

# Zdravstvena ispravnost bazenskih voda s naglaskom na nusprodukte dezinfekcije i karakterizaciju organske tvari fluorescencijom

---

Jakopić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:526834>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

Ana Jakopić

**ZDRAVSTVENA ISPRAVNOST BAZENSKIH  
VODA S NAGLASKOM NA NUSPRODUKTE  
DEZINFEKCIJE I KARAKTERIZACIJU  
ORGANSKE TVARI FLUORESCENCIJOM**

Rad je izrađen pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko (Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkoga fakulteta), u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo pod komentorstvom dr. sc. Magdalena Ujević Bošnjak, znan. sur. te uz pomoć zaposlenika Odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo  
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Biotehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Molekularna biotehnologija

### ZDRAVSTVENA ISPRAVNOST BAZENSKIH VODA S NAGLASKOM NA NUSPRODUKTE DEZINFEKCIJE I KARAKTERIZACIJU ORGANSKE TVARI FLUORESCENCIJOM

Ana Jakopić, univ. bacc. ing. biotechn.  
0058216240

**Sažetak:** Kvaliteta vode u bazenima ključna je za zdravlje plivača, a ovaj diplomski rad istražuje kvalitetu vode u bazenima s naglaskom na nusprodukte dezinfekcije (DBP), poput trihalometana (THM) i halooctenih kiselina (HAA). Utvrđeno je da 17,7 % uzoraka nije bilo u skladu s Pravilnikom zbog neodgovarajućih koncentracija slobodnog rezidualnog klora, a 11,4 % zbog neodgovarajuće pH vrijednosti. Kloroform, najčešći THM, bio je prisutan u svim uzorcima, a koncentracije HAA (0,5 µg/L – 2978 µg/L) općenito su bile više od THM-a (0,02 µg/L - 272 µg/L). Fluorescencija organske tvari pokazala se korisnom za praćenje opterećenja vode organskom tvari, a uočeno je da fluorescencija nalik triptofanu može biti dobar pokazatelj opterećenja bazenskih voda organskom tvari koja potječe od tjelesnih izlučevina kao što su urin i fekalije. Uočeni trendovi smanjenja koncentracije THM-a u nekim bazenima sugeriraju poboljšanje u kontroli kvalitete vode. Rezultati ukazuju na potrebu za kontinuiranim praćenjem i održavanjem kvalitete bazenske vode radi smanjenja zdravstvenih rizika.

**Ključne riječi:** bazenska voda, nusprodukti dezinfekcije, trihalometani, halooctene kiseline

**Rad sadrži:** 56 stranica, 16 slika, 9 tablica, 78 literaturnih navoda, 1 prilog

**Jezik izvornika:** hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkoga fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko

**Komentor:** dr. sc. Magdalena Ujević Bošnjak, znan. sur., Hrvatski zavod za javno zdravstvo

**Pomoć pri izradi:** dr. sc. Livia Kurajica Jeličić, mag. chem.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. izv. prof. dr. sc. Ana Jurinjak Tušek (predsjednik)
2. izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko (mentor)
3. izv. prof. dr. sc. Davor Valinger (član)
4. izv. prof. dr. sc. Tibor Janči (zamjenski član)

**Datum obrane:** 27. rujna 2024.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
Department of Food Engineering  
Laboratory for Laboratory for Water Technology

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Biotechnology

**Graduate university study programme:** Molecular Biotechnology

HEALTH SAFETY OF SWIMMING POOL WATERS WITH AN EMPHASIS ON DISINFECTION  
BYPRODUCTS AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER BY FLUORESCENCE

Ana Jakopić, univ. bacc. ing. biotechn.  
0058216240

**Abstract:** Water quality in conventional swimming pools is crucial for swimmers' health, so this thesis addresses the quality of swimming pool water with a focus on disinfection by-products (DBPs) such as trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs). It was found that 17,7 % of the samples were non-compliant with regulations due to inappropriate levels of free residual chlorine, and 11,4 % due to improper pH values. Chloroform, the most common THM, was present in all samples, and HAA concentrations (0,5 µg/L – 2978 µg/L) were generally higher than those of THMs (0,02 µg/L - 272 µg/L). Fluorescence of organic matter proved useful for monitoring the organic load in the water, and it was observed that tryptophan-like fluorescence could be a good indicator of organic matter contamination in pool water, originating from bodily excretions such as urine and feces. Observed trends of decreasing THM concentrations in some pools suggest improvements in water quality control. The results indicate the need for continuous monitoring and maintenance of pool water quality to reduce health risks.

**Keywords:** swimming pool water, disinfection byproducts, trihalomethanes, haloacetic acids

**Thesis contains:** 56 pages, 16 figures, 9 tables, 78 references, 1 supplement

**Original in:** Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) form is deposited in the Library of the University of Zagreb Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** Josip Ćurko, PhD, Associate professor

**Co-mentor:** Magdalena Ujević Bošnjak, PhD, Research Associate, Croatian Institute of Public Health

**Technical support and assistance:** Livia Kurajica Jeličić, PhD

**Reviewers:**

1. Ana Jurinjak Tušek, PhD, Associate professor (president)
2. Josip Ćurko, PhD, Associate professor (mentor)
3. Davor Valinger, PhD, Associate professor (member)
4. Tibor Janči, PhD, Associate professor (substitute)

**Thesis defended:** September 27<sup>th</sup>, 2024

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. BAZENI.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. ORGANSKA TVAR.....</b>	<b>4</b>
<b>2.3. DEZINFEKCIJA BAZENSKE VODE I NUSPRODUKTI DEZINFEKCIJE.....</b>	<b>5</b>
2.3.1. Trihalometani.....	8
2.3.2. Halooctene kiseline.....	10
<b>2.4. MIKROBIOLOŠKI POKAZATELJI KVALITETE VODE .....</b>	<b>11</b>
2.4.1. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	12
2.4.2. <i>Escherichia coli</i> .....	13
2.4.3. <i>Legionella</i> spp. ....	13
2.4.4. <i>Staphylococcus aureus</i> .....	14
<b>2.5. FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI KVALITETE VODE .....</b>	<b>15</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. MATERIJALI.....</b>	<b>17</b>
3.1.1. Hranjive podloge.....	17
3.1.2. Kemikalije .....	17
3.1.3. Aparatura i pribor.....	17
<b>3.2. METODE.....</b>	<b>18</b>
3.2.1. Uzorkovanje bazenske vode.....	20
3.2.2. Mjerenje pH-vrijednosti uzoraka bazenske vode.....	21
3.2.3. Mjerenje temperature uzoraka bazenske vode .....	21
3.2.4. Mjerenje električne vodljivosti uzoraka bazenske vode .....	21
3.2.5. Mjerenje mutnoće uzoraka bazenske vode.....	22
3.2.6. Mjerenje redoks potencijala uzoraka bazenske vode .....	22
3.2.7. Mjerenje slobodnog i ukupnog klora u uzorcima bazenske vode.....	22
3.2.8. Određivanje klorida u uzorcima bazenske vode .....	22
3.2.9. Određivanje nitrata u uzorcima bazenske vode .....	22
3.2.10. Određivanje kationa u uzorcima bazenske vode .....	23
3.2.11. Određivanje aniona u uzorcima bazenske vode.....	23
3.2.12. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) i otopljenog organskog ugljika (DOC) uzoraka bazenske vode.....	23
3.2.13. Određivanje trihalometana (THM) uzoraka bazenske vode.....	24
3.2.14. Određivanje halooctenih kiselina (HAA) uzoraka bazenske vode.....	24
3.2.15. Mjerenje fluorescencije uzoraka bazenske vode .....	24
3.2.16. Mjerenje apsorbancije pri valnoj duljini od 254 nm (UV254).....	25
3.2.17. Određivanje broja mikroorganizama u uzorcima bazenske vode.....	25

3.2.18. Određivanje broja <i>Pseudomonas aeruginosa</i> u uzorcima bazenske vode .....	25
3.2.19. Određivanje broja <i>Escherichia coli</i> u uzorcima bazenske vode .....	25
3.2.20. Statistička obrada podataka.....	26
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. STATISTIČKA ANALIZA KVALITETE BAZENSKIH VODA.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2. FIZIKALNO–KEMIJSKI POKAZATELJI ANALIZIRANIH VODA.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3. ORGANSKA TVAR I NUSPRODUKTI DEZINFEKCIJE .....</b>	<b>35</b>
<b>4.4. ANALIZA OSNOVNIH KOMPONENATA.....</b>	<b>43</b>
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>47</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>48</b>
<b>7. PRILOZI.....</b>	<b>54</b>

## 1. UVOD

Voda se smatra glavnim vektorom za širenje toksina i patogenih mikroorganizama te njena loša kvaliteta predstavlja problem za društvo zbog mogućnosti širenja raznih bolesti (de Castro Medeiros i sur., 2019). Mikrobiološka sigurnost vode u bazenima postaje sve važnija s porastom popularnosti plivačkih aktivnosti, no dezinfekcija, koja za cilj ima uništavanje mikroorganizama u bazenskim vodama, dovodi do formiranja nusprodukata dezinfekcije koji su privukli značajnu pažnju javnosti zbog svoje učestale pojave, visokih koncentracija i snažne toksičnosti (Yang i sur., 2018). Bazeni predstavljaju okruženja s visokim razinama nusprodukata dezinfekcije u vodi i zraku zbog kontinuirane dezinfekcije i stalnog unosa organskih tvari od strane kupaca (Chowdhury i sur., 2014). Vrlo raznoliko antropogeno organsko opterećenje, koje generiraju kupci putem znoja, urina, fekalnih ostataka, čestica kože, kose, mikroorganizama, kozmetike i drugih proizvoda za osobnu njegu i uljepšavanje, proizvodi složene kemijske reakcije u vodi bazena, tvoreći mnoge nusprodukte dezinfekcije (Manasfi i sur., 2017).

Iako je do sada identificirano preko 100 različitih nusprodukata dezinfekcije, najčešći u kloriranoj vodi u bazenima su trihalometani (THM-ovi): kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiklorometan (BDCM), dibromoklorometan (DBCM) i bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ); mono-, di- i trikloramin ( $\text{NCl}_3$ ), halonitrili (HAN-ovi) i haloctene kiseline (HAA-ovi) (Pándics i sur., 2018). Formiranje nusprodukata dezinfekcije ovisi o čimbenicima kao što su temperatura, pH, vrijeme kontakta, anorganski i organski spojevi prisutni u vodi, vrsta organske tvari i koncentracija dezinficijensa. Toksikološke studije otkrile su da su mnogi nusprodukti dezinfekcije kancerogeni i teratogeni, a epidemiološke studije su pokazale da je izloženost tim nusproduktima povezana s brojnim zdravstvenim problemima, poput problema s reproduktivnim zdravljem, astme i raka mokraćnog mjehura (Peng i sur., 2020).

Nusprodukti dezinfekcije predstavljaju velik rizik u bazenima jer se izloženost događa na nekoliko načina u isto vrijeme (izravan unos vode, udisanje hlapljivih ili aerosolnih otopina, dermalni kontakt i apsorpcija kroz kožu) (WHO, 2017). No, iako nusprodukti dezinfekcije predstavljaju rizik za ljudsko zdravlje, zakonski je regulirano praćenje samo THM, dok ostali nusprodukti, uključujući HAA, uglavnom nisu regulirani. Cilj ovog rada bio je utvrditi zdravstvenu ispravnost bazenskih voda praćenjem osnovnih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških parametara te proučiti koncentracije reguliranih (THM) i nereguliranih (HAA) nusprodukata dezinfekcije u vodi 5 javnih bazena u Republici Hrvatskoj (RH).

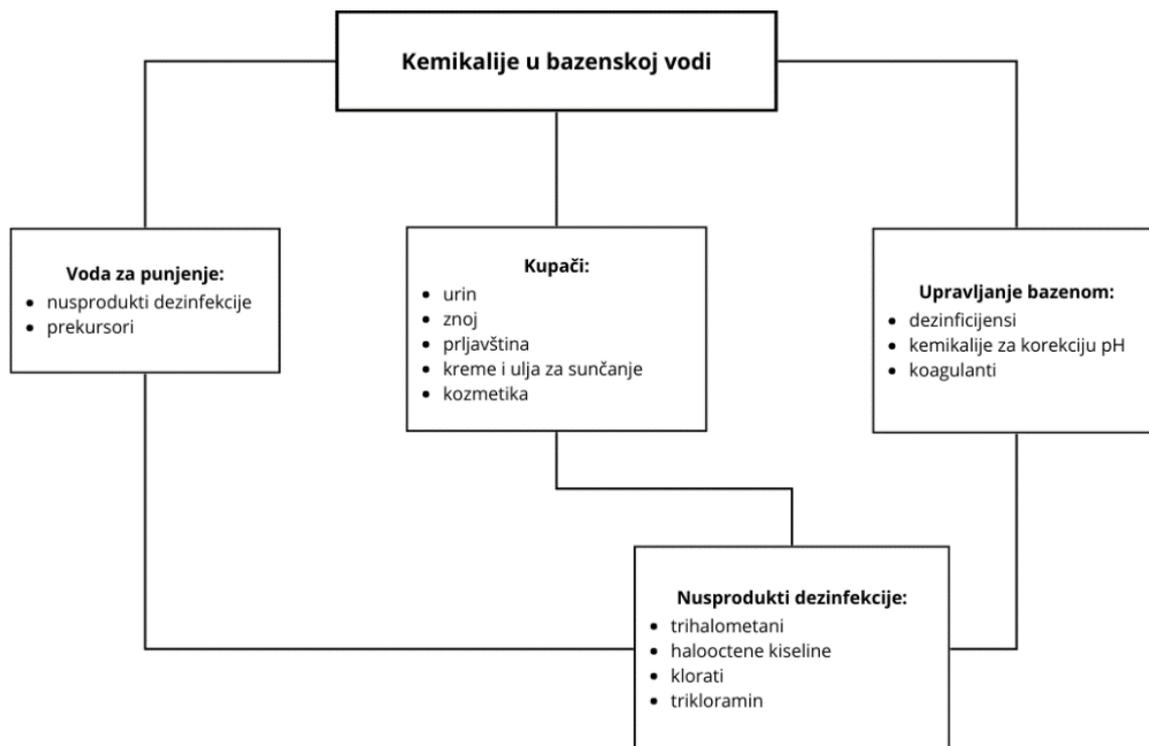
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. BAZENI

U RH zdravstvena ispravnost bazenskih voda definirana je Pravilnikom o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda, NN 59/2020 (Pravilnik). Ovim Pravilnikom bazen se definira kao objekt, različitih dimenzija i oblika, u kojem se nalazi bazenska voda, a koristi se za rekreativne, sportske, terapijske ili druge aktivnosti, dok se bazenska voda definira kao voda u bazenima za rekreativne, sportske, terapijske ili druge aktivnosti. Ovisno o načinu pripreme bazenske vode, bazeni se dijele na konvencionalne i biološke bazene. U ovom radu ispitana je kvaliteta vode u konvencionalnim bazenima koji se prema Pravilniku definiraju kao bazeni u kojima se priprema bazenske vode provodi dezinfekcijom s rezidualnim učinkom.

Plivanje se smatra zdravom aktivnošću, no bazeni izlažu plivače raznim fizičkim, kemijskim i mikrobiološkim rizicima (Hassanein i sur., 2023). Bazensko okruženje složen je i dinamičan ekosustav na koje utječu vrsta bazena (vanjski ili unutarnji), temperatura vode, ventilacija, klima, lokacija, svrha korištenja (natjecanje, opuštanje, rekreacija) te higijena plivača (Couto i sur., 2021). I organski i anorganski spojevi kontinuirano ulaze u ovaj ekosustav putem voda za punjenje (npr. voda iz slavine, morska voda, termalna voda), dodatka dezinficijensa (npr. klor, brom, ozon), farmaceutika i proizvoda za osobnu njegu (npr. kreme za sunčanje, šamponi, losioni) te izlučevina ljudskog tijela (Couto i sur., 2021). Bazeni se mogu opskrbljivati svježom (površinskom ili podzemnom), morskom ili termalnom vodom (npr. iz prirodnih termalnih izvora) (WHO, 2006).

Loše upravljanje bazenima predstavlja rizik od mikrobioloških infekcija uslijed izlaganja fekalnim i ne-fekalnim kontaminacijama (Hassanein i sur., 2023). Dezinfekcija vode nužna je kako bi se spriječilo širenje mnogih zaraznih bolesti koje se prenose vodom, kao što su tifus, kolera i dizenterija (Mijatović i Matošić, 2020). Radi osiguranja zdravlja korisnika, fizikalni, kemijski i mikrobiološki pokazatelji kvalitete bazenske vode (vode za kupanje) u RH moraju odgovarati uvjetima za bazensku vodu koji su propisani u Pravilniku. Najčešće opasnosti povezane s korištenjem bazena su fizičke opasnosti koje mogu rezultirati ozljedom ili utapanjem, toplina odnosno hladnoća, kvaliteta vode i kvaliteta zraka (WHO, 2006). Kemikalije koje se mogu pronaći u bazenskoj vodi potječu iz raznih izvora kao što su voda za punjenje, namjerni dodatak kemikalija (npr. dezinficijensa) te od samih korisnika bazena, kao što je prikazano na slici 1 (WHO, 2006).



**Slika 1.** Mogući izvori kontaminanata u bazenskoj vodi (prema WHO, 2006)

Bazenska voda jedinstveno je okruženje koje se razlikuje od drugih dezinficiranih voda, a zbog velikih vremenskih i ekonomskih troškova koje zahtijevaju česte zamjene cijelog volumena bazenske vode, u većini bazena voda se reciklira i ponovno koristi nakon prikladne obrade. Voda za punjenje svakodnevno se dodaje kako bi se nadoknadila potrošena voda u bazenu, što, ovisno o veličini bazena, može biti zanemariv dio cijelog volumena vode u bazenu. Kao rezultat toga, ista voda može dugo vremena stajati u bazenima. Bazenska voda neprekidno je opterećena otopljenim organskim dušikom i otopljenim organskim ugljikom (engl. *dissolved organic carbon*, DOC) koji oslobađaju plivači, što dovodi do nakupljanja organske tvari. Istovremeno, voda u bazenima je opterećena neprekidno uvođenim dezinficijensima kako bi se osigurala kontinuirana dezinfekcija. Kombinacija neprekidno uvođenih organskih opterećenja i dezinficijensa s recirkulacijom vode u bazenu dovodi do nakupljanja nusprodukata dezinfekcije (engl. *disinfection by-products*, DBP), stoga su koncentracije DBP-ova u bazenima obično više nego u pitkoj vodi. (Peng i sur., 2023)

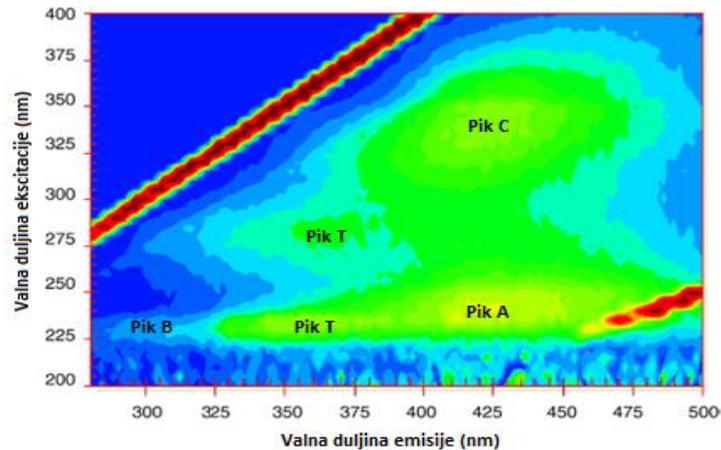
Slobodni i kombinirani (ukupni) klor osnovni su parametri kvalitete vode u bazenima, pri čemu je ukupni klor pokazatelj sadržaja DBP-ova u bazenskoj vodi. Kako bi se osigurala zdravstvena sigurnost plivača, potrebno je postići vrlo dobru razinu miješanja vode u bazenskom koritu s tretiranom vodom koja se opskrbljuje dezinficijensima. Ulazi vode trebali bi biti smješteni tako da tretirana voda s dezinficijensima brzo dosegne sva mjesta u bazenu. Istovremeno, treba odabrati najkraći put za izbacivanje zagađene vode, a za što se koriste preljevni žljebovi i mlaznice. Ovisno o položaju mlaznica, protok vode u bazenu može biti

vertikalno ili horizontalno. U slučaju vertikalnog hidrauličkog protoka, voda se dovodi u bazen kroz distribucijski sustav smješten na dnu bazena. U horizontalnom protoku, tretirana voda se uvodi kroz otvore u suprotnim zidovima bazena. U novogradnji bazena preporuča se korištenje dugih zidova bazena u tu svrhu. Stariji bazeni koriste ulaz vode u kratkim zidovima, a u tim se slučajevima s druge strane ulaza određena količina vode ispušta s dna korita pomoću bazenskih pumpi za vodu. (Wyczarska-Kokot i sur., 2020a)

## 2.2. ORGANSKA TVAR

Organska tvar izvor je ugljika za metabolizam živih organizama te ima ekološke i geokemijske uloge poput vezanja protona, utjecanja na biogeokemijske procese i fotokemijske reakcije te prijenos anorganskih i organskih supstrata (Frimmel i sur., 1998). U analizi organske tvari koriste se različiti pristupi pri čemu razlikujemo: preliminarnu karakterizaciju, karakterizaciju veličine, kemijsku identifikaciju te ponašanje i spektralne karakteristike. Preliminarna karakterizacija uključuje ukupni i otopljeni organski ugljik, koji daju informaciju o količini organske tvari, te snimanje UV apsorbancije. Optičke metode alternativne su metode, a fluorescentna spektroskopija postala je tehnika koja se sve češće koristi za karakterizaciju organske tvari jer omogućuje brzu, neinvazivnu i osjetljivu analizu vodenih uzoraka (Bridgeman i sur., 2011). Postoje tri glavne fluorescentne regije, tj. fluorescencija nalik huminskoj tvari, fulvinskoj tvari i proteinima. Huminske su tvari heterogene smjese prirodno prisutnih organskih molekula koje se nalaze u svim vodama, tlima i sedimentima, a nastaju razgradnjom biljnog i životinjskog tkiva (Laurberg i sur., 2003). Prema alternativnoj kvalifikaciji fluorescentnih regija (Coble, 1996) fluorescencija nalik huminskoj tvari podijeljena je na pik A i pik C, a fluorescencija nalik proteinima podijeljena je na pik B (nalik tirozinu) i pik T (nalik triptofanu) (slika 2, tablica 1). Pik A i C predstavljaju alohtonu organsku tvar, a pikovi B i T predstavljaju autohtonu organsku tvar. Paralelna faktorska analiza (engl. *parallel factor analysis*, PARAFAC) tehnika je koja se koristi za obradu ekscitacijsko-emisijskih matrica (EEM) (Fellman i sur., 2008).

Organsku je tvar ključno pratiti u bazenskim vodama kako bi se onemogućilo stvaranje nusprodukata dezinfekcije. Unatoč tome što se posljednjih godina karakterizacija organske tvari fluorescencijom često koristi u istraživanjima vezanim uz vodu za piće i vode u prirodi, pri čemu pojedine komponente poput triptofana mogu ukazati na onečišćenje vode, korištenje fluorescencije u karakterizaciji organske tvari bazenskih voda nije još dovoljno istraženo. Tek se jedan rad, Seredyńska-Sobecka i sur. (2011), bavi ovom problematikom.



