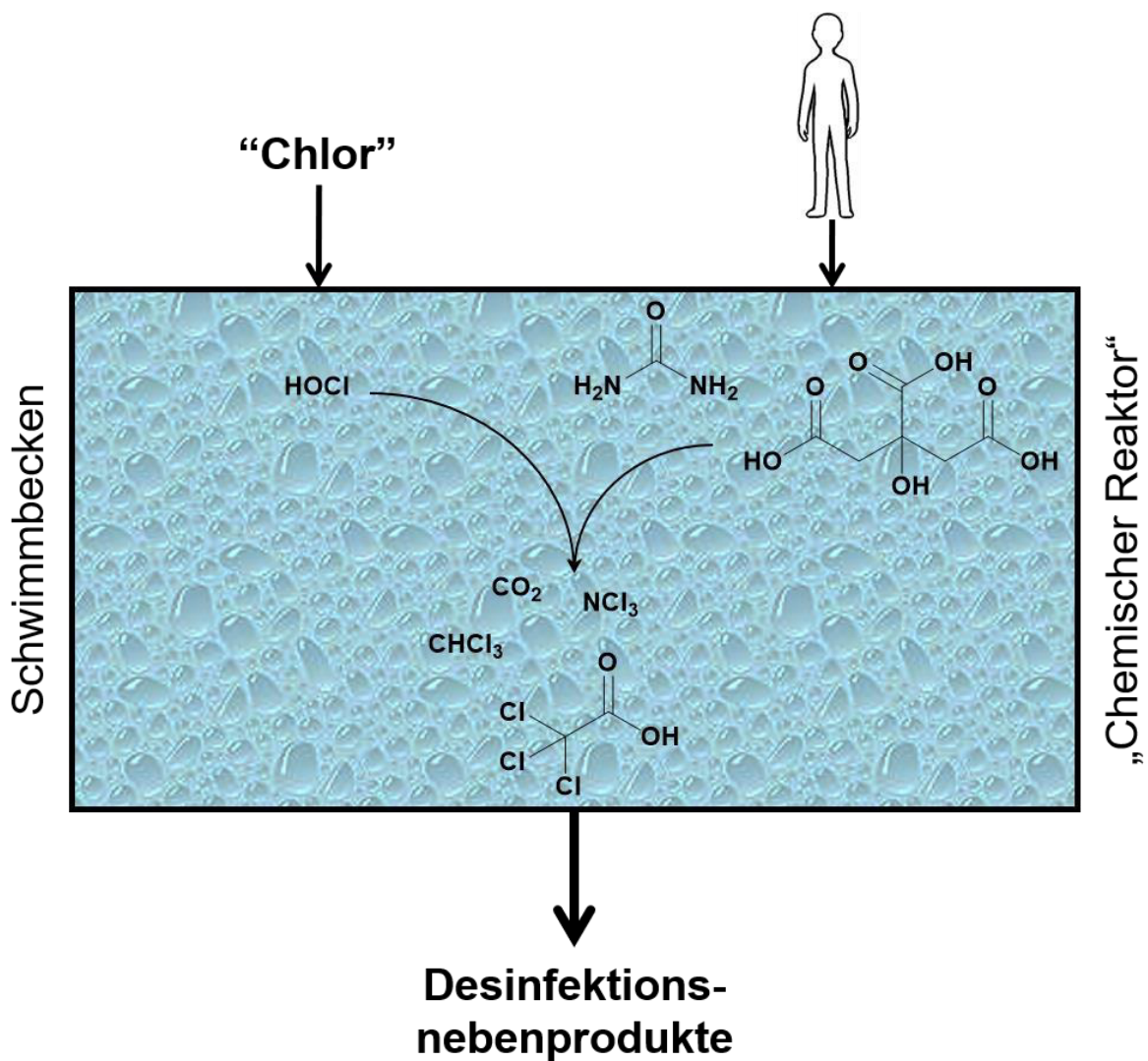


# Bildungskinetik von Wasserdesinfektionsnebenprodukten





# Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Master of Science

**Tim Schlosser**

aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung:

29.06.2018



# **Bildungskinetik von Wasserdesinfektionsnebenprodukten**

Gutachter: Prof. (apl.) Dr. Hans-Robert Volpp  
Priv.-Doz. Dr. Lothar Erdinger

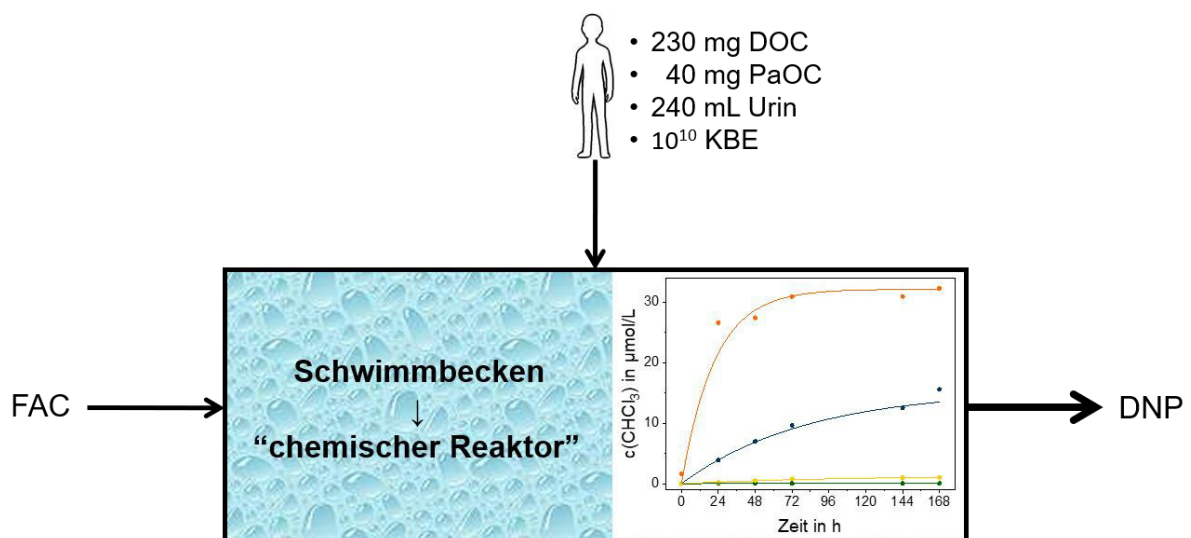


# Kurzzusammenfassung

Desinfektion ist im Bereich der Schwimmbadwasseraufbereitung obligatorisch, um aus Sicht des Infektionsschutzes die Sicherheit der Badegäste zu gewährleisten. Das am häufigsten eingesetzte Desinfektionsmittel ist freies Chlor (FAC), das aufgrund seiner hohen Reaktivität auch mit Verunreinigungen in verschiedener Form reagieren kann. Dabei entsteht eine Vielzahl an sogenannten Desinfektionsnebenprodukten (DNP). Bisherige Forschungen haben sich mit der Identifizierung der unterschiedlichen DNP, deren Entstehung bei Verwendung verschiedener Aufbereitungstechnologien, den absoluten Konzentrationen im Wasser und in der Luft sowie den Auswirkungen auf den Menschen befasst. Dementgegen gibt es zu der Chemie hinter der Entstehung kaum Untersuchungen.

Die vorliegende Arbeit ist die erste umfassende und systematische Studie, die die Entstehung von DNP aus verschiedenen Quellen und darüber hinaus die konkrete Kinetik auf molekularer Ebene untersucht. Zunächst wurde der Eintrag von Verunreinigungen durch Badegäste bestimmt, der im Schnitt 230 mg gelösten organischen Kohlenstoff (DOC), 40 mg partikulären organischen Kohlenstoff (PaOC),  $10^{10}$  Bakterien (KBE) und 240 mL Urin pro Person beträgt. In weiteren Untersuchungen wurde das Trihalogenmethan-Bildungspotential aus den o. g. Verunreinigungen zu 100 mg Chloroform pro Person bestimmt, das zu 63 % Urin und zu 35 % Verunreinigungen von der Haut zugeordnet werden konnte. Anschließend wurden die Kinetiken von 13 potentiellen Vorläufer-Verbindungen sowie von Gemischen untersucht und Zitronensäure als wichtigster Vorläufer für die Bildung von Chloroform identifiziert. Die Ergebnisse zeigten zudem, dass die Chloroform-Bildung aus Zitronensäure ein verhältnismäßig langsamer Prozess ist (Ausbeute < 60 % nach vier Tagen).

Diese Ergebnisse, insbesondere die Kinetiken, wurden im Rahmen des EU-Projekts „Intelli-pool“ in ein Modell zur Vorhersage von DNP-Konzentrationen in Schwimmbädern implementiert, das bereits zur Optimierung der Technik von Schwimmbadanlagen genutzt wird.





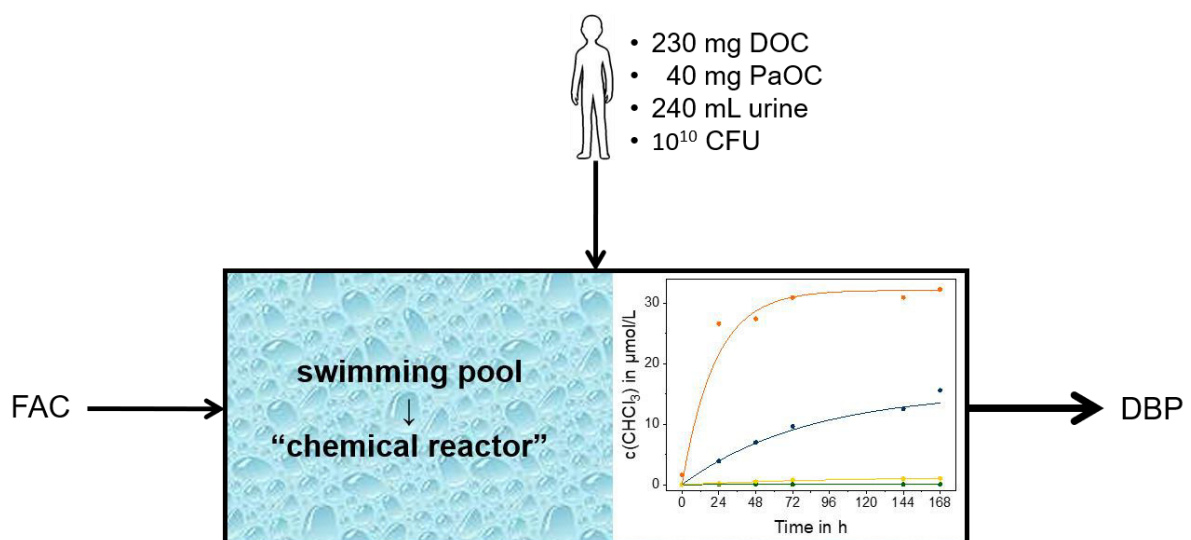


# Abstract

In the area of swimming pool water treatment, disinfection is obligatory to ensure the safety of bathers against the spread of infectious diseases. The disinfectant mainly used is free available chlorine (FAC), which additionally may react with pollutants due to its high reactivity. Because of these reactions, a high variety of so called disinfection by-products (DBP) occurs. Up to now, research was focused on the identification of DBP, the relation of the occurrence to different water treatment technologies, the absolute concentrations in water as well as in the air and the potential hazards for humans. However, there are only few studies about the chemistry behind.

This thesis is the first comprehensive and systematic study investigating the formation of DBP from different sources and beyond that the specific kinetics on a molecular level. At first, the input of pollutants by bathers was determined to be 230 mg dissolved organic carbon (DOC), 40 mg particulate organic carbon (PaOC),  $10^{10}$  bacteria (CFU) and 240 mL urine per person. In further investigations the trihalomethane forming potential was determined for the pollutants mentioned above to be 100 mg chloroform per person, of which 63 % could be related to urine and 35 % to contaminants from the skin, respectively. Afterwards, the kinetics of 13 precursor compounds as well as mixtures were analyzed, and citric acid was identified as the main precursor to chloroform formation. Furthermore, the results showed that the chloroform formation from citric acid is a comparatively slow process (yield < 60 % after four days).

Within the scope of the EU project "Intellipool", these results and especially the kinetics were implemented in a model for the prediction of DBP concentrations in swimming pools, which is already applied for the optimization of the technologies used in swimming facilities.





# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	V
<b>1. Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Schwimmbadwasser und seine Aufbereitung	5
2.1.1. Schwimmbadwasser-Aufbereitung nach DIN 19643	6
2.1.1.1. Wichtige Parameter	10
2.1.1.2. Flockung	12
2.1.1.3. Chlorung	12
2.1.1.4. UV-Bestrahlung	12
2.1.1.5. Aktivkohle	13
2.1.2. Historischer und internationaler Vergleich	13
2.1.2.1. Historische Entwicklung der Schwimmbadwasser- Aufbereitung	13
2.1.2.2. Vergleich von internationalen Gesetzen und Normen	15
2.2. Eintrag von Verunreinigungen	22
2.2.1. Quantifizierung von anthropogenen Verunreinigungen	24
2.3. Desinfektion und Desinfektionsnebenprodukte	31
2.3.1. Desinfektionsmittel	31
2.3.2. Hypochlorige Säure und ihre Chemie in wässriger Lösung	35
2.3.2.1. Bestimmung von freiem und gebundenem Chlor	39
2.3.3. Desinfektionsnebenprodukte	41
2.3.3.1. Vorläufer-Verbindungen und deren Quellen	43
2.3.3.2. Bildung in Schwimmbadwasser – Reaktionen und Mechanismen	45
2.3.3.3. Übersicht und Einteilung	49
2.3.3.4. Quellen, die bereits bei Einbringen in das Schwimmbad Desinfektionsnebenprodukte enthalten	56

<b>3. Material und Methoden</b>	<b>57</b>
3.1. Allgemeine Vorbemerkung	57
3.1.1. Übersicht der verwendeten Chemikalien und Geräte	57
3.1.2. Kurzbeschreibung der Standardmethoden	64
3.1.2.1. Trihalogenmethane (THM)	64
3.1.2.2. Freies und gebundenes Chlor	65
3.1.2.3. NPOC/ DOC	66
3.1.2.4. pH-Wert und Leitfähigkeit	66
3.1.2.5. SAK254/ SAK436 (Färbung)	66
3.1.2.6. Trübung	67
3.1.2.7. Permanganat-Index (PI; auch: Oxidierbarkeit)	67
3.1.2.8. Kalium	67
3.1.2.9. Cyanid	67
3.1.2.10. Bromid, Chlorid, Nitrat, Chlorit und Chlorat	68
3.1.2.11. Mikrobiologische Untersuchungen	68
3.1.3. Beschreibung der eigenen Methoden	69
3.1.3.1. THM-Bildungspotential (THM-BP)	69
3.1.3.2. Harnstoff	69
3.1.3.3. Flüchtige Desinfektionsnebenprodukte	70
3.1.3.4. CO <sub>2</sub>	71
3.2. Probenahme	72
3.2.1. Einzelmessungen in Schwimmbädern und Tagesprofile	72
3.2.2. Urinproben	72
3.3. Untersuchungen zum Eintrag von Verunreinigung in Schwimmbadwasser	73
3.3.1. Bestimmung des Urineintrags über Kalium	73
3.3.2. „Badewannenexperiment“ – Bestimmung des Eintrags der Verunreinigungen von der Haut	73
3.4. Chloroform-Bildung	75
3.4.1. Chloroform aus anthropogenen Verunreinigungen	75
3.4.1.1. Urin	75
3.4.1.2. „Schweiß“	76
3.4.1.3. Haut	76

3.4.1.4. Haare	76
3.4.1.5. Bakterien	77
3.4.2. Chloroform aus nicht-anthropogenen Verunreinigungen	78
3.4.2.1. Füllwasser (Trinkwasser)	78
3.4.2.2. Chemikalien	78
3.4.3. Chloroform aus synthetischen Verunreinigungen	78
3.4.3.1. Gemische (BFA)	78
3.4.3.2. Einzelverbindungen	79
3.5. Reaktionskinetik der Chloroform-Bildung	80
3.6. Untersuchungen zu weiteren Desinfektionsnebenprodukten	81
3.6.1. Chlorcyan	81
3.6.2. Trichloramin	82
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>85</b>
4.1. Untersuchungen zum Eintrag von Verunreinigungen in Schwimmbadwasser	85
4.1.1. Bestimmung des Urineintrags über Kalium	86
4.1.2. „Badewannenexperiment“ – Bestimmung des Eintrags von Verunreinigungen von der Haut	95
4.2. Chloroform-Bildung	103
4.2.1. Chloroform aus anthropogenen Verunreinigungen	104
4.2.1.1. Urin	104
4.2.1.2. „Schweiß“	111
4.2.1.3. Haut	111
4.2.1.4. Haare	114
4.2.1.5. Bakterien	114
4.2.2. Chloroform aus nicht-anthropogenen Verunreinigungen	118
4.2.2.1. Füllwasser (Trinkwasser)	118
4.2.2.2. Chemikalien	118
4.2.3. Chloroform aus synthetischen Verunreinigungen	120
4.2.3.1. Gemische (BFA)	122
4.2.3.2. Einzelverbindungen	130

4.3. Reaktionskinetik der Chloroform-Bildung	152
4.3.1. Zitronensäure	152
4.3.2. Brenztraubensäure	157
4.4. Untersuchungen zu weiteren Desinfektionsnebenprodukten	163
4.4.1. Chlorcyan	164
4.4.2. Trichloramin	171
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>175</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>179</b>
<b>7. Anhang</b>	<b>189</b>
7.1. „Badewannenexperiment“ – Anleitung/ Fragebogen	189
7.2. Grundrisse der Becken der Hallenbäder für Tagesprofile	190
7.3. Detaillierte Auswertung des „Badewannenexperiments“ nach Parameter	191
7.4. Übersicht über die potentiellen Vorläufer zur Bildung von Chloroform	196
7.5. Übersicht über wissenschaftliche Aktivitäten	202
Abbildungsverzeichnis	205
Schemataverzeichnis	213
Tabellenverzeichnis	215
Danksagung	221

## Abkürzungsverzeichnis

ABTS	2,2'-Azino-di-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)
ADS	Acetondicarbonsäure
BCDMH	1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin
BFA	Bodyfluid-Analogon ( <i>engl.</i> : body fluid analogue)
CDC	Centers for Disease Control and Prevention
C.I.	Konfidenzintervall ( <i>engl.</i> : confidence interval)
DBP	disinfection by-product
DEV	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
DIN	Deutsches Institut für Normung
DNP	Desinfektionsnebenprodukt
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff ( <i>engl.</i> : dissolved organic carbon)
DPD	<i>N,N</i> -Diethyl- <i>p</i> -phenylendiamin
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
FAC	freies Chlor ( <i>engl.</i> : free available chlorine)
FNU	Formazine Nephelometric Units
GC	Gaschromatographie
HAA	halogenierte Essigsäure ( <i>engl.</i> haloacetic acid)
HS	Dampfraum ( <i>engl.</i> : headspace)
IARC	Internationale Agentur für Krebsforschung ( <i>engl.</i> : International Agency for Research on Cancer)
IC	Ionenchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma ( <i>engl.</i> : inductively coupled plasma)
KBE	koloniebildende Einheit
LAA	Lithiumacetoacetat
<i>Legionella spec.</i>	<i>Legionella species</i>

MAHC	Model Aquatic Health Code
MS	Massenspektrometrie
NOM	natürliche organische Materie ( <i>engl.</i> : natural organic matter)
NPOC	nicht-ausblasbarer organischer Kohlenstoff ( <i>engl.</i> : non-purgeable organic carbon)
NTU	Nephelometrischer Trübungswert ( <i>engl.</i> : Nephelometric Turbidity Unit)
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
PaOC	partikulärer organischer Kohlenstoff ( <i>engl.</i> : particulate organic carbon)
PI	Permanganat-Index
ppm	Millionstel ( <i>engl.</i> : parts per million)
PWTAG	Pool Water Treatment Advisory Group
RO	Reaktionsordnung
RT	Raumtemperatur
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
THM	Trihalogenmethan
THM-BP	Trihalogenmethan-Bildungspotential
TN	Gesamtstickstoff ( <i>engl.</i> : total nitrogen)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff ( <i>engl.</i> : total organic carbon)
UV	ultraviolett
WHO	Weltgesundheitsorganisation ( <i>engl.</i> : World Health Organization)
ZS	Zitronensäure



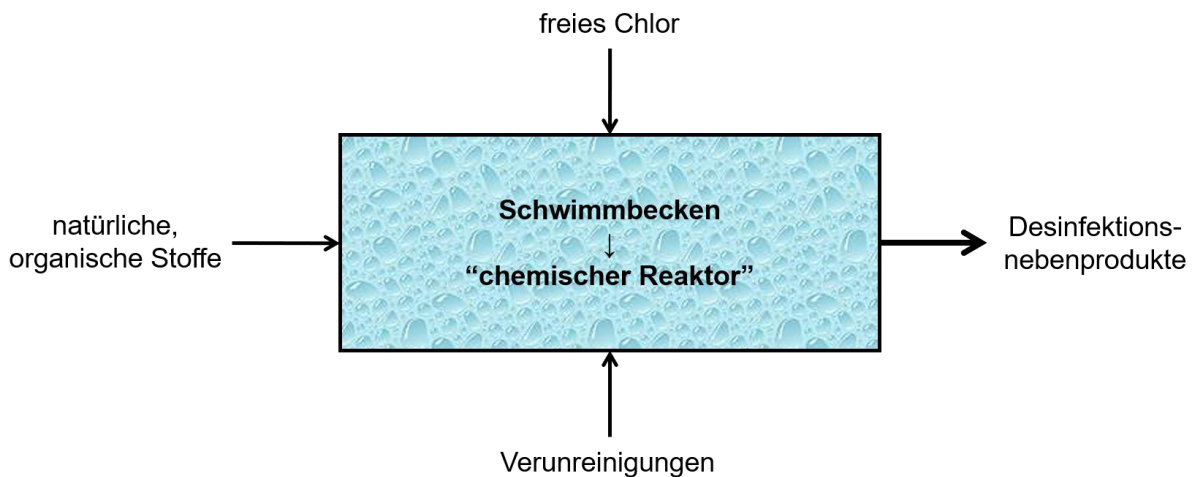
# 1. Motivation und Zielsetzung

Hinter dem allgemein bekannten Schwimmbadwasser, wie es beispielsweise aus klassischen Frei- und Hallenbädern bekannt ist, verbirgt sich eine komplexe Aufbereitungsanlage. Diese umfasst i.d.R. mehrere Stufen. Einerseits kommen physikalische Methoden wie die Filtration zur Abtrennung grober Verunreinigungen und andererseits chemische Methoden wie die Desinfektion zum Einsatz, damit hygienisch unbedenkliches Wasser im Becken zur Verfügung gestellt werden kann.<sup>[1]</sup>

Gesetzliche Grundlage bildet in Deutschland das Infektionsschutzgesetz und entsprechend § 37 des Infektionsschutzgesetzes muss gewährleistet sein, dass von Schwimmbadwasser keine Gesundheitsgefahr für den Menschen ausgeht. Dabei wird besonders die Übertragung von Krankheiten hervorgehoben.<sup>[2]</sup>

Seit ca. 100 Jahren wird in Deutschland Chlor in verschiedenen Formen wie Chlorgas oder Hypochlorit-Lösung als Desinfektionsmittel zur Abtötung von Vektoren für Infektionskrankheiten eingesetzt. Grund hierfür ist die sehr gute Wirkung und die Möglichkeit dieses auch im Becken mit direktem Kontakt zum Badegast vorhalten zu können, da Hypochlorige Säure und Hypochlorite in den im Schwimmbadbereich eingesetzten Konzentrationen von  $\leq 10$  mg/L als ungefährlich gelten.<sup>[3]</sup>

Der größte Nachteil von Chlor ergibt sich aus seiner hohen Reaktivität, die zu verschiedensten Reaktionen führt. Diese sind unspezifisch und betreffen neben den Vektoren für Infektionskrankheiten auch alle anderen organischen Verunreinigungen (vgl. Abbildung 1.1). Daraus resultieren die sogenannten Desinfektionsnebenprodukte, die eine Vielzahl chlorierter und oxidierter Verbindungen umfassen. Einige dieser Verbindungen wie Chloroform oder Trichloramin sind gesundheitsschädlich und dementsprechend in den aktuellen Normen bzw. Gesetzen reguliert.<sup>[1, 4, 5]</sup>



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des Schwimmbeckens. Freies Chlor reagiert mit Verunreinigungen und natürlichen organischen Stoffen unter Bildung von Desinfektionsnebenprodukten, wodurch das Schwimmbecken bildlich gesehen zu einem chemischen Reaktor wird.

