

**Agnieszka WŁODYKA-BERGIER, Tomasz BERGIER,
Karolina MADEJ**

*Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska
Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska
AGH w Krakowie*

WPŁYW STOSOWANIA DEZYNFEKCJI PROMIENIAMI UV W SEKWENCJI Z CHLOROWANIEM NA JAKOŚĆ WODY BASENOWEJ

**INFLUENCE OF UV-CHLORINE SEQUENCE
ON QUALITY OF SWIMMING POOL WATER**

In the article, the results of studies on the influence of UV-chlorination sequence on the quality of the pool water are presented, they are also compared to water only chlorinated. The experiments were conducted in the AGH indoor swimming pool, where water is chlorinated with calcium hypochlorite. The low-pressure UV-lamp, which is installed there, was periodically switched on and off during research. In the samples, treated in these two disinfection variants, following parameters were analyzed: microbial pollution, calcium hypochlorite consumption, concentration of free and combined chlorine and the presence of water chlorination by-products. Within the microbiological pollution, the mesophilic and psychrophilic bacteria were analyzed, as well as coliforms, including Escherichia coli. The following chlorination by-product groups were analyzed: trihalomethanes (trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane), haloacetic acids (monochloroacetic acid, monobromoacetic acid, dichloroacetic acid, bromochloroacetic acid, dibromoacetic acid, trichloroacetic acid), haloacetonitriles (bromochloroacetonitrile, dibromoacetonitrile, dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile), halo ketones (1,1-dichloro-2-propanone, 1,1,1-trichloro-2-propanone), chloropicrin and chloral hydrate. The research results were used to discuss and assess how UV irradiation in water treatment process influences the concentration of the disinfection by-products mentioned above.

1. Wprowadzenie

Kryte baseny pływackie i kąpielowe to doskonałe miejsce do relaksu oraz zdrowej aktywności fizycznej dostępne przez cały rok. Użytkownicy oczekują odpowiedniej jakości wody basenowej, woda więc powinna być czysta, pozbawiona niewłaściwego zapachu i bezpieczna dla zdrowia. Przeciętny użytkownik basenu ocenia wodę w oparciu o łatwo dostrzegalne cechy organoleptyczne. Woda o podwyższonej mętności i barwie oraz niewłaściwym zapachu oceniana jest przez kąpiących się jako niebezpieczna dla

zdrowia i nieakceptowalna. Może się zdarzyć sytuacja, kiedy woda będzie oceniana pozytywnie przez użytkowników, a będzie stanowiła zagrożenie dla zdrowia [2], [1]. W Polsce nie ma regulacji prawnych regulujących wymagania, jakie powinna spełniać woda basenowa. Ze względu na sposób użytkowania wody przez osoby w różnym wieku, a zwłaszcza przez dzieci, powinna ona spełniać wymagania jakościowe wody przeznaczonej do picia zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. wraz z późniejszymi zmianami [18], [17]. Podczas projektowania oraz eksploatacji basenu często korzysta się z niemieckiej normy DIN 19643. Określa ona między innymi standardy, jakie powinna spełniać woda basenowa pod względem mikrobiologicznym i fizyko-chemicznym, a także określa rozwiązania techniczne dla basenów publicznych, w tym także sposób uzdatniania wody [5].

Woda basenowa zawiera różne rodzaje zanieczyszczeń. Większość z nich wnoszona jest do wody przez użytkowników. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne dostające się do wody to przede wszystkim drobnoustroje, żyjące w przewodzie pokarmowym, w górnych drogach oddechowych, błonach śluzowych i na skórze a także mikroorganizmy chorobotwórcze, które są przyczynami różnych infekcji. W tej grupie znajdują się gronkowce, będące przyczyną zachorowań na anginę, zapalenie zatok, uszu, spojówek, a także bakterie i wirusy, będące przyczyną zachorowań jelitowo-żołądkowych oraz pasożyty jelitowe [1]. Ze względu na temperaturę wody i dostępność substancji odżywczych baseny są dogodnym miejscem do rozwoju i rozprzestrzeniania się różnorodnych mikroorganizmów chorobotwórczych. Zakażenie chorobami przenoszonymi drogą wodną może nastąpić przez wypicie zanieczyszczonej mikroorganizmami wody, wdychanie aerozoli wodnych w basenach, klimatyzację czy przez bezpośredni kontakt w basenie [18]. Z tego powodu należy utrzymywać taką jakość mikrobiologiczną wody basenowej, która nie będzie stanowiła zagrożenia dla użytkowników. Powszechnym sposobem dezynfekcji wody basenowej jest chlorowanie. Minimalna wymagana wartość stężenia chloru wolnego, który pozostaje w niecie basenowej wynosi 0,2–0,5 mg Cl_2/dm^3 . W obiektach posiadających wanny z hydromasażem lub inne atrakcje z wodą o podwyższonej temperaturze (do 37°C) wymagana dawka wolnego chloru wynosi 0,7–1,0 mg Cl_2/dm^3 ze względu na ryzyko zakażeń inhalacyjnych. Nadmiar środków dezynfekcyjnych zapewnia bezpieczeństwo mikrobiologiczne, ale może być przyczyną różnych schorzeń, wśród których wymienia się różnego rodzaju alergię, astmę, zapalenie atopowe skóry czy podrażnienia oczu. Użytkownicy basenu oprócz mikroorganizmów wprowadzają inne zanieczyszczenia, takie jak pot, mocz, naskórek, a także resztki kosmetyków, substancje znajdujące się na zabrudzonych klapkach kąpielowych czy niewłaściwie czyszczonym sprzęcie pływackim. Woda basenowa charakteryzuje się dużym ładunkiem zanieczyszczeń związkami azotowymi pochodzenia organicznego. Na jedną osobę kąpiącą się przypadać może od 25 do 30 ml moczu uwalnianego podczas kąpieli [23], choć inne źródła podają, że wielkość ta może wynosić średnio 77,5 ml [20]. Wśród organicznych związków azotowych pochodzących od użytkowników basenu wymienić można: mocznik, kreatyninę, aminokwasy, glicynę, histydynę, argininę i inne. Związki te są znaczną grupą prekursorów produktów dezynfekcji (DBPs – z ang. *Disinfection By-Products*). Reakcje chloru z tymi substancjami prowadzą do powstania licznych związków organicznych, takich jak: chloraminy, trihalometany (THM), kwasy halogenoocetowe (HAA – z ang. *haloacetic acids*), halogenoketony (HK), halogenoacetonitryle (HAN), wodzian chloralu (CH – z ang. *chloral hydrate*), chloropikryna (CP) oraz związki nieorganiczne, będące produktami utleniania chlorem, takie jak chlorany, chloryny i bromiany [2], [4], [20], [3]. Związki te przedostają się do organizmu przez skórę, przewód pokarmowy oraz drogi oddechowe, wywołując liczne dolegliwości, takie

jak astma, alergia, podrażnienia oczu oraz wykazują działanie kancerogenne, np. zwiększają ryzyko zachorowań na raka pęcherza moczowego [25]. Z tych powodów należy dobrać odpowiedni sposób oczyszczania wody, który pozwoli na wyeliminowanie jak największej ilości zanieczyszczeń i zapewni użytkownikom basenów bezpieczne dla zdrowia korzystanie z basenu i komfort pływania.

