

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA



Jelka Vuković

**Trihalometani u bazenskim vodama u priobalnom
području Crne Gore: monitoring sadržaja i procjena
zdravstvenog rizika**

MASTER RAD

Podgorica, 2023.

**UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA**

**Trihalometani u bazenskim vodama u priobalnom
području Crne Gore: monitoring sadržaja i procjena
zdravstvenog rizika**

MASTER RAD

Podgorica, 2023.

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Jelka Vuković

Datum i mjesto rođenja: 15.05.1997. godine; Podgorica

Institucija: Univerzitet Crne Gore - Podgorica

Osnovne studije: 2019. godine

Specijalističke studije: 2020. godine

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Naziv studija: Hemijska tehnologija

Naslov rada: Trihalometani u bazenskim vodama u priobalnom području Crne Gore:
monitoring sadržaja i procjena zdravstvenog rizika

Fakultet: Metalurško-tehnološki fakultet

UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA

UDK:

Datum prijave rada: 16.03.2023.

Datum prihvatanja teme: 28.04.2023.

Mentori: Prof. dr Milena Tadić i Doc. dr Dijana Đurović

Komisija za ocjenu teme i podobnosti magistranda:

Prof. dr Miljan Bigović, vanredni profesor PMF-a, predsjednik

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, mentor

Doc. dr Dijana Đurović, docent na Univerzitetu Donja Gorica; IJZCG; komentor

Prof. dr Irena Nikolić, redovni profesor MTF-a, član

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a, član

Komisija za ocjenu rada:

Prof. dr Miljan Bigović, vanredni profesor PMF-a, predsjednik

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, mentor

Doc. dr Dijana Đurović, docent na Univerzitetu Donja Gorica; IJZCG; komentor

Prof. dr Irena Nikolić, redovni profesor MTF-a, član

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a, član

Komisija za odbranu radu:

Prof. dr Miljan Bigović, vanredni profesor PMF-a, predsjednik

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, mentor

Doc. dr Dijana Đurović, docent na Univerzitetu Donja Gorica; IJZCG; komentor

Prof. dr Irena Nikolić, redovni profesor MTF-a, član

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a, član

Lektor: Autolektura

Datum odbrane: decembar, 2023

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: Jelka Vuković

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisana

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je master rad pod nazivom „*Trihalometani u bazenskim vodama u priobalnom području Crne Gore: monitoring sadržaja i procjena zdravstvenog rizika*“ rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2023.godine

Potpis studenta

Zahvalnica

Prvenstveno, želim da se zahvalim svojim mentorkama, ali i ostalim članovima komisije, na izdvojenom vremenu i stručnim i konstruktivnim savjetima, koji su mi mnogo pomogli pri pisanju rada.

Ogromnu zahvalnost dugujem svim zaposlenima Instituta za javno zdravlje Crne Gore, gdje je rađen eksperimentalni dio ovog rada, koji su svojim angažmanom doprinijeli pri izradi ove teze, prvenstveno MSc Ivani Milašević i dr Neveni Cupari.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima koji su uvijek bili uz mene i pružali bezrezervnu podršku.

Jelka Vuković

Izvod

Fokus ovog rada predstavlja ispitivanje sadržaja trihalometana (THMi) u vodama uzorkovanih iz zatvorenih i otvorenih bazena hotelskih kompleksa u primorskom dijelu Crne Gore (opštine: Bar, Budva, Kotor, Tivat, Herceg Novi i Ulcinj) u periodu od juna do septembra 2022. godine (za vrijeme trajanja ljetnje turističke sezone). Sadržaj THMi je inače jedan od glavnih pokazatelja kvaliteta bazenskih voda. THMi su dezinfekcioni nusproizvodi (DNP), koji nastaju kao produkt reakcije hlora (koji se koristi za dezinfekciju bazenskih voda) sa organskim materijama prisutnim u bazenskim vodama. Kako sadržaj THMi u bazenskim vodama zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika vode, osim sadržaja THMi, dodatno je praćeno i nekoliko fizičko-hemijskih parametara ispitivanih bazenskih voda, i to: temperatura, pH, oksidabilnost, elektrolitička provodljivost, mutnoća i sadržaj rezidualnog hlora.

Na osnovu dobijenih podataka o koncentracijama THMi izvršena je i procjena kancerogenog i nekancerogenog zdravstvenog rizika za tri populacione kategorije plivača (muškarci, žene i djeca uzrasta od 11 do 14 godina). Proračun je izvođen prema metodologiji koju je predložila Američka agencija za zaštitu životne sredine (*United States Environmental Protection Agency* - USEPA). Kako bi se procijenio zdravstveni rizik od unosa THMi, prvo je izvršen proračun dnevnog unosa THMi putem ingestije i dermalnog kontakta, na osnovu kojega je potom vršen proračun kancerogenog i nekancerogenog zdravstvenog rizika od unosa trihalometana, putem ingestije i putem dermalnog kontakta, kao i ukupan zdravstveni rizik. Kancerogeni zdravstveni rizik je izražen kao životni kancerogeni rizik (CR), a nekancerogeni zdravstveni rizik kroz indeks opasnosti (HI).

Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđeno je postojanje zabrinjavajuće visokog ukupnog kancerogenog rizika kod zatvorenih bazena, po žene ($CR=3.64 \times 10^{-4}$) i po muškarce ($CR=3.47 \times 10^{-4}$), odnosno kod otvorenih bazena po sve tri populacione kategorije (vrijednosti CR redom, 6.31×10^{-4} kod žena, 6.01×10^{-4} kod muškaraca i 1.05×10^{-4} kod djece). Kada je riječ o nekancerogenom riziku, dobijeni rezultati ukazuju na to da je generalno zanemarljiv, izuzev kod otvorenih bazena, gdje postoji osjetan nekancerogeni rizik preko dermalnog kontakta i kod muškaraca i kod žena ($HI=1.63$ i $HI=1.70$, respektivno), koji predstavlja razlog za zabrinutost.

Ključne riječi: trihalometani, bazenske vode, dezinfekcija, zdravstveni rizik.

Abstract

The focus of this work is the examination of the content of trihalomethanes (THMs) in waters sampled from indoor and outdoor swimming pools of hotel complexes in the coastal part of Montenegro (municipalities: Bar, Budva, Kotor, Tivat, Herceg Novi and Ulcinj) in the period from June to September 2022 (that is, during the summer tourist season). Trihalomethanes content is one of the main indicators of pool water quality. THMs are disinfection by-products (DBPs) that are formed as products of the reaction of chlorine (used to disinfect pool water) with organic substances present in pool water. As the THMs content in pool waters depends on the physical and chemical characteristics of the water, in addition to the THMs content, several physical and chemical parameters of the tested pool waters were also monitored, namely: temperature, pH, oxidizability, electrolytic conductivity, turbidity and residual chlorine content. Based on the obtained data on THMs concentrations, an assessment of cancerous and non-cancerous health risk was made for three population categories of swimmers (men, women and children aged 11 to 14). The calculation was performed according to the methodology proposed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA). In order to assess the health risk of THMs intake, firstly the daily THMs intake via ingestion and dermal contact was calculated, on the basis of which the carcinogenic and non-carcinogenic health risk of trihalomethane intake, via ingestion and dermal contact, was then calculated, as well as overall health risk. Cancerous health risk is expressed as a lifetime carcinogenic risk (CR), and non-cancerous health risk is expressed as a hazard index (HI).

Based on the obtained results, it was determined that there is a worryingly high total cancer risk in indoor swimming pools, for women ($CR=3.64 \times 10^{-4}$) and for men ($CR=3.47 \times 10^{-4}$), and in outdoor swimming pools for all three population categories (values of CR respectively, 6.31×10^{-4} for women, 6.01×10^{-4} for men and 1.05×10^{-4} for children). When it comes to non-carcinogenic risk, the obtained results indicate that it is generally negligible, except for outdoor pools, where there is a noticeable non-carcinogenic risk through dermal contact in both men and women (HI=1.63 and HI=1.70, respectively), which represents cause for concern.

Key words: trihalomethanes, pool water, disinfection, health risk.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. BAZENSKA VODA	2
2.1. <i>Fizičko-hemijske karakteristike bazenskih voda</i>	2
2.2. <i>Mikrobiološke karakteristike bazenskih voda</i>	4
3. POSTUPCI DEZINFEKCIJE BAZENA	5
3.1. <i>Dezinfekcija na bazi hlora</i>	6
3.2. <i>Dezinfekcija na bazi broma</i>	7
3.3. <i>Dezinfekcija na bazi hlordioksida</i>	8
3.4. <i>Dezinfekcija ozonom</i>	9
3.5. <i>Dezinfekcija na bazi ultraljubičastog (UV) zračenja</i>	11
3.6. <i>Dezinfekcija elektrohemijским putem</i>	12
4. PRODUKTI DEZINFEKCIJE U BAZENSKIM VODAMA	13
4.1. <i>Faktori koji utiču na formiranje produkata dezinfekcije</i>	14
4.2. <i>Regulacija dezinfekcionih nusproizvoda</i>	15
4.3. <i>Halosirćetne kiseline</i>	16
4.4. <i>Neorganski dezinfekcioni nusproizvodi</i>	17
4.5. <i>Azotni dezinfekcioni nusproizvodi</i>	18
4.6. <i>Ostali dezinfekcioni nusproizvodi</i>	20
5. NASTANAK I KARAKTERISTIKE TRIHALOMETANA U BAZENSKIM VODAMA	22
5.1. <i>Sadržaj i formiranje trihalometana u bazenskim vodama</i>	22
5.2. <i>Kontrola sadržaja trihalometana u bazenima</i>	24
5.3. <i>Izloženost i zdravstveni rizik</i>	25
6. CILJ RADA	27
7. EKSPERIMENT I METODOLOGIJA ISPITIVANJA	28
7.1. <i>Materijal</i>	28
7.2. <i>Metode</i>	28
7.2.1. <i>Uzorkovanje i priprema uzorka za analizu</i>	28
7.2.2. <i>Određivanje fizičko-hemijskih parametara vode</i>	29
7.2.3. <i>Određivanje sadržaja THMi (HSS-GC-ECD tehnikom)</i>	30
7.3. <i>Procjena zdravstvenog rizika</i>	31
8. REZULTATI I DISKUSIJA	34
8.2. <i>Fizičko-hemijske karakteristike bazenskih voda</i>	40
8.3. <i>Kancerogeni zdravstveni rizik</i>	42
8.3.1. <i>Kancerogeni zdravstveni rizik kod zatvorenih bazena</i>	43
8.3.2. <i>Kancerogeni zdravstveni rizik kod otvorenih bazena</i>	45

8.3.3. Nekancerogeni rizik	47
9. ZAKLJUČAK.....	50
10. LITERATURA	52

1. UVOD

Dezinfekcija vode u bazenima za plivanje je od izuzetne važnosti sa aspekta zdravstvene bezbjednosti plivača. Hlorisanje vode je najzastupljeniji vid dezinfekcije bazenskih voda. Hlor koji zaostaje nakon procesa hlorisanja dodatno štiti bazensku vodu od dalje kontaminacije, ali i uzrokuje formiranje dezinfekcionih nusproizvoda u vodi. Oko 30-60% ukupnih dezinfekcionih nusproizvoda u vodi nastaju usled hlorisanja, a najzastupljeniji su trihalometani (THMi) i halosirćetne kiseline (*de Castro Medeiros i sar., 2019; Petronijević, 2019*).

THMi nastaju reakcijom zaostalog hlora sa organskim komponentama prisutnim u vodi. U THMi, koji predstavljaju potencijalnu opasnost za zdravlje plivača, spadaju: hloroform (CHCl_3), bromdihlormetan (CHBrCl_2), dibromhlormetan (CHBr_2Cl) i tribromometan (bromoform- CHBr_3). Ova jedinjenja imaju kancerogena svojstva i druge toksične efekte na zdravlje ljudi. Toksikološki efekat THMi na zdravlje ljudi se ogleda kroz njihovu adsorpciju tokom korišćenja vode i njihovoj bioakumulaciji u masnom tkivu, jetri, bubrezima i plućima, što može dovesti do ozbiljnih zdravstvenih problema (*SZO, 2000; Silva i sar., 2012; Zidane i sar., 2012; Wang, Dong, 2020*).

Obzirom da ne postoje zakonske regulative koje se tiču sadržaja THMi u bazenskim vodama, preporuka Svjetske zdravstvene organizacije je da se regulativa koja se odnosi na vodu za piće može koristiti i za bazenske vode (*SZO, 2006b*). Shodno Zakonskoj regulativi Crne Gore ("*Sl.list CG*", br. 57/2018 i 112/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih THMi u vodi je $100\mu\text{g/l}$.

Uzimajući u obzir prethodno navedeno, monitoring sadržaja THMi u bazenskim vodama je od velike važnosti za procjenu zdravstvenog rizika plivača. Istraživanja u ovoj oblasti su bila uglavnom usmjerena na ispitivanje sadržaja THMi u vodi za piće i shodno tome na procjenu zdravstvenog rizika usled konzumiranja vode. Međutim, obzirom na turistički potencijal Crne Gore, plivanje je jedan od najzastupljenijih rekreativnih sportova u Crnoj Gori, pa je samim tim neophodno pratiti sadržaj THMi u bazenskim vodama. Institut za javno zdravlje Crne Gore prati sadržaj THMi u bazenskim vodama, međutim nema podataka da je do sada izvršena procjena zdravstvenog rizika plivača usled njihove izloženosti dejstvu THMi prisutnim u bazenskoj vodi, što samim tim nameće potrebu razmatranja zdravstvenog rizika plivača.

2. BAZENSKA VODA

Voda igra ključnu ulogu u životu svakog čovjeka, kako za ishranu, tako i za rekreaciju. Nijedna druga supstanca nije u tolikom nivou presudna za društvo u cjelini, kao i za svakog pojedinca, kao što je voda. Plivanje je važna rekreativna aktivnost, koja promovira kvalitetno fizičko, mentalno i kardiovaskularno zdravlje, a osim toga pruža i zadovoljstvo. Većina plivača ima specifične razloge za plivanje, uključujući; sportske, rehabilitacione i rekreativne. Bazene svakodnevno koriste ljudi različite starosti, zdravstvenog stanja i higijenskih standarda. Mnogi hoteli, rizorti, spa centri, bolnice, škole, kao i porodični domovi posjeduju bazene (SZO, 2006a).

Voda unutar bazena potencijalno može da sadrži brojne mikroorganizme i rastvorene hemijske supstance koje dopijevaju iz nekoliko izvora, uključujući same plivače, životinje i ostatke poput lišća, trave i prašine. U bazenskim vodama se mogu naći mnogi nepoželjni zagađivači, poput: ćelija kože, urina, znoja, pljuvačke, amonijaka, sekreta iz nosa i grla i ostataka kozmetičkih proizvoda. Od navedenih kontaminata, posebno se prisustvo urina i znoja povezuje sa fekalnom kontaminacijom vode. Zbog toga, bazeni moraju biti kontrolisani i oslobođeni bilo kakvih organizama koji izazivaju bolesti, poput bakterija i drugih patogenih mikroorganizama. Bazenska voda treba da ispunjava iste standarde kvaliteta kao i voda za piće, što znači treba da bude providna, bez mirisa, ukusa, sa tačkom mržnjenja od 0 °C i tačkom ključanja od 100 °C (Papadopoulou i sar., 2008; Korkosz i sar., 2011; Mustapha i sar., 2020).

2.1. Fizičko-hemijske karakteristike bazenskih voda

Najznačajnije fizičko-hemijske karakteristike vode podrazumijevaju svojstva vode kao što su: pH, salinitet, temperatura, provodljivost, rastvoreni kiseonik i alkalitet. Navedena svojstva nam daju korisne informacije o kvalitetu vode i omogućavaju nam da procijenimo sposobnost rasta bakterija u vodi. Kada je riječ o pH vrijednosti vode u bazenima, poželjno je da se održava u granicama između 7.2 i 7.8 (ako je u planu korištenje sredstava za dezinfekciju na bazi hlora), odnosno između 7.2 i 8.0 (ako se koriste dezinfekciona sredstva na bazi broma ili drugi nehlorni procesi dezinfekcije). Kada je vrijednost pH iznad 7.6 potencijalno može doći do smanjenja efikasnosti dezinfekcije hlorom, što uzrokuje povećanje potrebe za hlorom; vrijednost pH ispod 7.2 može negativno uticati na bazensku strukturu (korozija metalnih dijelova, stvaranje kamenca) i na plivače (nelagodnost u

očima, isušivanja kože). Kod javnih bazena poželjno je kontinuirano mjerenje pH vrijednosti. Za ostale polujavne bazene i hidromasažne kade, predlaže se učestalo, svakodnevno praćenje, od čak nekoliko puta za vrijeme trajanja radnog dana (SZO, 2006a; Mustapha i sar., 2020; Summers, 2020).

Temperatura ima jako važnu ulogu kada je riječ o hemijskom sastavu bazenske vode. Povećanje temperature dovodi do slabije rastvorljivosti soli kalcijuma, što čini tzv. spa bazene podložnije stvaranju kamenca i dovodi do eventualnog oštećenja bazenske opreme. Takođe, povećana temperatura utiče i na smanjenje dejstva dezinfekcionih sredstava na bazi hlora (SZO, 2006a; Health Protection NSW, 2013).

Čista voda je loš provodnik električne energije, međutim, zahvaljujući prisustvu neorganskih čvrstih materija rastvorenih u vodi, poput: hloridnih, nitratnih, karbonatnih soli kalcijuma, magnezijuma, gvožđa i drugih metala, voda je relativno dobar električni provodnik. Dakle, električna provodljivost vode je direktno indukovana prisustvom pomenutih jona, te je dakle i direktno proporcionalna njihovom prisustvu. Provodljivost je usko povezana sa drugim fizičkim faktorima, kao što je temperatura. Povećanje temperature utiče na kretanje jona u vodi (ubrzava ih), te na taj način utiče i na povećanje provodljivosti. Drugi ključan faktor koji ima uticaj na provodljivost je atmosferski ugljen-dioksid. Provodljivost čiste vode, bez primjesa je generalno $<0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ na 25°C . Međutim, zahvaljujući izloženosti atmosferskom ugljen-dioksidu, provodljivost raste i do vrijednosti većih od $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Hubert i Volkersdorfer, 2015; Mustapha i sar., 2020; Summers, 2020).

Pod pojmom alkalitet podrazumijevamo koncentraciju alkalnih soli rastvorenih u bazenskoj vodi. Karbonati, bikarbonati i hidroksidi su primarni joni koji utiču na vrijednosti alkaliteta u vodi, iako i druge alkalne soli poput borata, silikata i fosfata takođe mogu biti potencijalni izvori.

Mutnoća se odnosi na zamućenost vode uzrokovane prisustvom organskih materija (poput biljnih ostataka), odnosno suspendovanih ili rastvorenih čvrstih materija (npr. mulj, sediment). Zamućenost ne predstavlja nužno direktan zdravstveni rizik, ali potencijalno ukazuje na moguće prisustvo opasnih zagađivača i na slabiju efikasnost cirkulacionih sistema vode u bazenu (Fondriest Environmental, Inc., 2014; SZO, 2017).

2.2. Mikrobiološke karakteristike bazenskih voda

Loše upravljanje bazenima za posljedicu ima potencijalno visok rizik od mikrobnih infekcija, iz fekalnih ili nefekalnih izvora. Mikrobiološki indikatori, odnosno mikrobiološki kontaminanti koje koristimo za procjenu mikrobiološkog kvaliteta vode se mogu klasifikovati u četiri grupe (Hassanein i sar., 2023):

- a) bakterije (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Legionella spp.*, *Pseudomonas spp.*, *Micobacterium spp.*, *Shigella spp.*, itd.),
- b) virusi (hepatitis A, enterovirusi, norovirusi, papiloma virus, adenovirusi, itd.),
- c) protozoe (*Giardia*, *Cryptosporidium*, *Acanthamoeba spp.*, *Plasmodium spp.*, itd.),
- d) gljivice (*Aspergillus spp.*, *Candida albicans*, *Microsporium spp.*, *Trichophyton spp.*, itd.).

Fekalna kontaminacija vode može biti posljedica slučajnog oslobađanja ostataka fekalnih materija, koje se obično mogu zadržati na koži djece, starih i osoba sa oslabljenim imunitetom, posebno nakon nepravilnog čišćenja posle defekacije. Potencijalni izvor fekalne kontaminacije može biti i izmet glodara i ptica, koji se sreće generalno kod otvorenih bazena. Izloženost ovako lošem mikrobiološkom kvalitetu vode može predstavljati zdravstveni rizik za plivače, izazivajući gastroenteritis kao rezultat infekcija bakterijama, virusima ili parazitima fekalnog porijekla. Izvori nefekalnog zagađenja uključuju: različite vrste hemikalija koje se koriste za tretman bazenske vode, ostatke kozmetičkih preparata koje plivači unose u bazen ili nefekalni otpad humanog porijekla, poput pljuvačke, znoja i sluzi (Papadopoulou i sar., 2008; Ghopalkrishna i sar., 2010; Teo i sar., 2015).

Američki Centar za kontrolu i prevenciju bolesti (CDC) je zabilježio, čak, 134 izbijanja infekcija, sa 25000 pojedinačnih slučajeva, izazvanih izloženosti rekreativnim vodama u SAD-u od 2007. do 2008. godine. Većina ovih epidemija je uzrokovana *Cryptosporidium spp.* i *Legionella spp.*, najčešće u periodu od juna do avgusta. Bakterije roda *Microsporidia spp.* se, bar trenutno, svrstavaju u atipične uzročnike rekreativnih bolesti koje se prenose vodom, ali se broj epidemija koje one izazivaju postepeno povećava. Zbog izrazito male veličine, otežano je njihovo uklanjanje korišćenjem konvencionalnih tehnika filtracije vode. Osim navedenih, učestala je i kontaminacije voda za rekreaciju drugim parazitima, uključujući *G. lamblia* i slobodno živeće amebe. *G. lamblia* izaziva gastrointestinalne infekcije sa određenim komplikacijama, poput malapsorpcije, steatoreje i usporavanje rasta kod djece. Patogene i

oportunističke slobodno živeće amebe mogu izazvati ozbiljne infekcije, dok *Acanthameba spp.* uzrokuje keratitis rožnjače i hronični granulomatozni amebični encefalitis (*Hassanein i sar., 2023*).

Kada je riječ o načinu određivanja mikrobioloških karakteristika bazenskih voda (tip i količina patogenih mikroorganizama), korišćene metode podrazumijevaju: ukupne koliforme bakterije (TC), fekalne koliformne bakterije (FC) i ukupni broj kolonija (TCC), od kojih je posebno značajno određivanje fekalnih koliformnih bakterija (*Baird et al, 2017*). U nekim slučajevima, određivanje nekih mikroorganizama nije sasvim jednostavno izvodljivo, obično iz više razloga, kao što su težina samog postupka i finansijska priroda, kao na primjer određivanje nekih specifičnih podvrsta *Salmonelle*. U tim slučajevima se obično vrši određivanje nekih drugih učestalijih fekalnih parametara (recimo *E. coli, legionella spp.*) koji su standardno propratni parametri traženih patogena. Ključni načini zaštite plivača od tzv. rekreativnih infekcija je kvalitetno održavanje higijene bazena, kao i učestale kontrole kako mikrobioloških, tako i gore pomenutih fizičko hemijskih parametara kvaliteta (*Baird i sar., 2017; Hassanein i sar., 2023*).

