

**PROBLEMATIKA HODNOTENIA CHEMICKÝCH
UKAZOVATEĽOV VODY URČENEJ NA KÚPANIE***CHEMICAL PARAMETERS EVALUATION OF BATHING WATER*^{1,2} **Ondrej Hegedűs, ²Vladimír Pavlík***doc. Ing. Ondrej Hegedűs, PhD.**Ing. Vladimír Pavlík, PhD.*¹*Inštitút fyzioterapie, balneológie a liečebnej rehabilitácie v Piešťanoch**Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave*²*Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Nitre*

Súhrn: Akosť vody určenej na kúpanie definuje vyhláška MZ SR č. 308/2012, ktorá okrem iného určuje aj rozsah sledovaných chemických ukazovateľov vo vode z prírodných a umelých kúpalísk. Nová vyhláška počíta so sledovaním ukazovateľov, ako napríklad chemická spotreba kyslíka, celkový organický uhlík a redox-potenciál ako odporúčané ukazovatele. Problémom je, že dostatočne neberie do úvahy závislosť jednotlivých sledovaných parametrov ako je závislosť hodnoty redox-potenciálu od reakcie vody a od koncentrácie oxidovadla.

Kľúčové slová: voda z kúpalísk, pH, chemická spotreba kyslíka, redox-potenciál, závislosť.

Summary: The quality of bathing water is defined in the Regulation No. 308/2012 of the Ministry of Health that also determines the range of monitored chemical indicators in the waters of natural and artificial pools. The new decree focuses on monitoring parameters such as chemical oxygen demand, total organic carbon and redox potential as recommended indicators. The problem is it does not take sufficiently into account the dependency of each monitored parameter such as the dependency of redox potential value on the reaction of water and on the concentration of oxidation agents.

Keywords: bathing water, pH, chemical oxygen demand, redox potential dependence.

Úvod

Do 15.10.2012 platila vyhláška MZ SR č. 72/2008 o podrobnostiach o požiadavkách na kvalitu vody kúpalísk, vody na kúpanie a jej kontrolu a na kúpaliská, ktorá určovala aj rozsah sledovaných chemických ukazovateľov. Od 15.10.2012 je v platnosti nová vyhláška MZ SR č. 308/2012, ktorá upravuje požiadavky na kvalitu vody na prírodnom kúpalisku a na umelom kúpalisku (ďalej len „kúpalisko“). Kvalita vody sa posudzuje na základe medzných hodnôt mikrobiologických, fyzikálnych a chemických ukazovateľov kvality vody. Medzi sledované chemické ukazovatele na umelom kúpalisku patrí: reakcia vody (pH), chemická spotreba kyslíka (CHSK_{Mn}), voľný chlór, viazaný chlór ako záväzné ukazovatele, celkový organický uhlík (TOC) a redox-potenciál (Eh) ako odporúčané ukazovatele. Pre hodnotu pH sa podľa vyhlášky môže udeliť výnimka zo optimálneho rozsahu. Nakoľko medzi uvedenými ukazovateľmi je úzka závislosť, vzájomne sa ovplyvňujú, nie je možné iba niektoré z nich svojvoľne meniť bez toho, aby nedochádzalo k ovplyvneniu ďalších.

Vyhláška MZ SR č. 308/2012 predpisuje rozsah a početnosť kontroly kvality vody na kúpalisku, požiadavky na prevádzku, prevádzkový poriadok, dispozičné riešenie, vybavenie prevádzkových plôch, priestorov a zariadení kúpaliska. Z pohľadu chemických analýz sa sledujú nasledovné ukazovatele kvality:

– Reakcia vody (pH)	6,5 – 7,8
– Teplota vody	podľa typu bazény
– Chemická spotreba kyslíka manganistanom (CHSK_{Mn}),	3,0 mg/l
– Voľný chlór	0,6 mg/l
– Viazaný chlór	0,3 mg/l
– Ozón (ak sa používa na dezinfekciu)	0,05 mg/l
– Meď (ak sa používa na dezinfekciu)	2,0 mg/l
– Redox-potenciál (Eh, označovaný aj ORP)	v rozsahu pH 6,5 – 7,3 > 700 v rozsahu pH 7,3 – 7,8 > 720
– Celkový organický uhlík (TOC)	2,5 mg/l nad hodnotu napúšťanej vody.