Uzdatnianie wody basenowej stanowi obiekt ciągłych badań i udoskonalień. Podstawowymi procesami oczyszczania wody basenowej są procesy filtracji, dezynfekcji oraz korekta pH. Wstępna filtracja rozpoczyna się w zamontowanych przed pompami filtrach wstępnych, których zadaniem jest wyłapanie włosów i włókien, zatrzymanie większych zanieczyszczenia oraz ochrona pompy przed zanieczyszczeniem. Głównym etapem oczyszczania wody basenowej jest filtracja właściwa. Do jej przebiegu wykorzystuje się różnego rodzaju filtry i złoża filtracyjne. Kolejnym etapem jest dezynfekcja wody – najważniejszy etap ze względu na zapewnienie bezpieczeństwa mikrobiologicznego. Korekta pH jest konieczna ze względu na komfort ludzi kąpiących się, a także zapewnienie efektywnej dezynfekcji. Tradycyjna technologia, która opiera się na dawkowaniu związków chloru stała się niewystarczająca. W celu zachowania odpowiedniej jakości wody należałoby wprowadzić częstszą wymianę wody lub zainstalowanie zaawansowanych metod oczyszczania i dezynfekcji wody [24]. Do takich rozwiązań można zaliczyć układy z wysokoefektywną filtracją i dezynfekcją końcową związkami chloru, wspomaganą naświetlaniem lampami UV lub ozonowaniem wody. Metoda dezynfekcji z zastosowaniem UV cieszy się coraz większą popularnością. Polega ona na naświetlaniu wody przepływającej przez cylindry, w których umieszczone są lampy emitujące promieniowanie ultrafioletowe o określonej mocy. Metoda ta ma zastosowanie w układach z recyrkulacją wody w małych i średnich basenach, często w basenach leczniczych, w których dozowanie chloru jest niekorzystne ze względu na alergie pacjentów. W procesie dezynfekcji promieniami UV najbardziej istotna jest dawka promieniowania. Minimalna dawka skuteczna do dezynfekcji wody pitnej wynosi 400 J/m^2 . Ze względu na to, że do wody basenowej bakterie wprowadzane są w sposób ciągły i w dużej liczbie, minimalna dawka wynosi 600 J/m^2 dla basenów z całkowitą wymianą wody co 4–5 godzin. Technologia ta posiada wiele zalet, z których najważniejsze to duża skuteczność niszczenia bakterii, grzybów, wirusów i pierwotniaków; przedawkowanie nie stanowi zagrożenia; łatwa i tania eksploatacja; brak powstawania ubocznych produktów dezynfekcji; brak wpływu na smak, zapach i barwę wody. UV inicjuje reakcje fotochemiczne i fotoutleniania, które niszczą chloraminy – związki odpowiedzialne za nieprzyjemny zapach w ośrodkach basenowych. Wśród wad wymienić należy potrzebę regularnego czyszczenia powierzchni lamp oraz konieczność stosowania chlorowania końcowego, zabezpieczającego przed wtórnym zanieczyszczeniem [6], [24].

Lampy ultrafioletowe generują światło, które ma działanie bakterioobójcze. Nie wpływają na stężenie chloru, metale ciężkie, lotne związki organiczne i inne zanieczyszczenia chemiczne [24]. Chlor wprowadzany do uzdatnionej wody, określany jako chlor wolny, reaguje ze związkami organicznymi i nieorganicznymi. Nowo powstałe związki nie mają żadnych właściwości dezynfekcyjnych. Wyjątek stanowią chloraminy nieorganiczne, które powstały w wyniku połączenia chloru z azotem amonowym. Grupa tych związków nosi nazwę chloru związanego i posiada właściwości bakterioobójcze słabsze o około dwa rzędy wielkości od chloru wolnego. Suma chloru wolnego i chloru związanego nazwana jest pozostałym chlorem ogólnym. Dawka chloru, która pozwala na przeprowadzenie wszystkich procesów zużywających chlor do momentu pojawienia się chloru pozostałego to zapotrzebowanie wody na chlor [9]. Uboczne produkty chlorowania występują w niewielkich ilościach, lecz ze względu na swój mutageny, kancero-

genny czy toksyczny charakter koniecznie muszą być brane pod uwagę podczas oceny jakości wody [2]. Dopuszczalne wartości wskaźników bakteriologicznych oraz fizykochemicznych przedstawia tabela 1.

Tab. 1. Wymagania bakteriologiczne i fizyko-chemiczne jakie powinna spełniać woda basenowa [18], [17], [5]

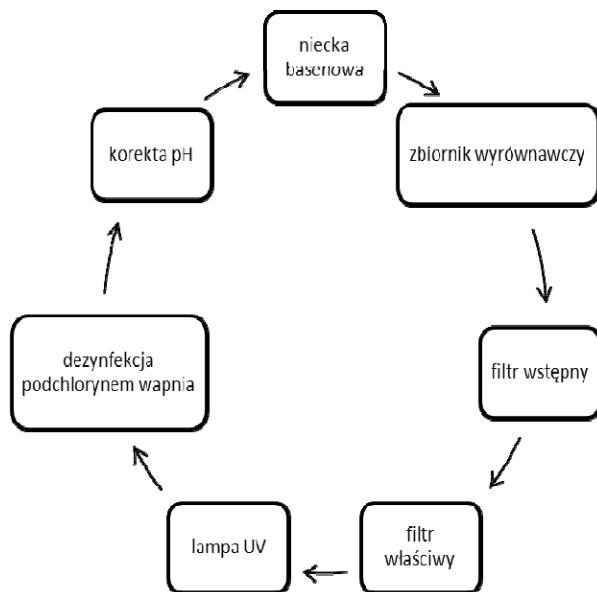
Tab. 1. Bacteriological and physicochemical standards for swimming pool water [18], [17], [5]

Parametr	Najwyższe dopuszczalne stężenie		Jednostka
	Rozporządzenie Ministra Zdrowia	DIN 19643	
Wymagania fizyko-chemiczne			
Azotany	50	20	mg/dm ³
Azotyny	0,50	-	
Σ THM	0,1	-	mg/dm ³
Bromodichlorometan	0,015	-	mg/dm ³
Trichlorometan (chloroform)	0,030	0,02	mg/dm ³
Chlor wolny	0,3	0,3 – 0,6	mg/dm ³
Amonowy jon	0,50		mg/dm ³
Ogólny węgiel organiczny	Bez nieprawidłowych zmian		
pH	6,5 – 9,5		
Wymagania mikrobiologiczne			
<i>E. coli</i> lub bakterie grupy coli typu kałowego termotolerancyjne	0	0	jtk/100 cm ³
Gronkowce koagulazododatnie	-	-	jtk/100 cm ³
Ogólna liczba mikroorganizmów w 36°C po 48 h	-	100	jtk/cm ³