3. POSTUPCI DEZINFEKCIJE BAZENA

Najčešće praktikovana metoda dezinfekcije bazenskih voda je hlorisanje, odnosno tretman bazenskih voda jedinjenjima na bazi hlora. Hlorisanje bazenskih voda dovodi do formiranja potencijalno toksičnih nusproizvoda dezinfekcije, poput: trihalometana (THMi), halosirćetne kiseline, haloacetonitrila (HANi), trihaloacetaldehida (THAi) i hloramina (HAi). Ako uzmemo u obzir pomenutu toksičnu prirodu ovih jedinjenja, jasna je potreba za pronalaženjem alternativnih načina za dezinfekciju bazenskih voda. Alternativne metode imaju za cilj poboljšanje kvaliteta vode u bazenima. Ove metode uključuju: dezinfekciju jedinjenjima broma, korišćenje elektrohemijski generisanih oksidanata (EGO), dezinfekciju ozonom (O_3), dezinfekciju ultraljubičastim (UV) zračenjem i dr. Iako je poslednjih godina nešto učestalije korišćenje dezinfekcije upotrebom O_3 i dezinfekcija UV zračenjem, za dezinfekciju bazenskih voda se i dalje najviše koristi dezinfekcija na bazi hlora (*Ilyas i sar., 2018*).

3.1. Dezinfekcija na bazi hlora

Hlor je gas, teži od vazduha, otrovan (korišćen je kao oružje tokom Prvog svetskog rata), nesagorivo oksidaciono sredstvo, ne pretjerano skupo, koje ima poželjna svojstva kao kvalitetno dezinfekciono sredstvo. Proces hlorisanja je dobro razvijena i usavršena tehnika dezinfekcije bazenskih voda; ekonomski povoljna i dovodi do inaktivacije ogromnog broja vrsta patogenih organizama. Međutim, isto tako hlorisanje vode dovodi do nastanka nepoželjnih nusprodukata, koji mogu imati određeni zdravstveni i/ili ekološki rizik, poput trihalometana i hloramina. Za hlorisanje bazena se kao prekursori koriste između ostalih: gasoviti hlor (Cl_2), natrijum hipohlorit (NaOCl), litijum hipohlorit (LiOCl), kalcijum hipohlorit ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$). Nakon dodavanja hlora (ili drugih pomenutih jedinjenja hlora) dolazi do stvaranja hipohlorne kiseline (HOCl), odnosno hipohloritnog jona (OCl^-), koji imaju ključnu ulogu pri dezinfekciji (*Olsen, 2007; AWA, 2006*).

Zaslugu za prvu upotrebu hlora za dezinfekciju vode (za piće) ima britanski naučnik Sims Vudhed, koji je koristio „rastvor za izbjeljivanje“ kao sredstvo za sterilizaciju tokom epidemije tifusa 1897. godine u Mejdstonu, UK. Prva stalna upotreba hlora za tretman vode za piće u SAD-u je počela od 1908. godine u jednom od rezervoara u Džersi Sitiju. Zanimljivo je da su se uporedo sa razvijanjem hlorisanja razvijale paralelno i druge, alternativne tehnike dezinfekcije voda, poput korišćenja ozona. Međutim, ove tehnike nijesu uspjele da dobiju na popularnosti i dožive veću komercijalnu primjenu, poput hlorisanja, prvenstveno iz razloga što alternativne tehnike finansijski nijesu mogle da se takmiče sa hlorisanjem (jeftinija oprema, jeftinije i lakše dostupne sirovine i sl.) (*Olsen, 2007; AWA, 2006*).

Postoje četiri glavna oblika hlora koji se koriste za sterilizaciju bazena. Svi su bili u upotrebi još od sredine XX vijeka i osim čistog, gasovitog hlora, i danas se koriste. Natrijum hipohlorit je napravljen tretiranjem kalcijum hipohlorita rastvorom natrijum hidroksida. Nakon što je reakcija završena, višak natrijum hidroksida sprječava razgradnju proizvoda i oslobađanje gasovitog hlora. Pošto je natrijum hipohlorit tečnost, lakši je za rukovanje od samog hlora. Može se automatski ubaciti u vodu ili jednostavno sipati ručno. Mane korišćenja natrijum hipohlorita uključuju njegovu nestabilnost na sunčevoj svjetlosti i povišenim temperaturama, što su naravno glavni uslovi u kojima bazeni imaju najveću primjenu. Drugi veliki nedostatak je činjenica da se natrijum hipohlorit ne može koristiti u tvrdoj vodi, jer pomaže stvaranju kamenca, koji mogu začepiti filter sisteme (*Escudero-Oñate, 2015*).

Kalcijum hipohlorit, koji se koristi u većini privatnih bazena, ima niz prednosti. Riječ je o suvom, bijelom jedinjenju, koje oslobađa 70% svoje mase kao slobodni hlor kada se rastvori u vodi. Za razliku od gasovitog hlora i natrijum hipohlorita, ovo jedinjenje ne mijenja značajno pH vode u bazenu. Prodaje se kao zrnasti prah ili presovan u lako rastvorljive tablete. Od sredine dvadesetog vijeka započinje se sa upotrebom nove klase jedinjenja za hlorisanje. To su bila jedinjenja koja se sastoje od hlora sa cijanurskom kiselinom. Rani eksperimenti su pokazali da su natrijum dihloroizocijanurat i kalijum dihloroizocijanurat najstabilniji i da posjeduju najbolju rastvorljivost od ove klase jedinjenja. Kao i ranija jedinjenja, ovi materijali funkcionišu kao prekursori hipohlorne kiseline. Nedostatak ovih materijala je što voda u bazenu mora da sadrži malo cijanurske kiseline, koja služi kao stabilizator. Ovo sprječava gubitke hlora zbog ultraljubičastog zračenja, jer tokom sunčanog dana, čak 70% hlora se može raspršiti iz nestabilizovanog bazena. Kada se pravilno koristi, kombinacija dihloroizocijanurata i cijanurske kiseline obezbeđuje dugotrajano prisustvo hlora, dobru rastvorljivost, jednostavnost primjene i ne utiče nepovoljno na pH vrijednost vode. Danas, tipični vlasnik stambenog bazena koristi kombinaciju izocijanurata u vidu sporo rastvorljivih tableta za stabilno, dugotrajno hlorisanje i kalcijum hipohlorit za periodične „šok tretmane“ (*Escudero-Oñate, 2015*).

3.2. Dezinfekcija na bazi broma

Elementarni brom (Br_2), hipobromna kiselina (HOBr^-), brom monohlorid (BrCl) i bromodimetilhidantoin se koriste u bazenima kao zamjenska dezinfekciona sredstva za ona na bazi hlora. Osim u bazenima, koriste se u značajnoj mjeri i za dezinfekciju u fontanama i rashladnim tornjevima. Upotreba broma u dezinfekciji vode za piće je veoma ograničena, zbog povećanih troškova, nastanka bromiranih nusproizvoda, kao i nedostatkom znanja o efikasnosti broma za određene oblasti dezinfekcije. Međutim, postoje slučajevi kada se koristi za dezinfekciju vode za piće, u nestambenim okruženjima, poput brodova i naftnih platformi. Pošto je tečni brom nezahvalan za rukovanje (potencijalne opekotine ruku i očiju, oslobađanje toksičnih para), kombinuje se, najčešće sa dimetilhidantoinom (DMH) za formiranje polimernih bromovanih hidantoinida, poput bromodimetilhidantoina pakovanih u obliku tableta ili kartridža koji se kontrolisano oslobađaju, koji omogućavaju lakšu primjenu pri dezinfekciji. Bromovani hidantoinidi rastvaranjem oslobađaju hipobromnu kiselinu. Jedinjenje broma koje se koristilo za dezinfekciju u prošlosti je i brom monohlorid, koji se međutim danas klasifikuje

kao korozivan i toksičan, te se stoga više ne koristi (*Libertadore i sar., 2022*).

Elementarni brom (Br_2) se lako disproporcioniše u vodi dajući bromidni jon (Br^-) (jednačina 1) i hipobromnu kiselinu (HOBr), koja je u ravnoteži sa hipobromitnim jonom (OBr^-) u zavisnosti od pH (jednačina 2).



Bromid se daljom oksidacijom pretvara u bromatni jon (BrO_3^-), koji se obično povezuje sa upotrebom ozona za dezinfekciju voda, mada ga ima i kod hlorisanih sistema (*SZO, 2018*).

Najefikasniji pH opseg dejstva broma kao dezinfekcionog sredstva je pri opsegu pH između 6.0 i 8.5, kada preovlađuje forma hipobromne kiseline, koja se postepeno disocira, kako sredina postaje alkalnija. Slično važi i za hipohlornu kiselinu, međutim ona je manje osjetljiva na promjene pH, te joj je efikasnost značajno manja u odnosu na hipobromnu za $\text{pH} > 7.5$. Brom i hipobromna kiselina u reakciji sa amonijakom i aminima daju bromoamine, koji su značajno efikasniji biocidi od odgovarajućih hloramina, što čini brom efikasnijim od hlora pri dezinfekciji otpadnih voda bogatih amonijakom i srodnim azotnim jedinjenjima (*SZO, 2018*).

Jasno je da brom i hlor dijele mnoga zajednička svojstva. Zajedničke karakteristike broma i hlora, bitne za postupak dezinfekcije bazenskih voda su: identičan redosljed otpornosti različitih klasa mikroorganizama na dezinfekciju bromom i hlorom (bakterije<virusi<bakterijske spore< protozoe) i činjenica da isti faktori utiču na efikasnost djelovanja (pH, vrijeme kontakta, temperatura, koncentracija, organski i neorganski sadržaj). Prednosti broma u odnosu na hlor su sledeće: bolja efikasnost broma u dezinfekciji pri višim nivoima pH (pH veća od 9.5) i u prisustvu amonijaka; bolja zaštita u širem pH opsegu i bolja efikasnost pri dezinfekciji voda slabijeg kvaliteta. Ključni nedostatak broma u odnosu na hlor je toksičnost kako samog broma, tako i nusproizvoda koje on daje pri dezinfekciji, koji su mnogo više opasni nego oni koje hlor proizvodi (*SZO, 2018*).

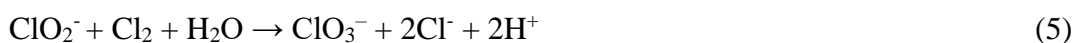
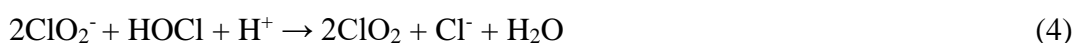
3.3. Dezinfekcija na bazi hlordioksida

Iako se ne koriste toliko često kao druga dezinfekciona sredstva na bazi hlora, hlor dioksid se ipak u određenoj mjeri koristiti za dezinfekciju vode u bazenima i banjama. Za razliku od drugih

dezinfekcionih sredstava koja sadrže hlor, ClO₂ ne proizvodi HOCl, jer ne podliježe hidrolizi u vodi. ClO₂ ostaje kao stabilan slobodni radikal (ClO₂•), koji dalje reaguje radikalnim mehanizmima sa grupama bogatim elektronima (jednačina 3), poput djelova molekula amina i fenolata, i dovodi do stvaranja hloritnog jona (ClO₂⁻).



Dolazi do stvaranja visoko reaktivnih organskih radikala koji mogu dalje oksidovati ClO₂ ili nastavljaju da reaguju sa drugim organskim jedinjenjima. Iako hlor dioksid važi za relativno stabilno jedinjenje u uslovima koji obično vladaju u bazenima, u određenim situacijama može dovesti do stvaranja hlorida i hlorata (jednačine 4 i 5).



Hlor dioksid se koristi uglavnom za uklanjanje neprijatnih mirisa i boje kod vode, kao i za inaktivaciju određenih klasa mikroorganizama. Velika prednost dezinfekcije voda hlor dioksidom u odnosu na druge metode (prvenstveno klasično hlorisanje) je činjenica da tretman sa ClO₂ ne dovodi do nastanka uobičajnih hlornih nusproizvoda (npr. THMi), a osim toga ClO₂ posjeduje bolja biocidna svojstva u odnosu na elementarni hlor i njegova jedinjenja za određene grupe mikroorganizama (recimo bakterije roda *Girardia*) (Gordon i Bubnis, 2000).

3.4. Dezinfekcija ozonom

Ozon je jako oksidaciono sredstvo, sa širokim vremenskim opsegom odziva, koji zavisi od svojstava zagađivača. Životni vijek ozona u bazenskim vodama zavisi od: pH vrijednosti, kvaliteta voda i funkcionalnih grupa organskih zagađivača, kao i njihove koncentracije. Slično hloru, riječ je o selektivnom oksidantu, koji ima sposobnost da reaguje sa istim djelovima molekula rastvorenih organskih zagađivača kao i hlor, i tako smanjuje reaktivnost između organskih zagađivača i hlora, i samim tim smanjuje i količinu novonastalih nusproizvoda (Hansen i sar., 2016).

Upotrebom ozona mogu se ukloniti brojni zagađivači, uključujući teške metale poput gvožđa i mangana, organska jedinjenja, viruse, i dr. Iako nekolicina organskih jedinjenja brzo oksidira do potpune razgradnje ozonom (npr. kiseline, fenoli i sl.), velika većina organskih jedinjenja se

samo djelimično oksiduju, čak i snažnim oksidacionim agensom poput ozona, posebno pod uslovima koji se generalno nalaze u bazenima. Većina organskih jedinjenja, posebno organohlorna (THMi, hloroizocijanurati) i organoazotna (amonijak, urea, kreatinin) slabo reaguju sa ozonom, osim ako ne postoji veoma dug period reakcije (nekoliko sati minimalno) i ne koriste se značajne koncentracije ozona, što kada je riječ o tretmanu bazenskih i banjjskih voda ozonom iz praktičnih razloga nije prihvatljivo (*Abdel-Fateh i sar., 2021*).

Iako je ozon izuzetno efikasno dezinfekciono sredstvo, ne može se koristiti kao primarno dezinfekciono sredstvo zbog svoje isparljivosti, toksičnosti i relativno kratkog životnog vijeka. Kako je ozon nestabilan i opasan, mora se proizvoditi na licu mjesta, iz vazduha pomoću generatora ozona (ozonatora). Postoje dvije grupe ozonatora koji imaju praktičnu primjenu: oni koji koriste ultraljubičastu svjetlost (UV lampe) ili oni koji koriste električno pražnjenje (tj. koronsko pražnjenje ili CD) (*Hansen i sar., 2016; El-Athman i sar., 2021*).

Kada je riječ o uticaju ozona na formiranje DNP-a u bazenskoj vodi, za sada nema mnogo literature na ovu temu. Ipak, poznato je da je reakcija ozona sa azotnim jedinjenjima i hloraminom prilično spora. Tipični dezinfekcioni nusproizvodi koji se sreću kod tretmana hlorom i bromom (THMi, halosirćetne kiseline, haloacetonitrili i dr.) se sreću i posle ozonizacije. Ozonizacione nusproizvode inače možemo podijeliti u dvije grupe: neorganske (nastaju od bromida prisutnih u sirovoj vodi ili tri ozon/bromidnom tretmanu vode) i organske nusproizvode. Uopšte, bazeni koji su tretirani smješom ozon/hlor imaju niže nivoe DNP-a (THMi, dihloracetonitril, trihlorpropanon, i dr.) od bazena koji su prečišćavani isključivo hlorisanjem. Međutim, postoje i nusproizvodi koji se javljaju u značajno većim količinama pri ozonizaciji nego pri hlorisanju, poput trihlornitrometana. Inače, zanimljivo je da kada se za dezinfekciju vode koriste veće koncentracije ozona dolazi do formiranja većih koncentracija različitih kategorija organskih DNP-a. Međutim, postoje i nusproizvodi koji se javljaju u značajno većim količinama pri ozonizaciji nego pri hlorisanju, poput trihlornitrometana (*Mao i sar., 2014; Pulicharla i sar., 2020*).

Postoji niz prednosti ozona u dezinfekciji bazenskih voda u odnosu na hlorisanje uključujući: nastanak manjih količina nusproizvoda koji sadrže hlor, odsustvo nepoželjnog mirisa i ukusa vode posle tretmana ozonom i njegov izuzetan potencijal za inaktivaciju patogenih mikroorganizama sa malim potrebnim dozama i kratkim vremenom primjene. Kao nedostaci, mogu se navesti činjenica da je tretman ozonom značajno skuplji u odnosu na hlorisanje i zahtijeva posebne, specijalizovane sisteme za rad. Osim toga, tu su i potencijalno toksični efekti

koje ozon može imati na plivače. Utvrđeno je da doze ozona od 0,8 mg/l mogu da izazovu stresne ćelijske reakcije u dubljim slojevima kože, zbog aktivacije proteina toplotnog šoka, metaloproteinaza i oksigenaze, a može da izazove i iritaciju respiratornog trakta, kao i određene negativne neurološke efekte (na primjer, insomnija i letargija), zbog čega se ne preporučuje upotreba ozona kao tretmana za dezinfekciju bazenskih voda u zatvorenim i slabo provjetrenim prostorijama. Ozon se u značajnoj mjeri koristi u tretmanu voda (otpadnih, voda za piće i voda otvorenih bazena), međutim i dalje nije projektovan sistem ozonizacije koji bi mogao da se koristi efektivno i bez većih posljedica za tretman voda zatvorenih bazena, što (za sada) ograničava njegovu primjenu (Rossi i sar., 2010).

3.5. Dezinfekcija na bazi ultraljubičastog (UV) zračenja

Dezinfekcija bazenskih voda UV zračenjem se svrstava u sekundarne dezinfekcione procese tretmana vode, generalno se koristi nakon hlorisanja, u cilju obezbjeđivanja dodatne zaštite. Riječ je o metodi bez dodavanja hemikalija, čiji je primarni cilj uništavanje patogena. Nema pojave neželjenih boja, mirisa ili štetnih nusproizvoda. Istovremeno, UV tretman vode uništava hloramine i hloroorganske supstance, koji su inače nusproizvodi hlorisanja bazenskih voda. Upotreba UV dezinfekcije za bazene je posebno pogodna za kupaće koji su osjetljivi na uobičajna bazenska dezinfekciona sredstva ili su alergični na hlor. Ultraljubičasto zračenje ne može u potpunosti da zamijeni hlor, ali može da pomogne značajnom smanjenju upotrebe hlora. UV tretman preuzima primat ozonu u uklanjanju hloramina iz bazenskih voda. UV svjetlost inaktivira veliki broj patogenih mikroorganizama, uključujući: bakterije, viruse i protozoe (*Cryptosporidium* i *Giardia*) u veoma malim dozama. Hlor je u potpunosti neefikasan u borbi protiv *Cryptosporidium*-a, a jako visoke doze hlora su potrebne za uništavanje bakterija koje pripadaju klasama *Giardia* i *Legionella*, koje se pak lako inaktiviraju UV zračenjem, i njihovo prisustvo inače predstavlja rastuću zabrinutost za operatere bazena. Prednost predstavlja i činjenica da je UV svjetlost izuzetno efikasna u razgradnji opasnih hloraminskih jedinjenja, kao i drugih izrazito nepoželjnih azotnih nusproizvoda koji se javljaju nakon hlorisanja (Gobulukoglu, 2010).

Iako UV zračenje ne učestvuje direktno u formiranju THMi i halosirćetnih kiselina u bazenskim vodama, pod određenim uslovima može da doprinese povećanju njihove koncentracije, i to kada se UV svjetlost primjenjuje nakon hlorisanja. Međutim, iako je potvrđeno da UV zračenje

doprinosi uklanjanju nekih kompleksnijih organskih nusproizvoda, isto tako imamo i određene studije koje su pokazale da, pod određenim uslovima (vrijeme izloženosti zračenju, jačina zračenja i sl.) može doći do nastanka određenih dezinfekcionih nusproizvoda, koji se generalno ne sreću pri hlorisanju, a koji imaju izrazita toksična svojstva, poput: hloropikrina, 1,1,1-trihloropropanona, trihloronitrometana. Iako su to bile neznatne, gotovo zanemarljive koncentracije, a kako efekat toksičnosti ovih jedinjenja nije u potpunosti ispitan do sada, ovu činjenicu ipak ne treba u potpunosti zanemariti (*Spiliotopoulou i sar., 2015; Reckhow i sar., 2010; Cheema i sar., 2017; Zare-Afifi i Blatchley, 2016*).

3.6. Dezinfekcija elektrohemijским putem

Prečišćavanje bazenskih voda elektrohemijским generisanim oksidantima (u daljem tekstu EGO) je dobro razvijena tehnologija, koja datira još do 1930-ih godina. Važi za jednu od najperspektivnijih alternativnih dezinfekcionih tehnika, jer uspješno obezbjeđuje i primarnu i rezidualnu dezinfekciju. Osim za prečišćavanje bazena, ova tehnika se u velikoj mjeri koristi za prečišćavanje otpadnih i pijaćih voda. Pošto je primarni oksidant koji se formira elektrohemijским hlor, postupak dezinfekcije je praktično identičan onima pomoću tradicionalnih rastvora hlora (rastvori natrijum hipohlorita, kalcijum hipohlorita i sl.). Istraživanja koja se tiču procjene efikasnosti dezinfekcije pomoću EGO su pokazala da su faktori poput uticaja pH vrijednosti, temperature i zamućenosti slični onima pri hlorisanju (*USACHPPM, 2006*).

Kada govorimo o principu rada, u najjednostavnijem smislu, EGO se formira propuštanjem električne struje kroz rastvor natrijum hlorida u takozvanoj reakcionoj (elektrolitičkoj) ćeliji, u kojoj se nalaze dvije elektrode (katoda i anoda). Koncentracija EGO je funkcija napona između elektroda i koncentracije i kvaliteta NaCl. Postoji niz različitih tipova EGO generatora čije se reakcione ćelije i radni zahtjevi razlikuju, ali se u opštem smislu mogu podijeliti u dvije kategorije, na direktne elektrolizatore i mješovite generatore oksidanata. Efikasnost inaktivacije EGO sistema u velikoj mjeri zavisi od niza faktora: materijala elektrode, konfiguracije ćelije, sastava elektrolita, vrste mikroorganizama u vodi, gustine struje, brzine protoka i dr. Prisustvo hlora u elektrolitu povećava efikasnost inaktivacije mikroorganizama, stvarajući visoko germicidne aktivne vrste hlora, dok prisustvo jona $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HCO_3^- i CO_3^{2-} ima inhibitorski efekat na efikasnost inaktivacije elektrohemijških reaktora. Za očekivati je da će EGO sistemi, koji stvaraju različite vrste jona hlora, imati iste nedostatke pri dezinfekciji voda, kao i

standardno hlorisanje. Sprovedeno je nekoliko studija koje su upoređivale efikasnost dezinfekcije EGO rastvora sa efikasnošću tipičnih jedinjenja hlora koja se koriste u procesu hlorisanja. Rezultati su varirali, ali generalno dezinfekcija sa EGO je bila ili podjednako efikasna ili nešto efikasnija od rastvora hlora (na primjer, EGO se bolje pokazao u borbi sa *Cryptosporidium*-om). Kada je riječ o formiranju DNP-a, imamo ista, uobičajena jedinjenja koja se sreću kao i pri hlorisanju (THMi, halosirćetne kiseline i dr.). Da bi se minimizirala količina DNP-a koji nastaju, potrebno je držati se detaljno preporuka koje daju proizvođači EGO generatora, prvenstveno u pogledu početnih koncentracija NaCl. Još jedna bitna prednost EGO dezinfekcije, koju takođe treba uzeti u obzir, jeste činjenica da imamo proizvodnju oksidanta na licu mjesta; na taj način se izbjegavaju opasnosti koje se mogu javiti pri rukovanju i skladištenju gasovitog hlora i hipohlorita (*Kerwick i sar., 2005; Naji i sar., 2018*).

