

Monitoring i analiza ubocznych produktów dezynfekcji w wodach basenowych

Monitoring and analysis of disinfection by-products in swimming pool waters

JOANNA WYCZARSKA-KOKOT, JERZY MENDAKIEWICZ

DOI 10.36119/15.2023.2.5

Działanie systemów uzdatniania wody basenowej musi zapewniać bezpieczne środowisko dla zdrowia kąpiących się osób. Jest to niezwykle ważne w kontekście uzdatniania wody basenowej w obiegu zamkniętym, w którym może występować zanieczyszczenie rozpuszczonych zanieczyszczeń, w tym ubocznych produktów dezynfekcji (UPD). Monitoring i analiza wielkości wskaźnikowych UPD (chlor związany, suma THM, chloroform) pozwalają stwierdzić ich zależność od parametrów eksploatacyjnych danego obiegu basenowego oraz fizykochemicznych parametrów jakości wody. Badania tematyczne przeprowadzono dla próbek wody z dziewięciu niecek basenowych o różnym przeznaczeniu. Technologia uzdatniania we wszystkich basenach była taka sama (filtracja ciśnieniowa w filtrach ze złożem piaskowo-antracytowym i dwustopniowa dezynfekcja – naświetlanie promieniami UV i dozowanie roztworu podchlorynu sodu). Stężenia chloru związanego wynosiły od 0,05 mg Cl₂/dm³ do 1,13 mg Cl₂/dm³. Stężenia sumy THM wynosiły od 0,013 mg/dm³ do 0,053 mg/dm³. Na podstawie wyznaczonych współczynników korelacji stwierdzono, że na zawartość UPD istotnie wpływają: wielkość obciążenia basenów (m³/os.), temperatura wody, wartość indeksu nadmanganianowego i absorpcji oraz stężenie chloru wolnego. Wzrost wartości analizowanych fizykochemicznych parametrów jakości wody (za wyjątkiem pH) oraz wzrost obciążenia basenów skutkowało również wzrostem zawartości UPD.

Słowa kluczowe: woda basenowa, uboczne produkty dezynfekcji (UPD), trihalometany (THM), chloroform, chlor związany, monitoring jakości wody basenowej

The operation of swimming pool water treatment systems must provide a safe environment for the health of bathers. This is extremely important in the context of closed-loop pool water treatment, where concentrations of dissolved contaminants, including disinfection by-products (DBP), can occur. Monitoring and analysis of the indicator quantities of DBP (combined chlorine, total THM, chloroform) make it possible to ascertain their dependence on the operational parameters of a given pool circuit and the physicochemical parameters of water quality. Thematic studies were carried out for water samples from nine swimming pools with different functions. The treatment technology in all the pools was the same (pressure filtration in anthracite-sand bed filters and two-stage disinfection – UV irradiation and dosing with sodium hypochlorite solution). Concentrations of combined chlorine ranged from 0.05 mg Cl₂/dm³ to 1.13 mg Cl₂/dm³. Total THM concentrations ranged from 0.013 mg/dm³ to 0.053 mg/dm³. Based on the correlation coefficients determined, the DBP content was found to be significantly influenced by the load of bathers (m³/person), water temperature, permanganate index and absorbance values, and free chlorine concentration. An increase in the values of the analysed physicochemical water quality parameters (except pH) and an increase in the load of bathers also resulted in an increase in DBP content.

Keywords: swimming pool water, disinfection by-products (DBP), trihalogenomethanes, chloroform, combined chlorine, pool water quality monitoring

Wstęp

Dezynfekcja, a właściwie chlorowanie wody w obiegach basenowych jest procesem niezbędnym i wymaganym przepisami w sprawie jakości wody na pływalniach [1–3].

Dezynfekcja wody basenowej ma przeciwdziałać rozwojowi patogenów i zapobiegać wybuchom i rozprzestrze-

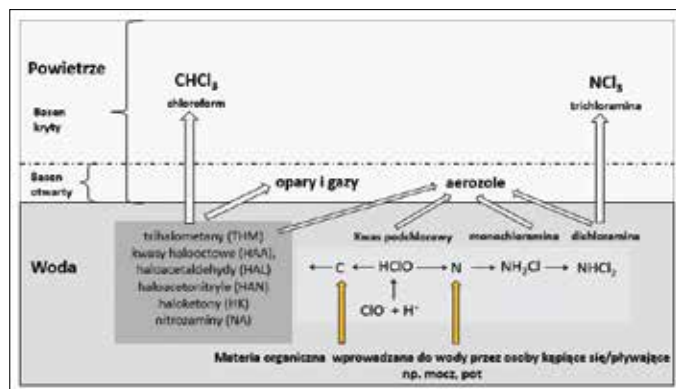
nianiu chorób zakaźnych. Takie działanie zapewniają środki dezynfekcyjne na bazie chloru (podchlorynu sodu) i obecnie są środkami najczęściej stosowanymi. Praktyka ta jednak powoduje również powstawanie niepożądanych ubocznych produktów dezynfekcji (UPD) w wyniku reakcji chloru z materią organiczną wprowadzaną do obiegów wody basenowej wraz z wodą uzupełniającą straty, uwalnianą

przez osoby kąpiące się (mocz, pot, łój, cząstki skóry, produkty higieny osobistej), a w przypadku basenów otwartych również z powietrza oraz powierzchni plaż basenowych (rys. 1) [4–7].

Zawartość UPD w wodach basenowych zależy od bardzo wielu czynników, m.in. od: warunków eksploatacji obiektu basenowego, zastosowanego systemu hydraulicznego w niecce basenowej, warunków

dr hab. inż. Joanna Wyczarska-Kokot, prof. PŚ <https://orcid.org/0000-0002-2284-8542> – Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Inżynierii Wody i Ścieków, Gliwice, e-mail: joanna.wyczarska-kokot@polsl.pl

dr hab. inż. Jerzy Mendakiewicz, prof. PŚ <https://orcid.org/0000-0002-2652-2670> – Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Mechaniki i Inżynierii Obliczeniowej, Gliwice, e-mail: jerzy.mendakiewicz@polsl.pl



Rys. 1. Uboczne produkty dezynfekcji chlorem w wodzie i powietrzu basenów kąpielowych (opracowano na podstawie [6,7])
Fig. 1. Disinfection by-products in the water and air of swimming pools (compiled from [6,7])

sanitarno-higienicznych w obiekcie basenowym, metod dezynfekcji i funkcji basenu [8–10].

Wiele wyników badań wskazuje na negatywny wpływ UPD na zdrowie człowieka. Narażenie na UPD poprzez różne drogi wnikania (inhalacja, absorpcja skórna, spożycie wody) może stanowić zagrożenie nie tylko dla zdrowia osób pływających, ale również dla pracowników obiektu basenowego [6,11,12].

Według wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia (WHO [1]), niemieckiej normy DIN 19643 (pretendującej do normy zuniifikowanej) [2], rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody w pływalniach [3] i innych dokumentów wydanych w wielu krajach, stałą kontrolą powinny być objęte przede wszystkim UPD uważane za wskaźnikowe, czyli chlor związany (chloraminy) oraz suma trihalometanów, w tym wyszczególniony trichlorometan (chloroform). Dopuszczalne wartości w wodach basenowych wyżej wymienionych UPD oraz chloru wolnego, jako określającego zdolność antyseptycznego działania środka dezynfekcyjnego, zestawiono w tabeli 1.

