

Stanovení účinnosti UV dezinfekce pitné vody

Konzultační den 20.6.2006

RNDr. Jaroslav Šašek, SZÚ Praha

Legislativa

- Vyhl. č. 409/2006 Sb. ...výrobky přicházející do styku s vodou a na úpravu vody

§ 14 – vodárenské technologie

(3) n) – ozařování UV zářením o **vlnové délce 250-270 nm** a **min. dávce 400 J/m²** v celém objemu vody s tím, že **85%** **radiačního výkonu** musí být při vlnové délce **253,7 nm** (monochromatické nízkotlaké lampy), nebo o vlnové délce v rozmezí **200 - 400 nm** a **min. dávce 400 J/m²** (polychromatické středotlaké lampy)

Legislativa

- pokračování

- Vyhl. č. 275 /2004 Sb. ...jakost balených vod

§ 4 Způsoby úpravy balených vod

(5) balenou kojeneckou vodu

lze upravovat ozářením UV paprsky za podmínek stanovených **vyhl. č. 297/1997 Sb.** o podmínkách ozařování potravin, o nejvyšší přípustné dávce záření a o způsobu značení.

vyhl. č. 297 / 1997 Sb.

o podmínkách ozařování potravin

- § 2 (a) ultrafialovám zářením se rozumí záření o vlnové délce 250-270 nm a dávce 250-270 J/m²
- § 3 – podmínky ozáření potravin UV paprsky

Kontrola parametrů uvedených ve vyhlášce MZ ČR ?????

- vyhláška/y uvádí :

- dávku (J/ m²)
- vlnovou délku (nm)
- % radičního výkonu
ve vztahu k vlnové délce

Směrnice DVGW W 290

Uvádí podmínky a rozsahy použití jednotlivých technologií dezinfekce pitné vody:

- Pro zařízení s UV zářením se požaduje osvědčení o zkoušce
 - shodu nutno prokázat příslušným řízením akreditovanou třetí stranou
 - Pro zařízení již v provozu bez tohoto řízení – jejich přezkoušení nutno opatřit dodatečně (do 31.12.2005)
 - kterých zařízení se požadavek na řízení týká a jak se bude provádět zkouška na místě ???? Lhůta se prodlouží

Údaje SOVAK č. 12/2005

Podmínky validace UV jednotek

zakotveny v dokumentech

- **US EPA : UV Disinfection Guidance Manual, June 2003**
(Manuál pro použití UV dezinfekce)
- **ÖNORM M 5873-1,2: Zařízení pro dezinfekci pitné vody ultrafialovým zářením.**
Požadavky a zkoušení
Zařízení s nízkotlakými rtuťovými lampami M 5873-1(2001)
„ se střednětlakými rtuťovými lampami M 5873-2 (2003)
- **DVGW- W 294: UV-Desinfektionsanlagen für die Trinkwasserversorgung – Anforderungen und Prüfung, Bonn, 1997**
(Biodosimetric performance test according DVGW- standard W 294)

Validační zařízení pro UV systémy pro aplikaci v pitné vodě

Ověřování, zda UV systémy generují požadovanou UV dávku za
navržených podmínek:

- průtoku vody
- propustnosti vody
- výkonu UV lamp

- ❖ DVGW Test Facility, Siegburg, Germany
- ❖ UV Validation Research Center of New York
Johnstown, New York, USA
- ❖ ÖNORM Test Facility, Austria
- ❖ Portland UV Validation Facility, Portland, Oregon, USA

UV dávky

$$\text{UV dávka (UV dose)} = I \cdot t$$

$$I \text{ (intensita)} = \text{mW} / \text{cm}^2$$

$$t \text{ (čas)} = \text{sec}$$

$$\text{Dávka} = \text{mW} \cdot \text{s} / \text{cm}^2 = \text{m J} / \text{cm}^2 = \text{J} / \text{m}^2$$

Měření / stanovení UV dávky

- **Přímé měření UV dávky (dose / fluence) v reaktoru není možné - nutno použít jiný přístup :**

Biodosimetrie - závisí na :