4. PRODUKTI DEZINFEKCIJE U BAZENSKIM VODAMA

Dezinfekcioni nusproizvodi (DNP) su toksična, bioakumulativna i kancerogena jedinjenja, a do njihovog formiranja dolazi reakcijom između dezinfekcionog sredstva i organskih jedinjenja koja se prethodno nalaze u vodi. Trihalometani i halogenovane sirćetne kiseline su najučestaliji nusprodukti dezinfekcije koji se mogu naći u vodi za piće, ali i u bazenskim vodama. Osim njih postoje i druga manje zastupljena jedinjenja, kao što su hloramini i halofenoli. Do sada je identifikovano oko 700 dezinfekcionih nusproizvoda, uključujući: halogenizovane acetonitrile (HANi), hloral hidrat, halofenole, halokiseline, jodo-trihalometane, haloaldehyde, halonitrile, haloketoni (HKi), halonitrometane, haloamide, haloalkohole, nitrozamine, 3-hloro-4-(dihlorometil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon (MX) i njegove homologe, i brojne druge (*Lara i sar., 2020*).

Utvrđeno je da su kod bazenskih voda veći toksikološki efekti povezani sa halo-acetonitrilom (HAN), nego sa THMi i HAA. Formiranje dezinfekcionih nusprodukata zavisi od niza faktora, poput: temperature, pH, vremena kontakta, neorganskih i organskih jedinjenja prisutnih u vodi, vrste organskih materija i koncentracije dodatog dezinfekcionog sredstva. Vrsta dezinfekcionog sredstva takođe utiče na vrstu dezinfekcionog nusprodukta. Jedno istraživanje je pokazalo da bazeni tretirani hlorom, smješom ozon/hlor i elektrohemijski generisanim miješanim

oksidantom (EGMO) proizvode različite ukupne koncentracije dezinfekcionih nusprodukata (konkretno, zbir THMi, HAA i HAN), dajući 180, 33 i 140 mg/l, respektivno, za svaki od tri tretmana (*Teo i sar., 2015; Lara i sar., 2020; Guo i sar., 2016*).

Produkti dezinfekcije predstavljaju značajan rizik u bazenima jer postoji velika mogućnost ingestije, a izloženost se odvija na više načina u isto vrijeme (direktan unos vode, udisanje isparljivih ili aerosolnih supstanci, dermalni kontakt i apsorpcija kroz kožu). U bazenima, sami kupaći doprinose povećanju sadržaja organske materije, stvarajući složene mješavine dezinfekcionih nusproizvoda i povećavajući njihovu koncentraciju u vodi i vazduhu kroz kontinuiranu reakciju sa dezinfekcionim agensima. Izuzetno raznovrsno antropogeno organsko opterećenje koje stvaraju kupaći kroz: znoj, urin, fekalne ostatke, čestice kože, kosu, mikroorganizme, kozmetiku i druge proizvode koje koriste za ličnu njegu, proizvodi složene hemijske reakcije u bazenskoj vodi formirajući niz novih jedinjenja (*Manasfi i sar., 2017*).

4.1. Faktori koji utiču na formiranje produkata dezinfekcije

Postoji niz faktora koji utiču na formiranje DNP-a. Ključni faktori koji mogu da utiču na formiranje i postojanost dezinfekcionih produkata uključuju:

- a) vrstu bazena: tip bazena (zatvoren ili otvoren) igra značajnu ulogu u karakteristikama parametara bazenske vode. Koncentracija THMi je uglavnom niža kod otvorenih bazena, u poređenju sa zatvorenim bazenima, zbog pojačanog isparavanja THMi na otvorenom. Međutim, u nekim slučajevima koncentracije THMi i HAA u otvorenim bazenima mogu biti čak i duplo veće u odnosu na zatvorene bazene, vjerovatno zbog dodatne izloženosti otvorenih bazena činiocima iz spoljašnjeg okruženja koji mogu služiti kao prekursori za povećanje sadržaja organske materije u bazenima (*Simard i sar., 2013; Yang i sar., 2018*).
- b) temperaturu: generalno, povišena temperatura u bazenima je u korelaciji sa povećanom koncentracijom DNP-a (*Kanan, 2010; Simard i sar., 2013*). Jedan od razloga za ovo je činjenica da povećana temperatura dovodi do povećanja koncentracije polutanata (*Teo i sar., 2015*).

- c) pH: uticaj pH na nastanak DNP-a zavisi od vrste DNP-a; nekima više pogoduju niže vrijednosti pH, nekima manje. Kada je riječ glavnim nusproizvodima, THMi, HAA i HNM, njihova koncentracija je veća pri većem pH (recimo koncentracija THMi na pH od 8 je do 60 % veća nego pri pH od 6) (*Teo i sar., 2015; Thacker i Nitnaware, 2003*).
- d) održavanje bazena: podrazumijeva niz procesa, poput: mijenjanja vode, čišćenja filtera, i sl. Kvalitetno održavanje bazena utiče na smanjivanje zagađenja unutar njega, i samim tim na smanjenje nastanka DNP-a (*Yang i sar., 2018*).
- e) vrsta dezinfekcionog postupka: od ovog faktora u značajnoj mjeri zavisi i tip i količina novonastalih DNP-a. Na primjer, imamo studiju (*Lee i sar., 2010*) koja se bavila proučavanjem nastanka DNP-a u bazenima tretiranim sledećim tehnikama dezinfekcije: hlorisanje, kombinacija hlorisanja i ozonizacije i EGMO. Koncentracije ukupnih DNP-a su bile najniže kod bazenskih voda tretiranih tehnikom hlorisanje/ozon, a najveće u bazenskim vodama koje su samo hlorisane. Zanimljivo je da su kod bazena tretiranih EGMO tretmanom pronađene povišene koncentracije DNP-a koji sadrže brom, u odnosu na druge dvije tehnike.
- f) organsko opterećenje u vodi: prekursori nastanka DNP-a u bazenskim vodama uključuju: *prirodne organske materije iz vode koja služi za punjenje bazena* (tu ubrajamo prvenstveno huminske materije, koje u vodu dospijevaju iz zemljišta), *tjelesne tečnosti plivača* (npr. urin, pljuvačka, znoj, kosa, itd.) i *kozmetičke proizvode*. Upravo su tjelesne tečnosti i kozmetički proizvodi ono što čini bazensku vodu kompleksnijim matriksom, sa raznovrsnijim DNP-ima u odnosu na vodu za piće (*Chowdhury i sar., 2014*).

4.2. Regulacija dezinfekcionih nusproizvoda

Regulisani dezinfekcioni nusproizvodi su grupa od svega nekolicine ovih jedinjenja (od preko 700 ukupno, koliko je do sada poznato) čije koncentracije u vodama (vodama za rekreaciju, vodama za piće) podliježu redovnom monitoringu, i imaju zakonski definisane dozvoljene granice. U Evropskoj Uniji, na primjer, na listi regulisanih dezinfekcionih nusproizvoda u vodama za piće su samo THMi i bromat, mada se, počev od ove godine, planira i implementacija halosirćetnih kiselina, hlorata i hlorita (*EU, 2020*). U Sjedinjenim Američkim

Državama, sa druge strane regulisani DNPI u vodama za piće su: THMi, halosirćetne kiseline, bromat i hlorit (*USEPA, 2006; USEPA, 2021*). N-nitrozodimetilamin je, uz gore pomenuta jedinjenja, na listi regulisanih DNP-a u vodama za piće u Australiji i Kanadi, kao i 2,4,6-trihlorofenol i cijanogen hlorid, koje se prate i u Singapuru, gdje se još kontrolišu i dva haloacetonitrila (dibromoacetonitril i dihloroacetonitril) (*NHQMS, 2017; CDW, 2022; NEA, 2008*).

Za razliku od sistematskog praćenja DNP-a kojeg imamo globalno u vodama za piće, u bazenskim vodama se od DNP-a prate isključivo THMi i to samo u nekoliko evropskih zemalja; što je pomalo neočekivano, ako uzmemo u obzir da su koncentracije nekih od pomenutih DNP-a značajno veće u bazenskim vodama i da je uopšte izloženost pomenutim jedinjenjima veća. Inače, od gore pomenutih DNP-a svi, izuzev 2,4,6-trihlorofenola su detektovani u bazenima (*Yang i sar., 2018*).

4.3. Halosirćetne kiseline

Halosirćetne kiseline su, uz trihalometane, najzastupljenija grupa nusproizvoda dezinfekcije u vodi. Nastaju reakcijom dezinfekcionih sredstava (hlor, hlor dioksid, ozon) sa organskim materijalom kojim je voda opterećena, uključujući jedinjenja sa bromom. U Sjedinjenim Američkim Državama je propisano praćenje pet halosirćetnih kiselina u vodama za piće, i to: monohlorsirćetne kiseline, dihlorsirćetne kiseline, trihlorsirćetne kiseline, monobromosirćetne kiseline i dibromosirćetne kiseline, pri čemu je maksimalni propisani nivo (suma navedenih 5 kiselina) 60 µg/l u vodama za piće, a od nedavno i Evropska unija nalaže praćenje navedenih 5 halosirćetnih kiselina, sa istim maksimalnim dozvoljenim nivoom. U Kanadi je recimo maksimalni dozvoljeni nivo 80 µg/l, a sa druge strane SZO za maksimalne dozvoljene vrijednosti monohlorsirćetne, dihlorsirćetne i trihlorsirćetne kiseline predlaže vrijednosti od 20, 50 i 200 µg/l (*USEPA, 2006; EU, 2020; CDW, 2022; SZO, 2008*). Kada je riječ o bazenskim vodama, zabilježene vrijednosti halosirćetnih kiselina variraju, i to od nekoliko desetina do nekoliko hiljada µg/l, bilo pojedinačno bilo sumarno. Pojava većih koncentracija halosirćetnih kiselina u bazenskim vodama se može objasniti činjenicom da su opterećenije organskom materijom od voda za piće, i to raznovrsnim tipovima organskih jedinjenja, kao i činjenicom da se bazenske vode recirkulišu duži vremenski period, što može dovesti do akumulacije stabilnijih DNP-a, poput halosirćetnih kiselina (*Zhao i sar, 2020; Shi i sar, 2019; Yang i sar., 2018*).

Halosirćetne kiseline posjeduju: kancerogena, genotoksična, teratogena, citogena i mutagena svojstva (NTP,2021; Parvez i sar., 2019; Zhang i sar, 2015). Recimo, od 13 ispitivanih halosirćetnih kiselina čije je prisustvo otkriveno u hlorisanim vodama, čak 6 njih potencijalno mogu biti kancerogene po ljude, i to: dihlorosirćetna kiselina, hlorodibromsirćetna kiselina, bromohlorosirćetna kiselina, dibromosirćetna kiselina, bromodihlorosirćetna kiselina i tribromosirćetna kiselina (NTP, 2021). Kada je riječ o načinima po kojima može doći do izlaganja ljudi dejstvu ovih jedinjenja u bazenskim vodama, to su: ingestija, inhalacija i dermalni kontakt. Rezultati ukazuju da zbog njihove relativno nepromenljive prirode (slabe volativnosti) i dugog perioda transporta hemikalija od kontakta sa kožom do cirkulacije krvi, inhalacioni i transdermalni putevi izloženosti imaju sporednu ulogu. Sa druge strane, pokazalo se da je doprinos ingestije u ukupnoj izloženosti gotovo 94 %. Pojedinačno, najviši nivo izloženosti imaju dihlorosirćetna, trihlorosirćetna i bromohlorosirćetna kiselina (Cardador i Gallego, 2011; Quan i sar., 2013).

4.4. Neorganski dezinfekcioni nusproizvodi

U neorganske dezinfekcione nusproizvode se ubrajaju: bromatni, hloratni i hloritni joni. Hloritni joni nastaju kada se za dezinfekciju koristi hlor dioksid, dok hloratni joni nastaje kada se koriste: elementarni hlor, hlor dioksid, hipohlorit i hloramin. Hlor dioksid oksidira organska jedinjenja u vodi i formira, između ostalih, hloritne jone, koji se dalje mogu oksidovati u hloratne jone ozonom ili hipohloritom. Bromatni anjon nastaje u vodama za piće i bazenskim vodama, kao rezultat ozoniranja ili hlorisanja vode koja sadrži bromid ili korišćenjem ozon-bromidnog tretmana za dezinfekciju. Formiranje bromata pri hlorisanju vode koja sadrži brom u svom sastavu, je veoma spor proces, zbog niske konstante brzine disproporcionisanja hipobromne kiseline (HOBr). Bromatni joni se mogu formirati i pri elektrohemijskoj dezinfekciji, i to kao nenamjerno proizveden nusproizvod, usled hemijske konverzije bromida u bromat. Formiranje bromata posebno može predstavljati značajan problem kod bazenskih voda, jer zbog njegove neisparljive strukture slabo isparava, te može doći do njegove akumulacije, i samim tim potencijalno značajnog rizika po plivače. Plivači mogu biti izloženi uticaju bromata: udisanjem aerosola, dermalnom apsorpcijom ili slučajnom ingestijom, koja je najuobičajeniji vid izloženosti (73-98 %) (Michalski i Mathews, 2007; Rohl i sar., 2022).

Hlorit, hlorat i posebno bromat imaju potencijalno štetno dejstvo po ljude. Međunarodna

agencija za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer - IARC*) je procijenila da se hlorit ne može staviti na listu kancerogenih materija po ljude, međutim ipak posjeduje sposobnost da izazove određene zdravstvene probleme, poput hemolitičke anemije i dermatitisa. Iako za sada nema dovoljno literaturnih podataka koji se tiču toksičnih svojstava hloratnih jona, poznato je da dovode do oksidativnog oštećenja crvenih krvnih zrnaca. Utvrđeno je da su veće koncentracije hlorata u bazenima povezane sa korišćenjem rastvora hipohlorita za dezinfekciju, a nasuprot tome imamo niže vrijednosti koncentracija hlorata i koncentracija hlorita u bazenima tretiranim sa hlor dioksidom. Bromatni jon je klasifikovan kao mogući 2B kancerogen (vjеровatno kancerogen) za ljude; a potvrđeno je da je kancerogen po životinje (*Dumanoglu i sar., 2013; Michalski i Mathews, 2007*). Preporučene vrijednosti bromata u vodi za piće iznose 10 µg/l, hlorita i hlorata po 700 µg/l respektivno (*SZO, 2017; CDW 2022; NEA 2008; USEPA 2006; EU 2020*).

4.5. Azotni dezinfekcioni nusproizvodi

Azotni dezinfekcioni nusproizvodi (u daljem tekstu N-DNPI) se formiraju u bazenima kada organska jedinjenja azota reaguju sa dezinfekcionim sredstvima. N-DNPI koji su do sada pronađeni u bazenima se mogu svrstati u 5 kategorija, i to: nitrozamini (NAi), haloacetonitrili (HANi), halonitrometani (HNMi), haloacetoamidi (HAcAm-i) i cijanogen-halidi (CNHi). Poznato je da su rastvorena organska jedinjenja azota (koja potiču prvenstveno iz znoja i urina) glavni prekursori za nastanak N-DNP-a (*Kim i Han, 2011*). Iako se generalno ne javljaju u značajnim koncentracijama u bazenima (ali to su ipak mnogo veće koncentracije nego u vodama za piće, recimo), poput THMi, njihov značajan nivo toksičnosti može da ima niz štetnih efekata na zdravlje ljudi (na primjer, utvrđeno je da citotoksičnost HAN-a je čak dvostruko veća od citotoksičnosti halosirćetnih kiselina) (*Kim i Han, 2011; Font-Ribera et al, 2016; Shen, 2021*).

HANi koji su identifikovani u bazenskim vodama uključuju: trihloroacetonitril, dihloroacetonitril, bromoacetonitril, bromohloroacetonitril i dibromoacetonitril, od kojih je najzastupljeniji dihloroacetonitril. HANi su djelimično regulisani nusproizvodi u vodama za piće (iako za sada ne u Evropi i SAD-u), i to samo dihloroacetonitril i dibromoacetonitril, sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama od 20 i 70 µg/l respektivno (*NEA, 2008; SZO, 2008*), dok u bazenskim vodama ne postoje regulative za bilo koji od njih. Pootvrđeno je da HANi

imaju: mutagene (inicijatori dermalnih tumora kod miševa), genotoksične (aneuploidija kod nekih vrsta insekata) i kancerogene (dibromoacetonitril je inicijator neoplastičnih promjena stomaka i usne duplje pacova) karakteristike. Iako postoji niz studija o toksičnosti HAN-a na životinje, do sada gotovo i da nema studija koje se bave njihovim toksičnim efektima na ljude. Potvrđeno je da se dihloro- i dibromoacetonitril iz vode za piće akumuliraju u ljudskom organizmu (prvenstveno u jetri, vezivnom tkivu i bubrezima), ali da je nekancerogeni rizik koji oni predstavljaju (u koncentracijama uobičajnim u vodama za piće) gotovo zanemarljivo mali. Za sada nije bilo istraživanja o kancerogenom riziku (*Bull i sar., 2011; Zhang i sar., 2018*). Spadaju u neregulirane DNP-e.

HNMi koji su detektovani u bazenima uključuju: trihloronitrometan (hloropikrin), bromohloronitrometan, bromonitrometan, dibromonitrometan i tribromonitrometan (bromopikrin), od kojih se hloropikrin najčešće sreće u bazenima. Spadaju u neregulirane DNP-e. Potvrđeno je njihovo prisustvo u vodama dezinfikovanim hlorom, bromom i njihovim derivatima, ali i u vodama tretiranim ozonom. Za sada ne postoji značajan broj studija koje se bave njihovim toksičnim karakteristikama, ali potvrđeno je da neki od njih imaju: mutagena, genotoksična i citotoksična svojstva. Jedan od njih (hloropikrin) se čak koristi kao pesticid širokog spektra, a potvrđeno je da kod ljudi u slučaju inhalacije izaziva respiratorne tegobe (*Plewa i sar., 2004; Richardson i sar., 2010; Pesonen i Vahakangas, 2020*).

Kada je riječ o nitrozoaminima, u bazenima su do sada otkriveni: N-nitrozodimetilamin, N-nitrozodietilamin, N-nitrozopirolidin, N-nitrozomorfolin i N-nitrozodibutilamin. Nitrozamini, posebno N-nitrozodimetilamin (u daljem tekstu NDMA), posjeduju kancerogena, teratogena i mutagena svojstva. Inače, N-nitrozamini se javljaju u bazenima kao nusproizvodi pri hlorisanju, ali i pri ozonizaciji i dezinfekciji bromom. Na primjer, nakon dodavanja hlora u vodu, dolazi do formiranja HCl i HOCl, koje reaguju dalje sa prisutnim NH₃, što dovodi do stvaranja monohloroamina, dihloroamina ili trihloroamina (koji od njih će se formirati, zavisi od pH bazenske vode), čijom daljom oksidacijom i dodatnim reakcijama sa ostalim nusproizvodima eventualno nastaju nitrozoamini. Kada je riječ o regulativama, za sada je od strane SZO (*SZO, 2008*) preporučeno praćenje jedino NDMA sa MDK od 0.1 µg/l, međutim ova preporuka za sada još nije usvojena u Evropskoj Uniji i SAD-u. Postoje različite metode koje se preporučuju za kontrolu NDMA u vodi, između ostalih: degradacija ili uklanjanje NDMA po njegovom formiranju (reverznom osmozom, UV fotolizom, naprednim oksidacionim postupcima, adsorpcijom aktivnim ugljem ili zeolitima i dr.) i uklanjanje prekursora radi sprječavanja njegovog nastanka (*Mustapha i sar., 2021; Kim i Han, 2011; Beita Sandi i Karanfil, 2017*).

HAcAm-i koji su do sada otkriveni u vodama za piće i/ili bazenskim vodama su: hloroacetamid, dihloraacetamid, trihloraacetamid, bromoacetamid, dibromoacetamid, bromohloroacetamid i bromodihloroacetamid. Spadaju u neregulisane DNP-e. Inače, riječ je o grupi jedinjenja koja je čak 100 puta citotoksičnija, odnosno 10 puta genotoksičnija od halosirćetnih kiselina, pri čemu su HAcAmi koji sadrže brom mnogo opasniji. Kao prekursori za njihov nastanak služe aldehidi i amidi, mada mogu nastati i hidrolizom HAN-a u alkalnoj sredini i/ili putem hidrolize, praćene naknadnim hlorisanjem cijanosirćetne kiseline (*Chu i sar., 2013; Shan, 2021*).

CNH_i uključuju: cijanogen-hlorid, bromid i jodid. Riječ je o izuzetno toksičnim jedinjenjima (korišćeni su kao bojni otrovi u Prvom Svjetskom ratu). Nastaju reakcijom hloramina sa jedinjenjima poput peptida i purina (*Jiang i sar., 2022*). Cijanogen-hlorid je jedini na listi regulisanih nusproizvoda; preporučeni MDK iznose 70 (*SZO, 2021, NEA, 2008*), odnosno 80 µg/l (*NWQMS, 2017*).

4.6. Ostali dezinfekcioni nusproizvodi

U dezinfekcione nusproizvode sa jodom (u daljem tekstu jodo-DN*P*_i) uključujemo neke od najgenotoksičnijih i najcitotoksičnijih nusproizvoda do sada otkrivenih u dezinfikovanim vodama. Uprkos tome, ova jedinjenja još ne podliježu bilo kakvim zakonskim regulativama. Jodo-DN*P*_i obuhvataju širok niz jedinjenja, međutim do sada je u vodama otkriveno 5 kategorija ovih jedinjenja, uključujući: jodo-metane (npr. Jodo-THM_i), jodo-kiseline, jodo-haloacetoamide, jodo-aldehide i jodo-fenole. Spisak jodo-DN*P*-a koji su otkriveni u dezinfikovanim vodama se kontinuirano širi, zbog povećanja dostupnosti naprednih osjetljivih analitičkih tehnika. Slično, kao i za bilo koje druge DNP-e, stepen formiranja jodo-DN*P*-a tokom dezinfekcije vode zavisi prvenstveno od organskih (npr. fumarna kiselina, polipeptidi, itd.) i neorganskih prekursora prisutnih u sirovoj vodi. Pored toga, njihovo formiranje je uslovljeno i vrstom upotrijebljenog dezinfekcionog sredstva, kao i uslova pod kojima se sprovodi proces dezinfekcije. Iako se jodo-DN*P*_i generalno nalaze u mnogo nižim koncentracijama u odnosu na regulisane THM_i i halosirćetne kiseline, oni mogu biti veći pokretači ukupne toksičnosti (*Postigo i Zonja, 2018; Dong i sar., 2019*).