W ramach podjętych badań przedstawiono wyniki monitoringu zawartości wskaźnikowych, ubocznych produktów dezynfekcji w wodach basenowych oraz ich analizę w odniesieniu do obciążenia (objętości wody przypadającej na jedną osobę kąpiącą się) i wielkości fizykochemicznych parametrów wody basenowej. Prowadzenie stałej kontroli jakości wody basenowej ze szczególnym uwzględnieniem UPD daje możliwość szybkiego wykrycia i reagowania na odstępstwa od zaleceń prawnych.

Charakterystyka przedmiotowych basenów

Monitoring i analizy tematyczne przeprowadzono dla próbek wody pobranych z basenu sportowego (B1), basenu do nauki pływania (B2), basenu rekreacyjnego (B3), odkrytego basenu rekreacyjnego (B4), basenu typu laguna, z atrakcjami wodnymi (B5), basenu dla małych dzieci (B6), basenu do nurkowania (B7) i z dwóch basenów z hydromasażem (B8 i B9).

Monitorowane niecki basenowe zasilane są wodą z oddzielnych systemów cyrku-

jednostkowych i urządzeń stosowanych w poszczególnych obiegach wody basenowej jest podobny. Niecki basenowe wyposażone są w pionowy system przepływu wody z czynnym przelewem, odprowadzającym wypartą wodę do zbiorników retencyjnych. Ze zbiorników retencyjnych za pomocą pomp obiegowych zintegrowanych z siatkowymi filtrami wstępnymi woda jest tłoczona do zamkniętych filtrów ciśnieniowych. Filtracja wody następuje z prędkością 30 m/h. Filtry wypełnione są wielowarstwowym złożem piaskowo-żwirowo-antracytowym o wysokości 1,2 m. Płukanie złóż filtracyjnych odbywa się za pomocą powietrza (wszystkie systemy filtracyjne wyposażone są w dmuchawy powietrza) oraz wody (pobranej ze zbiorników retencyjnych) i następuje nie rzadziej niż co 3 dni lub gdy różnica ciśnień przed i za filtrami osiągnie 0,3 bara. W celu zwiększenia wydajności procesu filtracji przed filtrami dawkowany był koagulant (0,5-procentowy roztwór hydroksychlorku glinu). Średnia dawka koagulantu wynosiła od 0,5 do 1,0 cm³/m³. Dezynfekcja wody przeprowadzana była w dwóch etapach. Najpierw strumień wody poddawano dezynfekcji fizycznej przez naświetlanie promieniami UV (zastosowano lampy niskociśnieniowe o intensywności promieniowania 600 J/m²), a następnie dezynfekcji chemicznej przez dozowanie roztworu podchlorynu sodu (wytworzonego *in situ* w procesie elektrolizy membranowej). Jeśli pH wody wymagało korekty, stosowano 30-procentowy roztwór kwasu siarkowego. Układ oczyszczania wody w monitorowanych basenach przedstawiono na rys. 2. Stacje oczyszczania wody zostały wyposażone w automatyczne systemy dozowania odczynników i kontrolowania

Tabela 1. Monitorowane uboczne produkty dezynfekcji (UPD) w wodach basenowych
Table 1. Monitored disinfection by-products (DBP) in swimming pool water

Parametr	Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2015 r. [3]								DIN 19643, 2012 [2]	WHO, 2006 [1]
	Woda wprowadzana do niecki basenowej z systemu cyrkulacji		Woda w niecce basenowej		Woda w nieckach basenowych wyposażonych w urządzenie wytwarzające aerozol wodno-powietrzny		Woda w nieckach basenowych udostępnianych do nauki pływania dla niemowląt i małych dzieci do lat 3			
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.		
Chlor wolny, mg Cl ₂ /dm ³	-	-	0,3	0,6	0,7	1,0	0,3	0,4	0,3-0,6	<1,2
Chlor związany, mg Cl ₂ /dm ³	-	0,2	-	0,3	-	0,3	-	0,3	0,2	0,2
Chloroform, mg/dm ³	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,02	0,02	-
Suma THM*, µg/dm ³	-	100	-	100	-	100	-	100	**	100

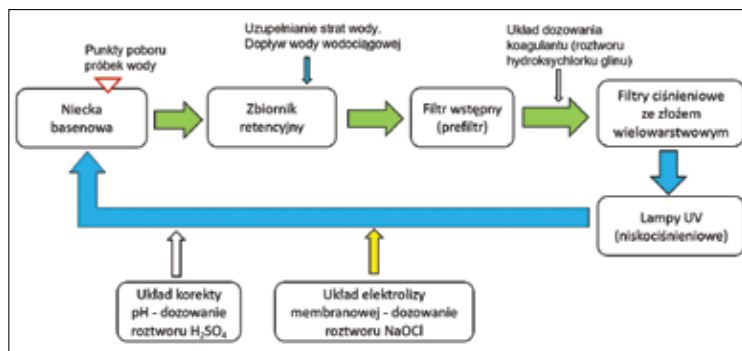
* Suma THM – wartość oznacza sumę stężeń związków: bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan, trichlorometan

** 20 µg/dm³ w przeliczeniu na chloroform

Wartości stężeń UPD ponad wartości uznane za dopuszczalne uważane są potencjalnie za cytotoksyczne, neurotoksyczne, mutagenne, genotoksyczne, kancerogenne i teratogenne [13–15].

lacji, w których zachodzi proces ciągłego oczyszczania wody w obiegu zamkniętym. Woda uzupełniająca straty wody w obiegach basenowych pobierana jest z miejsciej sieci wodociągowej. Rodzaj procesów

podstawowych parametrów jakości wody (temperatura, pH, potencjał redoks, chlor wolny, chlor związany). Każdy z basenów był dostępny dla kąpiących się przez 16 godzin.



Rys. 2. Układ oczyszczania wody w monitorowanych basenach
Fig. 2. Water treatment system in monitored swimming pools

Charakterystyczne parametry niecek basenowych, z których pobierane były próbki wody do analizy oraz średnią frekwencję przedstawiono w tabeli 2.

Analizę UPD wykonano w zależności od obciążenia niecek basenowych, czyli w zależności od objętości wody przypadającej na osobę kąpiącą się (VB, m³/

rakterystycznych miejsc niecki basenowej [16,17].

Każdą próbkę wody basenowej analizowano trzykrotnie, a przedstawione wyniki są średnimi wartościami tych powtórzeń. Standardowe odchylenia powtórzeń nie przekraczały 5%, co wskazuje na wysoką powtarzalność wyników. Wyniki analiz porównano z wytycznymi Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 9 listopada 2015 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda na pływalniach, Dz.U. 2015, poz. 2016 [3].

