

Frank Kirsch
Dr. sc. hum.

Über das Auftreten von Nebenprodukten aus der Schwimmbeckenwasserdesinfektion und ihre irritierende Wirkung

Geboren am 25.11.1967 in Müllheim

Diplom der Fachrichtung Chemie am 21.07.1994 an der Universität Heidelberg

Promotionsfach: Hygiene

Doktorvater: Herr Prof. Dr. med. Dr. h.c. Hans-Günther Sonntag

Ziel der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen war es zunächst die in Schwimmbädern auftretenden flüchtigen Desinfektionsnebenprodukte zu erfassen und zu charakterisieren. Hierzu wurden verschiedene Schwimmbäder (Hallenbäder, Freibäder und Kleinschwimmbekken) mittels Purge and Trap/GC/ECD auf den Gehalt an Desinfektionsnebenprodukten untersucht.

In allen untersuchten Bädern waren DNP nachweisbar. Dabei stellte Chloroform von den untersuchten Verbindungen mit Abstand den größten Anteil. In nennenswerten Mengen konnte ebenfalls Bromdichlormethan nachgewiesen werden. Aus der Gruppe der halogenierten Acetonitrile war Dichloracetonitril in den höchsten Konzentrationen nachweisbar.

In sehr vielen Schwimmbecken konnte Chlorpikrin nachgewiesen werden, dem eine sehr starke Reizwirkung zugeschrieben wird. In Freibädern konnten bis zu 10 µg/l Chlorpikrin gefunden werden. Über die Entstehungsmechanismen von Chlorpikrin und den halogenierten Acetonitrilen ist bisher nur wenig bekannt.

Der AOX-Wert sollte als zusätzlicher allgemeiner Belastungsparameter für Schwimmbeckenwasser in die DIN 19643 aufgenommen werden. Insbesondere bei Betrachtung der Schwimmbeckenwasserqualität über längere Zeiträume hat sich gezeigt, dass der AOX-Wert besser geeignet ist unterschiedliche Belastungssituationen (Besucherzahlen) abzubilden, als dies mit Chloroform als Hauptvertreter der DNP möglich ist. Dies dürfte darin begründet sein, dass die im AOX erfassten Verbindungen schwerflüchtig sind und sich im Beckenwasser anreichern, während sich beim flüchtigen Chloroform ein Gleichgewicht zwischen Eintrag und Austrag einstellt.

Die Flüchtigkeit von Chloroform und unterschiedliche Entstehungsprozesse von AOX und THM sind wahrscheinlich dafür verantwortlich, dass diese Werte nur schlecht korrelieren und der AOX-Wert nicht als Leitparameter für die DNP herangezogen werden kann.

Chlorat kann in die Rubrik anorganische DNP eingeordnet werden. Es konnte in Konzentrationen von bis zu 40 mg/l im Schwimmbeckenwasser nachgewiesen werden und ist damit das DNP, das mit Abstand die höchste Konzentration aufweist. Wir konnten feststellen, dass Chlorat hauptsächlich durch die Hypochloritlösungen eingetragen wird, die häufig als Desinfektionsmittel eingesetzt werden. Aufgrund der z. T. sehr hohen Konzentrationen und der gesundheitlichen Relevanz, sollte Chlorat mit einem Grenzwert belegt werden.

Den DNP werden verschiedene Wirkungen im menschlichen Körper zugeschrieben. Die Hauptaufnahme insbesondere der THMs erfolgt über die Atmung, sie können Leber- und Nierenkrebs auslösen, falls die aufgenommenen Konzentrationen hoch genug sind. Die in Hallenbädern vorhandenen Konzentrationen und die aufgenommenen Mengen sind jedoch so klein, dass dieses Risiko sehr gering ist.

Auch den halogenierten Acetonitrilen werden solche Wirkungen zugeschrieben: da sie jedoch in noch niedrigerer Konzentration im Wasser vorliegen und nur über die Haut oder durch

Verschlucken aufgenommen werden können, ist das mit diesen Stoffen verbundene Risiko noch geringer als bei den THM.

DNP, insbesondere NCl₃, werden mit der Entstehung von Asthma in Verbindung gebracht. Im Wasser gebildetes NCl₃ wird gemeinsam mit dem gebundenen Chlor erfasst. Es bildet sich in nennenswerten Konzentrationen nur bei niedrigen pH Werten, so dass die Hypothese, dass es für Lungenreizungen in Schwimmbädern in Frage kommt, einer genaueren Überprüfung bedarf.