Halobenzohinoni (u daljem tekstu, HBH) su još jedna kategorija nereguliranih DNP-a, koja polako dobija na značaju. Riječ je o grupi jedinjenja koja do sada nije dovoljno istraživana, ali

pretpostavka je, na osnovu toksikoloških analiza srodnih jedinjenja i računarskog modeliranja potencijalnih toksičnih efekata, da se vjerovatno radi o kancerogenoj grupi jedinjenja, čija je toksičnost vjerovatno i nekoliko hiljada puta veća u odnosu na regulisane DNP-e. Do sada su u bazenima identifikovana 4 tipa ovih jedinjenja, i to: 2,6-dihloro-(1,4)benzohinon; 2,3,6-trihloro-(1,4)benzohinon; 2,6-dihloro-3-metil-(1,4)benzohinon; 2,6-dibromo-(1,4)benzohinon i 2,3,6-trihloro-(1,4)benzohinon. Detektovane vrijednosti HBH-a u bazenskim vodama se kreću od nekoliko desetina do nekoliko stotina ng/l, dok su u vodama za piće recimo, sve do sada detektovane vrijednosti bile <10 ng/l. Na ove mnogo veće vrijednosti HBH u bazenskim vodama u odnosu na vode sa česme utiče više faktora: više koncentracije rastvorenog organskog ugljenika, veće doze jedinjenja hlora potrebne za uspješnu dezinfekciju, više temperature, kao i prisustvo kozmetičkih proizvoda (npr. kreme, losioni) koje plivači unose u bazene, koji sadrže niz organskih prekursora nastanka HBH-a (*Wang i sar., 2013; Wu i sar., 2019*).

Halogeni aromatični DNPI obuhvataju obimnu grupu DNP-a; spadaju u takozvane “novije” nusproizvode, jer je njihovo prisustvo tek relativno skoro potvrđeno u vodama. Obuhvataju niz kategorija i subkategorija, mada većina, do sada otkrivenih, se može svrstati u: halofenole, halonitrofenole, halohidroksibenzonitrile, itd. Među potvrđenim halogenizovanim aromatičnim nusproizvodima, halonitrofenoli (HNF_i) su dobili posebnu pažnju posljednjih godina zbog prilično visokog rizika koje njihovo prisustvo predstavlja u vodi za piće. Osim njih, nedavno su otkriveni i halohidroksibenzonitrili (HHBN_i); potvrđeno je prisustvo 7 jedinjenja u dezinfikovanim vodama, i utvrđeno je da posjeduju značajno veću citotoksičnost u odnosu na regulisane DNP-e (istraživanja su rađena na ćelijama hrčka), ali i u odnosu na HNF-e, u odnosu na koje imaju i veću stabilnost. Osim pomenute dvije grupe, ne treba izostaviti ni halofenole (u vodama su identifikovani: 2,4-dihlorofenol, 2,4-dibromofenol i 2-bromofenol). Dermalno izlaganje relativno malim količinama 2,4-dihlorofenola rastvorenog u vodi može dovesti do smrti; može izazvati i jaku iritaciju rožnjače, koja može dovesti do trajnog oštećenja vida; potvrđeno je i da izaziva oštećenje endokrinih i reproduktivnih sistema, pri testiranju na životinjama. Nažalost, za sada ne postoje studije koje se bave procjenama rizika pri izloženosti halogenim aromatičnim DNP-ima u bazenskim ili čak vodama za piće (*Xiao i sar., 2012; Hu i sar., 2022*).

5. NASTANAK I KARAKTERISTIKE TRIHALOMETANA U BAZENSKIM VODAMA

Trihalometani (THMi) su najdominantnija grupa dezinfekcionih nusproizvoda, u svim kategorijama dezinfikovane vode, uključujući i bazensku vodu. To su organska, halogensupstituisana jedinjenja, koja u svom molekulu sadrže 1 atom ugljenika i 1 atom vodonika, opšte formule CHX_3 . Najzastupljeniji THMi u vodama, ujedno i oni THMi koji se svrstavaju u regulisane DNP-e su: trihlorometan ili hloroform (CHCl_3), bromodihlorometan (CHCl_2Br), dibromohlorometan (CHClBr_2) i tribromometan ili bromoform (CHBr_3). THMi su ujedno i prvi detektovani DNPI u vodama nakon dezinfekcionog tretmana; njihovo prisustvo u vodama je inače prvi put opisano početkom 1970-tih. Od deceniju nakon njihovog otkrića započinje se sa redovnim monitoringom njihove koncentracije u vodama za piće; počinje se sa obavljanjem istraživanja koja se tiču njihovog zdravstvenog i ekološkog rizika i propisuju se maksimalne dozvoljene koncentracije (SZO, 2017; Yang i sar., 2018; Budziak i Carasek, 2007; Al-Omari i sar., 2005; Srivastav i Kaur, 2020).

Iako se zvanično, kada neko kaže THMi, misli na 4 gore pomenuta jedinjenja, u trihalometane se još tehnički svrstaju i jedinjenja koja sadrže fluor i jod. Trihalometani sa fluorom (fluoroform, dihlorofluorometan, bromohlorofluorometan) do sada nijesu pronađeni u vodama i ne svrstavaju se u DNP-e. Za razliku od njih, jodo-THMi (npr. jodoform) važe za jednu od rizičnijih (sa aspekta toksičnosti) kategorija takozvanih “novijih”, neregulisanih DNP-a. Inače, njihovo prisustvo u vodama je praćeno pojavom neprijatnog mirisa i ukusa. Riječ je o grupi jedinjenja za koju je potvrđeno da posjeduje značajno toksičnije karakteristike u odnosu na THM-e sa bromom i hlorom. Međutim, kako su koncentracije kontaminanata sa jodom male (u poređenju sa recimo organskim materijama koje sadrže azot), i jedinjenja joda se ne koriste za dezinfekciju, koncentracije jodo-THMi koje se javljaju u vodi su značajno manje u odnosu na koncentracije standardnih THMi, što ipak, naravno ne znači da u budućnosti ne bi bilo poželjno i da se ova grupa jedinjenja stavi na listu regulisanih (Postigo i sar, 2017).

5.1. Sadržaj i formiranje trihalometana u bazenskim vodama

Ključnu ulogu u koncentraciji THMi u bazenskim vodama igra niz faktora: vrsta

dezinfekcionog tretmana, karakteristike same vode (opterećenost organskim jedinjenjima, prirodni sastav vode i sl.), karakteristike bazena, itd. Na primjer, u bazenima koji sadrže vodu koja prirodno posjeduje višak bromidnih jona, ili bazeni kod kojih se dezinfekcija izvodi jedinjenjima broma ili EGO-om, može doći do povećanja koncentracija bromo-THMi. Ukupni THMi su pretežno niži u hlorisanim bazenima koji kao dodatan tip dezinfekcije koriste ozon, u poređenju sa onim bazenima koji su tretirani isključivo hlorisanjem, zahvaljujući izvrsnoj oksidativnoj prirodi ozona, koja omogućava razgradnju različitih tipova organskih jedinjenja. Međutim, zabilježeni su i slučajevi kada je i posle tretiranja ozonom došlo do povećanja koncentracije THM-a, što se dovodi u vezu sa kvalitetom vode (značajno povećanim koncentracijama organske materije) i sposobnošću ozona da gradi reaktivne radikale. Ovaj problem se lako rješava, prostim dodavanjem većih doza ozona. U većini slučajeva, ukupni THMi su niži kod otvorenih bazena tretiranih hlorisanjem, u poređenju sa zatvorenim hlorisanim bazenima, vjerovatno zbog lakšeg isparenja i UV degradacije kod otvorenih bazena. Zanimljiva je činjenica da su, ako se uporede koncentracije miješanih bromohloro-THMi, u većini slučajeva njihove koncentracije su veće kod hlorisanih voda, nego kod voda tretiranih jedinjenjima broma (*Teo i sar., 2015; Chowdhury i sar., 2014; Richardson i sar., 2010*).

U poređenju sa hlorisanim bazenima, EGO tretirani bazeni posjeduju značajno veće koncentracije bromoforma i miješanih bromohloro-THMi, a potencijalni uzročnik ovoga može biti činjenica da prekursor koji se koristi za nastanak EGO-a (NaCl) često može biti onečišćen bromidima. Slična situacija je primijećena i kod bazena koji koriste morsku vodu tretiranu hlorinacijom, zbog viška bromida u sirovoj vodi. Kod đakuzija, na primjer, koji su tretirani hlorom, su uglavnom bile niže od koncentracija THMi hlorisanih bazena, što je najvjerovatnije posljedica povećanog isparavanja THMi, zbog povećanih temperatura kod đakuzija (*Carter i Joll., 2017; Ilyas i sar., 2018*).

Naravno, sasvim je jasno da kada bazen ima više korisnika, veće su koncentracije THMi, zbog većeg organskog opterećenja. Ovo ukazuje da organska materija korisnika doprinosi formiranju THMi. Potvrđeno je da se formiranje THMi povećava u bazenima u kojima je $\text{pH} > 7.2$ (*Carter i Joll., 2017; Lara i sar., 2020*).

Kada je riječ o pojavi THMi u bazenima tretiranim UV zračenjem, iako bi bilo za očekivati da ne dolazi do formiranja THMi, dosadašnji rezultati su bili kontradiktorni, bilo je situacija i sa nižom, i sa višom, i sa približnom vrijednosti koncentracije THMi kao pri hlorisanju. Utvrđeno je da, ako se uporede vrijednosti bromovanih THMi nakon hlorisanja, a prije UV tretmana i

potom poslije UV tretmana, vidi se osjetno povećanje u njihovoj koncentraciji. Može se zaključiti da je to posljedica razgradnje kompleksnijih (i toksičnijih) organskih jedinjenja koja u svom sastavu imaju brom, te da potom novo-oslobođeni joni broma formiraju trihalometane. Čak šta više, duža izloženost UV zračenju dovodi do porasta koncentracije bromnih THMi. Bromodihlorometan je pronađen u osjetno većim koncentracijama nego dibromohlorometan i bromoform, vjerovatno zbog toga što je za njegovo formiranje potrebna manja količina broma nego za formiranje dibromohlorometana i bromoforma, pa se on samim tim i lakše i brže formira. Kada je riječ o hloroformu sa druge strane, produženje vremena izlaganja UV zračenju smanjuje formiranje hloroforma. Sa druge strane, kada se bazenska voda tretira isključivo UV zračenjem nema povećanja početnih koncentracija THMi, čak šta više bromovanih THMi ima manje, što znači da se THMi ne formiraju direktno pri UV zračenju (*Spiliotopoulou et al, 2015; Ilyas i sar., 2018*).

5.2. Kontrola sadržaja trihalometana u bazenima

U većini zemalja, upravo THMi su jedini DNPI koji su stavljani na listu supstanci čije se prisustvo u vodama za piće mora kontrolisati i za čije koncentracije su propisane maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK). Svjetska zdravstvena organizacija preporučuje maksimalne dozvoljene vrijednosti od: 300, 60, 70 i 100 $\mu\text{g/l}$ za CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl i CHBr_3 respektivno, koje su prihvaćene i u Crnoj Gori (*SZO, 2017; Službeni list CG, 32/15*).

Kada je riječ o bazenskim vodama, THMi su stavljani na listu regulisanih supstanci isključivo u nekoliko evropskih zemalja (uključujući i Crnu Goru). Generalno, MDK su date tako da se odnose na sumu 4 THMi. Propisana MDK THMi iznosi 100 $\mu\text{g/l}$ u većini evropskih zemalja (Srbija, Hrvatska, Francuska, Belgija, UK, Poljska, Finska) (*Službeni list CG, 112/20; Službeni glasnik RS 30/17; Službeni list Republike Hrvatske 59/20; ANSES, 2012; Simmard i sar., 2013; Bozyk i sar., 2018*). Izuzetak su Njemačka i Danska gdje je MDK 20 i 25 ili 50 $\mu\text{g/l}$ (zavisno od tipa bazena) respektivno (*DIN, 2012; Simmard i sar., 2013*). Pojedinačni THMi, odnosno njihove koncentracije se (za sada) ne prate u bazenskim voda.

5.3. Izloženost i zdravstveni rizik

Ljudski organizam može biti izložen dejstvu THMi na tri načina: ingestijom, udisanjem i dermalnom apsorpcijom. Izloženost dejstvu THMi tokom plivanja putem ingestije u velikoj mjeri zavisi od: starosti plivača, plivačkog iskustva i vremena provedenom u bazenu, dok izloženost putem dermalnog kontakta zavisi od temperature vode i vremena provedenog u bazenu. Izloženost dejstvu THMi tokom plivanja putem inhalacije zavisi od tipa bazena, tj. da li se radi o otvorenom ili zatvorenom bazenu. Izlaganje dejstvu THMi putem inhalacije je povezano sa disperzijom THMi u pari i vazduhu iznad bazenske vode, koje je značajno veće u otvorenim u odnosu na zatvorene bazene, pa je koncentracija THMi u vazduhu iznad otvorenih bazena niska u poređenju sa zatvorenim bazenima. Stoga su ingestija i dermalni kontakt, glavni načini izlaganja kojim THMi utiču na plivače u otvorenim bazenima, dok u slučaju zatvorenih bazena inhalacija ima značajnu ulogu u ukupnom zdravstvenom riziku plivača. Istraživanja pokazuju da se 2/3 hloroforma u krv unosi udisanjem, a 1/3 dermalnom apsorpcijom, pod pretpostavkom da je slučajno gutanje vode od strane plivača zanemarljivo (*Dyck i sar., 2011; Yang i sar., 2018*).

Koncentracija THMi je u vazduhu najintenzivnija u neposrednoj blizini samog bazena, posebno direktno iznad same površine. Koncentracije THMi u alveolarnom vazduhu plivača ili radnika mogu biti dobar pokazatelj za procjenu izloženosti ljudi. Potvrđeno je da je alveolarna koncentracija CHCl_3 porasla 20 puta kod plivača poslije samo jednog sata plivanja, odnosno samo 8 puta kod radnika koji rade na održavanju bazena, poslije 2 sata radne smjene. Ovo, osim blizine izloženosti, može biti i posljedica fizičke aktivnosti, jer intenzivne vježbe ubrzavaju disanje plivača i prenos mase THMi, pa stoga i povećavaju izloženost THMi putem inhalacije (*Yang i sar., 2018*).

Međunarodna agencija za istraživanje kancera (*IARC*) je hloroform i bromdihlormetan svrstala u B2 grupu kancerogena, a dibromhlormetan i bromoform u C grupu kancerogena (*USEPA, 2021*). Za primarne zdravstvene rizike koji se vežu uz aktivnosti oko bazena se obično “krive” upravo THMi, prosto zbog broja dostupnih podataka koji se tiču njihovog uticaja na zdravstveni rizik. Zdravstveni simptomi, poput: problema sa očima (crvenilo, svrab), dermatitisa i drugih kožnih problema, astme i drugih respiratornih problema, su povezani sa prisustvom THMi. Izloženost povećanim koncentracijama hloroforma (bilo u vazduhu ili vodi) se povezuje sa određenim neurološkim (vrtoglavica, glavobolja, depresija) i gastrointestinalnim tegobama

(mučnina, povraćanje). Takođe, potvrđeno je i da hronična izloženost hloroformu (inhalatorna, oralna) dovodi do problema sa jetrom (žutica, hepatitis). Istraživanja na životinjama su potvrdila da hloroform uzrokuje fetalne deformacije i probleme sa bubrezima. Glavni efekat gutanja ili udisanja velikih količina bromoforma je usporavanje normalnih moždanih aktivnosti, što dovodi do pospanosti ili ošamućenosti. Neke studije na životinjama pokazuju da izlaganje visokim dozama dibromohlorometana ili bromoforma može dovesti do oštećenja jetre i bubrega u relativno kratkom vremenskom periodu (*NTP, 2021; Florentin i sar., 2011; Samayamanthula i sar., 2021*).

Kancerogeni rizik uzrokovan izloženosti THMi preko bazenskih voda je više od četiri puta veći u odnosu na kancerogeni rizik izloženosti THMi u vodama za piće. Dugotrajno izlaganje povećanim koncentracijama THMi dovodi do povećanja rizika od: kolorektalnog karcinoma, karcinoma mokraćne bešike. Nekoliko studija o dugotrajnom unosu hloroforma, bromoforma i dibromohlorometana kod životinja, pokazuju da oni mogu izazvati kancere jetre i bubrega (adenome, adenokarcinome). Iako se izazivanje kancera kod ljudi (do sad) ne može definitivno pripisati ovim hemikalijama, ovaj podatak je svejedno prilično zabrinjavajuć, ako uzmemo u obzir našu svakodnevnu izloženost ovim hemikalijama, prvenstveno preko vode za piće (*Rahman et al. 2010; NTP, 2021; Anchal i sar., 2020; Pandics i sar.; 2018*).

6. CILJ RADA

Cilj ovog rada je bio određivanje fizičko-hemijskih parametara sadržaja THMi u vodama hotelskih bazena iz 6 primorskih opština Crne Gore za vrijeme ljetnje turističke sezone tokom 2022. godine i procjena zdravstvenog rizika (kancerogenog i nekancerogenog) kojeg THMi mogu imati po korisnike bazena. Ispitivat će se kvalitet voda otvorenih i zatvorenih bazena. Pojedinačni ciljevi podrazumijevaju:

1. Određivanje fizičko-hemijskih parametara bazenskih voda (otvorenih i zatvorenih): temperature, pH vrijednosti, oksidabilnosti, elektrolitička provodljivosti, mutnoće, sadržaj slobodnog hlora.
2. Određivanje sadržaja THMi: hloroforma (CHCl_3), bromdihlormetan (CHBrCl_2), dibromhlormetana (CHBr_2Cl) i tribromometan (bromoforma - CHBr_3) u bazenskim vodama; poređenje dobijenih rezultata sa propisanim, dozvoljenim vrijednostima (lokalni pravilnik, preporuke SZO, i sl.), kao i poređenje sa prethodnim, sličnim istraživanjima.
3. Uporedna analiza rezultata dobijenih ispitivanjem sadržaja THMi u otvorenim i zatvorenim bazenima.
4. Procjena zdravstvenog rizika (kancerogenog i nekancerogenog) usled prisustva THMi u bazenskim vodama za 3 populacione kategorije (muškarci, žene, djeca), preko dva potencijalna načina izloženosti THMi u bazenim: ingestija (oralno) i dermalni kontakt.

7. EKSPERIMENT I METODOLOGIJA ISPITIVANJA

7.1. Materijal

Za potrebe ovog rada, ispitivano je ukupno 23 uzorka vode iz zatvorenih i 74 uzorka vode iz otvorenih hotelskih bazena iz 6 opština iz južnog dijela Crne Gore (Herceg Novi, Kotor, Tivat, Budva, Bar i Ulcinj) u periodu od juna do septembra 2022. godine.

U ovom vremenskom periodu primorski dio Crne Gore je posjetilo ukupno 585416 turista, sa preko 2.8 miliona ostvarenih noćenja. Navedeni podaci se odnose na turiste koji su odsjeli u tzv. kolektivnom smještaju, dakle: hoteli, hosteli, odmarališta, kampovi i sličan smještaj. Najposjećeniji mjesec je bio avgust (preko 187 hiljada turista i gotovo milion ostvarenih noćenja) (*MONSTAT, 2022*). Najposjećenija opština je bila ubjedljivo Budva (samostalno gotovo 50 % ukupnog udjela u broju turista i noćenja u primorskom dijelu), odakle je inače i najveći dio ispitivanih uzoraka. Poslije Budve, najveći broj ispitivanih uzoraka je redom iz: Tivta, Herceg Novog, Bara, Ulcinja i Kotora (*Tabela 1*).

Tabela 1: Pregled analiziranih uzoraka (po opštinama)

Opština	Zatvoreni bazen	Otvoreni bazen
Herceg Novi	3	10
Kotor	1	4
Tivat	4	17
Budva	11	30
Bar	1	7
Ulcinj	2	6
Ukupno:	23	74

7.2. Metode

7.2.1. Uzorkovanje i priprema uzorka za analizu

Uzorkovanje bazenskih voda je vršeno pomoću staklenih boca kapaciteta 1 l, a za ispitivanje sadržaja THMi i još nekih fizičko-hemijskih parametara, pomoću manjih, staklenih sudova sa čepom (tzv. Vinkler boce ili Vinkler sudovi) kapaciteta od 100 do 150 ml. Za potrebe

uzorkovanja, Vinkler sud je potapan u bazen na oko 30 cm dubine (ne preporučuje se uzimanje uzorka sa površine vode). Sud je punjen do vrha, potom se vadio iz bazena i zatvarao čvrsto čepom, tako da dođe do istiskanja vode da bi se uklonili mjehurići vazduha. Uzorci su čuvani na sobnoj temperaturi. Mjerenje elektroprovodljivosti, pH i temperature vode, rađene su na licu mjesta, a ostali parametri: oksidabilnost, mutnoća i sadržaj slobodnog hlora, u laboratorijama Instituta za javno zdravlje Crne Gore. Uzorci vode ne zahtijevaju specifične tipove pripreme, osim filtracije, ako se u vodi uoče određene nečistoće koje bi mogle negativno da utiču na dalje fizičko-hemijske analize.

7.2.2. *Određivanje fizičko-hemijskih parametara vode*

Na licu mjesta je vršeno mjerenje sledećih fizičko-hemijskih parametara:

- a) *Mjerenje temperature* podrazumijeva mjerenje temperature vode bazena. Za mjerenje temperature se koristio termometar. Metoda je u skladu sa standardom metodom SRPS H:Z1.106:1970.
- b) *Određivanje pH* se vršilo potenciometrijskom metodom. Metoda je u skladu sa standardom MEST ISO 10523:2013.
- c) *Određivanje elektrolitičke provodljivosti (elektroprovodljivosti)* konduktometrijski, u skladu sa zahtjevima standarda EPA Method 120.1. *Elektroprovodljivost* je sposobnost elektrolitičkog rastvora da provodi električnu energiju. Elektrolitička provodljivost čiste, dejonizovane vode je oko 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- d) *Određivanje slobodnog hlora* podrazumijeva određivanje količine hlora, koja zaostaje u vodi, nakon vremena potrebnog za početno djelovanje dezinfekcionog sredstva na bazi hlora. Predstavlja vid dodatne antimikrobne zaštite. Određivanje se može vršiti na licu mjesta, kolorimetrijskom komparacijom ili u laboratoriji, spektrofotometrijski, pomoću rastvora N,N-dietil-P-fenilendiamina.
- e) *Određivanje oksidabilnosti* je rađeno titracionom metodom, pri čemu se određuje utrošak KMnO_4 koji je potreban da se oksiduje kompletna organska materija prisutna u vodi. Oksidabilnost je mjerilo sadržaja organske materije u vodi.
- f) *Određivanje mutnoće* je vršeno turbidometrijskom metodom. Mutnoća je optička karakteristika vode, predstavlja mjeru svjetlosti koju raspršuju čestice koje se nalaze u vodi.