V predmetnej vyhláške sú uvedené aj poznámky (číslovanie podľa vyhlášky):

3. V odôvodnených prípadoch je prípustná hodnota Reakcie vody (pH) do 9,5.
5. Pri teplote vody v bazéne nad 28°C je prípustná hodnota voľného chlóru do 1 mg/l.
6. V bazéne pre dojčatá a batolátá a v bazéne pre deti je bez ohľadu na teplotu vody prípustná hodnota voľného chlóru najviac 0,3 mg/l.
8. Ukazovateľ redox-potenciál (ORP) je odporúčaný ukazovateľ.

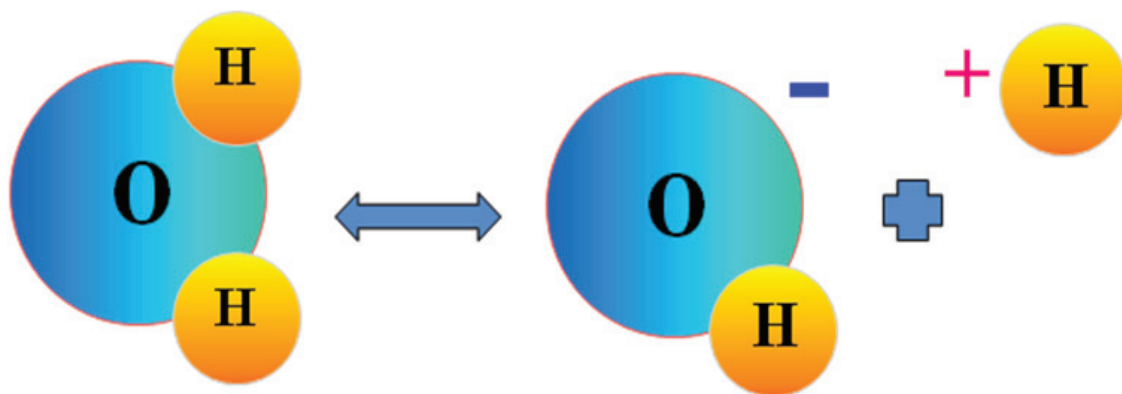
9. Ukazovateľ celkový organický uhlík (TOC) je odporúčaný ukazovateľ na kontrolu vody v umelom kúpalisku.

Ako uvidíme nižšie takáto voľba sledovaných parametrov a výnimky môžu vyvolať problémy v hodnotení akosti kontrolovaných vôd. Medzi najdôležitejšie a najkomplikovanejšie z hľadiska hodnotenia patrí pH, obsah organických látok (reprezentované sledovaním CHSK_{Mn} alebo TOC), oxidačno-redukčný potenciál a chlór. Pre lepšiu orientáciu a pochopenie súvislostí nižšie je uvedená charakteristika jednotlivých ukazovateľov.

Reakcia vody (pH)

Disociácia vody (obr. 1) je fyzikálno-chemický proces, ktorým sa časť vody štiepi na ióny H^+ (správnejšie H_3O^+) a OH^- , ktorých koncentrácia v chemicky čistej vode je stála a je v rovnováhe.

Obr. 1 Znázornenie disociácie vody



Keď sa do roztoku (vody) pridá iná zložka, ktorá túto rovnováhu naruší, koncentrácia disociovaných zložiek sa posunie k nižším alebo vyšším hodnotám. Mierou takejto „čistoty“ je reakcia vody – pH. pH je definované ako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových kationtov (H^+). Pre exaktnejšie vyjadrenie sa namiesto aktivity H^+ používa aktivita oxóniových kationtov (H_3O^+).

$$\text{pH} = -\log a[\text{H}_3^+]$$
(1),

pre zriedené roztoky môžeme pH vypočítať ako záporný dekadický logaritmus koncentrácie vodíkových kationtov (pre exaktnejšie vyjadrenie namiesto koncentrácie H^+ má byť koncentrácia H_3O^+),

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} \quad (2),$$

pričom koncentrácia vodíkových katiónov c_{H^+} (H_3O^+) je ľahko merateľná veličina. Meriame ju elektrochemicky ako pH.

