

Joanna WYCZARSKA-KOKOT¹

PORÓWNANIE STĘŻEŃ CHLORAMIN W WODZIE BASENOWEJ W ZALEŻNOŚCI OD FUNKCJI BASENU

COMPARISON OF CHLORAMINE CONCENTRATION IN SWIMMING POOL WATER DEPENDING ON FUNCTION OF SWIMMING POOL

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań stężeń chloramin w zależności od funkcji basenu. Zaprezentowano rozkład stężeń chloramin i porównano ich wielkości w wodzie basenowej. Analiza wyników badań uwzględniła skład oczyszczania wody basenowej, parametry eksploatacyjne oraz obciążenie rozpatrywanych niecek basenowych. Porównanie parametrów określających jakość wody basenowej, ze szczególnym uwzględnieniem stężeń chloramin, pozwoliło ocenić przydatność wody do kąpieli w odniesieniu do normy DIN 19643.

Słowa kluczowe: woda basenowa, chloraminy, dezynfekcja

W basenach publicznych zgodnie z wytycznymi sanitarno-higienicznymi wymagana jest dezynfekcja związkami chloru [1-3]. Najczęściej stosowanym dezynfektantem jest podchloryn sodu. Właściwości dezynfekcyjne chloru związane są z jego zdolnością do utleniania związków organicznych i nieorganicznych, a wynikiem chlorowania wody jest powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji (DBP). Spośród DBP najbardziej uciążliwymi dla osób kąpiących się są chloraminy. Odpowiedzialne są one za tzw. zespół podrażnienia u pływaków, suchość skóry, podrażnienia śluzówek, nadają wodzie basenowej i powietrzu w hali basenowej nieprzyjemny zapach i posiadają właściwości mutagenne [4-7]. Analiza stężeń chloramin oraz podejmowanie działań z zakresu technologii wody basenowej umożliwiających ich zmniejszenie są zatem bardzo ważne [8, 9].

W zależności od istniejącego stosunku chloru do azotu amonowego, wartości pH wody, zasadowości i temperatury mogą powstawać monochloramina (NH_2Cl), dichloramina (NHCl_2) lub trichloramina (NCl_3), jak również chlorowcopochodne organicznych związków azotowych [10].

Ze względu na specyficzną jakość wody basenowej (stopień jej zanieczyszczenia związkami moczu, potu oraz wartość pH w zakresie 7,0-7,6) możliwe jest powstawanie w niej monochloraminy i dichloraminy.

Celem niniejszej pracy było porównanie zawartości chloramin w wodzie basenowej w zależności od funkcji basenu. Wybrany do analizy obiekt charakteryzuje się dużym obciążeniem kąpiącymi się (średnio 650 osób w ciągu jednego dnia). W skład obiektu wchodzi: basen sportowy (BS), basen rekreacyjny (BR), 2 wanny z dyszami do hydromasażu wypełnione wodą słodką (WSK), 2 wypełnione wodą słoną (WSŁ) oraz tunel wodny (TW). W obiekcie znajduje się pięć obiegów oczyszczania wody, każdy dla basenu o różnej funkcji. Są to obiegi zamknięte z czynnym przelewem i zbiornikami wyrównawczymi. Niecki basenowe wyposażone są w pionowy system przepływu wody.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 22 43, fax 32 237 10 47, email: joanna.wyczarska-kokot@polsl.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

Oczyszczanie wody odbywa się w układzie filtracja wstępna (łapacze włókien i włosów) + koagulacja powierzchniowa (filtry ciśnieniowe, wielowarstwowe ze złożem piaskowo-antracytowym; koagulant: 5% siarczan glinu) + naświetlanie promieniami UV (lampy niskociśnieniowe) + dezynfekcja (podchloryn sodu wytwarzany *in situ* w procesie elektrolizy membranowej) + korekta pH wody (50% kwas siarkowy).