Opis parametrów jakości wody w badanych basenach oraz określenie zależności między nimi zostały przeprowadzone za pomocą arkusza kalkulacyj-

Tabela 2. Charakterystyczne parametry niecek basenowych oraz średnia frekwencja
Table 2. Characteristic parameters of pool basins and average attendance

Parametr	Analizowane baseny								
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Wymiary niecki basenowej, m	25x8,5	20x6	kształt nieregularny	kształt nieregularny	kształt nieregularny	kształt nieregularny	średnica 7,0	średnica 3,0	3,0x2,1
Głębokość niecki, m	1,8	2,4	1,1-1,3	0,9-1,2	1,2	0,15-0,25	7,0	0,6	0,9
Objętość niecki (VB), m ³	382,5	288,0	606,6	175,0	138,0	20,7	270,0	2,4	5,6
Frekwencja, os./h	16	10	19	18	17	4	4	4	6
Objętość niecki (VB) na osobę, m ³ /os.	23,9	28,8	31,9	9,7	8,1	5,2	67,5	0,6	0,9
Przepływ (Q), m ³ /h	95	89	450	162	152	60	60	36	15
Czas pełnej wymiany wody w niecce (PW), h	4,0	3,2	1,3	1,1	0,9	0,3	4,5	0,1	0,4

Materiały i metodyka analiz

W okresie sześciu miesięcy w próbkach wody basenowej monitorowano:

- raz dziennie parametry podstawowe: pH, potencjał redox, temperaturę, stężenie chloru wolnego i związanego,
- raz w tygodniu parametry uzupełniające: absorbancję UV₂₅₄, azotany, indeks nadmanganianowy, ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz THM.

Zastosowaną metodykę pomiarów zestawiono w tabeli 3.

os.) oraz w zależności od pozostałych monitorowanych parametrów fizykochemicznych wody basenowej.

W rozpatrywanych basenach duże obciążenie oznaczało małą objętość wody przypadającą na osobę (0,6 – 9,7 m³/os.) i odwrotnie – małe obciążenie – dużą objętość wody przypadającą na osobę (23,9 – 67,5 m³/os).

Na podstawie doświadczeń z badań nad jakością wody basenowej pobrana próbka wody basenowej stanowiła próbkę mieszaną, pobieraną z siedmiu cha-

nego Microsoft Excel oraz programu Statistica firmy StatSoft.

Głównym celem analizy statystycznej była ocena istotności różnic między wielkościami wybranych UPD w rozpatrywanych wodach basenowych i badanie przyczyn ich występowania. Do obliczeń przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$. Występowanie istotnych statystycznie różnic między analizowanymi parametrami stwierdzano, gdy prawdopodobieństwo testowe było mniejsze od przyjętego poziomu istotności ($p < \alpha$).

Tabela 3. Metodyka pomiaru parametrów fizykochemicznych wody basenowej
Table 3. Methodology for measuring physicochemical parameters of swimming pool water

Parametr	Jednostka	Metoda oznaczenia	Zastosowane narzędzie pomiarowe
Absorbancja UV ₂₅₄	cm ⁻¹	Metoda 415.3: Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water (EPA/600/R-09/122)	UV VIS Cecil 1000 (Analytik Jena AG Jena, Niemcy) przy długości drogi optycznej kuwety d = 1 cm
Chlor wolny i całkowity	mgCl ₂ /dm ³	Fotometryczna	Pocket Colorimeter II DeviceTM (Hach®, Loveland, CO, USA).
Chlor związany	mgCl ₂ /dm ³	Pośrednia, obliczeniowa (różnica zawartości chloru całkowitego i wolnego)	Pocket Colorimeter II DeviceTM (Hach®, Loveland, CO, USA).
Suma trihalometanów* (THM) i chloroform	mg/dm ³	Chromatografii gazowej	Chromatograf Agilent Technologies GC7890B z detektorem masy MSD5977A, USA
Indeks nadmanganianowy	mgO ₂ /dm ³	Miareczkowa	Zestaw do miareczkowej analizy utlenialności w środowisku kwaśnym
Mętność	NTU	Nefelometryczna	Mętnościomierz TN-100 (Eutech®, Singapore)
Odczyn (pH), potencjał redox i temperatura	-, mV, °C	Potencjometryczna	SensiON meter + MM150 DL (Hach®, Loveland, CO, USA)
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	mg C/dm ³	Katalitycznego spalania utleniającego w temperaturze 680°C lub spektrofotometryczna	Analizator serii TOC-L (Shimadzu, Japonia)

*Suma THM – wartość oznacza sumę stężeń związków: bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan, trichlorometan

W celu oceny korelacji zawartości UPD od obciążenia oraz pozostałych parametrów fizykochemicznych wody basenowej zastosowano wykresy rozrzutu i wyliczono współczynnik korelacji r .

Wyniki badań

Wartości średnie i odchylenie standardowe (SD) monitorowanych parametrów jakości wody basenowej przedstawiono w tabeli 4.

W celu zapewnienia skutecznej koagulacji, dezynfekcji i jak najmniejszego potencjału do tworzenia UPD (THM i chloru związanego) bardzo ważne jest dokładne monitorowanie wartości pH wody basenowej [1–3,18]. W większości badanych basenów pH wody było w bardzo wąskim zakresie (od pH = 6,6 do pH = 7,3). Efekt taki osiągnąć było dzięki precyzyjnej, automatycznej kontroli i dozowaniu roztworu kwasu siarkowego w celu korekty odczynu.

W środowisku wody basenowej potencjał oksydacyjno-redukcyjny (redox) jest wskaźnikiem aktywności substancji utleniających oraz redukujących i tym samym szybkości antyseptycznego działania środka dezynfekcyjnego. Zalecana wartość potencjału redox w wodzie basenowej nie powinna być mniejsza niż 750 mV z wyjątkiem basenów dla dzieci, w których wartość ta nie powinna być mniejsza niż 720 mV [2,3]. W badanych próbkach potencjał redox wynosił od 718 mV w B6 do nawet 900 mV w B1. Średnie wartości potencjału redox we wszystkich basenach odpowiadały wytycznym w tym zakresie.

Różnica temperatury wody w poszczególnych nieckach basenowych (28,6 ÷ 36,9°C) wynikała głównie z funkcji basenu i zapewnienia komfortu kąpielii [19]. Stałość temperatury wody w poszczególnych nieckach basenowych zapewniana była przez automatyczne działanie wymienników ciepła.

Mętność, absorbancja (UV₂₅₄), indeks nadmanganianowy oraz OWO są ważnymi i powiązаныmi parametrami, które określają stopień zanieczyszczenia wody basenowej oraz zawartość UPD, w tym THM i chloramin [20–22].

Wartości mętności wody basenowej nie powinny przekraczać dopuszczalnej wielkości 0,5 NTU [2,3]. Wymóg ten spełniony został dla wody we wszystkich nieckach basenowych.

Ponieważ badanie wszystkich zanieczyszczeń wprowadzanych przez kąpiących się do wody basenowej nie jest możliwe, przyjmuje się, że w celu scharakteryzowania stopnia zanieczyszczenia wody w basenach powodowanego przez samych kąpiących się będzie stosowana wartość indeksu nadmanganianowego (wskaźnik, który dość szybko i łatwo można oznaczyć i porównać z wartością w wodzie uzupełniającej obiegi basenowej). Dla wody basenowej maksymalny dopuszczalny przyrost indeksu nadmanganianowego w stosunku do wody wykorzystywanej do uzupełniania strat wody (najczęściej z miejskiej sieci wodociągowej) nie powinien przekroczyć 4 mg O₂/dm³ [2,3]. W badanych basenach średnie wartości indeksu nadmanganianowego mieściły się w granicach od 1,1 mg O₂/dm³ (w B7) do 3,4 mg O₂/dm³ (w B9).