Die Aufbereitungsanlage von Schwimmbädern ist typischerweise ein Kreislauf, in den nur definierte Mengen an Frischwasser zugegeben werden müssen.<sup>[1]</sup> Dies stellt hinsichtlich der Entfernung von Verunreinigungen – die obligatorisch für die Hygiene ist – eine besondere Herausforderung dar. Insbesondere das Austragen gelöster Stoffe ist schwierig. Daher ist es notwendig, dass bereits die Bildung der potentiell gefährlichen Desinfektionsnebenprodukte unterbunden oder zumindest eine schnelle Entfernung dieser aus dem Aufbereitungskreislauf erzielt werden kann.

Aus diesem Grund sind fundierte Kenntnisse bezüglich der chemischen Vorgänge innerhalb des Wassers von großer Bedeutung, um neue Aufbereitungstechnologien zu entwickeln und beim Bau neuer Schwimmbad-Einrichtungen zu berücksichtigen. Dabei sollten dann auch die Hydraulik im Becken, die Umwälzleistung sowie die Lüftungsanlage an die Erfordernisse zur Minimierung der Desinfektionsnebenprodukte angepasst werden.

Bisherige Studien haben sich ausschließlich mit den Konzentrationen einiger weniger Desinfektionsnebenprodukte im Wasser sowie in der Luft verschiedener Schwimmbad-Einrichtungen befasst.<sup>[5]</sup> Dabei wurde in einigen Studien auch ein direkter Bezug zu verschiedenen Aufbereitungstechnologien hergestellt.<sup>[6]</sup> Darüber hinaus gab es Untersuchungen, in denen die Auswirkungen auf den menschlichen Körper unter verschiedenen Bedingungen bestimmt wurden.<sup>[4]</sup>

Da es bisher keine Untersuchungen zu den chemischen Prozessen im Wasser gab, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit wissenschaftliche Grundlagen zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten und den zugrundeliegenden Prozessen im Wasser zu erarbeiten. Um dies zu erreichen, wurden folgende Ziele für Untersuchungen definiert:

1. Quantifizierung des Eintrags von Verunreinigungen aus verschiedenen Quellen,
2. Identifizierung der wichtigsten Vorläufer für Desinfektionsnebenprodukte und
3. Bestimmung kinetischer Daten.

Da in der Literatur kaum Daten zum Eintrag von Verunreinigungen vorhanden sind, sollten zunächst mögliche Quellen identifiziert und anschließend quantifiziert werden.

Im zweiten Schritt sollte dann das komplexe System des Schwimmbadwassers auf einzelne Verunreinigungsquellen reduziert werden, um aus diesen potentielle Vorläufer-Verbindungen für Desinfektionsnebenprodukte zu identifizieren. An dieser Stelle sollte zunächst als Desinfektionsnebenprodukt Chloroform untersucht werden, da für dieses zu den Konzentrationen in Schwimmbädern eine gute Datengrundlage besteht und verlässliche Analytik zur Verfügung steht, die bereits in routinemäßigen Wasseruntersuchungen Anwendung findet.

Abschließend sollten basierend auf den zuvor gelegten Grundlagen kinetische Daten erhoben werden, um Möglichkeiten zur Vermeidung oder Beeinflussung der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten zu finden.

Im Rahmen des EU-Projektes „Intellipool“ sollten die neuen Erkenntnisse in Zusammenarbeit mit Ingenieuren und Programmierern in ein Modell zur Vorhersage von Desinfektionsnebenprodukt-Konzentrationen sowohl im Wasser als auch in der Hallenbad-Luft implementiert werden. Ziel des Projektes war es, dieses Modell zur Verbesserung der Beckenhydraulik, der Aufbereitungsanlage und der Ventilation inklusive Entwicklung neuer Verfahren zu verwenden, um den Schwimmbad-Besuch noch angenehmer zu machen und vor allem in Hinblick auf Desinfektionsnebenprodukte das Gesundheitsrisiko weiter zu senken.



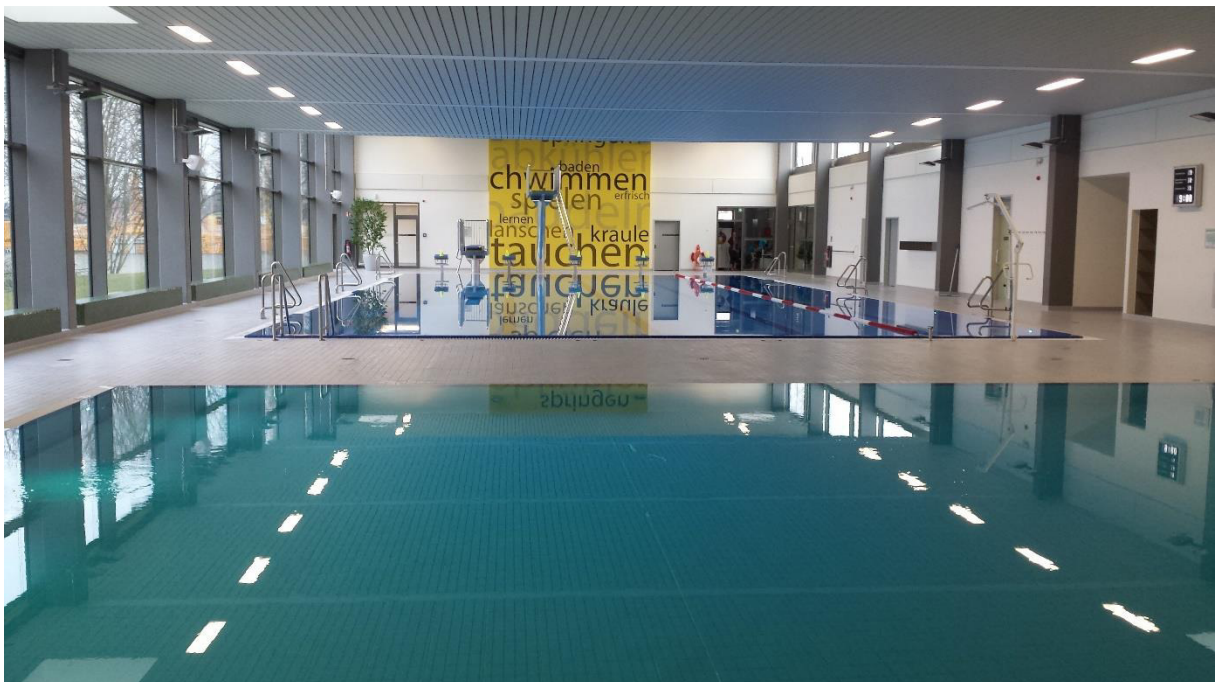
## 2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen für die vorliegende Arbeit zusammengefasst. Da die technischen Aspekte zum Verständnis des Forschungsvorhabens unabdinglich sind, wird zunächst dieser Teil umfassend dargestellt, bevor die näheren Hintergründe zur Chemie erläutert werden.

### 2.1. Schwimmbadwasser und seine Aufbereitung

Die Schwimmbadwasser-Aufbereitung spielt bei den Betrachtungen zur Hygiene des Wassers eine entscheidende Rolle. Als Badegast in einem Schwimmbad oder einer Freizeitanlage mit Schwimm- und Badebecken, bekommt man diese in der Regel nicht zu Gesicht. Das Bild, das sich typischerweise abzeichnet, ist in Abbildung 2.1 dargestellt: Man sieht das Becken mit Überlaufrinne, die Bademeisterkabine und ggf. noch verschlossene Türen, hinter denen sich der Zugang zur Technik verbirgt.

Für den Badegast spielt die Technik hinter dem Schwimmbecken i.d.R. eine untergeordnete Rolle, sofern das Schwimmbadwasser ästhetisch und hygienisch einwandfrei ist.



**Abbildung 2.1:** Foto einer Schwimmbadhalle. Das Wasser wird in diesem Schwimmbad mit einer Ultrafiltrationsanlage aufbereitet.

Im Gegensatz zu Trinkwasser ergeben sich bei Schwimmbadwasser andere Herausforderungen hinsichtlich der Hygiene, da das Schwimmbadwasser über einen längeren Zeitraum genutzt oder wiederverwendet wird. Folglich kann das Schwimmbadwasser kontinuierlich mit Verunreinigungen und Keimen belastet werden.<sup>[7]</sup>

In Deutschland ist Wasser aus infektionsepidemiologischer Sicht im 7. Abschnitt des Infektionsschutzgesetzes (§§ 37 – 41) reguliert. In diesem regelt § 37 die Beschaffenheit des Wassers und gibt vor, dass von diesem keine Schädigung der menschlichen Gesundheit ausgehen darf. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Übertragung von Infektionen. Zudem wird darin vorgegeben, dass die Aufbereitungsanlage von Schwimm- und Badebecken eine Desinfektion enthalten muss.<sup>[2]</sup>

In § 38 ist vorgegeben, dass die nähere Definition der Beschaffenheit des Wassers per Rechtsverordnung bestimmt werden soll. Im Gegensatz zu Trinkwasser, für das die Trinkwasserverordnung erlassen wurde, gibt es für Schwimmbadwasser keine Rechtsverordnung. An dieser Stelle gilt als allgemein anerkannte Regel der Technik die DIN 19643.<sup>[1, 2, 8]</sup>

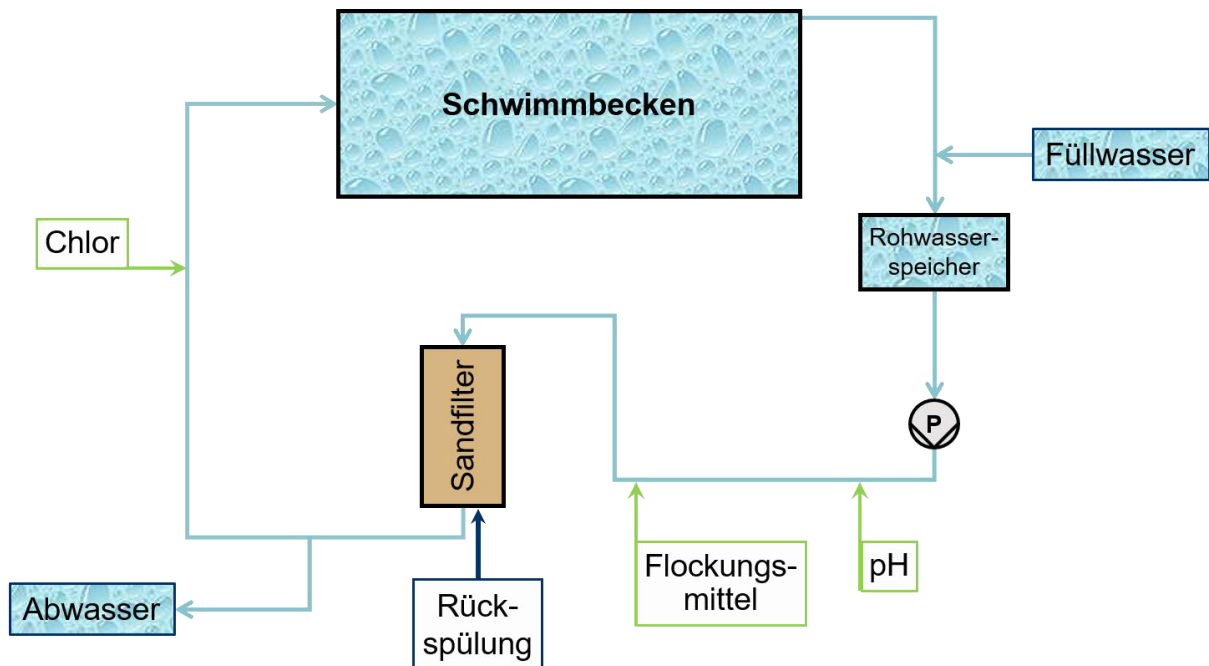
Für die Überwachung der Einhaltung der Vorgaben entsprechend DIN 19643 sind die Gesundheitsämter zuständig, wobei die erforderlichen Untersuchungen vom Betreiber in Auftrag gegeben und auch kostenmäßig getragen werden müssen. Als zusätzliches Hilfsmittel für die Gesundheitsämter gibt es die Empfehlungen des Umweltbundesamtes.<sup>[2, 9]</sup>

Einer Umfrage des Umweltbundesamtes aus dem Jahr 2010 zufolge werden 91 % der Schwimmbäder in Deutschland entsprechend DIN 19643 betrieben. Gleichzeitig arbeiten 99 % der Gesundheitsämter mit den allgemein anerkannten Regeln der Technik und 93 % zusätzlich mit den Empfehlungen des Umweltbundesamtes.<sup>[10]</sup>

### **2.1.1. Schwimmbadwasser-Aufbereitung nach DIN 19643**

Die DIN 19643 stellt die allgemein anerkannten Regeln der Technik dar, nach denen Schwimmbadwasser aufbereitet und untersucht wird. In ihrer aktuellen Fassung von 2012 umfasst sie vier Teile.<sup>[1]</sup>

Um das Wasser in hygienisch einwandfreiem Zustand zu erhalten, ist ein komplexes Aufbereitungssystem notwendig, das sich aus mehreren Stufen zusammensetzt. Der einfachste Fall für eine Verfahrenskombination ist Flockung – Filtration – Chlorung, die in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines Schwimmbades mit Wasseraufbereitungsanlage. Abgebildet ist die einfachste Verfahrenskombination bestehend aus Flockung, Filtration und Chlorung. Die Zugabe der Chemikalien sowie Zu- und Ablauf des Wassers am Becken sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht korrekt positioniert.<sup>[1]</sup>

Das Wasser aus dem Schwimmbecken gelangt über die Überlaufrinnen, die rund um das Becken angeordnet sind, in die Aufbereitungsanlage. Dort wird es im sog. Rohwasserspeicher aufgefangen, der dem Ausgleich von Schwankungen des Beckenvolumens bei unterschiedlicher Badebelastung dient. Als Badebelastung ist dabei die Anzahl der Personen im Becken definiert. Im Bereich des Rohwasserspeichers besteht die Möglichkeit der Einspeisung von Füllwasser, das aus hygienischer Sicht Trinkwassereigenschaften haben soll. Aus dem Rohwasserspeicher wird das Wasser über eine Pumpe in Richtung des Filters gepumpt, wobei der am häufigsten eingesetzte Filtertyp der Festbettfilter mit Sand als Filtermaterial ist. Vor dem Filter wird eine Einstellung des pH-Wertes durch Zugabe von Säure oder Lauge vorgenommen und Flockungsmittel dosiert, um die Entfernung gelöster Verunreinigungen zu verbessern. Nach dem Filter wird das Filtrat möglichst direkt gechlort und dann über entsprechende Vorrichtungen wieder dem Schwimmbecken zugeführt.

Darüber hinaus ist in Abbildung 2.2 die Rückspülung dargestellt, die zur Reinigung des Filters dient. Hierfür wird der Volumenstrom umgekehrt und der Filter mit desinfiziertem Wasser unter Fluidisierung des Filtermaterials von unten nach oben gespült. Dabei werden die am Filtermaterial anhaftenden Verunreinigungen durch Reibung abgelöst und mit dem Rückspülwasser,

das typischerweise aus dem Kreislauf entnommen wird, als Abwasser über einen Trichter in die Kanalisation entsorgt.

Neben der bereits beschriebenen Verfahrenskombination sind weitere Verfahrensstufen und -kombinationen nach DIN 19643 zugelassen. Nachfolgend sind alle möglichen Verfahrensstufen ohne Zuordnung zu einer Verfahrenskombination aufgelistet:<sup>[1]</sup>

- Flockung
- Adsorption an Pulver-Aktivkohle
- Filtration
- Mehrschichtfiltration mit adsorptiver Kohle
- Anschwemmfiltration
- Ultrafiltration
- Adsorption an Korn-Aktivkohle (als separate Filtrationseinheit)
- Ozonung (vor Filtration mit Sorptionseigenschaften)
- Sorptionsfiltration
- Mehrschichtfiltration mit Sorptionswirkung
- UV-Bestrahlung (nach Filtration)
- Chlorung (immer zum Schluss; in jeder Verfahrenskombination)

Zu dieser Liste ist anzumerken, dass die Verfahrensstufen entsprechend der möglichen Reihenfolge ihres Einsatzes in einer Verfahrenskombination aufgeführt und beliebige Kombinationen der einzelnen Verfahrensstufen nicht möglich sind. So werden beispielsweise nicht mehrere Filtrationseinheiten direkt hintereinandergeschaltet, weshalb Filtration, Mehrschichtfiltration, Anschwemmfiltration und Ultrafiltration in jeweils separaten Verfahrenskombinationen eingesetzt werden.

In einer Umfrage haben Gabrio et al. die Schwimmbäder in Deutschland nach Art der Aufbereitung befragt und anschließend eine Einteilung vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass 72 % die Verfahrenskombination Flockung – Filtration – Chlorung nutzen. Die Ozonung als zusätzliche Verfahrensstufe wird hingegen nur bei 6 % der befragten Schwimmbäder eingesetzt.<sup>[11]</sup>



Des Weiteren gibt es Anforderungen an die Konstruktion, da über Beckendurchströmung und -hydraulik das Abführen von Verunreinigungen in die Aufbereitungsanlage sowie eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Desinfektionsmittels zu gewährleisten ist. Dabei soll das Desinfektionsmittel an allen Stellen des Beckens, insbesondere an der Wasseroberfläche, in der für eine effektive Desinfektion erforderlichen Konzentration enthalten sein. Diese Desinfektionsmittelkapazität soll zu jedem Zeitpunkt, insbesondere während der Öffnungszeiten, vorliegen, um die von den Badegästen eingetragenen Mikroorganismen direkt und möglichst schnell abzutöten.<sup>[1]</sup>

Auch bei den Chemikalien macht die DIN 19643 sehr präzise Vorgaben bezüglich der Dosierung und der zu verwendenden Stoffe. Als Desinfektionsmittel sind nur freies Chlor (FAC) in verschiedenen Formen sowie Ozon und für die pH-Wert-Einstellung Kohlenstoffdioxid, die Natriumsalze der Kohlensäure sowie Natriumhydroxid bzw. Salzsäure, Schwefelsäure sowie Natriumhydrogensulfat aufgeführt. Dabei spielt auch die Berücksichtigung des Umweltschutzes eine Rolle.<sup>[1]</sup>

Da nicht alle Verunreinigungen mittels Filtration entfernt werden können, muss zur Regulierung der Konzentrationen der nicht entfernbaren Stoffe eine Verdünnung vorgenommen werden. Die DIN 19643 sieht hierfür eine Frischwasserzugabe von mind. 30 L pro Badegast und Tag vor, die entweder kontinuierlich, täglich oder im Wochenquerschnitt erfolgen sollte. In der praktischen Anwendung ergibt sich aus der regelmäßigen Rückspülung der Filter, die entweder mind. einmal pro Woche oder belastungsabhängig durchgeführt werden sollte, ein Austrag an Wasser, das durch Frischwasser ersetzt werden muss. Das Volumen der Frischwasserzugabe aus der Rückspülung kann mit der Vorgabe entsprechend der Anzahl der Badegäste verrechnet werden.<sup>[1]</sup>

Schlussendlich sollte die Aufbereitungsanlage einen stationären Zustand zwischen Reinigung und Verunreinigung unter Berücksichtigung der Badebelastung und der nötigen Transportvorgänge erzeugen.

In den folgenden Unterkapiteln 2.1.1.1. – 2.1.1.5. sind die wichtigsten Parameter sowie die Aufgaben der für die Bildung bzw. Entfernung der Desinfektionsnebenprodukte relevanten Verfahrensstufen aufgeführt.

### 2.1.1.1. Wichtige Parameter

Rein- und Beckenwasser müssen bestimmte Anforderungen erfüllen, da sie in direkten Kontakt mit den Badegästen kommen. Reinwasser ist das vollständig aufbereitete Wasser vor Wiedereintritt in das Becken, das hinreichende Mengen des Desinfektionsmittels zur Erhaltung der Desinfektionsmittelkapazität enthalten sollte. Wie bereits erläutert, liegt die wichtigste Anforderung an die Wasserqualität nach § 37 des Infektionsschutzgesetzes auf den mikrobiologischen Parametern. Diese sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Darüber hinaus gibt es für Legionellen einen technischen Maßnahmewert von 100 koloniebildenden Einheiten (KBE) pro 100 mL.<sup>[1, 2]</sup>

Die Anzahl der chemischen und physikalisch-chemischen Parameter ist deutlich größer. Diese dienen der Prozesskontrolle. Die für diese Arbeit relevanten chemischen und physikalisch-chemischen Parameter sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Interessant bei diesen ist der Grenzwert für die Trihalogenmethane, der mit 20 µg/L unter dem in der Trinkwasserverordnung geforderten Wert von 50 µg/L liegt.<sup>[1, 8]</sup>

Darüber hinaus müssen die Hygiene-Hilfsparameter freies Chlor (FAC), Redox-Spannung und pH-Wert kontinuierlich gemessen werden. Diese Messungen dienen gleichzeitig den Dosieranlagen als Rückmeldung für die Regelung der Volumenströme der jeweiligen Chemikalien. In bromid- bzw. iodidhaltigen Wässern wird freies Halogen als Chlor gemessen (vgl. Kapitel 2.3.2.).<sup>[1]</sup>

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die mikrobiologischen Parameter ohne *Legionella species* nach DIN 19643.<sup>[1]</sup>

Parameter	Einheit	Reinwasser	Beckenwasser
		Oberer Wert	Oberer Wert
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	KBE/100 mL	0	0
<i>Escherichia coli</i>	KBE/100 mL	0	0
Koloniezahl bei 36 °C	KBE/mL	20	100

**Tabelle 2.2:** Übersicht über die relevanten chemischen und physikalisch-chemischen Parameter für Schwimmbadwasser bei Flockung mit Aluminium-haltigen Produkten und ohne Ozonung nach DIN 19643.<sup>[1]</sup>

Parameter	Einheit	Reinwasser		Beckenwasser	
		Unterer Wert	Oberer Wert	Unterer Wert	Oberer Wert
<b>Färbung (Bestimmung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei <math>\lambda = 436</math> nm)</b>	1/m		0.4		0.5
<b>Trübung</b>	FNU		0.2		0.5
<b>Klarheit</b>				einwandfreie Sicht über den ganzen Beckenboden	
<b>pH-Wert</b>		6.5	7.2	6.5	7.2
<b>Nitrat über der Nitratkonzentration des Füllwassers</b>	mg/L				20
<b>Oxidierbarkeit Mn VII→II über dem Wert des Füllwassers als O<sub>2</sub></b>	mg/L		0.5		0.75
<b>KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch über dem Wert des Füllwassers als KMnO<sub>4</sub></b>	mg/L		2		3
<b>freies Chlor:</b> - Allgemein - mit Ozonstufe - Warmsprudelbecken	mg/L	0.3  0.7	nach Bedarf	0.3 0.2 0.7	0.6 0.5 1.0
<b>gebundenes Chlor berechnet als Differenz zwischen dem Gehalt an Gesamtchlor und dem Gehalt an freiem Chlor</b>	mg/L		0.2		0.2
<b>Trihalogenmethane berechnet als Chloroform</b>	µg/L				20
<b>Bromat</b>	mg/L				2.0
<b>Σ (Chlorit + Chlorat)</b>	mg/L				30.0

### **2.1.1.2. Flockung**

Zur Flockung werden Aluminium-, Aluminium-Eisen- oder Eisen-Produkte eingesetzt. Sie dient der Entfernung von feinsten Verunreinigungen aus dem Wasser, die ansonsten nicht durch die Filtration erfasst werden würden. Wichtig für die Flockung ist ein für das eingesetzte Flockungsmittel geeigneter pH-Wert sowie möglichst geringe Konzentrationen an Polyphosphaten, die aufgrund ihrer Komplexbildungsfähigkeit die Effektivität der Flockung herabsetzen können.<sup>[1]</sup>

Durch die Flockung werden potentielle Vorläufer für Desinfektionsnebenprodukte und ggf. auch Desinfektionsnebenprodukte aus dem Wasser koaguliert und auf dem Filter abgeschieden (vgl. Kapitel 2.3.3.).