Metodyka badań

Od 14.03.2013 r. do 22.04.2013 r. pobrano 8 próbek wody z każdej z badanych niecek i w oparciu o normę DIN 19643, przy użyciu spektrofotometru DR5000 UV/VIS, oznaczono parametry jakości wody basenowej (tab. 1). Rezultaty badań porównano z wymaganiami normy DIN 19643, wytycznymi sanitarno-higienicznymi oraz zaleceniami ZHK NIZP-PZH [1-3]. Wartości pH wody, temperatury, potencjału redoks oraz stężenia chloru wolnego odczytywane były w trakcie badań bezpośrednio z urządzenia kontrolno-pomiarowego dsc compact SCL DINOTEC.

Pobrane próbki poddano także analizie mikrobiologicznej przy zastosowaniu metod zgodnych z PN-EN ISO 9308-1:2004 (*Escherichia coli*), PN-EN ISO 622:2004 (ogólna liczba bakterii w temperaturze 36°C po 48 godz.) i wytycznych PZH (gronkowce koagulazododatnie).

Tabela 1

Wartości wskaźników jakości wody w badanych basenach

Table 1

Values of quality parameters of water from tested swimming pools

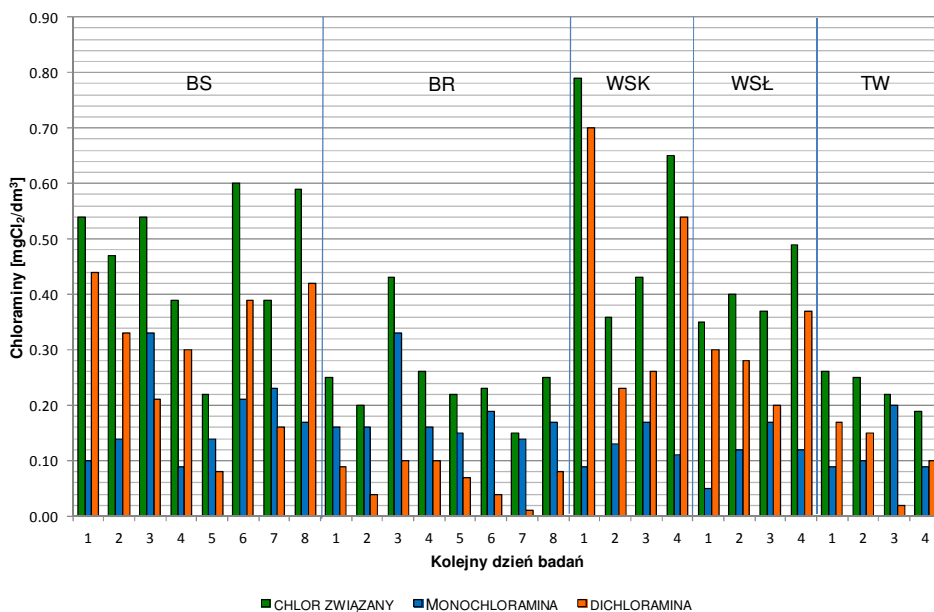
Lp.	Parametr	Jednostka	BS			BR		
			Min.	Śr.	Max	Min.	Śr.	Max
1	Azot amonowy	[mg N-NH ₄ /dm ³]	0,16	0,26	0,35	0,06	0,14	0,36
2	Azot azotanowy	[mg N-NO ₃ /dm ³]	10	18	26	10	27	37
3	Chlor wolny	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,31	0,36	0,52	0,33	0,36	0,39
4	Chlor całkowity	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,74	0,83	0,93	0,54	0,61	0,76
5	Chlor związany	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,22	0,47	0,60	0,15	0,25	0,43
6	Monochloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,09	0,18	0,33	0,14	0,18	0,33
7	Dichloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,08	0,29	0,44	0,01	0,07	0,10
8	Chlorki	[mg Cl ⁻ /dm ³]	113,0	126,6	144,0	216,0	228,6	247,5
9	Fosforany	[mg PO ₄ ⁻³ /dm ³]	0,11	0,19	0,33	0,30	0,35	0,41
10	Glin	[mg Al ³⁺ /dm ³]	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00
11	Kwasowość ogólna	[mval/dm ³]	0,10	0,21	0,50	0,10	0,13	0,20
12	Mętność	[NTU]	0,19	0,44	0,92	0,33	0,66	1,11
13	Odczyn (pH)	[-]	7,24	7,32	7,60	7,19	7,30	7,60
14	Twardość ogólna	[mg CaCO ₃ /dm ³]	103,4	112,7	123,2	125,0	139,7	158,9
15	Indeks nadmanganianowy	[mg O ₂ /dm ³]	2,60	3,86	5,05	3,00	4,54	6,10
16	Zasadowość ogólna	[mval/dm ³]	0,30	0,46	0,55	0,30	0,40	0,55
17	Potencjał redox	[mV]	768	790	804	720	750	772