**Slika 2.** Ekscitacijsko-emisijska matrica (EEM) s pikovima (prema Hudson i sur., 2007)

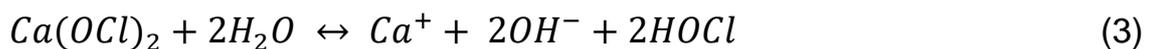
**Tablica 1.** Parovi valnih duljina ekscitacije i emisije za osnovne fluorescentne pikove (Bridgeman i sur., 2011)

PIK		$\lambda_{eks}$	$\lambda_{em}$
Huminska tvar	A	237-260	400-500
Huminska tvar	C	300-370	400-500
(jako obojena)	C <sub>1</sub>	320-340	410-430
	C <sub>2</sub>	370-390	460-480
Tirozin	B <sub>1</sub>	225-237	309-321
	B <sub>2</sub>	275	310
Triptofan	T <sub>1</sub>	275	340
	T <sub>2</sub>	225-237	340-381
Huminska tvar (morska)	M	290-310	370-410

### 2.3. DEZINFEKCIJA BAZENSKE VODE I NUSPRODUKTI DEZINFEKCIJE

Za dezinfekciju vode koriste se fizikalno-kemijske metode dezinfekcije. Najčešće korištene metode su kemijske metode dezinfekcije zbog svoje primarne efikasnosti kao i zbog mogućnosti naknadnog djelovanja (Mijatović i Matošić, 2020). Iako su dostupne brojne metode dezinfekcije, kao što su dezinfekcija UV zračenjem, ozonom, jodom, srebrom i sl., one za razliku od dezinfekcije klorom ili bromom ne pružaju rezidualni dezinfekcijski učinak (Couto i sur., 2021). Dezinficijensi na bazi klora obično se koriste kako bi se smanjili biološki rizici za plivače, a koji su uzrokovani patogenim mikroorganizmima (Genisoglu i sur., 2023). Dezinfekcijska sposobnost spojeva na bazi klora ovisi o količini sadržaja aktivnog klora u njima. Pod pojmom aktivni klor podrazumijeva se količina hipokloraste kiseline koja se oslobodi dodatkom dezinfekcijskog sredstva u vodu izražene kao elementarni klor. Spojevi na bazi klora koji se najčešće upotrebljavaju za dezinfekciju vode su elementarni klor, klorov dioksid, kalcijev i natrijev hipoklorit, kalcijev klorid-hipoklorit, kloramini i izocijanurati (Mijatović i Matošić, 2020).

Klor inaktivira bakterije razarajući lipide u staničnoj stijenci te uništavajući enzime i unutarstanične strukture (Wyczarska-Kokot i sur., 2020). Dodatak dezinficijensa na bazi klora (plinoviti klor, natrijev ili kalcijev hipoklorit i di- ili triklorizocijanurati) u bazensku vodu rezultira oslobađanjem hipokloraste kiseline (HOCl) koja je aktivni biocid (Couto i sur., 2021). Zbog svojeg snažnog oksidacijskog potencijala, klor može inaktivirati široki spektar patogenih mikroorganizama u vodi, ali također reagira s organima plivača koji su u dodiru s bazenskom vodom ili zrakom, izazivajući iritaciju kože, očiju i gornjeg dišnog puta (Bernard i sur., 2009). U obradi vode, klor se obično primjenjuje u plinovitom obliku ili kao otopina kalcijevog odnosno natrijevog hipoklorita pri čemu je bitno napomenuti da su ova tri oblika kemijski ekvivalentna zbog brze uspostave ravnoteže koja postoji između otopljenog plina i disocijacijskih produkata hipokloritnih spojeva. Sljedeće jednadžbe prikazuju reakcije tih triju spojeva u vodi (Brown i sur., (2011)):



HOCl će potom disocirati dajući vodikove katione i hipokloritne anione:



Jednadžba (1) prikazuje reakciju plinovitog klora i vode, jednadžba (2) prikazuje reakciju natrijevog hipoklorita, a jednadžba (3) reakciju kalcijevog hipoklorita s vodom. Jednadžba (4) prikazuje disocijaciju hipokloraste kiseline u vodi. Ta reakcija je reverzibilna i ovisi o pH-vrijednosti i temperaturi.

Disocijacija HOCl je minimalna pri pH-vrijednostima ispod 6. Pri pH-vrijednostima od 6,5 do 8,5 dolazi do promjene iz nedisocirane hipokloraste kiseline u gotovo potpuno disociranu. Hipoklorasta kiselina je mnogo jači dezinficijens od hipokloritnog iona. Pri pH od 8,0, 21 % slobodnog klora postoji u obliku hipokloraste kiseline (koja djeluje kao snažan, brz, oksidirajući dezinficijens), dok pri pH od 8,5 samo 12 % postoji kao hipoklorasta kiselina. Iz tog razloga, pH-vrijednost treba držati relativno niskom i unutar definiranih granica. Zajedno, hipoklorasta kiselina i  $OCl^-$  nazivaju se slobodnim klorom. (WHO, 2006)

Hipoklorasta kiselina smatra se vrlo djelotvornim dezinfekcijskim sredstvom, posebice protiv virusa, pa i uzročnika bolesti COVID-19. Velik broj patogenih bakterija (*Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhi*, *Escherichia coli* i dr.) te gljivica (*Candida albicans*) ubija HOCl koncentracije 30 mg/L (30 ppm) već nakon 30 sekundi, dok joj za inaktivaciju sporogene bakterije *Bacillus subtilis* treba 4 min (Raos, 2021).

Iako su dezinficijensi nužni za inaktivaciju patogenih mikroorganizama u bazenskim

vodama, dezinfekcijska sredstva mogu reagirati sa sastojcima vode prirodnog i antropogenog podrijetla dajući toksične nusproizvode dezinfekcije (Yang i sur., 2018). Vrste i koncentracije nusprodukata dezinfekcije ovise o vrsti i količini korištenog dezinficijensa, karakteristikama bazena i bazenske vode te higijeni korisnika (Chowdhury i sur., 2014). Plivači oslobađaju tjelesne tekućine tijekom aktivnosti u bazenu, pri čemu su urin i znoj dva glavna izvora onečišćenja, a procjenjuje se da po kubičnom metru bazenske vode ima 200 mL znoja i 50 mL urina (Yang i sur., 2018). Više od 600 nusprodukata dezinfekcije pronađeno je u dezinficiranoj vodi, a mnogi od njih su mutageni ili kancerogeni (Richardson i sur., 2007). Uz prisutnost organske tvari u vodi za punjenje te kontinuirano organsko onečišćenje bazenske vode od strane plivača povećava se potencijal stvaranja kancerogenih nusprodukata dezinfekcije zbog obilja prekursora i kontinuirane dezinfekcije vode, stoga je stvaranje nusprodukata dezinfekcije u bazenima puno veći problem od drugih dezinficiranih voda, npr. voda za ljudsku potrošnju (Genisoglu i sur., 2023). Klor je najrašireniji dezinficijens koji se koristi, a THM i HAA produkti dezinfekcije koji se u najvećim koncentracijama nalaze u bazenskim vodama nakon kloriranja (Villanueva i sur., 2015). Uz THM i HAA, identificirane su i druge vrste nusprodukata dezinfekcije, a neki od njih su haloacetonitrili (HAN), haloketoni (HK), halonitrometani (HNM), haloamidi i aromatski halogenirani nusprodukti dezinfekcije (Genisoglu i sur., 2023). Klor dioksid široko je rasprostranjen u Italiji, a posljedično je u bazenskim vodama niža koncentracija THM-a, ali viša koncentracija klorita i klorata, dok uporaba ozona u kombinaciji s dezinficijensima na bazi klora rezultira nižim koncentracijama THM i HAA, ali dovodi do formiranja aldehida, ketona, keto-aldehida, karboksilnih kiselina, alkohola i dr. (Villanueva i sur., 2015). Primijećeno je da u bazenskoj vodi prekursori DBP-ova koji potječu od plivača imaju veću ulogu od prekursora koji se nalaze u vodi (npr. otopljene organske tvari), a uočeno je i da je potencijal za formiranje HAA iz tih prekursora veći od potencijala za formiranje THM (Avsar i sur., 2020).

Zakonski propisi koji u razvijenim zemljama reguliraju dopuštene razine nusprodukata dezinfekcije imaju različite pragove. Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) THM i HAA u vodi za piće te THM i HAA u bazenskoj vodi prikazane su u tablici 2.

**Tablica 2.** Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za trihalometane (THM) i haloacetene kiseline (HAA) u vodi za piće i bazenskoj vodi na području SAD-a, Kanade, Hrvatske, Italije, Njemačke te Austrije (Yang i sur., 2018; Villanueva i sur., 2023; Pravilnik)

MDK (µg/L)	SAD	KANADA	HRVATSKA	NJEMAČKA	ITALIJA	AUSTRIJA
<b>THM - voda za piće</b>	80	100	100	50	30	30
<b>THM - bazenska voda</b>	-	-	100	20	-	-

**Tablica 2.** Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za trihalometane (THM) i halooctene kiseline (HAA) u vodi za piće i bazenskoj vodi na području SAD-a, Kanade, Hrvatske, Italije, Njemačke te Austrije (Yang i sur., 2018; Villanueva i sur., 2023; Pravilnik) - *nastavak*

MDK (µg/L)	SAD	KANADA	HRVATSKA	NJEMAČKA	ITALIJA	AUSTRIJA
HAA - voda za piće	60	80	60	-	-	-
HAA - bazenska voda	-	-	-	-	-	-

Ljudi su uglavnom izloženi nusproduktima dezinfekcije u vodi za piće gutanjem, dok su izloženost udisanjem i dermalnom apsorpcijom prisutni samo kod plivanja, tuširanja i sl. (Genisoglu i sur., 2023). Studije su pokazale kako je veća vjerojatnost da će bazenska voda, za razliku od vode iz slavine, biti citotoksična, mutagena i genotoksična (Genisoglu i sur., 2023). Udisanje je dominantan put izlaganja plivača DBP-ovima koji imaju potencijalno štetne učinke na zdravlje, poput iritacije dišnog sustava i astme. Kloramini nastaju kao rezultat reakcije HClO s ureom i drugim dušičnim spojevima koje donose plivači (Couto i sur., 2021), a dokazano izazivaju kronične toksične učinke, poput gubitka glasa, upale grla i astme (Genisoglu i sur., 2023). Udisanje i apsorpcija nusprodukata dezinfekcije preko kože primarni su načini izlaganja nusproduktima dezinfekcije tijekom plivanja, a dovode do viših koncentracija THM-a u krvi od oralne izloženosti tim supstancama (Richardson i sur., 2010). Nadalje, HAN, HK i N-nitrozamini rastuća su briga budući da su citotoksičniji i genotoksičniji od THM-a i haloocetnih kiselina (Genisoglu i sur., 2023). Uz to, kronična izloženost nusproduktima dezinfekcije povezana je s povećanim rizikom od raka mokraćnog mjehura (Richardson i sur., 2010). Nusprodukti kloriranja imaju jak oksidacijski potencijal i mogu pridonijeti oštećenju dišnih puteva otvaranjem uskih prolaza, uzrokujući poremećaj barijere (Couto i sur., 2021). Rekreativno plivanje dovodi i do prolaznih promjena u površinskim slojevima kože u zdravih žena, kao što su suhoća kože, svrbež i eritem, a uz to su identificirani i alergijski kontaktni dermatitis i kontaktna urtikarija uzrokovana kloriranom bazenskom vodom (Couto i sur., 2021).

### 2.3.1. Trihalometani

Proces kloriranja vode smatra se jednim od glavnih napredaka u javnom zdravstvu zbog smanjenja incidencije bolesti prenesenih vodom, a odabran je upravo zbog niskih operativnih troškova, jednostavnog rukovanja, visoke učinkovitosti pri sobnoj temperaturi te sposobnosti da preostali klor iz postupka dezinfekcije štiti vodu od daljnjeg onečišćenja. Međutim, unatoč učinkovitosti klora kao dezinficijensa, njegova oksidacijska moć može stvoriti nusproizvode dezinfekcije koji nastaju iz oksidacijske reakcije uključujući prirodne ili umjetne spojeve prisutne u vodi kao što su organska tvar, bromidi i jod. Najčešće praćena klasa DBP-

ova su trihalometani. (de Castro Medeiros i sur., 2019)

Trihalometani su skupina hlapljivih organskih spojeva klasificiranih kao nusprodukti dezinfekcije. Oni se formiraju tijekom kloriranja vode kada klor reagira s prirodno prisutnom organskom tvari, uglavnom huminskim i fulvinskim kiselinama. Opća formula trihalometana je  $CHX_3$ , gdje X može biti bilo koji halogen ili kombinacija halogena. No, većinom se pojam trihalometani koristi samo za spojeve koji sadrže klor ili bromid jer su to najčešće detektirani spojevi u dezinficiranoj vodi (kloroform, bromdiklormetan, dibromklormetan i bromoform). Bromirani trihalometani formiraju se kada hipoklorna kiselina oksidira bromidne ione prisutne u vodi kako bi formirala hipobromnu kiselinu koja zatim reagira s organskim supstancama. Jodirani THM-ovi pronađeni su u kloriranoj pitkoj vodi, no mjerenja istih se ne provode, niti su regulirani. (Pérez Pavón i sur., 2008)

Stopa i stupanj formiranja THM-a povećavaju se kao funkcija koncentracije klora i huminske kiseline, temperature, pH-vrijednosti i koncentracije bromidnih iona (Pérez Pavón i sur., 2008). Viši pH rezultira povećanom brzinom, a posljedično i količinom nastajanja THM budući da proces nastanka THM uključuje hidrolizu koja je olakšana pri povišenim pH-vrijednostima (Brown i sur., 2011). Preduvjet za stvaranje THM je prisutnost prirodne organske tvari (engl. *natural organic matter*, NOM), a može se podijeliti na dva dijela: huminske tvari koje su sastavljene od fulvičnih i huminskih kiselina, i nehuminske tvari koje uključuju ugljikohidrate, ugljikovodike, lipide i aminokiseline (Brown i sur., 2011). Više temperature općenito povećavaju brzinu reakcije, a također znače i veću stopu hidrolize, što dovodi do bržeg pucanja aromatskih veza, omogućujući daljnju halogenaciju i brže formiranje DBP-ova (Garcia i Moreno, 2007). Općenito je prihvaćeno da se formiranje THM-a povećava s povećanjem doze klora, no to je istina samo do točke u kojoj je reakcija ograničena klorom, a iznad te točke reakcija je vjerojatno ograničena TOC-om (engl. *total organic carbon*, TOC) (Brown i sur., 2011). Singer (1994) sugerira da s povećanjem doze klora i suviška klora, formiranje HAA dominira nad formiranjem THM.

Trihalometani su detektirani u različitim vodenim sustavima: vodi iz slavine, bazenskoj vodi, destiliranoj vodi, ultračistoj vodi, pa čak i u vodi koja nije podvrgnuta procesima kloriranja, poput podzemne vode, mineralne vode, snijega, kišnice, morske i riječne vode. Međutim, koncentracije ovih spojeva u nekloriranoj vodi obično su puno niže nego u kloriranoj, a vjeruje se da su THM onamo dospjeli infiltracijom klorirane vode. (Pérez Pavón i sur., 2008)

Kloroform ( $CHCl_3$ ) je otapalo u farmaceutskoj i kemijskoj industriji, a zbog svojih potencijalnih karcinogenih učinaka i otpornosti na biodegradaciju u prirodi, klasificiran je od strane Američke agencije za zaštitu okoliša kao prioritetni onečišćivač u vodenom okolišu koji treba kontrolirati (Ha i sur., 2024). Kloroform može utjecati na reproduktivni sustav i prirodne anomalije, oštetiti organe poput bubrega i jetre, oštetiti živčani sustav te izazvati pogubne učinke na cirkulacijski sustav (Dehghani i sur., 2022).

Bromdiklormetan ( $\text{CHBrCl}_2$ ) jedan je od THM prisutnih u kloriranoj vodi, a nastaje reakcijom slobodnog klora s otopljenom organskom tvari i bromidom (Pagé-Larivière i sur., 2016). Proturječni rezultati utjecaja niskih koncentracija bromdiklormetana na ljudsko zdravlje nisu jasno utvrdile negativne učinke, no bromdiklormetan je od strane Međunarodne agencije za istraživanje raka klasificiran kao potencijalni ljudski karcinogen (Pagé-Larivière i sur., 2016).

Dibromklormetan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) u usporedbi sa  $\text{CHBrCl}_2$  i  $\text{CHCl}_3$  pokazuje nižu toksičnost, iako je distribucija dibromklormetana pri ispitivanju toksikokinetike bila vrlo slična bromdiklormetanu (Anand i sur., 2014).

Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) je bezbojna tekućina koja nastaje kao nusproizvod dezinfekcije, rijetko se koristi u laboratoriju, a uglavnom u sintezi otapala za masti, ulja i voskove. Ljudi su bromoformu uglavnom izloženi u kloriranoj pitkoj vodi, pri čemu unošenje manjih količina bromoforma izaziva glavobolju i vrtoglavicu, dok inhalacija izaziva iritaciju dišnih puteva, ždrijela i grkljana, kao i prekomjerno lučenje slina. Bromoform se klasificira kao potencijalni ljudski karcinogen, a ispitivanja na životinjama sugeriraju da dugotrajna oralna izloženost životinja bromoformu može uzrokovati tumore jetre i crijeva. (Verma i Ray, 2024)

### 2.3.2. Haloctene kiseline

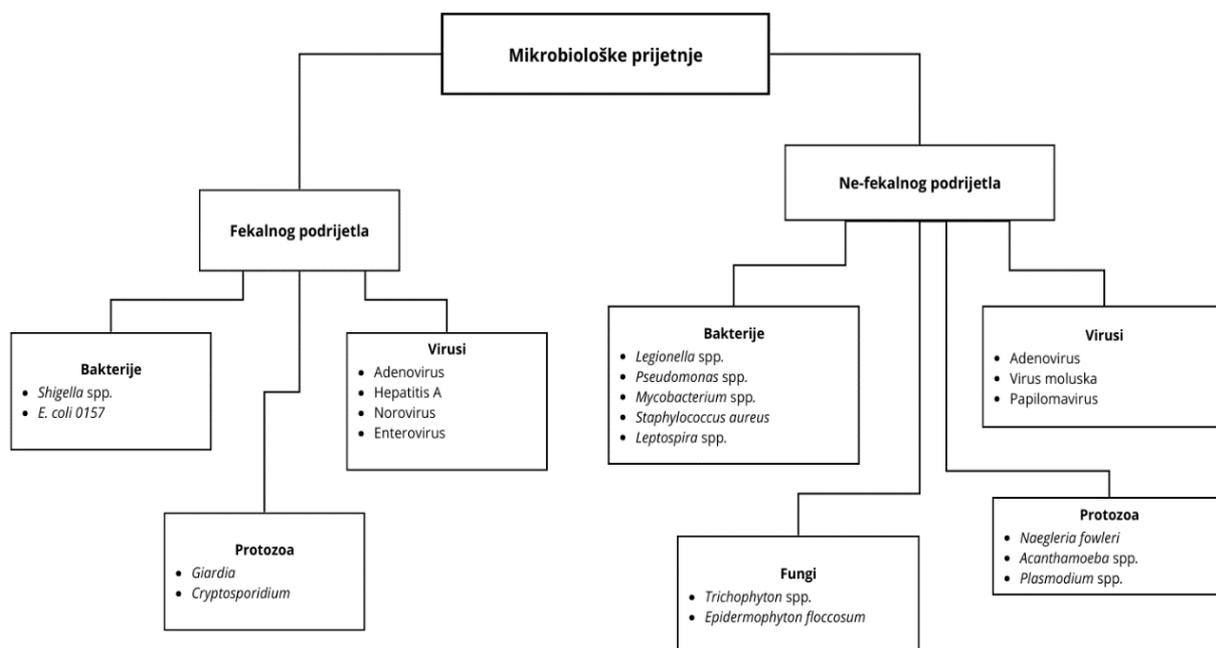
Haloctene kiseline (HAA) vrsta su nusprodukata dezinfekcije široko prisutnih u pitkoj i otpadnoj vodi, kao i bazenskoj vodi. HAA privlače pažnju zbog svoje citotoksičnosti, genotoksičnosti i kancerogenosti (Li i sur., 2022). Haloctene kiseline nastaju kada pri procesu dezinfekcije klor reagira sa otopljenim organskim ugljikom (engl. *dissolved organic carbon*, DOC) (Kanokkantapong i sur., 2006). Općenito, na količinu i vrstu HAA koje će nastati utječu temperatura, pH, vrijeme kontakta, koncentracija i vrsta dezinficijensa, koncentracija organskog materijala i koncentracija bromida pri čemu povišenje temperature i smanjenje pH, kao i produljenje vremena odvijanja reakcije dovode do povećanja koncentracije HAA (Qi i sur., 2004). HAA kemijske su komponente koje se sastoje od octene kiseline i jednog ili više halogenih atoma kao što su klor, brom i jod (NTP, 2021). HAA široko su rasprostranjene u okolišu; zraku, površinskim i podzemnim vodama te tlu. Prirodno prisutni organohalogeni identificirani su kao glavni prekursori kloriranih i bromiranih octenih kiselina u kopnenim i morskim okolišima. Haloctene kiseline nastaju iz hlapljivih kratkolančanih C2-halougljika koji se koriste kao otapala, odmašćivači i sredstva za čišćenje (Lifongo i sur., 2010). Trinaest HAA identificirano je u kloriranoj vodi: bromoctena kiselina, bromokloroctena kiselina, bromdikloroctena kiselina, trikloroctena kiselina, bromojodoctenakiselina, kloroctena kiselina, klordibromoctena kiselina, dibromoctena kiselina, dijodoctena kiselina, jodoctena kiselina i tribromoctena kiselina, od kojih su bromokloroctena kiselina (BCA), bromdikloroctena kiselina (BDCO), klordibromoctena kiselina (CDBA), dibromoctena kiselina (DBA), dikloroctena kiselina (DCA) i tribromoctena kiselina (TBA) klasificirane kao potencijalni ljudski karcinogeni

(NTP, 2021). BCA, BDCA, DBA i DCA su navedeni na temelju dokaza o kancerogenosti iz studija na eksperimentalnim životinjama. CDBA i TBA su navedeni na temelju uvjerljivih relevantnih informacija koje ukazuju da bi HAA vjerojatno uzrokovale rak kod ljudi, uključujući studije na glodavcima koje pokazuju da se HAA u tijelu razgrađuje u poznati karcinogen (NTP, 2021). HAA su mutageni u *Salmonella typhimurium*, citotoksični i mutageni u stanicama jajnika kineskog hrčka (CHO) K1 te citotoksični i genotoksični u CHO AS52 stanicama (Pals i sur., 2011). Kako bi se ograničila izloženost, Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) je regulirala maksimalnu dopuštenu razinu HAA u vodi za piće na 60 µg/L za sumu 5 HAA: kloroctenu kiselinu, dikloroctenu kiselinu, trikloroctenu kiselinu, bromoctenu kiselinu i dibromoctenu kiselinu (Pals i sur., 2011). Isto je učinila i RH Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju („Narodne novine“, broj 64/23, 88/23) koji je usklađen s odredbama Direktive (EU) 2020/2184 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2020. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju (preinaka).