Pri hodnotení reakcie vody je dôležité mať na zreteli:

- Ideálna hodnota pH štandardného bazénu je 7,2 až 7,6 v závislosti od kvality vody.
- Veľmi nízka, alebo vysoká hodnota pH môže dráždiť oči, pokožku, alebo sliznicu.
- Vysoká hodnota pH môže podporovať rast rias a baktérií a spomaľovať účinky dezinfekčných prípravkov.
- pH morskej vody je 8,0 až 8,5.
- pH vysokohorskej vody je okolo 7,0.
- Z hľadiska dezinfekcie je ideálne slabo kyslé prostredie ($5,0 < \text{pH} < 6,0$),
- Kvôli korózii je výhodné používať slabo zásadité prostredie ($7,0 < \text{pH} < 7,5$).

Organické znečistenie vôd

Znečistenie vody organickými látkami bez ohľadu na to, či ide o látky biologicky rozložiteľné alebo nie, vyjadruje ukazovateľ „celkový organický uhlík“, resp. „chemická spotreba kyslíka“.

Celkový organický uhlík (TOC – Total Organic Carbon) charakterizuje množstvo organických látok prítomných vo vode. Je to obrovská škála látok, ako sú humínové kyseliny, fulvokyseliny a iné bežne sa vyskytujúce organické látky vo vodách. Metóda stanovenia TOC je založená na oxidácii organických látok na oxid uhličitý pri teplotách 900°C až 1000°C.

Okrem TOC sa vo vodách často sleduje aj:

TC – Total Carbon – celkový uhlík,

TIC – Total Inorganic Carbon – celkový anorganický uhlík,

DOC – Dissolved Organic Carbon – rozpustený organický uhlík,

POC – Particulate Organic Carbon – nerozpustený organický uhlík, ale tie nie sú zaradené do zoznamu sledovaných ukazovateľov v predmetnej vyhláške.

Chemická spotreba kyslíka (CHSK_{Mn})

Chemická spotreba kyslíka charakterizuje množstvo organických látok v kyslíkových ekvivalentoch potrebných na ich oxidáciu manganistanom draselným (posúdenie kyslíkovej bilancie je dôležité pre hodnotenie akosti povrchových vôd a biologického čistenia odpadových vôd). Stanovenie CHSK_{Mn} je jednoduchá titračná metóda, ktorá nevyžaduje zvláštne laboratórne a prístrojové vybavenie.

CHSK alebo TOC?

Často vzniká otázka, čo je výhodnejšie sledovať – CHSK alebo TOC? Ako je to popísané vyššie, obidve charakteristiky sledujú množstvo organických látok vo vodách, pričom obidve charakteristiky majú svoje špecifiká. Porovnanie TOC a CHSK dáva lepšiu predstavu o kvantitatívnom ale aj o kvalitatívnom znečistení vôd organickými látkami.

Stanovenie TOC i CHSK je užitočné vykonať súbežne, aby bol k dispozícii dostatok údajov na hodnotenie ich vzájomných vzťahov. Pomer medzi CHSK a TOC je mierou stupňa, do ktorého je organická látka oxidovaná. Čím je pomer menší, tým je stupeň oxidácie väčší (Pitter, 2009a). Týmto pomerom sa dá odhadnúť kvalitatívne posúdenie organického znečistenia vôd. Napríklad pre podzemné vody platí, že opakovanými analýzami surovej a upravenej podzemnej vody v konkrétnej lokalite sa dá získať prijateľná priemerná hodnota uvedeného pomeru, a potom bežne bude v laboratóriu stanovovať len CHSK, čo je finančne menej náročné, a hodnotu TOC (DOC) odhadovať s prijateľnou presnosťou. To však platí vždy len pre danú lokalitu (Pitter, 2009b).

