

Stanovení účinnosti chemické dezinfekce vody (**mikrobiologické aspekty**)

Konzultační den 20.6.2006

RNDr. Jaroslav Šašek, SZÚ Praha

Dezinfekční prostředky pro pitnou a teplou vodu

- § 13 vyhlášky č. 409/2005 Sb.
 - Chemické přípravky určené k úpravě vody na vodu pitnou a teplou
 - ❖ absence cizorodých látek
 - ❖ patogenní mikroorganismy
 - ❖ radioaktivní látky
 - ❖ čistota a bezpečnost látek (viz př. 2 této vyhlášky)
 - ❖ účinnost dezinfekčních a algicidních prostředků (viz. př. 4 této vyhlášky)
- § 14 Vodárenské technologie
 - ❖ uvedeny povolené technologie s možností posouzení jiné

§ 14 Vodárenské technologie

uvedeny povolené technologie s možností posouzení jiné

- ❖ (3) m) dezinfekce vody s použitím chloru,
chlornanu Na či Ca, ClO_2 , chloraminu, O_3
n) UV záření

- ❖ (4) použití jiných než v odst. 3 uvedených technologií

Příloha č. 4 k vyhlášce č. 409/2005 Sb.

Způsob ověřování účinnosti dezinfekčních a algicidních chemických přípravků určených k úpravě vody na pitnou nebo teplou:

A – Dezinfekční prostředky

(sbírkové kmeny *E. coli* a *Enterococcus faecalis*)

denzita: 1000-3000 KTJ/ml

Hodnocení:

Požadavek na účinnost dezinfekčních prostředků:

- po zkušebním intervalu 30 min. (event. po kratší době, je-li udána výrobcem v návodu) = 0 KTJ /ml u obou kmenů

Vyhláška č. 252/2004 Sb. + vyhl. 187/2005 Sb.

hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu

- Limity pro ukazatele v pitné vodě:
(vol. chlor, ozon, chloritany)
stanovují se v případě použití chloru, prostředků obsahující chlor, chlordioxidu, ozonu při úpravě vody
- Limity pro ukazatele v teplé vodě:
(vol. chlor, chlordioxid)
- Metody stanovení: (pravdivost, přesnost, mez detekce v %
limitní hodnoty ukazatele)

Dezinfekční prostředky pro umělá koupaliště

- Dle vyhlášky č. 135/2004 Sb.

§ 16dezinfekce vody

- (9) použít jen prostředky **registrované dle zák. 120/2001 Sb.**
popř. v kombinaci s fyzikálními způsoby dezinfekce

- ❖ **Použití jiných než chlorových prostředků je možné za podmínky jejich stejné účinnosti jako požadované koncentrace chloru**
???? ověření

Elektrolýza solného roztoku:

- vznik chlornanového aniontu

jde o stejnou problematiku jako v případě použití chlorových preparátů

Příklady:

MIOX (Mixed Oxidants)

Sterilox

a j.

Sterilox

(Loshon et al, 2001, Univerzita Connecticut, USA)

Sterilox Technology, Yardley, PA, USA

„Superoxidovaná voda“ má:

- ORP > 950 mV
- jedná se o směs oxidujících složek včetně HClO
vedle různých radikálů na bázi O₂ a Cl₂
- oxiduje i proteíny a nenasycené mastné kyseliny v membráně
spor – zhoršuje její permeabilitu

Sterilox má hodnotu pH ~ 6,3 a koncentraci chloru ~ 240 mg/l

Sterilox

(Zinkevich et al., 2000, Univerzita Portsmouth, UK)

Netoxický, nekorozivní kapalný biocid, připravený elektrolysou slané roztoku na místě

⇒ alternativa ke glutaraldehydu (etylen oxidu, k. peroctové, ClO_2) proti mykobakteriím a sporulujícím mikrobům)

pro dezinfekci medicínských a chirurgických prostředků
citlivých na teplotu

Antimikrobní účinek proti ⇒ bakteriím, plísním, virům
snížení účinku při organickém znečištění; pH a ORP nutno ověřit !!