2. Materiały i metody

2.1. Opis obiektu badań

Badania przeprowadzono na próbkach wody basenowej pochodzącej z niecki basenu sportowego krytego basenu Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, który funkcjonuje od 2008 roku i mieści się w Krakowie przy ul. Buszka 4. Niecka basenowa, o wymiarach 25 m x 16 m i głębokości od 1,35 m do 1,8 m, napełniana jest wodą z miejskiej instalacji wodociągowej. Uzupełnianie strat wody w basenie następuje poprzez zbiornik wyrównawczy. Całkowita wymiana wody następuje raz do roku. Odprowadzona woda trafia do kanalizacji miejskiej. Instalacja basenu wyposażona jest w układ kontroli i sterowania SUW IM KONTROL POOL. Układ ten pozwala na utrzymanie właściwych parametrów wody, takich jak: wartość pH, stężenie chloru, poziom redox oraz temperatura wody. Dodatkowo dwa razy dziennie wykonuje się test metodą kolorymetryczną na obecność chloru w wodzie basenowej, w celu sprawdzenia niezawodności urządzeń i dodatkowej ochrony użytkowników. Basen sportowy pracuje w obiegu zamkniętym z czynnym przelewem. Basen sportowy wyposażony jest w pionowy system cyrkulacji wody. W dnie basenu umieszczone są dysze doprowadzające wodę, natomiast odprowadzenie wody w celu jej uzdatniania następuje przelewem górnym (rynnny przelewowe typu fińskiego w dwóch dłuższych ścianach basenu, poza krawędziami niecki). Procesy uzdatniania wody obejmują procesy fizyczne i chemiczne. Woda basenowa odprowadzana jest systemem rynien przelewowych do zbiornika wyrównawczego, skąd kierowana jest pompami cyrkulacyjno-obiegowymi na filtr wstępny, którego zadaniem jest wychwycenie włosów i innych większych zanieczyszczeń. Za pomocą rozdzielnika woda zostaje rozprowadzona na górnej powierzchni wielowarstwowego piaskowego złoża filtracyjnego (dwa filtry o średnicy 1800 mm i wysokości 1,2 m typu Meditteran). Zanieczyszczenia, które zostają na dnie niecki basenowej usuwane są za pomocą odkurzacza basenowego. Do wody dodawany jest koagulant w celu poprawy parametrów filtracji. Stosowanym środkiem jest flokulant HTH w postaci płynnej. Po filtracji woda naświetlana jest promieniowaniem ultrafioletowym. Do tego celu stosowana jest lampa niskociśnieniowa Spektron 100 firmy WEDECO, której minimalna dawka promieniowania ultrafioletowego wynosi 400 J/m^2 , do dezynfekcji wody basenowej stosowana dawka to 500 J/m^2 . Lampa jest przystosowana do przepływu o maksymalnej wielkości $113 \text{ m}^3/\text{h}$ i transmisji UV na poziomie 88%. Następnie woda przepływa przez wymienniki ciepła, które ją podgrzewają do temperatury 26–28°C. Kolejnym procesem jest dezynfekcja roztworem chloru, który jest dozowany do rurociągu instalacji basenowej za filtrami za pomocą urządzenia EasiFlo. Środkiem dezynfekującym jest podchloryn wapnia w postaci pastylek. Do neutralizacji dezynfektanta używany jest tiosiarczan sodu. Ostatnim etapem uzdatniania wody jest korekta pH wody, która odbywa się 50% kwasem siarkowym w postaci związku HTH pH minus. Tak uzdatniona woda ponownie wprowadzana jest do basenu za pomocą dysz dennych. Schemat uzdatniania wody przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Schemat technologiczny uzdatniania wody basenowej

Fig. 1. Swimming pool water treatment scheme

2.2. Pobór próbek

Próbki wody pobierano od 16 kwietnia do 23 lipca 2013 r. w odstępach tygodniowych. Sposób dezynfekcji wody basenowej ulegał cyklicznej zmianie. Przez dwa tygodnie woda basenowa była dezynfekowana w sekwencji UV–chlor, następnie przez kolejne dwa tygodnie dezynfekacja przeprowadzana była samym chlorem. W ten sposób pobrano 14 próbek wody – 8 dezynfekowanej w sekwencji UV–chlor i 6 dezynfekowanej samym chlorem. Próbki wody pobierano z basenu sportowego około 2 m od drabinek basenowych i z głębokości około 30 cm. Wodę pobierano w następujący sposób:

- do oznaczania HAA do butelki o pojemności 100 cm³, w której znajdowało się 0,05 g bezwodnego siarczany (VI) sodu,
- do oznaczania lotnych ubocznych produktów dezynfekcji (VDBPs – z ang. *volatile disinfection by-products*) do butelki o pojemności 100 cm³, w której znajdowało się 0,02 cm³ kwasu askorbinowego o stężeniu 20 g/dm³,
- do oznaczania chloru do butelki o pojemności 250 cm³,
- do oznaczeń mikrobiologicznych do butelki o pojemności 700 cm³, która została wysterylizowana na sucho przez 1 h w temperaturze 200°C w autoklawie z dodatkiem 0,7 cm³ 1,8% tiosiarczany sodu.

2.3. Metody analityczne

Ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych oznaczano metodą posiewu wgłębnego na agarze odżywczym zgodnie z PN-EN ISO 6222 [13]. Na płytce Petriego umieszczono 1 ml badanej próbki, dodano około 20 cm³ upłynnionego podłoża. Ruchem okrężnym delikatnie wymieszano i odczekano do momentu zestalenia podłoża. Następnie płytki umieszczono w szafach termostatycznych o temperaturach 22±2°C i 36±2°C i inkubowano próbki odpowiednio przez 72 h i 48 h. Ilość kolonii mikroorganizmów psychrofilnych i mezofilnych zliczono na liczniku kolonii bakterii firmy Pol-Eko.