### **2.1.1.3. Chlorung**

Zur Chlorung werden verschiedene chemische Stoffe verwendet, die in Wasser letztlich Hypochlorige Säure bzw. Hypochlorite bilden (s. Kapitel 2.3.2.). Zur Anwendung kommen Chlorgas, Natriumhypochlorit-Lösung oder Calciumhypochlorit. Von diesen können Chlorgas oder Natriumhypochlorit-Lösung auch direkt vor Ort durch Elektrolyse hergestellt werden, die optional auch im Inline-Betrieb angewendet werden kann. Die Chlorung dient der Einstellung der Desinfektionsmittelkapazität, wobei Hypochlorige Säure und ihre Salze das Desinfektionsmittel darstellen und als freies Chlor (FAC) bezeichnet werden.<sup>[1]</sup>

Neben der Abtötung von Mikroorganismen kann das FAC aufgrund seiner hohen Reaktivität mit annähernd jeder Substanz im Wasser reagieren. Aus diesen Nebenreaktionen der Desinfektion resultieren die Desinfektionsnebenprodukte (s. Kapitel 2.3.3.).

### **2.1.1.4. UV-Bestrahlung**

Zur Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (UV-Bestrahlung) werden Mitteldruckstrahler eingesetzt, wobei als untere Grenzwellenlänge 200 nm vorgegeben sind, um Ozonbildung zu vermeiden. Die UV-Bestrahlung dient der Reduzierung der Konzentration von Chloraminen.<sup>[1]</sup>

Chloramine werden auch als gebundenes Chlor bezeichnet und sind Desinfektionsnebenprodukte, die durch UV-Bestrahlung reduziert werden (s. Kapitel 2.3.3.).

### **2.1.1.5. Aktivkohle**

Aktivkohle wird in der Form von Pulver-Aktivkohle, adsorptiver Kohle oder Kornaktivkohle entweder als Zusatz, als zusätzliche Filterschicht oder als separate Filterstufe verwendet. Sie dient der Adsorption und ggf. auch der chemischen Umsetzung von Desinfektionsnebenprodukten. Darüber hinaus wird Kornaktivkohle in Filtern mit Sorptionswirkung als Katalysator für die weitere Umsetzung organischer Stoffe durch Ozon und zur Desaktivierung von Restgehalten an Ozon eingesetzt. Letzteres ist von besonderer Bedeutung, damit Ozon nicht ins Becken und dort mit den Badegästen in Kontakt kommen kann.<sup>[1]</sup>

Durch Adsorption werden Desinfektionsnebenprodukte, insbesondere auch die gelösten Chloramine und Haloforme, aus dem Wasser entfernt. Darüber hinaus baut die Aktivkohle FAC ab, das dann wiederum nicht für die Bildung weiterer Desinfektionsnebenprodukte zur Verfügung steht.

## **2.1.2. Historischer und internationaler Vergleich**

### **2.1.2.1. Historische Entwicklung der Schwimmbadwasser-Aufbereitung**

Im antiken Griechenland und im Römischen Reich gab es bereits öffentliche Bäder. Diese dienten nicht nur der Reinigung und damit der persönlichen Hygiene, sondern auch der körperlichen Ertüchtigung und waren auch von gesellschaftlicher Bedeutung als Treffpunkt für Konversationen sowie für Ankündigungen von allgemeinem Interesse. Die „Wasseraufbereitung“ in römischen Bädern erfolgte typischerweise durch ständige Erneuerung des Wassers in Form der Zugabe von Frischwasser.

In den folgenden Epochen wechselten die Ansichten hinsichtlich des Badens und der Hygiene vielfältig. Dabei hatte die Kirche einen immensen Einfluss, wobei insbesondere die Nacktheit und die damit verbundene Gefahr des Sündigens eine entscheidende Rolle spielte. Später beeinflusste auch die Angst vor der Übertragung von Krankheiten durch Wasser die Einstellung der Menschen gegenüber dem Baden.

Allerdings hat sich erst Mitte des 19. Jahrhunderts mit Beginn der Industrialisierung auch eine Weiterentwicklung der Wasseraufbereitung ergeben. Durch wachsende Städte und die damit verbundene steigende Verschmutzung sowie mangelnde Hygiene wurden Krankheiten wie Cholera oder Typhus hervorgerufen, deren Übertragungsweg bald dem Wasser zugeordnet werden konnte. Dies führte wiederum zu einem starken Anstieg des Interesses an öffentlicher Gesundheit. In diesem Zusammenhang hat Traube die Verwendung von Calciumhypochlorit

vorgeschlagen, um keimfreies Trinkwasser zur Verfügung stellen zu können. Dies wurde Ende des 19. Jahrhunderts erstmals in Hamburg angewendet und kurz darauf auch in Maidstone, England.<sup>[12, 13]</sup>

Dennoch hatten öffentliche Bäder wie beispielsweise in Deutschland das Alte Hallenbad in Heidelberg oder das Herschelbad in Mannheim neben dem Schwimmen weiterhin die wichtige Aufgabe der Versorgung der Bevölkerung mit Wannenbädern für die persönliche Hygiene, da bis Mitte des 20. Jahrhunderts nicht jede Wohnung über ein eigenes Bad verfügte.

Im Schwimmbadbereich wurde eine weiterführende Aufbereitung mit technologischem Hintergrund, die mehr als das Ersetzen des Wassers durch Frischwasser umfasste, erst Anfang des 20. Jahrhunderts eingeführt. Durch technologische Entwicklungen konnten schnelle Sandfiltration und Chlorung aus der Trinkwasseraufbereitung übernommen und auch in Schwimmbädern eingesetzt werden. Chlor wurde als Desinfektionsmittel erstmals 1910 an der Brown University in Providence in den USA angewendet. Mitte des 20. Jahrhunderts wurde in Deutschland dann die Anwendung von Trommelsiebfiltren als alternative Filtrationsmethode diskutiert, die sich damals allerdings nicht durchsetzte. In den 1960er Jahren wurde in Australien angefangen Chlor verstärkt durch Elektrolyse von Salzwasser herzustellen, um die Betriebskosten zu senken. Zu der gleichen Zeit wurde in Europa die Anwendung von Ozon aus dem Bereich der Trinkwasseraufbereitung auf die Behandlung von Schwimmbadwasser übertragen. Weitere Neuerungen folgten dann erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts mit Einsatz von UV-Lampen zur Reduzierung unerwünschter Desinfektionsnebenprodukte und der Entwicklung der modernen Ultrafiltrationsanlagen.<sup>[1, 14, 15]</sup>

Weitere Varianten in der Schwimmbadwasser-Aufbereitung sind die Anschwemmfiltration und das Brom-Ozon-Verfahren, denen allerdings kein konkreter Zeitpunkt der Einführung zugeordnet werden kann.

In den Archiven des Badewesens berichtete Lühr 1953 sehr detailliert über die Entwicklung der Warmbadeanstalten in Hamburg. Vor Beginn des 20. Jahrhunderts wurde dort eine Frischwasserzugabe von 1000 L/ Badegast und mindestens jeden zweiten Tag ein kompletter Austausch des Beckeninhalts verbunden mit einer gründlichen Reinigung des Beckens zur Erhaltung einer hinreichenden Wasserqualität durchgeführt. 1905 testeten die Hamburger Wasserwerke dann erste Filtereinheiten aus Sieben und Koks, allerdings ohne Erfolg, da diese zu schnell verstopften. Bereits 1908 wurde dann eine Kombination aus Belüftung und nachfolgender Sandfiltration erfolgreich eingeführt, wobei auch eine Rückspülung der Sandfilter mit

einbezogen wurde. Dadurch konnte eine Füllung des Beckens drei Wochen lang verwendet werden. Ab 1921 folgten die Warmbadeanstalten in Hamburg dem Breslauer Beispiel und verwendeten Chlor als Desinfektionsmittel durch Einsatz von Chlorgas und verfolgten zusätzlich das Ziel einer Desinfektionsmittelkapazität von bis zu 0.3 mg/L.<sup>[3]</sup>

Darüber hinaus wurde zur Reduzierung der Geruchs- und Geschmacksbelästigung durch Chlor 1927 die Chloraminierung von den Hamburger Wasserwerken eingeführt. Hierfür wurde dem Chlorgas eine definierte Menge Salmiak bzw. Ammoniak zugesetzt, was zur Bildung von Chloraminen führt.<sup>[3]</sup>

Insgesamt führten alle in Hamburg untersuchten Maßnahmen zu einer deutlich besseren Wasserqualität und darüber hinaus konnte der Frischwasserzusatz auf 100 L/ Badegast reduziert werden. Dies entspricht im Durchschnitt einem kompletten Austausch des Beckeninhalts innerhalb der bereits erwähnten drei Wochen.<sup>[3]</sup>

Auch die Chlor-Konzentrationen veränderten sich im Laufe der Zeit: Zu Beginn des Einsatzes in Schwimmbädern Anfang des 20. Jahrhunderts waren diese im Bereich von 0.1 – 0.5 mg/L und wurden in den 1950er Jahren erhöht. Heute sind Konzentration von bis zu 10 mg/L möglich (vgl. Kapitel 2.1.2.2.). Grund hierfür sind zwei unterschiedliche Ansätze: einerseits der Einsatz möglichst geringer Chlor-Konzentration und andererseits die Verwendung hoher Konzentrationen über 1 mg/L. Hintergrund für den zweiten Fall ist die sogenannte Knickpunktchlorung, die dazu führt, dass kein gebundenes Chlor (Chloramine) mehr im Wasser vorliegt. Darüber hinaus ist bei höheren Chlor-Konzentrationen ein höherer pH-Wert für eine hinreichende desinfizierende Aktivität ausreichend, was in Kombination beider Faktoren zu einer Reduzierung der reizenden Wirkung führt (s. auch Kapitel 2.3.2.).<sup>[7, 16]</sup>

### **2.1.2.2. Vergleich von internationalen Gesetzen und Normen**

In Europa gibt es keine einheitlichen Gesetze oder Normen bezüglich der Schwimmbadwasser-Aufbereitung. Daher legt jedes Land selbst fest, welche Voraussetzungen eine Schwimmbadanlage erfüllen muss und wie die Sicherheit der Badegäste gewährleistet werden soll. In einigen Ländern wie Österreich und Dänemark sind die Vorgaben in Gesetze gefasst, wohingegen beispielsweise in Deutschland und Italien Normen als allgemein anerkannte Regeln der Technik die Grundlage für die Schwimmbadwasser-Aufbereitung darstellen. Trotz diverser Unterschiede ist das Ziel in jedem Land dasselbe: hygienische Sicherheit von nicht ausschließlich

privat genutzten Schwimmbädern, insbesondere durch die Verhinderung der Übertragung von Krankheiten über das Wasser, sowie ein möglichst angenehmes Baderlebnis.

Im Folgenden werden ausgewählte Parameter einiger europäischer Gesetze/ Normen untereinander, mit dem Model Aquatic Health Code (MAHC) aus den USA und den Richtlinien der Weltgesundheitsorganisation (WHO) verglichen. Die Gesetze/ Normen sind in nachfolgender Liste den jeweiligen Ländern zugeordnet:

- Deutschland DIN 19643 (Norm)<sup>[1]</sup>
- Dänemark BEK nr 918 vom 27/06/2016 (Rechtsverordnung)<sup>[17]</sup>
- Frankreich Code de la santé publique art. D1332-1 – D1332-13 (Norm)<sup>[18]</sup>
- Großbritannien PWTAG – Code of Practice (Empfehlung)<sup>[19]</sup>
- Italien Repertorio Atti n. 1605 vom 16.01.2003 (Norm)<sup>[20]</sup>
- Österreich BHygV 2012 (Rechtsverordnung)<sup>[21]</sup>
- Schweiz SIA 385/9 von 2011 (Norm)<sup>[22]</sup>
- Spanien Real Decreto 742/2013 (Rechtsverordnung)<sup>[23]</sup>
- USA Model Aquatic Health Code (Empfehlung)<sup>[24]</sup>
- WHO Guidelines for safe recreational water environments (Empfehlung)<sup>[25]</sup>

In Tabelle 2.3 sind die Parameter pH-Wert und FAC nach Land aufgelistet. Diese sind relevant für die Desinfektionsmittelkapazität und Wirkung des Desinfektionsmittels FAC (vgl. Kapitel 2.3.2.). Bei den aufgeführten europäischen Ländern mit Ausnahme von Großbritannien und Spanien sind pH-Werte unter 7.0 zulässig. Die niedrigsten Werte sind in Deutschland und Italien mit 6.5 möglich. Die oberen Grenzen für den pH-Wert variieren zwischen 7.2 und 8.2. In diesem Bereich liegen sowohl Unter- als auch Obergrenze des pH-Wertes in Großbritannien, Spanien sowie den Empfehlungen des MAHC und der WHO. Auffällig dabei ist, dass alle pH-Wert-Bereiche unterhalb des  $pK_s$ -Wertes der Hypochlorigen Säure ( $pK_s(\text{HOCl}) = 7.54$ )<sup>[26]</sup> liegen oder diesen zumindest umfassen.<sup>[1, 17-25]</sup>

Die niedrigsten FAC-Konzentrationen sind in der Schweiz mit 0.2 mg/L gefolgt von Deutschland mit 0.3 mg/L gefordert. Dementgegen werden in den USA bis zu 10 mg/L FAC zugelassen. Auch in Großbritannien und Spanien sind sehr hohe FAC-Konzentrationen bis 5.0 mg/L erlaubt. In Frankreich hingegen gibt es nur die Vorgabe, dass das Wasser desinfiziert werden muss. Die Wahl des Desinfektionsmittels und die Konzentrationen sind nicht festgelegt.<sup>[1, 17-25]</sup>



**Tabelle 2.3:** Übersicht über die vorgegebenen Konzentrationen an freiem Chlor (FAC) und die pH-Werte für verschiedene europäische Länder und die USA. Zusätzlich sind die Empfehlungen der WHO aufgeführt. „x“ bedeutet, dass kein entsprechender Wert angegeben ist.<sup>[1, 17-25]</sup>

	pH (unterer Wert)	pH (oberer Wert)	FAC in mg/L (unterer Wert)	FAC in mg/L (oberer Wert)	Anmerkungen
<b>Deutschland</b>	6.5	7.2 – 7.8	0.3	0.6	obere Grenze des pH-Wertes in Abhängigkeit von Flockungsmittel und Füllwasser; mit Ozon 0.2 – 0.5 mg/L FAC; in Warmsprudelbecken 0.7 - 1.0 mg/L FAC
<b>Dänemark</b>	6.8 – 7.0	7.6	0.4	0.8 – 1.5	in Freibädern und Warmsprudelbecken 1.0 – 2.0 mg/L FAC
<b>Frankreich</b>	6.9	8.2	x	x	Wasser muss desinfiziert werden
<b>Großbritannien</b>	7.2	7.4	0.5	3.0 – 5.0	1.0 mg/L FAC sind ausreichend; bei Verwendung von Chlorisocyanuraten 2.5 – 5.0 mg/L FAC
<b>Italien</b>	6.5	7.5	0.7	1.5	mit Ozon 0.4 – 1.0 mg/L FAC
<b>Österreich</b>	6.8	7.8	0.3 – 0.6	1.2 – 2.0	obere Grenze des pH-Wertes bei Warmsprudelbecken 7.4; Grenzen des FAC abhängig vom Beckentyp und dem pH-Wert
<b>Schweiz</b>	6.8 – 7.0	7.4 – 7.6	0.2	0.4 – 0.8	Unterscheidung zwischen Richtwert (innere Grenzen) und Toleranzwert (äußere Grenzen); in Warmsprudelbecken 0.7 - 1.0 - 1.5 mg/L FAC
<b>Spanien</b>	7.2	8.0	0.5	2.0	max. 5.0 mg/L FAC, sonst Schließung
<b>USA</b>	7.2	7.8	1.0	10.0	in Warmsprudelbecken mind. 3.0 mg/L FAC; bei Verwendung von Chlorisocyanuraten mind. 2.0 mg/L FAC
<b>WHO</b>	7.2	7.8	1.0	1.2	bei zusätzlicher Desinfektionsstufe mind. 0.5 mg/L FAC; in Warmsprudelbecken 2.0 - 3.0 mg/L FAC

In einigen der aufgeführten Gesetze/ Normen bzw. Empfehlungen sind niedrigere FAC-Konzentrationen bei Kombination der Chlorung mit einer zusätzlichen Desinfektionsstufe gestattet. Dementgegen werden für Warmsprudelbecken häufig höhere FAC-Konzentrationen gefordert. Auch bei höheren pH-Werten oder bei Verwendung von Chlorisocyanuraten sind höhere Desinfektionsmittelkapazitäten festgelegt. Die genauen Bereiche für pH-Wert und FAC hängen letztlich von verschiedenen Voraussetzungen ab: Füllwasser, Flockungsmittel, Chlor-Quelle, Verfahrenskombination, Beckentyp und Wassertemperatur.<sup>[1, 17-25]</sup>

Darüber hinaus ist in Großbritannien, Spanien und den USA auch Brom als Desinfektionsmittel zulässig, das auch in den Empfehlungen der WHO aufgeführt ist. Weitere Möglichkeiten der Desinfektion sind die Verwendung des bereits erwähnten Ozons und der Einsatz von UV-Lampen. Diese beiden werden allerdings nur als sekundäre Desinfektionsstufen eingesetzt (vgl. Kapitel 2.3.1.), da sie aufgrund ihrer schädlichen Wirkung für den Menschen nicht mit den Badegästen in Kontakt kommen sollten. Im MAHC und den Empfehlungen der WHO sind noch weitere Desinfektionsmittel wie Kupfer- oder Silberionen aufgeführt.<sup>[1, 17-25]</sup>

In Tabelle 2.4 sind die mikrobiologischen Grenzwerte aufgeführt. Die als Parameter gewählten Bakterienarten variieren von Land zu Land, umfassen aber letzten Endes einen Fäkalindikator (*Escherichia coli*, Enterokokken), *Pseudomonas aeruginosa* als Kaltwasserkeim und mindestens einen weiteren Parameter. Frankreich gibt zwar keinen direkten Grenzwert für *Pseudomonas aeruginosa* vor, allerdings ist festgelegt, dass keine weiteren pathogenen Keime enthalten sein dürfen. Dies schließt indirekt auch *Pseudomonas aeruginosa* ein.<sup>[1, 17-23, 25]</sup>

Die große Ausnahme stellt der MAHC dar, der keine routinemäßigen, mikrobiologischen Untersuchungen fordert. Als Grund gibt der Center for diseases control and prevention (CDC) an, dass Experimente zur Abtötung von Bakterien und Daten aus bisherigen Untersuchungen hinreichende Absterberaten zeigen, wenn die chemischen Parameter, insbesondere der pH-Wert und die FAC-Konzentration, eingehalten werden. Daraus folgert der CDC, dass die mikrobiologischen Untersuchungen in Abwägung mit dem Aufwand keinen signifikanten Nutzen in der Krankheitsprävention bringen.<sup>[24]</sup>

**Tabelle 2.4:** Übersicht über die mikrobiologischen Grenzwerte in verschiedenen europäischen Ländern und den USA. Zusätzlich sind die Empfehlungen der WHO aufgeführt. „x“ bedeutet, dass kein entsprechender Wert angegeben ist.<sup>[1, 17-25]</sup>

	Koloniezahl bei 36 °C in KBE/mL	<i>Escherichia coli</i> in KBE/100 mL	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> in KBE/100 mL	<i>Legionella spec.</i> in KBE/100 mL	Anmerkungen
<b>Deutschland</b>	100	0	0	0	bei <i>Legionella spec.</i> weitergehende Maßnahmen ab > 100 KBE/100 mL
<b>Dänemark</b>	5	0	0	x	Koloniezahl bei 36 °C mit 500/100 mL angegeben
<b>Frankreich</b>	100	0	x	x	Coliforme bei 10/100 mL; andere pathogenen Keime, insbesondere Staphylokokken bei 0/100 mL für 90 % der Proben
<b>Großbritannien</b>	100	0	0	x	Koloniezahl bei 36 °C sollte i.d.R. bei < 10/mL liegen; Coliforme bei 0/100 mL, wobei auch 10/100 mL in Einzelfällen zulässig sind
<b>Italien</b>	100	0	1	x	Koloniezahl bei 22 °C bei 200/mL; Enterokokken bei 0/100 mL; <i>Staphylococcus aureus</i> bei 1/100 mL
<b>Österreich</b>	100	0	0	0	Untersuchungen zu <i>Legionella spec.</i> nur unter bestimmten Bedingungen; Enterokokken bei 0/100 mL
<b>Schweiz</b>	x	0	0	1	Untersuchungen zu <i>Legionella spec.</i> nur unter bestimmten Bedingungen
<b>Spanien</b>	x	0	0	10	<i>Legionella spec.</i> mit < 100/L angegeben
<b>USA</b>	x	x	x	x	routinemäßige, mikrobiologische Untersuchungen sind nicht nötig, solange FAC und pH-Wert den Vorgaben entsprechen
<b>WHO</b>	200	0	0	0	Coliforme bei 0/100 mL; nur bei Auffälligkeiten: <i>Staphylococcus aureus</i> 100/100 mL

Tabelle 2.5 stellt die Grenzwerte für die Desinfektionsnebenprodukte Trihalogenmethane (THM) und gebundenes Chlor vergleichend dar. Als THM werden Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform zusammengefasst. In einigen Gesetzen/ Normen ist die Umrechnung der bromierten THM in Chloroform vorgesehen, wobei der Grenzwert für die Summe der Konzentrationen gilt. Unter gebundenem Chlor sind die Chloramine zusammengefasst (vgl. Kapitel 2.3.3.).