7.2.3. *Određivanje sadržaja THMi (HSS-GC-ECD tehnikom)*

Sadržaj trihalometana u bazenskoj vodi je određivan pomoću gasnog hromatograma sa ECD detektorom (eng. *Electron capture*). Ovaj tip instrumenta se inače koristi za detektovanje i mjerenje elektro-negativnih supstanci, kao što su: azotna jedinjenja, halogenidi, organo-hlorni pesticidi, itd. Kod ove tehnike, na koloni dolazi do razdvajanja individualnih komponenti, koje potom prelaze na detektor, koji pomoću radioaktivnog beta zračenja i odgovarajućeg gasa nosača (obično azot), dovodi do pobuđivanja elektrona, koji stvaraju električnu struju, koju potom detektor mjeri. Headspace je poseban dotatak GC instrumentima, koji se koristi pri ispitivanju jako volatilnih supstanci, poput THMi.

Reagensi i laboratorijsko posuđe: Za pripremu standardnih rastvora korišćena je smješa 4 THMi u metanolu, u kojoj sadržaj svakog odgovarajućeg analita (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl i CHBr_3) iznosi 100000 $\mu\text{g/l}$. Pomenuta smješa se inače koristi za pravljenje vodenih standardnih rastvora (destilovana voda, HPLC čistoće) za kalibraciju. Nivoi kalibracije su bili: 0 $\mu\text{g/l}$, 2 $\mu\text{g/l}$, 5 $\mu\text{g/l}$, 10 $\mu\text{g/l}$, 20 $\mu\text{g/l}$ i 50 $\mu\text{g/l}$. Standardni rastvori su pripremani u normalnim sudovima, zapremnine 10 ml, korišćenjem Eppendorf Research Plus jednokanalnih pipeta, kapaciteta 10-100 μl i 100-1000 μl respektivno.

Princip metode: Agilent 7890 GC sa ECD detektorom i statičkim headspaceom korišćen je za određivanje sadržaja THMi. THMi su određivani direktno iz uzoraka vode iz bazena, bez posebne prethodne pripreme. Koristeći prethodno pomenutu pipetu od 100-1000 μl , 10 ml uzorka vode je stavljeno u staklenu bočicu od 20 ml. Kao gas nosač je korišćen azot, sa protokom od 35 ml/min. Razdvajanje jedinjenja je izvršeno na kapilarnoj koloni, dimenzija 30m / 0,25 mm / 0,25 μm . Ukupno vrijeme jednog GC ciklusa je 18 minuta, od čega 10 minuta služi za ekvilibraciju u bočici. Trajanje injekcije je 0.3 minuta. Ubrizgana zapremina iznosi 2 μl . Temperatura ulaza za injektiranje bila je 170 °C i korišćen je split mode, sa odnosom 50:1. Početna temperatura pećnice bila je 40 °C i programirana je da raste na: 15°C/min do 65°C, 5°C/min do 120°C i na kraju 30°C/min do 180°C, bez dužeg održavanja na bilo kojoj od pomenutih specifičnih temperatura. Temperatura ECD-a je održavana na 300°C. Prije svake analize, kolona se zagrijava na 300 °C tokom perioda od 15 minuta, kako bi se uklonila eventualna preostala kontaminacija.

7.3. Procjena zdravstvenog rizika

Kada je riječ o procjeni rizika koji THMi imaju po zdravlje ljudi, analizirana je procjena zdravstvenog rizika kroz sledeće načine izloženosti populacije: oralni (ingestija ili gutanje) i dermalni. Da bi se utvrdio zdravstveni rizik, prvo se određuju hronični dnevni unosi (engl. *Chronic daily intake*) pojedinačno putem oralne ili dermalne izloženosti, za tri populacije (muškarci, žene i djeca uzrasta 11-14 godina) korišćenjem sledećih formula (*USEPA, 1989*):

$$CDI_{ing} = \frac{C \cdot IR \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot CF \quad (6)$$

$$CDI_{der} = \frac{C \cdot SA \cdot Kp \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot CF \quad (7)$$

gdje je redom: CDI - hronični dnevni unos putem ingestije/dermalnog kontakta (mg/kg/dan); C - je koncentracija THMi u vodi (g/L); IR - unos vode po jedinici vremena ($L \cdot h^{-1}$); ET - period izloženosti; EF - frekvencija izloženosti; ED - trajanje izloženosti; BV - prosječna tjelesna masa (kg); AT - prosječno vrijeme izlaganja (dani); CF - faktor konverzije iz mikrograma u miligrame (0,001); SA - površina kože izložena THMi; Kp - koeficijent dermalne permeabilnosti. Vrijednosti faktora korišćenih u jednačinama (6) i (7) su prikazani u Tabeli 2.

Tabela 2: Faktori korišćeni u jednačinama (6 i 7)

Faktor	Vrijednost			
	Muškarci	Žene	Djeca	Izvor
IR, ($L \cdot h^{-1}$)	0.025	0.025	0.05	USEPA, 2011
ET, (h/event)	1	1	1	USEPA, 2011
EF, (events/year)	120	120	120	USEPA, 2011
ED, (year)	30	30	4	USEPA, 2011
BW, (kg)	78.1	65.4	48.17	USEPA, 2011
AT, (days)	30	30	30	USEPA, 2011
SA, (cm^2)	1.94	1.69	1.42	USEPA, 2011
Kp (chloroform), (cm/h)	0.0089			USEPA, 2006
Kp (BDCM), (cm/h)	0.0058			USEPA, 2006
Kp (DBCM), (cm/h)	0.0039			USEPA, 2006
Kp (CHBr ₃), (cm/h)	0.0026			USEPA, 2006

Karcinogeni zdravstveni rizici (ingestijom i dermalnim kontaktom) za svaki ispitivani THMi pojedinačno, su izraženi kroz: (životni) kancerogeni rizik (CR), dok su nekancerogeni zdravstveni rizici izraženi kroz indeks opasnosti (HI), prema sljedećim formulama (USEPA, 1989):

$$CR = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n CDI_i \cdot Sfi \quad (8)$$

$$HI = \sum_{i=1}^m \sum_{i=1}^m CDI_i / RfDi \quad (9)$$

gdje su: m - razmatrani THMi; n - specifičan put izloženosti (ingestija ili dermalno); RfDi - referentna dnevna doza (maksimalna dnevna doza, koja za određeni vid izloženosti ne predstavlja značajan zdravstveni rizik) i SFi - koeficijent kancerogenog efekta za svaku pojedinačnu vrstu (faktor kancerogenog nagiba). Vrijednosti navedenih faktora dati su u Tabeli 3.

Tabela 3: Vrijednosti faktora (USEPA, 2006; USEPA, 2015) pomenutih u jednačinama 8 i 9

Parametar	Faktor nagiba Sf (mg/kg/dan)		Referentna doza Rf (mg/kg/dan)
	Ingestija	Dermalno	
CHCl ₃	6.1 x 10 ⁻⁰³	3.05 x 10 ⁻²	0.01
CHClBr ₂	6.20 x 10 ⁻²	6.33 x 10 ⁻²	0.02
CHClBr ₂	8.40 x 10 ⁻²	1.40 x 10 ⁻¹	0.02
CHBr ₃	7.90 x 10 ⁻²	1.32 x 10 ⁻²	0.02

Dalje, na osnovu njih moguće je odrediti i ukupan kancerogeni rizik ili rizik od kancera tokom životnog vijeka (TCR; engl. *Total cancer rik or lifetime cancer risk*) i ukupni nekancerogeni rizik (THI; engl. *Total hazard index*) preko sledećih formula (USEPA, 1989):

$$TCR = \sum CR_i \quad (10)$$

$$THI = \sum HI_i \quad (11)$$

Kada je riječ o donjim i gornjim granicama prihvatljivosti za navedene parametre, ako je HI < 1, smatra se da je rizik kontrolisan (prihvatljiv, nije značajan) pri datom scenariju izloženosti. Sa druge strane, ako je HI > 1, znači da postoji značajna zabrinutost za zdravlje ljudi i da je potrebno preduzeti određene mjere za kontrolu rizika (USEPA, 2011).

Vrijednosti kancerogenog rizika se mogu klasifikovati u četiri kategorije (*USEPA, 2011*):

- a) zanemarljiv rizik ($CR < 10^{-6}$),
- b) prihvatljivo nizak rizik ($1 \times 10^{-6} \leq CR < 5.1 \times 10^{-5}$),
- c) prihvatljivo visok rizik ($5.1 \times 10^{-5} \leq CR < 10^{-4}$),
- d) neprihvatljiv rizik ($CR \geq 10^{-4}$).

8. REZULTATI I DISKUSIJA

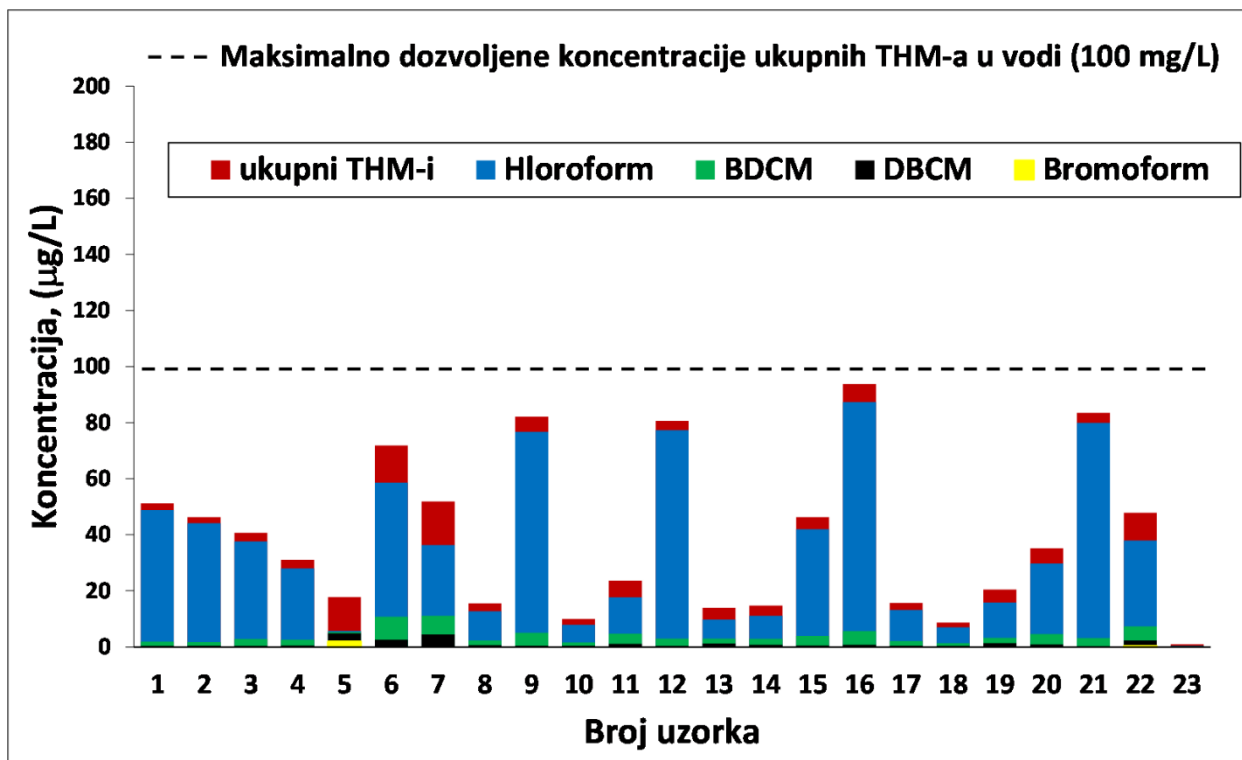
8.1. Sadržaj trihalometana u bazenskim vodama

Koncentracije četiri analizirana THMi: hloroforma, bromodihlormetana (BDCM), dibromohlorometana (DBCM) i bromoforma, detektovane u ispitivanim uzorcima zatvorenih i otvorenih bazena hotelskih kompleksa iz šest opština crnogorskog primorja, su date na slikama 1 i 2. U Tabeli 4 je data deskriptivna statistička analiza dobijenih rezultata za oba tipa bazena.

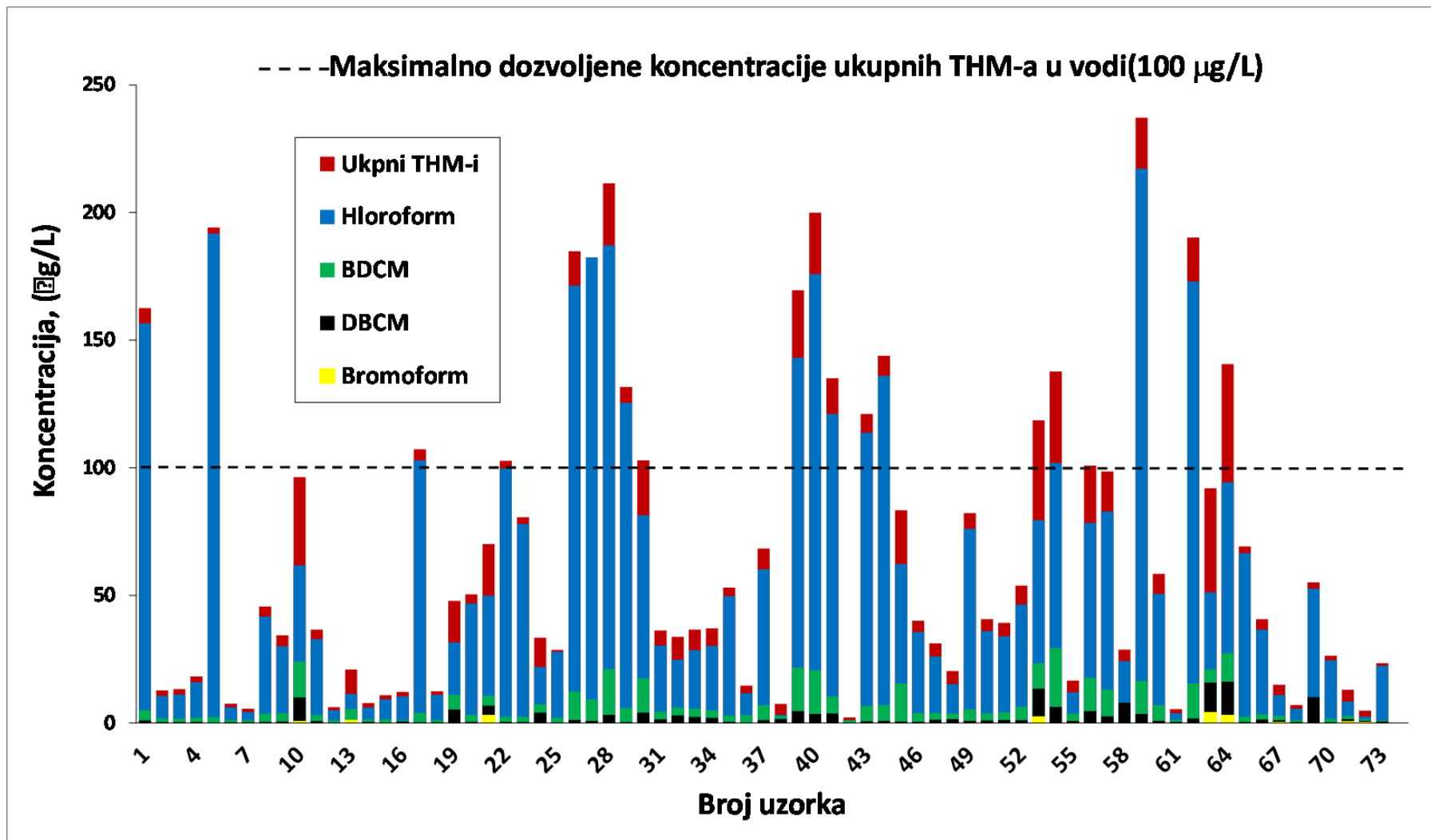
Tabela 4: Deskriptivna statistička analiza sadržaja pojedinačnih i ukupnih THMi u vodama zatvorenih i otvorenih bazena.

Tip bazena	Parametar	THMi ($\mu\text{g/L}$)				
		Hloroform	BDCM	DBCM	Bromoform	ukTHMi
ZATVORENI (n=23)	Srednja vrijednost	34.18	3.93	1.10	0.10	39.31
	Minimum	0.44	0.26	0.22	ND	0.91
	Maksimum	87.35	11.08	4.87	1.94	93.80
	Medijana	29.76	2.98	0.54	1.11	35.18
	SD	26.68	2.73	1.28	1.17	27.61
OTVORENI (n=74)	Srednja vrijednost	58.69	6.95	2.40	0.19	67.96
	Minimum	1.13	1.01	0.18	ND	2.19
	Maksimum	217.16	29.43	16.19	3.97	237.18
	Medijana	36.29	3.84	1.00	0.72	43.18
	SD ^a	55.19	7.11	3.51	1.45	61.11

a - standardna devijacija srednje vrijednosti



Slika 1: Pregled dobijenih vrijednosti pojedinačnih i ukupnih THMi kod zatvorenih bazena



Slika 2: Pregled dobijenih vrijednosti pojedinačnih i ukupnih THMi kod otvorenih bazena

Koncentracija ukupnih THMi se kreću od 0.91 do 93.80 µg/L kod zatvorenih bazena, odnosno od 2.19 do 237.18 µg/L kod otvorenih bazena; sa prosječnim vrijednostima od 39.31 µg/L za zatvorene bazene i 67.96 µg/L za otvorene bazene (Tabela 4). Evidentno je da vrijednosti ukupnih THMi kod zatvorenih bazena (Slika 1) ne prelaze maksimalno dozvoljenu koncentraciju od 100 µg/L u Crnoj Gori (*Sl.list CG, br. 57/2018 i 112/2020*), dok kod otvorenih bazena imamo vrijednosti veće od maksimalno dozvoljene koncentracije kod 20 od 74 ispitana uzorka (Slika 2). Dobijeni rezultati za zatvorene bazene su u skladu sa rezultatima prethodnih istraživanja (*Bessonneau i sar., 2011; Zhang i sar., 2015*) kod kojih se sadržaj ukupnih THMi kretao od: 4.80 do 80.7 µg/L i 7.60 do 73.70 µg/L. Zapravo, dobijene vrijednosti kod zatvorenih bazena možemo okarakterisati kao jako zadovoljavajuće, ako uzmemo u obzir da su maksimalne detektovane vrijednosti u mnogim prethodnim istraživanjima bile značajno veće: 132.4 µg/L (*Tardif i sar., 2016*), 155 µg/L (*Silva i sar., 2012*), 278.6 µg/L (*Bozym i sar., 2018*), 380 µg/L (*Hang i sar., 2016*), 380.7 µg/L (*Avdan i sar 2022*) i 410 µg/L (*Sdoughou i sar., 2021*).

Kada je riječ o otvorenim bazenima, iako imamo značajan broj vrijednosti koje prelaze maksimalno dozvoljenu vrijednost uslovljenu lokalnom legislativom (Slika 2), ipak dobijene rezultate ne možemo okarakterisati kao neuobičajene, jer na osnovu prethodnih studija koje su se ticale otvorenih bazena (*Yang i sar., 2016; Simard i sar., 2013*) rasponi dobijenih vrijednosti su se kretali od 32 do 170 µg/L i 12 do 311 µg/L; odnosno srednje vrijednosti od 90 µg/L i 98 µg/L respektivno.

Ako uporedimo dobijene vrijednosti kod zatvorenih i otvorenih bazena, vidimo da su koncentracije generalno niže kod zatvorenih bazena (Tabela 4). Nema mnogo studija koje se bave poređenjem koncentracija THMi između otvorenih i zatvorenih bazena (mada generalno i nema mnogo studija koje se bave THMi kod otvorenih bazena), ali iz nekoliko postojećih uočljivo je da ili nema značajnih razlika u rezultatima između dva tipa bazena ili su koncentracije THMi veće kod otvorenih (*Simard i sar., 2013*). U pomenutoj studiji, recimo prosječna vrijednost THMi kod analiziranih zatvorenih bazena je bila 44 µg/L, a kod otvorenih 98 µg/L.

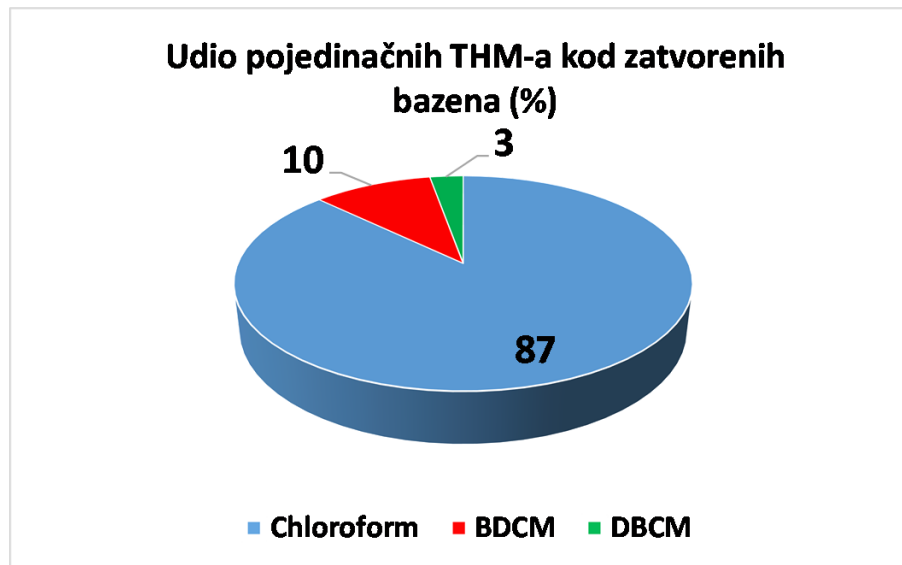
Kada je riječ o koncentraciji pojedinih THMi, možemo ih poređati prema opadajućim vrijednostima koncentracija (i kod zatvorenih i kod otvorenih bazena) na sledeći način: hloroform > DBCM > BDCM > bromoform. Ovaj redosled vrijednosti pojedinačnih koncentracija je u skladu sa rezultatima studija iz: SAD-a (*Kanan i sar., 2015*), Australije (*Yeh i sar., 2014*), Španije (*Abilleira i sar., 2023*) i Turske (*Avdan i sar., 2022*).