Oznaczenie ilościowe bakterii grupy coli i *Escherichia coli* wykonano metodą filtracji membranowej, zgodnie z PN-EN ISO 9308-1 [14]. 100 cm³ próbki przesączono przez filtr membranowy, który umieszczono na agarze laktozowym z TTC i tergitolem. Gotową próbkę inkubowano przez 24 h w temperaturze 36±2°C. Zliczano wszystkie bakterie grupy coli. Te kolonie, które uznano za domniemane termotolerancyjne (żółte kolonie z żółtą strefą centralną pod filtrem) przeszczepiano na agar standardowy i inkubowano przez 24 h w temperaturze 36±2°C. Na czystych szczepach z hodowli na agarze wykonano test na oksydazę. Wszystkie kolonie oksydazoujemne przeszczepiono do próbówki z wodą peptonową z laktozą i inkubowano przez 24 h w temperaturze 36±2°C oraz do próbówki z bulionem laurylotryptozowym z mannitolem i trypofanem i inkubowano przez 24 h w temperaturze 44±2°C. Odbarwienie się wody peptonowej i produkcja gazu potwierdzała obecność bakterii grupy coli. Z kolei produkcja gazu w probówkach z bulionem laurylotryptozowym, przy równoczesnym uzyskaniu potwierdzenia na wodzie peptonowej, potwierdzała obecność bakterii grupy coli termotolerancyjnych. Produkcja gazu i pojawienie się zabarwienia po dodaniu odczynnika Kovacsa potwierdzała obecność bakterii *E. coli*.

Pośród VDBPs oznaczano cztery związki z grupy THM: trichlorometan, bromodichlorometan, dibromochlorometan i tribromometan; cztery związki z grupy HAN: trichloroacetonitryl, dichloroacetonitryl, bromochloroacetonitryl i dibromoacetonitryl; dwa HK: 1,1-dichloropropanon i 1,1,1-trichloropropanon; CH i CP. Związki te oznaczano przy pomocy chromatografu gazowego Trace Ultra DSQII GC-MS firmy Thermo Scientific. Jako gaz nośny używany był hel. Rozdziału związków dokonywano na kolumnie kapilarnej RxiTM-5ms firmy Restek (grubość filmu 0,5 µm; długość kolumny 30 m; średnica wewnętrzna kolumny 0,25 mm). Analizowane VDBPs ekstrahowano z próbki wody przy pomocy MTBE (eter metyloowo-tert-butylowy) i analizowano na GS-MS. Zastosowano następujący program temperaturowy – 35°C (9,5 min) do 200°C (0 min), narost temperatury 40°C/min. Limity oznaczalności poszczególnych związków to 0,01 µg/dm³.

Oznaczano również sześć związków z grupy HAA: kwas monochlorooctowy, kwas monobromooctowy, kwas dichlorooctowy, kwas trichlorooctowy, kwas bromochlorooctowy i kwas dibromooctowy. Stężenie HAA oznaczano wykorzystując metodę kwaśnej estryfikacji i GC-MS (Trace Ultra DSQII, Thermo Scientific). Jako gaz nośny używany był hel. Do rozdzielenia związków użyto kolumny kapilarnej RxiTM-5ms (Restek) (faza stacjonarna 0,5 µm; długość kolumny 30 m; średnica kolumny 0,25 mm). HAA ekstrahowano za pomocą kwaśnej ekstrakcji ciecz-ciecz z MTBE (eter metyloowo-tert-butylowy). 0,9 cm³ ekstraktu przenoszono do 15-cm³ butelek z ciemnego szkła, następnie dodawano 2 cm³ roztworu kwasu siarkowego w metanolu (10%) i próbki umieszczano w łaźni wodnej w temperaturze 50°C na 1 h. Po tym czasie chłodzono je w temperaturze 4°C przez 10 min i dodawano 5 cm³ roztworu pięciowodnego siarczynu miedzi (II) i bezwodnego siarczynu sodu (odpowiednio 50 g/dm³ i 100 g/dm³). Próbkę

wytrząsano przez 2 min i pozostawiano na około 5 min. Do nastrojki na GC stosowano ekstrakt utworzony w górnej warstwie roztworu. Kolumna chromatografu była ogrzewana od 40°C (0 min) do 100°C (5 min) z narostem temperatury 40°C/min, następnie do 200°C

(0 min) z narostem 8°C/min. Limit oznaczalności wynosił 0,50 µg/dm³ dla kwasu monochloro- i monobromooctowego, 0,01 µg/dm³ dla pozostałych HAA.

Stężenie chloru wolnego i ogólnego wyznaczano metodą kolorymetryczną z DPD (N,N-dietylofenylendiamina) zgodnie z PN-ISO 7393-2 [15]. Zawartość chloru mierzono za pomocą spektrofotometru Aurius 2021 UV-VIS firmy Cecil Instruments. Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,03 mg/dm³.

Węgiel organiczny (C-org) oznaczano zgodnie z PN-EN 1484 [10]. Do utleniania materii organicznej w fazie ciekłej stosowano nadsiarczan sodu (100°C, 2h). CO₂, który powstał w wyniku utleniania materii organicznej, oznaczano na Trace Ultra DSQII GC-MS (Thermo Scientific). Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,3 mg/dm³.

Stężenie azotu organicznego (N-org) wyliczano jako różnicę azotu ogólnego i azotu nieorganicznego (NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N). Związki azotu były oznaczane fotometrycznie w kuwetach 5 cm przy użyciu testów firmy Nanocolor na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS (Cecil Instruments). Limity oznaczalności związków azotu wynosiły: azot ogólny – 0,1 mg/dm³; NH₄-N – 0,01 mg/dm³; NO₂-N – 0,002 mg/dm³; NO₃-N – 0,02 mg/dm³.

Stężenie bromków oznaczano metodą spektrofotometryczną z chloraminą T jako czynnikiem utleniającym oraz czerwinią fenolową jako wskaźnikiem. Zawartość bromków mierzono na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS firmy Cecil Instruments. Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,1 mg/dm³.

Odczyn i przewodność elektryczną właściwą (PEW) oznaczano metodami elektrometrycznymi zgodnie z odpowiednimi normami PN-EN ISO 10523:2012 [12] i PN-EN 27888:1999 [11].

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka badanej wody basenowej

W tabeli 2 przedstawiono wyniki wybranych oznaczeń wykonywanych podczas badań. Zaprezentowano stężenie jonów bromkowych (Br⁻), azotu organicznego (N-org), węgla organicznego (C-org), pH, a także ilość osób, korzystających z basenu w dniu pomiarowym (od rana do momentu poboru próbek wody).