## 2.4. MIKROBIOLOŠKI POKAZATELJI KVALITETE VODE

U bazenima se mogu pronaći razni mikroorganizmi koji mogu biti uneseni u vodu na brojne načine. U mnogim slučajevima, rizik od razvoja bolesti ili infekcije povezan je s fekalnom kontaminacijom vode (Papadopoulou i sur., 2008). Zarazne bolesti koje se mogu prenositi putem rekreacijske vode uključuju infekcije kože, očiju i uha, kao i gastroenteritis, stoga su razine mikroorganizama u rekreacijskoj vodi važne za procjenu zdravstvenog rizika povezanog s boravkom u bazenima (Martins i sur., 1995). Do fekalne kontaminacije vode može doći uslijed ispuštanja fecesa od strane kupača ili zbog kontaminiranog izvora vode za punjenje, a u vanjskim bazenima može biti rezultat izravne kontaminacije životinjama. Ljudske izlučevine nefekalne prirode (npr. slina, sluz ili stanice kože) u bazenima također predstavljaju potencijalni izvor patogenih organizama. Neke bakterije, većinom one nefekalnog podrijetla, teže nakupljanju u biofilmovima što dovodi do povećanja rizika od infekcije. Osim toga, određene vodene bakterije i amebe mogu rasti u bazenskim vodama, dijelovima bazena i opremi (uključujući grijanje, ventilaciju i klimatizacijske sustave) ili na drugim vlažnim površinama unutar objekta do te mjere da neke od njih mogu uzrokovati različite respiratorne, kožne ili bolesti središnjeg živčanog sustava (Papadopoulou i sur., 2008). Kako bi se spriječile bolesti koje se prenose vodom i inaktivirali patogeni mikroorganizmi koji se prenose vodom, vode u bazenima se uvijek podvrgavaju dezinfekciji s kemijskim dezinficijensima poput klora, kloramina, klor dioksida i ozona, iako je klor najčešće korištena tvar (Totaro i sur., 2019). Prikaz izvora mikrobioloških prijetnji u bazenskoj vodi nalazi se na slici 2. Prema Pravilniku u RH propisane su maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za *Pseudomonas aeruginosa*,

*Escherichia coli*, *Legionella* spp., *Staphylococcus aureus* te broj kolonija pri 36 °C odnosno pri 44 °C.



**Slika 3.** Prikaz izvora mikrobioloških prijetnji u bazenskoj vodi (prema WHO, 2006)

#### 2.4.1. *Pseudomonas aeruginosa*

Gram-negativni bacili roda *Pseudomonas* često koloniziraju tla, slatku i slanu vodu, a među njima najveću pažnju privlači *Pseudomonas aeruginosa* budući da je oportunistički patogen koji uzrokuje bolesti u ljudi (Michel-Briand i Baysse, 2002). Bakterije roda *Pseudomonas* izuzetno su prilagodljive, a mogu rasti čak i u destiliranoj vodi (Mena i Gerba, 2009).

*Pseudomonas aeruginosa* štapićasta je Gram-negativna bakterija iz klase  $\gamma$ -proteobakterija i obitelji *Pseudomonadaceae*. Ona je fakultativni aerob, koji preferira korištenje kisika kao krajnjeg akceptora elektrona tijekom aerobne respiracije, ali može provoditi i anaerobnu respiraciju (Wood i sur., 2023). *P. aeruginosa* dobro raste na temperaturama od 25 °C do 37 °C (Wu i sur., 2014). *P. aeruginosa* može katabolizirati širok raspon organskih molekula, što je čini jednom od najrasprostranjenijih bakterija (Wood i sur., 2023). Uslijed široke rasprostranjenosti te bakterije, dolazi do povećanja incidencije akutnih i kroničnih infekcija, sa stopom smrtnosti do 40 % u imunokompromitiranih domaćina (Wood i sur., 2023). *P. aeruginosa* treći je najčešći uzrok infekcija mokraćnog sustava (Wood i sur., 2023). Najčešće se *P. aeruginosa* povezuje s infekcijama uha i kože koje se dobivaju kontaktom s kontaminiranim vodama u bazenima, jacuzziima i masažnim bazenima (Mena i Gerba, 2009). *P. aeruginosa* može izazvati endokarditis, osteomijelitis, pneumoniju, gastrointestinalne infekcije i meningitis, a u osoba koje nose leće uzročnik je i keratitisa (Mena i Gerba, 2009).

Unatoč rutinskom praćenju i dezinfekciji, tretirana bazenska voda često je kontaminirana ovim oportunističkim patogenom, što može predstavljati značajnu prijetnju javnom zdravlju (Rice i sur., 2012). Iako se obično izolira iz bazenskih voda sa niskim koncentracijama slobodnog klora, prijavljena je prisutnost *P. aeruginosa* u masažnim bazenima u kojima je razina slobodnog klora iznosila 3 ppm (Mena i Gerba, 2009).

#### 2.4.2. *Escherichia coli*

*Escherichia coli* Gram-negativna je štapićasta bakterija iz porodice *Enterobacteriaceae* koja uglavnom nastanjuje donji crijevni trakt toplokrvnih životinja, uključujući ljude, i često se izlučuje u okoliš putem izmeta ili otpadnih voda. Prisutnost *E. coli* u okolišnim vodama dugo se smatrala pokazateljem fekalne onečišćenosti. Međutim, brojna nedavna istraživanja izvijestila su da neki specifični sojevi *E. coli* mogu preživjeti dugi period vremena i potencijalno se razmnožavati u ekstraintestinalnim okruženjima. To ukazuje na činjenicu da se *E. coli* može integrirati u autohtone mikrobne zajednice u okolišu. Taj fenomen prirodne prilagodbe dovodi u pitanje pouzdanost *E. coli* kao bakterije indikatora fekalnog onečišćenja. (Jang i sur., 2017)

*E. coli* može bezopasno kolonizirati ljudski probavni sustav ili uzrokovati intestinalne infekcije, uključujući teške invazivne bolesti poput bakteremije i sepse. *E. coli* najčešći je uzrok bakteremije u visoko razvijenim zemljama, nadmašujući *Staphylococcus aureus* i *Streptococcus pneumoniae*. (Bonten i sur., 2021)

#### 2.4.3. *Legionella* spp.

*Legionella* je rod Gram-negativnih bakterija koje uzrokuju legionelozu u ljudi. Legionelozu ima dvije kliničke forme: Legionarska bolest i Pontiac groznica. Najteži oblik Legionarske bolesti (LB) je upala pluća, teška multisistemska bolest, dok je Pontiac groznica slična gripi. Rod *Legionella* sastoji se od 59 vrsta, od kojih je otprilike polovica klinički promatrana kao patogena za ljude (Chatziprodromidou i sur., 2022).

*Legionella* spp. pokazuje snažan pleomorfizam (preuzimajući oblike štapića, kuglaste i filamentozne oblike) ovisno o različitim okolišnim čimbenicima poput temperature, dostupnosti hranjivih tvari, prisutnosti metabolita i staništa. Međutim, unatoč širokoj rasprostranjenosti, ovi aerobni mikroorganizmi nisu sposobni proizvoditi spore. Bakterije koje pripadaju rodu *Legionella* mogu preživjeti temperature u rasponu od 0 do 68 °C, a fiziološki razvoj podržan je u temperaturnom rasponu od 20 do 42 °C. *Legionella* spp. autohtone su u slatkovodnim tijelima i vodotocima poput jezera, rijeka, vlažnog tla i kompostiranog biljnog materijala. *Legionella* spp. su intracelularni paraziti slatkovodnih protozoa sposobni za infekciju i množenje u stanicama sisavaca koristeći slične mehanizme infekcije. Kolonizacija kako protozoa tako i makrofaga sisavaca događa se putem fagocitoze pri čemu patogen ulazi u stanicu domaćina i sprječava adheziju lizosoma oslobađanjem proteina. Kada razina aminokiselina, glavnog

izvora ugljika za patogen, padne, bakterija proizvodi flagelum, što joj omogućuje napuštanje stanice i traženje novog domaćina. Sposobnost sojeva *Legionella* da postoje u više vrsta biofilmova ozbiljna je prijetnja vodenim ekosustavima, kao i javnom zdravlju. (Kanarek i sur., 2022)

Glavni put izloženosti bakterijama roda *Legionella* je udisanje aerosolizirane vode koja sadrži mikroorganizme, a obično potječe iz tuševa, masažnih kada, vanjske rashladne opreme, ovlaživača zraka, raspršivača i uređaja za respiratornu terapiju (Prussin i sur., 2017).

#### 2.4.4. *Staphylococcus aureus*

*Staphylococcus aureus* pripada porodici *Micrococcaceae* (D. Lowy, 1998), Gram-pozitivna je bakterija i jedan od glavnih patogenih mikroorganizama u bolničkim infekcijama, a može izazvati brojne zarazne bolesti, poput blagih infekcija kože i mekih tkiva, infektivnog endokarditisa, osteomijelitisa, bakteriemije te upale pluća (Guo i sur., 2020). *S. aureus* je iznimno virulentna bakterija koja kolonizira nosnice, ždrijelo, urogenitalni trakt, oštećene dijelove kože i sl., a infekcija se pokreće kada u mukoznoj barijeri ili koži nastane pukotina koja omogućava ulazak bakterije (D. Lowy, 1998).

U tablici 3 prikazane su MDK određenih mikrobioloških parametara u bazenskim vodama na području Kanade, Grčke, Hrvatske, Njemačke te Poljske iz koje je vidljivo da je najviši dopušten broj kolonija pri  $(36 \pm 2) ^\circ\text{C}/(44 \pm 4) \text{ h}$  200 CFU/mL u Hrvatskoj i Grčkoj, dok je u ostalim državama MDK 100 CFU/mL. MDK za *Pseudomonas aeruginosa* u svim navedenim državama iznosi 0 CFU/100 mL, kao što je i MDK za *E. coli* u svim državama osim Grčke gdje broj jedinica koje tvore kolonije za tu bakteriju nije definiran. MDK za *Legionella* spp. definirana je u Hrvatskoj, Njemačkoj te Poljskoj i iznosi 0 CFU/100 mL. MDK za *Staphylococcus aureus* definirana je u Grčkoj i Hrvatskoj te se značajno razlikuje; u Grčkoj ona iznosi 0 CFU/ 100 mL, dok je u Hrvatskoj granica na 100 CFU/100 mL.

**Tablica 3.** Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za mikrobiološke pokazatelje u bazenskoj vodi na području Kanade, Grčke, Hrvatske, Njemačke te Poljske. (Wyczarska-Kokot i sur., 2020; Sánchez i sur.,2022; Papadopoulou i sur., 2008; Pravilnik)

MDK	KANADA	GRČKA	HRVATSKA	NJEMAČKA	POLJSKA
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (CFU/100 mL)	0	0	0	0	0
<i>Escherichia coli</i> (CFU/100 mL)	0	-	0	0	0

**Tablica 3.** Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za mikrobiološke pokazatelje u bazenskoj vodi na području Kanade, Grčke, Hrvatske, Njemačke te Poljske. (Wyczarska-Kokot i sur., 2020; Sánchez i sur.,2022; Papadopoulou i sur., 2008; Pravilnik) – nastavak

MDK	KANADA	GRČKA	HRVATSKA	NJEMAČKA	POLJSKA
<b>Legionella spp.</b> (CFU/100 mL)	-	-	0	0	0
<b>Staphylococcus aureus</b> (CFU/100 mL)	-	0	100	-	-
<b>broj kolonija pri</b> (36 ± 2)°C/ (44 ± 4) h (CFU/mL)	100	200	200	100	100

## 2.5. FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI KVALITETE VODE

Osim mikrobioloških pokazatelja, na kvalitetu bazenske vode ukazuju nam i razni fizikalno-kemijski parametri.

pH-vrijednost vode u bazenu treba kontrolirati kako bi se osigurala učinkovita dezinfekcija i koagulacija, izbjegla oštećenja strukture bazena te osigurala udobnost korisnika. Učestalost mjerenja pH-vrijednosti ovisi o vrsti bazena. Preporučuje se da se za javne bazene pH-vrijednost mjeri kontinuirano i automatski podešava, a za ostale polu-javne bazene i javne i polu-javne hidromasažne kade, preporuča se praćenje nekoliko puta dnevno, tijekom radnog vremena, dok se za kućne bazene preporučuje mjerenje prije korištenja bazena. (WHO, 2006) Niži pH pogoduje razvoju korozije, dok viši pH smanjuje moć dezinfekcije. Prema važećem Pravilniku pH-vrijednost bazenske vode mora biti u rasponu od 6,5 do 7,8 jedinica.

Temperatura vode može utjecati na brzinu odvijanja kemijskih i biokemijskih reakcija, no za bazenske vode, prema Pravilniku, nije određena minimalna ni maksimalno dopuštena temperatura. Mutnoća je uzrokovana raspršivanjem svjetlosti od strane suspendiranih čestica, a povećava se povećanjem količine suspendiranih tvari u vodi (Davies-Colley i Smith, 2001). Mutnoća je izvorno služila kao kvalitativna estetska mjera za pitku vodu. Ona zapravo nije izravna mjera broja čestica, već nam daje informaciju koliko te čestice utječu na svjetlost koja prolazi ili kako se ta svjetlost odbija od čestica u vodi (Bolf, 2020).

Električna vodljivost je mjera sposobnosti vode da provodi električnu struju (Ma i sur., 2020). Električna vodljivost je pokazatelj količine ukupno otopljenih soli ili iona u vodi, kao što su kloridni, nitratni, sulfatni i fosfatni anioni te natrijevi, magnezijevi i kalcijevi kationi. Vodljivost vode također je i pod utjecajem temperature te je viša što je voda toplija (Mathur, 2015).

Redoks potencijal služi kao pokazatelj uvjeta u vodenom okolišu u vezi s kojim oksidirajuće

i reducirajuće tvari postaju aktivne. Preporučena vrijednost redoks potencijala u bazenskoj vodi, prema DIN 2012 i DHM 2015, ne bi trebala biti manja od 750 mV (Wyczarska-Kokot i sur., 2020b). Redoks potencijal je mjera sposobnosti neke tvari da prima elektrone. Prema tome, redoks potencijal nam govori o oksidacijskoj moći nekog sredstva. Kada se to promatra u bazenskoj vodi, prvenstveno se misli na sposobnost dezinfekcijskog sredstva da učinkovito provodi dezinfekciju. Kako se pak moć dezinfekcijskog sredstva smanjuje s povećanjem pH-vrijednosti vode, da bi se postigla učinkovita dezinfekcija mora se povećati vrijednost redoks potencijala (Marković, 2011).

Ukupni organski ugljik (TOC) dobro je poznat i pouzdan parametar koji djeluje kao pokazatelj za procjenu količine organskih tvari u uzorku vode (Shetty i Goyal, 2022). TOC uključuje otopljeni organski ugljik (DOC) i čestični organski ugljik (POC, engl. *particulate organic carbon*), koji se razlikuju po veličini čestica (Lee i sur., 2020).

UV254 pruža indicaciju koncentracije organske tvari, posebno onih koje sadrže aromatske prstene ili nezasićene veze (dvostruke i trostruke). Mnogi organski spojevi koji se prirodno pojavljuju u okolišu, kao što su huminske tvari, su aromatski i postoje u visokim koncentracijama u površinskim vodama. Poznato je da su ti spojevi glavni prekursori za stvaranje nusproizvoda dezinfekcije (DBP). Stoga, UV254 pruža jednu od najboljih indicacija za potencijal vode da formira DBP-ove nakon dodatka klora i treba ga pratiti tijekom procesa obrade kako bi se osiguralo uklanjanje organskih tvari.

Analiza koncentracije slobodnog klora u bazenskoj vodi omogućava procjenu antiseptičkog učinka dezinfekcijskog sredstva. Koncentracija vezanog klora ukazuje na potencijalnu prijetnju od DBP-ova (Wyczarska-Kokot i sur., 2020a). Ukupni klor podrazumijeva zbroj koncentracija slobodnog rezidualnog klora i vezanog (kombiniranog) klora.

**Tablica 4.** Standardi kvalitete bazenske vode u Hrvatskoj i Kini te preporuke WHO (World Health Organisation) (prilagođeno prema Zhao i sur., 2020).

PARAMETAR	HRVATSKA	KINA	WHO
<b>slobodni klor (mg/L)</b>	0,1-1,0	0,3-1,0	<3,0
<b>ukupni klor (mg/L)</b>	-	<0,4	-
<b>mutnoća (NTU)</b>	<1,0	≤ 0,5	<0,5
<b>pH</b>	6,5-7,8	7,2-7,8	7,2-7,8
<b>redoks potencijal (mV)</b>	>750* ili >770**	-	>720

\* - za pH 6,5-7,3 ; \*\* - za pH 7,3-7,8

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. MATERIJALI

#### 3.1.1. Hranjive podloge

U radu su korištene sljedeće hranjive podloge:

- Chromogenic Coliform Agar, Liofilchem, Italija
- Pseudomonas agar base/CN-agar, Liofilchem, Italija
- Legionella BCYE agar, Liofilchem, Italija

#### 3.1.2. Kemikalije

- volumetrijski standard srebrnog nitrata 0,1 mol/L, Gram Mol, Hrvatska
- standardna otopina za TOC, 1000mg/L, Merck, Njemačka
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %, T.T.T. kemikalije, Hrvatska
- HCl 35 – 38 %, Avantor, Poljska
- standardna otopina HAA, Sigma-Aldrich, Švicarska
- natrij sulfat, T.T.T. kemikalije, Hrvatska

#### 3.1.3. Aparatura i pribor

- analitička vaga XPR105DR, Mettler Toledo, SAD
- laboratorijski konduktometar LF320, WTW, Njemačka
- multimetar HQ40d, Hach Lange, SAD
- pH30101 punjiva kombinirana elektroda, Hach Lange, SAD
- CDC40101 konduktometrijska elektroda, Hach Lange, SAD
- turbidimetar 2100P, Hach Lange, SAD
- ionski kromatografski sustav ICS-5000 Dionex, Thermo Fisher Scientific, SAD
- posudice za uzorke Dionex PolyVial, Thermo Fisher Scientific, SAD
- spektrofotometar M509T, CamSpec, UK
- instrument za određivanje ukupnog organskog ugljika SHIMADZU TOC-5000 A, Shimadzu, Japan
- redoks elektroda Intellical™ ORP-REDOX MTC 10101 sa temperaturnim senzorom, Hach Lange, SAD
- spektrofluorometar Aqualog, Horiba, Japan
- plinski kromatograf sa ECD detektorom Trace 1300 GC, Thermo Fisher Scientific, SAD

- uređaj za pripremu ultračiste vode MILLI Q IQ7000, Merck, Njemačka
- automatske klipne pipete promjenjivog volumena od 1 ml do 10 ml i od 10 µl do 100 µl s pripadajućim nastavcima za pipete navedenog volumena, Eppendorf, Njemačka
- laboratorijsko posuđe (Erlenmeyer tikvice od 100 i 250 mL, odmjerne tikvice od 25 i 50 mL, staklene epruvete od 20 mL, menzure od 25, 50 i 100 mL, šprice od 10 i 20 mL, filteri za šprice 0,45 µm, Winkler boce od 100 mL)
- kolorimetar, Hach Lange, SAD

### 3.2. METODE

Za metode analiza koje se upotrebljavaju za praćenje i dokazivanje usklađenosti s vrijednostima parametara iz Pravilnika potrebno je koristiti važeće HRN EN ISO norme ili druge jednakovrijedne međunarodno prihvaćene norme. U tablici 5 dan je popis parametara koji se prate u bazenskim vodama i pripadajućih metoda koje se koriste za njihovo određivanje, a u sljedećim poglavljima su pojedine metode detaljnije opisane.

**Tablica 5.** Metode korištene za provođenje analiza

Parametar	Mjerna jedinica	Metoda	Tehnika
<b>FIZIKALNO-KEMIJSKI</b>			
Temperatura (in situ)	°C	SM 2550 B (24.izd.2023)	Termometrija
Boja	mg/L Pt/Co skale	SM 2120 C (24.izd.223)*	Spektrofotometrija
Mutnoća	NTU	HRN EN ISO 7027:2016*	Nefelometrija
Miris	/	HRN EN 1622:2008	Senzorika
Okus	/	HRN EN 1622:2008	Senzorika
pH vrijednost	pH jedinica	HRN EN ISO 10523:2012*	Potenciometrija
Vodljivost	µS/cm/20 °C	HRN EN 27888:2008*	Konduktometrija
Redoks potencijal (in situ)	mV	SM 2580 B (24. izd., 2023)*	Potenciometrija
Slobodni rezidualni klor (in situ)	mg/L Cl <sub>2</sub>	HRN EN ISO 7393- 2:2018*	Fotometrija

**Tablica 5.** Metode korištene za provođenje analiza – nastavak

<b>Parametar</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Metoda</b>	<b>Tehnika</b>
<b>Utrošak KMnO<sub>4</sub></b>	mg/L O <sub>2</sub>	HRN EN ISO 8467:2001*	Titrimetrija (vizualna titracija)
<b>Amonij</b>	mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HRN ISO 7150-1:1998*	Spektrofotometrija
<b>Nitriti</b>	mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HRN EN 26777:1998*	Spektrofotometrija
<b>Nitrati</b>	mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SM 4500-NO <sub>3</sub> -B (24.izd.,2023)	Spektrofotometrija
<b>Kloridi</b>	mg/L Cl <sup>-</sup>	HRN EN ISO 9297:1998	Titrimetrija
<b>Trihalometani ukupni</b>	µg/L	Vlastita metoda, P-VODE-51 (metoda A, GC-ECD), Izdanje: 2/0, Modificirana HRN EN ISO 10301:2002*	Plinska kromatografija
<b>MIKROBIOLOŠKI</b>			
<b>Ukupni koliformi</b>	n/100 mL	HRN EN ISO 9308-2:2014*	MPN
<b><i>Escherichia coli</i></b>	cfu/100 mL	HRN EN ISO 9308-2:2014*	membranska filtracija
<b>Enterokoki</b>	cfu/100 mL	HRN EN ISO 7899-2: 2000*	membranska filtracija-MF
<b><i>Pseudomonas aeruginosa</i></b>	cfu/100 mL	HRN EN ISO 16266:2008*	membranska filtracija-MF

**Tablica 5.** Metode korištene za provođenje analiza – nastavak

Parametar	Mjerna jedinica	Metoda	Tehnika
<i>Clostridium perfringens</i>	cfu/100 mL	HRN EN ISO 14189:2016*	membranska filtracija-MF
Broj kolonija 36 °C / 48 h	broj/1mL	HRN EN ISO 6222:2000*	total plate count
Broj kolonija 22 °C / 72 h	broj/1mL	HRN EN ISO 6222:2000*	total plate count
<i>Legionella spp.</i>	cfu/100 mL	HRN EN ISO 11731:2017*	membranska filtracija-MF

\* Metode za koje je Odjel akreditiran prema HRN EN ISO/IEC 17025:2017

### 3.2.1. Uzorkovanje bazenske vode

Uzorkovanje bazenske vode provodilo se u razdoblju od siječnja 2024. do srpnja 2024. na 5 javnih bazena pri čemu je analizirano ukupno 28 uzoraka bazenske vode te 5 uzoraka vode za punjenje bazena. Karakteristike bazena na kojima su provedena uzorkovanja prikazane su u tablici 6. Za potrebe ovog rada, od strane Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, Odjela za zdravstvenu ispravnost voda i vodoopskrbu, ustupljeni su i rezultati analiza bazenskih voda te voda za punjenje koje su provedene u razdoblju od 2017. do 2024. godine, a koji obuhvaćaju ukupno 417 uzoraka sa 8 bazena. U 2024. godini uzorkovanja bazenske vode i vode za punjenje provedena su na bazenima SP1 - SP5. Bazeni SP6, SP7 i SP8 za koje su ustupljeni podatci za razdoblje od 2017. do 2023. godine nisu radili tijekom perioda uzorkovanja od siječnja do srpnja 2024. godine te nisu mogli biti obuhvaćeni novim istraživanjem.

Prema Pravilniku uzorkovanje bazenske vode ovisi o tipu bazena i provodi se minimalno jednom mjesečno, dok se voda za punjenje bazena uzorkuje jednom godišnje. Uzorak bazenske vode uzima se nasuprot ulaza vode u bazen te uključuje podpovršinsko uzorkovanje (10 do 30 cm) koristeći prethodno sterilizirani štap za uzorkovanje. Glava štapa za uzorkovanje dezinficira se u sterilizatoru nakon čega se umata u sterilni papir i tako drži sve do dolaska na mjesto uzorkovanja, gdje se spaja na štap za uzorkovanje i odmata iz papira. Boca za uzorkovanje za mikrobiološku i kemijsku analizu se također sterilizira u sterilizatoru i zamata u sterilni papir i tako čuva do dolaska na teren. Steriliziranom glavom se zahvati boca te se uroni vodoravno i zatim okrene uspravno kada se prikupi dovoljno uzorka. Uzorci u bocama za mikrobiološku i kemijsku analizu se potom stavljaju u hladnjak koji se nalazi u terenskom vozilu. Na terenu se mjere temperatura, pH-vrijednost, redoks potencijal te slobodni rezidualni

klor i ukupni klor.