Biocid - produkován z 5 N NaCl v dest. vodě při průtoku $800 \text{ cm}^3 / \text{min}$ přes el. článek (Sterilox Medical Ltd.); rozklad roztoku při proudu 9 A produkuje biocid o $\text{pH} = 5,5$ a $\text{ORP} > 1100 \text{ mV}$

Elektolýza solného roztoku

ESW-L & ESW-H

(electrolysed strong acid water)

/Kiura,H. et al., 2002, Japan/

- náhrada aldehydů v oblasti medicíny
- elektrolýza NaCl generuje – H^+ , O_2 , O_2^- , $HClO$, Cl , Cl^-
- účinné i na *B. cereus*, *Mycobacterium tuberculosis*

ESW-L (light): 0,05% NaCl, elektrolýza 45 min, proud 3 A

ESW-H (high): 0,3% NaCl, elektrolýza 25 min, proud 6 A

pH = 2,32; 2,16

ORP = 1131 mV; 1153 mV

Elektolýza solného roztoku

ESW-L & ESW-H

(electrolysed strong acid water)

M. tuberculosis (5×10^6)	– negativní po 20-30 min (L); po 5 min (H)
M. bovis (5×10^6)	- negativní po 10-20 min (L); po 5 min (H)
P. aeruginosa (denzita 6×10^6)	– negativní po 5 min (L i H)
B. subtilis (5×10^6)	- 20 KTJ /ml (L); 0 KTJ/ml (H)
„ (176)	- 0 KTJ/ml po 60 min (L); 0 po 5 min (H)

Další technologie



„tekuté oxidy chloričité“ (ClO_2):

(Duochlorin, Duoazon 100, Purogen aj.)

- dezinfekce mikrobů
- odstranění pachů (fenoly, sulfan, aj.)
- zlepšit chuť (odstranění aminů, fenolů aj.)
- redukce organických látek
- štěpí tuky (na karbonové kyseliny o kratším řetězci)
- odstranění event. jedy, odsíření, amoniak, Fe, Mn, kovy
- redukce aniontů (dusitany, siřičitany)
- oxidace chlorofylu (algicidní působení)
- zvýšení ORP

ClO_2 & ClO_2^- dezinfekční účinnost

/ Gagnon et al., 2005, Univerzita Toronto, Kanada/

- ❖ Chloritany - neúčinné v koncentraci 0,1 – 0,25 mg/l na organotrofní mikrofloru
- ❖ Chlordioxid - při 0,25 mg/l redukuje o:
1,6 -1,8 log suspendované organotrofní mikroby
1 log v biofilmu lokalizované organotrofní b.

Inaktivace E. coli (pH=7; 23 °C)

Purogene = 0,75 mg/l

Vliv pH na účinnost Purogenu:

pH = 5 - 8,7 (0,36 – 0,012 log řádu)

pH = 3,5 (3,81 log řádu)

AOP – advanced oxidation process

moderní / perspektivní oxidační postupy

- slibné metody úpravy vody a vzduchu:

**O₃ ; O₃ /H₂ O₂ ; O₃ /UV; peroxidy/UV;
O₃ + elektrolýza; gama radiace aj.**

- hlavní rys AOP je generace vysoce reaktivních meziproduktů, zejména **hydroxylový radikál .OH**

Ozonizace + elektrolýza

- použití 4-CBA (4-chlorobenzoic acid) – působí jako sonda hydroxyradikálu (.OH)

Reaguje s .OH radikálem; nereaguje s O₃

standardní potenciál

- O₃ = 2,07 V (v kyselém); 1,25 V (v zásaditém roztoku)
- .OH = 2,38 V „ ; 1,55 V „

[ozon reaguje s chemikáliemi přímo (O₃ molekula) či nepřímo radikálem .OH, tvořeny radikálovou řetězovou reakcí]