- Stupni redukce / přežívání test organismů
 - dána spektrální citlivosti testovacích mikrobů k různým vlnovým délkám i spektrální propustnosti vody, průtokem vody reaktorem
- Rozložení UV dávky v reaktoru
 - dáno jeho konstrukcí

Metody ocenění účinné germicidní UV dávky

- **Biologická zkouška**

pomocí MS2 fágu, aj. test organismy

- **Matematický model** (ocenění průměrné a účinné germicidní intenzity; vhodné pro LP lampy, MV lampy mají u každé emisní linie jiný výkon)

- **Chemický aktinometr**

- uridinový aktinometr [0,012 M uridin v 1 mM fosfátovém pufru]
(podobné absorpční spektrum jako MS2 fág)

- jodid/jodičnanový aktinometr [0,6 M KI v 0,01 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ /
0,1 M KIO_3]
(absorbuje UV záření mezi 200 – 280 nm)

- ferrioxalátový aktinometr (absorbuje i viditelné záření)

**Absorbance uridinu, MS2 fágu
spektrální distribuce LP a MP lamp
radiometr – odpověď k různým vlnovým délkám**

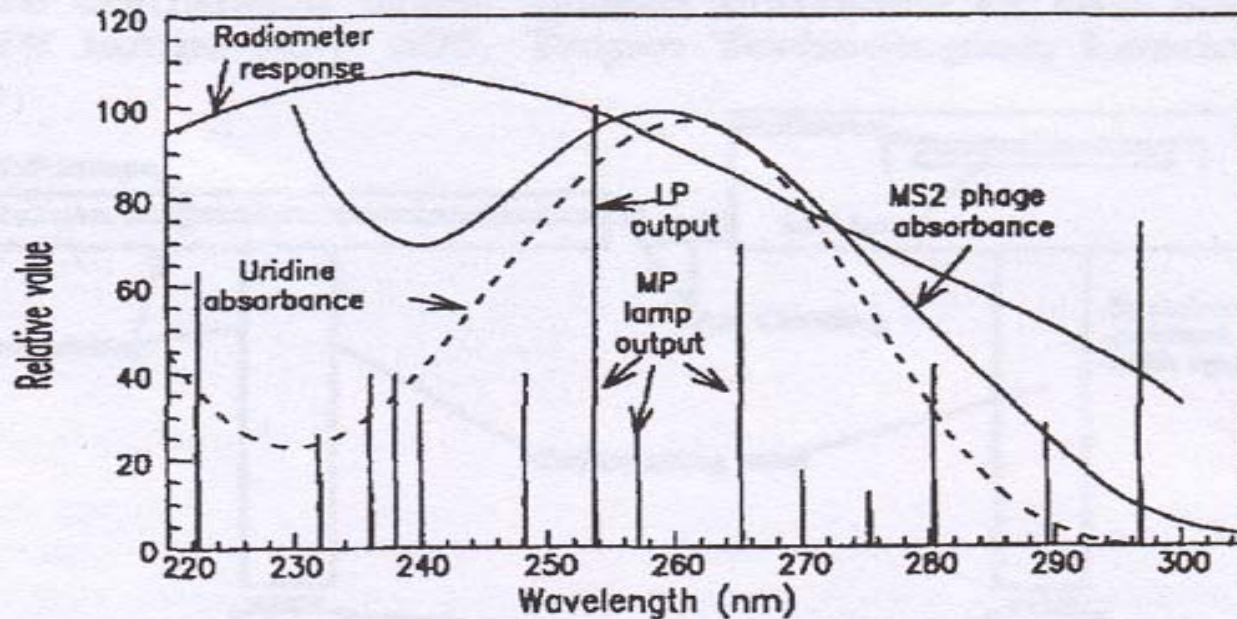


FIG. 1. Relative Spectral Distribution of MP Lamp Output, LP Lamp Output, Uridine Absorbance, MS2 Absorbance, and Radiometer Response as Function of Germicidal Wavelength. Spectral Energy Distribution Data for MP Lamp Supplied by Ace-Canrad Hanovia, 1996