**Tablica 6.** Karakteristike analiziranih konvencionalnih bazena

BAZEN	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	SP8
<b>TIP BAZENA</b>	zatvoreni	zatvoreni	zatvoreni	zatvoreni	zatvoreni	otvoreni	otvoreni	zatvoreni
<b>VRSTA BAZENA</b>	rekreacijski	rekreacijski	rekreacijski	rekreacijski	rekreacijski	rekreacijski	rekreacijski	lječilišni
<b>TIP VODE</b>	slatka	slatka	slatka	slatka	slatka	slatka	slatka	slatka
<b>DEZINFEKCIJSKO SRE-DSTVO</b>	natrijev hipoklorit	natrijev hipoklorit	natrijev hipoklorit	natrijev hipoklorit	natrijev hipoklorit	natrijev hipoklorit	natrijev hipoklorit	natrijev hipoklorit
<b>NAČIN DEZINFEKCIJE</b>	automatski	automatski	automatski	automatski	automatski	ručno	ručno	automatski
<b>OBLIK BAZENA</b>	pravokutni	polukrug	pravokutni	pravokutni	pravokutni	ovalni	pravokutni	pravokutni

### 3.2.2. Mjerenje pH-vrijednosti uzoraka bazenske vode

pH-vrijednost određuje se na terenu, uranjanjem elektrode pH-metra spojenu na multimetar u posudu sa uzorkom. Prije provođenja mjerenja elektrodu je potrebno izvaditi iz puferske otopine te isprati s miliQ vodom. Nakon što se elektroda uroni u uzorak, pritisne se gumb za očitavanje i pričeka dok se ne pojavi rezultat.

### 3.2.3. Mjerenje temperature uzoraka bazenske vode

Temperatura vode određuje se na terenu, uranjanjem termometra u uzorak. Nakon što se vrijednost ustabili, očita se i zapiše.

### 3.2.4. Mjerenje električne vodljivosti uzoraka bazenske vode

Vodljivost bazenske vode određuje se pomoću konduktometra. Konduktometar se upali te se konduktometrijska ćelija uroni u uzorak. Provjeri se jesu li konstanta ćelije, temperaturna funkcija, referentna temperatura i automatski izbor raspona dobro postavljeni te se očita vrijednost na zaslonu konduktometra.

### 3.2.5. Mjerenje mutnoće uzoraka bazenske vode

Ako se mjerenje mutnoće nije obavilo na terenu i uzorak je bio na hladnom prije mjerenja treba ga stabilizirati na sobnu temperaturu. Metoda je osnovana na nefelometrijskom principu te se mjerenje provodi turbidimetrom. Uzorak se homogenizira te se prelije 15 mL uzorka u kivetu za mjerenje mutnoće. Kiveta se obriše od tragova otisaka prstiju i kapljica vode te se umetne u na to predviđeno mjesto u turbidimetru. Potom se sa zaslona očita mutnoća u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (NTU).

### 3.2.6. Mjerenje redoks potencijala uzoraka bazenske vode

Mjerenje redoks potencijala se provodi na terenu uz pomoć multimetra na koji je spojena odgovarajuća elektroda. Elektroda se uroni u uzorak te se pritisne read i nakon što se ustabili vrijednost očita se rezultat.

### 3.2.7. Mjerenje slobodnog i ukupnog klora u uzorcima bazenske vode

Određivanje slobodnog i ukupnog klora provodi se na terenu uz pomoć kolorimetra. 10 mL uzorka se ulije u bočicu, zatvori čepom, prebriše staničevinom i umetne u instrument, zatvori poklopcem i nulira. Zatim se u uzorak doda sadržaj jastučića za slobodni ili ukupni klor, dobro promiješa sve dok prašak ne bude potpuno otopljen, vrati u instrument i očita se vrijednost na zaslonu. Ukoliko se mjeri slobodni klor, mjeri se unutar jedne minute od otapanja praška, a ukoliko se mjeri ukupni klor, mjeri se nakon 3-6 minuta. U slučaju da vrijednost ukupnog klora premašuje limit detekcije uređaja, na terenu se rade odgovarajuća razrjeđenja koristeći miliQ vodu.

### 3.2.8. Određivanje klorida u uzorcima bazenske vode

50 mL uzorka prelije se u tikvicu. Doda se nekoliko kapi  $\text{KCrO}_4$  i titrira do promjene boje u smeđe-narančasto sa otopinom  $\text{AgNO}_3$ . Volumen potrošen na titraciju pomnoži se s 20, a od toga se potom oduzme 6 mg koji se troše na indikator te se rezultat izrazi kao mg/L klorida.

### 3.2.9. Određivanje nitrata u uzorcima bazenske vode

50 mL uzorka se odmjeri u tikvicu te se doda 1 mL 1 M HCl. Apsorbancija se mjeri na spektrofotometru pri valnoj duljini 220 nm. Kiveta sa slijepom probom se postavi u spektrofotometar te se zaklopi poklopac. Očitavanje se nulira, kiveta ispere i u nju se ulije uzorak koji se stavlja u spektrofotometar te se očita apsorbancija.

### 3.2.10. Određivanje kationa u uzorcima bazenske vode

Određivanje kationa odnosno otopljenih  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  u vodama provodi se ionskom kromatografijom. Nakon što se zakisele na  $\text{pH} = 3 \pm 0,5$  s  $\text{HNO}_3$  suprapur, uzorci se odvajaju u Dionex PoliVial posudice za uzorke koje se zatvore čepom koji je ujedno i filter promjera pora  $0,45 \mu\text{m}$  te po preporuci proizvođača ionskog kromatografa nije potrebna dodatna filtracija uzorka. Za određivanje kationa ionskom kromatografijom nije potrebna dodatna priprema uzoraka ako su koncentracije određivanih kationa unutar kalibracijskog područja za svaki određivani kation. U protivnom je uzorke potrebno razrijediti. Vial se umetnu u autosampler. Uzorci se injektiraju, a iz površine za svaki pojedini analit i pripadajuće kalibracijske funkcije očitava se koncentracija pojedinog analita. Rezultati se iskazuju kao koncentracije u mg/L.

### 3.2.11. Određivanje aniona u uzorcima bazenske vode

Određivanje otopljenih aniona tj.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  u vodama provodi se ionskom kromatografijom. Za određivanje aniona ionskom kromatografijom nije potrebna dodatna priprema uzoraka ako su koncentracije određivanih aniona unutar kalibracijskog područja za svaki određivani anion. U protivnom je uzorke potrebno razrijediti. Uzorci se odvajaju u Dionex PoliVial posudice za uzorke koje se zatvore čepom koji je ujedno i filter. Vial se potom umetnu u autosampler. Uzorci se injektiraju, a iz površine za svaki pojedini analit i pripadajuće kalibracijske funkcije očitava se koncentracija pojedinog analita. Ako izmjereni rezultat prelazi gornju granicu područja linearnosti uzorak je potrebno razrijediti i ponovo izmjeriti. Rezultati se iskazuju kao koncentracije u mg/L.

### 3.2.12. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) i otopljenog organskog ugljika (DOC) uzoraka bazenske vode

Za određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) diferencijalnom metodom ( $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$ ) nije potrebna dodatna priprema uzoraka već je potrebno temeljito protresti uzorak kako bi analizirani analit bio homogeniziran. Kada se određuje otopljeni organski ugljik (DOC) potrebno je profiltrirati uzorak kroz membranski filter veličine pora  $0,45 \mu\text{m}$ , koji se prethodno ispere sa toplom vodom da se uklone zaostale organske čestice. Vial se uzorcima se poredaju u autosampler. Uvjeti određivanja definirani su u metodi u programu TOC Solution i pozivanjem kalibracijskog pravca automatski instrument je spreman za analizu. Prije uzoraka pušta se slijepa proba i standard. Za analizu je potrebno 10 mL uzorka koji se odpipetira u staklenu epruvetu. Potom se namjesti 10 minuta za propuhivanje uzorka. Ukoliko se površine

dobivenih pikova nakon propuhivanja značajno razlikuju propuhivanje se produlji dok se ne dobiju površine pikova koje se razlikuju za manje od 2 % CV. Rezultati se iskazuju u mg/L.

### 3.2.13. Određivanje trihalometana (THM) uzoraka bazenske vode

Određivanje trihalometana provodi se na principu ekstrakcije tekuće-tekuće te analizom plinskom kromatografijom. U 100 mL uzorka doda se 5 mL n-pentana i ekstrahira snažnim miješanjem u trajanju od 1 minute. Nakon ekstrakcije uzorke je potrebno vratiti u hladnjak da odstoje 30 minuta kako bi se slojevi odvojili. Nakon odvajanja slojeva mikropipetom se zahvati 1 mL gornjeg organskog sloja (pentana) u čistu vialu i zatvori septum-čepom. Kao plin nosioc koristi se helij te je brzina protoka 3 mL/min, dok je protok za dušik koji služi kao makeup plin 15 mL/min. Korištena je kolona TraceGOLD TG-1MS 60 m x 0,55 mm x 1,0 µm. Također se koristi i detektor tipa ECD (engl. electron capture detector). Temperatura ulaza i temperatura detektora jednake su i iznose 250 °C.

### 3.2.14. Određivanje haloctenih kiselina (HAA) uzoraka bazenske vode

Haloctene kiseline ekstrahiraju se organskim otapalom metil tert-butil eter, te se dobiveni ekstrakt analizira plinskom kromatografijom. 30 mL uzorka doda se u 50 mL PE tubu za centrifugu. 1,5 mL sulfatne kiseline i 3 mL MTBE dodaje se pomoću pipete. 12 g natrijevog sulfata prenese se u PE tubu, te rukom snažno mućka 3 min. Potom se uzorci ostave 5 min da se slojevi odvoje, a zatim se 1 mL gornjeg, sloja prenese u epruvetu. Doda se 1 mL sviježe pripremljene 10 % sulfatne kiseline/metanol otopine. Potrebno je čvrsto zatvoriti epruvetu, te je staviti u vodenu/ultrazvučnu kupelj na  $50 \pm 2$  °C točno 2 sata. Epruvetu se zatim izvadi i ohladi na sobnu temperaturu. U epruvetu se doda približno 1 mL MTBE i 3 mL 10% otopine natrijevog sulfata i miješa 30 sekundi. Ukloni se voda iz donje faze pomoću Pasteur kapaljke. Doda se 1 mL 10 % otopine natrijevog sulfata i mućka 30 sekundi. Prenese se 1 mL gornjeg sloja u vialu i analizira prema metodi. Slijepa proba radi se na isti način kao i uzorak koristeći ultra-čistu vodu. Rezultati mjerenja iskazuju se u µg/L.

### 3.2.15. Mjerenje fluorescencije uzoraka bazenske vode

Fluorescentni spektrofotometar (Horiba Aqualog Jobin Yvonn, Kyoto, Japan) korišten je za karakterizaciju organske tvari. Profiltirani uzorak se prelije u kvarcnu kivetu s putom duljine 1 cm. Kiveta se umetne u uređaj te se pokrene program. Ekscitacijsko-emisijske matrice dobivene su snimanjem ekscitacije u rasponu valnih duljina od 240 nm do 600 nm i emisije u rasponu valnih duljina od 246 nm do 829 nm uz integracijsko vrijeme od 1,0 s. Slijepa

proba (ultračista voda) oduzeta je od uzoraka. Nakon snimanja EEM, podaci su modelirani u programu Eigenvector Solo (Eigenvector Research Inc., Manson, WA, SAD) te su kao rezultat dobiveni fluorescentni intenziteti.

#### 3.2.16. Mjerenje apsorbancije pri valnoj duljini od 254 nm (UV254)

Za određivanje apsorbancije koristi se spektrofotometar. Uređaj se nakon paljenja zagrije te se valna duljina podesi na 254 nm. Kiveta sa slijepom probom se postavi u spektrofotometar te se zaklopi poklopac. Očitavanje se nulira, kiveta ispere miliQ vodom i u nju se ulije uzorak koji se potom stavlja u spektrofotometar te se očita apsorbancija.

#### 3.2.17. Određivanje broja mikroorganizama u uzorcima bazenske vode

Uzorak za određivanje broja uzgojenih mikroorganizama se ne priprema, potrebno ga je samo promućkati da se homogenizira. 1 mL uzorka prenese se u Petrijevku te se doda 15 - 20 mL rastopljene tekuće podloge i pažljivo se promiješa. Petrijevka se ostavi na sobnoj temperaturi kako bi se podloga stvrdnula, a zatim se okrenuta ploča prenese u inkubator na  $36 \pm 2$  °C na 48 h. Broj izraslih kolonija se zatim pobroji, a rezultat izrazi kao CFU/1 mL.

#### 3.2.18. Određivanje broja *Pseudomonas aeruginosa* u uzorcima bazenske vode

Uzorak za detekciju i brojanje *Pseudomonas aeruginosa* se ne priprema, potrebno ga je samo promućkati da se homogenizira. Detekcija i brojanje *Pseudomonasa aeruginosa* temelji se na filtraciji određenog volumena vode kroz membranski filter od 47 mm ili 50 mm, pora veličine 0,45 µm. Membranski filter se stavlja na selektivnu podlogu i inkubira  $44 \pm 4$  sata na temperaturi  $36 \pm 2$  °C. Broje se karakteristične kolonije na membranskom filtru. Prebroje se sve kolonije koje proizvode plavo-zelenu (piocijanin) boju kao potvrđeni *Pseudomonas aeruginosa*. Pregledaju se membrane pod UV lampom i prebroje sve fluorescentne kolonije koje ne proizvode piocijanin, kao vjerojatne *Pseudomonas aeruginosa* te se takve kolonije potvrde na acetamid bujonu. Rezultat se izražava kao CFU/100 mL.

#### 3.2.19. Određivanje broja *Escherichia coli* u uzorcima bazenske vode

Uzorak za brojenje *Escherichia coli* se ne priprema, potrebno ga je samo promućkati da se homogenizira. Kroz membranski filter (promjera 47 ili 50 mm, s promjerom pora  $\Phi = 0,45$  µm) profiltrirati 100 mL uzorka. Filter se stavlja na ploču sa Chromogenic Coliform Agarom i inkubira. Inkubacija traje 21 - 24 sata na temperaturi  $36 \pm 2$  °C. Kolonije tamno-plave do ljubičaste boje broje se kao *E.coli*. Rezultat se izražava kao CFU/100 mL.

### 3.2.20. Statistička obrada podataka

Obrada podataka provedena je uz pomoć Excel-a i programa Statistica 12.5. (Stat.Sof.Inc., Tulsa, SAD). Rezultati prethodno navedenih mjerenja prikazani su uz pomoć deskriptivne statistike, aritmetičkom sredinom, medijanom, standardnom devijacijom, rasponom podataka (minimum-maksimum), donjeg kvartila i gornjeg kvartila te korelacijskom matricom. Također je napravljena i analiza osnovnih komponenata koristeći program Statistica 12.5. u svrhu interpretacije i sažimanja skupova podataka (33 x 15).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Tema ovog diplomskog rada je analiza kvalitete vode u javnim bazenima, s naglaskom na fizikalno-kemijske i mikrobiološke parametre koji definiraju sigurnost i prikladnost vode za kupanje, a poseban naglasak dan je karakterizaciji organske tvari fluorescencijom i praćenju nusprodukata dezinfekcije (THM i HAA). S obzirom na sve veći broj korisnika javnih bazena i važnost očuvanja njihovog zdravlja, kvaliteta bazenske vode postaje ključni aspekt u upravljanju ovim objektima. Podaci prikupljeni tijekom istraživanja bit će prikazani u obliku tablica i grafikona, što će omogućiti lakšu vizualizaciju rezultata i njihovu interpretaciju, a s ciljem osiguranja dubljeg razumijevanja stanja kvalitete vode u javnim bazenima.

### 4.1. STATISTIČKA ANALIZA KVALITETE BAZENSKIH VODA

U tablici 7 prikazani su statistički podaci uzoraka čije su analize provedene od 2017. do 2024. godine, a koji uključuju broj uzoraka, medijan, minimalnu i maksimalnu vrijednost parametara te standardnu devijaciju.

**Tablica 7.** Statistička analiza kvalitete bazenskih voda (SP1-SP8) u razdoblju od 2017. do 2024. godine

PARAMETAR	BROJ UZORAKA	MEDIJAN	MIN	MAX	STANDARDNA DEVIJACIJA
temperatura (°C)	412	29,3	20,0	37,6	2,9
mutnoća (NTU)	412	0,5	0,1	4,1	0,4
pH vrijednost	413	7,3	6,3	8,5	0,4
vodljivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}/20^\circ\text{C}$ )	412	1665,2	114,2	5210	1166,3
redoks potencijal (mV)	275	828,8	434,0	998,4	88,2
slobodni rezidualni klor (mg/L)	413	0,7	<0,05	2,2	0,4
ukupan klor (mg/L)	29	1,4	0,3	2,7	0,7
nitriti (mg/L)	360	24,3	0,5	438	30,9
natrij (mg/L)	355	219,4	5,6	1041	245,2
kloridi (mg/L)	360	396,1	1,6	2490	447,6

**Tablica 7.** Statistička analiza kvalitete bazenskih voda (SP1-SP8) u razdoblju od 2017. do 2024. godine - nastavak

PARAMETAR	BROJ UZORAKA	MEDIJAN	MIN	MAX	STANDARDNA DEVIJACIJA
sulfati (mg/L)	360	331,8	1,1	5888,3	399,9
TOC (mg/L C)	29	4,3	1,7	8,2	2,3
DOC (mg/L C)	29	4,1	1,5	7,9	2,2
THM – ukupni (µg/L)	410	31,8	<0,1	272,0	34,9
kloroform (µg/L)	381	30,7	<0,1	270,0	34,3
bromdiklormetan (µg/L)	262	1,2	<0,1	21,1	1,9
dibromklormetan (µg/L)	80	1,3	<0,1	19,1	2,7
bromoform (µg/L)	71	2,5	<0,1	23,8	4,2
monoklorooctena kiselina (µg/L)	111	20,6	<0,1	217,3	38,0
diklorooctena kiselina (µg/L)	150	170,7	<0,1	2044,0	318,2
triklorooctena kiselina (µg/L)	152	185,7	<0,1	1356,1	261,2
monobromoocetna kiselina (µg/L)	85	9,8	<0,1	363,0	43,1
dibromoocetna kiselina (µg/L)	96	27,9	<0,1	492,0	81,0
HAA – ukupne (µg/L)	152	382,8	<0,1	2978,0	566,6
apsorbancija pri 254 nm	29	0,04	0,0	0,08	0,02
triptofan T1 (R.U.)	26	34,7	0,0	86,5	22,8
tirozin B2 (R.U.)	26	25,9	0,0	69,0	26,7
tirozin B1 (R.U.)	23	27,9	0,0	58,6	18,0
humic A (R.U.)	28	24,4	5,4	39,8	8,2
broj kolonija 36°C/48h (CFU/1 mL)	411	15,1	0,0	400,0	49,3
<i>P. aeruginosa</i> (CFU/100 mL)	411	1,2	0,0	144,0	10,1
<i>E. coli</i> (CFU/100 mL)	411	0,6	0,0	118,0	7,0

Kao što je vidljivo iz tablice 7 temperature u bazenima kreću se od minimalnih 20,0 °C na lokaciji SP6 do maksimalnih 37,6 °C na lokaciji SP4. Budući da su bazeni SP6 i SP7 otvorenog tipa, očekivano je da je temperatura vode u njima niža od temperature vode bazena zatvorenog tipa. Bazen SP1 kontinuirano ima najvišu temperaturu bazenske vode, što se može povezati s činjenicom da je namijenjen isključivo djeci, u dobi od 4 mjeseca na više, za koje je bitno da ne dođu u stanje pothlađenosti. Izmjerene pH-vrijednosti kreću se od 6,3 do 8,5, a čak 47 od 413 uzoraka, tj. 11,4 % neispravno je jer ne ulazi u raspon pH-vrijednosti od 6,5 do 7,8 definiran Pravilnikom. Mutnoća se u 412 uzoraka kretala između 0,06 i 4,1 NTU, a 6,8 % uzoraka ima mutnoću višu od 1 NTU, zbog čega su nesukladni s Pravilnikom. Vodljivost bazenske vode se kreće od 114,2 do čak 5210  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C. Visoke vrijednosti električne vodljivost često ukazuju na nedovoljnu zamjenu bazenske vode svježom. Električna vodljivost zamjena je za mjerenje ukupnih otopljenih čvrstih tvari (engl. *total dissolved solids*, TDS) (Thirumalini i Joseph, 2009). Prema PWTAG-u (Pool Water Treatment Advisory Group) TDS bazenske vode ne bi trebao premašivati vrijednosti za 1000 mg/L veće od TDS-a vode za punjenje budući da vrlo visoke razine TDS mogu biti destruktivne odnosno utječu na pojavu korozije. Ukoliko TDS aproksimiramo iz vodljivosti  $\text{TDS}=0,64 \cdot \text{EV}$  (Shareef i sur., 2015), uočiti ćemo da na dva bazena vrijednosti TDS bazenske vode premašuju MDK propisanu od strane PWTAG-a. Redoks potencijal poprima vrijednosti između 434 i 998,4 mV, a ključan je indikator kvalitete bazenske vode budući da služi za određivanje dezinfekcijske moći klorinih preparata. Iz tablice 8 vidljivo je da je 11,3 % uzoraka neispravno zbog preniskog redoks potencijala, a većina od tih uzoraka je također imala i nesukladnu koncentraciju slobodnog rezidualnog klora. Vrijednost slobodnog rezidualnog klora prisutnog u bazenskoj vodi, prema Pravilniku ne smije biti ispod 0,2 niti iznad 1,0 mg/L  $\text{Cl}_2$ , dok se u ispitivanim uzorcima ta vrijednost kretala od <0,05 do 2,2 mg/L  $\text{Cl}_2$ . Najčešći uzrok nesukladnosti sa Pravilnikom preniska je odnosno previsoka koncentracija slobodnog rezidualnog klora. Od 413 uzoraka, njih 73 je nesukladno sa Pravilnikom upravo zbog neadekvatne koncentracije slobodnog rezidualnog klora. Koncentracija ukupnog klora varira od 0,3 do 2,64 mg/L  $\text{Cl}_2$ . Koncentracije nitrata, natrija, klorida i sulfata kreću se tim redoslijedom od 0,5 – 438; 5,6 – 1041; 1,6 – 2490; 1,1 – 5888,3 mg/L. Iako za navedene parametre nije propisana MDK, PWTAG sugerira da koncentracije sulfata ne prelaze 360 mg/L. Čak 136 od 360 uzoraka analiziranih u razdoblju od 2017. do 2024. premašuje tu vrijednost. U 410 uzoraka detektirani su ukupni trihalometani u rasponu od <0,1 do 272,0  $\mu\text{g}/\text{L}$ , a najzastupljeniji trihalometan u bazenskim vodama je očekivano kloroform koji je u 381 uzoraka detektiran u koncentracijama od <0,1 do 270,0  $\mu\text{g}/\text{L}$ . 12 uzoraka (2,93 %) je imalo koncentraciju ukupnih trihalometana višu od granice propisane Pravilnikom, a koja iznosi 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Halooctene kiseline detektirane su u 152 uzoraka u koncentracijama do 2978  $\mu\text{g}/\text{L}$ , a među kojima dominiraju diklorooctena i triklorooctena kiselina. Broj kolonija na 36 °C kreće se od 0 do maksimalnih 400 CFU/ 1 mL, *Pseudomonas aeruginosa* do 144

CFU/ 100 mL, a *Escherichia coli* do 118 CFU/ 100 mL. MDK za *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* i *Legionella* spp. su 0 CFU/ 100 mL, a za broj kolonija na 36 °C 100 CFU / 1 mL. U 2,22 % uzoraka pronađene su kolonije *Pseudomonas aeruginosa* i *Legionella* spp., u 1,22 % prisutna je bila bakterija *E. coli*, a u 6 od 411 uzoraka, odnosno 1,46 % detektirano je više od 100 kolonija po mL uzorka.