Pomimo, że do oceny jakości wody basenowej pomiar OWO stosowany jest rzadziej niż pomiar indeksu nadmanganianowego (głównie ze względu na bardziej skomplikowaną metodykę badawczą), to stanowi on nieporównywalnie dokładniejszą metodę analizy zawartości naturalnej materii organicznej wprowadzanej głównie przez osoby kąpiące się [20,23].

W badanych basenach największą zmienność parametrów opisujących zanieczyszczenie organiczne obserwowano właśnie w zakresie zawartości OWO (od

średnio 0,993 mg C/dm³ w B7 do 7,474 mg C/dm³ w B5).

Podobnie jak indeks nadmanganianowy czy OWO wskaźnikami zużycia wody basenowej, intensywności jej zanieczyszczenia i skuteczności uzdatniania jest stężenie azotanów [9,17]. Osoby korzystające z kąpielii zanieczyszczają wodę basenową m.in. związkami azotu (organicznymi i nieorganicznymi) znajdującymi się w wydzielinach ciała ludzkiego, a przede wszystkim w pocie i moczu [24–26]. Według Rozporządzenia Ministra Zdrowia [3], wytycznych niemieckiej normy DIN 19643 [2] oraz WHO [1] maksymalny dopuszczalny przyrost zawartości azotanów w wodzie basenowej w stosunku do ich zawartości w wodzie wodociągowej do napełniania niecki basenowej i systemu jej cyrkulacji wynosi 20 mg NO₃⁻/dm³. Jest to dopuszczalny stopień degradacji wody basenowej w związku z jej zanieczyszczeniem przez kąpiących się i prowadzonymi procesami jej oczyszczania, szczególnie ze stosowaniem szokowego chlorowania wody (co jest częstą praktyką w celu usunięcia chloramin [27]).

Stężenie azotanów w badanych nieckach wynosiło średnio od 3,9 mg NO₃⁻/dm³ w B7 do 22,7 mg NO₃⁻/dm³ w B5.

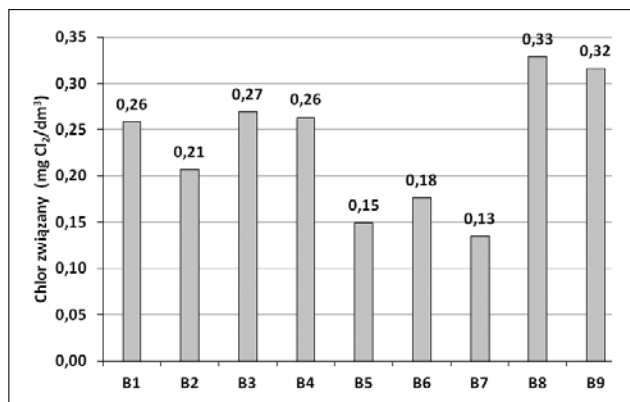
Zawartość chloru wolnego w wodzie basenowej powinna wynosić 0,3–0,6 mg Cl₂/dm³. W basenach wyposażonych w urządzenia do hydromasażu stężenie chloru wolnego powinno wynosić 0,7–1,0 mg Cl₂/dm³, a w basenach dla dzieci poniżej 3 lat 0,3–0,4 mg Cl₂/dm³ [3].

W analizowanych basenach stężenie chloru wolnego było regulowane automatycznie, a dawkę roztworu NaOCl dostosowywano do wartości zadanych. Przy różnych obciążeniach niecek basenowych ciągła praca urządzeń kontrolno-pomiarowych pozwoliła na utrzymanie zalecanych stężeń chloru wolnego, co z kolei zapewniło odpowiednie warunki sanitarne

Tabela 4. Wartości średnie i odchylenia standardowe (SD) monitorowanych parametrów jakości wody basenowej
Table 4. Medium values and standard deviations (SD) of monitored swimming pool water quality parameters

Parametr	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
	Średnia±SD	Średnia±SD	Średnia±SD	Średnia±SD	Średnia±SD	Średnia±SD	Średnia±SD	Średnia±SD	Średnia±SD
pH (-)	7.2±0.1	7.2±0.1	7.2±0.1	7.1±0.1	7.2±0.0	7.1±0.2	7.2±0.1	7.1±0.2	7.2±0.1
Redox (mV)	779±61	761±22	772±211	775±15	785±8	743±24	781±6	788±10	783±27
Temperatura (°C)	29.0±0.2	30.5±0.3	30.1±0.4	32.3±0.5	30.5±0.8	32.6±0.3	30.5±1.2	35.3±0.4	35.7±0.7
Mętność (NTU)	0.25±0.00	0.32±0.05	0.22±0.03	0.23±0.01	0.32±0.05	0.22±0.01	0.21±0.04	0.39±0.24	0.52±0.18
Absorbancja (m ⁻¹)	0.023±0.004	0.029±0.001	0.025±0.003	0.0180±0.001	0.030±0.002	0.020±0.003	0.007±0.001	0.110±0.050	0.086±0.009
Indeks nadmanganianowy (mg/dm ³)	1.9±0.4	2.3±0.3	2.3±0.6	2.7±0.7	2.1±0.5	2.9±0.5	1.1±0.1	3.3±0.3	3.4±0.5
OWO (mg/dm ³)	3.235±0.004	7.441±0.120	3.164±0.039	3.739±0.075	2.525±0.061	7.474±0.080	0.993±0.067	7.008±0.205	6.966±0.060
Chlor wolny (mg/dm ³)	0.41±0.11	0.42±0.11	0.50±0.08	0.79±0.09	0.63±0.18	0.41±0.11	0.45±0.09	0.82±0.20	0.90±0.15
Chlor związany (mg/dm ³)	0.26±0.06	0.21±0.15	0.27±0.05	0.26±0.21	0.15±0.03	0.18±0.05	0.13±0.05	0.33±0.04	0.32±0.04
Chloroform (mg/dm ³)	0.016±0.002	0.026±0.005	0.027±0.005	0.032±0.001	0.023±0.007	0.019±0.006	0.020±0.000	0.040±0.002	0.024±0.002
Suma THM* (mg/dm ³)	0.017±0.002	0.029±0.005	0.030±0.005	0.032±0.001	0.026±0.008	0.023±0.007	0.021±0.001	0.052±0.004	0.026±0.002

*Suma THM – wartość oznacza sumę stężeń związków: bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan, trichlorometan



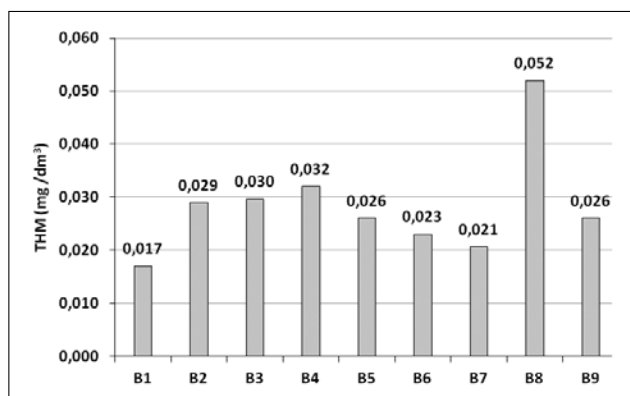
Rys. 3. Średnie stężenia chloru związanego w wodach basenowych
Fig. 3. Medium combined chlorine concentrations in pool waters

kontrolowane przez regularne badania obecności bakterii wskaźnikowych i wykonywane przez akredytowane laboratoria.