Lp.	Parametr	Jednostka	WSK			WSŁ			TW		
			Min.	Śr.	Max	Min.	Śr.	Max	Min.	Śr.	Max
1	Azot amonowy	[mg N-NH ₄ /dm ³]	0,04	0,13	0,44	0,09	0,16	0,24	0,04	0,11	0,40
2	Azot azotanowy	[mg N-NO ₃ /dm ³]	10	22	37	10	22	34	13	21	33
3	Chlor wolny	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,40	0,64	0,75	0,47	0,59	0,70	0,62	0,84	1,16
4	Chlor całkowity	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,92	1,22	1,49	0,84	0,98	1,16	0,83	1,06	1,47
5	Chlor związany	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,36	0,58	0,79	0,33	0,39	0,49	0,12	0,22	0,31
6	Monochloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,09	0,13	0,17	0,05	0,12	0,17	0,09	0,10	0,12

Lp.	Parametr	Jednostka	WSK			WSŁ			TW		
			Min.	Sr.	Max	Min.	Sr.	Max	Min.	Sr.	Max
7	Dichloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,23	0,43	0,70	0,20	0,29	0,37	0,10	0,13	0,17
8	Chlorki	[mg Cl ⁻ /dm ³]	68,5	218,1	270,0	1351,0	1427,8	1542,5	35,0	39,8	49,0
9	Fosforany	[mg PO ₄ ⁻³ /dm ³]	0,04	0,19	0,31	0,04	0,18	0,30	0,02	0,22	0,39
10	Glin	[mg Al ⁺³ /dm ³]	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
11	Kwasowość ogólna	[mval/dm ³]	0,10	0,16	0,25	0,05	0,12	0,20	0,05	0,13	0,20
12	Mętność	[NTU]	0,26	0,56	0,74	0,28	0,51	0,74	0,20	0,30	0,58
13	Odczyn (pH)	[-]	7,18	7,33	7,73	7,22	7,27	7,33	6,80	7,07	7,30
14	Twardość ogólna	[mg CaCO ₃ /dm ³]	132,1	147,6	175,0	137,5	156,5	173,2	114,3	134,0	151,8
15	Indeks nadmanganianowy	[mg O ₂ /dm ³]	2,10	4,11	5,70	6,35	7,89	9,40	1,30	2,74	6,60
16	Zasadowość ogólna	[mval/dm ³]	0,25	0,36	0,50	0,20	0,36	0,55	0,30	0,44	0,80
17	Potencjał redox	[mV]	774	793	807	760	794	818	763	790	804

Wyniki badań

Na podstawie analiz fizyczno-chemicznych i bakteriologicznych próbek wody pobranych z niecek basenowych BS, BR, WSK, WSŁ i TW porównano jakość wody basenowej ze szczególnym zwróceniem uwagi na poziom i zmiany stężenia chloramin (monochloramina, dichloramina) w zależności od funkcji, jaką spełnia dany obiekt, i związanego z tym stężenia chloru wolnego.