Nur die Hälfte der aufgeführten Gesetze/ Normen bzw. Empfehlung enthält einen Grenzwert für THM, wohingegen nur in Frankreich das gebundene Chlor keinen festen Wert zugewiesen bekommt. Wie bei den Vorgaben für das Desinfektionsmittel gibt es in Frankreich indirekte Grenzwerte, da kein Stoff in gesundheitsschädlichen Mengen im Wasser vorliegen darf.<sup>[1, 17-25]</sup>

Interessant ist die Empfehlung der WHO, die für die THM direkt die Werte aus den Empfehlungen für die Trinkwasser-Qualität übernimmt. Allerdings ist in dieser auch kurz ausgeführt, dass im Schwimmbad deutlich weniger Wasser oral aufgenommen wird, als bei der Festlegung der Grenzwerte für Trinkwasser zugrunde gelegt wurde. Als zusätzliche Aufnahmewege kommen Inhalation und dermale Absorption hinzu. Daher soll berücksichtigt werden, dass diese Werte nur eine grobe Richtlinie darstellen können. Im Gegensatz zu den Empfehlungen der WHO ist der Grenzwert der deutschen Trinkwasserverordnung für THM mit 50 µg/L deutlich höher als in der DIN 19643 mit 20 µg/L.<sup>[1, 8, 25, 27]</sup>

In Dänemark und der Schweiz sind in Freibädern auch höhere THM-Konzentrationen zulässig. Zudem umfasst diese Sonderregelung in der dänischen Verordnung die Warmsprudelbecken.<sup>[17, 22]</sup>

Die Grenzwerte für gebundenes Chlor sind – sofern aufgeführt – in allen Gesetzen/ Normen bzw. Empfehlung in der gleichen Größenordnung und liegen zwischen 0.2 und 0.6 mg/L. Lediglich Großbritannien und Spanien tolerieren auch Werte bis zu bzw. oberhalb von 1.0 mg/L. Dementgegen enthält die italienische Norm bei der Verwendung von Ozon als sekundäre Desinfektionsstufe einen zusätzlichen, deutlich niedrigeren Grenzwert für gebundenes Chlor von 0.2 mg/L, der im Vergleich hierzu bei Chlorung als einziger Desinfektionsstufe 50 % der Konzentration des FAC beträgt.<sup>[1, 17-25]</sup>

Darüber hinaus sind in der deutschen und der schweizerischen Norm als weitere Desinfektionsnebenprodukte Chlorat und Bromat aufgeführt. Auch die Empfehlungen der WHO enthalten weitere Desinfektionsnebenprodukte, allerdings nur mit einem Verweis auf potentielle Gefahren und ohne direkte Angabe von Grenzwerten.<sup>[1, 22, 25]</sup>

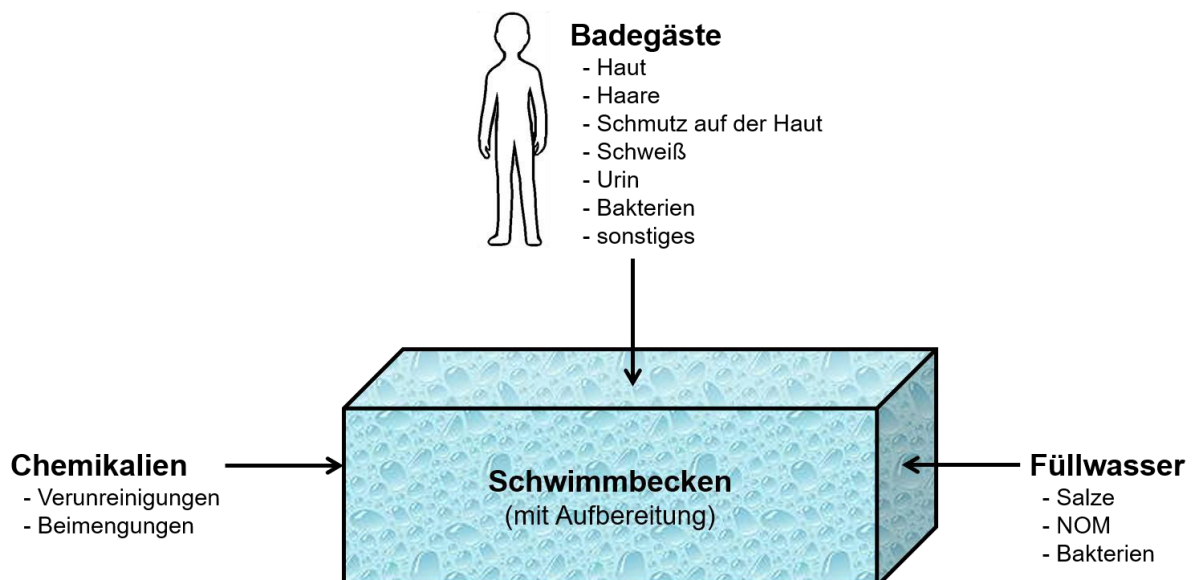
**Tabelle 2.5:** Übersicht über die Grenzwerte von Trihalogenmethanen (THM) und gebundenem Chlor in verschiedenen europäischen Ländern und den USA. Zusätzlich sind die Empfehlungen der WHO aufgeführt. „x“ bedeutet, dass kein entsprechender Wert angegeben ist.<sup>[1, 17-25]</sup>

	THM in µg/L	gebundenes Chlor in mg/L	Anmerkungen
<b>Deutschland</b>	20	0.2	THM berechnet als Chloroform
<b>Dänemark</b>	25	0.5	in Freibädern und Warmsprudelbecken 50 µg/L THM
<b>Frankreich</b>	x	x	darf keine Stoffe in gesundheitsschädlichen Mengen enthalten
<b>Großbritannien</b>	x	Hälfte des Wertes für FAC	max. 1.0 mg/L gebundenes Chlor
<b>Italien</b>	x	0.4	mit Ozon 0.2 mg/L gebundenes Chlor
<b>Österreich</b>	100	0.3	THM berechnet als Chloroform; THM soll nicht über 20 µg/L liegen
<b>Schweiz</b>	20	0.2	THM berechnet als Chloroform; in Freibädern auch höhere THM-Werte zuläs- sig
<b>Spanien</b>	x	0.6	max. 3.0 mg/L gebundenes Chlor, sonst Schließung
<b>USA</b>	x	0.4	
<b>WHO</b>	60 bzw. 100 bzw. 100 bzw. 300	Hälfte des Wertes für FAC	aus der Trinkwasser-Richtlinie für jedes THM separat; 0.2 mg/L gebundenes Chlor sollten erreicht werden

## 2.2. Eintrag von Verunreinigungen

Ein Schwimmbad ist ein offenes System, in das an verschiedenen Stellen Wasser, Chemikalien und auch Verunreinigungen eingebracht werden. Das Wasser ist notwendig, damit aus dem Becken ein Schwimmbecken wird und die Chemikalien sind entsprechend den Vorgaben für die Aufbereitungsanlage obligatorisch. Die Verunreinigungen sind unerwünschte Substanzen, die auf verschiedenen Wegen in das System gelangen. Letztere stellen einen wichtigen Faktor in der Schwimmbadwasser-Hygiene dar, da viele Stoffe, insbesondere organische Verbindungen, mit den eingesetzten Desinfektionsmitteln zu ungewünschten Nebenprodukten reagieren können (vgl. Kapitel 2.3.). Abbildung 2.3 gibt eine Übersicht über mögliche Quellen für Verunreinigungen.

In Deutschland wird zur Befüllung von Schwimmbädern i.d.R. Trinkwasser verwendet. Alternativ können Meerwasser, Sole, bestimmte Mineralwässer oder Heilwässer verwendet werden. Diese müssen allerdings Trinkwassereigenschaften aufweisen und dürfen keine Stoffe enthalten, die die Aufbereitungsanlage stören.<sup>[1]</sup> All diese Wässer haben gemeinsam, dass sie in bestimmten Mengen Salze und organische Substanzen, sogenannte natürliche organische Materie (NOM), enthalten. Zudem besteht die Möglichkeit, dass auf diesem Weg auch Bakterien in den Kreislauf gelangen können.<sup>[28-30]</sup>



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des Eintrags von Verunreinigungen in den Aufbereitungs-kreislauf aus potentiellen Quellen.

Zudem können die Chemikalien in gewissen Mengen Verunreinigungen oder Beimengungen enthalten, die aus der Herstellung, Stabilisierung und Lagerung resultieren können. Dabei besteht zudem die Möglichkeit, dass beispielsweise Hypochlorit-Lösungen bereits Desinfektionsnebenprodukte enthalten. Dies wird in den Kapiteln 2.3.2. und 2.3.3. näher erläutert.<sup>[31, 32]</sup>

Die wichtigste Quelle für Verunreinigungen stellen die Badegäste dar, die gleichzeitig die komplexeste Zusammensetzung aufweist. Neben festen Bestandteilen wie Haut, abgelösten Hautschuppen und Haaren werden auch Körperflüssigkeiten (Schweiß, Urin und Speichel) durch die Badegäste ins Wasser eingetragen. Hinzu kommen Schmutz auf der Haut, persönliche Pflegeprodukte und Bakterien, wobei letztere auch ein Bestandteil der Körperflüssigkeiten sein können. Zudem kann auch Zubehör wie Badebekleidung oder Schwimmbrillen eine mögliche Verunreinigungsquelle darstellen, da über diese Schmutz oder Waschmittelreste ins Wasser gelangen können und das Chlor auch mit dem Zubehör selbst reagieren kann.<sup>[30, 33-37]</sup>

Ein Teil der durch Badegäste eingetragenen Verunreinigungen lässt sich vermeiden (Urin, Schmutz auf der Haut und persönliche Pflegeprodukte), wohingegen andere nicht beeinflusst werden können (Haut, Haare und Schweiß).

Darüber hinaus können durch die beim Bau der Schwimmanlage verwendeten Materialien Verunreinigungen eingetragen werden. Dies wird durch Vorgaben bei der Konstruktion bzw. für die zu verwendenden Materialien stark reduziert und ist im Vergleich zu anderen Quellen vernachlässigbar.

All diese Verunreinigungen stellen unterschiedliche Herausforderungen an die Aufbereitungsanlage und sollten möglichst rasch wieder aus dem Wasser entfernt werden, um der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten vorzubeugen. Für die festen Bestandteile der Verunreinigungen und die Bakterien ist dies kein Problem, da diese über den Filter ausgetragen werden. Für gelöste Verunreinigungen hingegen ist die Verdünnung von besonderer Bedeutung, da Moleküle aufgrund ihrer Größe (im Vergleich: Hautschuppe (> 0.1 mm) >> Bakterie (ca. 1 µm) >> Molekül (< 10 nm)) i.d.R. nicht aus dem Wasser abgeschieden werden können. Durch Zugabe von Flockungsmittel wird zwar die Leistung des Filters erhöht, allerdings werden dadurch die meisten gelösten Verunreinigungen nicht aus dem Wasser entfernt.

### 2.2.1. Quantifizierung von anthropogenen Verunreinigungen

Eine wichtige Grundlage bei der Konzipierung einer Aufbereitungsanlage ist die Kenntnis über die Mengen an Verunreinigungen, die durchschnittlich pro Badegast eingetragen werden. Bei den bereits erläuterten Quellen und deren auf chemischer Ebene teilweise sehr komplexen Zusammensetzung stellt dies eine besondere Herausforderung an die Wissenschaft dar.

Anhand von Fragebögen über vorsätzlich eingetragene Verunreinigungen wie Urin oder über die Körperreinigung vor dem Schwimmen kann ein erster Überblick über die Relevanz der zugehörigen Verunreinigungen erhalten werden. Letztlich sind allerdings Studien notwendig, die den Eintrag direkt oder indirekt über Indikatoren messen und so eine Aussage über absolute Konzentrationen zulassen.

Beispiele für Untersuchungen mit Fragebögen sind die Studien von Pasquarella et al.<sup>[33]</sup> bzw. von Wiant.<sup>[38]</sup> In beiden wurden Badegäste hinsichtlich des Duschens vor dem Schwimmen und bezüglich des Urinierens ins Becken befragt. Pasquarella et al. haben zusätzlich das Auftragen von Hautcreme vor dem Schwimmen in ihre Studie mit aufgenommen. Zudem wurden die Teilnehmer der Studien auch hinsichtlich ihres Wissens bzgl. Krankheitsübertragung (Pasquarella et al.) bzw. ihres Verhaltens bei Vorliegen einer Krankheit (Wiant) befragt.<sup>[33, 38]</sup> Darüber hinaus verglich Wiant die Ergebnisse mit einer ähnlichen Studie, die er bereits drei Jahre zuvor durchgeführt hatte.<sup>[39]</sup>

In der Studie von Pasquarella et al. wurden die Fragebögen in fünf Städten in Italien verteilt und anschließend nach Stadt, nach Geschlecht und im Gesamten ausgewertet. Dabei fielen die Ergebnisse in den einzelnen Städten und geschlechtsspezifisch völlig unterschiedlich aus. Tabelle 2.6 gibt eine Übersicht über den Bereich der Ergebnisse in den einzelnen Städten sowie die Daten aus allen Fragebögen, auch getrennt nach Geschlecht. Auffällig ist insbesondere, dass bei den einzelnen Fragen entweder die Männer oder die Frauen mehrheitlich das entsprechende Verhalten angeben. Dies trifft zumeist auch bei Betrachtung der Ergebnisse der einzelnen Städte zu. Darüber hinaus konnten Pasquarella et al. zeigen, dass das Duschen vor dem Schwimmen von rund 50 % der Befragten der Anpassung an die Wassertemperatur und nicht der Reinigung zugeordnet wird.<sup>[33]</sup>



**Tabelle 2.6:** Übersicht über die Ergebnisse von Pasquarella et al. zum Verhalten von Badegästen in Schwimmbädern.<sup>[33]</sup>

Verhalten	Anteil nach Stadt (Bereich)	Gesamt	Männer	Frauen	Anmerkungen
<b>Urinieren ins Becken</b>	6.5 – 30.5 %	13.5 %	15.7 %	11.6 %	bei Männern in allen 5 Städten häufiger
<b>Duschen NICHT vor dem Schwimmen</b>	25.2 – 58.4 %	29.1 %	25.8 %	32.1 %	bei Frauen meist häufiger
<b>Tragen Hautcreme vor dem Schwimmen auf</b>	3.2 – 12.8 %	5.5 %	4.6 %	6.2 %	bei Frauen in allen 5 Städten häufiger
<b>Haben die Nase ins Becken geschnäuzt</b>	24.8 – 46.4 %	36.8 %	43.9 %	30.4 %	bei Männern in allen 5 Städten häufiger
<b>Glauben, dass man mit einer Hauterkrankung Schwimmen gehen kann</b>	4.7 – 30.8 %	12.2 %	15.3 %	9.5 %	bei Männern in allen 5 Städten häufiger

In der Studie von Wiant wurden stellvertretend 1000 erwachsene Amerikaner als Stichprobe ohne Angabe weiterer Spezifizierungen befragt. Neben dem eigenen Verhalten wurde auch die Meinung zum Verhalten anderer Badegäste erfragt. Dabei ergab sich ein teilweise sehr großer Unterschied zwischen den eigenen Angaben und der Meinung zum Verhalten der anderen Badegäste. Das Urinieren ins Becken schreiben beispielsweise 81 % der Befragten anderen Badegästen zu, wohingegen lediglich 19 % angeben dies selbst zu tun.<sup>[38]</sup>

Die Ergebnisse von Wiant für das Urinieren ins Becken und für den Verzicht auf das Duschen vor dem Schwimmen sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Pasquarella et al., wohingegen die weiteren Daten aufgrund unterschiedlicher Fragestellung sich nur schlecht vergleichen lassen. Einige Daten sind in Tabelle 2.7 für alle drei Studien zusammengefasst.<sup>[33, 38, 39]</sup>

**Tabelle 2.7:** Zusammenfassung der wichtigsten Daten zum Verhalten von Badegästen in Schwimmbädern vergleichend für alle drei Studien. Nur die Ergebnisse für das Urinieren ins Becken und den Verzicht auf das Duschen vor dem Schwimmen lassen sich vergleichen, da die Fragestellung für das andere Verhalten zu unterschiedlich ist.

Verhalten	Pasquarella et al. <sup>[33]</sup>	Wiant (2009) <sup>[39]</sup>	Wiant (2012) <sup>[38]</sup>
<b>Urinieren ins Becken</b>	13.5 %	17 %	19 %
<b>Duschen NICHT vor dem Schwimmen</b>	29.1 %	35 %	43 %
<b>Tragen Hautcreme vor dem Schwimmen auf</b>	5.5 %	---	---
<b>Schwimmen mit einer Erkältung</b>	36.8 % <sup>a</sup>	11 %	11 %
<b>Schwimmen mit Durchfall</b>	---	1 %	< 1 %
<b>Schwimmen mit einer Hauterkrankung/ -verletzung</b>	12.2 % <sup>b</sup>	7 %	8 %

<sup>a</sup> „Haben die Nase ins Becken geschnäuzt“

<sup>b</sup> „Glauben, dass man mit einer Hauterkrankung Schwimmen gehen kann“

Bei Studien mit Fragebögen, auch wenn diese anonymisiert abgegeben oder zumindest ausgewertet werden, ist als kritischer Punkt die Dunkelziffer zu hinterfragen. Zwar gibt die Anonymität eine gewisse Sicherheit, auf der anderen Seite kann dennoch das Schamgefühl, insbesondere bei Fragen zu bestimmtem Verhalten wie dem Urinieren ins Becken, überwiegen und zu einer falschen Antwort verleiten. Dies lässt sich bei Untersuchungen mit Fragebögen nicht vermeiden und kann einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben. Daher sind Untersuchungen zum realen Eintrag beispielsweise über geeignete Indikatoren unumgänglich, um die tatsächliche Menge der von Badegästen eingetragenen Verunreinigungen zu quantifizieren.

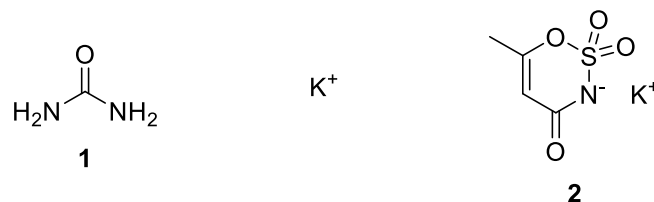
In der Literatur wurden diverse Untersuchungen zu den Konzentrationen von Verbindungen veröffentlicht, die potentiell als Indikator für anthropogene Verunreinigungen geeignet sind. Insbesondere steht bei diesen Untersuchungen der Eintrag von Urin im Vordergrund, da dieses eine leicht vermeidbare Quelle für anthropogene Verunreinigungen darstellt. Die größte Problematik stellt dabei dar, dass die folgenden drei Kriterien von einem solchen Indikator erfüllt werden müssen:

- hinreichend hohe Konzentration in der zu quantifizierenden Verunreinigungsquelle;
- hinreichend geringe und ggf. gut quantifizierbare Mengen aus anderen Quellen;
- Unveränderlichkeit unter Schwimmbad-Bedingungen.

Gunkel und Jessen haben Harnstoff als Indikator für anthropogene Verunreinigungen vorgeschlagen, allerdings wurden die Untersuchungen in Abwesenheit von FAC durchgeführt.<sup>[40]</sup> Im Gegensatz zu dem organischen Harnstoff haben Erdinger et al. das anorganische Kalium gewählt, da dieses durch FAC oder andere Einflüsse im Schwimmbadwasser nicht verändert wird.<sup>[41]</sup>

Harnstoff und Kalium kommen sowohl in Urin als auch in Schweiß natürlich und in hinreichend hohen Konzentrationen vor. Allerdings eignet sich Harnstoff wesentlich schlechter als Indikator, da es mit FAC reagiert. In Abhängigkeit von den Bedingungen und insbesondere den Konzentrationsverhältnissen, kann Harnstoff bis zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Allerdings zeigen Studien von De Laat et al., dass die Reaktion unter Schwimmbadbedingungen verhältnismäßig langsam abläuft.<sup>[42]</sup>

In einer neueren Studie haben Jmaiff Blackstock et al. den künstlichen Süßstoff Acesulfam-K als Indikator für den Urineintrag vorgeschlagen. Sie erklären die Eignung mit seiner hohen Beständigkeit gegenüber variierendem pH-Wert, hohen Temperaturen und Prozessen der Abwasseraufbereitung. Darüber hinaus wird Acesulfam-K vom Menschen nicht metabolisiert und mit Urin in einer durchschnittlichen Konzentration von ungefähr 4000 ng/mL ausgeschieden. Diese relativ hohe Konzentration lässt sich durch einen weit verbreiteten Konsum des Süßstoffs erklären. Jmaiff Blackstock et al. konnten zeigen, dass Acesulfam-K in Schwimmbadproben nachgewiesen werden kann und im Schwimmbadwasser in wesentlich höheren Konzentrationen als dem zugehörigen Füllwasser vorliegt.<sup>[43]</sup>



**Schema 2.1:** Potentielle Indikatoren für den Eintrag von anthropogenen Verunreinigungen und insbesondere Urin. Dargestellt sind Harnstoff (1), Kalium und Acesulfam-K (2).

Von den drei diskutierten Indikatoren (s. Schema 2.1) hat jeder einzelne Vor- und Nachteile. Harnstoff (1) kommt in sehr hohen Konzentrationen sowohl in Urin als auch in Schweiß vor, wird allerdings unter Schwimmbadbedingungen leicht durch FAC verändert. Dementgegen unterliegt die Kalium-Konzentration in Schwimmbadwasser keiner weiteren Beeinflussung, jedoch sind die Konzentrationen in Urin und Schweiß deutlich niedriger. Acesulfam-K (2) wird ausschließlich über Urin ausgeschieden, liegt allerdings nur nach Konsum des Süßstoffes und in relativ geringen Konzentrationen vor. Zudem ist keine Studie bezüglich der Stabilität von Acesulfam-K gegenüber FAC bekannt.

In der Literatur wurde bisher keiner der diskutierten Indikatoren als der optimale Indikator für anthropogene Verunreinigungen vorgeschlagen.

In den aufgeführten Studien wurden darüber hinaus die Mengen des Urins anhand der jeweiligen Ergebnisse quantifiziert. Gunkel und Jessen haben den Urineintrag über Harnstoff in Abwesenheit von FAC zu 30 – 35 mL/ Badegast bestimmt.<sup>[40]</sup> Erdinger et al. erhielten über die Bestimmung der Kalium-Konzentration ohne Berücksichtigung des Einflusses von Schweiß ein doppelt so großes Volumen von 77.5 mL/ Badegast.<sup>[41]</sup> Auch Jmaiff Blackstock et al. haben die gemessenen Konzentrationen an Acesulfam-K in Urin umgerechnet, allerdings als Absolutwert bezogen auf zwei Schwimmbäder. Dabei ergaben sich 30 L Urin in einem Schwimmbad mit 420 m<sup>3</sup> und 75 L Urin in einem Schwimmbad mit 840 m<sup>3</sup>.<sup>[43]</sup>

De Laat et al. haben zwar sowohl die Harnstoff- als auch die Kalium-Konzentration in Schwimmbädern untersucht, allerdings wurde in dieser Studie der Urineintrag nicht quantifiziert.<sup>[42]</sup>

Die bisher diskutierten Studien haben sich mit Indikatoren und ihren Konzentrationen beschäftigt, die aus dem Schwimmbadwasser bestimmt werden können. Keuten et al. haben hingegen einen anderen Ansatz verfolgt und den Eintrag anthropogener Verunreinigungen in drei Fraktionen unterteilt:

- anfänglicher Eintrag;
- kontinuierlicher Eintrag;
- zufälliger Eintrag.