Bromoform je detektovan kod svega 2 uzorka voda iz zatvorenih, odnosno 9 uzoraka voda

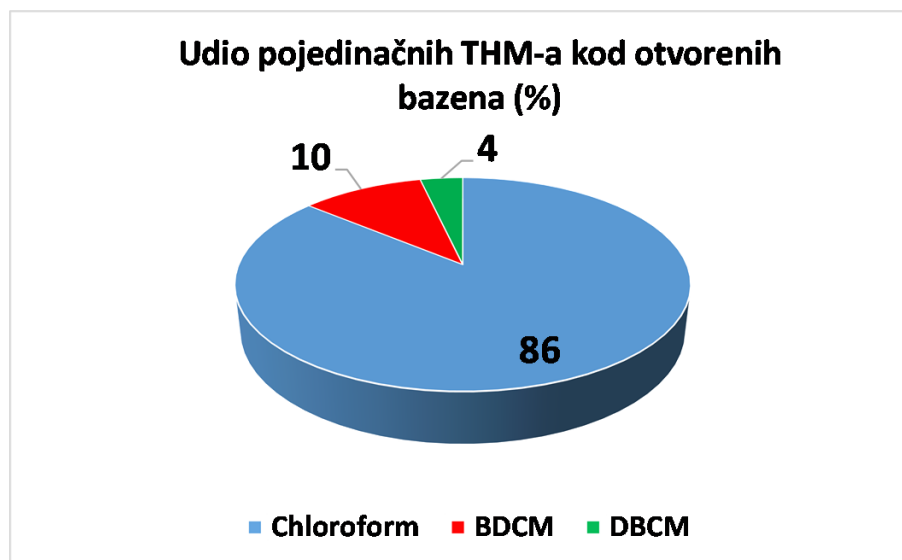
otvorenih bazena, i to u zanemarljivo malim koncentracijama, a kod preostalih uzoraka su njegove koncentracije bile ispod limita detekcije pa se stoga u daljoj analizi sadržaj bromoforma nije razmatrao.

Dobijeni rezultati pokazuju da je hloroform najzastupljeniji trihalometan u bazenskim vodama i to 87% u vodama zatvorenih bazena i 86% u vodama otvorenih bazena (Slika 3; Slika 4). Koncentracija hloroforma u zatvorenim bazenima se kretala u rasponu od 0.44-87.35 µg/L sa srednjom vrijednošću od 34.18 µg/L, dok se kod otvorenih bazena sadržaj hloroforma kretao u intervalu od 1.13-217.16 µg/L, sa srednjom vrijednošću od 58.69 µg/L (Tabela 4). U Crnoj Gori ne postoji pravilnik koji se odnosi na koncentracije pojedinačnih trihalometana u vodi, već su propisane granične vrijednosti za ukupni sadržaj trihalometana. Međutim, smjernice koje preporučuje SZO za vode za piće (SZO, 2017), a koje se mogu primjeniti i na vode za rekreaciju propisuju (SZO, 2006a) maksimalno dozvoljenu vrijednost koncentracije hloroforma u bazenskim vodama od 80 µg/L. Prosječne vrijednosti hloroforma u ispitivanim uzorcima voda zatvorenih (34.18 µg/L) i otvorenih bazena (58.69 µg/L) ne prelaze preporučenu MDK, međutim kod nekoliko uzoraka su detektovane povišene vrijednosti (kod 4 uzorka zatvorenih, odnosno 19 uzoraka otvorenih bazena) (Slika 1; Slika 2).

Što se tiče sadržaja BDCM i DBCM, dobijeni rezultati su pokazali da su oni zastupljeni u znatno manjoj mjeri u odnosu na hloroform. Doprinosa BDCM sadržaju ukupnih THMi u vodama zatvorenih bazena je iznosio 10 %, a doprinos DBCM je bio 3 % (Slika 3). Srednja vrijednost koncentracije za BDCM je bila 3.93 µg/L a za DBCM 1.10 µg/L (Tabela 4). Što se tiče otvorenih bazena, doprinos BDCM ukupnom sadržaju THM-a je bio 10 %, odnosno 4 % za DBCM (Slika 4) kod otvorenih bazena (srednja vrijednost koncentracija 6.95 µg/L i 2.40 µg/L, respektivno) (Tabela 4). Koncentracije ova dva THMi bile su ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija preporučenih od strane SZO, od 60 µg/L za BDCM, odnosno 100µg/L za DBCM (SZO, 2017;SZO, 2006a).



Slika 3: *Udio pojedinačnih THMi kod zatvorenih bazena*



Slika 4: *Udio pojedinačnih THM-a kod otvorenih bazena*

8.2. Fizičko-hemijske karakteristike bazenskih voda

Osim analize sadržaja THMi u bazenskim vodama, u ovom radu analizirano je još i nekoliko relevantnih fizičko-hemijskih parametara bazenskih voda, i to: temperatura vode, elektroprovodljivost, sadržaj slobodnog hlora, pH, mutnoća i oksidabilnost (Tabele 5 i 6).

Tabela 5: Pregled relevantnih fizičko-hemijskih parametara u zatvorenim bazenima (Sl. list CG, br. 112/2020)

Parametar	Vrijednost				
	Prosječna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Propisani minimum	Propisani maksimum
Temperatura vode u bazenu (°C)	28.78	25.70	34.10	25	32
Elektroprovodljivost (μS/cm na 20°C)	1022.87	400	2730	-	2500
pH	7.12	5.70	7.90	6.50	7.60
Mutnoća (NTU)	0.33	0.10	0.66	-	1
Slobodni hlor (mg/L)	1.04	<0.01	2.20	0.20	1.00
Oksidabilnost (mg/L)	5.21	1.28	15.36	-	8

Tabela 6: Pregled relevantnih fizičko-hemijskih parametara u otvorenim bazenima (Sl. list CG, br. 112/2020)

Parametar	Vrijednost				
	Prosječna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Propisani minimum	Propisani maksimum
Temperatura vode u bazenu (°C)	25.40	16.40	31.00	25	32
Elektroprovodljivost (μS/cm na 20°C)	1797.88	346	12940	-	2500
pH	7.07	3.36	7.88	6.50	7.60
Mutnoća (NTU)	0.78	0.02	35.00	-	1
Slobodni hlor (mg/L)	0.97	0.23	2.20	0.20	1.00
Oksidabilnost (mg/L)	6.15	0.64	31.36	-	8

Prosječne vrijednosti temperature voda zatvorenih bazena (28.78 °C) i voda otvorenih bazena (25.40 °C) su bile u okviru propisanih granica (Tabela 5; Tabela 6).

Srednja vrijednost pH je iznosila 7.12 (zatvoreni bazeni), odnosno 7.07 (otvoreni bazeni) (Tabela 5; Tabela 6). Riječ je o optimalnim vrijednostima pH, koje su u skladu sa propisanim parametrima (6.50-7.60) (*Sl.list CG, br. 112/2020*). Međutim, kod nekoliko ispitivanih uzoraka i jedne i druge grupe ispitivanih bazena, uočene su vrijednosti pH koje su bile ispod, odnosno iznad propisanih granica (Tabele 5 i 6). Međutim, vrijednosti THMi nijesu prelazile propisane vrijednosti, pri pomenutim ekstremnim vrijednostima pH. Niže vrijednosti pH su povezane sa pojavom korozije na metalnim djelovima bazena, ali i određenim zdravstvenim tegobama kod plivača, dok se visoke vrijednosti pH povezuju sa slabijim dezinfekcionim karakteristikama, što takođe može dovesti do povećanog zdravstvenog rizika kod plivača (*Yang i sar., 2018*).

Prosječna vrijednost elektroprovodljivosti voda, oba tipa bazena, su takođe u skladu sa propisanim vrijednostima s tim što je vrijednost ovog parametra osjetno veća kod otvorenih bazena (1798 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 20°C) u odnosu na zatvorene bazene (1023 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 20°C) (Tabela 5; Tabela 6). Povećane vrijednosti ovog parametra se obično povezuju sa povećanom koncentracijom hemikalija za održavanje kvaliteta bazenske vode (dezinfekcionih sredstava, regulatora pH i sl.), ali i sa povećanim kapacitetom upotrebe bazena i nedovoljno učestalim mijenjanjem bazenske vode (*Yang i sar., 2018*).

Prosječna vrijednost mutnoće vode kod zatvorenih (0.68) i otvorenih bazena (0.78) je bila ispod propisane maksimalne vrijednosti (1).

Kod zatvorenih bazena, prosječne vrijednosti slobodnog hlora (1.04 mg/L) su bile blago iznad dozvoljenog limita (1.00 mg/L) (*Sl.list CG, br. 112/2020*), dok je kod otvorenih bazena (0.97 mg/L) bila u prihvatljivim granicama. Kod svih pojedinačnih uzoraka (kod kojih je slobodni hlor bio povećan), koncentracija ukupnih THMi je bila u prihvatljivim granicama (*Slika 1; Slika 2*).

Oksidabilnost (utrošak KMnO_4) se odnosi na sadržaj organske materije u bazenskoj vodi. Srednje vrijednosti su bile u prihvatljivim granicama i za zatvorene i za otvorene bazene (5.21 i 6.15 mg/l, respektivno) (Tabela 5; Tabela 6), međutim kod nekoliko uzoraka, dobijene vrijednosti su bile veće od dozvoljenih (8 mg/L) (*Sl.list CG, br. 112/2020*). Visoke vrijednosti ovog parametra sugerišu na povećan sadržaj organske materije u bazenskoj vodi, što može biti posljedica više faktora: nedovoljne ili neispravne dezinfekcije vode (ili generalno neadekvatnog održavanja bazena), povećanog broja kupaca, i sl. Povećan sadržaj organske materije u

bazenskim vodama može da dovede do povećanja sadržaja različitih vrsta DNP-a (Yang i sar., 2018).

8.3. Kancerogeni zdravstveni rizik

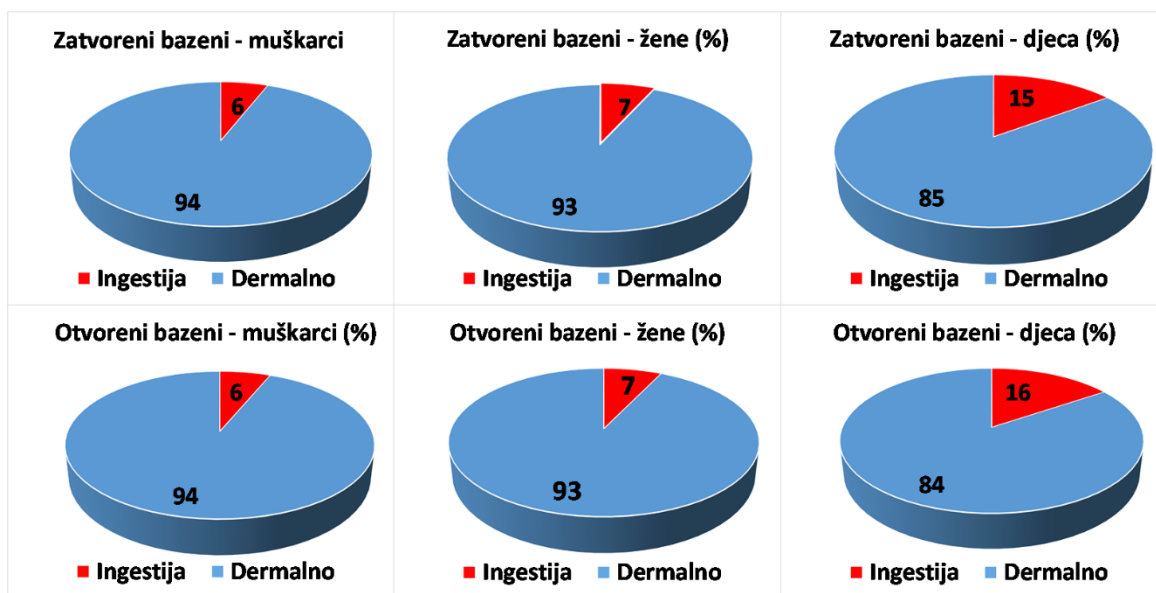
Rezultati procjene kancerogenog zdravstvenog rizika izazvanog izlaganjem dejstvu THMi u vodama zatvorenih i otvorenih bazena za tri populacione grupacije (muškarci, žene i djeca) putem ingestije (gutanja) i dermalnog kontakta date su u Tabeli 7.

Tabela 7: Pregled dobijenih vrijednosti kancerogenog rizika (CR) kod zatvorenih i otvorenih bazena

Tip bazena	Populaciona kategorija	Način izloženosti	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	THMi
ZATVORENI	Muškarci	Ingestija	8.01x10 ⁻⁶	9.35x10 ⁻⁶	3.53x10 ⁻⁶	2.09x10 ⁻⁵
		Dermalno	2.81x10 ⁻⁴	4.30x10 ⁻⁵	1.79x10 ⁻⁶	3.26x10 ⁻⁴
		Ukupno	2.89x10 ⁻⁴	5.23x10 ⁻⁵	5.34x10 ⁻⁶	3.47x10 ⁻⁴
	Žene	Ingestija	9.56x10 ⁻⁶	1.12x10 ⁻⁵	4.24x10 ⁻⁶	2.50x10 ⁻⁵
		Dermalno	2.92x10 ⁻⁴	4.47x10 ⁻⁵	1.86x10 ⁻⁶	3.39x10 ⁻⁴
		Ukupno	3.02x10 ⁻⁴	5.59x10 ⁻⁵	6.10x10 ⁻⁶	3.64x10 ⁻⁴
	Djeca	Ingestija	3.46x10 ⁻⁶	4.04x10 ⁻⁶	1.54x10 ⁻⁶	9.04x10 ⁻⁶
		Dermalno	4.45x10 ⁻⁵	6.80x10 ⁻⁶	2.83x10 ⁻⁷	5.16x10 ⁻⁵
		Ukupno	4.79x10 ⁻⁵	1.08x10 ⁻⁵	1.82x10 ⁻⁶	6.06x10 ⁻⁵
OTVORENI	Muškarci	Ingestija	1.38x10 ⁻⁵	1.66x10 ⁻⁵	7.75x10 ⁻⁶	3.81x10 ⁻⁵
		Dermalno	4.83x10 ⁻⁴	7.61x10 ⁻⁵	3.91x10 ⁻⁶	5.63x10 ⁻⁴
		Ukupno	4.96x10 ⁻⁴	9.26x10 ⁻⁵	1.17x10 ⁻⁵	6.01x10 ⁻⁴
	Žene	Ingestija	1.64x10 ⁻⁵	1.98x10 ⁻⁵	9.25x10 ⁻⁶	4.54x10 ⁻⁵
		Dermalno	5.02x10 ⁻⁴	7.91x10 ⁻⁵	4.06x10 ⁻⁶	5.85x10 ⁻⁴
		Ukupno	5.19x10 ⁻⁴	9.89x10 ⁻⁵	1.33x10 ⁻⁵	6.31x10 ⁻⁴
	Djeca	Ingestija	5.95x10 ⁻⁶	7.16x10 ⁻⁶	3.35x10 ⁻⁶	1.65x10 ⁻⁵
		Dermalno	7.64x10 ⁻⁵	1.20x10 ⁻⁵	6.18x10 ⁻⁷	8.90x10 ⁻⁵
		Ukupno	8.23x10 ⁻⁵	1.92x10 ⁻⁵	3.97x10 ⁻⁶	1.05x10 ⁻⁴

Udio puteva izloženosti (ingestija i dermalni kontakt) u ukupnom kancerogenom riziku za sve populacije je dat na Slici 5.

Kada se razmatra ukupni kancerogeni rizik izloženosti dejstvu THMi u bazenskim vodama putem ingestije i dermalnim kontaktom, dobijeni rezultati ukazuju na postojanje kancerogenog rizika kod sve tri populacije jer su ukupne vrijednosti CR bile veće od 10^{-6} , kroz oba načina izloženosti, za obje kategorije bazena (Tabela 7). Muškarci i žene su suočeni sa osjetno većim kancerogenim rizikom u poređenju sa djecom, kod oba tipa bazena. Dermalni kontakt je glavni put izloženosti za sve tri populacione grupe, i za otvorene i za zatvorene bazene sa doprinosom od 94% za muškarce, 93% za žene i 85% za djecu (Slika 5). Doprinos ingestije za ove tri populacije je bio 6%, 7 % i 15% za obje vrste bazena, zatvorene i otvorene (Slika 5).

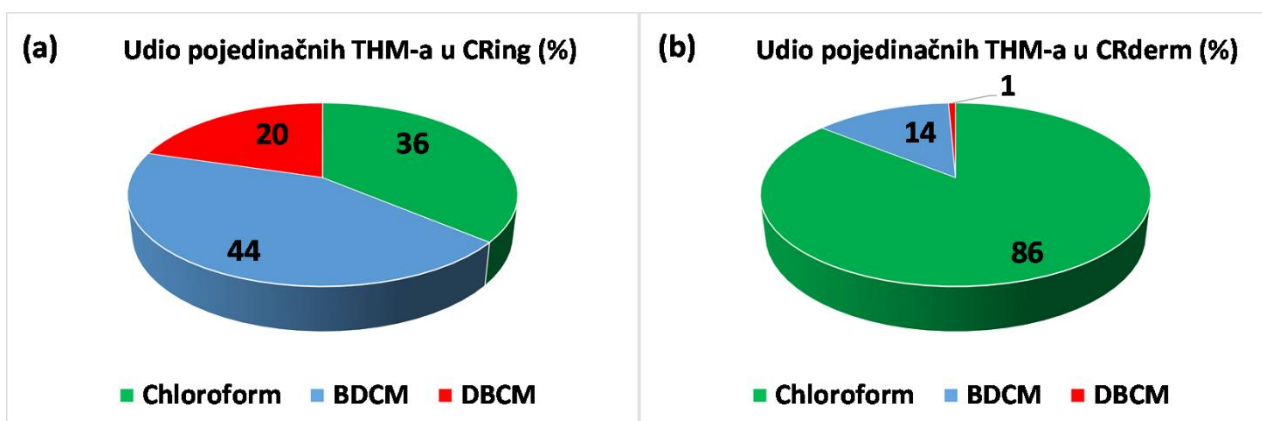


Slika 5: Procentualni udio puteva izloženosti u ukupnom kancerogenom riziku za sve populacije

8.3.1. Kancerogeni zdravstveni rizik kod zatvorenih bazena

Kada je riječ o zatvorenim bazenima, rezultati su pokazali da se kancerogeni rizik za ukupne THMi putem ingestije može okarakterisati kao prihvatljivo nizak rizik ($1 \times 10^{-6} \leq CR < 5.1 \times 10^{-5}$), sa vrijednostima od: 2.09×10^{-5} za muškarce, 2.50×10^{-5} za žene i 9.04×10^{-6} za djecu (Tabela 7). Dalje, dobijeni rezultati pokazuju da je kancerogeni zdravstveni rizik putem

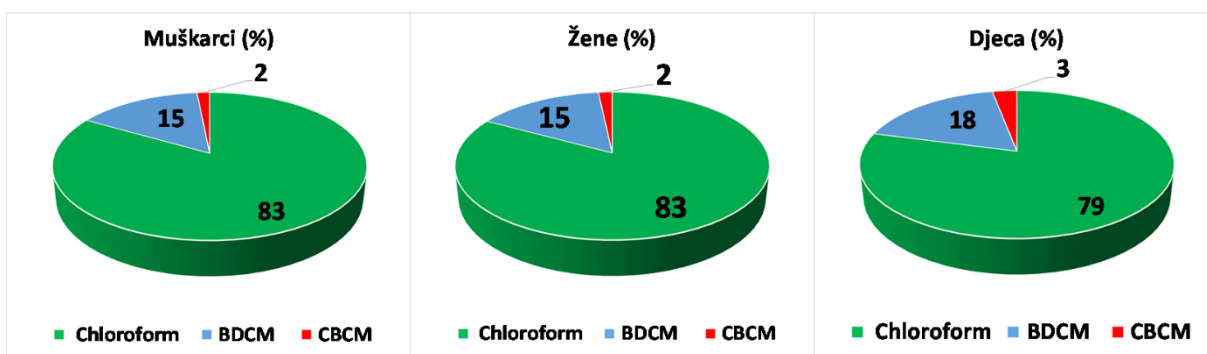
ingestije, i za pojedinačne i ukupne THMi, najveći kod žena, a najmanji kod djece, a rezultati su u skladu sa rezultatima prethodnih studija (*Kujlu i sar., 2020; Costa i sar., 2022*). Kancerogeni rizici od uticaja pojedinačnih THMi (pri ingestiji) se mogu poredati po opadajućem redosljedu na sledeći način: DCBM (44 %) > hloroform (36 %) > DBCM (20 %), za sve tri populacione kategorije (Slika 6). Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima prethodnih studija, koje su pokazale da kada se razmatra uticaj pojedinačnih THMi na zdravlje ljudi, najveći uticaj imaju ili DCBM (*Shi i sar., 2019*) ili hloroform (*Abbasnia i sar., 2018*).



Slika 6: Procentualni udio pojedinačnih THM-a u ingestionom (a) i dermalnom (b) kancerogenom riziku kod zatvorenih bazena

U slučaju kancerogenog rizika preko izloženosti dermalnim kontaktom, kod zatvorenih bazena, dobijene rezultate za kancerogeni rizik od strane ukupnih THMi možemo okarakterisati kao prihvatljivo visoke ($5.1 \times 10^{-5} \leq CR < 10^{-4}$) za djecu (5.16×10^{-5}), odnosno neprihvatljive ($CR \geq 10^{-4}$) za žene (3.26×10^{-4}) i muškarce (3.39×10^{-5}) (Tabela 7). Rezultati dobijeni u ovoj studiji ukazuju na znatno manji kancerogeni zdravstveni rizik od dejstva trihalometana dermalnim kontaktom za sve tri populacije u zatvorenim bazenima u Crnoj Gori, od rizika dobijenog za zatvorene bazene u Kini, gdje je kancerogeni rizik okarakterisan kao neprihvatljiv ($CR = 6.18 \times 10^{-2}$) (*Shi i sar., 2019*). Sa druge strane, rezultati dobijeni u ovoj studiji su bliski rezultatima dobijenim studijama u Iranu (*Abbasnia i sar., 2018*) gdje je srednja vrijednost dermalnog CR-a za tri populacione kategorije iznosila 3.95×10^{-5} , dok kancerogeni rizik u bazenima u Crnoj Gori znatno veći od rizika saopštenog za zatvorene bazene u Portugalu ($CR = 6.2 \times 10^{-10}$) koji je okarakterisan kao zanemarljiv (*Gouveia i sar., 2019*). Najveći rizik putem dermalnog kontakta za sve tri populacije predstavlja hloroform koji doprinosi sa 86% ukupnom

kancerogenom riziku, potom slijede DBCM sa doprinosom od 14% i BDCM sa doprinosom od manje od 1% (Slika 6). Ako posmatramo ukupan kancerogeni rizik (suma ingestionog CR i dermalnog CR) najveći rizik je ubjedljivo od hloroforma (kod muškaraca i žena 83 % udjela u ukupnom CR-u; kod djece 79 %), a slijede ga DCBM (15 % kod muškaraca i žena, odnosno 18 % kod djece) i DBCM (2 % kod muškaraca i žena, odnosno 3 % kod djece) (Slika 7). Evidentno je da je udio DBCM gotovo zanemarljiv, ako ga uporedimo sa ostalim THMi, što je pozitivan faktor, ako uzmemo u obzir da je DBCM najopasniji THMi.