V prípade povrchových a hlavne v prípade odpadových vôd nebýva hodnota pomeru CHSK a TOC konštantná, pretože organické znečistenie sa môže v závislosti na dobe odberu značne líšiť a kolísať podľa zdrojov znečistenia (Pitter, 2009b).

Dezinfekcia vody

Na dezinfekciu vôd z umelých kúpalísk sa môžu používať rôzne dezinfekčné prostriedky. Sú to:

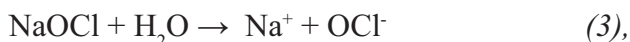
- dezinfekčné prostriedky s obsahom chlóru,
- iné dezinfekčné prostriedky (ozón, striebro),
- dezinfekcia bez chemikálií (UV žiarenie, membránové technológie).

Najviac používanými metódami dezinfekcie sú chemické metódy, ktoré sú založené na princípe oxidácie. Chemická dezinfekcia využíva špecifický účinok chemických látok na mikroorganizmy v závislosti od expozície a koncentrácie chemickej látky. Oxidačný potenciál niektorých prostriedkov pri porovnaní oxidačnej schopnosti k Cl_2 a ich relatívnu dezinfekčnú účinnosť dokumentuje tabuľka 2 (Verčimáková a kol., 2008).

Tab. 2 Vlastnosti dezinfekčných činidiel

čínidlo	oxidačná schopnosť v porovnaní s Cl_2	Dezinfekčná účinnosť	možnosť vzniku halogénov
Cl_2	1	vysoká	veľká
ClO_2	0,94	vysoká	malá
NH_2Cl	0,85	nízka	malá
KMnO_4	1,1	nízka	žiadna
H_2O_2	1,3	nízka	žiadna
I_2	0,73	vysoká	malá
Br_2	0,98	vysoká	veľká

Dezinfekcia vody sa často zabezpečuje na báze aktívneho chlóru. Využíva sa k tomu napr. chlórnan sodný (NaOCl), ktorý je silný oxidant. Vo vode disociuje,



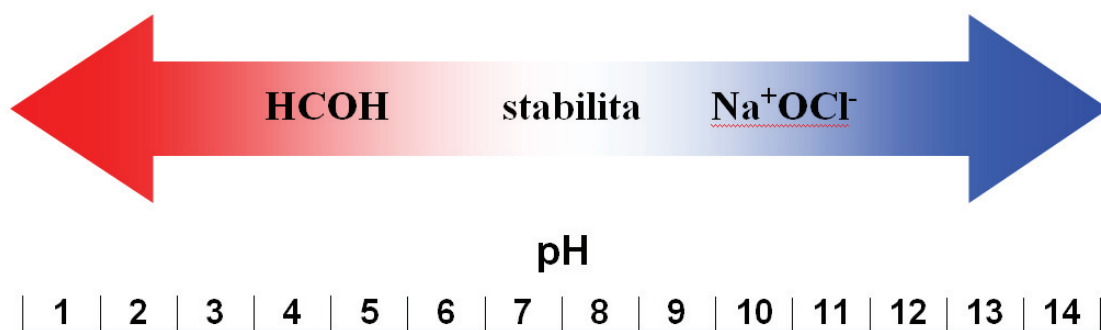
súčasne prebieha aj disociácia vody,



sumárne



Nakoniec sa ustáli rovnováha medzi kyselinovou formou (HClO) a formou soli (NaOCl), pričom stabilita jednotlivých foriem závisí od pH podľa obr. 2.