Tab. 2. Jakość wody basenowej

Tab. 2. Quality of swimming pool water

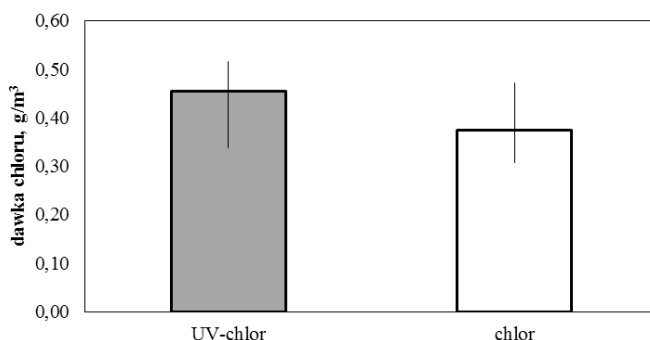
	Br- [mg/dm ³]	N-org [mg/dm ³]	C-org [mg/dm ³]	ilość osób	pH	PEW [mS/cm]
Sekwencja UV-chlor						
średnia	0,43	0,93	2,69	170	7,36	1,154
min	0,37	0,11	2,09	58	7,30	0,324
maks.	0,47	1,99	3,75	263	7,41	1,334
mediana	0,43	0,87	2,45	175	7,37	1,259
Chlor						
średnia	0,43	0,96	2,57	170	7,38	1,302
min	0,42	0,05	1,28	66	7,32	1,285
maks.	0,44	2,37	3,57	267	7,42	1,328
mediana	0,43	0,92	2,75	196	7,39	1,301

W pobranych 8 próbkach wody basenowej w sekwencji UV–chlor stężenie jonów bromkowych wahało się od 0,37 do 0,47 mg/dm³. Wartość średnia wynosiła 0,43 mg/dm³. Stężenie azotu organicznego (N-org) charakteryzowało się dużymi wahaniami – najmniejsze wynosiło 0,11 mg/dm³, natomiast największe 1,99 mg/dm³. Średnia spośród 8 próbek wynosiła 0,91 mg/dm³. Zawartość węgla organicznego (C-org) również charakteryzowała się dużymi wahaniami. Średnie stężenie C-org wynosiło 2,67 mg/dm³, minimalne 2,09 mg/dm³, a maksymalne 3,75 mg/dm³. Liczba osób, które korzystały z basenu sportowego była bardzo różna. Wartość pH wody kąpielowej nie wykazywała zbyt dużych wahań. Średnią przewodność elektryczną oszacowano na poziomie 1,154 mS/cm.

Przy prowadzeniu dezynfekcji samym chlorem pobrano 6 próbek wody. Stężenie jonów bromkowych wahało się od 0,42 do 0,44 mg/dm³. Średnie stężenie było takie samo jak w przypadku sekwencji UV–chlor i wynosiło 0,43 mg/dm³. Stężenie azotu organicznego wykazywało znaczne wahania. Maksymalne stężenie (2,37 mg/dm³) N-org było prawie 50-krotnie większe od stężenia minimalnego (0,05 mg/dm³). Średnie stężenie azotu organicznego wynosiło 0,96 mg/dm³. Stężenie węgla organicznego wynosiło 2,57 mg/dm³ i było nieco mniejsze niż w przypadku sekwencji UV–chlor. Liczba osób korzystających z basenu również wykazywała znaczne wahania. Wartość pH była na poziomie 7,38, a PEW wynosiła nieco więcej niż w przypadku stosowania sekwencji UV–chlor i wynosiła 1,302 mS/cm.

3.2. Zużycie i formy chloru

Na rys. 2 przedstawiono zapotrzebowanie na chlor do dezynfekcji wody w przypadku stosowania sekwencji dezynfektantów UV–chlor i samego chlorowania.



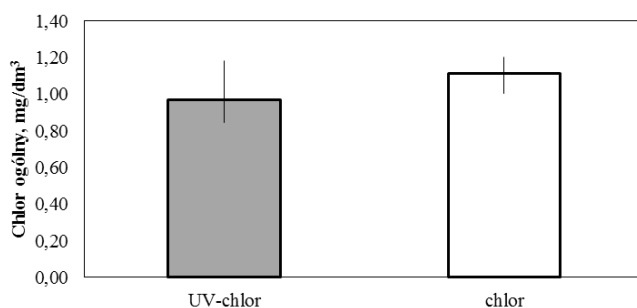
Rys. 2. Zapotrzebowanie na chlor

Fig. 2. Chlorine demand

W przypadku dezynfekcji sekwencją UV–chlor zaobserwowano większe zapotrzebowanie na chlor niż w przypadku stosowania samego chloru. Zapotrzebowanie na chlor przy włączonej lampie UV wahało się w granicach od 0,34 do 0,52 g/m³, a średnia dawka wynosiła 0,45 g/m³ (mediana 0,48 g/m³). W przypadku stosowania samego chloru do dezynfekcji wody basenowej średnie zapotrzebowanie na chlor wynosiło 0,37 g/m³ (mediana 0,34 g/m³), a dawki chloru wahały się od 0,31 do 0,47 g/m³.

Chociaż wydawałoby się, że stosowanie chlorowania w sekwencji z dodatkową metodą dezynfekcji (jaką jest promieniowanie UV) mogłoby obniżyć dawkę chloru, to ze względu na rozpad wolnego chloru pod wpływem promieniowania UV [4] obserwuje się zwiększenie zapotrzebowania na chlor. Wyniki niniejszych badań potwierdzają tę teorię. Średnie zapotrzebowanie na chlor w przypadku włączonej lampy UV było o około 0,1 g/m³ wyższe niż przy samym chlorowaniu.

Na rys. 3 przedstawiono stężenie chloru ogólnego dla wariantów dezynfekcji z włączoną i wyłączoną lampą UV.

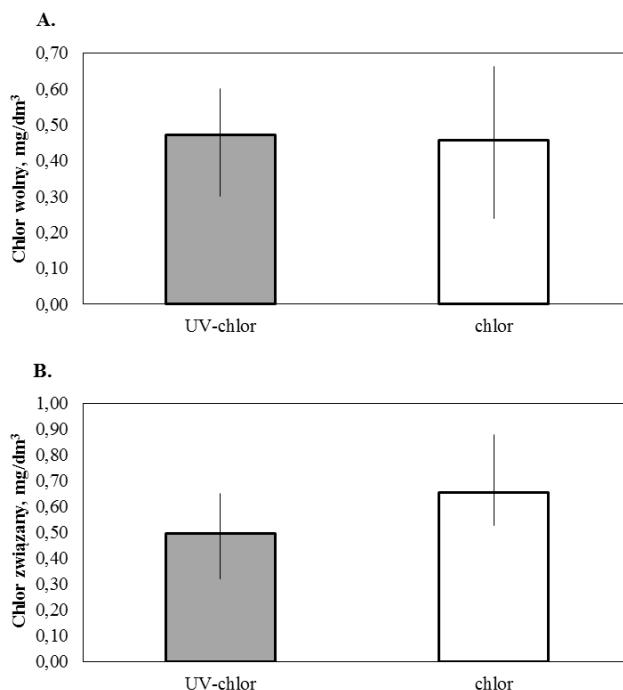


Rys. 3. Stężenie chloru ogólnego

Fig. 3. Total chlorine concentration

Pomimo wyższych dawek chloru w przypadku stosowania promieniowania UV w sekwencji z chlorowaniem, średnie stężenie chloru ogólnego w wodzie basenowej wynosiło $0,97 \text{ mg/dm}^3$ i było mniejsze niż w przypadku dezynfekcji samym chlorem ($1,11 \text{ mg/dm}^3$). Wahania stężeń chloru ogólnego przy stosowaniu do dezynfekcji sekwencji UV-chlor wynosiły od $0,84$ do $1,18 \text{ mg/dm}^3$, natomiast w przypadku stosowania tylko chlorowania od $1,00$ do $1,20 \text{ mg/dm}^3$.