Slika 7: Udio pojedinačnih THMi u ukupnom CR-u za tri populacione kategorije kod zatvorenih bazena

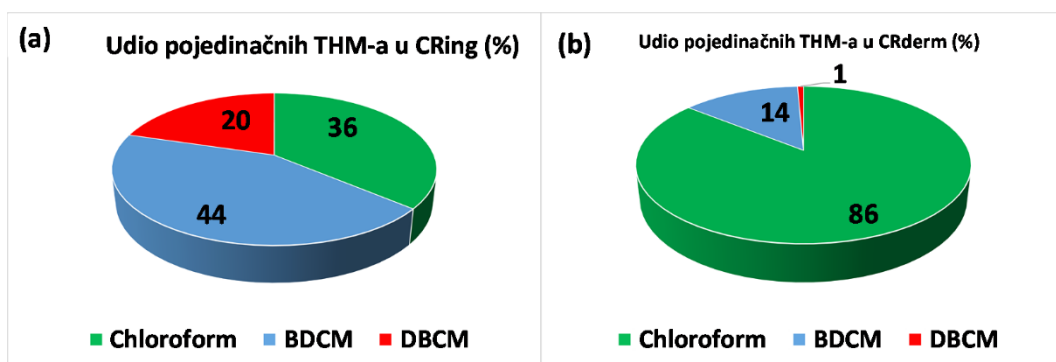
8.3.2. Kancerogeni zdravstveni rizik kod otvorenih bazena

Rezultati dobijeni ispitivanjem voda otvorenih bazena, su pokazali da je kancerogeni rizik od prisustva ukupnih THMi putem ingestije u opsegu prihvatljivo niskog rizika ($1 \times 10^{-6} \leq CR < 5.1 \times 10^{-5}$), i to: 3.81×10^{-5} za muškarce, 4.54×10^{-5} za žene i 1.65×10^{-5} za djecu (Tabela 7). Što se tiče kancerogenog rizika od uticaja pojedinih trihalometana, rezultati su pokazali da su kancerogeni rizici takođe u opsegu prihvatljivo niskog rizika. Kancerogeni rizici od strane BDCM putem ingestije za žene, muškarce i djecu je bio redom 1.98×10^{-5} , 1.66×10^{-5} i 7.16×10^{-6} , od hloroforma redom 1.64×10^{-5} , 1.38×10^{-5} i 5.95×10^{-6} , a od DBCM redom 4.24×10^{-6} , 3.53×10^{-6} i 1.54×10^{-6} (Tabela 7).

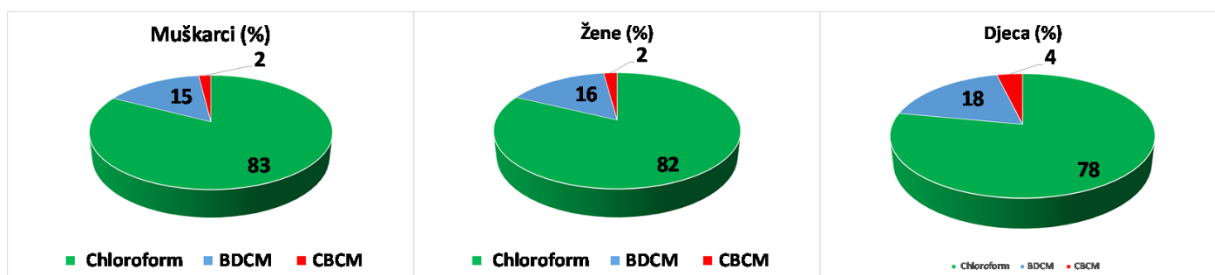
Najveći rizik pri ingestiji za sve tri populacije, kao i kod zatvorenih bazena, potiče od BDCM (44%), a zatim slijede hloroform (36%) i DBCM (20%) (Slika 8). Vrijednosti udjela pojedinačnih THMi pri ingestiji su gotovo identične kao kod zatvorenih bazena (Slika 6). Na

osnovu dobijenih rezultata, očigledno je da je kancerogeni zdravstveni rizik od ukupnih THMi pri ingestiji najveći po žene, a potom slijede muškarci i djeca (Tabela 7).

Neprihvatljivi kancerogeni rizici ($CR \geq 10^{-4}$) od ukupnih THMi putem dermalnog kontakta, su kao i kod zatvorenih bazena, potvrđeni kod dvije populacione kategorije: kod muškaraca (5.63×10^{-4}) i žena (5.85×10^{-4}), dok je, slično, kod djece rizik bio prihvatljivo visok (8.90×10^{-5}) (Tabela 7). Najveći rizik od dermalnog kontakta za tri populacione kategorije predstavlja: hloroform (83% udjela u ukupnom CR-u kod muškaraca; 82 % kod žena i 78 % kod djece), pa BDCM (15% udjela u ukupnom CR-u kod muškaraca, 16 % kod žena i 18 % kod djece) i DBCM (2% udjela u ukupnom CR-u kod muškaraca i žena, odnosno 4 % kod djece) (Slika 9).



Slika 8: Procentualni udio pojedinačnih THM-a u ingestionom(a) i dermalnom (b) kancerogenom riziku kod otvorenih bazena



Slika 9: Udio pojedinačnih THM-a u ukupnom CR-u za tri populacione kategorije kod otvorenih bazena

8.3.3. Nekancerogeni rizik

Rezultati dobijeni analizom nekancerogenog rizika od prisustva THMi u bazenskim vodama su prikazani u Tabeli 8.

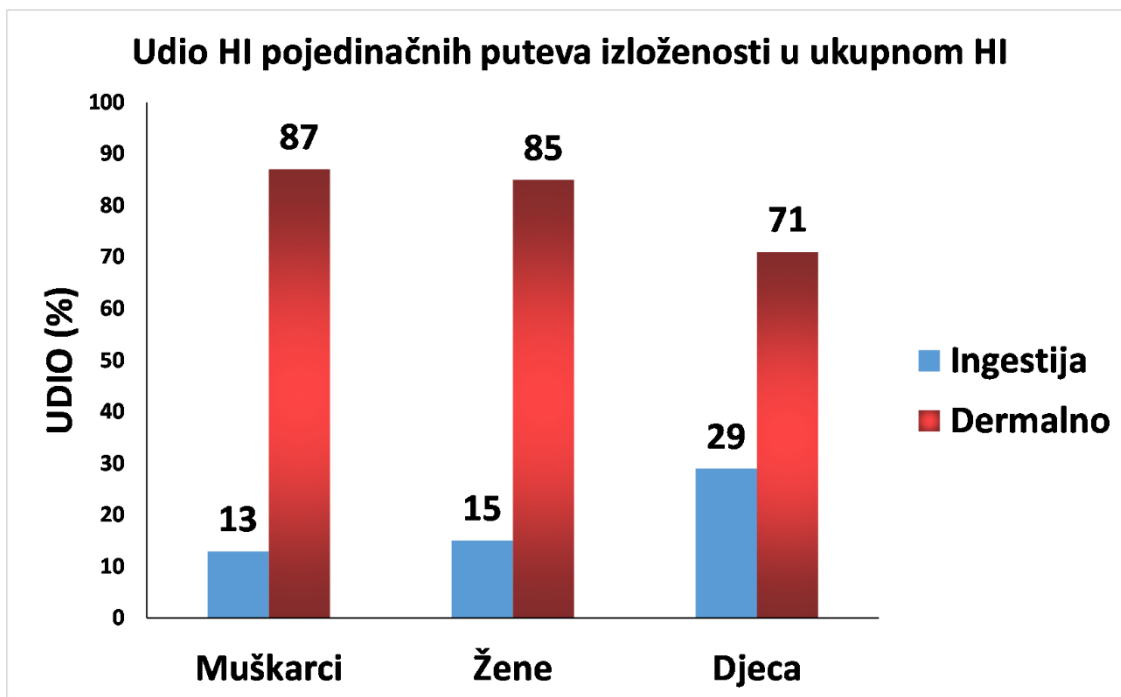
Tabela 8: Pregled dobijenih vrijednosti indeksa opasnosti (HI) kod zatvorenih i otvorenih bazena

Tip bazena	Populacija	Način izloženosti	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	THMi
ZATVORENI	Muškarci	Ingestija	1.41x10 ⁻¹	7.54x10 ⁻³	2.11x10 ⁻³	1.41x10 ⁻¹
		Dermalno	9.07x10 ⁻¹	3.40x10 ⁻²	6.40x10 ⁻²	9.47x10 ⁻¹
		Ukupno	1.04	4.15x10 ⁻²	8.51x10 ⁻²	1.09
	Žene	Ingestija	1.57x10 ⁻¹	9.01x10 ⁻³	2.52x10 ⁻³	1.68x10 ⁻¹
		Dermalno	9.43x10 ⁻¹	3.53x10 ⁻²	5.37x10 ⁻²	9.85x10 ⁻¹
		Ukupno	1.10	4.43x10 ⁻²	9.18x10 ⁻²	1.15
	Djeca	Ingestija	5.68x10 ⁻²	3.26x10 ⁻³	9.14x10 ⁻⁴	6.09x10 ⁻²
		Dermalno	1.43x10 ⁻¹	5.37x10 ⁻³	1.01x10 ⁻³	2.58x10 ⁻¹
		Ukupno	2.00x10 ⁻¹	8.63x10 ⁻³	1.93x10 ⁻³	2.11x10 ⁻¹
OTVORENI	Muškarci	Ingestija	2.25x10 ⁻¹	1.33x10 ⁻²	4.61x10 ⁻³	2.43x10 ⁻¹
		Dermalno	1.56	6.01x10 ⁻²	1.40x10 ⁻²	1.63
		Ukupno	1.78	7.34x10 ⁻²	1.86x10 ⁻²	1.87
	Žene	Ingestija	2.69x10 ⁻¹	1.59x10 ⁻²	5.51x10 ⁻³	2.91x10 ⁻¹
		Dermalno	1.62	6.25x10 ⁻²	1.45x10 ⁻²	1.70
		Ukupno	1.89	7.84x10 ⁻²	2.00x10 ⁻²	1.99
	Djeca	Ingestija	9.75x10 ⁻²	5.77x10 ⁻³	1.99x10 ⁻³	1.05x10 ⁻¹
		Dermalno	2.46x10 ⁻¹	9.51x10 ⁻³	2.21x10 ⁻³	2.58x10 ⁻¹
		Ukupno	3.44x10 ⁻¹	1.53x10 ⁻²	4.20x10 ⁻³	3.63x10 ⁻¹

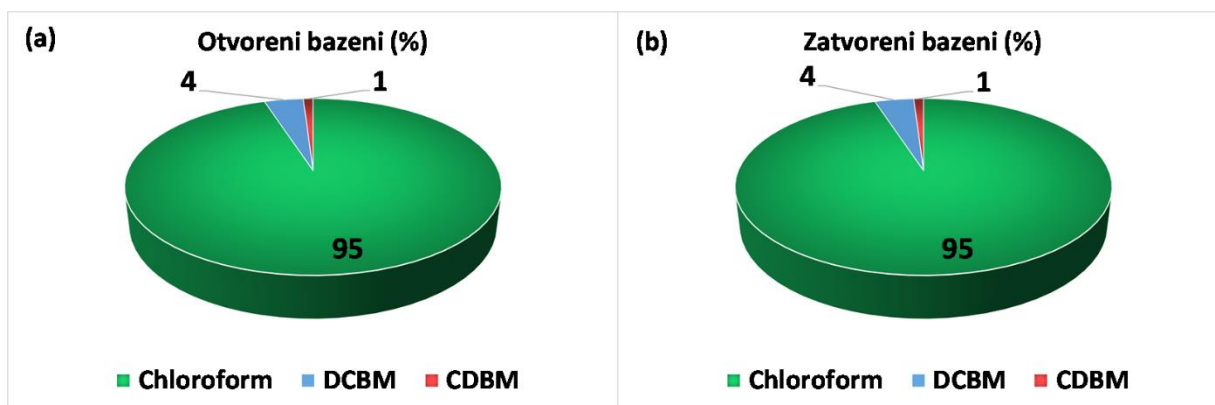
Evidentno je da nema nekancerogenog rizika od uticaja pojedinačnih THMi za sve tri populacije i putem ingestije i dermalnim kontaktom jer su dobijene vrijednosti HI manje od jedan. Što se tiče uticaja ukupnih THMi, potvrđeno je da ne postoji nekancerogeni rizik po djecu, jer su indeksi opasnosti od ukupnih THMi preko oba puta izloženosti, kod oba tipa bazena, bili ispod prihvatljive, maksimalno dozvoljene vrijednosti od 1 odnosno 2.11×10^{-1} za zatvorene i 3.63×10^{-1} za otvorene bazene (Tabela 8). Ipak, dobijene vrijednosti indeksa opasnosti po djecu dobijene u ovoj studiji su osjetno veće u odnosu na literaturne podatke, gdje je vrijednost ukupnog indeksa opasnosti dermalnim kontaktom i ingestijom za djecu uzrasta od 11 do 14 godina iznosila 1.60×10^{-4} (Dong i Wang, 2020).

Sa druge strane utvrđeno je, da postoji nekancerogeni rizik (ukupan) od ukupnih THMi po muškarce i žene, za oba tipa bazena: 1.09 za muškarce i 1.15 za žene kod zatvorenih, odnosno 1.87 za muškarce i 1.99 za žene, kod otvorenih bazena (Tabela 8). Veći doprinos u sumi indeksa opasnosti daju indeksi opasnosti pri izlaganju dermalnim kontaktom, i to redom: 87%, 85% i 71%: muškarce, žene i djecu, i kod zatvorenih i kod otvorenih bazena, a doprinos indeksa opasnosti putem ingestije za ove tri populacione grupacije je bio: 13%, 15% i 29%, respektivno, takođe za obje kategorije bazena (Slika 10).

Kada je riječ o udjelu pojedinačnih THMi na ukupan nekancerogeni rizik (ukupan indeks opasnosti) najveći rizik nosi ubjedljivo hlorofom i to čak 95 % kod oba tipa bazena. U poređenju sa hloroformom, uticaji DCBM i CDBM su praktično zanemarljivi (4% i 1 %, respektivno, za oba tipa bazena) (Slika 11).



Slika 10: *Udio puteva izloženosti u ukupnom nekancerogenom riziku*



Slika 11: *Udio pojedinačnih THM-a u ukupnom nekancerogenom riziku za zatvorene (a) i otvorene bazene (b)*

9. ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja kvaliteta voda uzorkovanih sa otvorenih i zatvorenih bazena na crnogorskom primorju tokom ljetnje sezone (period jun-septembar) 2022. godine su pokazali sledeće:

- Sadržaj ukupnih THMi u svim uzorcima voda zatvorenih bazena je bio ispod maksimalno dozvoljene koncentracije od 100 µg/L propisane crnogorskom legislativom. Sa druge strane, sadržaj ukupnih THMi u vodama otvorenih bazena je imao vrijednosti veće od maksimalno dozvoljene koncentracije, kod 20 od 74 ispitana uzorka. Ovaj podatak nije neočekivan, s obzirom da se radi o ljetnjem periodu, kada je aktivnost unutar bazena povećana, a samim tim i koncentracije nepoželjnih organskih materija koje služe kao prekursori za nastanak THMi. U ukupnom sadržaju THMi u vodama otvorenih i zatvorenih bazena najzastupljeniji je hloroform, a potom slijede BDCM i DBCM.
- Srednje vrijednosti fizičko-hemijskih parametara vode (temperatura, pH, elektroprovodljivost, oksidabilnost, mutnoća) su bile u skladu sa propisanim vrijednostima. Kod zatvorenih bazena, prosječna vrijednost slobodnog hlora je bila blago iznad dozvoljenog limita, dok je kod otvorenih bazena taj parametar bio u prihvatljivim granicama.
- Kod zatvorenih bazena, kancerogeni rizik je bio neprihvatljiv (zabrinjavajuće visok) za žene i muškarce, odnosno prihvatljivo visok kod djece. Kod otvorenih bazena, postoji izvjesni kancerogeni rizik za sve tri populacione kategorije. Ukupnom kancerogenom riziku najviše doprinosi hloroform. Što se tiče puteva izloženosti, dermalni kontakt je bio osnovni način izloženosti kancerogenom riziku za sve tri populacije. Dermalni kontakt je, i u ovom slučaju, bio glavni put izloženosti sve tri populacije nekancerogenom riziku. Rezultati ispitivanja nekancerogenog rizika od izloženosti uticaju ukupnih THMi su pokazali da ne postoji nekancerogeni rizik po djecu, ali postoji za žene i muškarce i kod otvorenih i kod zatvorenih bazena. Najveći rizik, kao i u slučaju zatvorenih bazena predstavlja hloroform.
- S obzirom na postojanje i kancerogenog i nekancerogenog rizika od uticaja THMi u

bazenskim vodama, neophodno je kontinuirano pratiti sadržaj THMi u bazenskim vodama i primjenjivati preventivne mjere: pažljivo vođenje brige o higijeni bazena (učestalija zamjena vode, ne samo recirkulacija), posebno obratiti pažnju na doziranje odgovarajućih dezinfekcionih sredstava. Naravno, potrebna doza varira od bazena do bazena, a upravo redovan monitoring bazenske vode može dati i odgovor o najboljoj potrebnoj količini dezinfekcionog sredstva koja odgovara pojedinačnom bazenu, a da pri tom ima najmanje posljedica. Naravno, razmotriti i mogućnost prelaska na neku od alternativnih metoda dezinfekcije (poput ozonizacije), koje potvrđeno daju manje količine THMi.

10. LITERATURA

1. Abbasnia, A.; Ghoochani, M.; Yousefi, N.; Nazmara, S.; Radfard, M.; Soleimani, H.; Yousefi, M.; Barmar, S.; Alimohammadi, M. (2019). *Prediction of human exposure and health risk assessment to trihalomethanes in indoor swimming pools and risk reduction strategy*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 25(8), pp.2098-2115.
2. Abdel-Fatah M.A.; Alabd, H.; Elsayed, M.M. (2021). *Efficient Water Treatment of Swimming Pools Using Ozone*; Egypt. J. Chem. Vol. 64, No. 9, pp. 5337 - 5344
3. Abilleira, E.; Goñi-Irigoyen, F.; Aurrekoetxea, J.J.; Cortés, M.A.; Ayerdi, M.; Ibarluzea, J. (2023). *Swimming pool water disinfection by-products profiles and association patterns*; Volume 9, Issue 2, February, e13673; <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13673>
4. Anchal, P., Kumari, M., Gupta, S. K. (2020) Human health risk estimation and predictive modeling of halogenated disinfection by-products (chloroform) in swimming pool waters: a case study of Dhanbad, Jharkhand, India. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 18, pp. 1595-1605.
5. ANSES. (2012). *Health Risk Assessment in Swimming Pools*. Publisher ANSES; Paris, France. Part 1: Regulated Pools; French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety.
6. Al-Omari, A.; Fayyad, M.; Qader, A.A. (2005). *Modeling trihalomethane formation for Jabal Amman water supply in Jordan*. Environ Model Assess 9(4), pp.245–252.
7. Avdan, Z.Y.; Goncu, S. & Mızık, E.T. (2022). *Evaluation of Trihalomethane Formation Risk Analysis in Swimming Pools in Eskisehir, Turkey*, EnvironmentalForensics, DOI: 10.1080/15275922.2022.2047829
8. AWWA (2006). *Water Chlorination/Chloramination Practices and Principles*. Manual M20. Second Edition. American Water Works Association.
9. Baird, R.B.; Eaton, A.D. & Rice, E.W., Eds. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington D.C.
10. Beita-Sandí, W.; Karanfil, T; (2017). *Removal of both N-nitrosodimethylamine and trihalomethanes precursors in a single treatment using ion exchange resins*. Water Res.

- Nov 1;124, pp.20-28. doi: 10.1016/j.watres.2017.07.028. Epub 2017 Jul 14. PMID: 28734959.
11. Bessonneau, V.; Derbez, M.; Clément, M.; & Thomas, O. (2011). *Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools*. International Journal of Hygiene and Environmental Health. doi:10.1016/j.ijheh.2011.07.009
 12. Bożym, M.; Kłosok-Bazan, I.; Wzorek, M. (2018). *Analyzing THM Concentrations in Selected Indoor Swimming Pool Waters in the Opole Region*, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 27, No. 3, pp.1001-1008
 13. Budziak, D.; Carasek, E. (2007). *Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography*. J Braz Chem Soc 18(4), pp.741–747.
 14. Bull, RJ; Reckhow, DA; Li, X; Humpage, AR; Joll, C; Hrudey, SE. (2011). *Potential carcinogenic hazards of non-regulated disinfection by-products: haloquinones, halocyclopentene and cyclohexene derivatives, N-halamines, halonitriles, and heterocyclic amines*. Toxicology. Aug 15;286(1-3), pp. 1-19. doi: 10.1016/j.tox.2011.05.004. Epub 2011 May 14. PMID: 21605618.
 15. Cardador, M. & Gallego, M. (2011). *Haloacetic acids in swimming pools: swimmer and worker exposure*. Environ. Sci. Technol., 45 (13), pp. 5783-5790
 16. Carter, R. A. A., & Joll, C. A. (2017). *Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review*. Journal of Environmental Sciences, 58, pp. 19–50. doi:10.1016/j.jes.2017.06.013
 17. CDW (2022). *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality*. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment.
 18. Cheema, WA.; Kaarsholm, KMS; Andersen, HR. (2017). *Combined UV treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water*. Water Res. Mar 1;110, pp.141-149. doi: 10.1016/j.watres.2016.12.008. Epub 2016 Dec 10. PMID: 28006704.
 19. Chowdhury, S.; Alhooshani, K.; & Karanfil, T. (2014). *Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs*. Water Research, 53, pp. 68–109. doi:10.1016/j.watres.2014.01.017

20. Chu, H; Nieuwenhuijsen, MJ. (2002). *Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools*. *Occup Environ Med*. 2002 Apr;59(4), pp. 243-247. doi: 10.1136/oem.59.4.243. PMID: 11934951; PMCID: PMC1740275.
21. Chu, W.; Gao, N.; Yin, D.; Krasner, S.W. (2013). Formation and speciation of nine haloacetamides, an emerging class of nitrogenous DBPs, during chlorination or chloramination, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 260, pp. 806-812, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.044>.
22. Costa, C.; Assunção, R.; Sequeira, D.; Esteves, F.; Valdiglesias, V.; Laffon, B.; Teixeira, J.P.; Madureira, J. (2022). From trihalomethanes chronic daily intake through multiple exposure routes to cancer and non-cancer health risk assessment: Evidence from public Portuguese indoor swimming pools facilities using a probabilistic approach, *Science of The Total Environment*, Volume 818, 151790, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151790>.
23. de Castro Medeiros, L.; de Alencar, F. L. S.; Navoni, J. A.; de Araujo, A. L. C.; do Amaral, V. S. (2019) *Toxicological aspects of trihalomethanes: a systematic review*. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (6), pp.5316-5332.
24. DIN. (2012). *Treatment of the Water of Swimming Pools and Baths*. Publisher German Institute for Standardization; Berlin, Germany: Part 1: General Requirements, Germany Standard.
25. Dong, H.; Qiang, Z.; Richardson, S. D. (2019). *Formation of Iodinated Disinfection Byproducts (I-DBPs) in Drinking Water: Emerging Concerns and Current Issues*. *Accounts of Chemical Research*. doi:10.1021/acs.accounts.8b00641
26. Dumanoglu, Y.; Genisoglu, M.; Sofuoglu, S.C. (2023). *Occurrence of bromide and bromate in chlorinated indoor swimming pools, and associated health risks*. *Environ Res Tec*, Vol. 6, No. 2, pp. 133–141
27. Dyck, R.; Sadiq, R.; Rodriguez, M. J.; Simard, S.; & Tardif, R (2011). *Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: A level III fugacity model*. *Water Research*, 45(16), pp. 5084–5098. doi:10.1016/j.watres.2011.07.005
28. El-Athman, F., Zehlike, L.; Kämpfe, A.; Junek, R.; Selinka, H.C.; Mahringer, D.; Grunert, A. (2021). *Pool water disinfection by ozone-bromine treatment: Assessing the disinfectant efficacy and the occurrence and in vitro toxicity of brominated disinfection by-products*. *Water Research*, Volume 204, 117648, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117648>.