Biologická zkouška

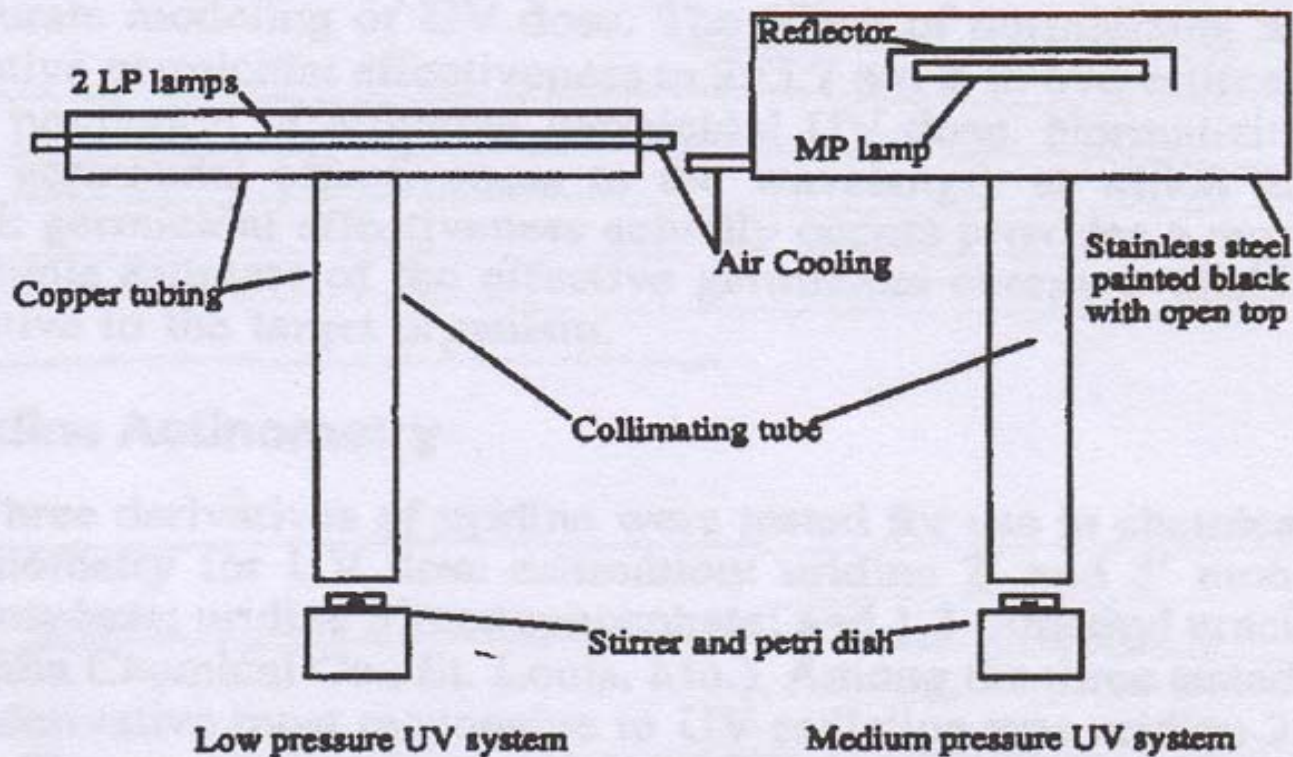


FIG. 2. Collimated Beam Apparatus for Low and Medium Pressure UV Systems

Matematický model

- Intenzita radiace se měří kalibrovaným radiometrem
[měří se UV intenzita a čas v místě vodní hladiny
ozařovaného vzorku]

Radiometr - kalibrovat na dopadající záření při 253,7 nm
(výrobce udává odpověď detektoru k různým vlnovým délkám)

následná korekce započítává:

- chybu analytického systému
- absorpci kapalinou
- citlivost test organismů k UV dávce
- nerovnocennost vlnových délek k jejich germicidní účinnosti (G_λ)
normalizace G_λ k 253,7 nm přeceňuje germicidní účinnost – např. max.
účinnost u MS2 fágu je při 260 nm

Chemické aktinometry

Ideální aktinometr = absorpce jen germicidní radiace
absorbční spektrum podobné spektru DNA
konstantní kvantum získané v germicidním rozsahu
netoxické pro použití v reaktoru