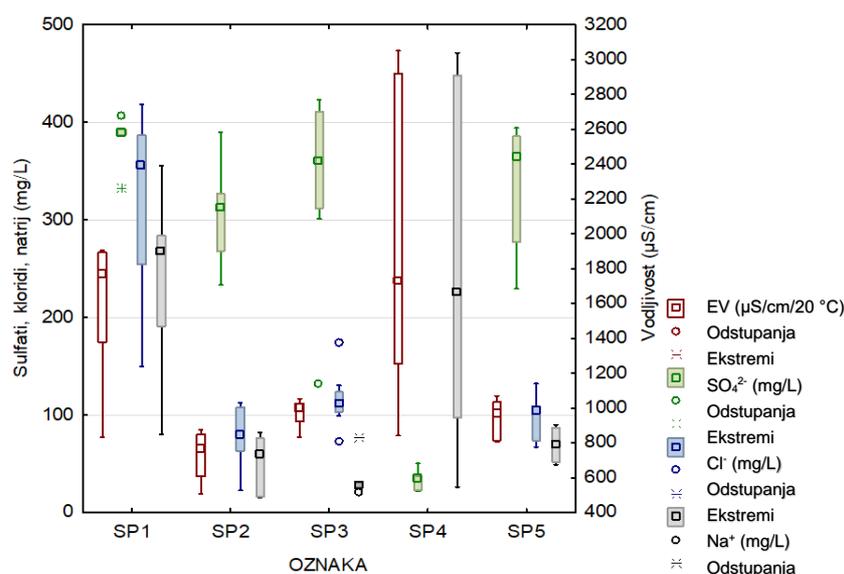
**Tablica 8.** Sukladnost uzoraka bazenskih voda od 2017. do 2024. godine s Pravilnikom

Parametar	MJERNA JEDINICA	VRIJEDNOST		UKUPAN BROJ UZORAKA	BROJ NEISPRAVNIH UZORAKA	POSTOTAK NEISPRAVNIH UZORAKA (%)
		min.	max.			
boja	Pt/Co skale		20	412	0	0
mutnoća	NTU		1	412	28	6,8
koncentracija vodikovih iona	pH jedinica	6,5	7,8	413	47	11,4
redoks potencijal	mV	>750 ili >770*		275	31	11,3
slobodni klor	mg/L	0,2	1	413	73	17,7
trihalometani (ukupni)	µg/L		100	410	12	2,9
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	cfu/100 mL		0	411	9	2,2
<i>Escherichia coli</i>	cfu/100 mL		0	411	5	1,2
<i>Legionella</i> spp	cfu/100 mL		0	45	1	2,2
Broj kolonija pri (36 ± 2) °C/ (44 ± 4) h	cfu/mL		200	411	6	1,5

\* >750 za pH 6,5 – 7,3 ; >770 za pH 7,3 – 7,8

Mikrobiološka kvaliteta bazenskih voda uzorkovanih u periodu od siječnja do srpnja 2024. sukladna je Pravilniku, a u 30 od 33 uzoraka nije pronađena niti jedna jedinica koja tvori kolonije (engl. *colony forming unit*, CFU), dok u preostala tri uzorka ukupan broj kolonija iznosi 1, 2, odnosno 3 CFU/1mL. U nijednom uzorku nisu pronađeni *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* ni *Legionella pneumophila*. Na temelju analize mikrobiološke kvalitete bazenskih voda, može se zaključiti da je kvaliteta bazenske vode zadovoljavajuća i u skladu s važećim propisima.

## 4.2. FIZIKALNO–KEMIJSKI POKAZATELJI ANALIZIRANIH VODA



**Slika 4.** Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila električne vodljivosti, koncentracije  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  u uzorcima bazenske vode po bazenima u razdoblju od siječnja do srpnja 2024.

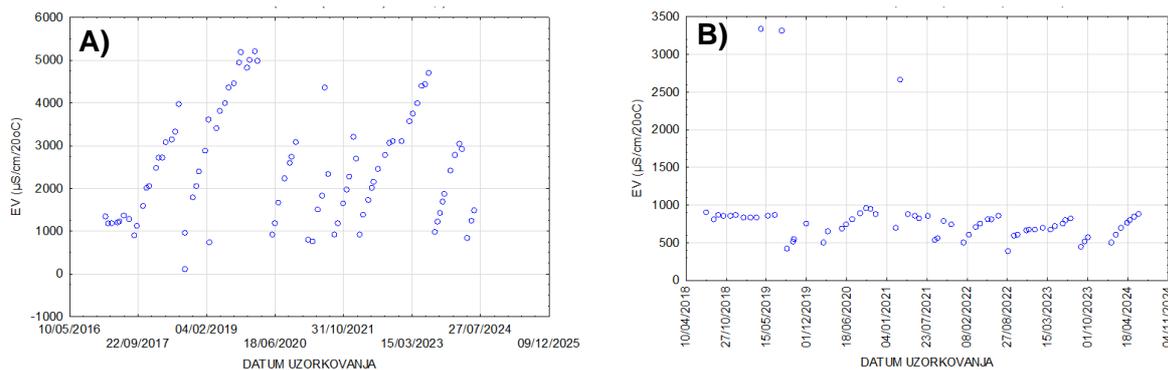
Električna vodljivost predstavlja sposobnost vode da provodi električnu energiju, a ovisi o vrsti i koncentraciji iona otopljenih u vodi te raste porastom koncentracije istih. Na slici 4 vidljiva su kretanja električnih vodljivosti i koncentracija sulfata, klorida i natrija po lokacijama SP1-SP5. Najviše vrijednosti električne vodljivosti izmjerene su na bazenu SP4, s medijanom od 1731,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C. Najviša vrijednost električne vodljivosti bazenske vode u bazenu SP4 izmjerena je u veljači i iznosi 3050,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C kada je također izmjerena i najviša koncentracija iona natrija od 471,0 mg/L. Najmanju električnu vodljivost ima bazen SP2, s medijanom od 787,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C i minimalnom vrijednosti od 508,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C izmjenom u siječnju. Koncentracija klorida najmanja je u bazenu SP2 s medijanom od 89,6 mg/L i minimumom od 22,4 mg/L, izmjerenim u siječnju. Bazeni SP1 i SP5 imaju najvišu koncentraciju klorida u vodi, s medijanom od 355,9 mg/L i maksimalnom vrijednosti od 418,3 mg/L izmjenom u srpnju. Koncentracije sulfata kreću se od 230 do 410 mg/L za bazene SP1, SP2, SP3 i SP5, dok su koncentracije sulfata u bazenu SP4 značajno niže i kreću se oko 34 mg/L.

**Tablica 9.** Usporedba električne vodljivosti voda za punjenje (P) sa srednjim vrijednostima električne vodljivosti bazenskih voda (B) po lokacijama i godinama izražene u  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C.

GODINA		2024	2023	2022	2021
<b>SP1</b>	P	490	646	657	696
	<b>B</b>	<b>1531,2</b>	<b>2360,7</b>	<b>2093,3</b>	<b>1157,7</b>
<b>SP2</b>	P	395	410	388	384
	<b>B</b>	<b>729,7</b>	<b>667</b>	<b>712,9</b>	<b>941,5</b>
<b>SP3</b>	P	588	605	611	598
	<b>B</b>	<b>983,3</b>	<b>1155,7</b>	<b>1045,4</b>	<b>844,9</b>
<b>SP4</b>	P	676	696	708	413
	<b>B</b>	<b>2058,7</b>	<b>2875,2</b>	<b>2386,7</b>	<b>1781,2</b>
<b>SP5</b>	P	588			
	<b>B</b>	<b>905,3</b>			
<b>SP6</b>	P		322	330	316
	<b>B</b>		<b>630,5</b>	<b>772,83</b>	<b>948,8</b>
<b>SP7</b>	P		322	330	316
	<b>B</b>		<b>1226,2</b>	<b>1474</b>	<b>505</b>
<b>SP8</b>	P		600	590	591
	<b>B</b>		<b>901,3</b>	<b>1123,4</b>	<b>874,8</b>

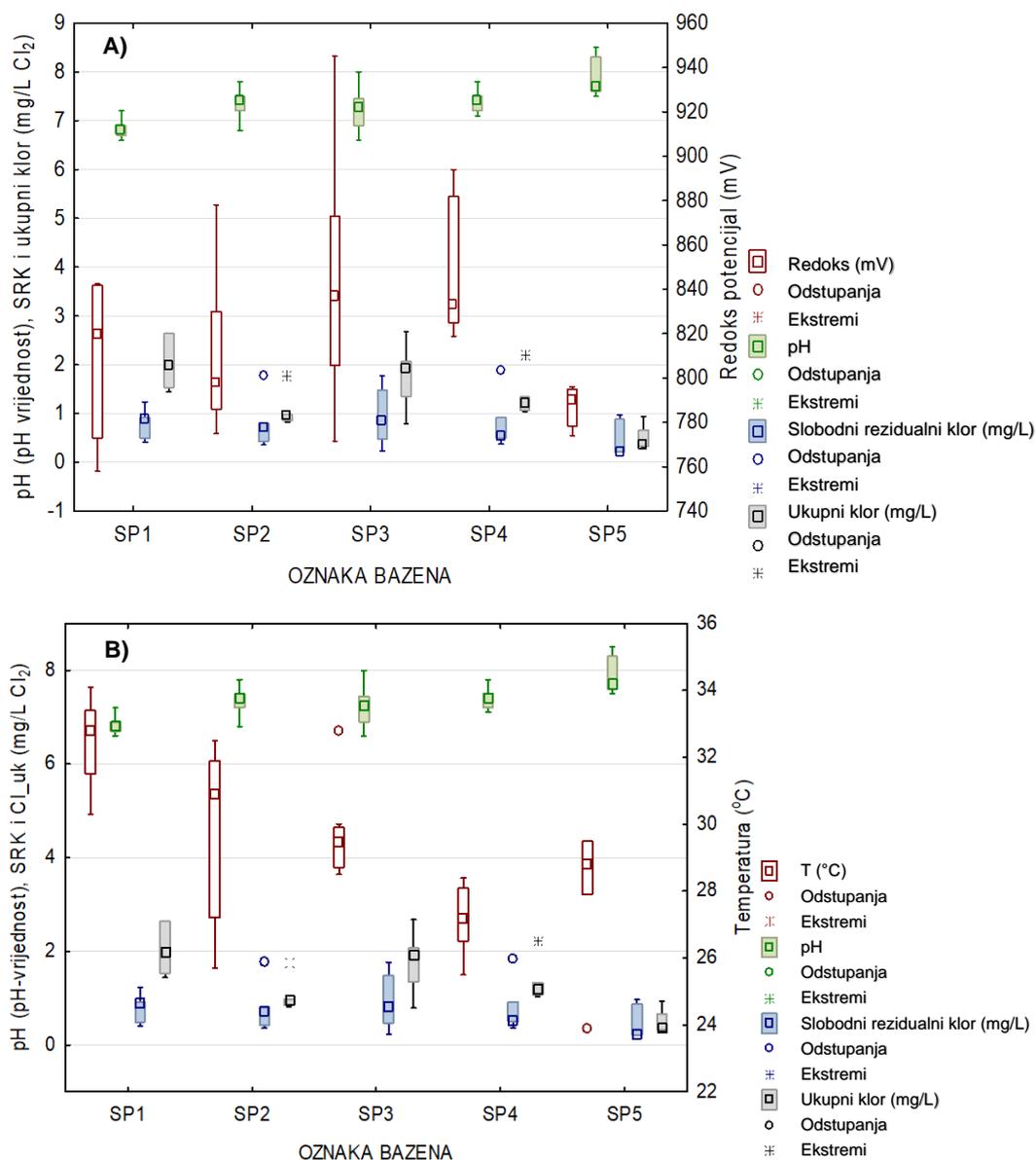
P - vodljivost vode za punjenje, B - srednja vrijednost vodljivosti bazenskih voda

Iz tablice 9 vidljivo je kako je električna vodljivost voda za punjenje u svim bazenima podjednaka i kreće se uglavnom oko 560  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C za bazene SP1 - SP5 te SP8, odnosno oko 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C za bazene SP6 i SP7. Svi bazeni pune se vodovodnom vodom, a uočeno je da bazeni SP6 i SP7 imaju najnižu električnu vodljivost vode za punjenje. Električna vodljivost bazenskih voda značajno je viša od vodljivosti voda za punjenje. Očekivano je da bazenska voda ima višu vodljivost od voda za punjenje budući da se u nju dodaju razne kemikalije, uključujući dezinficijens i pH regulator, koje pridonose povećanju koncentracije iona u vodi, što posljedično dovodi i do povećanja električne vodljivosti.



**Slika 5.** Prikaz povećanja električne vodljivosti u razdoblju od 2017. do 2024. za **A)** bazen SP4 i **B)** bazen SP2

Na slici 5 dan je prikaz porasti električne vodljivosti kroz osam godina praćenja uz mjesečna uzorkovanja bazenske vode. Vidljiv je kontinuiran porast tijekom godine, a nakon što se, vjerojatno u sklopu godišnjeg čišćenja, bazen isprazni i napuni svježom vodom za punjenje vrijednosti električne vodljivosti vraćaju se na vrijednosti bliske vrijednostima vode za punjenje i dalje nastavljaju rasti tijekom godine. Na porast električne vodljivosti utječe, kako je ranije opisano, dodatak kemikalija koje se koriste za tretiranje vode, međutim, porast vodljivost bazenske vode povezuje se i s povećanjem kontaminanata u vodi te je posljedica neadekvatne dopune bazena svježom vodom (Abilleira i sur., 2023). U bazenu SP2 tijekom godine električna vodljivost se uglavnom održava do 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C dok u bazenu SP4 raste i do 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pri 20 °C. Iz navedenog se može zaključiti da se na pojedinim bazenskim kupalištima bazenska voda ne zamjenjuje svježom vodom u dovoljnim količinama, što narušava kvalitetu bazenske vode. Kako bi se održala kvaliteta vode u bazenu, potrebno je redovito dodavati svježju vodu, točnije 30 L svježe vode po kupaču (Lewis i sur., 2015). U RH je Pravilnikom, člankom 14., propisana obveza dodavanja vode za punjenje pri čemu je dnevno po kupaču potrebno zamijeniti najmanje 30 litara ukupnog sadržaja bazenske vode s vodom za punjenje, optimalno raspoređeno po svim bazenima ako ih ima više.

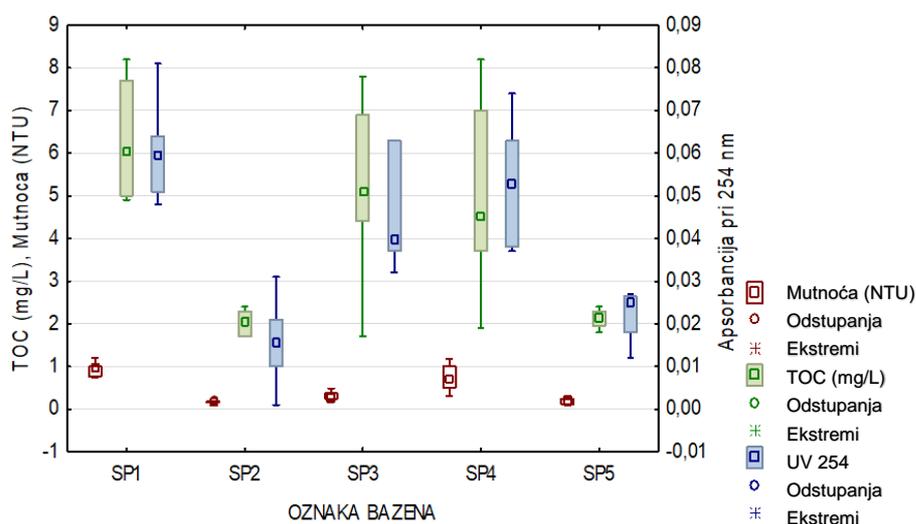


**Slika 6.** Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila **A)** redoks potencijala, pH, slobodnog rezidualnog (SRK) i ukupnog klora (Cl<sub>uk</sub>) i **B)** temperature, pH, slobodnog rezidualnog (SRK) i ukupnog klora (Cl<sub>uk</sub>) u uzorcima bazenske vode po bazenima u razdoblju od siječnja do srpnja 2024.

Iz slike 6 vidljivo je kako je koncentracija ukupnog klora u svim uzorcima viša od koncentracije slobodnog rezidualnog klora, što je i očekivano budući da ukupni klor sačinjavaju slobodni rezidualni te vezani klor. Koncentracije slobodnog rezidualnog klora kreću se od 0,21 do 1,86 mg/L, dok se koncentracije ukupnog klora kreću od 0,3 do 2,68 mg/L. Temperatura ima značajnu ulogu u određivanju koncentracije i aktivnosti slobodnog rezidualnog klora u vodi. Istraživanja su pokazala da visoke temperature općenito ubrzavaju raspad klora, što dovodi do nižih koncentracija slobodnog rezidualnog klora u vodi. Suprotno tome, pri niskim temperaturama, brzina raspadanja klora se usporava, što dovodi do viših koncentracija slobodnog rezidualnog klora. Utjecaj temperature na koncentraciju slobodnog rezidualnog

kloru obrnuto je proporcionalan, što je i vidljivo na slici 6 B). Osim na koncentraciju klora, temperatura utječe i na koncentraciju THM u vodi, a procijenjeno je da za svakih 10 °C dolazi do povećanja THM za 25 do 50 % (Chowdhury i Champagne, 2008). Redoks potencijal važan je pokazatelj oksidacijsko - redukcijskih uvjeta u vodi koji mogu utjecati na dezinfekcijsku sposobnost klora. pH-vrijednost također utječe na koncentraciju slobodnog rezidualnog klora. Općenito, viša razina pH u vodi može dovesti do smanjenja koncentracije slobodnog klora dostupnog za dezinfekciju. To je posljedica formiranja hipokloritnih iona, koji su manje učinkoviti dezinfekcijski agensi u usporedbi sa slobodnim klorom. S druge strane, niže razine pH mogu povećati koncentraciju slobodnog klora, poboljšavajući učinkovitost dezinfekcije (Luo, 2023).

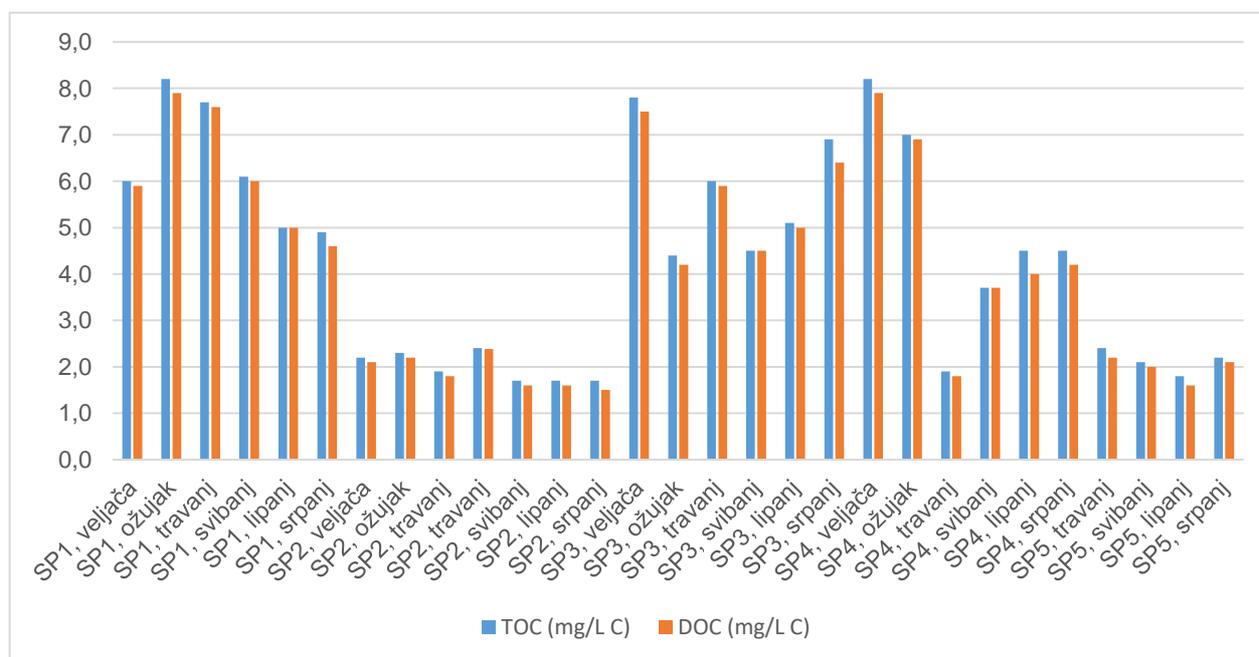
#### 4.3. ORGANSKA TVAR I NUSPRODUKTI DEZINFEKCIJE



**Slika 7.** Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila mutnoće, TOC i UV254 u 33 uzorka bazenske vode po bazenima u razdoblju od siječnja do srpnja 2024.

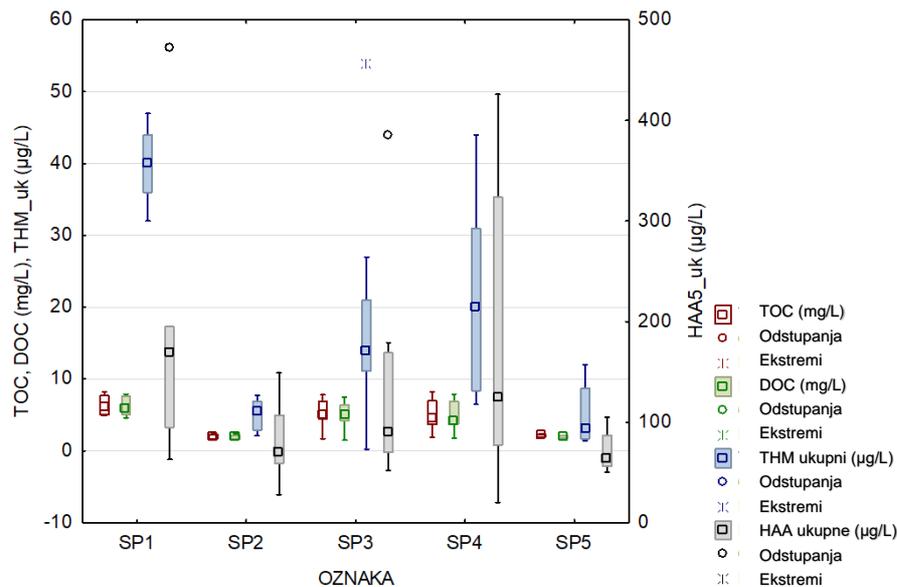
Mutnoća, UV254 i TOC važni su i povezani parametri koji ukazuju na koncentraciju organskih tvari, a posebno onih spojeva koji sadrže aromatske prstene (Wyczarska-Kokot i sur., 2020b). Iz slike 7 vidljivo je kako je povećanje TOC-a popraćeno i povećanjem mutnoće, no bitno je naglasiti da na mutnoću ne utječu samo čestice organske tvari prisutne u uzorku, već i razne druge anorganske čestice. Mutnoća je podjednaka za sve bazene, te je uglavnom ispod 1 NTU, što je ujedno i MDK prema Pravilniku. Na bazenima SP1, SP3 i SP4 više su vrijednosti TOC i UV254, dok su na bazenima SP2 i SP5 te vrijednosti niže. Maksimalne vrijednosti TOC-a izmjerene su na bazenu SP1 u ožujku te SP4 u veljači i iznose 8,2 mg/L. Maksimalna vrijednost UV254 zabilježena je u veljači na bazenu SP4 i iznosi 0,074. Minimalne vrijednosti TOC-a izmjerene su na bazenu SP2 u svibnju, lipnju i srpnju i iznose 1,7 mg/L.