Na rys. 4 przedstawiono stężenia chloru wolnego (rys. 4A) i związanego (rys. 4B) w rozpatrywanych wariantach dezynfekcji wody basenowej. Średnie stężenie chloru wolnego w wodzie basenowej dezynfekowanej sekwencją dezynfektantów UV–chlor wynosiło $0,47 \text{ mg/dm}^3$ (mediana $0,51 \text{ mg/dm}^3$), natomiast przy samym chlorowaniu $0,46 \text{ mg/dm}^3$ (mediana $0,47 \text{ mg/dm}^3$). Zbliżone wartości tych stężeń dla obydwu wariantów dezynfekcji wynikają z konieczności utrzymania stężenia wolnego chloru na poziomie $0,5 \text{ mg/dm}^3$. W przypadku stosowania samego chloru obserwuje się natomiast podwyższone wartości stężenia chloru związanego w porównaniu z wariantem dezynfekcji sekwencją UV–chlor. Średnie stężenie chloru związanego przy samym chlorowaniu wynosiło $0,65 \text{ mg/dm}^3$ (minimum $0,53 \text{ mg/dm}^3$, maksimum $0,88 \text{ mg/dm}^3$), natomiast średnie stężenie chloru związanego przy włączonej lampie UV wynosiło $0,50 \text{ mg/dm}^3$ (od $0,32$ do $0,65 \text{ mg/dm}^3$). Badania innych autorów [3], [7] wykazały, że użycie promieniowania UV oraz chlorowania prowadzi do wzrostu ilości chloru aktywnego poprzez fotolizę części związków chloru związanego. Zresztą stosowanie UV jest popularną metodą redukcji chloramin w basenach kąpielowych [4].



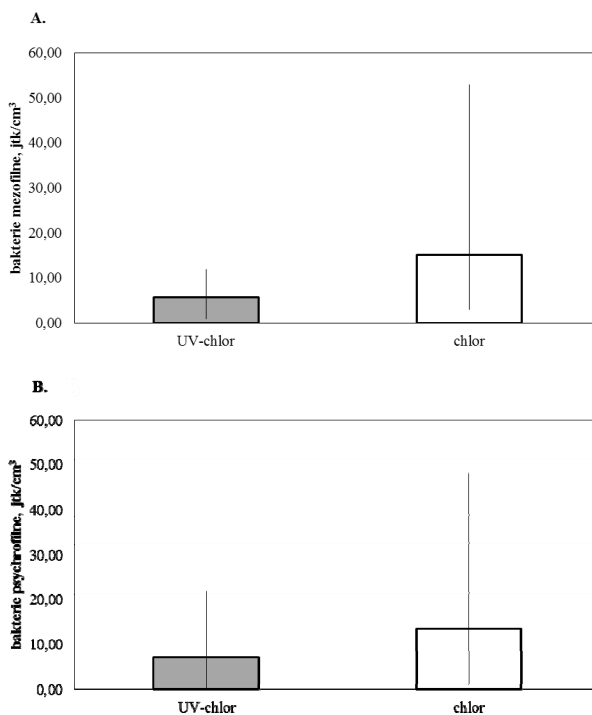
Rys. 4. Stężenie chloru: (A) wolnego, (B) związanego

Fig. 4. Concentration of: (A) free chlorine, (B) combined chlorine

3.3. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne

Na rys. 5 przedstawiono ogólną liczbę bakterii mezofilnych (rys. 5A) i psychrofilnych (rys. 5B) dla dwóch rozpatrywanych wariantów dezynfekcji wody basenowej. W przypadku ogólnej liczby bakterii mezofilnych sekwencja UV–chlor daje dużo lepsze rezultaty dezynfekcyjne. W tym przypadku średnia ilość bakterii wynosiła 6 jtk/1cm³. Maksymalna liczba bakterii mezofilnych w tym wariantcie dezynfekcji wody basenowej wynosiła 12 jtk/1cm³, natomiast minimalna 1 jtk/1cm³. Dezynfekcja samym chlorem nie dawała tak dobrych rezultatów. Średnia ilość ogólnej liczby mikroorganizmów mezofilnych, zdolnych do wzrostu w 36±2°C wynosiła 15 jtk/1cm³ i jest to wartość ponad dwukrotnie większa niż w przypadku stosowania sekwencji UV–chlor. Maksymalna obserwowana liczba bakterii mezofilnych w przypadku stosowania tylko chloru do dezynfekcji wody basenowej wynosiła 53 jtk/1cm³, a minimalna 3 jtk/1cm³.

Podobnie jak w przypadku bakterii mezofilnych, obserwowano większą liczbę bakterii psychrofilnych w próbkach wody basenowej dezynfekowanej tylko chlorem. Średnia ilość psychrofilii w przypadku stosowania sekwencji UV–chlor wynosiła 7 jtk/1cm³, a w przypadku samego chlorowania 13 jtk/1cm³. Obserwowano duże wahania liczby bakterii psychrofilnych pomiędzy wartością minimalną a maksymalną. W przypadku dezynfekcji sekwencją dezynfektantów UV–chlor liczba mikroorganizmów psychrofilnych wahała się w granicach 0–22 jtk/1cm³, natomiast przy dezynfekcji samym chlorem 1–48 jtk/1cm³.



Rys. 5. Liczba bakterii heterotroficznych: (A) mezofile, (B) psychrofile

Fig. 5. Numbers of heterotrophic bacteria: (A) mesophiles, (B) psychrophiles

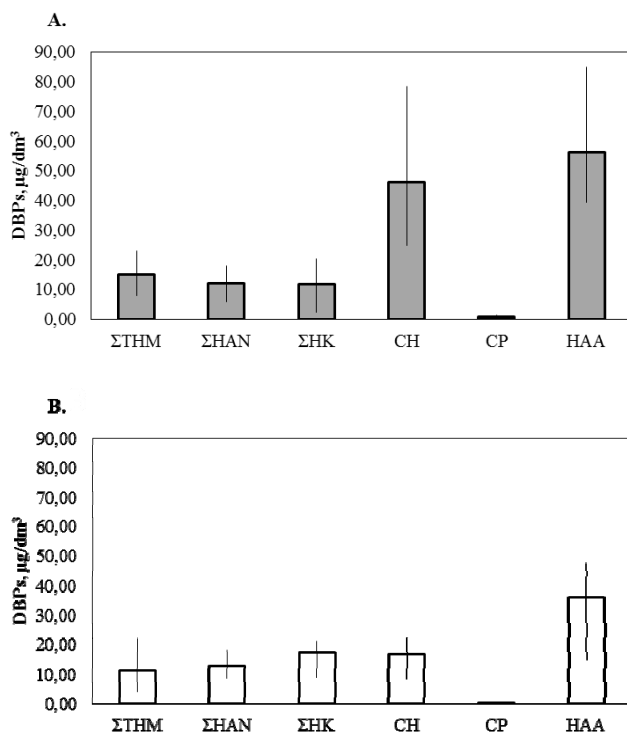
W pobranych próbkach wody w analizowanym okresie badawczym oznaczano również bakterie grupy coli. Na agarze laktozowym z TTC i tergitolem wyrastały kolonie bakterii, jednak bez przebiccia na żółto. Większy wzrost tych kolonii obserwowano przy sekwencji UV–chlor. Tylko dla jednej próbki, pobranej w czasie gdy lampa UV była włączona, uzyskano potwierdzenia na obecność bakterii z grupy coli, w tym *Escherichia coli*.