- [Chemické aktinometry](#) - pro měření radiace při rozsahu vlnových délek, jež se kryjí s absorpčním spektrem nukleových kyselin v oblasti UV-B a UV-C
 - řada aktinometrů absorbuje i vlnové délky vně germicidního rozsahu

Chemické aktinometry

KI / KIO₃

jodid/jodičnanový aktinometr :

[0,6 M KI v 0,01 M Na₂B₄O₇ · 10 H₂O / 0,1 M KIO₃]

pro UV lampy generující > 85% energie při 254 nm

- Je opticky neprůhledný < 290 nm – roztok absorbuje všechny germicidní vlnové délky
- Opticky průhledný pro > 300 nm (neruší denní světlo)
- Jodičnan zachytává elektrony a brání tak zpětné reakci volných elektronů s jodidem po jeho excitaci UV zářením
- Výsledkem ozáření je formace trijodidu, který je měřen při 352 nm (KI před ozářením se měří při 300 nm)
- Pro záchyt elektronů lze použít i roztok saturovaný N₂O (efekt jodičnanu je 3x – s ohledem na kvantum při formaci trijodidu)

Chemické aktinometry - uridin

- Typy aktinometrů - Uridin [SIGMA]

3 deriváty lze použít jako chemický aktinometr :

uridine 2' a 3' monofosfát; uridin 5' monofosfát;

1,3-dimetyl uracil

snadno dostupný, netoxický, detekovatelný spektrofotometricky

Užití: (pro mono i polychromatické UV záření)

při 262 nm absorbní spektra uridinu i MS2 fágu jsou podobná

(podobnost uridinu a nukleobází v RNA řetězec)

Uridinový aktinometr

Největší odpověď k UV ozáření – uridin 2' a 3' monofosfát

koncentrace 10^{-4} mol užita pro absorpci při 262 nm

Po ozáření dochází k **fotohydratační reakci** a výsledný produkt neabsorbuje radiaci při 262 nm

Počet molů degradovaného uridinu je funkcí absorbované radiace (tj. počet molů absorbovaných fotonů)

(tato reakce je nezávislá v rozmezí 240 – 280 nm; počet získaných molů uridinů je konstantní)

u MV lamp je oblast 220-238 nm a 280-300 nm mimo toto pásmo konstatnosti – další kalkulace

germicidní dávka - měřená bioassay a uridinovým aktinometrem = se liší o 16-21% (diference mezi absorbčními spektry uridinu a MS2 fágu – nutno korekce)

Aktinometry

- pro LP UV systém - ϕ germicidní dávka = germicidní intenzitě emisní linie při 253,7 nm
- pro MP UV systém - ϕ germicidní dávka = sumě všech emisních linií v germicidním rozsahu
(MP lampy - 220 – 300 nm)

Biologická zkouška

kalibrační křivka

- vztah mezi UV dávkou - log redukce MS2 fágu se určí z :
 - v LP UV systému se radiace měří kalibrovaným radiometrem a stanoví log redukce MS2 fágu pro jedn. dávky UV
 - v MP UV systému se stanoví log redukce MS2 fágu a germicidní dávka se zpětně určí ze vztahu dávka - redukce zjištěná v LP systému

Rozhodnutí o dezinfekci pitné vody UV zářením

dokumentuje práce - Steuer, 1993, SRN

Úřední dozor prověří určité parametry:

- chemická analýza vody (Fe, Mn –způsobuje úsady na lampách)
- zbarvení (absorbance při 436 nm)
- zákal
- Sledování vod. zdroje po delší dobu (vliv klimatu):
 - kvalita surové vody
 - vliv klimatických faktorů na kvalitu surové vody
 - povinné testování UV zářiče
 - pravidelné přezkoušení, zda odpovídají podmínky ověření:
 - průtokové množství
 - přezkoušení senzoru
 - mikrobiologická kontrola

Periodické přezkoušení

Steuer, pokračování

Povinnost úřadů provádět periodické přezkoušení :