Mnoga istraživanja pokazala su da su nusprodukti dezinfekcije pod utjecajem prirodnih organskih tvari (NOM), koje se općenito mjere kao ukupni organski ugljik (TOC) i apsorpcija ultraljubičastog svjetla pri 254 nm (UV254), pH, temperatura vode (T), koncentracija bromida ( $\text{Br}^-$ ), doza klora ( $\text{Cl}_2$ ) i vrijeme zadržavanja (t) (Ye i sur., 2009). NOM je glavni uzrok smečkasto-žute boje u vodi, stoga mjerenje boje može pružiti određenu indikaciju količine NOM-a koju voda sadrži (Sillanpää i sur., 2015). Upravo su ti aromatski spojevi poznati kao glavni prekursori za stvaranje nusprodukata dezinfekcije uključujući trihalometane i kloramine (Wyczarska-Kokot i sur., 2020b). Mjerenje apsorpcije UV zraka vrlo je značajno u pogledu upravljanja sustavima za obradu vode, budući da pružaju informacije o sadržaju aromatskih tvari i njihovoj podložnosti uklanjanju korištenjem uobičajenih procesnih jedinica (Szerzyna i sur., 2017).



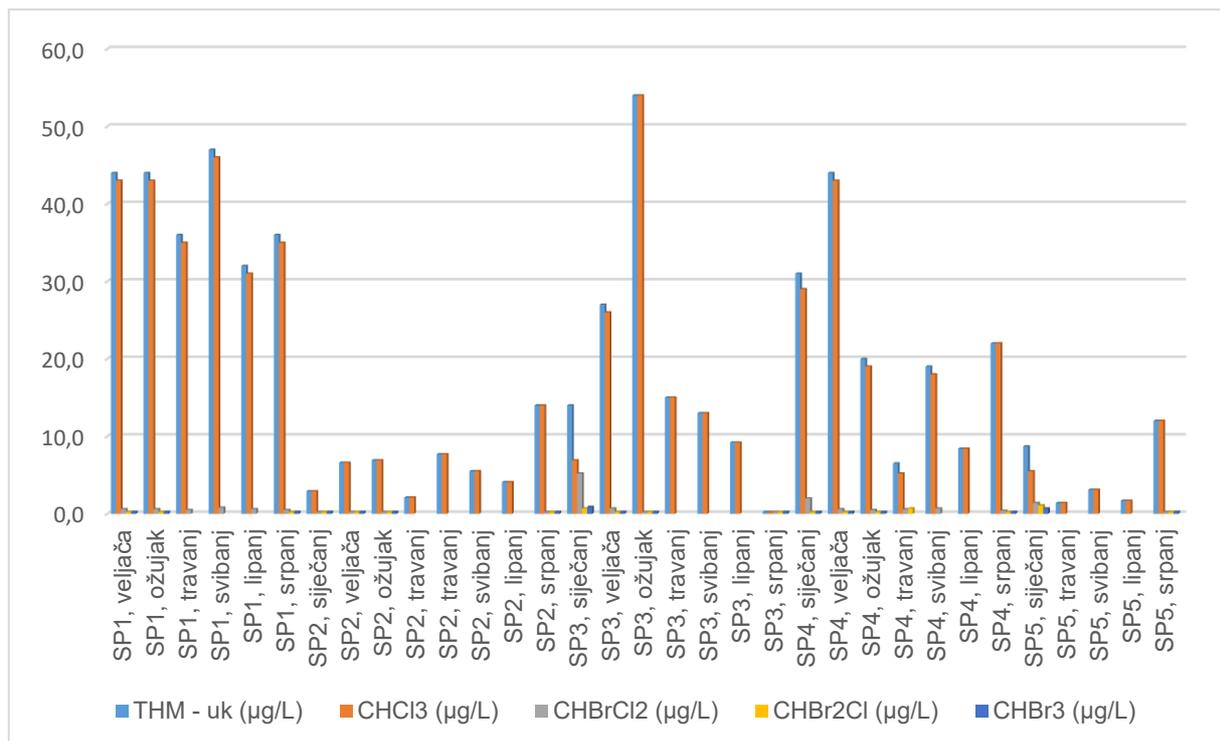
**Slika 8.** Prikaz koncentracija TOC i DOC izraženih u mg/L po uzorcima bazena uzorkovanih od siječnja do srpnja 2024.

Organski ugljik općenito se u uzorcima voda karakterizira kao ukupni organski ugljik, tj. TOC i otopljeni organski ugljik, tj. DOC (Millar i sur., 2016). DOC podrazumijeva organski ugljik prisutan u uzorku vode nakon filtracije uzorka kroz filter veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$  (Sillanpää i sur., 2015). TOC vrijednosti uzoraka bazenskih voda prilično su visoke na bazenima SP1 i SP3, a najviše su u ožujku u uzorku iz bazena SP1 te u veljači u uzorku iz bazena SP4 te iznose 8,2 mg/L C. Vrijednosti DOC nešto su manje od TOC te ukazuju na to da se ukupni organski ugljik u bazenskim vodama većinom sastoji od otopljenog organskog ugljika, kao što je i očekivano. (slika 8). Udio otopljenog organskog ugljika u totalnom organskom ugljiku prisutnom u bazenskoj vodi kreće se od 88,2 % do čak 100 %.



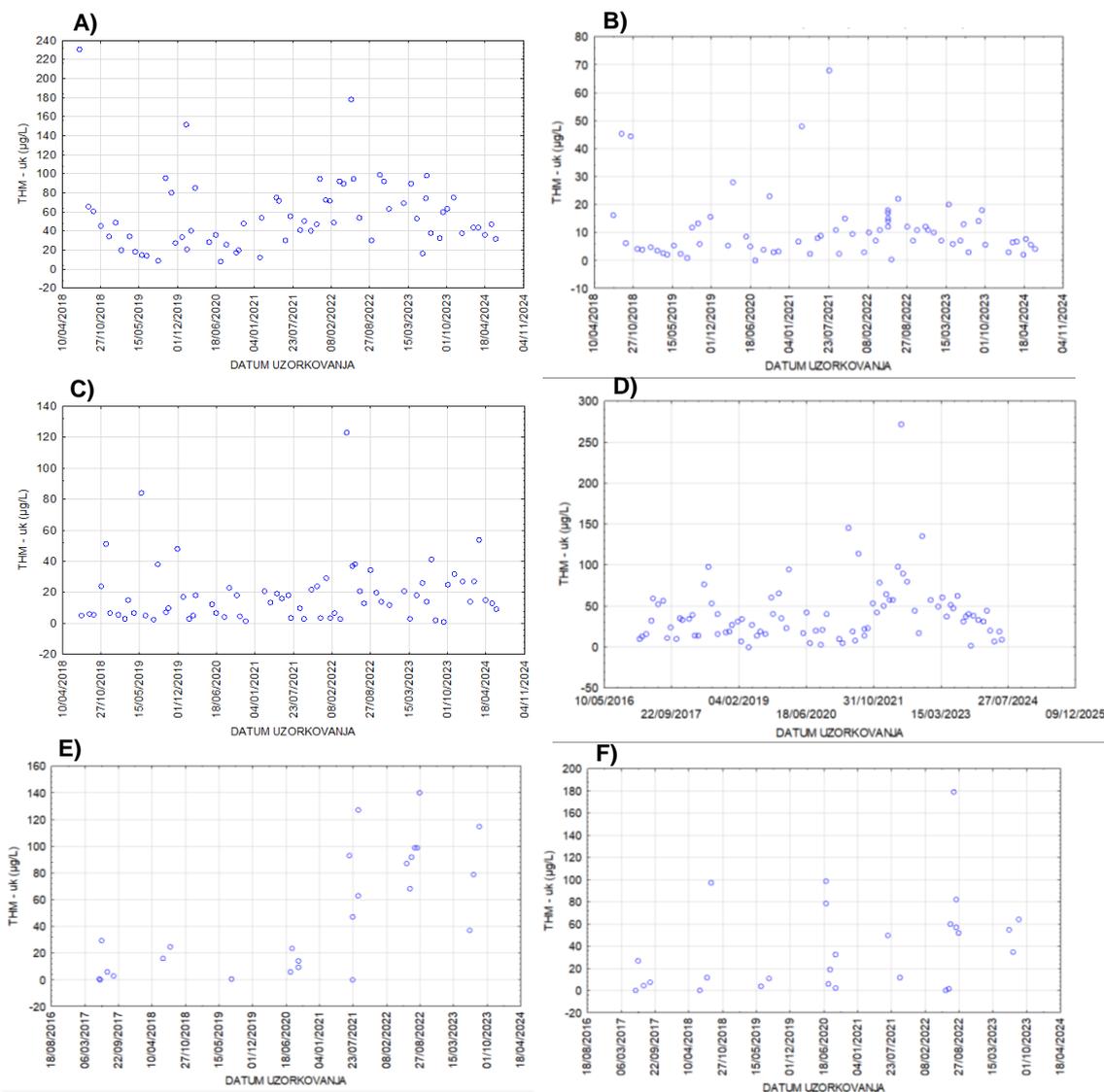
**Slika 9.** Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila TOC, DOC, ukupnih THM i ukupnih HAA u uzorcima bazenske vode po bazenima u razdoblju od siječnja do srpnja 2024.

THM i HAA nusprodukti su dezinfekcije, a na njihovu formaciju utječu prisutne organske tvari. Iz slike 9 vidljivo je kako koncentracije THM značajno variraju među bazenima, s najvišim vrijednostima u bazenima SP1 i SP4, kod kojih su također uočljive i najviše vrijednosti ukupnih HAA. SP1 pokazuje najviše vrijednosti TOC-a, što ukazuje na visoku količinu prisutne organske tvari. Posljedično, na tom bazenu dolazi do formiranja velike količine THM-a. Bazeni SP2 i SP5 imaju niže i stabilnije vrijednosti za sve parametre što ukazuje na bolju kontrolu kvalitete vode, a također može ukazivati i na manju opterećenost organskim materijalom. Koncentracije HAA općenito su više od koncentracija THM te dosežu vrijednosti preko 400 µg/L. Sličan trend uočen je pri ispitivanju provedenom na 23 bazena u SAD-u te je zaključeno da su visoke koncentracije HAA u bazenskoj vodi zatvorenih bazena posljedica kombinacije faktora: (i) komponenta koje su kontinuirano dodane od strane kupača te potom u bazenskoj vodi reagiraju sa klorom, (ii) HAA visoko su topive u vodi te se ne degradiraju u prisustvu visokih koncentracija slobodnog klora te (iii) bazenske vode se u SAD-u ne razrjeđuju niti se periodički zamjenjuju (Kanan i Karanfil, 2011). U istraživanju Kanan i sur., (2015) uočeno je da od nusprodukata dezinfekcije HAA dosižu najviše koncentracije, a slijede ih THM. Pojedine zemlje (tablica 2) reguliraju razine HAA u vodi za piće, a slični standardi mogli bi biti korisni i za bazenske vode budući da su pojedine HAA identificirane kao potencijalni kancerogeni, što predstavlja rizik za ljudsko zdravlje.



**Slika 10.** Prikaz koncentracija ukupnih trihalometana izraženih u µg/L po uzorcima bazena uzorkovanih od siječnja do srpnja 2024.

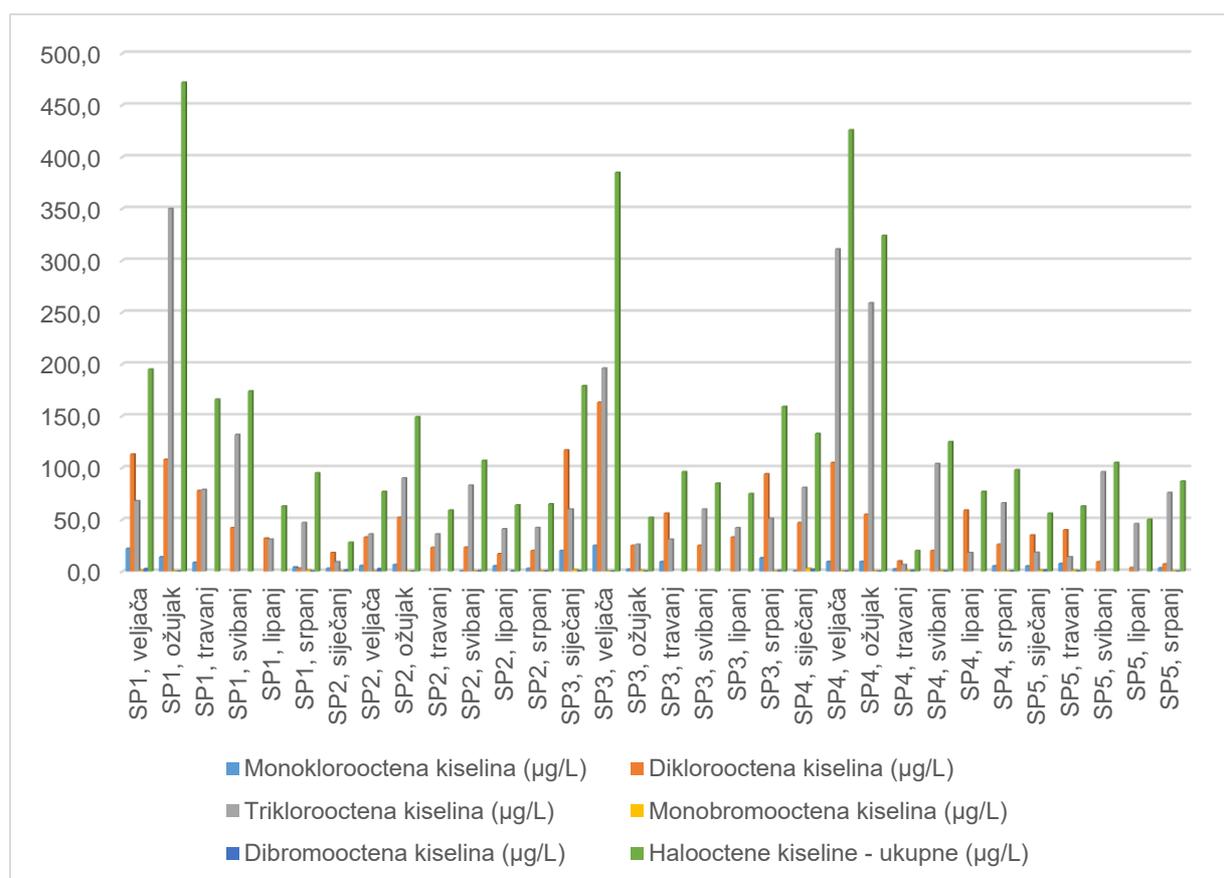
Od analiziranih trihalometana, kao što je vidljivo na slici 10, kloroform se nalazi u svim uzorcima te je u većini uzoraka jedini prisutni trihalometan. Najviša koncentracija kloroforma zabilježena je u ožujku na bazenu SP3 te iznosi 54,0 µg/L, dok je najniža koncentracija, od 1,4 µg/L zabilježena na bazenu SP5 u travnju. Na bazenu SP3 je u srpnju zabilježena koncentracija THM ispod granice kvantifikacije tj. manje od <0,1 µg/L. Osim kloroforma, u pojedinim uzorcima detektiran je i bromdiklormetan, čije su koncentracije u više od 85 % slučajeva manje od 1 µg/L, dok je maksimalna zabilježena vrijednost bromdiklormetana iznosila 5,2 µg/L u siječnju na bazenu SP3. Koncentracije dibromklormetana uglavnom su bile manje od granice detekcije tj 0,1 µg/L, a maksimalna vrijednost izmjerena je na bazenu SP5 u siječnju te iznosi 1,1 µg/L. Koncentracija bromoforma je u samo dva uzorka bila iznad granice detekcije i to u siječnju na bazenima SP3 i SP5 te je iznosila 0,9 tj. 0,7 µg/L.



**Slika 11.** Dijagram rasprišenja ukupnih trihalometana kroz godine za bazen **A)** SP1, **B)** SP2, **C)** SP3, **D)** SP4, **E)** SP6 i **F)** SP7

Na slici 11 prikazano je kretanje koncentracija trihalometana po pojedinim bazenima kroz godine. Na bazenu SP1 vrijednosti THM-a relativno su stabilne i uglavnom ispod 100 µg/L, tj. ispod MDK za trihalometane propisane Pravilnikom. Maksimalna izmjerena vrijednost THM-a dosegla je čak 272 µg/L u svibnju 2022. godine na bazenu SP4. U zadnjih godinu dana vidljiv je trend pada koncentracije THM-a u bazenu, što može ukazivati na bolju kontrolu kvalitete vode ili na smanjenu opterećenost organskim tvarima. Bazenu SP2 ima najniže vrijednosti THM-a koje su konstantne kroz godine i poprimaju vrijednosti ispod 30 µg/L, uz poneka odstupanja. Na bazenu SP3 vrijednosti THM-a su uglavnom stabilne i ispod 25 µg/L do 2022. godine, nakon čega dolazi do polaganog rasta koncentracije THM-a. Sve vrijednosti, osim ekstrema od 123 µg/L u 2022. godini, su u skladu s Pravilnikom. Na bazenu SP4 koncentracije THM-a variraju od 0 do 100 µg/L, uz par ekstrema koji dosežu čak 180 µg/L. Na tom bazenu je također vidljiv trend pada koncentracije THM-a u zadnjih godinu dana. Na

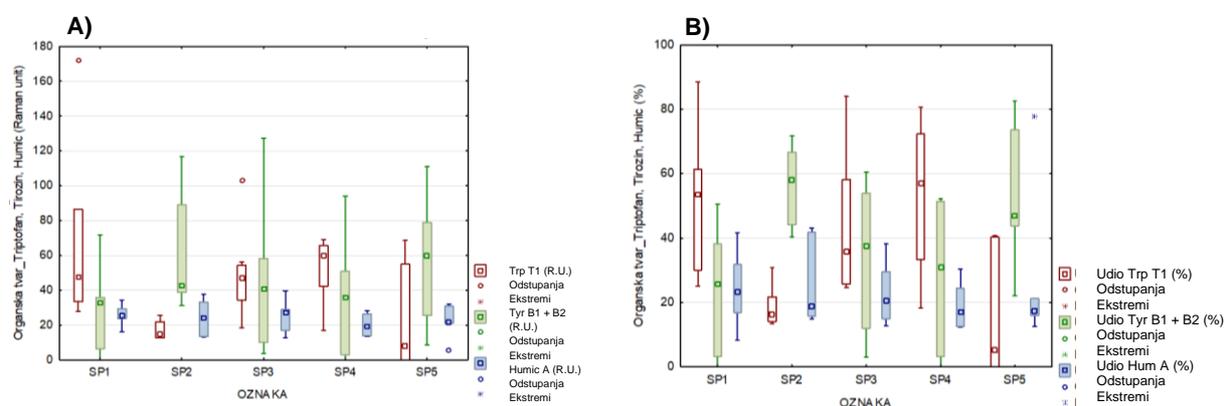
bazenu SP6 vidljivo je kako su koncentracije THM-a do 2021. godine u rasponu od 0 do 50  $\mu\text{g/L}$ , dok nakon 2021. značajno rastu te su u rasponu od 40 do 140  $\mu\text{g/L}$ . Na bazenu SP7 vidljiv je sličan trend kao i na SP6, no vrijednosti THM-a su na njemu ipak nešto niže, većinom ispod MDK propisane Pravilnikom. Kretanje koncentracija THM-a u bazenima pokazuje varijacije ovisno o lokaciji, s nekim bazenima koji bilježe stabilnost ispod dopuštenih vrijednosti, dok drugi imaju povremena odstupanja. Pozitivni trendovi smanjenja THM-a u određenim bazenima sugeriraju poboljšanu kontrolu kvalitete vode. Međutim, kontinuirano praćenje je ključno kako bi se osigurala usklađenost s propisanim standardima.



**Slika 12.** Prikaz koncentracija haloocetnih kiselina izraženih u  $\mu\text{g/L}$  po uzorcima bazena uzorkovanih od siječnja do srpnja 2024.

Haloocetene kiseline detektirane su u svim uzorcima i to sa maksimalnom koncentracijom od 472,0  $\mu\text{g/L}$  zabilježenom u ožujku na bazenu SP1 te minimalnom od 20,0  $\mu\text{g/L}$  na bazenu SP4 u travnju. Najviši udio u ukupnim haloocetnim kiselinama imaju diklorooctena i triklorooctena kiselina koje su detektirane u svim uzorcima, kao što je vidljivo na slici 12. Kanan i sur. (2015) te Bezik i sur. (2023) također su zabilježili najviši udio TCAA i DCAA u ukupnim HAA. Najviša koncentracija diklorooctene kiseline zabilježena je u siječnju na bazenu SP3 te iznosi 117,0  $\mu\text{g/L}$ , dok je najniža zabilježena na bazenu SP1 u srpnju i iznosi 3,0  $\mu\text{g/L}$ .

Maksimalna koncentracija triklorooctene kiseline zabilježena je u ožujku na bazenu SP1 te iznosi 350,0 µg/L, dok je minimalna od 6,5 µg/L zabilježena na bazenu SP4 u travnju. Bezik i sur. (2023) zabilježili su veći raspon koncentracija HAA, i to od 62 µg/L do 973 µg/L na unutarnjim bazenima, te od 181 µg/L do 3340 µg/L u vanjskim bazenima. Monoklorooctena kiselina detektirana je u 72 % uzoraka i to u rasponu od 0,5 do 25,0 µg/L. Monobromooctena kiselina detektirana je u 66 % uzoraka, od kojih je većina ispod 1 µg/L, a maksimalna izmjerena koncentracija je iznosila 2,8 µg/L na bazenu SP4 u siječnju. Koncentracije dibromooctenih kiselina, koje su detektirane u 52 % slučajeva, također su uglavnom ispod 1 µg/L, s maksimumom od 2,5 µg/L izmjerenim na bazenima SP1 u siječnju te SP2 u veljači.

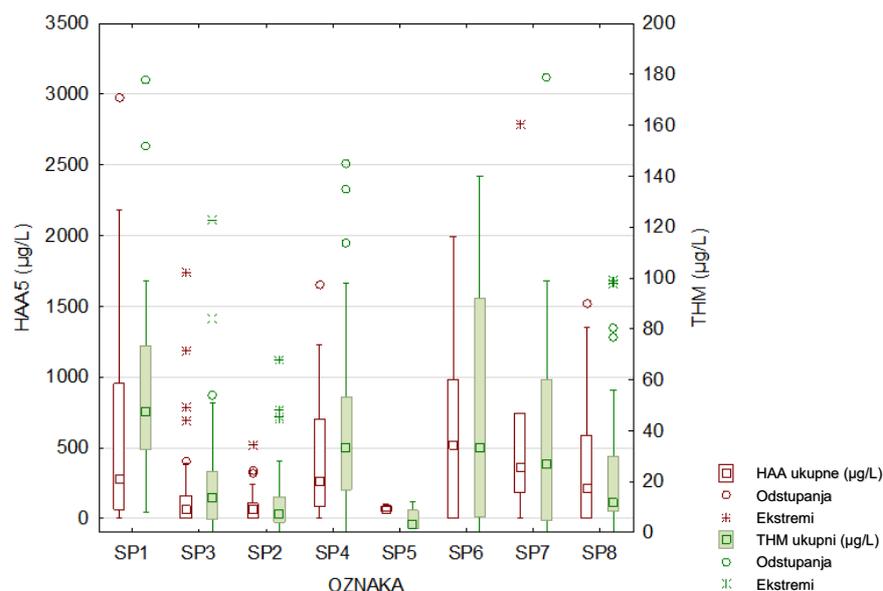


**Slika 13.** Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila **A)** triptofana, tirozina i huminske tvari i **B)** udjela tih komponenti u ukupnoj organskoj tvari u uzorcima bazenske vode po bazenima u razdoblju od siječnja do srpnja 2024.