Dabei definierten Keuten et al. den anfänglichen Eintrag als alle Verunreinigungen, die während der ersten Minuten nach Kontakt des Körpers von einem Badegast in das Wasser abgegeben werden. Dies umfasst Schweiß, Haare, Hautschuppen, insbesondere aber auch Verunreinigungen wie Schmutz und persönliche Pflegeprodukte, die theoretisch durch Duschen entfernt werden könnten. Der kontinuierliche Eintrag hingegen entsteht während der Schwimmaktivität, kann nicht vermieden werden und besteht hauptsächlich aus Schweiß, Haaren und Hautzellen. Unter dem zufälligen Eintrag fassten Keuten et al. verschiedene Formen von menschlichen Ausscheidungsstoffen, also Urin, Erbrochenes und fäkale Materialien zusammen, die von den Badegästen absichtlich oder unbeabsichtigt (z.B. Inkontinenz) in das Wasser abgegeben werden.<sup>[44]</sup>

Zur Quantifizierung des anfänglichen Eintrags anthropogener Verunreinigungen haben Keuten et al. ein Duschkabinenexperiment konzipiert, da dies mit dem Vorgang des Duschens vor dem Schwimmen am besten verglichen werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.<sup>[44, 45]</sup>

Mit diesem Experiment konnten Keuten et al. zeigen, dass der Großteil an organischen Substanzen innerhalb der ersten 60 Sekunden des Duschens abgewaschen wird. Darüber hinaus erhöht zunehmende Haarlänge die Abgabe organischer Stoffe, jedoch reduziert sich bei längeren Haaren der Anteil, der durch das Duschen abgetragen wird. Auch das Hygieneverhalten beeinflusst die Menge der anthropogenen Verunreinigungen: der Eintrag an organischen Substanzen und Gesamtstickstoff ist um den Faktor 1.3 höher, wenn das letztmalige Duschen mehr als zwölf Stunden zurückliegt.<sup>[44, 45]</sup>

**Tabelle 2.8:** Zusammenfassung der Ergebnisse von Keuten et al. zur Quantifizierung des anfänglichen Eintrags von anthropogenen Verunreinigungen. Aufgeführt sind der gesamte organische Kohlenstoff (TOC), der Gesamtstickstoff (TN) und die Partikelzählung.<sup>[44, 45]</sup>

Parameter	Laborexperiment (nach 60 s)	Experiment vor Ort (nach 30 s) letzte Dusche vor < 12 h	Experiment vor Ort (nach 30 s) letzte Dusche vor > 12 h
TOC in mg/L	211	252	327
TN in mg/L	46	66	84
Partikelzählung	155 · 10 <sup>6</sup>	38 · 10 <sup>6</sup>	63 · 10 <sup>6</sup>

In einer weiteren Studie haben Keuten et al. in einem speziell hierfür konzipierten Experiment den kontinuierlichen Eintrag anthropogener Verunreinigungen bestimmt. Sie konnten zeigen, dass innerhalb von 30 Minuten pro Badegast 250 mg organischer Kohlenstoff, 77 mg Gesamtstickstoff und  $1.31 \cdot 10^9$  Partikel abgegeben werden. Dabei hängt das Schwitzen von der Wassertemperatur und von der Intensität der Aktivität ab. Besonders interessant ist, dass die Ergebnisse zur Abgabe des Gesamtstickstoffs über die Zusammensetzung von Schweiß erklärt werden können, wohingegen die Menge an abgegebenem organischem Kohlenstoff nicht allein auf diese Quelle zurückgeführt werden kann. Als Erklärung führten Keuten et al. die Abgabe von Sebum an, die in einer anderen Studie von Gardinier et al.<sup>[35]</sup> bereits festgestellt wurde. Insgesamt haben Keuten et al. anhand ihrer Ergebnisse den Anteil des kontinuierlichen Eintrags an anthropogenen Verunreinigungen an der Summe aller drei Fraktionen zu etwa 37 % berechnet.<sup>[46]</sup>

Insgesamt stellt der Eintrag anthropogener Verunreinigungen eine enorme Herausforderung an die Aufbereitungsanlage dar, da erhebliche Mengen dieser durch die Badegäste eingetragen werden. Einige dieser Verunreinigungen wie Schweiß aus dem kontinuierlichen Eintrag lassen sich nicht vermeiden und müssen zusammen mit möglichen Desinfektionsnebenprodukten über die Aufbereitungsanlage reduziert bzw. entfernt werden. Andere anthropogene Verunreinigungen (Urin, Schmutz auf der Haut, persönliche Pflegeprodukte) können hingegen direkt durch das Hygieneverhalten der Badegäste stark reduziert werden. Fragebogenaktionen zeigen jedoch, dass viele Badegäste sich dieser Problematik nicht bewusst sind und folglich an dieser Stelle entsprechende Aufklärung notwendig ist.

## 2.3. Desinfektion und Desinfektionsnebenprodukte

### 2.3.1. Desinfektionsmittel

Eine der wichtigsten Aufgaben der Aufbereitungsanlagen für Schwimmbadwasser ist das Entfernen von Mikroorganismen, um dadurch die Übertragung von Infektionskrankheiten zu verhindern. Dabei ist die Herausforderung an die Aufbereitungsanlage vielschichtig: zum einen können Bakterien über das Füllwasser in den Kreislauf gelangen und unter Umständen die Rohrsysteme besiedeln; zum anderen werden durch die Badegäste erhebliche Mengen an Keimen in das Wasser eingetragen. Zwar werden die Bakterien durch Flockung und Filtration zurückgehalten, können sich allerdings in der Tiefe des Filters ansammeln und unter Umständen dort sogar wachsen.

Außerdem wird eine bestimmte Zeit benötigt, bis die Bakterien aus dem Becken zum Filter gelangen. Hier besteht die größte Gefahr der Übertragung von Krankheiten direkt von einem Badegast zum anderen. Um dieser Problematik zu begegnen ist der Einsatz von Desinfektionsmitteln obligatorisch. Nach Vorgabe der DIN 19643 muss ein geeignetes Desinfektionsmittel eine Keimtötung an *Pseudomonas aeruginosa* von vier Zehnerpotenzen in 30 s erzielen und in hinreichender Konzentration im Becken verfügbar sein können.<sup>[1]</sup> Die WHO definiert die Voraussetzungen für ein geeignetes Desinfektionsmittel allgemeiner:<sup>[25]</sup>

- effektive und schnelle Inaktivierung von pathogenen Mikroorganismen;
- Möglichkeit der Vorhaltung einer Desinfektionsmittelkapazität zur direkten Abtötung neu eingetragener Keime während der Benutzung;
- große Differenz zwischen der Konzentration mit biozider Wirkung und Konzentrationen, die negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben;
- Verfügbarkeit einer einfachen und schnellen Messmethode zur Bestimmung der Konzentration;
- Verfügbarkeit einer Online-Messung zur Kontrolle und automatischen Nachdosierung.

Darüber hinaus sollten bei der Wahl eines geeigneten Desinfektionsmittels für den jeweiligen Gebrauch die Sicherheit, die Kompatibilität mit dem Füllwasser, die Größe des Schwimmbeckens, die Badebelastung und der Betrieb der Anlage inkl. Eignung des Betreibers berücksichtigt werden.<sup>[25]</sup>

**Tabelle 2.9:** Übersicht über mögliche Desinfektionsmittel im Bereich der Schwimmbadwasser-Aufbereitung sortiert nach ihrer Wirkungsweise.<sup>[7, 25]</sup>

aktive Spezies	Anwendungsform	Wirkungsweise	Desinfektionsmittelkapazität im Becken
<b>Hypochlorige Säure</b>	Chlorgas	Oxidation	Ja
	Natriumhypochlorit-Lösung	Oxidation	Ja
	Calciumhypochlorit	Oxidation	Ja
	Lithiumhypochlorit	Oxidation	Ja
	Dichlorisocyanursäure	Oxidation	Ja
	Trichlorisocyanursäure	Oxidation	Ja
<b>Hypobromige Säure</b>	flüssiges Brom	Oxidation	Ja
	Bromid mit Oxidationsmittel	Oxidation	Ja
	1-Bromo-3-chloro-5,5-dimethylhydanthoin	Oxidation	Ja
<b>Hypoiodige Säure</b>	Iod	Oxidation	Ja
<b>Chlordioxid</b>	Chlordioxid	Oxidation	Nein
<b>Ozon</b>	Ozonerzeuger vor Ort	Oxidation	Nein
<b>Wasserstoffperoxid</b>	Wasserstoffperoxid-Lösung (in Kombination mit anderen Desinfektionsmitteln)	Oxidation	Nein
<b>Metall-Ionen</b>	Kupfer(I) oder Kupfer(II)	Oligodynamie	Ja
	Silber(I)	Oligodynamie	Ja
<b>UV-Strahlung</b>	UV-Lampe	Absorption	Nein

Für die Desinfektion entsprechend den oben aufgeführten Vorgaben kommen sowohl chemische als auch physikalische Methoden in Betracht. Eine Übersicht über Desinfektionsmittel, die im Schwimmbadbereich eingesetzt werden, ist in Tabelle 2.9 gegeben. Alle dort aufgeführten Desinfektionsmittel haben bestimmte Vor- und Nachteile, sodass keines dieser als das perfekte Desinfektionsmittel für die Aufbereitung von Schwimmbadwasser definiert werden kann. Zudem können einige der aufgeführten Methoden als sekundäre Desinfektionsstufe eingesetzt werden. Dies bedeutet, dass sie ausschließlich in der Aufbereitungsanlage verwendet werden können und meist mit einer weiteren Desinfektionsstufe kombiniert werden. Dabei wird



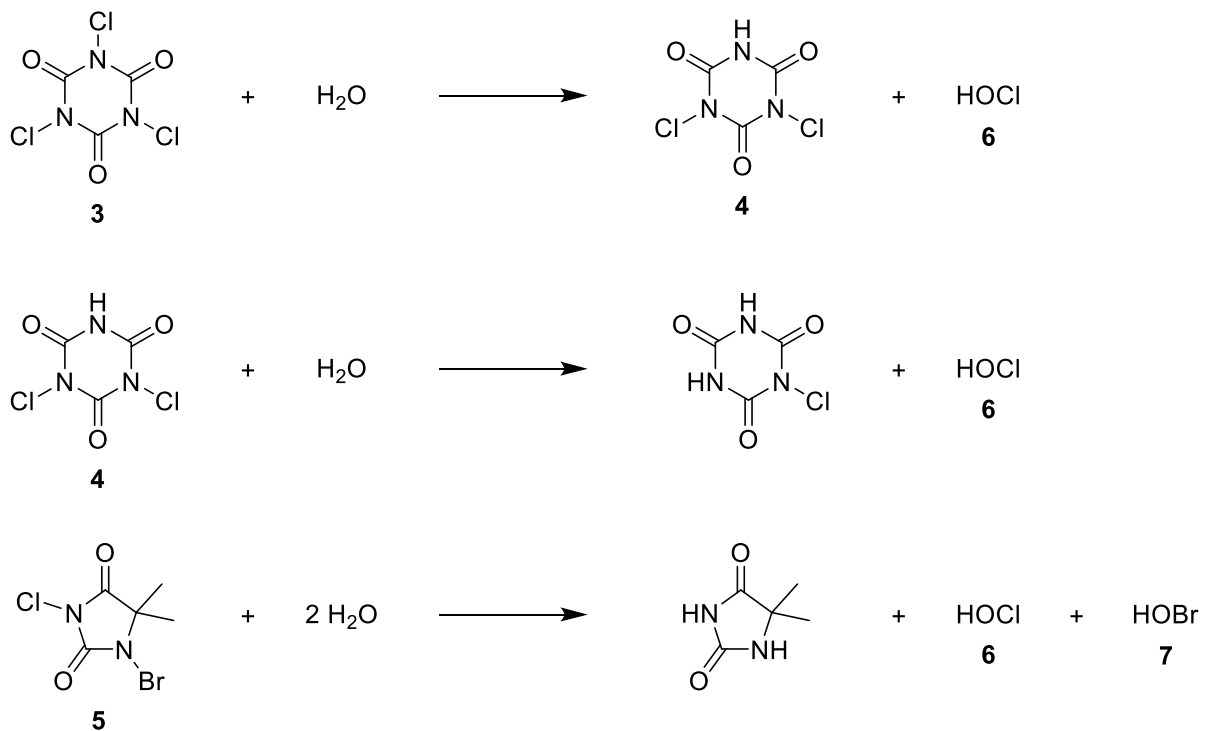
für die zusätzliche – eigentlich primäre – Desinfektionsstufe ein Desinfektionsmittel eingesetzt, das geeignet ist, um eine Desinfektionsmittelkapazität im Becken zu erzeugen. Eine solche Kombination mehrerer Desinfektionsstufen kann für die effektive Inaktivierung von Mikroorganismen von Vorteil sein.

Anhand der in Tabelle 2.9 aufgeführten Methoden wird deutlich, dass die chemische gegenüber der physikalischen Desinfektion deutlich stärker verbreitet ist. Für letztere ist die einzige Methode die UV-Bestrahlung. Grund hierfür ist, dass die physikalischen Verfahren nicht im Becken angewendet werden können und der Einsatz im Schwimmbadbereich technisch häufig zu aufwändig wäre. Daher wird nur die UV-Desinfektion und diese wiederum als sekundäre Desinfektionsstufe lediglich in der Aufbereitungsanlage eingesetzt. Der größte Nachteil dieser Desinfektionsmethode ist die ausschließliche Wirkung direkt in dem bestrahlten Bereich.

Dementgegen können chemische Desinfektionsmethoden, sofern die jeweiligen aktiven Spezies in den eingesetzten Konzentrationen für den Badegast nicht schädlich und unter den gegebenen Bedingungen hinreichend stabil sind, auch für die Erzeugung einer Desinfektionsmittelkapazität im Becken verwendet werden. Dies betrifft die Hypohalogenigen Säuren und die Metall-Ionen. Chlordioxid, Ozon und Wasserstoffperoxid werden hingegen ausschließlich in der Aufbereitungsanlage und ggf. in Kombination mit einem anderen Desinfektionsmittel eingesetzt. Insbesondere Ozon muss aufgrund seiner hohen Toxizität vor der Rückführung des Wassers in das Schwimmbecken auf Konzentrationen unter 50 µg/L reduziert werden.<sup>[1]</sup>

Von den in Tabelle 2.9 aufgeführten Desinfektionsmitteln werden flüssiges Brom, Iod, Wasserstoffperoxid und die Metall-Ionen vorwiegend in kleineren Becken, Warmsprudelbecken und im privaten Gebrauch eingesetzt.<sup>[25]</sup>

In Schema 2.2 sind die Reaktionen der Halogen-abspaltenden Verbindungen Trichlorisocyanursäure (**3**), Dichlorisocyanursäure (**4**) und 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin (**5**) (BCDMH) in wässriger Lösung dargestellt. Besonders an BCDMH ist die gleichzeitige Bildung von Hypochloriger (**6**) und Hypobromiger Säure (**7**). Reagiert die Hypobromige Säure (**7**) unter Bildung von Bromid wird dieses durch Hypochlorige Säure (**6**) wieder zu Hypobromiger Säure (**7**) oxidiert (vgl. auch Schema 2.6).<sup>[47, 48]</sup>



**Schema 2.2:** Darstellung der Halogen-abspaltenden Verbindungen (Trichlorisocyanursäure (3), Dichlorisocyanursäure (4) und 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin (5)), die als Desinfektionsmittel im Schwimmbadbereich eingesetzt werden, und die Reaktionsprodukte in wässriger Lösung.

Neben dem direkten Bezug von Chlorgasflaschen und Natriumhypochlorit-Lösung in Kanistern können Chlorgas und Natriumhypochlorit-Lösung auch durch Elektrolyse von Natriumchlorid oder chloridhaltigem Wasser aus der Aufbereitungsanlage vor Ort, je nach System auch im Inline-Betrieb, hergestellt werden.

Der Einsatz solcher Anlagen gestaltet sich unter neueren Vorgaben aus der Biozidverordnung der Europäischen Union jedoch als problematisch, da die Betreiber der Elektrolyse-Anlage als Hersteller eingestuft werden und dementsprechend die vorgegebenen, kostenintensiven Zulassungsverfahren durchlaufen müssen.<sup>[49]</sup> Dies betrifft auch Betreiber von Chlordioxid-, Ozon- und Brom-Ozon-Anlagen. Bei Letzteren wird aus Bromid und Ozon Hypobromige Säure erzeugt und als Desinfektionsmittel angewendet.

Aus allen aufgeführten Desinfektionsmitteln wird Hypochlorige Säure, eingesetzt als Chlorgas oder Hypochlorit-Lösung, mit Abstand am häufigsten verwendet. Im Folgenden werden daher die relevanten Prozesse, Vor- und Nachteile dieses Desinfektionsmittels näher behandelt.

### 2.3.2. Hypochlorige Säure und ihre Chemie in wässriger Lösung

Hypochlorige Säure ist das am häufigsten eingesetzte Desinfektionsmittel im Schwimmbadbereich. Grund hierfür ist einerseits die starke sowie schnelle desinfizierende Wirkung gegenüber Mikroorganismen und andererseits die Beständigkeit unter den in Schwimmbädern typischen Bedingungen, wodurch eine Desinfektionsmittelkapazität im Becken vorgehalten werden kann. Diese Vorteile überwiegen gegenüber den Nachteilen, die einerseits in der Korrosivität und andererseits in der hohen Reaktivität liegen. Letztere resultiert in der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) durch unerwünschte chemische Reaktionen.<sup>[34, 50, 51]</sup>

Wenn Chlor in elementarer Form als Chlorgas in Wasser injiziert wird, disproportioniert es zu Hypochloriger Säure und Salzsäure (s. Schema 2.3). Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt allerdings weitgehend links und kann durch Zugabe von Basen auf die rechte Seite verschoben werden.

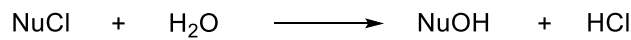
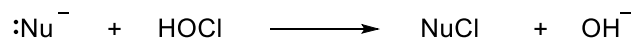


**Schema 2.3:** Disproportionierungsreaktion von Chlorgas in Wasser unter der Bildung von Hypochloriger Säure und Salzsäure. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt links und kann durch Zugabe von Basen nach rechts verschoben werden.

In der Hypochlorigen Säure hat das Chloratom die Oxidationszahl +1. Dementgegen ist aufgrund seiner Eigenschaften (hohe Elektronegativität) die bevorzugte Oxidationszahl von Chlor in Verbindungen wie beispielsweise in Salzsäure oder bei Chlorid-Ionen -1. Dies führt zu der hohen Reaktivität und der starken oxidierenden Wirkung der Hypochlorigen Säure, die für die Desinfektion genutzt wird. Die Oxidationskraft beruht auf der Sauerstoffübertragung ähnlich der Zersetzungsreaktion von Hypochloriger Säure zu Salzsäure und Sauerstoff, die durch Lichteinfluss beschleunigt wird (s. Schema 2.4).



**Schema 2.4:** Zersetzungsreaktion von Hypochloriger Säure zu Salzsäure und Sauerstoff.



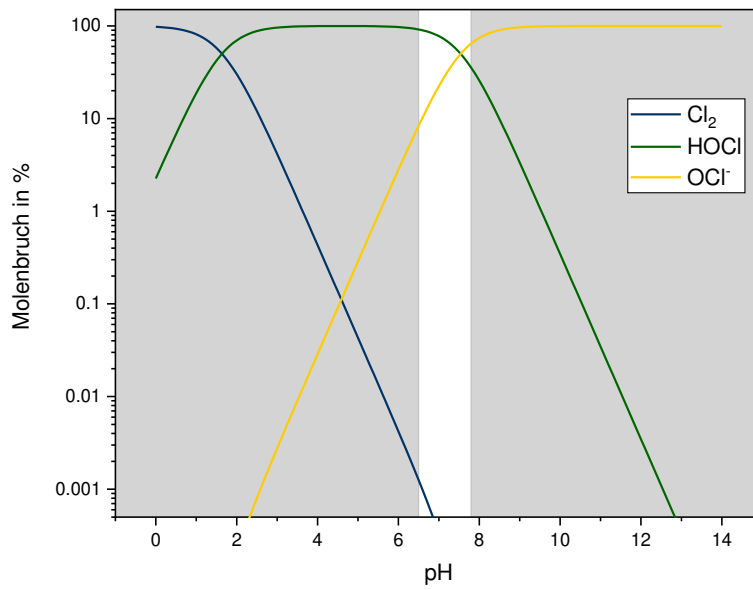
**Schema 2.5:** Chlorübertragung in einer assoziativ aktivierten nucleophilen Substitution und anschließende Hydrolyse.<sup>[26]</sup>

Neben der Sauerstoffübertragung kann Hypochlorige Säure auch positives Chlor übertragen, was bei der Reaktion mit Salzsäure der Rückreaktion in Schema 2.3 entspricht und allgemein formuliert in Schema 2.5 dargestellt ist. Dabei handelt es sich aus mechanistischer Sicht um eine assoziativ aktivierte nucleophile Substitution, bei der zunächst  $\text{Cl}^+$  übertragen wird und anschließend Hydrolyse erfolgen kann.

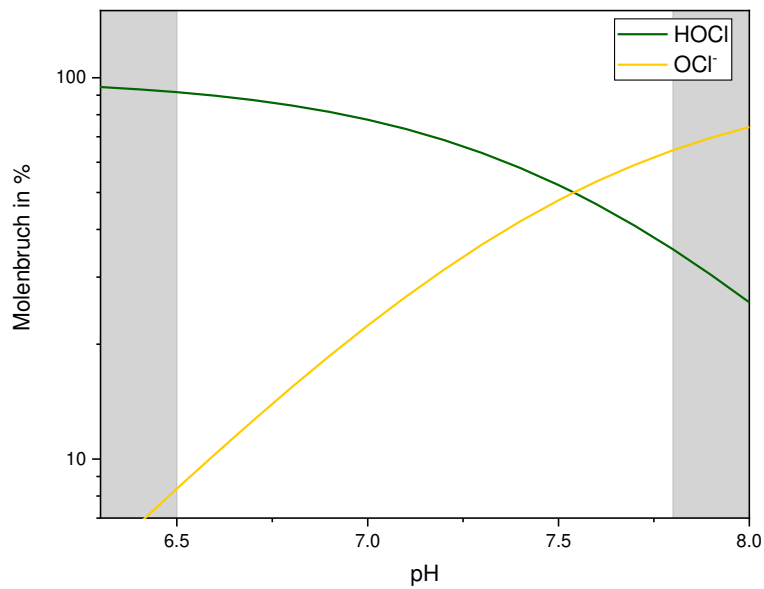
Die Oxidationskraft ist stark abhängig vom pH-Wert. Daraus ergibt sich, dass auch Hypochlorite in wässriger Lösung aufgrund des Säure-Base-Verhaltens und der damit verbundenen Hydrolyse zu Hypochloriger Säure starke Oxidationsmittel sind. In alkalischer Lösung ist dies hingegen nicht der Fall. Die Potentiale betragen bei  $\text{pH} = 0$   $\epsilon_0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = + 1.49 \text{ V}$  und bei  $\text{pH} = 14$   $\epsilon_0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = + 0.89 \text{ V}$ .<sup>[26]</sup> Folglich ist gegenüber dem Hypochlorit-Anion die Hypochlorige Säure das deutlich stärkere Oxidationsmittel.