3.4. Produkty uboczne chlorowania

Na rys. 6 przedstawiono stężenia poszczególnych grup produktów ubocznych w wodzie basenowej dezynfekowanej sekwencją dezynfektantów UV–chlor (rys. 6A) i samym chlorem (rys. 6B). Podczas dezynfekcji wody basenowej sekwencją dezynfektantów wytworzyło się więcej produktów ubocznych niż podczas dezynfekcji wody samym chlorem. Średnia sumy produktów ubocznych z poszczególnych pomiarów przy włączonej lampie UV wynosiła 179,70 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast przy wyłączonej 136,64 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Śród produktów ubocznych wytworzonych w wodzie basenowej przy włączonej lampie UV największą grupę stanowiły HAA (39,7%) i CH (32,6%), udział pozostałych grup produktów ubocznych był znacznie mniejszy i wynosił 10,6% dla THM; 8,5% dla HAN; 8,2% dla HK oraz 0,5% dla CP. W przypadku wody tylko chlorowanej również zaobserwowano najwyższy udział HAA (38,1%), jednak CH nie był tworzony tak intensywnie jak w przypadku sekwencji UV–chlor, jego udział w ogólnej ilości oznaczanych produktów ubocznych chlorowania wynosił 17,7%. W pobranych próbkach wody poddawanej tylko chlorowaniu zaobserwowano wysoki udział związków z grupy HK (18,3%), udział pozostałych grup halogenowych produktów ubocznych wynosił 13,6% dla HAN, 12,1% dla THM i 0,3% dla CP.

W wodach poddanych promieniowaniu UV i chlorowaniu również inni autorzy zaobserwowali zwiększenie ilości wytwarzanych produktów ubocznych dezynfekcji w stosunku do ilości wytwarzanej podczas samego chlorowania [3], [7], [19], [4]. Stosowanie promieniowania UV wraz z późniejszym chlorowaniem wody basenowej może znacząco zmienić potencjał tworzenia się produktów ubocznych dezynfekcji ze względu na inicjowanie przez promieniowanie UV szeregu reakcji utleniania, hydroksylowania, nitracji i homolizy [4], [8], [19]. Wyniki badań przeprowadzone na próbkach wody pobranych z basenu AGH wskazują na znaczny wzrost CH i związków z grupy HAA w wodzie dezynfekowanej sekwencją dezynfektantów w porównaniu do wody tylko chlorowanej. Stężenie HAA przy wariacie dezynfekcji z włączoną lampą UV wzrosło o 55%, natomiast stężenie CH aż o 175%. W badaniach przeprowadzonych przez Water Research Foundation na wodzie pitnej [19] ilość kwasów halogenooctowych nie różniła się znacznie po zastosowaniu UV. Uzyskane wyższe stężenia HAA w wodzie z basenu AGH mogą wynikać z faktu, że HAA należą do grupy nielotnych produktów ubocznych chlorowania, a pozostałe analizowane produkty uboczne łatwo przedostają się do fazy nadpowierzchniowej. Przeprowadzone badania przez Cimetiere'a i in. [4] na wodzie basenowej w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych potwierdziły brak wpływu zastosowania UV na potencjał tworzenia się HAA oraz nieznaczny wpływ na zwiększenie się ilości CH.

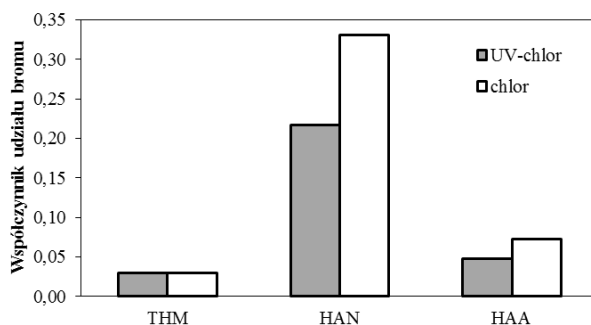


Rys. 6. Stężenie poszczególnych grup produktów ubocznych dezynfekcji: (A) przy sekwencji dezynfektantów UV–chlor, (B) przy samym chlorowaniu

Fig. 6. Particular group of disinfection by-products concentration: (A) UV–chlorination sequence, (B) chlorination alone

Jak pokazują badania Cassan'a i in. [3] zastosowanie promieniowania UV do dezynfekcji wody basenowej powoduje zwiększenie reaktywności prekursorów powstawania THM, przy czym w większym stopniu prowadzi do tworzenia chloroformu niż bromowych rodzajów THM. Powodem zwiększonej ilości powstających THM-ów podczas stosowania UV może być homoliza wody i wytworzenie pary rodników HO[•], H[•] oraz rodnika Cl[•] który jest w stanie rozerwać wiązanie C–H i doprowadzić do powstania chloroformu z materii organicznej i aktywnego chloru. Ponadto wzrost stężenia chloru aktywnego poprzez fotolizę chloru związanego może być powodem zwiększenia ilości chloroformu [3]. W badaniach prowadzonych na basenie AGH również zaobserwowano wyższe stężenia związków z grupy THM w wariacie z włączoną lampą UV. Średnie stężenia sumy THM były o 30% wyższe przy zastosowaniu sekwencji dezynfektantów UV–chlor w porównaniu z samym chlorowaniem. W przypadku związków z grupy HAN, przy sekwencyjnym zastosowaniu UV i chlorowania, zaobserwowano obniżenie dichloroacetoniryłu [19]. Badania przeprowadzone na basenie AGH również potwierdziły tą teorię, zawartość HAN w wodzie naświetlanej promieniami UV była o około 7% niższa niż w wodzie pobranej w czasie kiedy lampa była wyłączona.

Na rys. 7 przedstawiono współczynnik udziału bromu (BIF – z ang. *bromine incorporation factor*), który opisuje molowy udział bromowych pochodnych produktów ubocznych chlorowania i jest miarą części produktów ubocznych w danej grupie, które są częściowo lub całkowicie zbromowane [22].