Organska tvar detektirana je fluorescencijom u svim uzorcima, a PARAFAC analiza provedena je kako bi se utvrdio broj fluorescentnih komponenti u uzorcima. Utvrđeno je kako se organska tvar u bazenskoj vodi sastoji od tirozina, triptofana i huminske tvari (slika 13. A)). Općenito, postoje tri izvora organske tvari koja uključuju organske tvari prisutne u vodi za punjenje, pasivno opterećenje organskom tvari koja potječe od kupaca te izravno opterećenje tjelesnim izlučevinama kao što su urin i fekalije (Seredyńska-Sobecka i sur., 2011). Na slici 13. B) prikazan je udio pojedinih komponenti u ukupnoj organskoj tvari te je vidljivo kako triptofan i tirozin čine velik dio ukupne organske tvari, ali njihov udio varira među bazenima pa tako u bazenima SP1, SP3 i SP4 dominiraju komponente slične triptofanu, a u bazenima SP2 i SP5 dominira fluorescencija slična tirozinu. Udio huminskih tvari uglavnom je oko 20 %, dok na bazenu SP5 doseže čak 77,9 %.

Fluorescencija slična triptofanu pokazatelj je ljudskog utjecaja na kvalitetu vode odnosno povezuje se s unosom labilnog organskog ugljika (npr. iz kanalizacije ili otpada s farme) (Khamis i sur., 2015). Slijedom navedenog dominacija komponenti sličnih triptofanu ukazuje na veće opterećenje ovih bazena organskom tvari koja potječe od tjelesnih izlučevina kao što su urin i fekalije. Također se primjećuje da su u bazenima s većim udjelom triptofana

detektirane i veće koncentracije nusprodukata dezinfekcije (slika 9). Navedeno je također u skladu s prijašnjim istraživanjima koja su pokazala da u bazenskoj vodi prekursori DBP-ova koji potječu od plivača imaju veću ulogu od prekursora koji se nalaze u vodi (npr. otopljene organske tvari) (Avsar i sur., 2020). U istom istraživanju uočeno je i da je potencijal formiranja HAA iz tih prekursora veći od potencijala za formiranje THM (Avsar i sur., 2020), a navedeno podupiru i rezultati iz ovog istraživanja budući su koncentracije HAA više od koncentracija THM (slika 9).

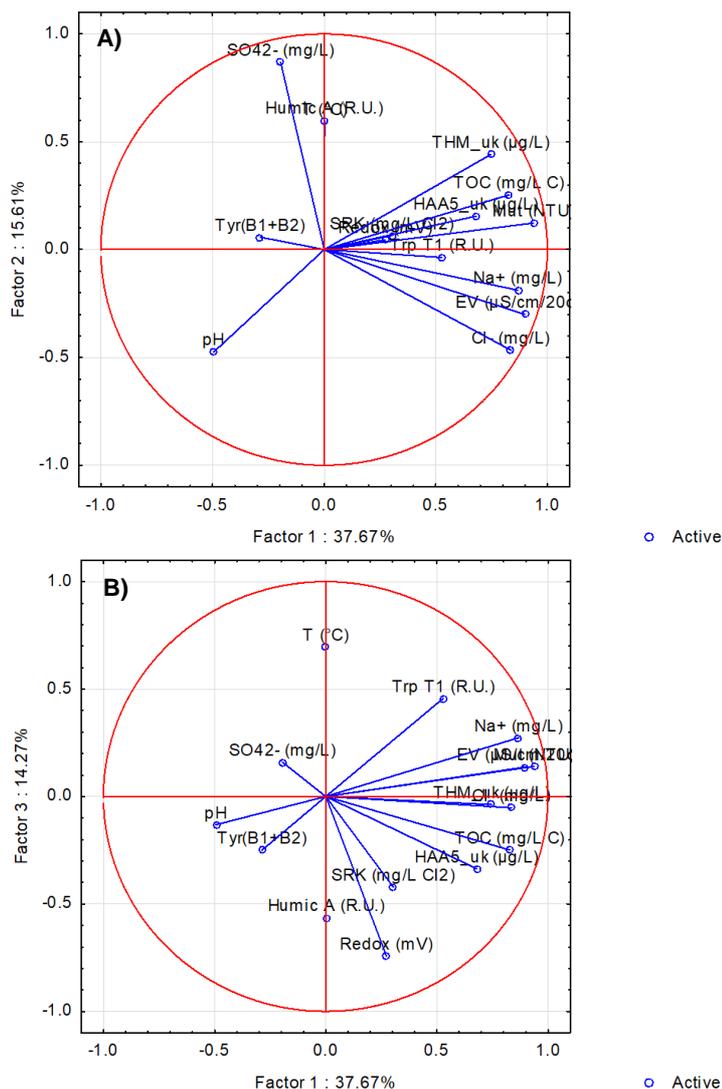


**Slika 14.** Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila haloocetnih kiselina i trihalometana po bazenima u razdoblju od 2017. do 2024.

Na slici 14 vidljivo je kako su koncentracije THM i HAA najniže na bazenu SP5. Bazen SP5 kontinuirano ima niske vrijednosti slobodnog rezidualnog klora, kao i niske koncentracije organskog ugljika (srednja vrijednost TOC = 2,13 mgC/L), što znači da je organsko opterećenje slabo i ne dolazi do formiranja velikih količina nusprodukata dezinfekcije. Najviše vrijednosti trihalometana ima bazen SP6 što se može povezati s činjenicom da je taj bazen otvorenog tipa i može doći do unošenja dodatne organske tvari, osim one koje unose kupaći, iz okoliša u bazen, a koja onda reagira sa dezinficijensom koji se nalazi u bazenskoj vodi dajući nusprodukte dezinfekcije. Iz slike je također vidljivo da su koncentracije haloocetnih kiselina općenito puno veće od koncentracija trihalometana, što je također otkriveno i u istraživanju Wang i sur. (2014) te Hang i sur., (2016), a za koje i dalje ne postoji regulativa koja propisuje MDK. Maksimalna zabilježena koncentracija HAA je 2978 µg/L na bazenu SP1 u prosincu 2021., dok je maksimalna koncentracija THM od 272 µg/L uočena na bazenu SP4 u svibnju 2022.

#### 4.4. ANALIZA OSNOVNIH KOMPONENATA

Provedena je i analiza glavnih komponenta (engl. *principal component analysis*, PCA) koristeći parametre organske tvari (TOC, triptofan, tirozin, huminska tvar), nusprodukte dezinfekcije (THM, HAA), temperaturu, mutnoću, redoks potencijal, elektrovodljivost, pH-vrijednost, rezidualni klor, natrij, kloridi, sulfati te je pokazala da tri faktora objašnjavaju 67,5 % ukupne varijance. Graf koji prikazuje odnos faktora 1 i 2 prikazan je na slici 15 A).



**Slika 15.** Analiza glavnih komponenti (PCA) za **A)** 1. i 2. faktor i **B)** 1. i 3. faktor u uzorcima iz 2024.

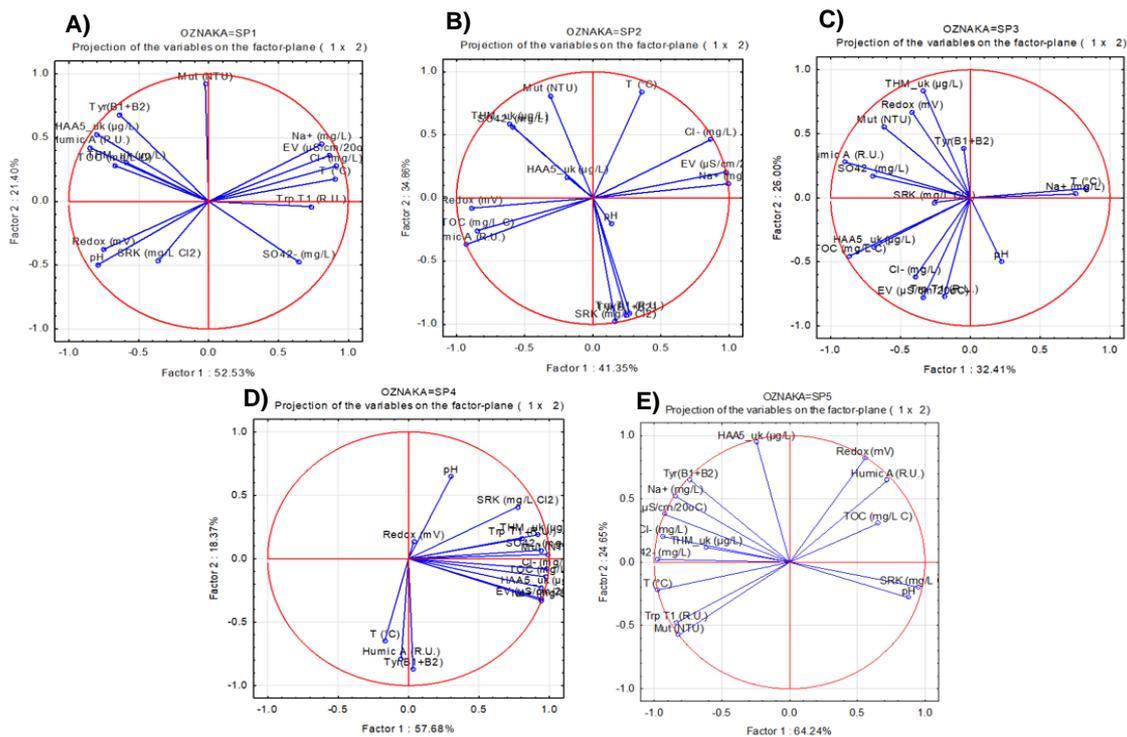
Prvi faktor, koji objašnjava 37,7 % varijance pokazuje snažnu pozitivnu korelaciju s mutnoćom, električnom vodljivošću, natrijem, kloridima, TOC, THM, HAA i triptofanom, a negativnu korelaciju s pH-vrijednosti. Kut između dviju linija ukazuje na korelaciju između varijabli koje predstavljaju. Budući da su linije za TOC, THM i HAA vrlo blizu to ukazuje na njihovu snažnu korelaciju odnosno ova asocijacija ukazuje na vezu povišenog sadržaja

organske tvari i nusprodukata dezinfekcije što je u skladu sa dosadašnjim istraživanjima. Nadalje, korelacija s triptofanom ukazuje da je organska tvar slična triptofanu glavni prekursor za nastajanje nusprodukata dezinfekcije.

Drugi faktor objašnjava 15,6 % varijance i povezuje huminsku tvar, sulfate, i temperaturu, a iako su THM u smjeru drugog faktora njihova korelacija s drugim parametrima vezanim uz ovaj faktor je slabija. Fluorescenciju huminskih i fulvinskih kiselina iz različitih izvora detaljno su ispitali Senesi i sur. (1991), koji su utvrdili da se molekularni sastojci huminskih i fulvinskih kiselina razlikuju ovisno o izvoru (Hudson i sur., 2007). Sulfati su krajnji produkti metabolizma sumpora u tijelu, a glavni izvor sumpora su proteini, dominantno životinjskog porijekla (Azim i sur., 2022). Sulfati se detektiraju u urinu ljudi te mogu ukazivati na onečišćenje bazenske vode urinom.

Treći faktor koji objašnjava 14,3 % varijance pozitivno korelira s temperaturom i slabije s triptofanom dok je negativno koreliran s redoks potencijalom, rezidualnim klorom (SRK), huminskom tvari i HAA.

Temeljem navedenog, uočeno je da tri faktora objašnjavaju većinu varijance među parametrima, s prvim faktorom koji povezuje organsku tvar s formiranjem nusprodukata dezinfekcije. Drugi faktor povezuje huminsku tvar, sulfate i temperaturu, dok treći faktor sugerira da viša temperatura i niži redoks potencijal dodatno utječu na nusprodukte dezinfekcije. Povezanost huminske tvari, sulfata i temperature sugerira prisutnost urina, dok viša temperatura i niži redoks potencijal dodatno utječu na nusprodukte dezinfekcije. Ovi rezultati ističu potrebu za sveobuhvatnom kontrolom kvalitete bazenske vode radi smanjenja zdravstvenih rizika.



**Slika 16.** PCA za prva dva faktora za bazene **A)** SP1, **B)** SP2, **C)** SP3, **D)** SP4 i **E)** SP5 uzorkovanim od siječnja do srpnja 2024.

Promatrajući odnos prvog i drugog faktora za pojedine bazene (slika 16) vidljivo je da za bazen SP1 prva dva faktora objašnjavaju ukupno 73,9 % varijance. Natrij, kloridi, temperatura i električna vodljivost snažno koreliraju obzirom na kutove između linija te su u istom smjeru kao i oba faktora. Tirozin, halooctene kiseline, huminska tvar, TOC i THM grupirani su u gornjem lijevom kvadrantu, što ukazuje na pozitivnu korelaciju s drugim faktorom i negativnu s prvim, a svi navedeni parametri upućuju na to da faktor dva objašnjava organsku tvar. Redoks potencijal, SRK i pH međusobno snažno koreliraju, što je u skladu s očekivanjima. Kod bazena SP2 vidljivo je kako slobodni rezidualni klor, triptofan, tirozin te pH pozitivno koreliraju s prvim faktorom te snažno međusobno koreliraju, dok redoks potencijal, TOC i huminska tvar snažno međusobno koreliraju, a slabo negativno koreliraju sa faktorom dva. SP3 pokazuje snažnu korelaciju HAA i TOC, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima budući da više vrijednosti TOC ukazuju na prisutnost organske tvari koja tijekom dezinfekcije sudjeluje u formiranju nusprodukata dezinfekcije, poput HAA. U bazenu SP4 prvi faktor objašnjava 57,7 % varijance te većina parametara pozitivno korelira s njim, dok drugi faktor objašnjava 18,4 % varijance te snažno negativno korelira sa temperaturom, huminskom tvari te tirozinom.

Iz priloga 1 vidljivo je kako pri  $p < 0,05$  natrij i kloridi pokazuju snažnu međusobnu pozitivnu korelaciju ( $r = 0,8933$ ), što je vidljivo i na slici 15. Snažno korelira i ukupni THM s TOC i DOC ( $r = 0,6657$  i  $r = 0,6748$ ), što je uočeno i u istraživanju Ye i sur., (2009), a ukazuje na i potvrđuje

činjenicu da formacija THM ovisi o prisutnosti organske tvari u vodi. Različiti THM, kao i HAA međusobno pozitivno koreliraju, što je i očekivano. UV254 snažno pozitivno korelira sa mutnoćom ( $r = 0,7879$ ), električnom vodljivošću ( $r = 0,6984$ ) i TOC-om ( $r = 0,8088$ ). HAA snažno pozitivno korelira sa TOC ( $r = 0,7542$ ), što je uočeno i u istraživanju Zhao i sur., (2020). Korelacija TOC sa THM i HAA očekivana je te je potvrđena i PCA analizom (slika 15). Umjerena pozitivna korelacija zabilježena je između ukupnog klora i kloroforma ( $r = 0,5644$ ), dok je između slobodnog rezidualnog klora i kloroforma korelacija slabo pozitivna ( $r = 0,1918$ ). Između bromoforma i bromdiklormetana uočena je snažna pozitivna korelacija ( $r = 0,8845$ ). Triptofan umjereno pozitivno korelira sa mutnoćom, vodljivošću, kationima i anionima te TOC i DOC. Ukupan broj kolonija u slabo je negativnoj korelaciji sa slobodnim rezidualnim klorom ( $r = -0,2020$ ) i redoks potencijalom ( $r = -0,3368$ ). Snažne korelacije između prisutnosti organske tvari i formacije THM i HAA potvrđuju važnost praćenja ovih parametara za održavanje sigurnosti vode. Mikrobiološka analiza također pokazuje visoku razinu sigurnosti, s minimalnim brojem kolonija i odsutnošću patogenih organizama, što ukazuje na adekvatno održavanje bazenske vode.

## 5. ZAKLJUČCI

1. Najčešći uzrok neispravnosti bazenskih voda neodgovarajuća je koncentracija slobodnog rezidualnog klora pri čemu je 17,7 % uzoraka u razdoblju od 2017. do 2024. godine nesukladno s Pravilnikom upravo zbog neodgovarajuće (preniske ili previsoke) koncentracije slobodnog rezidualnog klora, dok je 11,4 % uzoraka nesukladno s Pravilnikom zbog neodgovarajuće pH vrijednosti.
2. Električna vodljivost bazenskih voda značajno je viša od vodljivosti voda za punjenje, što je rezultat dodavanja kemikalija i nedovoljne zamjene vode u bazenima, a posebno je vidljivo u bazenima SP4 i SP2.
3. Koncentracije nusprodukata dezinfekcije (DBP) u bazenskim vodama variraju ovisno o količini prisutnih organskih tvari, s najvišim vrijednostima trihalometana (THM) i halooctenih kiselina (HAA) zabilježenim na bazenima SP1 i SP4, dok su bazeni SP2 i SP5 pokazali stabilnije i niže koncentracije.
4. Trihalometani, posebno kloroform, prisutni su u svim analiziranim uzorcima, s najvišim koncentracijama zabilježenim na bazenima SP1 i SP4. Maksimalna izmjerena koncentracija THM u 2024. iznosi 54 µg/L (bazen SP3, ožujak), dok je u razdoblju od 2017. do 2024. iznosila 272 µg/L (bazen SP4, svibanj 2022.).
5. U razdoblju od 2017. do 2024. koncentracije HAA (0,5 µg/L – 2978 µg/L) općenito su bile više od koncentracija THM (0,02 µg/L - 272 µg/L), dok je maksimalna vrijednost HAA u uzorcima iz 2024. zabilježena na bazenu SP1 i iznosi 472,0 µg/L.
6. Karakterizacija organske tvari fluorescencijom ukazala je na različit sastav organske tvari u uzorcima. U bazenima SP1, SP3 i SP4 dominira organska tvar slična triptofanu, a u bazenima SP2 i SP5 slična tirozinu. Udio huminskih tvari varira po bazenima i seže od 8,3 % do 77,9 %.
7. Fluorescencija organske tvari može se primijeniti za praćenje kvalitete vode u bazenu. Utvrđeno je da fluorescencija nalik triptofanu može biti dobar pokazatelj opterećenja bazenskih voda organskom tvari koja potječe od tjelesnih izlučevina kao što su urin i fekalije.

## 6. LITERATURA

- Abilleira E, Goñi-Irigoyen F, Aurrekoetxea JJ, Cortés MA, Ayerdi M, Ibarluzea J (2023) Swimming pool water disinfection by-products profiles and association patterns. *Heliyon* **9** (2), e13673. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13673>
- Anand SS, Philip BK, Mehendale HM (2014) Chlorination Byproducts. U: Wexler P (ured.) *Encyclopedia of Toxicology*. 3. izd., Academic Press, str. 855–859. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00276-1>
- Avsar E, Avsar DD, Hayta S (2020) Evaluation of disinfection by-product (DBP) formation and fingerprint in a swimming pool in Bitlis/Turkey: a case study. *Environ Forensics* **21**, 375–385. <https://doi.org/10.1080/15275922.2020.1772413>
- Azim A, Murray J, Beddhu S, Raphael KL (2022) Urinary Sulfate, Kidney Failure, and Death in CKD: The African American Study of Kidney Disease and Hypertension. *Kidney* **3**, 1183–1190. <https://doi.org/10.34067/KID.0000322022>
- Bernard A, Nickmilder M, Voisin C, Sardella A (2009) Impact of chlorinated swimming pool attendance on the respiratory health of adolescents. *Pediatrics* **124**, 1110–1118. <https://doi.org/10.1542/peds.2009-0032>
- Bezik D, Babić H, Ružkan I, Petrovicky Šveiger B, Kralj M, Marković T, i sur. (2023) Haloctene kiseline u bazenskim vodama na području Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. U: Ujević Bošnjak M (ured.) *Voda i javna vodoopskrba*, str. 135–144.
- Bolf N (2020) Mjerenje mutnoće-turbidimetrija i nefelometrija. *Kem. Ind.* **69** (2020) 711–714.
- Bonten M, Johnson JR, Van Den Biggelaar AHJ, Georgalis L, Geurtsen J, De Palacios PI, i sur. (2021) Epidemiology of Escherichia coli Bacteremia: A Systematic Literature Review. *Clinical Infectious Diseases* **72**, 1211–1219. <https://doi.org/10.1093/cid/ciaa210>
- Bridgeman J, Bieroza M, Baker A (2011) The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment. *Rev Environ Sci Biotechnol* **10**, 277–290. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-011-9243-x>
- Brown D, Bridgeman J, West JR (2011) Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems. *Rev Environ Sci Biotechnol* **10**, 79–99. <https://doi.org/10.1007/s11157-011-9229-8>
- Chatziprodromidou IP, Savoglidou I, Stavrou V, Vantarakis G, Vantarakis A (2022) Surveillance of Legionella spp. in Open Fountains: Does It Pose a Risk? *Microorganisms* **2022**, 2458. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10122458>
- Chowdhury S, Alhooshani K, Karanfil T (2014) Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Res* **53**, 68–109. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.017>
- Chowdhury S, Champagne P (2008) an investigation on parameters for modeling THMS formation. *Global NEST Journal* **10**, 80–91. <https://doi.org/10.30955/gnj.000518>
- Coble PG (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar Chem* **51**, 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)

- D. Lowy F (1998) Staphylococcus aureus infections. *N Engl J Med* **339**, 520–532. <https://doi.org/10.1056/NEJM199808203390806>
- Davies-Colley RJ, Smith DG (2001) Turbidity Suspended Sediment, And Water Clarity: A Review. *J Am Water Resour Assoc* **37**, 1085-1101. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2001.tb03624.x>
- de Castro Medeiros L, de Alencar FLS, Navoni JA, de Araujo ALC, do Amaral VS (2019) Toxicological aspects of trihalomethanes: a systematic review. *Environmental Science and Pollution Research* **26**, 5316–5332. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3949-z>
- Dehghani M, Shahsavani S, Mohammadpour A, Jafarian A, Arjmand S, Rasekhi MA, i sur. (2022) Determination of chloroform concentration and human exposure assessment in the swimming pool. *Environ Res* **203**. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111883>
- Fellman JB, D'Amore D V., Hood E, Boone RD (2008) Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. *Biogeochemistry* **88**, 169–184. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9203-x>
- Frimmel FH, Jahnel J, Hesse S (1998) Characterization of biogenic organic matter (BOM). *Water Science and Technology* **37**, 97–103. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00047-X)
- Garcia I, Moreno L (2007) Removal of natural organic matter by conventional and enhanced coagulation in Nicaragua. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* **103**, 399–409. <https://doi.org/10.2495/WRM070381>
- Guo Y, Song G, Sun M, Wang J, Wang Y (2020) Prevalence and Therapies of Antibiotic-Resistance in Staphylococcus aureus. *Front Cell Infect Microbiol* **10**, 107. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2020.00107>
- Ha TKQ, Nguyen TKT, Huynh TN, Cao TPT, Nguyen VD, Pham-Khanh NH (2024) A simple spectrophotometric method for chloroform quantification and its application in chloroform degradation from laboratory wastewater using polyphenolic co-activators. *Environ Technol Innov* **33**, 103498. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2023.103498>
- Hang C, Zhang B, Gong T, Xian Q (2016) Occurrence and health risk assessment of halogenated disinfection byproducts in indoor swimming pool water. *Science of the Total Environment* **543**, 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.055>
- Hudson N, Baker A, Reynolds D (2007) Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Res Appl* **23**, 631–649. <https://doi.org/10.1002/rra.1005>
- Jang J, Hur HG, Sadowsky MJ, Byappanahalli MN, Yan T, Ishii S (2017) Environmental Escherichia coli: ecology and public health implications—a review. *J Appl Microbiol* **123**, 570–581. <https://doi.org/10.1111/jam.13468>
- Li, J., Zhang, Y., Zhou, Y., Bian, Y., Hu, C., Wang, Z. H., & Feng, X. S. (2022). Haloacetic Acids in the Aquatic Environment. *Separation & Purification Reviews*, **53** (1), 1–25. <https://doi.org/10.1080/15422119.2022.2141649>
- Kanan A, Karanfil T (2011) 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**, 926–932. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.031>