Rys. 1. Rozkład zawartości chloramin w badanych nieckach basenowych

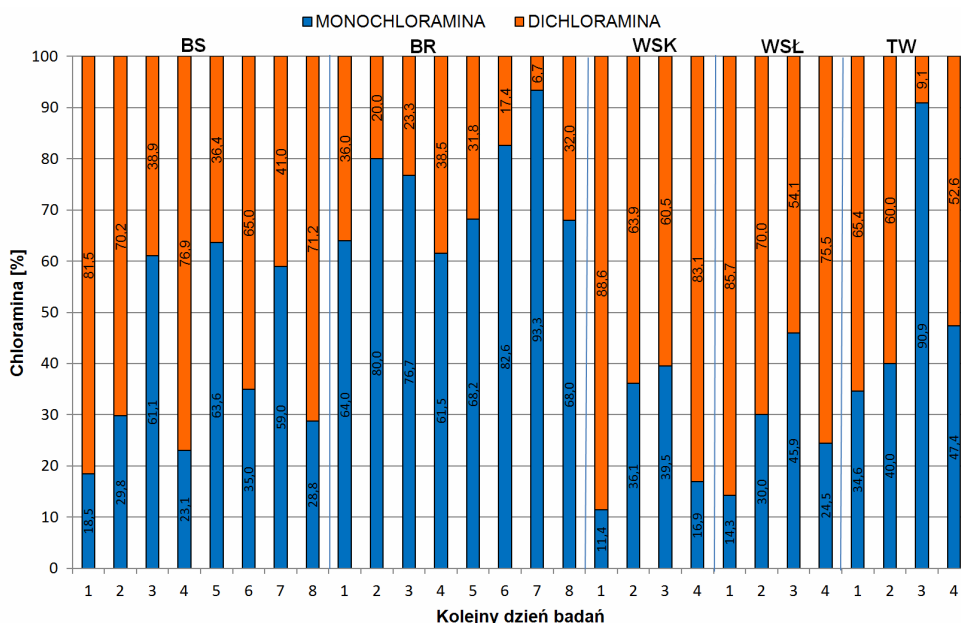
Fig. 1. Distribution of the chloramines content in tested swimming pools

Wielkości kontrolnych parametrów jakości wody basenowej z wyjątkiem chloru związanego (chloramina) odpowiadały wymaganiom normy DIN 19643 i wytycznym ZHK

NIZP-PZH. Według DIN 19643, stężenie chloru związanego w próbkach wody pobranej z niecki basenowej nie powinno przekraczać $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.

W basenie BS przekroczenie wartości dopuszczalnej chloru związanego wynosiło średnio 135% (we wszystkich próbkach oznaczono wartość powyżej normy), w BR średnio 25% (w 6 na 8 próbek oznaczono wartość powyżej normy), w WSK średnio 190% (we wszystkich próbkach oznaczono wartość powyżej normy), w WSŁ średnio 95% (we wszystkich próbkach oznaczono wartość powyżej normy) i w TW średnio 10% (w 5 na 8 próbek oznaczono wartość powyżej normy).

Na rysunku 1 pokazano rozkład stężeń chloramin w analizowanych basenach, a na rysunku 2 przedstawiono procentowy udział monochloraminy i dichloraminy w całkowitej zawartości chloru związanego w kolejnych dniach badań.



Rys. 2. Procentowy udział mono- i dichloraminy w całkowitej zawartości chloru związanego

Fig. 2. Percentage of mono- and dichloramine in the total content of chloramine

Sposób użytkowania danej niecki basenowej powiązany z jego funkcją, parametrami eksploatacyjnymi i stężeniem chloru wolnego wpływał na zawartość chloramin w wodzie. W basenie sportowym (BS) - typowo pływackim, dla którego czas pełnej wymiany wody wynosił 3,6 godziny i stężenie chloru wolnego było w zakresie $0,31\text{-}0,52 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, średnia zawartość chloramin wynosiła $0,47 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, a procentowy udział monochloraminy (39,9%) był mniejszy niż dichloraminy (60,1%). W basenie rekreacyjnym (BR), dla którego czas pełnej wymiany wody w niecce wynosił zaledwie 0,5 godziny, a stężenie chloru wolnego było w zakresie $0,33\text{-}0,39 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, średnia zawartość chloramin wynosiła $0,25 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, a procentowy udział monochloraminy (74,3%) był większy niż dichloraminy (25,7%). W wannach z wodą słodką i słoną, dla których czas