nepřímá oxidace O₃ dominuje při vysokém pH

Změny koncentrace 4-CBA během elektrolýzy, ozonizace, kombinace obou

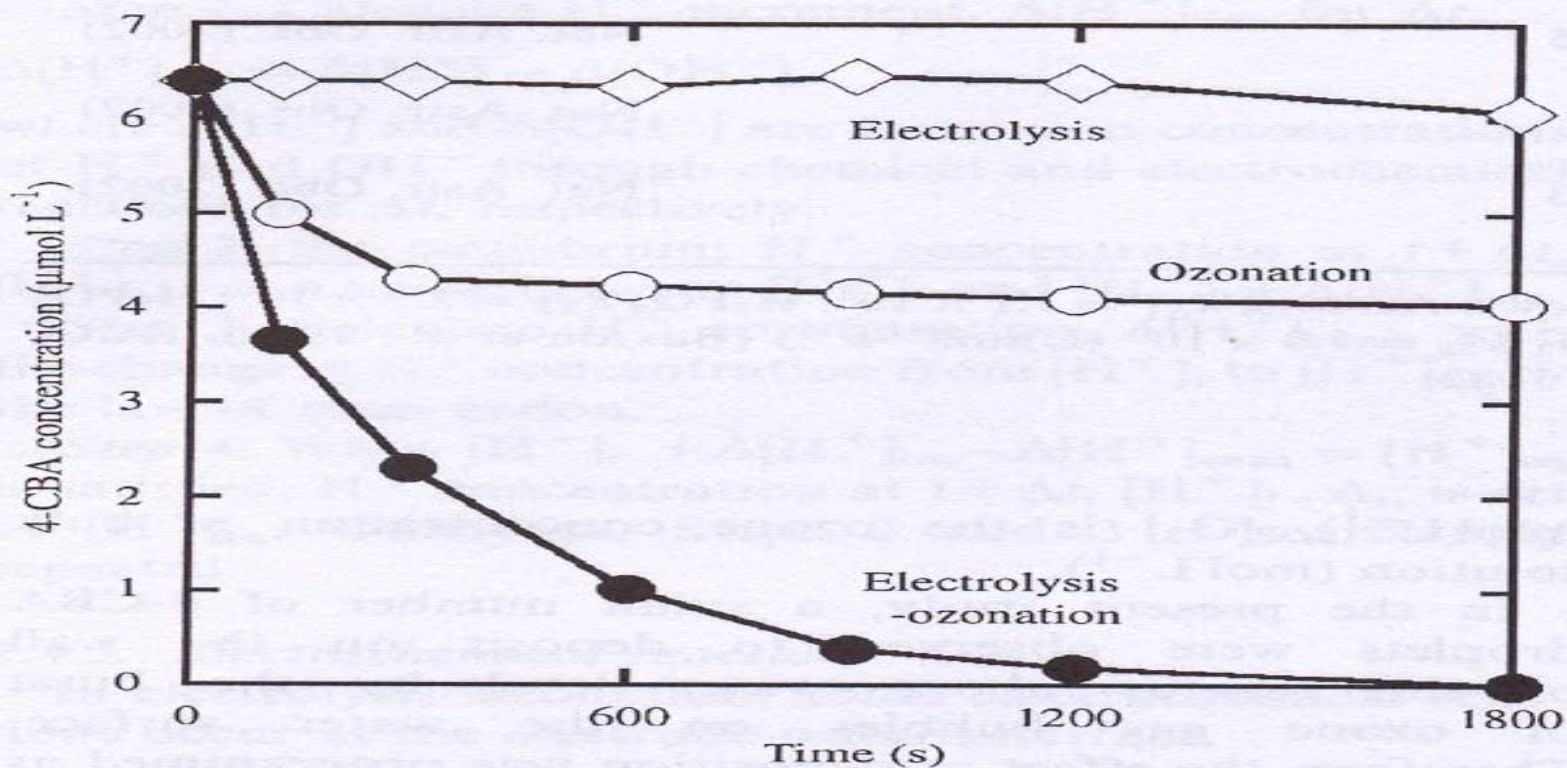


Fig. 3. Changes of 4-CBA concentrations during electrolysis (RUN A), ozonation (RUN B) and electrolysis-ozonation (RUN M).

Dezinfekční účinnost chlorových preparátů - posuzování ?????

- Postup testování: vyhl. č. 409/2005 Sb., příloha č. 4 (Způsob ověřování účinnosti dezinfekčních prostředků určených k úpravě vody na pitnou a teplou)
- Lze v budoucnu aplikovat (postup testování, doplněný o srovnání stejné účinnosti *) i na vyhl. č. 135/2004 Sb., § 16 (9) pro dezinfekční prostředky jiné než chlorové.

*/ koncentrace přípravku (pozn. nechlorového) bude minimálně stejně účinná jako požadované koncentrace volného chloru stanovené v příloze č. 4

Požadované koncentrace volného chloru dle
příl. č. 4 vyhl. č. 135/2004 Sb.

<u>volný chlor</u>	=	0,3 - 0,6 mg/l	plavecké (do 28 °C)
		0,5 – 0,8 mg/l	koupelové do 32 °C
		0,7 – 1,0 mg/l	koupelové > 32 °C
		do 0,3 mg/l	(dětské bazény a brouzdaliště)

Posuzování dezinfekční účinnosti prostředků – vyhl. č. 135/2004 Sb., § 16 (9)

Přípravek: přípravek NaDIKA

(SAVO vykazuje skoro stejnou účinnost)

koncentrace: 0,26 mg/l vol. chloru

Koncentrace:	Účinnost dezinfekce na <i>E. coli</i> (KTJ/ml)		
	doba působení : 1 min.	5 min.	15 min.
0,26 mg/l Cl₂	0	0	0

Koncentrace:	Účinnost dezinfekce na <i>Ent. faecalis</i> (KTJ/ml)		
	doba působení : 1 min.	5 min.	15 min.
0,26 mg/l Cl₂	0	0	0

