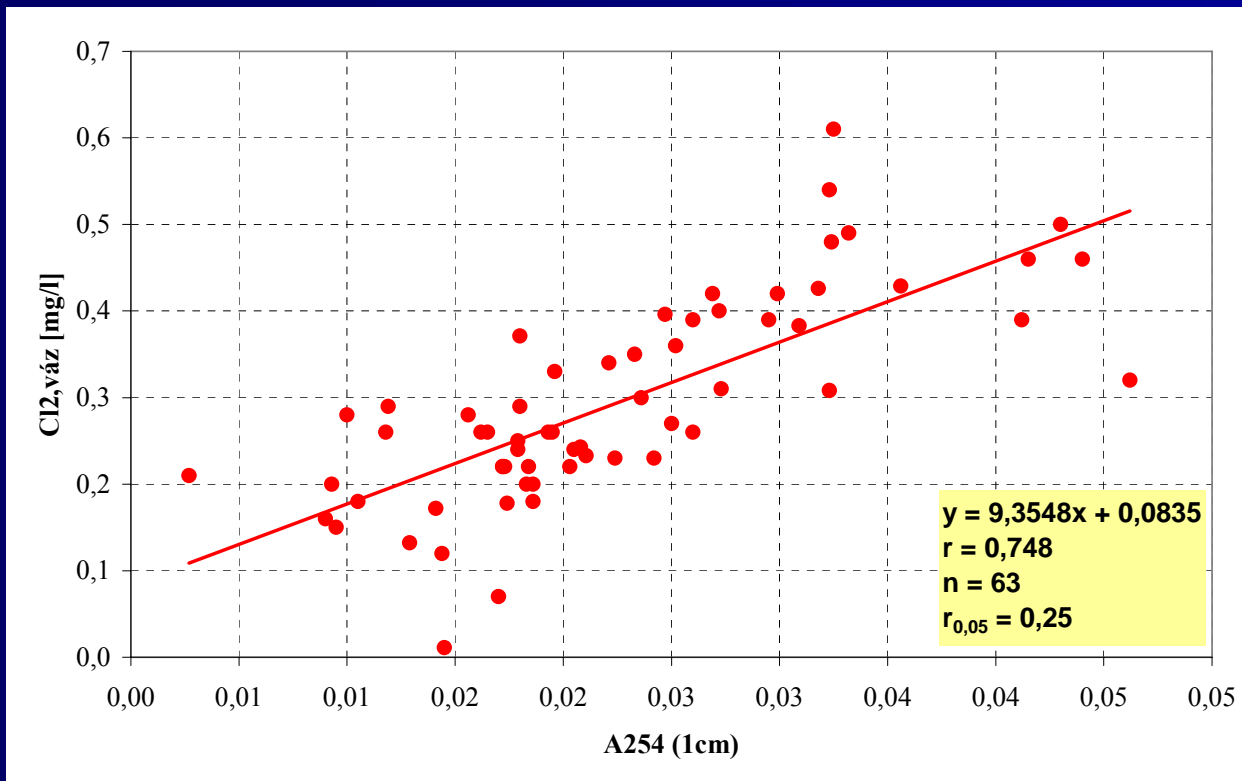
Korelace N_{Org} a TOC



Korelace Cl₂,vázaný a TOC



Korelace $Cl_{2,vázaný}$ a A_{254}



Vzájemná korelace vybraných parametrů

	TOC	CHSK _{Mn}	N _{celk}	N _{org}	NO ₃ ⁻	A ₂₅₄	Cl _{2,váz}
TOC	1						
CHSK _{Mn}	0,61	1					
N _{celk}	0,41	0,33	1				
N _{org}	0,88	0,63	0,69	1			
NO ₃ ⁻	0,23	0,21	0,98	0,53	1		
A ₂₅₄	0,4	0,66	0,31	0,51	0,22	1	
Cl _{2,váz}	0,42	0,62	0,47	0,57	0,39	0,76	1

Barevné rozlišení: bílá ($0 < |r| \leq 0,40$), modrá ($0,40 < |r| \leq 0,70$), červená ($0,70 < |r| \leq 1,00$)

Kritická hodnota $r_{0,05}$: **0,38** (n=25)

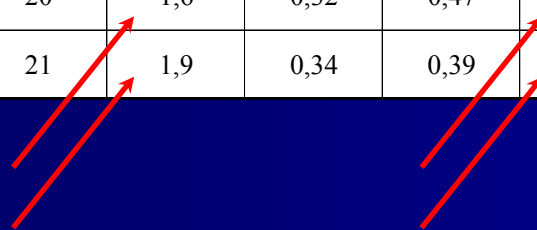
Interpretace výsledků

- **významná korelace mezi TOC a N_{org} - $r^2=0,8$ (CHSK_{Mn} - jiný charakter organických látek v recirkulované bazénové vodě než ve vodě pitné, pomalá oxidace manganistanem)**
CHSK(Mn) nekoreluje s N_{org} , NO_3 , $Cl_{2,váz.}$ a jen omezeně s TOC
- **závislost TOC a $Cl_{2,vázaný}$** - lineární část s vysokou korelací, pak pokles (nad TOC 5 mg/l) v souvislosti s poklesem koncentrace volného chlóru
- Vysoce významná **korelace mezi vázaným chlorem a absorbancí** by mohla být zajímavá ke kontinuálnímu monitorování koncentrace vázaného chloru v bazénové vodě