pełnej wymiany wody w niecce wynosił ok. 15 minut, a stężenie chloru wolnego było w zakresie 0,40-0,75 mg Cl₂/dm³, procentowy udział monochloraminy (26,0-28,7%) był znacznie mniejszy niż dichloraminy (71,3-74,0%), natomiast średnia zawartość chloramin w WSK wynosiła 0,58 mg Cl₂/dm³, a w WSŁ 0,39 mg Cl₂/dm³. W tunelu wodnym, w którym ze względu na jego specyficzną funkcję (masaż poprzez działanie biczami wodnymi) wymiana wody była ciągła, a stężenie chloru wolnego było w zakresie 0,62-1,16 mg Cl₂/dm³, średnia zawartość chloramin wynosiła: 0,22 mg Cl₂/dm³, zaś procentowy udział monochloraminy (44,1%) był mniejszy niż dichloraminy (55,9%).

Rodzaj powstających chloramin zależy nie tylko od wartości pH wody, ale również od dawki chloru. Przy stosunku wagowym Cl₂/N-NH₄ < 3/1 powstają monochloraminy, zaś przy większych wartościach Cl₂/N-NH₄ powstają dichloraminy [10].

Dla wody w basenach trudno jest ustalić stałą dawkę chloru, przede wszystkim ze względu na zmienne w czasie obciążenie kąpielącymi się osobami.

Wodę w nieckach basenowych sportowych - dla osób pływających (o dużych pojemnościach i minimalnej wymaganej powierzchni przypadającej na jedną osobę 4,5 m²) oraz w nieckach basenowych rekreacyjnych - dla osób niepływających (o znacznie mniejszych pojemnościach w porównaniu do niecek typu sportowego oraz minimalnej wymaganej powierzchni dla jednej osoby kąpielącej się 2,7 m²) poddaje się dezynfekcji taką dawką środka chlorowego, aby zawartość chloru wolnego mieściła się w zakresie 0,3-0,6 mg Cl₂/dm³. Natomiast wodę w wannach do hydromasażu lub przeznaczoną do zasilania „biczów wodnych” dezynfekuje się taką dawką środka chlorowego, aby zawartość chloru wolnego mieściła się w zakresie 0,6-1,2 mg Cl₂/dm³. Biorąc pod uwagę bardzo małą objętość wody i powierzchnię przypadającą na jedną osobę korzystającą z kąpeli w wannach z hydromasażem, działanie takie ma na celu silniejsze zabezpieczenie przed skażeniem wody.

Dla wody z niecki BR stosunek wagowy Cl₂/N-NH₄ < 3/1 oraz dla wody z niecek WSK, WSŁ i TW stosunek wagowy Cl₂/N-NH₄ > 3/1 przekłada się na zależność ilościową monochloraminy i dichloraminy zgodną z danymi literaturowymi [10]. W przypadku BR jest to przewaga monochloraminy, a w przypadku WSK, WSŁ i TW jest to przewaga dichloraminy.

Dla niecki BS stosunek wagowy Cl₂/N-NH₄ wynosił średnio: 1,4, a przewaga monochloraminy wystąpiła w 3 próbkach wody na 8 przebadanych.

Wnioski

W obiektach basenowych łączących funkcje sportowe (BS) z rekreacyjnymi (BR, WSK, WSŁ i TW), przeznaczonych zarówno dla osób dorosłych, jak i małych dzieci, specjalną kontrolą powinno się obejmować zawartość chloramin w wodzie.

Na podstawie wyników analiz fizyczno-chemicznych i bakteriologicznych próbek wody pobranych z rozpatrywanych niecek basenowych porównano jakość wody ze szczególnym uwzględnieniem zawartości chloramin (w tym mono- i dichloraminy) w zależności od stężenia chloru wolnego, funkcji basenu i w odniesieniu do normy DIN 19643.

Stwierdzono, że funkcja basenu - zawsze powiązana ze współczynnikiem obciążenia kąpielącymi się, powierzchnią lustra wody i pojemnością niecki oraz intensywnością jej użytkowania - w istotny sposób wpływa na zawartość chloramin w wodzie.