Zawartości chloru związanego w próbkach wód basenowych wynosiły od zaledwie 0,05 mg Cl₂/dm³ w B7 do aż 1,13 mg Cl₂/dm³ w B5. Test istotności różnic wartości średnich wykazał istotne różnice między stężeniami chloru związanego w analizowanych basenach ($p < 0,05$). Najmniejsze stężenia chloru związanego odnotowano w basenie dla nurków (B7), czyli o największej VB przypadającej na osobę przy jednocześnie najdłuższym czasie retencji wody w niecce basenowej. Z kolei największe średnie stężenia chloru związanego odnotowano w basenach B8 (0,33 mg Cl₂/dm³) i B9 (0,32 mg Cl₂/dm³), czyli o najmniejszej VB przypadającej na osobę przy jednocześnie najkrótszym czasie retencji wody w niecce (rys. 3).

Najwyższe dopuszczalne stężenie sumy THM w wodzie basenowej według wymienianych wytycznych to 0,1 mg/dm³. W badanych nieckach basenowych stężenia sumy THM wynosiły od 0,013 mg/dm³ w B6 do 0,053 mg/dm³ w B8 (rys. 4).

Podobnie jak w przypadku stężeń chloru związanego, wysokie obciążenie kąpielowymi się, wyrażone w m³/osobę, oraz specyficzna funkcja basenu B8, pomimo szybkiej wymiany wody (0,1 h), skutkowały największymi stężeniami sumy THM (0,038 – 0,058 mg/dm³), oznaczonymi we wszystkich pobranych próbkach z tej niecki.

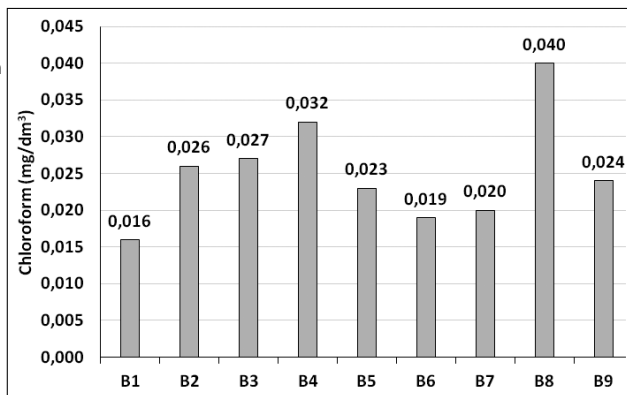


Rys. 4. Średnie stężenia THM w wodach basenowych
Fig. 4. Medium THM concentrations in pool waters

Porównanie zawartości sumy THM w nieckach B8 i B9 o podobnej funkcji, ale w przypadku B8 – niecki o znacznie mniejszej pojemności (2,4 m³) w porównaniu z B9 (5,6 m³) i tym samym mniejszej objętości wody przypadającej na osobę, wykazało istotną różnicę zawartości sumy THM. W B8 była ona ponad dwukrotnie większa niż w B9.

Z badań przeprowadzonych m. in. przez Ilyas i in. [28] oraz Bai i in. [29] wynika, że spośród wszystkich THM w wodzie basenowej chloroform formuje się w największych ilościach. Podobne rezultaty przedstawia niniejsza praca. Udział chloroformu w sumie THM stanowił od 75,5% (w B8) do nawet 100% (w B4). Najmniejsze stężenia chloroformu występowały w B1, średnio 0,016 mg/dm³, a największe w B8 (średnio 0,040 mg/dm³), rys. 5.

Rys. 5. Średnie stężenia chloroformu w wodach basenowych
Fig. 5. Medium chloroform concentrations in pool waters

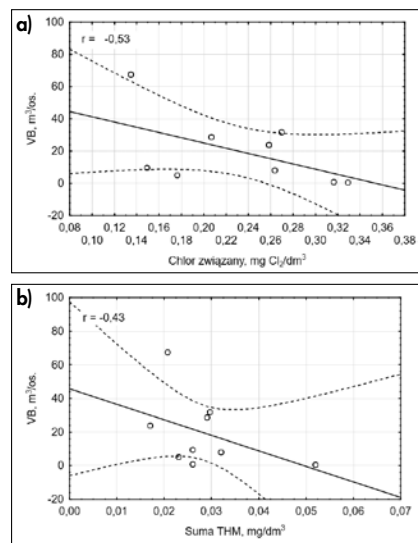


Rys. 5. Średnie stężenia chloroformu w wodach basenowych
Fig. 5. Medium chloroform concentrations in pool waters

Zarówno analiza wielkości stężeń THM, jak i chloroformu wykazała istotne statystycznie zróżnicowanie w poszczególnych nieckach basenowych ($p < 0,05$).

Analiza zależności chloru związanego i THM od obciążenia niecek basenowych

Wpływ obciążenia basenu (określony na podstawie objętości niecki basenowej oraz przeciętnej frekwencji) jako objętość



Rys. 6. Zależność: a) chloru związanego, b) sumy THM od VB na osobę
Fig. 6. Dependence: a) combine chlorine, b) sum of THM on VB per person

wody VB przypadająca na osobę na zawartość UPD (chloru związanego i sumy THM) w wodzie basenowej przedstawiają wykresy rozrzutu: rys. 6a i rys. 6b.

Stwierdzono, że im mniejsze było obciążenie niecki basenowej, czyli im większa objętość wody przypadła na jedną osobę kąpielącą się, tym stężenia chloru związanego i sumy THM były mniejsze. W przypadku zawartości chloru związanego zależność od VB/os. określono jako wysoką ($r = -0,53$), a w przypadku sumy THM jako przeciętną ($r = -0,43$).

W basenach rekreacyjnych B3, B4, B5 i B6, wyposażonych w urządzenia do hydromasażu, fontanny i zjeżdżalnie krótki czas retencji wody w niecce (0,3 h – 1,3 h) przy stosunkowo dużym obciążeniu kąpielowymi się (szczególnie w B5 i B6) zapewniał niski poziom chloru związanego i THM. Dodatkowo, wyposażenie tego typu basenów w atrakcje wodne sprzyja uwalnianiu z wody do powietrza chloramin (zwłaszcza trichloramin) i chloroformu [30,31].