Interpretace výsledků

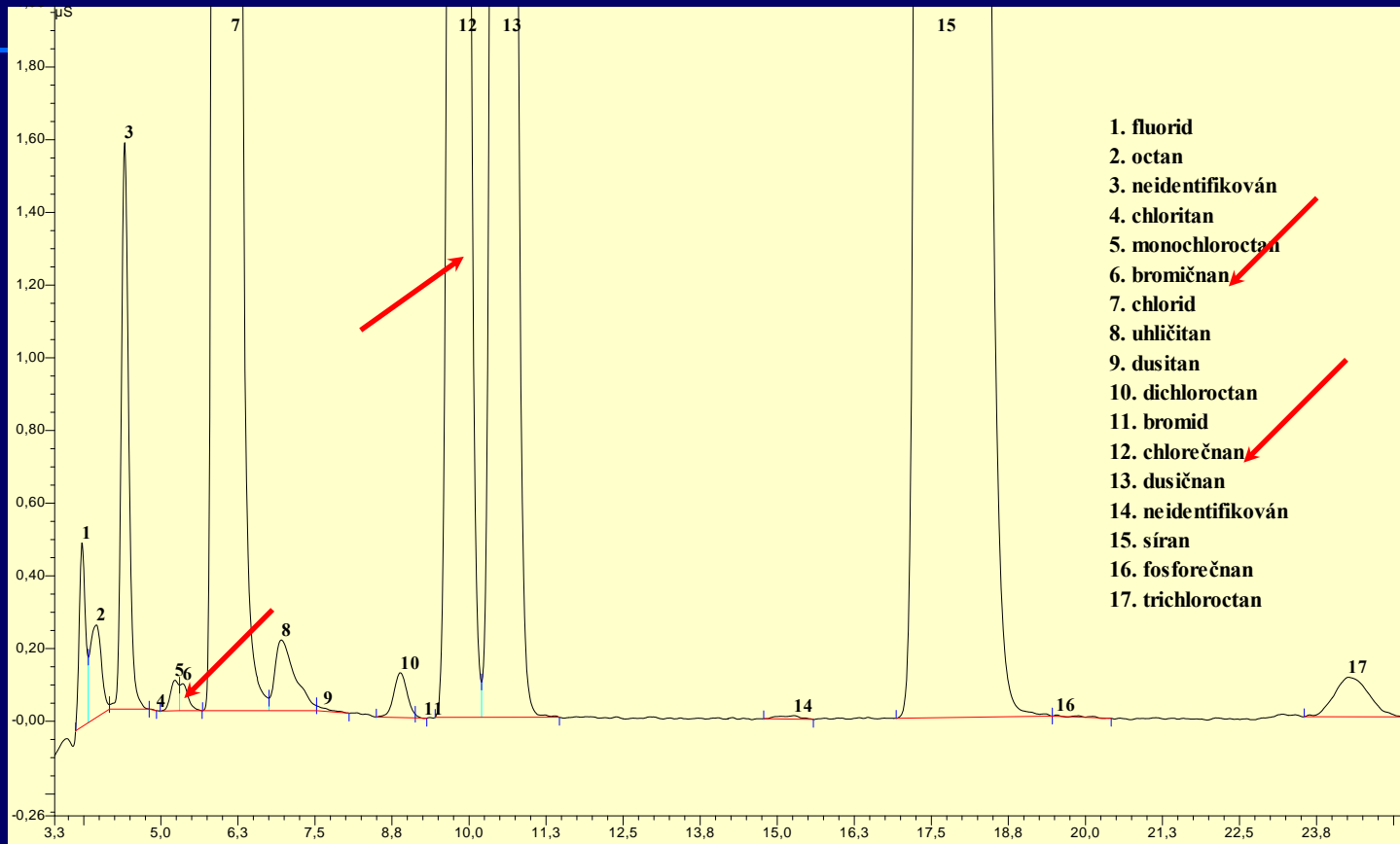
■ význam CHSK / TOC

Vzorek	NO ₃ ⁻ [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Cl ₂ vázaný [mg/l]	Cl ₂ volný [mg/l]	TOC [mg/l]	N _{org} [mg/l]	ClO ₃ ⁻ [mg/l]
bazénová voda 1	20	1,6	0,32	0,47	8,1	1,5	17
bazénová voda 2	21	1,9	0,34	0,39	17,4	3,2	18



■ oba vzorky vyhovovaly požadavkům na bazénovou vodu podle přílohy č.4 k vyhlášce č. 135/2004 Sb.