Abbildung 2.4 zeigt das Hägg-Diagramm der Hypochlorigen Säure für den kompletten pH-Bereich, wobei die nach DIN 19643 nicht relevanten Bereiche ( $\text{pH} < 6.5$  bzw.  $\text{pH} > 7.8$ ) grau unterlegt sind. Als chemische Spezies sind Chlor, Hypochlorige Säure und das Hypochlorit-Anion aufgeführt. Wie anhand des Hägg-Diagramms zu erkennen ist, liegt bei Schwimmbadbedingungen in geringen Mengen auch Chlor in elementarer Form vor (etwa 3 ppm bei  $\text{pH} = 7.0$ ). Allerdings sind im relevanten pH-Bereich zwischen 6.5 und 7.8 Hypochlorige Säure und das Hypochlorit-Anion die hauptsächlich vorliegenden Spezies.

Ist der Anteil von Hypochloriger Säure und dem Hypochlorit-Anion bei einem pH-Wert von 7.54 – dies entspricht dem  $\text{pK}_s$ -Wert der Hypochlorigen Säure ( $\text{pK}_s(\text{HOCl}) = 7.54$ )<sup>[26]</sup> – noch jeweils 50.0 %, so ist das Verhältnis bei einem pH-Wert von 7.8 schon deutlich zum Hypochlorit-Anion (64.5 %) verschoben. Bei einem pH-Wert von 7.0 hingegen dominiert die Hypochlorige Säure mit 77.6 %. Diese starke Abhängigkeit vom pH-Wert ist in der Vergrößerung des für Schwimmbäder in Deutschland relevanten pH-Bereichs in Abbildung 2.5 sehr gut zu erkennen.



**Abbildung 2.4:** Hägg-Diagramm der Hypochlorigen Säure für den gesamte pH-Bereich. Grau unterlegt sind die pH-Bereiche ( $\text{pH} < 6.5$  bzw.  $\text{pH} > 7.8$ ), die nach DIN 19643 für keine Verfahrenskombination zulässig sind.



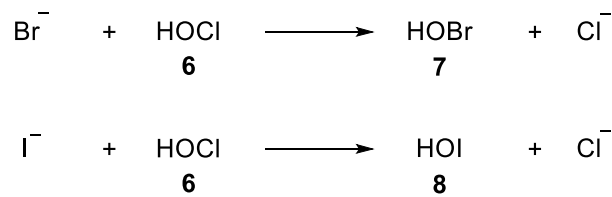
**Abbildung 2.5:** Vergrößerung des Hägg-Diagramms für den nach DIN 19643 relevanten pH-Bereich ( $6.5 \leq \text{pH} \leq 7.8$ ).

Unter Berücksichtigung der bereits diskutierten unterschiedlichen Oxidationskraft von Hypochloriger Säure und dem Hypochlorit-Anion wird anhand des Hägg-Diagramms deutlich, dass die Desinfektionsleistung in einem Schwimmbad stark durch den pH-Wert beeinflusst wird. Dementsprechend ist es essentiell den pH-Wert stabil in einem geeigneten Bereich zu halten, insbesondere bei kleinen Konzentrationen des Desinfektionsmittels, wie sie typischerweise in Kontinentaleuropa eingesetzt werden. Die größte desinfizierende Aktivität wird im Fall der Hypochlorigen Säure bei einem pH-Wert  $\leq 7$  erreicht.<sup>[7, 52]</sup> Unabhängig davon werden alle auftretenden Spezies im Schwimmbadbereich üblicherweise unter dem Begriff freies Chlor (FAC) zusammengefasst.

In der praktischen Anwendung wird Hypochlorige Säure durch Injektion von Chlorgas, Zugabe von Hypochlorit-Lösungen oder Elektrolyse vor Ort erzeugt. Von diesen wird häufig Natriumhypochlorit-Lösung eingesetzt. Ein großer Nachteil bei der Verwendung von Hypochlorit-Lösungen bzw. beim Erzeugen größerer Mengen an Hypochlorit-Lösungen durch Elektrolyse ist der stetige Zerfall des aktiven Chlors. Bei einigen Herstellern wird der Zerfall direkt bei der Auslieferung mit angegeben und mit einem Verlust an aktivem Chlor von ca. 1 g/L pro Tag bei 20 °C bzw. größeren Verlusten bei höheren Temperaturen beziffert. Folglich sollten Vorratslösungen kalt sowie lichtgeschützt gelagert und nach Möglichkeit längere Lagerzeiten vermieden werden.<sup>[53]</sup>

Grund hierfür ist die in Schema 2.4 dargestellte Zersetzungsreaktion. Hinzu kommt, dass die bereits diskutierte Sauerstoffübertragung, insbesondere im alkalischen Milieu, auch auf das Hypochlorit-Anion erfolgen kann und bis zur Bildung von Chlorat führt. Die Bildung von Chlorat wird in Kapitel 2.3.3. näher erläutert.<sup>[32, 53-55]</sup>

Darüber hinaus hat die Sauerstoffübertragung bei Anwesenheit von Bromid- bzw. Iodid-Ionen eine wichtige Bedeutung: diese können durch die Hypochlorige Säure (**6**) zu Hypobromiger (**7**) bzw. Hypoiodiger Säure (**8**) oxidiert werden (vgl. Schema 2.6). Als Folge ist das Desinfektionsmittel nicht mehr freies Chlor, sondern freies Halogen und auch die Chemie der DNP verändert sich (vgl. Kapitel 2.3.3.). Die Oxidationskraft nimmt mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens ab ( $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$ ).<sup>[1, 48, 56]</sup>



**Schema 2.6:** Oxidation von Bromid bzw. Iodid durch Hypochlorige Säure (6) zu Hypobromiger (7) bzw. Hypoiodiger Säure (8).

### 2.3.2.1. Bestimmung von freiem und gebundenem Chlor

Zur Bestimmung von freiem und gebundenem Chlor werden im Schwimmbadbereich unterschiedliche Methoden verwendet:

- Teststreifen basierend auf einer Farbreaktion;
- Komparatoren basierend auf der DPD-Methode;
- Kolorimetrische Messungen basierend auf der DPD-Methode;
- Amperometrische Messungen.

Von diesen Methoden sind die Teststreifen aufgrund des subjektiven Vergleichs mit einer Farbskala am ungenausten. Die kolorimetrischen Messungen sind typischerweise für den Bereich 0 – 5 ppm ausgelegt. Amperometrische Messungen reichen darüber hinaus und können Konzentrationen bis 20 ppm quantifizieren.

Für Online-Messungen kommen Kolorimeter oder Amperometer zum Einsatz. Dabei haben kolorimetrische Methoden den Nachteil, dass die Zugabe von Chemikalien obligatorisch ist und die Probe nach der Messung entsorgt werden muss.

In Schwimmbädern kommen neben den Online-Messungen, die typischerweise gleichzeitig mit der Dosiereinrichtung verknüpft sind, Handfotometer zum Einsatz. Mit diesen wird regelmäßig direkt im Becken gemessen und eine Überwachung der Messgeräte für den Online-Betrieb durchgeführt.<sup>[1]</sup>

Diese Handfotometer beruhen auch auf der DPD-Methode. Typischerweise werden die für die Bestimmungen notwendigen Reagenzien entweder als Lösungen oder Tabletten mitgeliefert.

Im Fall der Lösungen wird eine bestimmte Anzahl an Tropfen in der Messküvette vorgelegt und eine definierte Probemenge zugegeben. Nach kurzer Reaktionszeit erfolgt die fotometrische Messung (vgl. Kapitel 3.1.2.2.).

Die DPD-Methode basiert auf dem *N,N*-Diethyl-*p*-phenylendiamin (DPD). Die Methode wurde von Palin bereits 1957 eingeführt.<sup>[57]</sup> Bis heute hat sich am Grundprinzip dieser Bestimmung von freiem und gebundenem Chlor nichts geändert. Die fotometrische Messung wird typischerweise bei einer Wellenlänge von 510 nm durchgeführt.<sup>[58]</sup>

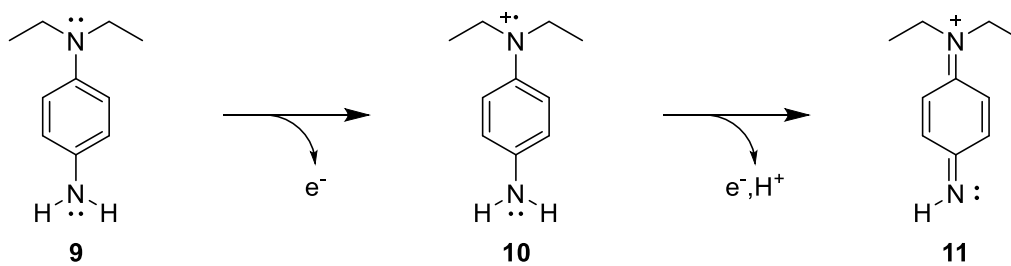
Grundlage für die DPD-Methode ist die unspezifische Oxidationsreaktion von DPD (**9**) zu dem zugehörigen Semichinondiimin-Radikal-Kation (**10**) (s. Schema 2.7), das ein rötlicher Farbstoff ist. Aus der Klasse der *p*-Phenylendiamine ist das *N,N*-Dimethyl-Derivat bzw. dessen Semichinondiimin-Radikal-Kation als „Wurster-Rot“ bekannt. Das Radikal-Kation kann durch Oxidationsmittel in einer weiteren Oxidationsreaktion in das farblose Chinondiimin-Kation (**11**) überführt werden (s. Schema 2.7).<sup>[59]</sup>

Wie bereits erwähnt, haben die gängigen, auf DPD basierenden Messmethoden eine obere Messgrenze von 5 ppm (5 mg/L, 70.5 µmol/L), wobei die Messergebnisse auf elementares Chlor (Cl<sub>2</sub>) bezogen sind und dementsprechend in mg/L Cl<sub>2</sub> angegeben werden. Die obere Messgrenze ist für die Anwendung im Schwimmbadbereich entsprechend den in Kapitel 2.1.2.2. aufgeführten Grenzwerten mit Ausnahme der USA für freies und gebundenes Chlor ausreichend.<sup>[58]</sup>

Höhere Konzentrationen werden von den Messgeräten, insbesondere von den Handfotometern, typischerweise überhaupt nicht bzw. als „Messwert überschritten“ angegeben. Grund hierfür ist die in Schema 2.7 dargestellte Weiteroxidation zu dem farblosen Chinondiimin-Kation, das bei ungünstigen Verhältnissen zwischen Oxidationsmittel (hier: FAC) und DPD entsteht und dadurch zu falschen Messergebnissen führen kann. Bei extrem hohen Konzentrationen des Oxidationsmittels kann sogar vollständige Entfärbung auftreten.

Neben dieser Problematik treten weitere Störungen, insbesondere durch andere Oxidationsmittel auf. Zur Unterdrückung von Störungen durch Cu<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen wird EDTA verwendet, wobei dies nur bis 8 mg/L Cu<sup>2+</sup> bzw. 20 mg/L Fe<sup>3+</sup> möglich ist. Auch Chloramine zählen zu den potentiellen Störfaktoren. Diese können jedoch bei hinreichend schnellen Messungen ( $t \leq 1$  min) unterdrückt werden.<sup>[57, 58, 60]</sup>





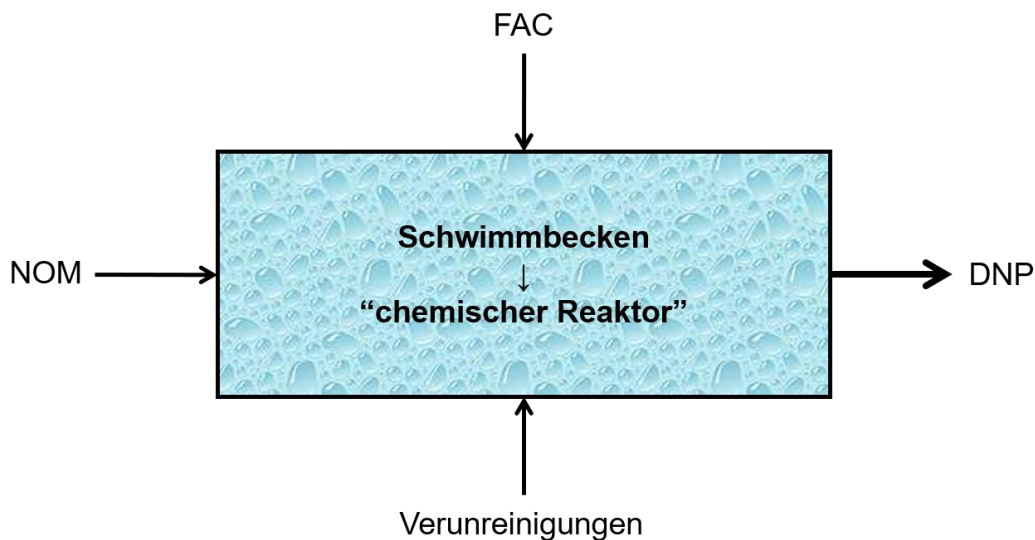
**Schema 2.7:** Oxidationsreaktionen des *N,N*-Diethyl-*p*-phenyldiamin (DPD) (**9**). Das Semichinondiimin-Radikal-Kation (**10**) ist ein rötlicher Farbstoff, der durch weitere Oxidation zu dem farblosen Chinondiimin-Kation (**11**) reagieren kann.<sup>[59]</sup>

Das besondere an den Chloraminen ist, dass diese zum gebundenen Chlor zählen, welches auch mit der DPD-Methode erfasst werden kann. Für die Bestimmung wird der Probe Kaliumiodid zugegeben, das das Chlor in nicht näher definierter Reaktion aus den Chloraminen freisetzt. Zu diesen zählen die anorganischen Chloramine (Mono-, Di- und Trichloramin), aber auch organische Chloramine können zu dem gebundenen Chlor beitragen (vgl. auch Kapitel 2.3.3.).<sup>[57, 60]</sup>

Werden als Desinfektionsmittel Hypobromige oder Hypiodige Säure eingesetzt bzw. entstehen diese beispielsweise aus der Oxidation von Bromid oder Iodid durch Hypochlorige Säure (vgl. Schema 2.6), so werden freies und gebundenes Halogen mit der DPD-Methode als freies und gebundenes Chlor gemessen und ihre Konzentration entsprechend angegeben. Es erfolgt keine Umrechnung für das jeweilige Halogen.<sup>[1]</sup>

### 2.3.3. Desinfektionsnebenprodukte

Allgemein sind Desinfektionsmittel starke Oxidationsmittel und weisen eine entsprechend hohe Reaktivität gegenüber organischen und teilweise auch anorganischen Substanzen auf, die für die Inaktivierung/ Abtötung von Krankheitserregern verantwortlich ist. Allerdings sind die Reaktionen meist unspezifisch und führen zu unerwünschten Nebenreaktionen, aus denen organische und anorganische Substanzen verändert hervorgehen. Diese sind also Nebenprodukte der Desinfektion und werden dementsprechend als Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bezeichnet. Da FAC das im Schwimmbadbereich am häufigsten eingesetzte Desinfektionsmittel ist, wird im Folgenden auf die Reaktionen des FAC im Schwimmbadwasser und die daraus resultierenden DNP näher eingegangen.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Vorgänge in einem Schwimmbad. Im Wasser sind natürliche organische Stoffe (NOM) enthalten und zusätzlich werden Verunreinigungen, insbesondere durch die Badegäste, eingetragen. Durch Zugabe von freiem Chlor (FAC) wird das Schwimmbaden bildlich gesehen zu einem chemischen Reaktor und Desinfektionsnebenprodukte (DNP) werden gebildet.

Wie bereits diskutiert, ist FAC aufgrund seiner für das Chlor-Atom ungünstigen Oxidationszahl sehr reaktiv. Daraus ergibt sich einerseits die desinfizierende Wirkung, andererseits aber auch der größte Nachteil, da FAC nahezu mit jeder chemischen Verbindung in irgendeiner Form reagieren kann. In der Folge wird das Schwimmbaden bildlich gesehen zu einem großen, chemischen Reaktor, in dem sich DNP bilden (s. Abbildung 2.6).<sup>[5, 61]</sup>

In Abbildung 2.6 sind die Reaktionspartner für das FAC und dementsprechend auch die Vorläufer für DNP allgemein als Verunreinigungen und natürliche organische Materie (NOM) aufgeführt. Potentielle Verunreinigungen und die Unterscheidung zwischen vermeidbaren und nicht vermeidbaren Einträgen in das Schwimmbaden sind in Kapitel 2.2. bereits erläutert worden. Aufgrund der Komplexität der chemischen Zusammensetzung einzelner Verunreinigungen entstehen bei der Desinfektion viele unterschiedliche DNP. Hinzu kommt, dass FAC die Vorläufer-Verbindungen sowohl oxidieren als auch chlorieren kann (vgl. Kapitel 2.3.2.), was die Diversität der DNP noch weiter erhöht. Dementsprechend haben die einzelnen DNP unterschiedliche Bedeutung für die Aufbereitungsanlage und hinsichtlich der Gefährdung der menschlichen Gesundheit. Hierbei ist auch die Flüchtigkeit der entstehenden DNP von Bedeutung, da diese unter Umständen nicht nur im Wasser vorliegen, sondern durch Phasentransfer an der Wasseroberfläche auch in die Luft abgegeben werden können.<sup>[5, 28, 30, 34, 61-63]</sup>

### 2.3.3.1. Vorläufer-Verbindungen und deren Quellen

Vorläufer für DNP sind alle organischen und bestimmte anorganische Verbindungen, wobei zu letzteren in erster Linie Ammoniak, Bromid, Iodid und die Hypochlorige Säure zählen, also auch das Desinfektionsmittel selbst.

Es gibt unterschiedliche Quellen für Vorläufer: Füllwasser, Badegäste und Chemikalien, die während der Aufbereitung dem Wasser zugegeben werden. Der Begriff Badegäste ist dabei nicht sehr spezifisch und kann unterteilt werden in Haare, Haut, Hautschuppen, Schweiß, Speichel, Bakterien und Urin. Zudem zählen auch Schmutz auf der Haut, persönliche Pflegeprodukte und Zubehör wie Badebekleidung oder Schwimmbrillen zu der Quelle Badegast. Einige der genannten Faktoren werden zwangsläufig eingetragen (z.B. Haare, Haut, Schweiß), wohingegen Urin, Schmutz auf der Haut und persönliche Pflegeprodukte grundsätzlich vermieden werden können (vgl. auch Kapitel 2.2.).<sup>[28, 30, 37]</sup>

Die detaillierte Spezifizierung von Vorläufer-Verbindungen gestaltet sich schwierig, da die Quellen teilweise sehr komplexe Zusammensetzungen verschiedener chemischer Substanzen enthalten. Beispielsweise bestehen Urin aus mehreren Tausend Metaboliten und NOM sogar aus mehreren Millionen unterschiedlichen Verbindungen.<sup>[64, 65]</sup> Daraus resultiert eine entsprechende Anzahl an unterschiedlichsten DNP. Allerdings lässt sich die hohe Diversität der DNP nicht allein über die verschiedenen Vorläufer erklären, sondern hängt auch von der Aufbereitungsanlage (z.B. sekundäre Desinfektionsstufe), deren Handhabung (z.B. Rückspülung des Filters) und insbesondere von den Reaktionsbedingungen ab (vgl. Kapitel 2.3.3.2.).

Für Laborexperimente zur Untersuchung der Bildung von DNP wurden von Judd und Black,<sup>[66]</sup> von Judd und Bullock<sup>[67]</sup> sowie von Goeres et al.<sup>[68]</sup> sog. Bodyfluid-Analoga (BFA) eingeführt. Diese sind synthetische Gemische, die die Körperflüssigkeiten, insbesondere Urin und Schweiß, abbilden sollen und nicht den starken Schwankungen der einzelnen Bestandteile wie in natürlichen Körperflüssigkeiten unterliegen. Der Vorteil ist die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, dafür werden die Formulierungen auf wenige Hauptkomponenten beschränkt und dementsprechend wird auf eine Vielzahl der Bestandteile verzichtet. Dies kann dazu führen, dass spezielle DNP nicht erfasst werden, da diese möglicherweise nur aus den Nebenkomponten gebildet werden. Eine gängige BFA-Formulierung ist in Tabelle 2.10 aufgeführt.

**Tabelle 2.10:** BFA-Formulierung nach Judd und Black. Links sind die Salze und rechts die organischen Verbindungen mit den jeweiligen Konzentrationen aufgeführt.<sup>[66]</sup>

Salze	Konzentration in g/L	Organische Verbindungen	Konzentration in g/L
Natriumchlorid	17.14	Harnstoff	29.60
Dinatriumhydrogenphosphat	8.62	Kreatinin	3.62
Natriumsulfat	6.14	Histidin	2.42
Natriumhydrogencarbonat	2.24	Hippursäure	3.42
Kaliumchlorid	9.26	Harnsäure	0.98
Calciumchlorid	1.32	Zitronensäure	1.24
Magnesiumchlorid	1.77		
Ammoniak	4.08		

Bei den bisher näher diskutierten Vorläufern für DNP aus Körperflüssigkeiten und NOM handelt es sich um gelöste Substanzen. Allerdings können auch die partikulären Verunreinigungen potentielle Vorläufer-Verbindungen enthalten. Daher bietet sich eine Unterteilung in gelöste und kolloidale Substanzen an, wobei letztere Haare, Hautschuppen, Bakterien und andere partikuläre Materie (z.B. fäkale Materialien) umfassen.

Zudem enthält auch der menschliche Körper potentielle Vorläufer-Verbindungen, die während dem Schwimmen durch Reaktion direkt auf der Haut oder an den Haaren des Badegastes DNP bilden können.

Als weitere potentielle Quelle für Vorläufer-Verbindungen sind Reinigungsmittel zu nennen, die für die Reinigung des Beckenumlaufs verwendet werden. Zudem kann auch Schmutz über die Wasseroberfläche in das Becken gelangen. Dies ist vor allem in Freibädern ein Problem, da dort die Becken und deren Umgebung ungeschützt sind und insbesondere auch natürlichen Einflüssen wie Laub, Vogelkot oder „tierischen Badegästen“ ausgesetzt sind.

Daraus ergibt sich als eine der wichtigsten Aufgaben der Aufbereitungsanlage das Entfernen aller kolloidalen Substanzen aus dem Wasser. Darüber hinaus erhöht der Einsatz geeigneter Flockungsmittel die Filterleistung, wodurch auch kleinere, ohne Flockungsmittel nicht filtrierbare Partikel vom Sandfilter zurückgehalten werden. Dabei werden auch bestimmte gelöste

Substanzen mit entsprechender Polarität koaguliert. Dies betrifft allerdings nur einen geringen Anteil der gelösten Stoffe.