- Přezkoušení průtokového množství
 - srovnání s údaji v atestu
 - zabezpečení při maximálním či minimálním limitním průtokovém množství
- Zabezpečení, aby neklesla **intensita ozáření pod minimální**, při atestu stanovenou hodnotu
- Přezkoušení senzoru systému (použití referenčního senzoru)
- Počítadlo počtu provozních hodin a denní provozní kniha
- Mikrobiologické přezkoušení (nutno instalovat před a po UV ozáření místa pro odběr vzorků) – zohlednit fotoreaktivaci [osvětlení po dobu 1 hod.]
- Řádné provádění údržby a čištění

Pokles produkce UV záření

- S přibývajícím počtem provozních hodin
- Kolísání produkce UV v důsledku kolísání teploty vody
- Kolísání ztrát UV v důsledku absorpce látkami obsaženými ve vodě
- Snížení propustnosti pro UV v důsledku tvorby usazenin na stěnách ochranné trubice zářiče i na skle sensorové kontrolky intenzity záření
- Kolísání emise UV paprsků v důsledku kolísání napětí v síti

UV Disinfection Guidance Manual, US EPA, 2003

Je-li použito UV záření pro dezinfekci, musí UV reaktor splnit podmínky:

- UV dávka dle platných předpisů
- Validací test pro zařízení
- Provoz zařízení monitorovat a ohlašovací povinnost

Validace reaktoru

Validace je požadována pro získání dezinfekčního kreditu, musí zahrnout faktory:

- UV transmittance vody
- stáří a znečištění UV lamp
- měření nejistoty UV senzorů
- Rozdělení UV dávky v reaktoru (s ohledem na rychlost prodění vody - **průtok a hydrauliku**)
- Konfigurace přítokového a odtokového potrubí

před validací UV lampy mají 100 hod. svítit

testovací organismy: Bacillus subtilis, MS2 fág, i jiné s kvantifikovanou charakteristikou **dávka - odezva** v oboru LP UV lamp

Validační zařízení

- validační testy pro reaktory s průtokovou kapacitou
test organismy

<u>offsite testing:</u> <u>do:</u>	<u>test organismus:</u>	<u>UV absorber:</u>	<u>průtok</u>
• Rakousko, Vídeň	B. subtilis	thiosulfát Na (LP) káva (MP)	520 m ³ /h plán. 3.150 m ³ /h
• SRN , Siegburg	B. subtilis spory	lignin sulfonová kys.	3.000 m ³ /h
• USA, Johnstown Portland (N.York, Oregon)	MS2 kolifág	ligninsulfonát	9.500 m ³ /h

Pitná voda – minimální mikrobicidní dávka

- **Austrian Codex Alimentarius, 1989** - **min. 30 mJ/cm²**
(v nejvzdálenějším místě od lampy)
- **Rakouská příručka o potravinách** v kap. B1 Pitná voda stanoví
pro UV dezinfekci pitné vody - **40 mJ/cm²**
- **ANSI/NSF (The American National Standards Institute + The National Sanitation Foundation International)**
pro tř. A POU a POE (point of use/entry) – **38 mWs/ cm²**
pro tř. B POU - (doplňkovou baktericidní doúpravu
dezinfikované či jiné bezpečné pitné vody) – **16 mWs/ cm²**

ÖNORM M 5873 - pokračování

Dezinfekční výkon (směrodatná je dávka v J/m^2) je určován:

- Průtokem vody (souvisí s ozářením) $0,5 - 7,5 \text{ m}^3/\text{h}$
- Propustnost vody (transmise) pro UV ($\%T_{100}$) – vztažena na 100 mm silnou vrstvu vody $10 - 80 \%$
- Referenční intenzita ozáření (W/m^2) – intenzita ozáření při 253,7 nm, měří se v ozařovací komoře UV senzorem
vliv mají – výkon a stáří UV lampy, usazeniny na křemenné trubici zářiče, propustnost vody
- Hydraulické poměry v ozařovací komoře – vliv na dobu ozáření a intenzitu
intenzita ozáření není v reaktoru homogenní – dochází k prostorovému rozdělení dávky ozáření v komoře
(hydraulické poměry jsou **neměnné** - dány konstrukcí UV jednotky)