Obr. 2 Závislosť stability NaOCl (HClO) od pH

Redox- potenciál

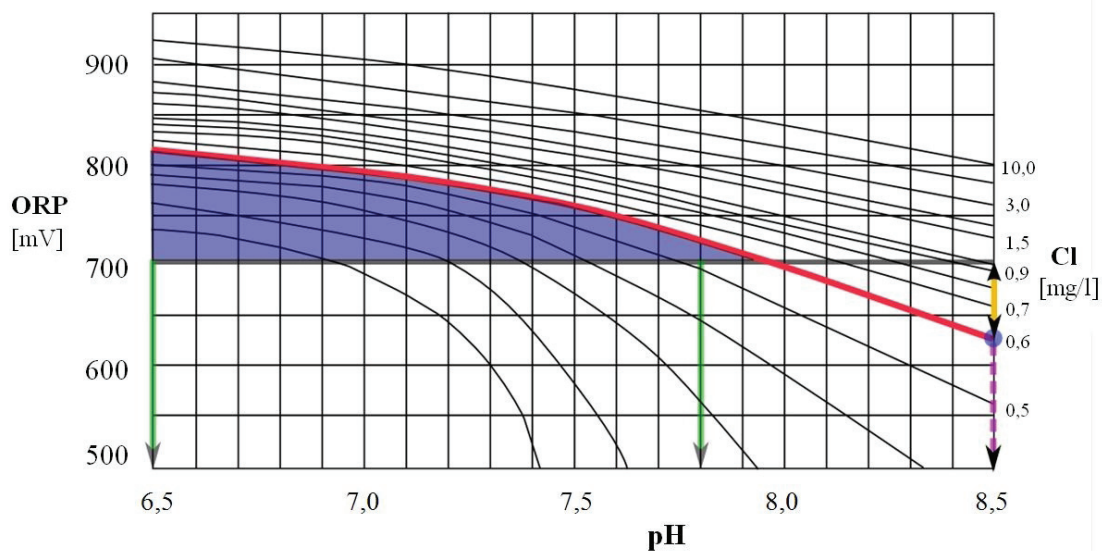
Redox-potenciál, čiže oxidačno-redukčný potenciál (ORP, niekedy Eh), nie je špecificky sumárnym parametrom, teda neumožní určiť konkrétne oxidovadlo alebo redukovadlo

v prítomnosti iných oxidovadiel, alebo redukovadiel. Určuje veľmi dôležitý index: bakteriologickú kvalitu vody. Charakterizuje zdravotnú nezávadnosť a stav dezinfekcie vody. ORP je mierou oxidačných, resp. redukčných schopností. Hodnotu ORP zvyšuje akýkoľvek oxidačný prostriedok pridaný do vody, ako napr. chlór, bróm alebo vzduch. Jeho hodnota **závisí od pH a od koncentrácie oxidovadla (redukovadla)**. Organické látky, ktoré spôsobili znečistenie vody znižujú oxidačno-redukčný potenciál. **Sústavy s pozitívnejším oxidačno-redukčným potenciálom sú schopné oxidovať negatívnejšie**, t.j. čím pozitívnejším je oxidačno-redukčný potenciál sústavy, tým sa stáva sústava silnejším oxidovadlom a naopak (WHO, 2006).

Je dôležité poznamenať, že nameraná hodnota ORP závisí od použitej referenčnej elektródy. Znamená to toľko, že pri zostavovaní meracej sústavy sa musí používať referenčná elektróda podľa definície vyhlášky. Takouto referenčnou elektródou s uvedenej vyhláške je Ag/AgCl za použitia elektrolytu 3,5 mol/l KCl pri teplote 25 °C. V prípade iných podmienok je potrebné výsledok prepočítať.

Ako bolo vyššie spomenuté, hodnota ORP **závisí od pH a od koncentrácie oxidovadla alebo redukovadla (v našom prípade napr. chlóru)**. Obrázok 3 znázorňuje závislosť ORP od pH a množstva voľného chlóru.

Obr. 3 Závislosť oxidačno-redukčného potenciálu od pH a množstva voľného chlóru (podľa Bradley, McPherson, 1998 - upravené)



— maximálna dovolená koncentrácia voľného chlóru vo vode na kúpanie

Na obr. 3 je dvoma šípkami s plnou čiarou na osi pH vyznačený úsek, v ktorej oblasti sa má reakcia vody pohybovať (6,5 – 7,8) podľa požiadaviek vyhlášky MZ SR č. 308/2012. Zvýraznená čiara koncentrácia chlóru označuje jeho maximálne dovolenú koncentráciu (0,6 mg/l). Ak hodnota ORP podľa tejto vyhlášky má byť nad 700 mV, potom voda môže mať hodnoty sledovaných parametrov iba z oblasti farebne zvýrazneného úseku. Svojvoľná zmena hociktorého parametra (pH, Cl, ORP) má za následok zmeny ostaných dvoch parametrov. V prípade, že voda bude mať v „odôvodnených prípadoch“, ako definuje vyhláška, hodnotu pH až 9,5, predpísanú kvalitu vody z pohľadu ORP a množstva voľného chlóru **nie je možné dosiahnuť**. Hodnotu ORP nad 700 mV by bolo možné dosiahnuť iba pridaním enormne vysokého množstva chlóru, čo pochopiteľne nie je reálne a povolené vyhláškou.