29. Escudero-Oñate, C. (2015). *Survey of sodium and calcium hypochlorite*. The Danish Environmental Protection Agency. ISBN no.978-87-93352-33-9
30. EU. (2020). *DIRECTIVE (EU) 2020/2184 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the quality of water intended for human consumption*; Official Journal of the European Union L 435, pp. 1-62.
31. Florentin, A., Hautemanière, A., & Hartemann, P. (2011) Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6), pp. 461-469.
32. Font-Ribera, L.; Marco, E.; Grimalt, J. O.; Pastor, S.; Marcos, R.; Abramsson-Zetterberg, L.; Pedersen, M.; Grummt, T.; Junek, R.; Barreiro, E.; et al. (2019) *Exposure to Disinfection By-Products in Swimming Pools and Biomarkers of Genotoxicity and Respiratory Damage – The PISCINA2 Study*. *Environ. Int.* 2019, 131, 104988. 10.1016/j.envint.2019.104988.
33. Gobulukoglu, I. (2010). *Swimming Pools and Water Parks*. UV Solution Magazine.
34. Gopalkrishna, BK; Philip, AS; Sushreema, Shenoy S. (2010). *Bacteriological profile of skin- moisturizing creams and lotions during use*. *Indian J Pathol Microbiol* 2010;53, pp. 863-4.
35. Gordon, G., & Bubnis, B. (2000). *Environmentally friendly methods of water disinfection: The chemistry of alternative disinfectants*. *Progress in Nuclear Energy*, 37(1-4), pp.37–40. doi:10.1016/s0149-1970(00)00021-4
36. Gouveia, P.; Felgueiras, F.; Mourão, Z.; Fernandes, E.O.; Moreira, A.; Gabriel, M.F. (2019). *Predicting health risk from exposure to trihalomethanes in an Olympic-size indoor swimming pool among elite swimmers and coaches*. *J Toxicol Environ Health A*. 2019;82(9), pp. 577-590. doi: 10.1080/15287394.2019.1634383. Epub, Jul 1. PMID: 31262237.
37. Guo, Z.B.; Lin, Y.L.; Xu, B.; Hu, C.Y.; Huang, H.; Zhang, T.Y.; Chu, H.W.; Gao, N.Y. (2016). *Factors affecting THM, HAN and HNM formation during UV-chlor(am) ination of drinking water*. *Chemical Engineering Journal*, 306, pp. 1180-1188.
38. 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, pp. 425–431. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.0

39. Hansen, K.M.S.; Spiliotopoulou, A.; Cheema, W.A.; Andersen R.A. (2016). *Effect of ozonation of swimming pool water on formation of volatile disinfection by-products – A laboratory study*; Chemical Engineering Journal. 289, pp. 277–285 DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.052
40. Hassanein, F.; Masoud, I.M.; Fekry, M.M; et al. (2023). *Environmental health aspects and microbial infections of the recreational water*. BMC Public Health 23, 302. <https://doi.org/10.1186/s12889-023-15183>
41. Health Protection NSW. (2013). *Public Swimming Pool and Spa Pool Advisory Document—Environmental Health*; NSW Health: Sydney, Australia.
42. <http://monstat.org/cg/page.php?id=1969&pageid=44>(Pristupljeno: 02.10.2023.)
43. <https://measurlabs.com/methods/gc-eed-analysis/> (Pristupljeno: 23.09.2023.)
44. <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/turbidity-total-suspended-solids-water-clarity/>>.(Pristupljeno: 12.09.2023.)
45. Hu, S.; Han, Y. K.; Zhu, L.; Wang, W. (2022). *Halohydroxybenzonnitriles as a new group of halogenated aromatic DBPs in drinking water: Are they of comparable risk to halonitrophenols?*, Water Research, Volume 219, 118547, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118547>.
46. Hubert, E., & Wolkersdorfer, C. (2015). *Establishing a conversion factor between electrical conductivity and total dissolved solids in South African mine waters*. Water SA, 41(4), 490. doi:10.4314/wsa.v41i4.08
47. Ilyas, H.; Masih, I.; Van der Hoek, J.P. (2018). *Disinfection Methods for Swimming Pool Water: Byproduct Formation and Control*. Water 2018, 10, 797. <https://doi.org/10.3390/w10060797>
48. Jiang, F.; Xie, Y.; Dong, K.; Wang, D.; Li, H. (2022). *Detection and Stability of Cyanogen Bromide and Cyanogen Iodide in Drinking Water*. Water. 14(10):1662. <https://doi.org/10.3390/w14101662>
49. Kanan, A.; Selbes, M.; & Karanfil, T. (2015). *Occurrence and Formation of Disinfection By-Products in Indoor U.S. Swimming Pools*. Recent Advances in Disinfection By-Products, pp. 405–430. doi:10.1021/bk-2015-1190.ch021
50. Kerwick, M.I.; Reddy, S.M.; Chamberlain, A.H.L.; Holt, D.M. (2005). *Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection ?*. Electrochimica Acta, Volume 50, Issues 25–26, pp. 5270-5277, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.074>.

51. Kim, H.; Han, K. (2011). *Swimmers contribute to additional formation of N-nitrosamines in chlorinated pool water*. *Toxicol. Environ. Health Sci.* 3, pp. 168–174 (2011). <https://doi.org/10.1007/s13530-011-0094-1>
52. Korkosz, A.; Niewiadomski, M.; Hupka, J. (2011). *Investigation of properties of swimming pool water treatment sediments*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii - Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 46(2011), pp. 243-252.
53. Kujlu, R.; Mahdavianpour, M.; & Ghanbari, F. (2020). *Multi-route human health risk assessment from trihalomethanes in drinking and non-drinking water in Abadan, Iran*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(34), pp. 42621-42630.
54. Lara, P.; Ramírez, V.; Castrillón, F.; Peñuela, GA. (2020). *Presence of Disinfection Byproducts in Public Swimming Pools in Medellín, Colombia*. *Int J Environ Res Public Health.* 28;17(13):4659. doi: 10.3390/ijerph17134659. PMID: 32605262; PMCID: PMC7369848.
55. Lee, J.; Jun, M.-J.; Lee, M.-H.; Eom, S.-W.; & Zoh, K.-D. (2010). *Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods*. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 213(6), pp. 465–474. doi:10.1016/j.ijheh.2010.09.005
56. Liberatore, H., E. Daiber, S. Ravuri, J. Schmid, S. Richardson, AND D. DeMarini. *Disinfection Byproducts in Chlorinated or Brominated Swimming Pools and Spas: Role of Brominated DBPs and Association with Mutagenicity*. *Journal of Environmental Sciences*. Elsevier BV, AMSTERDAM, Netherlands, 117, pp. 253-263, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.049>
57. Manasfi T.; Coulomb B.; Boudenne J.L. (2017). *Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview*. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 2017;220, pp. 591–603. doi: 10.1016/j.ijheh.2017.01.005.
58. Mao, Y.; Wang, X; Yang, H; Wang, H; Xie, YF. (2014). *Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination*. *Chemosphere.* Dec;117, pp. 515-20. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.083. Epub 2014 Sep 29. PMID: 25268076.
59. Michalski, R.; Mathews, B. (2007). *Occurrence of Chlorite, Chlorate and Bromate in Disinfected Swimming Pool Water*. *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 16, No. 2 237-241

60. Ministarstvo zdravlja Crne Gore (2020), *Pravilnik o sanitarno-tehničkim i higijenskim uslovima, kao i uslovima za zdravstvenu ispravnost vode za rekreativne potrebe i druge vode od javno zdravstvenog interesa*. Službeni list Crne Gore, br. 57/2018 i 112/2020.
61. Ministarstvo zdravlja Republike Srbije (2017), *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda*. Službeni glasnik RS, br. 30/17.
62. Ministarstvo zdravlja Crne Gore (2015), *Pravilnik o bližim zahtjevima koje u pogledu bezbjednosti treba da ispunjava prirodna mineralna, stona i izvorska voda za piće*. Službeni list CG, br. 32/15.
63. Ministarstvo zdravstva Republike Hrvatske (2020), *Pravilnik o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda*. Narodne novine, Službeni list Republike Hrvatske, br. 59/20.
64. Mustapha, S.; Jimoh, T.; Ndamitso, M.; Abdulkareem, S.A.; Taye, S.D.; Mohammed A.K.; Amigun, A.T. (2021). *The Occurrence of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in Swimming Pools: An Overview*. Environ Health Insights. Aug 1;15:11786302211036520. doi: 10.1177/11786302211036520. PMID: 34376989; PMCID: PMC8335839.
65. Mustapha, U.F.; Abobi, S.M.; Quarcoo, G. (2020). *Physicochemical and Bacteriological Quality of Public Swimming Pools in the Tamale Metropolis, Ghana*. J 2020, 3, pp. 236-249. <https://doi.org/10.3390/j3020018>
66. Naji, T.; Dirany, A.; Carabin, A. et al. (2018). *Large-scale disinfection of real swimming pool water by electro-oxidation*. Environ Chem Lett 16, pp. 545–551. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0687-2>
67. NEA Singapore. (2008). *Environmental Public Health (Quality of Piped Drinking Water) Regulations*.
68. NTP (National Toxicology Program). (2021). *Report on Carcinogens, Fifteenth Edition*. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. <https://ntp.niehs.nih.gov/go/roc15> (EndNote XML) DOI: <https://doi.org/10.22427/NTP-OTHER-1003>
69. NWQMS (2017). *Australian Drinking Water Guidelines*. Version 3.4
70. Olsen K. (2007). *Clear waters and a green gas: A history of chlorine as a swimming pool sanitizer in the United States*, Bull. Hist. Chem., Volume 32, Number 2, pp.129-140.

71. Pándics, T., Hofer, Á., Dura, G., Vargha, M., Szigeti, T., Tóth, E. (2018) *Health risk of swimming pool disinfection by-products: a regulatory perspective*. Journal of water and health, 16(6), pp. 947-957.
72. Papadopoulou, C.; Economou, V.; Sakkas, H.; Gousia, P.; Giannakopoulos, X.; Dontorou, C.; Filioussis, G.; Gessouli, H.; Karanis, P.; Leveidiotou, S. (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. 2008 Jul;211(3-4), pp. 385-97. doi: 10.1016/j.ijheh.2007.06.007. Epub 2007 Aug 28. PMID: 17728184.
73. Parvez, S.; Ashby, J.L.; Kimura, S.Y.; Richardson, SD. (2019). *Exposure Characterization of Haloacetic Acids in Humans for Exposure and Risk Assessment Applications: An Exploratory Study*. Int J Environ Res Public Health. Feb 6;16(3):471. doi: 10.3390/ijerph16030471. PMID: 30736287; PMCID: PMC6388255.
74. Pesonen M; Vahakangas K. (2020). *Chloropicrin-induced toxicity in the respiratory system*. Toxicology Letters, doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2020.01.022>
75. Petronijević, M. (2019) *Uticaj oksidacionih procesa na bazi ozona, vodonikperoksida i UV zračenja na sadržaj i reaktivnost prirodnih organskih materija u vodi*, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,
76. Plewa, M.J.; Wagner E.D.; Jazwierska, P.; Richardson, S.D.; Chen, P.H.; Bruce McKague, A. (2004). *Halonitromethane Drinking Water Disinfection Byproducts: Chemical Characterization and Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity*; Environ. Sci. Technol. 38, pp. 62-68.
77. Postigo C; Richardson SD; Barceló D.(2017). *Formation of iodo-trihalomethanes, iodo-haloacetic acids, and haloacetaldehydes during chlorination and chloramination of iodine containing waters in laboratory controlled reactions*. J Environ Sci (China). 2017 Aug;58, pp. 127-134. doi: 10.1016/j.jes.2017.04.009. Epub 2017 Apr 21. PMID: 28774601.
78. Postigo, C.; Zonja, B. (2018). *Iodinated disinfection byproducts: Formation and concerns*. Current Opinion in Environmental Science & Health. doi:10.1016/j.coesh.2018.08.006

79. Pulicharla, R.; Proulx, F.; Behmel, S.; Sérodes, J-B.; Rodriguez, MJ. (2020). *Trends in Ozonation Disinfection By-Products—Occurrence, Analysis and Toxicity of Carboxylic Acids*. *Water*. 12(3):756. <https://doi.org/10.3390/w12030756>
80. Quan, D.; Okashita, R.; Yanagibashi, Y.; Echigo, S.; Ohkouchi, Y.; Itoh, S.; & Jinno, H. (2013). *Exposure to haloacetic acids via typical components of the Japanese diet and their allocations of drinking water ingestion to total exposure*. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 62(4), pp. 224–233. doi:10.2166/aqua.2013.050
81. Rahman, M.B.; Driscoll, T.; Cowie, C.; Armstrong, B.K. (2010). *Disinfection by-products in drinking water and colorectal cancer: a meta-analysis*. *International Journal of Epidemiology*;39, pp. 733–745 doi:10.1093/ije/dyp371
82. Reckhow, D.A.; Linden, K.G.; Kim, J.; Shemer, H.; Makdissy, G. (2010). *Effect of UV treatment on DBP formation*, *J. Am. Water Works Assoc.* 102, pp. 100–113.
83. Richardson, S. D.; DeMarini, D. M.; Kogevinas, M.; Fernandez, P.; Marco, E.; Lourencetti, C.; Villanueva, C. M. (2010). *What's in the Pool? A Comprehensive Identification of Disinfection By-products and Assessment of Mutagenicity of Chlorinated and Brominated Swimming Pool Water*. *Environmental Health Perspectives*, 118(11), pp. 1523–1530. doi:10.1289/ehp.1001965
84. Röhl, C.; Batke, M; Damm, G; Freyberger, A; Gebel, T; Gundert-Remy, U.; Hengstler, JG; Mangerich, A; Matthiessen, A; Partosch, F.; Schupp, T.; Wollin, KM.; Foth H. (2022). *New aspects in deriving health-based guidance values for bromate in swimming pool water*. *Arch Toxicol.* Jun; 96(6):1623-1659. doi: 10.1007/s00204-022-03255-9. Epub 2022 Apr 6. PMID: 35386057; PMCID: PMC9095538.
85. Rossi, G.; Comuzzi, C.; Barbone, F.; Goi, D. (2010). *Experimental Tests for Ozone Disinfection Treatment In a Small Backyard Swimming-Pool*. *J Waste Water Treatment Analysis* 1:105. doi:10.4172/2157-7587.1000105
86. Samayamanthula, D.R.; Bhatti, M.E.; Al-Enazi, N.F.; Rashid, Z.A.J.; Al-Kandari, S.A.; Jacob, H. (2021). *Determination of Tri halo methanes in indoor swimming pools, Kuwait and development of health risk index*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, pp.1-14.
87. Sdougkou, A.; Kapsalaki, K.; Kozari, A.; Pantelaki, I.; Voutsas, D. (2021). *Occurrence of Disinfection By-Products in Swimming Pools in the Area of Thessaloniki, Northern Greece*. *Assessment of Multi-Pathway Exposure and Risk*. *Molecules*. Dec 16;26(24).

- pp. 7639. doi: 10.3390/molecules26247639. PMID: 34946721; PMCID: PMC8703401.
88. Shen, Y. (2021). *Formation of nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) in drinking water: emerging concerns and current issue* IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 801 012015
89. Shi, Y.; Ma, W.; Han, F.; Geng, Y.; Yu, X.; Wang, H.; Jia, X. (2019). *Precise exposure assessment revealed the cancer risk and disease burden caused by trihalomethanes and haloacetic acids in Shanghai indoor swimming pool water*. Journal of Hazardous Materials, 121810. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121810
90. Silva, Z.I.; Rebelo, M.H.; Silva, M.M.; Alves, A.M.; Cabral, M.C.; Almeida, A.C.; Aguiar, F.R.; Lopes de Oliveira, A.; Nogueira A.C.; Rodrigues Pinhal, H.; Aguiar, P.M.; Cardoso A.S. (2012). *Trihalomethanes in Lisbon indoor swimming pools: Occurrence, determining factors and health risk classification*, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 75, pp. 878–892, Taylor & Francis Group, LLC ISSN: 1528-7394 print / 1087-2620 online DOI: 10.1080/15287394.2012.690706
91. Simard, S.; Tardif, R.; & Rodriguez, M. J. (2013). *Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools*. Water Research, 47(5), pp. 1763–1772. doi:10.1016/j.watres.2012.12.024
92. Spiliotopoulou, A.; Hansen, K.M.S.; Andersen, H.R. (2015). *Secondary formation of disinfection by-products by UV treatment of swimming pool water*. Sci. Total Environ. 520, pp. 96–105.
93. Srivastav, A. L., Kaur, T. (2020). *Factors affecting the formation of disinfection by-products in drinking water: human health risk*. In Disinfection by-products in drinking water, Butterworth-Heinemann, pp. 433-450.
94. Summers, K. (Ed.). (2020). *Water Quality - Science, Assessments and Policy*. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.77531
95. Tardif, R.; Catto, C.; Haddad, S.; Simard, S.; Rodriguez, M. (2016). *Assessment of air and water contamination by disinfection by-products at 41 indoor swimming pools*. Environmental Research, 148, pp. 411–420. doi:10.1016/j.envres.2016.04.011 10.1016/j.envres.2016.04.011
96. Thacker, N.P.; Nitnaware, V. (2003). *Factors influencing formation of trihalomethanes in swimming pool water*. Bulletin of environmental contamination and toxicology 71 (3), pp. 633-640.

97. Teo, T. L. L., Coleman, H. M.; & Khan, S. J. (2015). *Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control*. Environment International, 76, pp. 16–31. doi:10.1016/j.envint.2014.11.012
98. USACHPPM. (2006). *Electrochemically Generated Oxidant Disinfection in the Use of Individual Water Purification Devices*. Available online: www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA453956 (pristupljeno: 07.08.2023.)
99. United States Environmental Protection Agency - USEPA (2021.) *IRIS Assessments*. https://iris.epa.gov/toZ/?list_type=alpha (Pristupljeno: 22.09.2023.)
100. United States Environmental Protection Agency - USEPA (2006). *National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2, Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule: Final Rule*. Federal Register, 71(2).
101. United States Environmental Protection Agency - USEPA (2015). *Recommended use of BW3/4 as the default method in derivation of the oral reference dose*. Office of the Science Advisor Risk Assessment Forum U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2013-09/documents/recommended-use-of-bw34.pdf>
102. United States Environmental Protection Agency - USEPA (1989). *Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I. Human Health Evaluation Manual, EPA/540/1-89/002*. December
103. United States Environmental Protection Agency USEPA (2011). *Exposure Factors Handbook*. 2011 Edition (Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-09/052F.
104. Wang, W.; Qian, Y.; Boyd, J. M.; Wu, M.; Hrudey, S. E.; Li, X.-F. (2013). *Halobenzoquinones in Swimming Pool Waters and Their Formation from Personal Care Products*. Environmental Science & Technology, 47(7), pp. 3275–3282. doi:10.1021/es304938x
105. Wang, X.; Dong, S. (2020) *Assessment of exposure of children swimmers to trihalomethanes in an indoor swimming pool*. Journal of Water and Health 18 (4): pp.533-544.
106. SZO (2017). *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4th ed., Geneva
107. SZO (2000). *Disinfectants and disinfectants by products*. Geneva: - United Nations Environment, Programme 36-37.

108. SZO (2006b). *Guidelines for Drinking-Water Quality*. World Health Organization. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf (Pristupljeno: 27.07. 2023.)
109. SZO (2018). *Alternative drinking-water disinfectants: bromine, iodine and silver*. Geneva: World Health Organization;
110. SZO (2006a). *Guidelines for Safe Recreational Water Environments*; Vol.2, World Health Organization: Geneva, Switzerland.
111. SZO (2017). *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition*; ISBN 978-92-4-154995-0
112. Wu, H.; Long, K.; Lu, D., Mo, Y., Yang, Q., Wei, X. (2019). *Occurrence and formation of halobenzoquinones in indoor and outdoor swimming pool waters of Nanning City, Southwest China*. Environ Sci Pollut Res Int. 2019 Oct;26(30), pp.31537-31545. doi: 10.1007/s11356-019-06341-1. Epub 2019 Sep 3. PMID: 31482527.
113. Xiao, F.; Zhang, X.; Zhai, H.; Lo, I. M. C.; Tipoe, G. L.; Yang, M.; Chen, G. (2012). *New Halogenated Disinfection Byproducts in Swimming Pool Water and Their Permeability across Skin*. Environmental Science & Technology, 46(13), pp.7112–7119. doi:10.1021/es3010656
114. Yang, L.; Chen, X.; She, Q.; Cao, G.; Liu, Y.; Chang, V.C.; Tang, C.Y. (2018). *Regulation, formation, exposure, and treatment of disinfection by-products (DBPs) in swimming pool waters: A critical review*, Environment International, Volume 121, Part 2, pp. 1039-1057, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.10.024>.
115. Yang, L.; Schmalz, C.; Zhou, J.; Zwiener, C.; Chang, V. W.-C.; Ge, L.; & Wan, M. P. (2016). *An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions*. Water Research, 101, pp. 535–546. doi:10.1016/j.watres.2016.05.088
116. Yeh, R. Y. L.; Farré, M. J.; Stalter, D.; Tang, J. Y. M.; Molendijk, J.; & Escher, B. I. (2014). *Bioanalytical and chemical evaluation of disinfection by-products in swimming pool water*. Water Research, 59, pp. 172–184. doi:10.1016/j.watres.2014.04.002
117. Zare-Afifi, M.; Blatchley, E.R.; (2016). *Effects of UV-based treatment on volatile disinfection byproducts in a chlorinated, indoor swimming pool*. Water Res. Nov 15;105, pp. 167-177. doi: 10.1016/j.watres.2016.08.064. Epub 2016 Aug 31. PMID: 27614037.

118. Zhang, X.; Yang, H.; Wang, X.; Zhao, Y.; Wang, X.; & Xie, Y. (2015). *Concentration levels of disinfection by-products in 14 swimming pools of China*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9(6), pp. 995–1003. doi:10.1007/s11783-015-0797-7
119. Zhang, Y.; Han, X.; & Niu, Z. (2018). *Health risk assessment of haloacetonitriles in drinking water based on internal dose*. *Environmental Pollution*, 236, pp. 899–906. doi:10.1016/j.envpol.2017.10.049
120. Zhao, H.; Yang, L.; Li, Y.; Xue, W.; Li, K.; Xie, Y., Cao, G. (2020). *Environmental occurrence and risk assessment of haloacetic acids in swimming pool water and drinking water*. *RSC Advances*, 10(47), pp. 28267–28276. doi:10.1039/d0ra02389b
121. Zidane, F.; Cheggari, K.; Blais, J.F.; Khilil, N. (2012) *Effect of chlorination on trihalomethanes formation in feed water of Casablanca in Morocco*. *J Mater Environ Sci* 3, pp. 99–108.