- Przedstawione porównanie zawartości chloramin w wodach basenowych wykazało, że przy zastosowanym, jednakowym dla analizowanych obiegów, systemie dezynfekcji jedynie podchlorynem sodu nieprzekroczenie wartości $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$ było praktycznie niemożliwe.
- Najmniejsze stężenia chloramin ($0,12\text{-}0,31 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$) stwierdzono w wodzie z TW, gdzie kontakt kąpiącego się z wodą był najkrótszy (ok. 1 minuty), a największe w WSK ($0,36\text{-}0,79 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$) i WSŁ ($0,33\text{-}0,49 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$), gdzie kąpiący się korzystają ze stosunkowo małej objętości wody w stosunkowo krótkim czasie (ok. 10-15 minut).
- Duże zróżnicowanie zawartości chloramin obserwowano w nieckach BS i BR. W basenie sportowym o dużej pojemności (562 m^3) i czasie wymiany wody ok. 3,6 godziny średnia zawartość chloramin wynosiła $0,47 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, a w basenie rekreacyjnym o małej pojemności ($86,6 \text{ m}^3$), ale czasie wymiany wody ok. 0,5 godziny średnia zawartość chloramin wynosiła $0,25 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.
- Zróżnicowane dawki podchlorynu sodu nie wpłynęły istotnie na zmniejszenie chloramin. Na przykład w nieckach WSK i WSŁ, pomimo dużych stężeń chloru wolnego ($0,40\text{-}0,75 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$), we wszystkich próbkach uzyskano zawartość chloramin znacznie powyżej $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.
- W 28 próbkach wody basenowej analizowanych pod względem obecności mono- i dichloraminy w 12 stwierdzono przewagę monochloraminy i w 16 dichloraminy, przy czym w przypadku WSK i WSŁ obserwowano znaczną przewagę dichloraminy nad monochloraminą.

Literatura

- [1] DIN 19643: Aufbereitung von Schwimm und Badebeckenwasser; 1997.
- [2] Sokołowski C. Wymagania sanitarno-higieniczne dla krytych pływalni. Warszawa: MZIOS, Departament Zdrowia Publicznego, PZITS, nr arch. 760; 1998.
- [3] Zalecenia ZHK NIZP-PZH dotyczące wymagań sanitarno-higienicznych dla obiektów basenowych i jakości wody w basenach przeznaczonych dla niemowląt i dzieci w wieku od 6 miesięcy do 3 lat. <http://www.pzh.gov.pl>.
- [4] Florentin A, Hautemaniere A, Hartemann P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *Int J Hyg Environ Health*. 2011;214(6):461-9. DOI: 10.1016/j.ijheh.2011.07.012.
- [5] Freuze I, Brosillon S, Laplanche A, Tozza D, Cavard J. Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res*. 2005;39(12):2636-42. DOI: 10.1016/j.watres.2005.04.026.
- [6] Lee J, Jun MJ, Lee MH, Eom SW, Zoh KD. Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Int J Hyg Environ Health*. 2010;213:465-474. DOI: 10.1016/j.ijheh.2010.09.005.
- [7] Kaydos-Daniels SC, Beach, MJ, Shwe T, Magri J, Bixler D. Health effects associated with indoor swimming pools: A suspected toxic chloramines exposure. *Public Health*. 2007;122:195-200. DOI: 10.1016/j.puhe.2007.06.011.
- [8] Wyczarska-Kokot J. Wpływ metody dezynfekcji na zawartość chloramin w wodzie basenowej. *Ochr Środ*. 2014;36(2):37-42.
- [9] Wyczarska-Kokot J, Piechurski F. Przyczyny modernizacji technologicznych układów oczyszczania wody basenowej. *INSTAL*. 2010;7-8:14-19.
- [10] Kowal AL, Świdarska-Bróż M. *Oczyszczanie wody*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.

COMPARISON OF CHLORAMINE CONCENTRATION IN SWIMMING POOL WATER DEPENDING ON FUNCTION OF SWIMMING POOL

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The distribution of chloramines concentrations in the pool water, depending on the function of the pool was presented. Analysis of the results of research takes into account the swimming pool water treatment systems, exploitation parameters and the number of people bathing. Comparison of parameters defining the quality of the pool water, with particular emphasis on the chloramines concentrations, allows to assess the usefulness of the water to swim and bath in relation to the DIN 19643 standards.

Keywords: swimming pool water, chloramines, disinfection