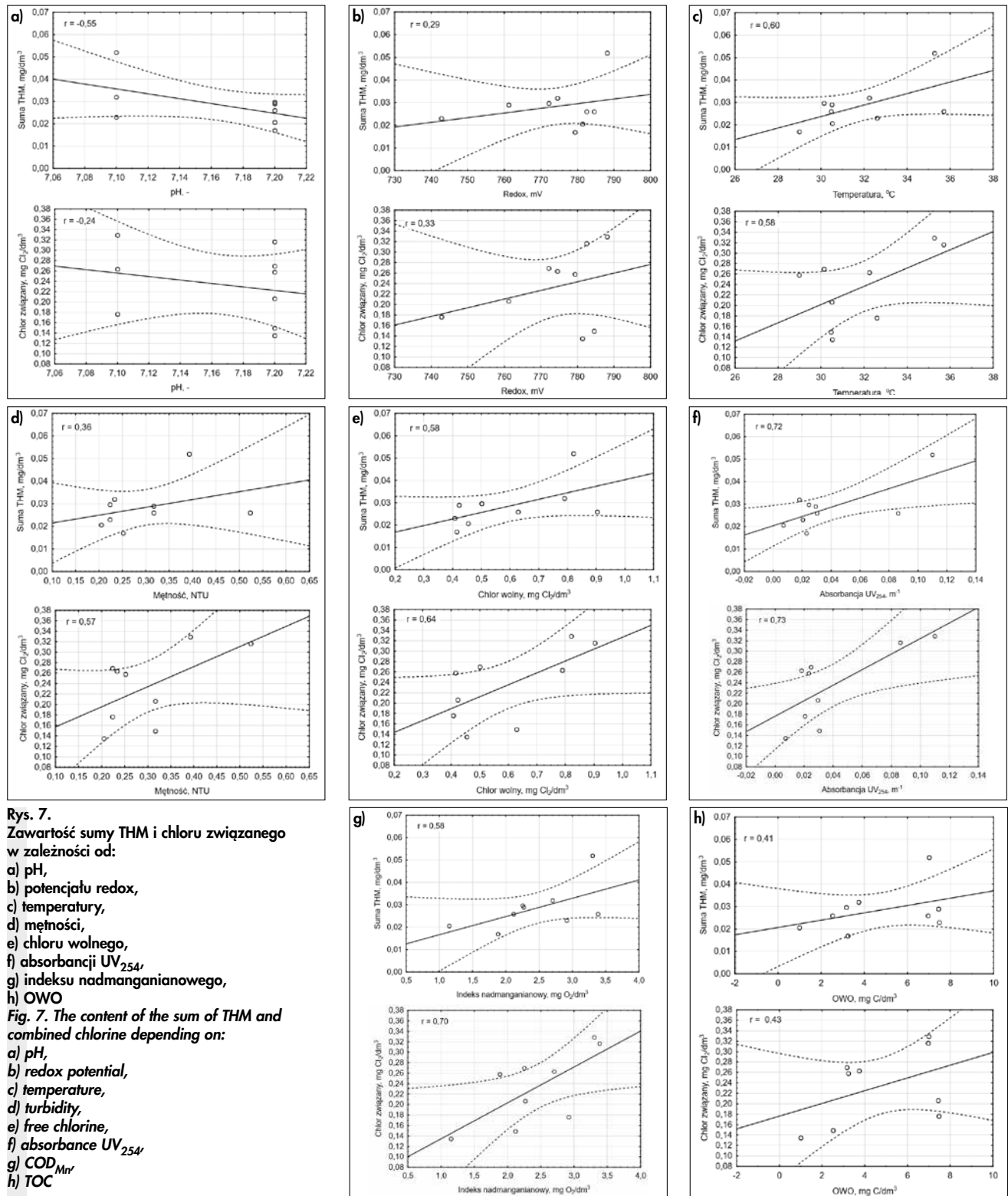
Przedstawiona analiza stanowi potwierdzenie wyników badań nad wpływem funkcji danego basenu, bezpośrednio po-

wiązanego z nią obciążenia (VB/os.), na zawartość ubocznych produktów dezynfekcji [9,32].

Analiza zależności chloru związanego i THM od pozostałych fizykochemicznych parametrów wody basenowej

Zawartość sumy THM i chloru związanego w zależności od kolejnych badanych parametrów jakości wody basenowej przedstawiają wykresy rozrzutu (rys. 7a – rys. 7h).

Podobnie jak w badaniach Hansena i in. [33] oraz Schmalza i in. [30], wykazano zależność zawartości sumy THM od wartości pH wody basenowej. W badanych próbkach wody stwierdzono zależność między tymi parametrami na poziomie $r = -0,55$. W przypadku chloru związanego zależność ta była na dużo niższym poziomie $r = -0,24$ (rys. 7a). Przy $\text{pH} = 7,1$ i $\text{pH} = 7,2$ występowały zarówno małe, jak i duże zawartości chloru związanego (np. $0,33 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$ w B8 przy $\text{pH} = 7,1$; $0,15 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$ w B5 przy $\text{pH} = 7,2$) i THM (np. $0,052 \text{ mg}/\text{dm}^3$



Rys. 7. Zawartość sumy THM i chloru związanego w zależności od:

- a) pH,
- b) potencjału redox,
- c) temperatury,
- d) mętności,
- e) chloru wolnego,
- f) absorbancji UV₂₅₄,
- g) indeksu nadmanganianowego,
- h) OWO

Fig. 7. The content of the sum of THM and combined chlorine depending on:

- a) pH,
- b) redox potential,
- c) temperature,
- d) turbidity,
- e) free chlorine,
- f) absorbance UV₂₅₄,
- g) COD_{Mn},
- h) TOC

w B8 przy pH = 7,1; 0,017 mg/dm³ w B1 przy pH = 7,2).

Trudno było również stwierdzić, w jakim stopniu wysoki lub niski potencjał redox wpłynął na zmniejszenie lub wzrost zawartości badanych UPD. Przy dużej wartości redox w B5, B7, B8 i B9 (> 780 mV) zmierzono zróżnicowane zawartości chloru związanego. W basenach B5 i B7 0,15 i 0,13 mg Cl₂/dm³, w B8 i B9 0,33 i 0,32 mg Cl₂/dm³. Podobna sytuacja występowała w przypadku zawartości sumy THM. Korelację między wartością redox a zawartością THM oraz chloru związanego oceniono jako słabą (współczynnik korelacji wynosił odpowiednio $r = 0,29$ i $r = 0,33$) (rys. 7rys. b).

Według badań m.in. Cartera i Jolla [8], Keutena i in. [34] oraz Tanga i in. [35] wyższa temperatura wody basenowej wpływa na szybsze uwalnianie wydzielin z ciała osób pływających oraz zwiększoną szybkość tworzenia i uwalniania do wody i powietrza UPD. Ponadto w przypadku basenów dla dzieci oraz wanień z hydromasażem (z podwyższoną temperaturą wody) wymagana jest większa zawartość środków dezynfekcyjnych (0,7 – 1,0 mg Cl₂/dm³), co może również wpływać na tworzenie UPD.