Rys. 7. Współczynnik udziału bromu

Fig. 7. Bromine incorporation factor

Współczynnik udziału bromu dla związków z grupy THM w przypadku zastosowania UV przed chlorowaniem i samego chlorowania nie zmienił się i wynosił dla obu przypadków 0,03. W przypadku halogenoacetonitryli zaobserwowano wzrost współczynnika BIF w przypadku stosowania tylko chlorowania (0,33) w porównaniu z wodą dezynfekowaną sekwencją dezynfektantów UV–chlor (0,22) i jest to spowodowane wzrostem udziału w ogólnej liczbie HAN dibromoacetonitrylu. W przypadku HAA również zaobserwowano wyższy współczynnik BIF w przypadku wody tylko chlorowanej (0,07) w porównaniu z wodą pobraną z basenu przy włączonej lampie UV (0,05).

4. Wnioski

Przeprowadzone badania na wodzie pobranej z basenu AGH w Krakowie wykazały wpływ zastosowania lampy UV w sekwencji z chlorowaniem na jakość wody basenowej. W porównaniu z wodą tylko chlorowaną stosowanie sekwencji dezynfektantów UV–chlor powodowało wzrost zapotrzebowania na chlor do dezynfekcji wody. Stosowanie lampy powodowało zmniejszenie udziału chloru związanego i chloru ogólnego, co powinno mieć przełożenie na poprawę własności organoleptycznych wody. Stosowanie promieniowania UV wspomaga również dezaktywację mikroorganizmów. Choć zawartość mikroorganizmów w wodzie basenowej nie została w żadnej pobranej próbce przekroczona, to w przypadku wspomaganie dezynfekcji promieniowaniem UV uzyskiwano lepszy efekt dezynfekcyjny w stosunku do analizowanych bakterii heterotroficznych. Promieniowanie UV może jednak zwiększać stężenie w wodzie basenowej orga-

nicznych halogenowych produktów ubocznych chlorowania. Przeprowadzone badania wykazały wzrost stężenia produktów ubocznych chlorowania o ponad 30% w przypadku zastosowania lampy UV w sekwencji z chlorowaniem w porównaniu do wody tylko chlorowanej. Produkty uboczne, dla których zaobserwowano znaczący wzrost w przypadku dezynfekowania wody sekwencją dezynfektantów UV–chlor to kwasy halogeno-octowe (o 55%) oraz wodzianu chloralu (o 175%). W przypadku włączenia lampy UV przy uzdatnianiu wody basenowej zaobserwowano wzrost udziału bromowych pochodnych dla halogenoacetonitryli i kwasów halogeno-octowych, dla związków z grupy trihalometanów nie zaobserwowano takiej zależności.

Stosowanie lampy UV do uzdatniania wody basenowej jest kontrowersyjne. Podjęcie decyzji o wyłączeniu lampy UV z ciągu technologicznego uzdatniania wody basenowej wymaga szeregu badań, głównie pod kątem wpływu sekwencji UV–chlorowanie na stabilność mikrobiologiczną wody basenowej.

Praca została sfinansowana z funduszu badań statutowych nr 11.11.150.008 Katedry Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie.

Bibliografia

- [1] Biłozor, S. Jakość wody w krytych basenach sportowych i rekreacyjnych. *Magazyn Instalatora*, 2013, 6–7 (178–179) 50–51
- [2] Biń A.K. Uboczne produkty dezynfekcji wody w basenach pływackich. *Wodociągi i Kanalizacja*, 2009, 2 (292) 30–36
- [3] Cassan, D., Mercier, B., Castex, F., Rambud, A. Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool. *Chemosphere*, 2006, 62, 1507–1513
- [4] Cimetiere, N., Laat, J. Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study. *Microchemical Journal*, 2014, 112, 34–41
- [5] DIN 19643 *Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser*, Düsseldorf 1997
- [6] Dussert, B. W. *Trends and Developments in the UV Water Treatment Industry*. Siemens Water Technologies, 2008
- [7] Liu, W., Zhang, Z., Yang, X., Xu, Y., Liang, Y. Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water. *Science of the Total Environment*, 2012, 414, 576–584
- [8] Lyon, B., Dotson, A., Linden, K., Weinberg, H. The effect of inorganic precursors on disinfection byproduct formation during UV-chlorine/chloramine drinking water treatment. *Water Research*, 2012, 46, 4653–4664
- [9] Nawrocki, J. *Uzdatnienie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, cz. II*. Warszawa: PWN, 2010

- [10] PN-EN 1484:1999P *Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*
- [11] PN-EN 27888:1999 *Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej*
- [12] PN-EN ISO 10523:2012 *Oznaczanie pH*
- [13] PN-EN ISO 6222 *Oznaczanie ilościowe mikroorganizmów zdolnych do wzrostu, Określanie ogólnej liczby kolonii metodą posiewu na agarze odżywczym*
- [14] PN-EN ISO 9308-1 *Wykrywanie i oznaczanie ilościowe Escherichia coli i bakterii grupy coli, część 1: Metoda filtracji membranowej*
- [15] PN-ISO 7393-2:1997 *Oznaczanie chloru wolnego I chloru ogólnego. Metoda kolorymetryczna z N,N-dietylo-1,4-fenylo-diaminą do rutynowych celów kontrolnych*
- [16] PN-Z-11001-3:2000 *Butelkowane naturalne wody mineralne i lecznicze – Wymagania jakościowe i badania dotyczące butelkowanych wód leczniczych*
- [17] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. 2010 nr 72 poz. 466*
- [18] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. 2007 nr 61 poz. 417*
- [19] Szczygłowska R., Chyc, M., Burzała, B., Kołwzan B. Ocena jakości bakteriologicznej i fizyko-chemicznej wody basenowej w wybranym krytym obiekcie rekreacyjnym. *Ochrona Środowiska*, 2012, 34 (4) 51–56
- [20] Linden K.G., Dotson, A.D., Weinberg, H.S., Lyon, B., Mitch, W.A., Shah, A. *Impact of UV Location and Sequence on By-Product Formation*. Denver: Water Research Foundation, 2012
- [21] Weng, S., Li, J., Blatchey, E.R. III. Effects of UV254 irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic-N precursors in swimming pools. *Water Research*, 2012, 46 (8) 2674–2682
- [22] Włodyka-Bergier, A., Bergier, T. Wpływ dezynfekcji wody promieniami nadfioletowymi na potencjał tworzenia halogenowych produktów chlorowania w sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 2013, 3 (35) 53–57
- [23] WHO. *Guidelines for safe recreational water environment. Volume 2: Swimming pools and similar environments*. Geneva: World Health Organization, 2006
- [24] Wyczarska-Kokot, J. System dezynfekcji wody basenowej wspomagany naświetleniem promieniami UV. *Rynek Instalacyjny*, 2009, 12, 96–99
- [25] Zbieć, E., Dojlido J.R. Uboczne produkty dezynfekcji wody. *Ochrona Środowiska*, 1999, 3 (74) 37–44