Příklad chromatogramu bazénové vody



chromatograf DIONEX IC20 s vodivostním detektorem, mobilní fáze
9mM Na₂CO₃, průtok 1ml/min, aniontová kolona IonPac AS9-HC,
4x250mm, nástřik vzorku 200 µl

Problematika bromičnanů v bazénové vodě

- Analýza bazénové vody iontovou chromatografií potvrdila kromě chlorečnanů i přítomnost bromičnanů
- BrO_3^- je vnášen do vody především používaným chlornanem
- Jde o velmi stabilní sloučeninu, která se v bazénové vodě kumuluje
- bromičnany se vzhledem k dobré rozpustnosti ve vodě rychle absorbují gastrointestinálním traktem, částečně nezměněny jím i prochází

Chronické účinky BrO₃

- Chronické studie: u kryš prokázaly ztrátu hmotnosti, akutní selhání ledvin a vznik zhoubných nádorů u ledvin, štítné žlázy a výstelky břišní (peritoneální mesotherm)
- Potvrzeny **genotoxické vlastnosti** – vznik oxidačního stresu (aktivace onkogenů a inaktivace supresorových genů)
- IARC zařadil bromičnany **do skupiny karcinogenů 2B** (mohou být karcinogenní u člověka), U.S.EPA zařadila bromičnany do **B2** – **pravděpodobné karcinogeny pro člověka s dostatečnou průkazností u zvířat**

Chronické účinky BrO₃

- Nalezená průměrná koncentrace bromičnanů v bazénových vodách plzeňského a českobudějovického kraje je cca 10x vyšší než je hygienický limit pro pitnou vodu
- Nálezy až gramových koncentrací bromičnanů v litru běžně používaného dezinfekčního prostředku jakým je chlornan sodný vedou k domněnce, že může existovat zdravotní riziko bromičnanů z orálního příjmu bazénové vody u plavců
- Zvažována byla zdravotní rizika pro různé typy sportovních i rekreačních plavců (nebyla uvažována inhalace ani dermální kontakt) (S.Krýsl: Hydroanalytika 2011)

Hodnocení expozice pro různé typy plavců

	plavec- dospělý muž	plavec - dítě	běžný dospělý plavec	plavec- kojenec
CW koncentrace BrO ₃ ve vodě [mg/l]	0,109 mg/l			
IR..množství požití vody [l/hod.]	0,022	0,037	0,022	0,037
ET..doba plavání [hod./den]	4	3,5	1	1
množství požití vody [l/den]	0,088	0,1295	0,022	0,037
EF..frekvence expozice [dny/rok]	200	200	40	25
ED..trvání expozice [rok]	7	9	20	2
BW..tělesná hmotnost [kg]	70	29	70	10
AT..celková doba, na kterou expozici průměrujeme - nekarcinogenní riziko [dny]	2520	3240	7200	720
AT..celková doba, na kterou expozici průměrujeme - karcinogenní riziko [dny]	25550	25550	25550	25550
ADD [mg/kg t.hm./den]	7,61 E-05	2,70 E-04	3,80 E-06	2,80 E-05
LADD [mg/kg t.hm./den]	7,50 E-06	3,43 E-05	1,07 E-06	7,89 E-07

CHARAKTERIZACE RIZIKA u expozice plavců

	Sportovní plavec dospělý muž	Sportovní plavec - dítě	běžný dospělý plavec	Plavec- kojenec
koeficient nebezpečnosti toxických účinků (HQ)	0,019	0,067	0,0009	0,007
míra rizika karcinogenního účinku (ILCR)	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$

Závěry HRA pro bromičnany v bazénových vodách

- **toxické účinky** orálního příjmu bromičnanů přítomných v bazénové vodě o průměrné koncentraci 0,109 mg/l jsou nevýznamné
- **karcinogenní účinky:** porovnáním s tzv. „přijatelným rizikem“ (1×10^{-6}) jsou zjištěné údaje karcinogenního rizika pro sportovní dospělé plavce a zvláště pro dětské sportovní plavce značně vyšší (24x) než je toto „přijatelné riziko“
- **pro kojence a běžného rekreačního plavce** však zvýšené karcinogenní riziko nevzniká
- **nezvažována další rizika:** chlorečnany, trihalomethany ani trichloramin!

ZÁVĚR

- Parametry **CHSKMn a NH₄** se neosvědčily jako vhodný ukazatel kvality recirkulované bazénové vody
- Jednou z možností je **využití parametru TOC**, ačkoliv nemá přímý hygienický význam, dobře slouží jako indikátor kvality a ke kontrole účinnosti technologie čištění bazénových vod
- Dosavadní výsledky prokazují dobrou korelaci mezi vázaným chlórem a TOC
- Z ostatních chemických parametrů má význam přítomnost **dusičnanů** (representují podstatnou část dusíkatých látek), **pH** (ovlivňuje účinnost volného chlóru), resp. **zákalu**
- Měla by být věnována **zvýšená pozornost přítomnosti chlorečnanů a bromičnanů** v bazénové vodě, resp. v používaných dezinfekčních prostředcích (chlornan sodný)