Nechlorové dezinfekční preparáty

aktivní kyslík - na bázi $H_2 O_2$

Obsah: $H_2 O_2$ 250 – 500 g/kg

Dávkování: 0,25-0,5 l / 10 m³

Koncentrace:	Účinnost za 30 min působení: [KTJ/ml]			ORP (mV)	pH	Teplota °C	Titrace s 0,002 mol/l KMnO ₄
	E. coli	Ent. faecalis	Výchozí denzita:				
0,5 l / 10 m ³	1680 0 (po 6 hod.)	140 0 (po 2 hod.)	4080 E.c. 2400 Ent.f.	203	8,02	24	2,7
5 l / 10 m ³	/	/	/	211	8,06	24	

Nechlorové dezinfekční preparáty

aktivní kyslík - na bázi peroxodisíranu

Obsah: **peroxodisíran disodný**

Dávkování: šoková koncentrace – 130 – 160 g/ 10 m³
 provozní konc. - 30 – 50 g/ 10 m³

Koncentrace:	Účinnost za 30 min působení : [KTJ/ml]			ORP (mV)	pH	Teplota °C
	E. coli	Ent. faecalis	Výchozí denzita:			
50 g / 10 m ³	18 (0 za 24 h.)	>300	1500 E. coli	280	8,01	24
160 g / 10 m ³	16 (0 za 24 h.)	>300	1200 Ent. f.	245	8,02	24

Použití dalších přípravku dle platné legislativy

- Vyhláška č. 409/2005 Sb., § 13:
 - uvádí dezinfekční prostředky nebo technologie pro pitnou a teplou vodu
 - umožňuje posouzení dalších prostředků
- Vyhláška č. 135/2004 Sb. , §16 (9):
 - požaduje při použití jiných než chlorových prostředků, že jejich koncentrace v bazénové vodě bude minimálně stejně účinná jako požadované koncentrace vol. chloru, stanovené v příloze č. 4

Posuzování dezinfekční účinnosti jiných než chlorových prostředků – závěry

- dle vyhl. č. 135/2004 Sb., § 16 (9) - je posuzování stanoveno obecně
- **Postup posuzování** vyhláška zatím neuvádí (v zásadě bude podobný postupu dle vyhl. č. 409/2005 Sb., příl. č. 4 **po doplnění** požadavku dle § 16 (9) vyhl. č. 135/2004 Sb.)
- **Požadavek na minimálně stejnou účinnost jako požadované koncentrace volného chloru stanovené v příloze č. 4 vyhl. 135/2004 Sb. bude třeba stanovit na úrovni**

0 KTJ / ml do 1 min působení

(takto vycházejí testy s chlornany a ch-IKA)

ORP - oxidačně redukční potenciál

Nechlorové preparáty

a srovnání s chlorovými preparáty

ORP - oxidačně redukční potenciál - pokračování

- Vyhl. č. 135/2004 Sb. -
(DIN 19643-1

návrh Nařízení o kvalitě vody v plaveckých a koupelových bazénech
Spolkového ministerstva zdravotnictví, SRN)

	<u>přítok</u>	<u>bazén</u>
při pH = 6,5 – 7,3	→ $\geq 750 \pm 20$ mV	$\geq 700 \pm 20$ mV
při pH = 7,3 – 7,6	→ $\geq 770 \pm 20$ mV	$\geq 720 \pm 20$ mV

podmínky: měřeno Ag/AgCl elektrodou s 3,5 M KCl

typ bazénu: pro plavání kojenců a batolat (snížené ORP na 680 – 700 dle pH)

složení vody: zvýšený obsah chloridů (> 5000 mg/l; J^- , $Br^- > 0,5$ mg/l)

ORP - oxidačně redukční potenciál - pokračování

- ORP - má úzký vztah k účinnosti dezinfekce

nejrychlejší je při ORP > 700 mV ; pH = 7

(rel. nízké konc. chloru 0,3 – 0,6 mg/l postačuje k rychlé dezinfekci)

<u>ORP (mV)</u>	<u>čas devitalizace E. coli (pH=7)</u>
450 – 500	167 min
500 – 550	6 min
550 – 600	1,7 min
600 – 650	0,5 min

Zásady ověřování účinnosti biocidních látek

/ústní sdělení, NRL pro legionely/

6. mezinárodní konference o legionele, Chicago, USA

(přípravky v rozvodech pitné vody)

uvádí strukturu testů:

- ✚ test in vitro s účinností 4 log redukce
- ✚ test na 1 objektu s přirozenou kulturou (4 log redukce)
- ✚ test na více reálných objektech
- ✚ sledování dlouhodobých účinků