Da kolloidale Substanzen nur auf dem Filter abgeschieden, aber damit nicht komplett aus dem Kreislauf entfernt werden, sind diese auch nach der Filtration weiterhin als Vorläufer für DNP verfügbar. Dementsprechend kann FAC dort mit diesen reagieren und die DNP können unter Umständen auch mit dem Wasser zurück ins Becken gelangen. Erst durch Rückspülung des Filters werden die kolloidalen Substanzen zusammen mit dem Rückspülwasser aus der Aufbereitungsanlage ausgetragen. Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Rückspülung ist das hierfür verwendete, relativ große Wasservolumen, das nach dem Vorgang nicht wieder in den Kreislauf zurückgeführt wird. Folglich muss eine entsprechende Menge an Füllwasser zugegeben werden, was gleichzeitig mit der Rückspülung zu einer Verdünnung der gelösten Substanzen führt. Dieser Wasseraustausch ist die einzige Möglichkeit die Konzentration von gelösten Vorläufer-Verbindungen zu beeinflussen. Je nach Konzentration der gelösten organischen Substanzen im Wasser kann auch eine zusätzliche Verdünnung sinnvoll sein.<sup>[7]</sup>

### **2.3.3.2. Bildung in Schwimmbadwasser – Reaktionen und Mechanismen**

Aus chemischer Sicht kann FAC mit potentiellen Vorläufer-Verbindungen zwei unterschiedliche Reaktionen eingehen: Oxidation und Chlorierung. Dies erhöht die Diversität der entstehenden Desinfektionsnebenprodukte zusätzlich zur Vielfalt der potentiellen Vorläufer-Verbindungen weiter, da oxidierte, chlorierte und durch beide Reaktionen veränderte DNP entstehen können. Durch Kombination von Oxidation und Chlorierung in einer komplexen Reaktionsabfolge können zudem größere Moleküle zu kleineren Verbindungen wie Kohlenstoffdioxid, Chloroform oder anorganischen Chloraminen abreagieren. Beispielsweise entsteht aus Zitronensäure bei der Reaktion mit FAC in wässriger Lösung über Decarboxylierung Chloroform und Harnstoff reagiert zu Kohlenstoffdioxid und Trichloramin.<sup>[42, 69-71]</sup>

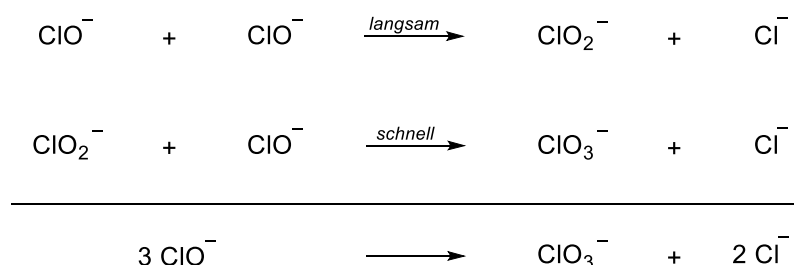
Der Reaktionspfad und der Anteil der Umsetzung hängen stark vom pH-Wert, der Temperatur, der verwendeten Desinfektionsmethode, der Zusammensetzung der Vorläufer und den stöchiometrischen Verhältnissen ab. An dieser Stelle ist das Zusammenspiel aus Kinetik und Thermodynamik von besonderer Bedeutung und kann zu verschiedenen Endpunkten der Reaktionen führen.<sup>[6, 72-74]</sup>

Wie bereits in Kapitel 2.3.2. erläutert, kann die Anwesenheit von Bromid bzw. Iodid zur Veränderung der Chemie der Desinfektion durch Bildung von Hypobromiger bzw. Hypoiodiger Säure

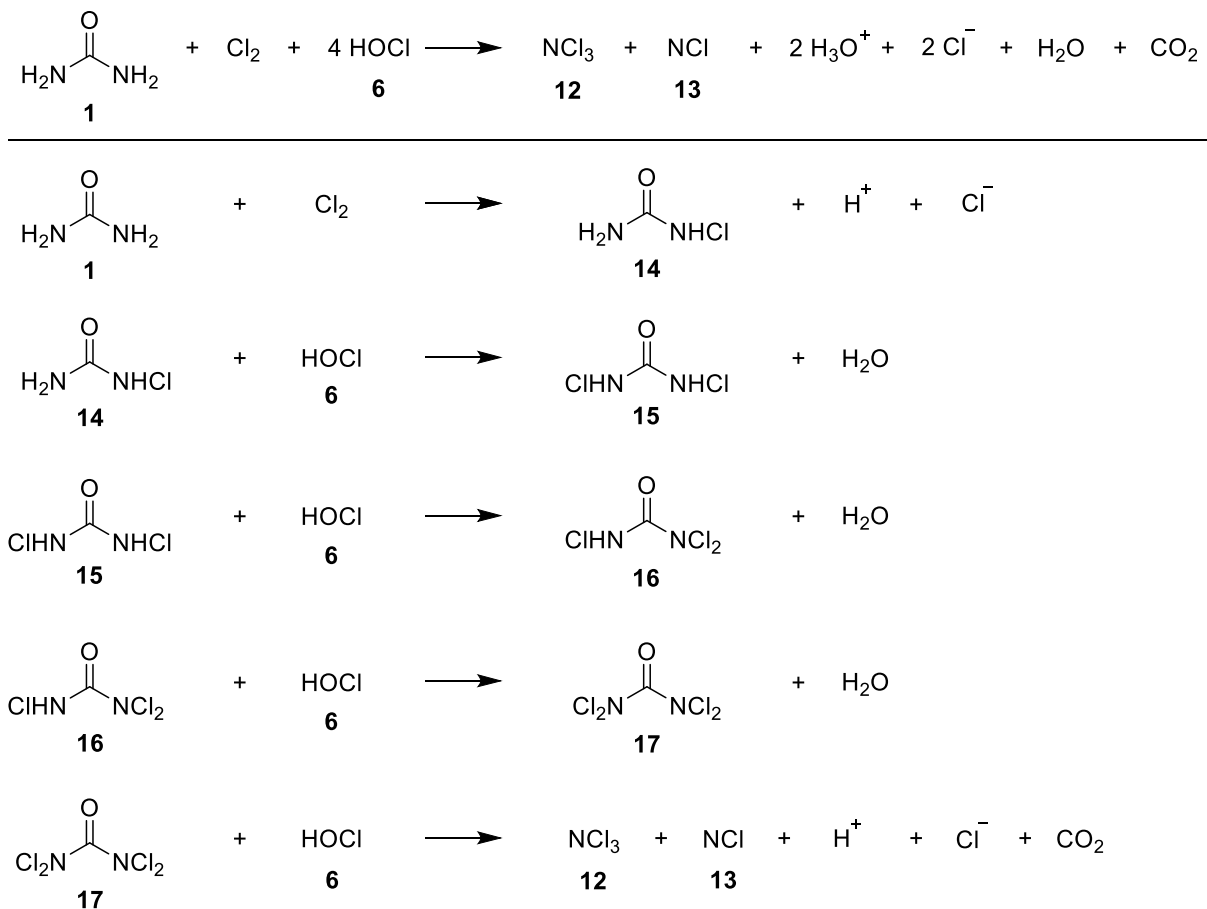
führen. Dadurch werden auch die Reaktionen zur Bildung von DNP beeinflusst und anstelle von Chlorierung erfolgt Bromierung bzw. Iodierung. Insgesamt sind die Reaktionspfade vermutlich ähnlich denen von Hypochloriger Säure, allerdings muss das niedrigere Oxidationspotential berücksichtigt werden. Je nach Menge des jeweiligen Halogenids (hier am Beispiel von Bromid) können entweder gemischt halogenierte Verbindungen wie Bromdichlormethan bzw. Dibromchlormethan gebildet werden oder eine komplette Änderung der Chemie tritt auf (ausschließliche Bildung von Bromoform), da die komplette Hypochlorige Säure aufgebraucht wird. Bisher gibt es aufgrund der typischerweise relativ geringen Iodid-Konzentrationen in den verwendeten Füllwässern keinen Hinweis auf iodierte DNP in Schwimmbädern, was auch mit der deutlich komplexeren Analytik zusammenhängen kann. Dennoch sollte bei absichtlicher Verwendung von Iod als Desinfektionsmittel bzw. bei hohen Iodid-Konzentrationen im Füllwasser dieser Aspekt nicht außer Acht gelassen werden.<sup>[48, 56, 75, 76]</sup>

Über die Mechanismen hinter der Bildung von DNP und die zugehörigen Kinetiken im Schwimmbadbereich ist sehr wenig bekannt, da die meisten Untersuchungen lediglich auf absolute Konzentrationen im Wasser ausgerichtet sind.

Eine Ausnahme stellt die Bildung von Chlorat dar, deren Reaktionsgeschwindigkeit und Mechanismus relativ gut untersucht sind. In Abhängigkeit vom pH-Wert handelt es sich um eine Reaktion 2. ( $\text{pH} \geq 9$ ) bzw. 3. Ordnung ( $\text{pH} < 9$ ) (s. Schema 2.8). Gründe für das detaillierte Wissen sind einerseits die relativ einfache Reaktionsabfolge und andererseits das Interesse an der Bildung von Chlorat in anderen wissenschaftlichen Bereichen, insbesondere der Trinkwasserdesinfektion. Verbunden mit Untersuchungen zur Chlorat-Bildung sind auch Ergebnisse bezüglich der Entstehung des Zwischenprodukts Chlorit sowie der Bildung von Perchlorat in einer Folgereaktion (vgl. auch Kapitel 2.3.2.).<sup>[55, 77, 78]</sup>



**Schema 2.8:** Reaktionsschema zur Bildung von Chlorat in Hypochlorit-Lösungen. Aufgeführt sind die einzelnen Reaktionsschritte sowie die Gesamtreaktion.<sup>[78]</sup>



**Schema 2.9:** Reaktionsmechanismus für die Chlorung von Harnstoff in Anlehnung an den Vorschlag von Blatchley und Cheng. Dargestellt sind die Gesamtreaktion und die einzelnen Schritte.<sup>[79]</sup>

Außerdem gibt es einige weitere Untersuchungen, die sich insbesondere mit organischen, stickstoffhaltigen Vorläufer-Verbindungen befassen. Dieser Fokus lässt sich mit der Entstehung flüchtiger Chlor-Stickstoff-Verbindungen erklären, die mit Asthma, insbesondere bei prädisponierten Kindern, in Verbindung gebracht werden.<sup>[70, 80-83]</sup>

In diesem Zusammenhang haben Blatchley und Cheng einen Mechanismus für die Chlorung von Harnstoff (**1**) vorgeschlagen, der in Schema 2.9 dargestellt ist. In ihrer Studie konnten sie zeigen, dass die Bildung von Trichloramin (**12**) und Stickstoffchlorid (**13**) aus Harnstoff (**1**) und auch der Zerfall von Trichloramin (**12**) mit der Temperatur zu- bzw. mit dem pH-Wert abnehmen. Insgesamt handelt es sich bei der Reaktionsabfolge unter Schwimmbadbedingungen allerdings um einen relativ langsamen Prozess. Dies begründen Blatchley und Cheng mit dem ersten Reaktionsschritt, der Chlorierung von Harnstoff (**1**) zu *N*-Chlorharnstoff (**14**), die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und über elementares Chlor abläuft, das unter

Schwimmbadbedingungen nur in sehr geringen Konzentration vorliegt. In den weiteren Reaktionsschritten ist der Reaktionspartner der Harnstoff-Derivate (*N*-Chlorharnstoff (**14**), *N,N'*-Dichlorharnstoff (**15**), *N,N,N'*-Trichlorharnstoff (**16**), *N,N,N',N'*-Tetrachlorharnstoff (**17**)) dann die Hypochlorige Säure (**6**). Im letzten Schritt wird Tetrachlorharnstoff (**17**) von Hypochloriger Säure (**6**) oxidativ zu Kohlenstoffdioxid, Trichloramin (**12**) und Stickstoffchlorid (**13**) umgesetzt. Zu letzterem geben Blatchley und Cheng keine Auskunft hinsichtlich eines Nachweises und diskutieren diese Verbindung auch nicht weiter. Lediglich die weitere Reaktion mit Hydroxid-Ionen über die Hyposalpetrige Säure ( $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) zu Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ist ausgeführt. Zudem geben Blatchley und Cheng für die Zersetzung von Trichloramin (**12**) die Reaktion mit Hypochloriger Säure (**6**) zu Nitrat und Chlorid an.<sup>[79]</sup>

Eine weitere Reaktion, zu der Vorschläge bzgl. des Mechanismus in der Literatur bekannt sind, ist die Chlorung von Zitronensäure. Erste Vorschläge haben Larson und Rockwell sowie Streicher et al. veröffentlicht, die von Blatchley et al. in Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung von Kupfer bei der Bildung von THM aufgegriffen wurden. Neben Chloroform entstehen bei der Chlorung von Zitronensäure Trichloressigsäure und Kohlenstoffdioxid.<sup>[71, 84, 85]</sup>

Der detaillierte Mechanismus ist in Kapitel 4.2.3.2. in Schema 4.3 dargestellt, da die Ergebnisse dieser Arbeit dort anhand der Reaktionsabfolge diskutiert werden.

Des Weiteren gibt es Untersuchungen zur Reaktivität und den Reaktionen von FAC mit NOM. Gallard und von Gunten konnten zeigen, dass NOM eine schnell und eine langsam reagierende Fraktion bzgl. der THM-Bildung enthält, die sich Verbindungen mit ähnlicher Struktur wie Resorcin bzw. Phenol zuordnen lassen.<sup>[86]</sup> Die Reaktionen sind typischerweise 2. Ordnung bzw. jeweils 1. Ordnung bzgl. FAC und der organischen Verbindung. Allerdings geben Gallard und von Gunten auch an, dass auch weitere Verbindungsklassen zu den einzelnen Fraktionen beitragen können.<sup>[86]</sup> Zudem hängt die Chloroform-Bildung von der Vorbehandlung ab und kann durch vorherige Oxidation mit Ozon oder Chlordioxid reduziert werden. Dementgegen beeinflusst eine Bestrahlung mit UV-Licht die THM-Bildung nicht, bewirkt allerdings einen höheren Verbrauch von FAC. Auch Gang et al. haben sich mit der Chlorung von NOM befasst und konnten eine Abhängigkeit der THM-Ausbeute von der Größenfraktion zeigen, wobei mit abnehmender Größe der Moleküle in der jeweiligen Fraktion die THM-Bildung zunimmt. Dementgegen verbrauchen größere Fraktionen der NOM mehr FAC.<sup>[72]</sup>



Hier lohnt sich zudem ein Blick in andere Bereiche, in denen auch die Chlorung eingesetzt wird. Beispiele sind die Chlorung von Trinkwasser oder der Einsatz von Chlorstufen in der Abwasseraufbereitung.

Deborde und von Gunten beschreiben eine Vielzahl von Reaktionen zwischen FAC und organischen sowie anorganischen Verbindungen (u. a. die Haloform-Reaktion), wobei Daten nur für einzelne Substanzen ohne Zusammenhang einer komplexen Matrix und in erster Linie in Zusammenhang mit NOM aus Quellen für Trinkwasser aufgeführt sind. Zudem beziehen sich die meisten Daten ausschließlich auf die Chlorierung und nicht auf die Bildung von definierten DNP. Insgesamt kommen Deborde und von Gunten zu dem Ergebnis, dass eine Vielzahl an anorganischen und organischen Verbindungen mit dem FAC reagiert. Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr unterschiedlich und insbesondere Oxidations- und Additionsreaktionen mit organischen Verbindungen relativ langsam. Dementgegen verläuft die Reaktion mit Ammoniak unter Bildung von Mono-, Di- und Trichloramin sowie die Chlorierung primärerer und sekundärer Amine erheblich schneller. Folglich ergibt sich eine hohe Selektivität der Reaktion von FAC mit größeren organischen Verbindungen, die je nach Stoff zu lediglich kleinen Veränderungen der Ausgangssubstanz führt.<sup>[87]</sup>

### **2.3.3.3. Übersicht und Einteilung**

Anhand der unterschiedlichen Reaktionen und der starken Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen wird deutlich, dass eine Vielzahl an DNP im Schwimmbad entsteht. In der Literatur sind weit über 100 Verbindungen in unterschiedlichsten Konzentrationen bekannt und viele weitere sind vorstellbar, da nahezu jede organische Substanz im Schwimmbadwasser durch Reaktion mit FAC verändert werden kann. Allerdings liegt der Fokus der Forschung auf einigen wenigen ausgewählten, zumeist halogenierten DNP, die häufig in direktem Zusammenhang mit Vorgaben an die Wasserqualität aus Normen bzw. Gesetzen stehen (vgl. Kapitel 2.1.2.2.). Tabelle 2.11 fasst DNP unterteilt nach in der Literatur häufiger bzw. weniger häufig untersuchten Verbindungen zusammen. Studien beschäftigen sich vorwiegend mit chlorierten DNP und insbesondere mit THM, sodass über oxidierte DNP kaum etwas bekannt ist und Chloroform das am häufigsten gemessene DNP darstellt.<sup>[5, 36, 61]</sup>

**Tabelle 2.11:** Überblick über organische (oberer Teil) und anorganische DNP (unterer Teil) in Abhängigkeit von der Untersuchungshäufigkeit entsprechend der Literatur.<sup>[7, 36]</sup>

	<b>häufiger untersuchte DNP</b>	<b>weitere DNP</b>
<b>organische DNP</b>	Chloroform	Bromessigsäure
	Bromdichlormethan	Dibromessigsäure
	Dibromchlormethan	Tribromessigsäure
	Bromoform	Bromchloressigsäure
	Chloressigsäure	Bromdichloressigsäure
	Dichloressigsäure	Dibromchloressigsäure
	Trichloressigsäure	Chlorcyan
	Chloracetonitril	Bromcyan
	Dichloracetonitril	Chloralhydrat
	Trichloracetonitril	Bromchloracetonitril
		Dibromacetonitril
		<i>N,N</i> -Dichlormethylamin
		<i>N</i> -Nitrosodimethylamin
<b>anorganische DNP</b>	Monochloramin	Chlorit
	Dichloramin	Bromat
	Trichloramin	Chlor (elementar)
	Chlorat	

Aufgrund des breiten Spektrums der DNP ist eine Einteilung dieser je nach Untersuchungszweck häufig sinnvoll, um die Komplexität zu reduzieren und klare Aussagen herausarbeiten zu können. Eine solche Einteilung kann auf unterschiedliche Weise nach folgenden Kriterien vorgenommen werden:

- physikalisch-chemische Eigenschaften;
- Gefährdungspotential;
- Konzentration in Schwimmbadwasser.

Für eine weitere Spezifizierung können beispielsweise nachfolgende physikalisch-chemische Eigenschaften herangezogen werden:

- organisch/ anorganisch;
- flüchtig/ nicht flüchtig;
- oxidiert/ halogeniert;
- chloriert/ bromiert/ iodiert/ gemischt halogeniert.

Im Hinblick auf die Anwendung im Schwimmbad, insbesondere in Bezug auf die Aufbereitungsanlage, sind Gefährdungspotential, Hauptaufnahmeweg und Konzentration der einzelnen DNP wichtig. Daher bietet sich in diesem Fall eine Einteilung der DNP nach Flüchtigkeit an, um die Relevanz der inhalativen Exposition und die daraus resultierenden Anforderungen an die Wasseraufbereitung bzw. an die Lüftungsanlage definieren zu können.

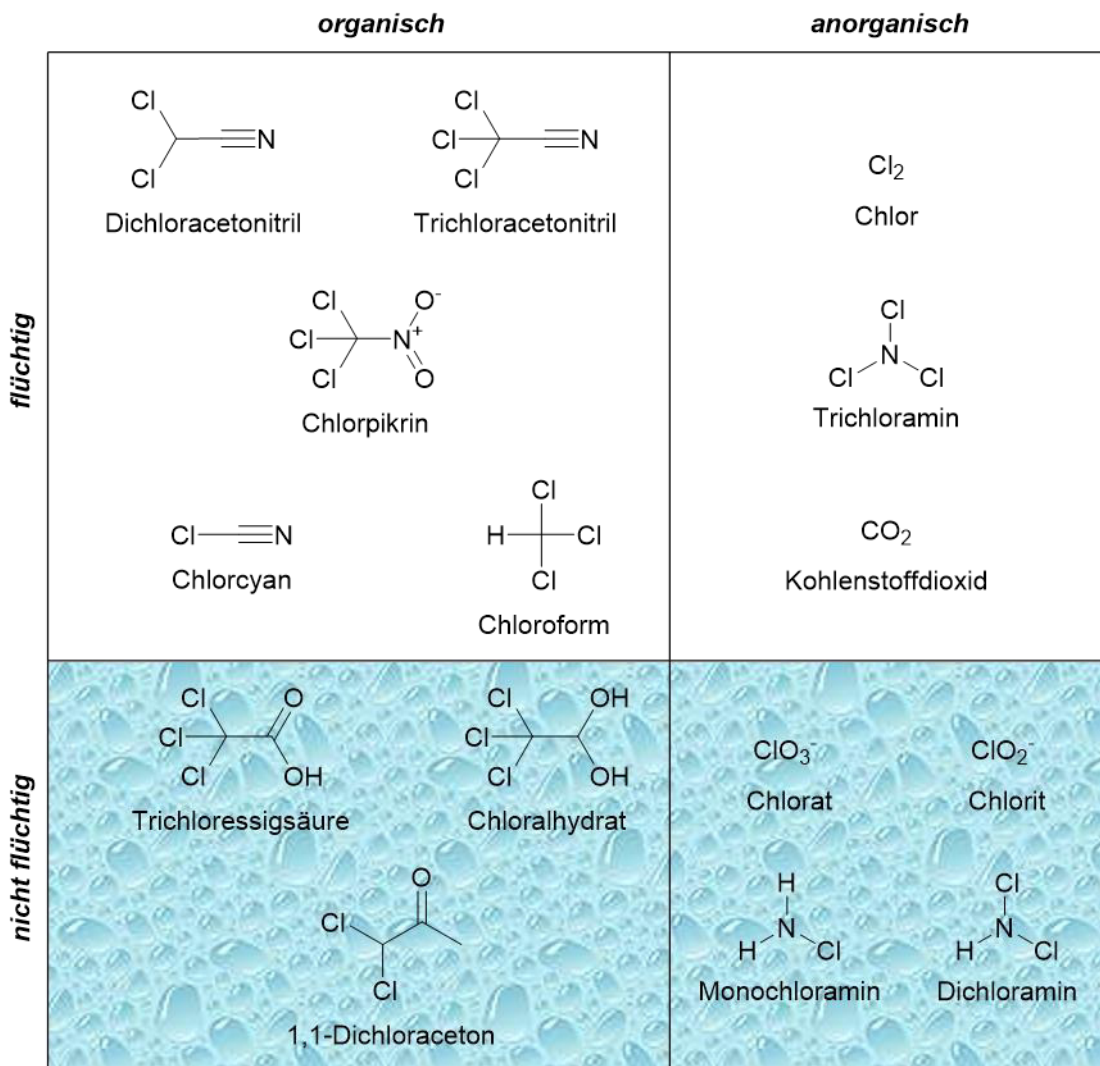
Eine Einteilung nach Gefährdungspotential hingegen gestaltet sich schwierig, da viele im Schwimmbad potentiell entstehende Stoffe noch nicht identifiziert bzw. nicht für alle bekannten DNP die nötigen toxikologischen Daten vorhanden sind. In Tabelle 2.12 sind einige DNP aufgeführt, die auch in der Liste der Internationalen Agentur für Krebsforschung (IARC) in den Monographie-Bänden 1 – 120 (Stand vom 26.01.2018) aufgelistet sind. Für die meisten der von der IARC gelisteten DNP liegen nicht hinreichend Daten vor, um eine Eingruppierung als zumindest wahrscheinlich karzinogen (Gruppe 2A) bzw. wahrscheinlich nicht karzinogen für den Menschen (Gruppe 4) vorzunehmen. Eine solche Einstufung ist lediglich für Chloralhydrat möglich, das dementsprechend in Gruppe 2A, also als wahrscheinlich karzinogen für den Menschen, eingeordnet wurde.<sup>[62, 88]</sup>

**Tabelle 2.12:** Auflistung einiger DNP und Einstufung der Karzinogenität für den Menschen entsprechend der Monographie-Bände 1 – 120 der Internationalen Agentur für Krebsforschung (IARC).<sup>[88]</sup>

Desinfektionsnebenprodukt	Einstufung nach IARC	Definition der Gruppe
Chloroform	Gruppe 2B	Möglicherweise karzinogen
Bromdichlormethan	Gruppe 2B	Möglicherweise karzinogen
Dibromchlormethan	Gruppe 3	Nicht klassifizierbar
Bromoform	Gruppe 3	Nicht klassifizierbar
Chloralhydrat	Gruppe 2A	Wahrscheinlich karzinogen
Monochloramin	Gruppe 3	Nicht klassifizierbar
Bromat	Gruppe 2B	Möglicherweise karzinogen
Hypochlorite	Gruppe 3	Nicht klassifizierbar
gechlortes Trinkwasser	Gruppe 3	Nicht klassifizierbar

In Abbildung 2.7 sind einige DNP nach ihrer Flüchtigkeit sowie zusätzlich in organische und anorganischen Verbindungen unterteilt dargestellt. Die flüchtigen Verbindungen können in Abhängigkeit von Löslichkeit und Dampfdruck bis zu einer gewissen Konzentration auch im Wasser vorkommen. Besonders interessant bei den flüchtigen Verbindungen sind Chlorcyan, Chlorpikrin und Trichloramin: Chlorcyan und Chlorpikrin sind chemische Kampfstoffe, die während der Weltkriege zum Einsatz kamen und auch bei der Desinfektion von Schwimmbadwasser entstehen können. Allerdings sind die Konzentrationen, die im Bereich von einigen  $\mu\text{g/L}$  liegen, nur sehr gering und Chlorcyan hat zudem in Anwesenheit von FAC eine begrenzte Stabilität. Trichloramin wiederum wird für den „Chlorgeruch“ von Schwimmbädern verantwortlich gemacht, wird aufgrund seiner Reizwirkung auf die Atemwege als besonders problematisch angesehen und ist bereits in Konzentrationen von mehr als  $100 \mu\text{g/L}$  nachgewiesen worden.<sup>[63, 89-93]</sup>

Von den in Abbildung 2.7 aufgeführten anorganischen DNP werden Mono-, Di- und Trichloramin in Normen bzw. Gesetzen als gebundenes Chlor zusammengefasst, da eine Unterscheidung mit der DPD-Methode schwierig und i.d.R. nicht notwendig ist (vgl. auch Kapitel 2.1.2.2.). Auch organische Chloramine können zu dem gebundenen Chlor beitragen.