ÖNORM M 5873 - pokračování

Výše uvedené faktory způsobují, že:

dávka UV a tedy dezinfekční výkon zařízení se nedá spolehlivě určit přímo z doby a intenzity ozáření

BIODOSIMETRIE – možnost stanovení dezinfekčního výkonu zařízení

ÖNORM M 5873 - pokračování

- **Biodosimetr:**

testovací mikroorganismus, jehož citlivost k UV záření je známá
rakouská norma - spory *Bacillus subtilis* (ATCC 6633)

+ definice kalibrační křivky [$k = - 0,007 \text{ m}^2 / \text{J}$
 $d = 0,7 \pm 30\%$]

ANSI, 1991 americký standard pro UV při úpravě vody – test organismy
Saccharomyces cerevisiae a spory *B. subtilis* bez definice jejich
kalibračních křivek

(manuál US EPA - MS2 fág; *B. subtilis* spory)

Biodosimetr

- MS2 kolifág - 3 x citlivější na 214 nm než 254 nm
- *B. subtilis* spory - jsou nejcitlivější na 265 nm

ÖNORM M 5873 - pokračování

Testování UV zařízení:

- Přidá **biodosimetr** do testované vody, zajistí se jeho rovnoměrné rozptýlení ve vodě a za různých provozních podmínek se voda ozařuje
[různý průtok vody, propustnost vody]
- Stanoví se **denzita biosimetru** ve vzorcích **před a po ozáření** jako podklad pro výpočet redukci
- Pomocí **kalibrační křivky** lze naměřené **redukci** přiřadit odpovídající **REF (J/m²)**

Pro určení vztahu dávka - redukce

stanovení křivky přežívání - kalibrační křivky
mikroorganismů použitých jako biosimetr

Mikroorganismy se pohybují v turbulentním proudu v
nehomogenním poli UV radiace

Liší se i rezidenční čas mikrobů v reaktorů a tím i dávka ozáření

- Suspense spor $10^6 - 10^7$ KTJ / ml byly ozařovány po 30 sec. rostoucí intenzitou ozáření
- Stanovena křivka log redukce & UV dávka (J/m^2)

Testování UV jednotky za provozních podmínek

- Propustnost vody pro UV záření (254 nm) :
nastavena na hodnoty 3 - 80% T_{100}
pomocí thiosulfátu sodného či roztoku adenosinu
- Průtok vody při ozařování spor nastaven
na 0,5 – 7,5 m³ /h

Testování UV jednotky za provozních podmínek

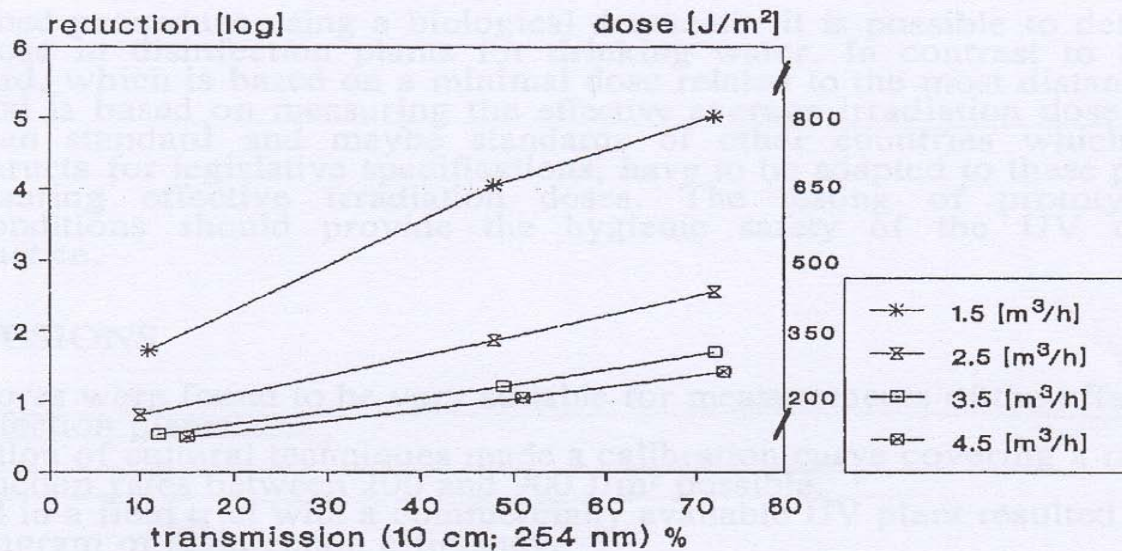


Fig. 3. Inactivation of *B. subtilis* spores in a UV plant for drinking water disinfection