Das Auftreten von Haut- und Schleimhautreizungen nach dem Besuch von Schwimmbädern wird ebenfalls den DNP zugeschrieben. Dieser Teilaspekt wurde mit Hilfe des HET-CAM Test, einem Biotest an bebrüteten Hühnereiern, untersucht.

Der für die Untersuchungen verwendete modifizierte HET-CAM-Test ist geeignet, um Stoffe oder Stoffgemische nach ihrer Reizwirkung einzuordnen. Das gebundene Chlor mit einer Reizschwelle von 1 mg/l hatte in diesen Tests eine höhere Reizwirkung als das freie Chlor (Reizschwelle 10 mg/l), dem allenfalls eine schwache Reizwirkung zugeschrieben werden kann.

Die untersuchten halogenorganischen Einzelverbindungen erwiesen sich im Test erst ab Konzentrationen reizend, die weit von denen im Schwimmbeckenwasser anzutreffenden Konzentrationen entfernt sind. Eine der aktivsten Verbindungen ist die, auch im Schwimmbecken nachweisbare, Trichloressigsäure. Für diese wurde eine Schwellenkonzentration von 1 mg/l ermittelt. In jedem Fall lag die Schwelle der Reizwirkung deutlich über der Konzentration, die in Schwimmbädern angetroffen werden kann. Keine der untersuchten Verbindungen kann für sich für die in Schwimmbädern auftretende Augenreizwirkung verantwortlich sein.

Die Ergebnisse aus der Untersuchung von freiem und gebundenem Chlor ließen jedoch synergistische Effekte durch freies Chlor vermuten. Diese sind beim Zusatz von freiem Chlor in schwimmbadtypischen Konzentrationen zu beobachten. Durch den Zusatz von ca. 0,5 mg/l an freiem Chlor war am Beispiel von 1,3-Dichloraceton eine Herabsetzung der Reizschwelle um das 1000fache zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass unter Schwimmbadbedingungen bestimmten Einzelsubstanzen eine Reizwirkung zukommen könnte. Ein vergleichbarer Effekt war auch bei Mischungen von Substanzen festzustellen, die im Schwimmbeckenwasser nachweisbar sind. Auch hier war eine Verringerung der Wirkungsschwelle auf bis zu 10 µg/l zu sehen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen müssen so interpretiert werden, dass an der Reizwirkung zahlreiche im Wasser vorhandene Verbindungen beteiligt sind.

Der eingesetzte HET-CAM-Test ist dazu geeignet an nativen Schwimmbeckenwasserproben bzw. Extrakten davon Reizwirkungen festzustellen. Dabei konnte kein Zusammenhang mit der verwendeten Aufbereitungstechnik hergestellt werden.

Der ergänzend verwendete Neutralrottest zeigte nur bei stark reizenden Verbindungen wie 1,3-Dichloraceton und Dibromacetonitril Übereinstimmungen zum HET-CAM-Test. Für die im HET-CAM-Test reizende Trichloressigsäure kam der Neutralrottest zu gegenteiligen Ergebnis. Daher ist der Neutralrottest in der verwendeten Form nur wenig geeignet, um die Reizwirkungen der untersuchten Substanzen zu ermitteln.

Es sind weitere Untersuchungen notwendig, die zu einfacheren und aussagekräftigeren Biotests führen, um ein besseres Verständnis der Reizwirkung durch die in Schwimmbecken wasser vorhandenen Verbindungen zu erhalten.

Die zu Anfang der Arbeit aufgestellte Hypothese, dass die in der Wasseraufbereitung verwendeten Sandfilter einen deutlichen Einfluss auf die DNP-Bildung haben, konnte nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen die Schlussfolgerung zu, dass die DNP-Neubildung eher im Schwimmbecken stattfindet. Unter bestimmten Betriebsbedingungen, wie einer starken Beladung des Filters, könnte dieser aber auch zur DNP-Bildung beitragen. Dies müsste in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Beim Einsatz zeitgemäßer Aufbereitungstechnik und einem Betrieb gemäß der Vorgaben der DIN 19643 können die in der DIN vorgegebenen Grenzwerte für THM und gebundenes Chlor in der Regel eingehalten werden. Durch Anpassen von älteren Aufbereitungsanlagen an den Stand der Technik könnten die im Schwimmbeckenwasser unerwünschten DNP minimiert werden.