Pre porovnanie niektoré ukazovatele akosti vôd z kúpalísk podľa legislatívy okolitých štátov znázorňuje tabuľka 1.

Tab. 1 Ukazovatele akosti bazénových vôd z legislatívy okolitých štátov

Ukazovateľ	jednotky	D	CZ	A	CH	SK
pH	-	6,5 – 7,6	6,5 – 7,6	6,5 – 7,8	6,8 – 7,6*	6,5 – 7,8 (9,5) ¹⁾
ChSK _{Mn}	mg/l	3	2	4	3 (5) ²⁾	3
Voľný chlór	mg/l	0,3 – 0,6	0,3 – 0,6	0,3 – 0,6	0,2 – 0,4 (0,1-0,8) ²⁾	0,6
ORP	mV pre pH 6,5 – 7,3	> 750	> 700 ± 20	700 - 740	700 - 720	> 700
	mV pre pH 7,3 – 7,8					> 720

Poznámky: ¹⁾ výnimka; ²⁾ smerná hodnota

Záver

So zavedením vyhlášky MZ SR č.308/2012 do platnosti sa dajú konštatovať pozitívne, ale aj problematické trendy:

Pozitíva:

- vyhláška MZ SR č.308/2012 vo viacerých smeroch kopíruje trendy pri hodnotení kvality vody z kúpalísk,
- zavádza nové progresívne parametre sledovania akosti.

Negatíva:

- neberie do úvahy závislosť jednotlivých parametrov (pozri zahraničie – hodnota ORP závisí od pH a od koncentrácie oxidovadla (chlóru),
- prijíma nezdravý kompromis vo výnimkách.

Literatúra

BRADLEY, S., MCPHERSON, L. 1998. The Use of Oxidation Reduction Potential (ORP) in the Testing of Plastic Pipe in Hot Water with Chlorine. Proceedings of Society of Plastics Engineers, Annual Meeting, Atlanta, May 1998.

VERČIMÁKOVÁ, K., RYBÁR, R., TROJAN, P. 2008. Využitie UV žiarenia pre úpravu vody v zásobníkoch solárnych systémov. Acta Montanistica Slovaca, 2008, roč. 13, č. 3, s. 343-349. ISSN

WHO 2006. Guidelines for safe recreational water environments. Volume 2, Swimming pools and similar environments. Geneva : World Health Organization

PITTER, P. 2009. Terminologické zvláštnosti a zmeny v hydroanalytice a hydrochemii. Sborník 3. konference, HYDROANALYTIKA 2009, HRADEC KRÁLOVÉ, 15. - 16. 9. 2009a

PITTER, P. 2009. Hydrochemie. 4. vydání. Vydavatelství Praha: VŠCHT, 2009b

Vyhláška MZ SR č. 72/2008 o podrobnostiach o požiadavkách na kvalitu vody kúpalísk, vody na kúpanie a jej kontrolu a na kúpaliská. Zbierka zákonov č. 72/2008, čiastka 27, s. 510-515.

Vyhláška MZ SR č. 308/2012 o požiadavkách na kvalitu vody, kontrolu kvality vody a o požiadavkách na prevádzku, vybavenie prevádzkových plôch, priestorov a zariadení na prírodnom kúpalisku a na umelom kúpalisku. Zbierka zákonov č. 308/2012, čiastka 76, s. 2118-2128.

Kontaktná adresa:

Recenzované / Reviewed: 5.3.2015

doc. Ing. Ondrej Hegedús, PhD.

Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Nitre

Štefánikova 58

949 63 Nitra

e-mail: hegeduso@gmail.com