- Kanan A, Selbes M, Karanfil T (2015) Occurrence and formation of disinfection by-products in indoor U.S. swimming pools. *American Chemical Society*, 405–430. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2015-1190.ch021>
- Kanarek P, Bogiel T, Breza-Boruta B (2022) Legionellosis risk—an overview of *Legionella* spp. habitats in Europe. *Environmental Science and Pollution Research* **29**, 76532–76542. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22950-9>.
- Kanokkantapong V, Marhaba T, Wattanachira S, Panyapinyophol B, Pavasant P (2006) Interaction between organic species in the formation of haloacetic acids following disinfection. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* **41**, 1233–1248. <https://doi.org/10.1080/10934520600623117>
- Khamis K, Sorensen JPR, Bradley C, Hannah DM, Lapworth DJ, Stevens R (2015) In situ tryptophan-like fluorometers: Assessing turbidity and temperature effects for freshwater applications. *Environ Sci Process Impacts* **17**, 740–752. <https://doi.org/10.1039/c5em00030k>
- Laurberg P, Andersen S, Pedersen IB, Ovesen L, Knudsen N (2003) Humic substances in drinking water and the epidemiology of thyroid disease. *Biofactors* **19**, 145–53. <https://doi.org/10.1002/biof.5520190307>
- Lee HS, Hur J, Hwang YH, Shin HS (2020) A novel procedure of total organic carbon analysis for water samples containing suspended solids with alkaline extraction and homogeneity evaluation by turbidity. *Int J Environ Res Public Health* **2020**, 17(11), 3901. <https://doi.org/10.3390/ijerph17113901>
- Lewis L, Chew J, Woodley I, Colbourne J, Pond K (2015) Modifications for water management guidance based on an assessment of swimming pool water consumption of an operational facility in the UK. *Water Sci Technol Water Supply* **15**, 965–973. <https://doi.org/10.2166/ws.2015.049>
- Lifongo LL, Bowden DJ, Brimblecombe P (2010) Thermal degradation of haloacetic acids in water. *International Journal of Physical Sciences* **5** 738–747. <https://doi.org/10.5897/IJPS.9000592>
- Luo M (2023) The Impact of Temperature and pH on Residual Chlorine Measurements. <https://www.boqinstrument.com/the-impact-of-temperature-and-ph-on-residual-chlorine-measurements>. Pristupljeno 16.7.2024.
- Ma J, Wu S, Shekhar NVR, Biswas S, Sahu AK (2020) Determination of Physicochemical Parameters and Levels of Heavy Metals in Food Waste Water with Environmental Effects. *Bioinorg Chem Appl* **2020**, 8886093. <https://doi.org/10.1155/2020/8886093>
- Manasfi T, Coulomb B, Boudenne JL (2017) Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview. *Int J Hyg Environ Health* **220**, 591–603. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.01.005>
- Marković B, (2011). Ispravnost bazenske vode s obzirom na redoks-potencijal. *Hrvatski Časopis za javno zdravstvo* **7** (26). Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/297655>
- Martins MT, Sato MIZ, Alves MN, Stoppe NC, Prado VM, Sanchez PS (1995) assessment of microbiological quality for swimming pools in South America. *Water Research* **29** (10), 2417–2420. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00063-Q](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00063-Q)

- Mathur A (2015) Conductivity: Water Quality Assesment. *International journal of engineering research & technology (IJERT) ETWQQM – 2014* **3** (3), 1-3. <https://doi.org/10.17577/IJERTCONV3IS03028>
- Mena KD, Gerba CP (2009) Risk assessment of pseudomonas aeruginosa in water. *Rev Environ Contam Toxicol* **201**, 71–115. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6_3)
- Michel-Briand Y, Baysse C (2002) The pyocins of Pseudomonas aeruginosa. *Biochimie* **84**(5-6), 499-510. [https://doi.org/10.1016/s0300-9084\(02\)01422-0](https://doi.org/10.1016/s0300-9084(02)01422-0)
- Mijatović I, Matošić M (2020) TEHNOLOGIJA VODE (interna skripta)
- Millar GJ, Couperthwaite SJ, Moodliar CD (2016) Strategies for the management and treatment of coal seam gas associated water. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **57**, 669–691. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.087>
- NTP (2021) RoC Review of Haloacetic Acids Found as Water Disinfection By-products NTP-National Toxicology Programme [https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/haloacetic\\_acids.pdf](https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/haloacetic_acids.pdf). Pristupljeno 11.4.2024.
- Pagé-Larivière F, Tremblay A, Campagna C, Rodriguez MJ, Sirard MA (2016) Low concentrations of bromodichloromethane induce a toxicogenomic response in porcine embryos in vitro. *Reproductive Toxicology* **66**, 44–55. <https://doi.org/10.1016/J.REPROTOX.2016.09.010>
- Pals JA, Ang JK, Wagner ED, Plewa MJ (2011) Biological mechanism for the toxicity of haloacetic acid drinking water disinfection byproducts. *Environ Sci Technol* **45**, 5791–5797. <https://doi.org/10.1021/es2008159>
- Pándics T, Hofer Á, Dura G, Vargha M, Szigeti T, Tóth E (2018) Health risk of swimming pool disinfection by-products: A regulatory perspective. *J Water Health* **16**, 947–957. <https://doi.org/10.2166/wh.2018.178>
- Papadopoulou C, Economou V, Sakkas H, Gousia P, Giannakopoulos X, Dontorou C, i sur. (2008) Microbiological quality of indoor and outdoor swimming pools in Greece: Investigation of the antibiotic resistance of the bacterial isolates. *Int J Hyg Environ Health* **211**, 385–397. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.06.007>
- Peng F, Lu Y, Dong X, Wang Y, Li H, Yang Z (2023) Advances and research needs for disinfection byproducts control strategies in swimming pools. *J Hazard Mater* **454**, 131533. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131533>
- Peng F, Peng J, Li H, Li Y, Wang B, Yang Z (2020) Health risks and predictive modeling of disinfection byproducts in swimming pools. *Environ Int* **139**, 105726. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105726>
- Pérez Pavón JL, Herrero Martín S, García Pinto C, Moreno Cordero B (2008) Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Anal Chim Acta* **629**, 6–23. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.09.042>
- Prussin AJ, Schwake DO, Marr LC (2017) Ten questions concerning the aerosolization and transmission of Legionella in the built environment. *Build Environ* **123**, 684–695. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.06.024>
- Qi Y, Shang C, Lo IMC (2004) Formation of haloacetic acids during monochloramination. *Water*

Res **38**, 2375–2383. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.02.007>

Raos N (2021) Klor u vodi – primjer kemijske ravnoteže i reaktivnosti. *Kemija u industriji* **70**, 429–436. <https://doi.org/10.15255/kui.2021.012>

Rice SA, Van Den Akker B, Pomati F, Roser D (2012) A risk assessment of *Pseudomonas aeruginosa* in swimming pools: A review. *J Water Health* **10**, 181–196. <https://doi.org/10.2166/wh.2012.020>

Sánchez Y, Cheu LR, Romero J, Mehrvar M, Mccarthy L, Metropolitan T, i sur. (2022) An overview of water quality regulation or standards in swimming pools, drinking water, and hot springs in Germany, Canada, and Colombia. *Encuentro Internacional de Educación en Ingeniería ACOFI 2022*. <https://doi.org/10.26507/paper.2239>

Seredyńska-Sobecka B, Stedmon CA, Boe-Hansen R, Waul CK, Arvin E (2011) Monitoring organic loading to swimming pools by fluorescence excitation-emission matrix with parallel factor analysis (PARAFAC). *Water Res* **45**, 2306–2314. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.010>

Shareef, M.A.; Toumi, A.; Khenchaf, A. Estimation and Characterization of Physical and Inorganic Chemical Indicators of Water Quality by Using SAR Images. *SAR Image Anal. Model. Technol* **XV**, 96420U. <https://doi.org/10.1117/12.2194503>

Shetty A, Goyal A (2022) Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. *Mater Today Proc* **65**, 3881–3886. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.173>

Sillanpää M, Matilainen A, Lahtinen T (2015) Characterization of NOM. U: Sillanpää M (ured.) Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. Butterworth-Heinemann, 17–53. <http://doi.org/10.1016/b978-0-12-801503-2.00002-1>

Szerzyna S, Molczan M, Wolska M, Adamski W, Wiśniewski J (2017) Absorbance based water quality indicators as parameters for treatment process control with respect to organic substance removal. *E3S Web of Conferences* **17**, 00091. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171700091>

Thirumalini S, Joseph K (2009) Correlation between Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids in Natural Waters. *Malaysian Journal of Science*, **28**, 55-61. <https://doi.org/10.22452/mjs.vol28no1.7>

Totaro M, Vaselli O, Nisi B, Frendo L, Cabassi J, Profeti S, i sur. (2019) Assessment, control, and prevention of microbiological and chemical hazards in seasonal swimming pools of the Versilia district (Tuscany, central Italy). *J Water Health* **17**, 490–498. <https://doi.org/10.2166/wh.2019.208>

Verma M, Ray SD (2024) Bromoform. U: Wexler P (ured.) Encyclopedia of Toxicology, 4. izd., Academic Press, str. 301–305. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00943-X>

Wang X, M I GL, Zhang X, Yang H, Xie Y (2014) Haloacetic acids in swimming pool and spa water in the United States and China. *Front Environ Sci Eng* **8**, 820–824. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0712-7>

WHO (2017) Guidelines for Drinking-water Quality, 4. izd., World Health Organization, Ženeva

WHO (2006) Guidelines for safe recreational water —Volume 2: Swimming Pools and Similar Environments, 2. izd., World Health Organization, Ženeva

- Wood SJ, Kuzel TM, Shafikhani SH (2023) *Pseudomonas aeruginosa*: Infections, Animal Modeling, and Therapeutics. *Cells* **2023**, 12(1), 199. <https://doi.org/10.3390/cells12010199>
- Wu W, Jin Y, Bai F, Jin S (2014) *Pseudomonas aeruginosa*. U: Tang W, Sussman M, Liu D, Poxton I, Schwartzman J (ured.) *Molecular Medical Microbiology*. Academic Press, str. 753–767. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397169-2.00041-x>
- Wyczarska-Kokot J, Lempart-Rapacewicz A, Dudziak M (2020a) Analysis of Free and Combined Chlorine Concentrations in Swimming Pool Water and an Attempt to Determine a Reliable Water Sampling Point. *Water* **12**, 311. <https://doi.org/10.3390/w12020311>
- Wyczarska-Kokot J, Lempart-Rapacewicz A, Dudziak M, Łaskawiec E (2020b) Impact of swimming pool water treatment system factors on the content of selected disinfection by-products. *Environ Monit Assess* **192**, 722. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08683-7>
- Yang L, Chen X, She Q, Cao G, Liu Y, Chang VWC, i sur. (2018) Regulation, formation, exposure, and treatment of disinfection by-products (DBPs) in swimming pool waters: A critical review. *Environ Int* **121**, 1039–1057. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2018.10.024>
- Ye B, Wang W, Yang L, Wei J (2009) Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China. *J Hazard Mater* **171**, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.117>
- Zhao H, Yang L, Li Y, Xue W, Li K, Xie Y, i sur. (2020) Environmental occurrence and risk assessment of haloacetic acids in swimming pool water and drinking water. *RSC Adv* **10**, 28267–28276. <https://doi.org/10.1039/D0RA02389B>

## 7. PRILOZI

Prilog 1. Prikaz korelacija svih analiziranih parametara u bazenskoj vodi u uzorcima od 2017. do 2024. godine

Varijabla	T (°C)	Mutnoća (NTU)	pH vrijednost	Vodljivost (µS/cm/20 °C)	Redoks potencijal (mV)	SRK (mg/L)	Ukupan klor (mg/L)	Utrošak KMnO4 (mg/L)	Nitrati (mg/L)	Natrij (Na) (mg/L)	Bromidi (mg/L)
T (°C)	1,000000	-0,062879	-0,206521	0,113049	0,092301	-0,053174	0,114959	0,053940	0,032727	0,022438	-0,054717
Mutnoća (NTU)		1,000000	-0,047240	0,247308	-0,191034	0,081959	0,529268	0,139709	0,049473	0,233916	0,746063
pH vrijednost			1,000000	-0,247887	-0,227685	-0,117943	-0,367896	-0,075918	-0,112981	-0,163928	-0,020585
Vodljivost (µS/cm/20°C)				1,000000	0,020872	0,133256	0,282413	0,096996	0,393712	0,928435	0,943330
Redoks potencijal (mV)					1,000000	0,184096	0,363023	0,029736	-0,051014	-0,025391	0,034122
SRK (mg/L)						1,000000	0,739421	0,153125	0,055686	0,155174	0,246883
Ukupan klor (mg/L)							1,000000	0,037894	-0,022591	0,295720	0,281128
Utrošak KMnO4 (mg/L)								1,000000	0,705242	0,368367	
Nitrati (mg/L)									1,000000	0,430937	0,746914
Natrij (Na) (mg/L)										1,000000	0,946568
Bromidi (mg/L)											1,000000
Kloridi (mg/L)											
Sulfati (mg/L)											
TOC (mg/L)											
DOC (mg/L)											
THM - ukupni (µg/L)											
Kloroform (µg/L)											
Bromdiklormetan (µg/L)											
Dibromklormetan (µg/L)											
Bromoform (µg/L)											
Monoklorooctena kiselina (µg/L)											
Diklorooctena kiselina (µg/L)											
Triklorooctena kiselina (µg/L)											
Monobromooctena kiselina (µg/L)											
Dibromooctena kiselina (µg/L)											
HAA5 (µg/L)											
UV254											
Triptofan T1 (R.U.)											
Tirozin B2 (R.U.)											
Tirozin B1 (R.U.)											
Humic A (R.U.)											
Broj kolonija 36°C/48h (cfu/1 mL)											
P. aeruginosa (cfu/100 mL)											
E. coli (cfu/100 mL)											

**Prilog 1. Prikaz korelacija svih analiziranih parametara u bazenskoj vodi u uzorcima od 2017. do 2024. godine - nastavak**

Varijabla	Kloridi (mg/L)	Sulfati (mg/L)	THM - ukupni (µg/L)	Kloroform (µg/L)	Bromdiklormetan (µg/L)	Dibromklormetan (µg/L)	Bromoform (µg/L)	Monoklorooctena kiselina (µg/L)	Diklorooctena kiselina (µg/L)	Triklorooctena kiselina (µg/L)	Monobromooctena kiselina (µg/L)
T (°C)	-0,106942	0,332447	0,070274	0,025881	0,076311	0,167575	0,133955	-0,132485	-0,094577	-0,073915	-0,182290
Mutnoća (NTU)	0,274049	-0,048826	0,125064	0,134846	-0,003128	0,115207	0,040058	-0,114616	-0,074352	0,035554	0,027420
pH vrijednost	-0,189185	-0,196756	-0,176880	-0,164758	-0,017688	-0,083673	0,063996	-0,018719	0,035048	-0,021513	0,007567
Vodljivost (µS/cm/20°C)	0,887374	0,231789	0,182620	0,166444	0,017729	0,301260	0,145049	0,002703	0,025861	0,315084	0,234683
Redoks potencijal (mV)	0,090274	0,036716	0,122995	0,123661	-0,011814	0,148962	0,101648	0,061659	0,109418	0,034240	0,030532
SRK (mg/L)	0,168130	-0,079123	0,194609	0,191810	0,001157	0,111678	0,093241	-0,034937	0,069564	0,046947	-0,005490
Ukupan klor (mg/L)	0,235751	0,088240	0,566944	0,564396	0,177958	-0,151136		0,566252	0,659414	0,341711	0,289529
Utrošak KMnO4 (mg/L)	0,112075	-0,039550	0,122374	0,131378	-0,014766	-0,049966	-0,183158	-0,100820	-0,076494	-0,077243	-0,062075
Nitrati (mg/L)	0,345620	0,109928	0,022316	0,023663	-0,041949	-0,062641	-0,100146	-0,088000	-0,078403	-0,028407	0,004911
Natrij (Na) (mg/L)	0,893252	0,249706	0,208159	0,210082	0,051424	0,519746	0,179024	0,029922	0,070178	0,382054	0,266673
Bromidi (mg/L)	0,940067	-0,376292	0,482041	0,480485	-0,181145	0,886718	-1,000000	0,039741	0,208805	0,592591	0,822028
Kloridi (mg/L)	1,000000	0,124854	0,262687	0,267335	0,034620	0,407485	0,125163	0,021585	0,066347	0,365292	0,296736
Sulfati (mg/L)		1,000000	0,027234	0,028741	0,021387	0,072228	-0,015956	-0,026613	-0,018547	0,046340	-0,140705
TOC (mg/L)			0,665686	0,660483	0,364198	-0,418323		0,680568	0,772184	0,624451	0,188938
DOC (mg/L)			0,674767	0,669272	0,400707	-0,411199		0,681066	0,762284	0,626415	0,210422
THM - ukupni (µg/L)			1,000000	0,992603	0,416285	0,632708	0,465527	0,158575	0,253160	0,263921	0,072593
Kloroform (µg/L)				1,000000	0,319332	0,459502	0,298224	0,164315	0,254082	0,275344	0,081633
Bromdiklormetan (µg/L)					1,000000	0,805326	0,576906	-0,099612	-0,076733	-0,146233	-0,079808
Dibromklormetan (µg/L)						1,000000	0,884544	-0,070073	-0,025186	-0,034879	-0,113197
Bromoform (µg/L)							1,000000	0,518418	0,474450	0,323499	-0,300743
Monoklorooctena kiselina (µg/L)								1,000000	0,891032	0,654658	0,169194
Diklorooctena kiselina (µg/L)									1,000000	0,631422	0,150196
Triklorooctena kiselina (µg/L)										1,000000	0,191918
Monobromooctena kiselina (µg/L)											1,000000
Dibromooctena kiselina (µg/L)											
HAA5 (µg/L)											
UV254											
Triptofan T1 (R.U.)											
Tirozin B2 (R.U.)											
Tirozin B1 (R.U.)											
Humic A (R.U.)											
Broj kolonija 36°C/48h (cfu/1 mL)											
P. aeruginosa (cfu/100 mL)											
E. coli (cfu/100 mL)											

**Prilog 1.** Prikaz korelacija svih analiziranih parametara u bazenskoj vodi u uzorcima od 2017. do 2024. godine - nastavak

Varijabla	Dibromooctena kiselina (µg/L)	HAA5 (µg/L)	UV254	Triptofan T1 (R.U.)	Tirozin B2 (R.U.)	Tirozin B1 (R.U.)	Humic A (R.U.)	Broj kolonija 36°C/48h (cfu/1 mL)	P. aeruginosa (cfu/100 mL)	E. coli (cfu/100 mL)
T (°C)	-0,183433	-0,121025	0,113684	0,123437	0,093214	0,069226	0,170956	-0,059174	0,003398	-0,009110
Mutnoća (NTU)	-0,029074	-0,013871	0,787855	0,615099	0,014523	-0,392905	0,057654	0,067847	0,033126	0,083876
pH vrijednost	-0,145772	0,017580	-0,383650	-0,370321	-0,185833	0,092532	-0,337539	0,042481	-0,096392	0,074623
Vodljivost (µS/cm/20°C)	0,016799	0,177736	0,698414	0,689259	-0,021317	-0,255695	-0,128264	0,005088	-0,039187	0,015635
Redoks potencijal (mV)	-0,177300	0,027690	0,019023	0,164356	0,120244	-0,299595	0,159002	-0,336770	-0,235922	-0,099218
SRK (mg/L)	0,020874	0,059605	0,142126	0,168069	0,191982	-0,164439	-0,037137	-0,202017	-0,140491	-0,055445
Ukupan klor (mg/L)	0,311516	0,504201	0,564915	0,273537	0,196121	-0,528996	0,238090	-0,032982		
Utrošak KMnO4 (mg/L)	-0,067048	-0,082021	0,473835					-0,022725	0,056816	0,120000
Nitrati (mg/L)	-0,067433	-0,057673	0,329764	0,620455	-0,072637	-0,213060	-0,071687	-0,029879	-0,015624	0,000331
Natrij (Na) (mg/L)	-0,018089	0,240722	0,676219	0,602260	-0,053060	-0,246693	-0,122971	0,060112	-0,036352	0,081530
Bromidi (mg/L)	0,231872	0,514922	0,601370	0,579338	-0,114152	-0,214035	-0,151854	-0,151738		
Kloridi (mg/L)	0,010327	0,232408	0,591527	0,576669	-0,077037	-0,245976	-0,161077	-0,000611	-0,035185	0,052692
Sulfati (mg/L)	-0,055631	-0,008063	-0,082912	-0,114857	-0,023134	0,152997	0,404206	0,050708	0,031600	0,037414
TOC (mg/L)	0,221243	0,754192	0,808792	0,559550	0,129656	-0,460637	0,308144	-0,078966		
DOC (mg/L)	0,246277	0,751056	0,804267	0,561263	0,137440	-0,456494	0,307065	-0,087833		
THM - ukupni (µg/L)	0,342278	0,309100	0,651055	0,367003	0,075391	-0,394500	0,197028	-0,036851	-0,046074	-0,034281
Kloroform (µg/L)	0,346802	0,316846	0,643219	0,376509	0,102141	-0,355342	0,201995	-0,018667	-0,042496	-0,015830
Bromdiklormetan (µg/L)	-0,026474	-0,115785	0,447020	-0,260430	-0,252913	-0,723322	0,059623	-0,022525	-0,011368	-0,011368
Dibromklormetan (µg/L)	-0,081183	-0,043793	-0,357532	-0,419314	-0,948636	0,133219	-0,999762	-0,073087	-0,061463	
Bromoform (µg/L)	0,241809	0,437156			1,000000	-1,000000	1,000000	-0,085998	-0,075957	
Monoklorooctena kiselina (µg/L)	0,518465	0,853849	0,471262	0,398926	-0,083530	-0,304698	0,416496	-0,118683	-0,063024	-0,036479
Diklorooctena kiselina (µg/L)	0,406512	0,904157	0,499901	0,216444	-0,126397	-0,420339	0,336840	-0,076697	-0,052053	-0,024461
Trikloroctena kiselina (µg/L)	0,400939	0,849059	0,549873	0,267210	0,227291	-0,161094	0,186657	-0,034526	-0,061368	-0,001142
Monobromooctena kiselina (µg/L)	-0,016535	0,250049	-0,048198	0,530222	-0,303545	-0,754010	0,068256	-0,049122	-0,026966	
Dibromooctena kiselina (µg/L)	1,000000	0,542148	-0,128342	-0,143293	-0,018930	-0,283841	0,332837	-0,004516	0,000975	0,166954
HAA5 (µg/L)		1,000000	0,605735	0,263356	0,123425	-0,264259	0,270783	-0,063577	-0,056751	0,005797
UV254			1,000000	0,603846	0,034171	-0,392883	0,272548	0,044652		
Triptofan T1 (R.U.)				1,000000	-0,063298	-0,150470	-0,181690	-0,321539		
Tirozin B2 (R.U.)					1,000000	0,302400	0,282075	0,337671		
Tirozin B1 (R.U.)						1,000000	-0,201332	0,198282		
Humic A (R.U.)								0,015652		
Broj kolonija 36°C/48h (cfu/1 mL)								1,000000	0,512665	0,284493
P. aeruginosa (cfu/100 mL)									1,000000	0,470541
E. coli (cfu/100 mL)										1,000000

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja Ana Jakopić izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

---

Vlastoručni potpis