Testování UV jednotky za provozních podmínek

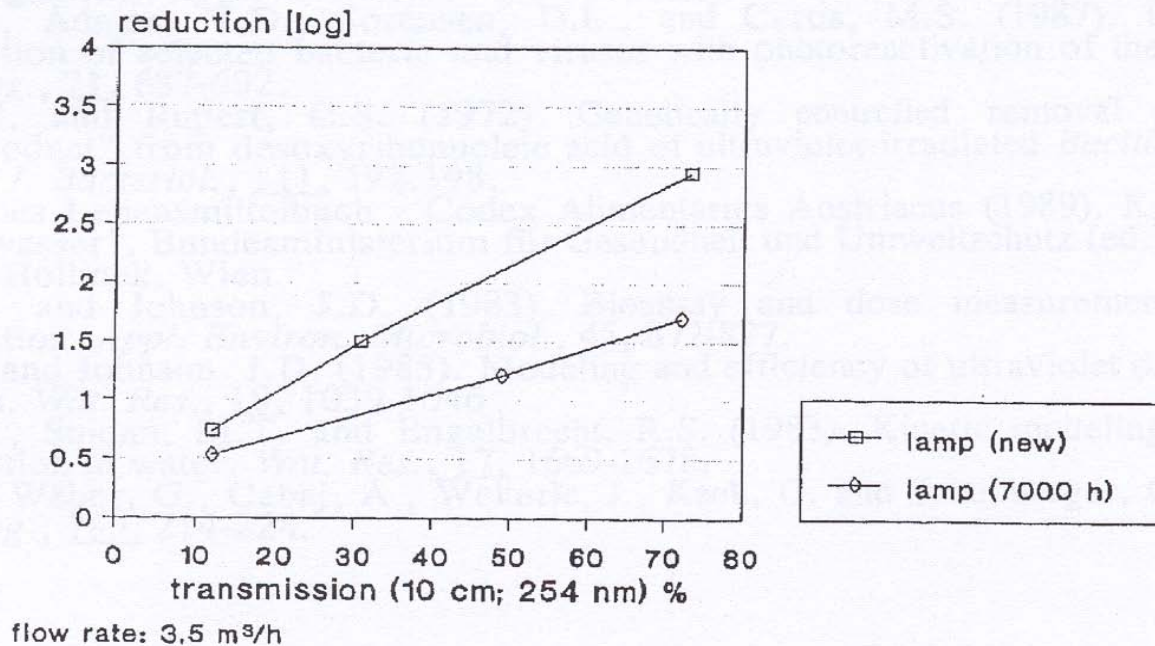


Fig. 4. Inactivation of *B. subtilis* spores in a UV plant for drinking water disinfection using lamps of different operating times

RED – redukční ekvivalentní tok v J/m^2

RED je kalkulovaná dávka při jejím „průtoku“ v reaktoru založená na biosimetrii

(biosimetrie = měření stupně inaktivace test organismů se známým vztahem UV dávky a redukce)

RED závisí na:

- šířce rozdělení dávky ozáření v reaktoru
- tvaru křivky přežívání test organismu (tj. citlivosti k UV záření)

Čím **širší** je rozdělení dávky ozáření a **vyšší** citlivost mikroorganismu k UV záření, tím **nižší** je RED

Požadavek co nejužší rozdělení dávky UV v reaktoru

Aplikace biologických dosimetrů

Používají se k měření UV dávky v oblastech aplikace:

- Osobní dosimetry (záření slunce)
- Vztah ozonových děr a UV radiace
- Měření dávky (testování) při UV dezinfekci pitných vod
- Výběr vhodného zařízení pro dezinfekci vod