W niniejszych badaniach również stwierdzono wpływ podwyższonej temperatury wody basenowej na wzrost zawartości UPD na poziomie odpowiednio $r = 0,60$ (w przypadku sumy THM) i $r = 0,58$ (w przypadku chloru związanego) (rys. 7c). Dodatkowo zauważyć należy, że w basenach B8 i B9 o temperaturze wody > 35°C, pomimo wysokich stężeń chloru wolnego (0,82 i 0,90 mg Cl₂/dm³), zawartość chloru związanego była wyższa niż w próbkach wody z pozostałych niecek basenowych (rys. 3).

Pomiędzy zawartością sumy THM i chloru związanego a mętnością stwierdzono zależność na poziomie odpowiednio $r = 0,36$ i $r = 0,57$ (rys. 7d).

Współczynniki korelacji dla chloru wolnego vs. chlor związany oraz chloru wolnego vs. suma THM były na wysokim poziomie i wynosiły odpowiednio $r = 0,64$ i $r = 0,58$ (rys. 7e). Dodatkowo stwierdzono, że duże stężenia chloru wolnego szczególnie w B8, B9 i B4 nie zawsze zapewniały wymaganą zawartość chloru związanego poniżej 0,3 mg Cl₂/dm³.

Oznaczenie absorpcji UV₂₅₄ dla oceny jakości wody basenowej nie jest wymagane przepisami w tym zakresie. Jednak analiza tego parametru w połączeniu z indeksem nadmanganianowym i OWO daje możliwość potwierdzenia stopnia zanieczyszczenia wody związka-

mi organicznymi. Absorbancja UV₂₅₄ umożliwia bowiem oznaczenie związków organicznych charakteryzujących się wysoką zawartością pierścieni aromatycznych, które są prekursorami UPD [36,37]. Potwierdzeniem tego była wysoka korelacja zarówno pomiędzy absorbancją a THM ($r = 0,72$), jak i pomiędzy absorbancją i chlorem związanym ($r = 0,73$) (rys. 7f).

W przypadku zawartości sumy THM i chloru związanego w odniesieniu do indeksu nadmanganianowego stwierdzono równie wysoką korelację: $r = 0,58$ i $r = 0,70$ (rys. 7g). W odniesieniu natomiast do OWO korelację oceniono jako przeciętną ($r = 0,41$ w przypadku sumy THM i $r = 0,43$ w przypadku chloru związanego) (rys. 7h).

Ogólnie stwierdzono, że wzrost (na różnych poziomach) badanych parametrów jakości wody basenowej (z wyjątkiem pH) powodował zwiększenie zawartości sumy THM i chloru związanego.

Wnioski

- Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała istotne zróżnicowanie badanych ubocznych produktów dezynfekcji w rozpatrywanych basenach (basen sportowy, baseny rekreacyjne z atrakcjami wodnymi, baseny dla dzieci, baseny z hydromasażem).
- Zawartość analizowanych UPD zależała od powiązanych z rodzajem basenu czasu retencji wody w niecce oraz obciążenia niecki (VB/os.), zależnego z kolei bezpośrednio od objętości niecki i frekwencji.
- Pomiędzy zawartością chloru związanego i THM a obciążeniem basenu (VB/os.) stwierdzono zależność na poziomie odpowiednio $r = -0,53$ i $r = -0,43$. Zależność tę zaleca się brać pod uwagę przy projektowaniu basenów zróżnicowanych pod względem funkcji, tzn. w basenach o spodziewanym znacznym obciążeniu (głównie w basenach wyposażonych w liczne atrakcje wodne, szczególnie w urządzenia do hydromasażu) system oczyszczania wody obiegowej powinien zapewniać wysokoefektywne usuwanie prekursorów UPD.
- Najwyraźniejsze różnice między stężeniami chloru związanego, sumy THM, w tym głównie chloroformu występowały w basenie B8 o najmniejszej VB/os. (0,6 m³/os.) i w basenie B7 o największej VB/os. (67,5 m³/os.), pomimo że czas retencji wody w B8 był najkrótszy (0,1 h), a w B7 najdłuższy (4,5 h). Czynniki zasadniczo wpływającymi

na zawartość UPD (chloru związanego, THM, chloroformu) były: temperatura wody basenowej, absorbancja, indeks nadmanganianowy oraz chlor wolny ($r > 0,5$). Wzrost wartości tych wskaźników powodował również zwiększenie zawartości badanych UPD.

- W basenach z wodą o temperaturze > 35°C częściej niż w pozostałych oznaczano stężenia chloru związanego > 0,3 mg Cl₂/dm³.
- W świetle obecnego stanu wiedzy i wniosków z badań ukierunkowanych na poprawę jakości wody basenowej metodami pozwalającymi na obniżenie potencjału tworzenia UPD jest włączenie w systemy oczyszczania wody basenowej procesów filtracji membranowej (ultrafiltracji i/lub mikrofiltracji) i/lub alternatywnych procesów dezynfekcji, łączących wysoko efektywne działanie np. nadtlenku wodoru i ozonu z naświetlaniem promieniami UV.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki RP w ramach funduszy statutowych.

This work was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Poland within statutory funds.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Guidelines for Safe Recreational Water Environments. Volume 2: Swimming Pools and Similar, WHO, Geneva, 2006.
- [2] DIN 19643: Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser (Water treatment for swimming and bathing pools), Beuth-Verlag, Berlin, 2012.
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 9 listopada 2015 r. w sprawie wymagań jakim powinna odpowiadać woda na pływaniach, Dz. U. 2015, poz. 2016.
- [4] H. Ilyas, I. Masih, J.P. van der Hoek, An exploration of disinfection by-products formation and governing factors in chlorinated swimming pool water, J. Water Health. 16 (2018) 861–892. DOI 10.2166/wh.2018.067
- [5] Y. Liu, C.Y. Chen, G.S. Wang, Bench-scale assessment of the formation and control of disinfection byproducts from human endogenous organic precursors in swimming pools, Chemosphere. 224 (2019) 607–615. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.02.141.
- [6] M. Couto, A. Bernard, L. Delgado, F. Drobnic, M. Kurowski, A. Moreira, R. Rodrigues-Alves, M. Rukhadze, S. Seys, M. Wiszniewska, S. Quirce, Health effects of exposure to chlorination by-products in swimming pools, Allergy Eur. J. Allergy Clin. Immunol. 76 (2021) 3257–3275. DOI 10.1111/all.15014.
- [7] A. Bernard, Chlorination Products: Emerging Links with Allergic Diseases, Curr. Med. Chem. 14 (2007) 1771–1782. DOI 10.2174/092986707781058940.
- [8] R.A.A. Carter, C.A. Joll, Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review, J. Environ. Sci. 58 (2017) 19–50. DOI 10.1016/j.jes.2017.06.013.

- [9] J. Wyczarska-Kokot, Wieloaspektowa analiza parametrów wpływających na jakość wód basenowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2020.
- [10] O. Omisakin, I. Young, Compliance of bathers to showering before swimming in a public pool in Toronto, Ontario, *Environ. Heal. Rev.* 63 (2021) 107–113. DOI 10.5864/d2020-025.
- [11] C. Costa, R. Assuncao, D. Sequeira, F. Esteves, V. Valdiglesias, B. Laffon, J.P. Teixeira, J. Madureira, From trihalomethanes chronic daily intake through multiple exposure routes to cancer and non-cancer health risk assessment: Evidence from public Portuguese indoor swimming pools facilities using a probabilistic approach, *Sci. Total Environ.* 818 (2022) 151790. DOI 10.1016/j.SCIOTENV.2021.151790.
- [12] J. Westerlund, I.L. Bryngelsson, H. Lofstedt, K. Eriksson, H. Westberg, P. Graff, Occupational exposure to trichloramine and trihalomethanes: adverse health effects among personnel in habilitation and rehabilitation swimming pools, *J. Occup. Environ. Hyg.* 16 (2019) 78–88. DOI 10.1080/15459624.2018.1536825.
- [13] R.Y.L. Yeh, M.J. Farre, D. Stalter, J.Y.M. Tang, J. Molendijk, B.I. Escher, Bioanalytical and chemical evaluation of disinfection by-products in swimming pool water, *Water Res.* 59 (2014) 172–184. DOI 10.1016/J.WATRES.2014.04.002.
- [14] J. Grellier, L. Rushton, D.J. Briggs, M.J. Nieuwenhuijsen, Assessing the human health impacts of exposure to disinfection by-products – A critical review of concepts and methods, *Environ. Int.* 78 (2015) 61–81. DOI 10.1016/J.ENVINT.2015.02.003.
- [15] L.A. Salas, L. Font-Ribera, M. Bustamante, L. Sumoy, J.O. Grimalt, S. Bonnin, M. Aguilar, H. Mattlin, M. Hummel, A. Ferrer, M. Kogevinas, C.M. Villanueva, Gene expression changes in blood RNA after swimming in a chlorinated pool, *J. Environ. Sci.* 58 (2017). DOI 10.1016/j.jes.2017.05.011.
- [16] Wyczarska-Kokot, Lempart-Rapacewicz, Dudziak, Analysis of free and combined chlorine concentrations in swimming pool water and an attempt to determine a reliable water sampling point, *Water.* 12 (2020) 311. DOI 10.3390/w12020311.
- [17] J. Wyczarska-Kokot, A. Lempart, M. Marciniak, Research and evaluation of water quality in outdoor swimming pools, E3S Web Conf. 100 (2019) 8. DOI 10.1051/e3sconf/201910000089.
- [18] Pool Water Treatment Advisory Group, Code of Practice Code of Practice, Quality. (2017) 1–12.
- [19] C. Saunus, Planug von Schwimmbadern (Planning of swimming pools), Krammer Verlag Dusseldorf AG, Dusseldorf, 1998.
- [20] W.L. Bradford, What Bathers Put Into a Pool: A critical review of body fluids and a body fluid analog, *Int. J. Aquat. Res. Educ.* 8 (2014) 168–181. DOI 10.1123/ijare.2013-0028.
- [21] A. Kanan, T. Karanfil, Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids, *Water Res.* 45 (2011) 926–932. DOI 10.1016/j.watres.2010.09.031.
- [22] T. Pandics, A. Hofer, G. Dura, M. Vargha, T. Szigeti, E. Toth, Health risk of swimming pool disinfection by-products: A regulatory perspective, *J. Water Health.* 16 (2018) 947–957. DOI 10.2166/wh.2018.178.
- [23] M.G.A. Keuten, M.C.F.M. Peters, H.A.M. Daanen, M.K. de Kreuk, L.C. Rieveld, J.C. van Dijk, Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, *Water Res.* 53 (2014) 259–270. DOI 10.1016/j.watres.2014.01.027.
- [24] T.L.L. Teo, H.M. Coleman, S.J. Khan, Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control, *Environ. Int.* 76 (2015) 16–31. DOI 10.1016/j.envint.2014.11.012.
- [25] Q. Zheng, L.K. Jmaiff Blackstock, W. Deng, H. Wang, X.C. Le, X.F. Li, Keep swimming but stop peeing in the pools, *J. Environ. Sci. (China).* 53 (2017) 322–325. DOI 10.1016/j.jes.2017.03.006.
- [26] K. van Veldhoven, P. Keski-Rahkonen, D.K. Barupal, C.M. Villanueva, L. Font-Ribera, A. Scalbert, B. Bodinier, J.O. Grimalt, C. Zwiener, J. Vlaanderen, L. Portengen, R. Vermeulen, P. Vineis, M. Chadeau-Hyam, M. Kogevinas, Effects of exposure to water disinfection by-products in a swimming pool: A metabolome-wide association study, *Environ. Int.* 111 (2018) 60–70. DOI 10.1016/j.envint.2017.11.017.
- [27] J. Wyczarska-Kokot, K. Grubel, Wpływ chlorowania szokowego na zawartość chloramin w wodzie basenu rehabilitacyjnego, *INSTAL* 1 (2020) 36–39. DOI 10.36119/15.2020.1.5
- [28] H. Ilyas, I. Masih, J.P. van der Hoek, Disinfection methods for swimming pool water: Byproduct formation and control, *Water (Switzerland).* 10 (2018). DOI 10.3390/w10060797.
- [29] E. Yue, H. Bai, L. Lian, J. Li, E.R. Blatchley, Effect of chlorine on the formation of volatile disinfection byproducts in chlorinated swimming pools, *Water Res.* 105 (2016) 413–420. DOI 10.1016/j.watres.2016.09.018.
- [30] C. Schmalz, F.H. Frimmel, C. Zwiener, Trichloramine in swimming pools – Formation and mass transfer, *Water Res.* 45 (2011) 2681–2690. DOI 10.1016/J.WATRES.2011.02.024.
- [31] M.J. Chen, C.H. Lin, J.M. Duh, W.S. Chou, H.T. Hsu, Development of a multi-pathway probabilistic health risk assessment model for swimmers exposed to chloroform in indoor swimming pools, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1037–1044. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.10.011.
- [32] J. Wyczarska-Kokot, The problem of chloramines in swimming pool water – technological research experience, *Desalin. Water Treat.* 134 (2018) 7–14. DOI 10.5004/dwt.2018.22455.
- [33] K.M.S. Hansen, S. Willach, M.G. Antoniou, H. Mosbæk, H.-J. Albrechtsen, H.R. Andersen, Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in swimming pool water – Is less THM better?, *Water Res.* 46 (2012) 6399–6409. DOI 10.1016/J.WATRES.2012.09.008.
- [34] M.G.A. Keuten, F.M. Schets, J.F. Schijven, J.Q.J.C. Verberk, J.C. van Dijk, Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools, *Water Res.* 46 (2012) 3682–3692. DOI 10.1016/j.watres.2012.04.012.
- [35] H.L. Tang, R.J. Ristau, Y.F. Xie, S. Simard, R. Tardif, M.J. Rodriguez, C. Catto, G. Charest-Tardif, S. Simard, Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools, *Water Res.* 47 (2013) 1763–1772. DOI 10.1016/j.watres.2012.12.024.
- [36] M. Mołczan, M. Szlachta, A. Karpińska, A. Bityk, Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody, *Ochr Środow.* 28 (2006) 12–16.
- [37] G. Hua, D.A. Reckhow, I. Abusallout, Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources, *Chemosphere.* 130 (2015) 82–89. DOI 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.03.039.