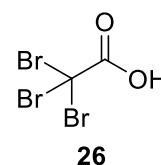
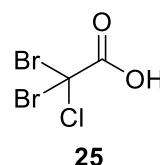
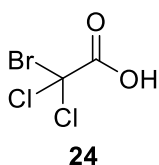
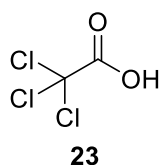
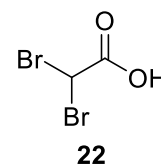
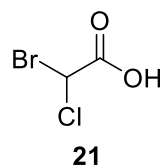
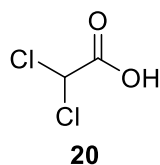
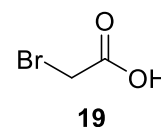
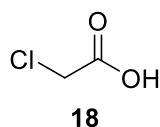


**Abbildung 2.7:** Einteilung einiger DNP. Im oberen Teil sind die flüchtigen und im unteren Teil die nicht flüchtigen Verbindungen aufgeführt, wobei die horizontale Linie die Grenzfläche an der Wasseroberfläche eines Schwimmbeckens darstellt. Eine Unterteilung nach organischen bzw. anorganischen Substanzen erfolgt durch die vertikale Linie. Die flüchtigen Verbindungen können bis zu einer bestimmten Konzentration auch im Wasser enthalten sein.

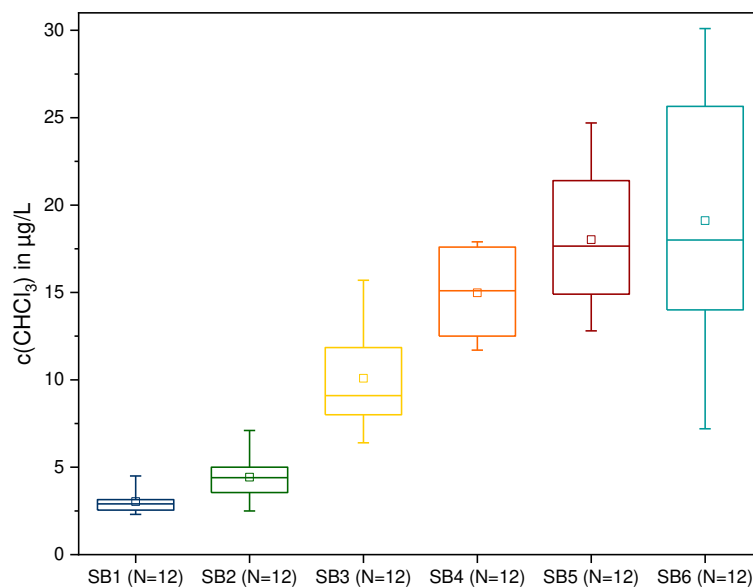
In der Literatur werden die DNP typischerweise nach Stoffklassen eingeteilt, da diese jeweils mit derselben analytischen Methode bestimmt werden können. Beispiele sind THM<sub>4</sub> (Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform) oder halogenierte Essigsäuren (HAA) als HAA<sub>9</sub> (Chloressigsäure (18), Bromessigsäure (19), Dichloressigsäure (20), Bromchloressigsäure (21), Dibromessigsäure (22), Trichloressigsäure (23), Bromdichloressigsäure (24), Dibromchloressigsäure (25) und Tribromessigsäure (26)). In Schema 2.10 sind alle HAA der Gruppe HAA<sub>9</sub> aufgeführt. Auffällig bei den nach Stoffklassen eingeteilten DNP ist, dass es sich i.d.R. um chlorierte und bromierte Verbindungen handelt, wohingegen iodierte

und oxidierte Verbindungen aufgrund der geringeren Relevanz bzw. mangels geeigneter analytischer Methoden in den Studien meistens nicht mit analysiert werden. Dies spiegelt sich beispielsweise auch in der DIN 19643 am Grenzwert für THM wieder, der die oben aufgeführten THM<sub>4</sub> als Summenparameter zusammenfasst.<sup>[1, 30]</sup>

Darüber hinaus zeigen Routinedaten des Zentrums für Infektiologie des Universitätsklinikums Heidelberg, dass THM in Schwimmbädern über mehrere Jahre in einem für das jeweilige Schwimmbad spezifischen Konzentrationsbereich vorliegen. Dieser kann zwar mit den Werten anderer Schwimmbäder überlappen, sich von diesen aber auch deutlich unterscheiden (vgl. Abbildung 2.8). Auch Lee et al. haben gezeigt, dass das Spektrum der DNP und die Konzentrationsverhältnisse abhängig von der Aufbereitungsanlage und insbesondere von der verwendeten Desinfektionsmethode sind. Dabei machen die HAA mit 60.8 – 70.2 % den größten Anteil aus. Es folgen die THM (13.7 – 25.5 %), Chloralhydrat (7.1 – 10.3 %) und die Haloacetonitrile (3.4 – 6.6 %) ohne Berücksichtigung weiterer DNP.<sup>[6]</sup>



**Schema 2.10:** Übersicht über alle halogenierten Essigsäuren (HAA), die zur Gruppe der HAA<sub>9</sub> zählen. Als Halogen gehören zu dieser Gruppe Chlor und Brom.



**Abbildung 2.8:** Routinedaten für THM berechnet als Chloroform von sechs Schwimmbädern (SB) aus Untersuchungen des Zentrums für Infektiologie des Universitätsklinikums Heidelberg dargestellt als Boxplots. Die Anzahl der aus den letzten Jahren zusammengefassten Daten ist jeweils  $N = 12$ . Die Box umfasst die mittleren 50 % und die Antennen die mittleren 90 % der Werte. Zusätzlich stellt die Linie den Median und das kleine Kästchen den Mittelwert dar.

Weitere DNP sind Nitrat, Chlorid und Perchlorat. Von diesen geraten Nitrat und Chlorid gerne in den Hintergrund, da sie bereits im Füllwasser enthalten sind. Dennoch ist Nitrat in der DIN 19643 als Parameter aufgeführt, allerdings in Bezug auf Bakterienaktivität. Perchlorat ist bisher ein kaum berücksichtigtes DNP, da es von der Diskussion um Chlorit und Chlorat überlagert wurde. Zudem ist über Perchlorat im Schwimmbadbereich bislang wenig bekannt, da es von Standardmethoden noch nicht erfasst werden kann und kein Bestandteil der routinemäßigen Überwachung ist.<sup>[1, 55]</sup>

#### **2.3.3.4. Quellen, die bereits bei Einbringen in das Schwimmbad Desinfektionsnebenprodukte enthalten**

Neben der Bildung im Schwimmbad können DNP auch Quellen haben, die diese bereits bei Einbringen in das Schwimmbad enthalten. Das wichtigste Beispiel hierfür sind Hypochlorit-Lösungen: Diese können in erheblichen Mengen Chlorat enthalten, das in alkalischem Milieu ( $\text{pH} \geq 9$ ) in einer Disproportionierungsreaktion 2. Ordnung entsprechend Schema 2.8 entsteht. Dabei bildet sich im ersten Reaktionsschritt Chlorit, das auch als DNP angesehen werden kann. Da der zweite Reaktionsschritt deutlich schneller abläuft, ist Chlorit bei Anwesenheit von hinreichend großen Mengen an Hypochlorit nur in geringen Konzentrationen oder gar nicht nachweisbar. Die Bildung von Chlorat kann auch in Schwimmbadwasser ablaufen und wird durch UV-Licht sowie erhöhte Temperaturen beschleunigt. Allerdings handelt es sich in dem für Schwimmbadwasser typischen pH-Bereich ( $6 \leq \text{pH} < 9$ ) um eine Reaktion 3. Ordnung, bei der zwei Moleküle Hypochlorige Säure mit einem Molekül Hypochlorit reagieren.<sup>[31, 53, 77, 78, 94]</sup>

Die Bildung von Chlorat muss auch beim Einsatz von Elektrolyse-Zellen berücksichtigt werden. Einerseits werden mit diesen Hypochlorit-Lösungen auf Vorrat produziert, was direkt der bereits diskutierten Problematik der Zersetzung von Hypochlorit-Lösungen entspricht, und andererseits kann je nach Bedingungen Chlorat direkt an den Elektroden entstehen. Dies wird auch anhand der großtechnischen Darstellung von Natriumhypochlorit bzw. Chlorat deutlich: Bei beiden Prozessen wird typischerweise die Chloralkali-Elektrolyse ohne Trennung von Anoden- und Kathodenraum eingesetzt, allerdings bei der Herstellung von Chlorat unter Verwendung heißer Natriumchlorid-Lösung. Dementsprechend müssen Elektrolyse-Zellen optimal auf die Bedingungen in dem jeweiligen Schwimmbad eingestellt werden, damit möglichst geringe Konzentrationen an Chlorat entstehen.<sup>[7]</sup>

Ein weiteres DNP in Hypochlorit-Lösung ist Perchlorat, das auch bei der direkten Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung vor Ort entstehen kann.<sup>[55, 95, 96]</sup>

Darüber hinaus kann auch das Füllwasser als Folge einer Desinfektion bereits DNP enthalten. Das Spektrum der möglichen Verbindungen in Füllwasser ist wie bei Schwimmbädern relativ groß, allerdings sind die Vorläufer-Verbindungen nicht identisch und das Desinfektionsmittel sowie dessen eingesetzte Konzentration spielen eine entscheidende Rolle.<sup>[7]</sup>



## 3. Material und Methoden

### 3.1. Allgemeine Vorbemerkung

#### 3.1.1. Übersicht der verwendeten Chemikalien und Geräte

Alle verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 aufgelistet, die – sofern nicht anders vermerkt – in der höchsten verfügbaren Reinheit bezogen und wie vom Hersteller geliefert ohne weitere Aufreinigung verwendet wurden.

Das Reinstwasser wurde aus vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) mit Hilfe einer TKA MicroPure Reinstwasser-Anlage hergestellt. Die maximale Leitfähigkeit lag bei 0.055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Alle Lösungen, Verdünnungen und Versuche wurden mit Reinstwasser angesetzt bzw. durchgeführt. Wenn Wasser einer anderen Qualität verwendet wurde, ist dies gesondert vermerkt.

Im Folgenden sind auch die Standard-Lösungen und deren Zubereitung aufgeführt.

##### Natriumthiosulfat-Lösung zur Entchlorung:

Natriumthiosulfat Pentahydrat wurde in einer Konzentration von ca. 200 g/L in Wasser gelöst.

Zur Entchlorung wurden den Proben nach Bedarf geringe Mengen ( $V < 50 \mu\text{L}$ ) dieser Lösung zugegeben, sodass einerseits eine ausreichende Menge an Thiosulfat die Desaktivierung des freien Chlors gewährleistete und andererseits keine Verdünnungseffekte oder andere Beeinflussung der Probe zu erwarten waren.

##### THM-Salz-Lösung:

In einer 500 mL Schottflasche wurden 100 g Natriumchlorid und 40 g Kaliumhydrogensulfat vorgelegt und in 500 mL Wasser gelöst.

##### Kaliumcyanid-Stammlösung (zur Herstellung von Chlorcyan):

In einem 100 mL Messkolben wurde 1 mL 2 M Natronlauge vorgelegt, 2.12 g Kaliumcyanid hinzugegeben und auf 100 mL mit Wasser aufgefüllt.

**Tabelle 3.1:** Chemikalienliste mit Qualität und Hersteller.

Chemikalie	Qualität	Hersteller
Acetondicarbonsäure	technisch	Sigma-Aldrich, Deutschland
2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) (ABTS)	98 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Amidosulfonsäure	99.3 - 100.3 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Ammoniak-Lösung	25 %	Merck, Deutschland
Ammoniumchlorid	99.8 %	Merck, Deutschland
L-Ascorbinsäure	99.0 - 100.5 %	Carl Roth, Deutschland
Barbitursäure	p.a.	Merck, Deutschland
Bernsteinsäure	p.a.	Merck, Deutschland
Brenztraubensäure	98 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Calciumchlorid Dihydrat	99 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Calciumhypochlorit (Ca(OCl) <sub>2</sub> )	technisch	Fluka, Deutschland
Chloramin-T Trihydrat	p.a.	Merck, Deutschland
Chlor-Reagenz Cl <sub>2</sub> -1		Merck, Deutschland
Chlor-Reagenz Cl <sub>2</sub> -2		Merck, Deutschland
Chlor-Reagenz Cl <sub>2</sub> -3		Merck, Deutschland
Diacetylmonoxim	p.a.	Sigma-Aldrich, Deutschland
Dinatriumhydrogenphosphat	99.0 %	Merck, Deutschland
Eisen(III)chlorid Hexahydrat	97 %	Merck, Deutschland
Glaswolle		Sigma-Aldrich, Deutschland
Glucuronsäure	98 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Glycin	99 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Harnsäure	99 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Harnstoff	99.5 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Hippursäure	98.0 %	Merck, Deutschland
L-Histidin	99.0 %	Merck, Deutschland
Kaliumchlorid	p.a.	AppliChem, Deutschland
Kaliumcyanid	p.a.	Merck, Deutschland
Kaliumhexacyanoferrat(III)	99.0 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Kaliumhydrogensulfat	99.0 %	Merck, Deutschland
Kaliumpermanganat-Lösung	0.1 N	Merck, Deutschland

Chemikalie	Qualität	Hersteller
Kreatinin	für Biochemie	Merck, Deutschland
Lithiumacetoacetat	90 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Magnesiumchlorid Hexahydrat	p.a.	AppliChem, Deutschland
L-Milchsäure	98 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Natriumbromid	99.0 - 100.5 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Natriumcarbonat	p.a.	Merck, Deutschland
Natriumchlorid	p.a.	Merck, Deutschland
Natriumdihydrogenphosphat Monohydrat	99.0 - 102.0 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Natriumhydrogencarbonat	99.7 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Natriumhydroxid-Plätzchen	p.a.	Merck, Deutschland
Natriumhypochlorit-Lösung (NaOCl-Lösung)	13 %	AppliChem, Deutschland
Natriumhypochlorit-Lösung (NaOCl-Lösung)	12 %	Carl Roth, Deutschland
Natriumsulfat	99 %	Merck, Deutschland
Natriumthiosulfat Pentahydrat	p.a.	Merck, Deutschland
Oxalsäure-Lösung	0.1 N	Merck, Deutschland
Perchlorsäure	70 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Phosphorsäure	85 %	Grüssing, Deutschland
<i>p</i> -Toluolsulfonamid	99 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Pyridin	p.a.	Merck, Deutschland
Salzsäure	25 %	Bernd Kraft, Deutschland
Salzsäure	37 %	Merck, Deutschland
Schwefelsäure	95 – 97 %	Merck, Deutschland
Silica-Gel	99 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Thiosemicarbazid	p.a.	Sigma-Aldrich, Deutschland
L-Threonin	99.0 - 101.0 %	Sigma-Aldrich, Deutschland
Zitronensäure	99.5 - 100.5 %	Sigma-Aldrich, Deutschland

Bodyfluid-Analogon (BFA):

Zur Herstellung von BFA wurden je nach Formulierung die jeweiligen anorganischen Salze und organischen Verbindungen entsprechend Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 in Wasser gelöst. Da nicht alle Verbindungen vollständig löslich waren, wurde jeweils vor den Experimenten kräftig durch Schütteln eine Suspension hergestellt und verwendet.

**Tabelle 3.2:** BFA-Formulierung nach Judd und Black (BFA\_1).<sup>[66]</sup>

Substanzklasse	Name	C <sub>Masse</sub> in g/L	C in mol/L
<b>anorganische Salze</b>	Natriumchlorid	17.14	0.293
	Dinatriumhydrogenphosphat	8.62	0.061
	Natriumsulfat	6.14	0.043
	Natriumhydrogencarbonat	2.24	0.027
	Kaliumchlorid	9.26	0.124
	Calciumchlorid	1.32	0.012
	Magnesiumchlorid	1.77	0.019
	Ammoniak	4.08	0.240
<b>organische Verbindungen</b>	Harnstoff	29.60	0.493
	Kreatinin	3.62	0.032
	L-Histidin	2.42	0.016
	Hippursäure	3.42	0.019
	Harnsäure	0.98	0.006
	Zitronensäure	1.24	0.006

**Tabelle 3.3:** BFA-Formulierung nach Judd und Bullock (BFA\_2).<sup>[67]</sup>

Substanzklasse	Name	C <sub>Masse</sub> in g/L	c in mol/L
<b>anorganische Salze</b>	Ammoniumchlorid	2.00	0.037
	Natriumdihydrogenphosphat	4.30	0.036
<b>organische Verbindungen</b>	Harnstoff	14.80	0.246
	Kreatinin	1.80	0.016
	L-Histidin	1.21	0.008
	Hippursäure	1.71	0.010
	Harnsäure	0.49	0.003
	Zitronensäure	0.64	0.003

Cyanid 1-Lösung (Puffer-Lösung, pH = 5.4):

6 g Natriumhydroxid-Plättchen wurden in 50 mL Wasser gelöst und 11.8 g Bernsteinsäure in die noch warme Lösung gegeben. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Cyanid 2-Lösung (Chloramin-T-Lösung):

In einem 50 mL Messkolben wurden 0.5 g Chloramin-T Trihydrat vorgelegt und mit Wasser bis zur Markierung aufgefüllt.

Die Lösung wurde im Kühlschrank gelagert und max. zwei Wochen verwendet.

Cyanid 3-Lösung (Barbitursäure-Pyridin-Lösung):

In einem 50 mL Messkolben wurden 3 g Barbitursäure mit wenig Wasser angeschwemmt. Anschließend wurden 15 mL Pyridin zugegeben und mit Wasser aufgefüllt, bis die Barbitursäure sich unter Schütteln des Kolbens fast vollständig löste. Danach wurden 3 mL 25 %ige Salzsäure zugegeben und mit Wasser auf 50 mL aufgefüllt.

Die Lösung wurde im Kühlschrank gelagert und max. eine Woche verwendet.

#### Harnstoff 1-Lösung (Säurereagenz):

In einer 1 L Schottflasche wurden 500 mL Wasser vorgelegt und anschließend unter Rühren 100 mL konzentrierte Phosphorsäure und 300 mL konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf Raumtemperatur (RT) gebracht. Danach wurden 100 mg Eisen(III)chlorid Hexahydrat zugegeben und mit Wasser auf 1 L aufgefüllt.

#### Harnstoff 2-Lösung (Färbereagenz):

10 – 15 mg Thiosemicarbazid und 500 mg Diacetylmonoxim wurden in einem 100 mL Messkolben vorgelegt und in Wasser gelöst.

Diese Lösung wurde arbeitstäglich neu angesetzt.

#### Imprägnierung des Silica-Gels:

125 g Silica-Gel wurden mit Wasser gewaschen und direkt im Anschluss ohne vorheriges Trocknen in 200 mL Sulfaminsäure-Lösung ( $c = 25 \text{ mg/L}$ ) für 1 Std. inkubiert. Danach wurde das Wasser mit einem Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck kleiner 200 mbar entfernt.<sup>[92, 93]</sup>

#### Trichloramin-Stammlösung:

Trichloramin-Stammlösungen wurden analog zum Vorgehen von Soltermann et al. durch Mischen einer Ammoniumchlorid-Lösung ( $c = 5 \text{ mM}$ ) und einer Hypochlorit-Lösung ( $c = 15 \text{ mM}$ ) hergestellt.<sup>[92, 93]</sup> Hierfür wurden zunächst beide Lösungen in separaten Gefäßen angesetzt und der pH durch Zugabe von Perchlorsäure auf 3.5 eingestellt. Anschließend wurden beide Lösungen zu gleichen Teilen in einer braunen 250 mL Steilbrustflasche gemischt, wobei darauf geachtet wurde, dass in dem Gefäß möglichst wenig Dampfraum zurückblieb. Die Mischung wurde für mind. 20 Std. bei RT reagieren gelassen. Danach wurde die resultierende Trichloramin-Konzentration fotometrisch bei einer Wellenlänge von 336 nm ( $\epsilon = 190 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt.

Die Trichloramin-Stammlösung wurde arbeitstäglich neu angesetzt.

#### ABTS-Stammlösung:

Für die Herstellung der ABTS-Stammlösung wurden 274.3 mg ABTS in 100 mL Phosphat-Puffer (0.1 M, pH = 2.6) gelöst.<sup>[92, 93]</sup>

Die Lösung wurde im Kühlschrank gelagert und max. eine Woche verwendet.

In Tabelle 3.4 sind die verwendeten Geräte und Hersteller aufgelistet. Zusätzlich werden diese in der Spalte Methoden den im Folgenden aufgeführten Parametern zugeordnet.

**Tabelle 3.4:** Geräteübersicht mit Zuordnung zu den einzelnen Methoden.

Gerätebezeichnung	Hersteller	Methoden
TKA MicroPure	Thermo Scientific (USA)	Herstellung von Reinstwasser
GCMS-QP2010S mit AOC-5000 Auto Injector	Shimadzu (Japan)	THM; Chlorcyan; flüchtige DNP; THM-BP; CO <sub>2</sub>
ALLDOS Allcon Test	Grundfos GmbH (Deutschland)	Freies und gebundenes Chlor
TOC-V-CPH Total Organic Carbon Analyzer	Shimadzu (Japan)	NPOC/ DOC
WTW 537 pH-Meter mit WTW inoLab SenTix 61 Elektrode	WTW (Deutschland)	pH-Wert
WTW pH/Cond 340i mit WTW Tetra Con 325 Elektrode	WTW (Deutschland)	pH-Wert; Leitfähigkeit
U-2000 Spectrophotometer	Hitachi (Japan)	SAK254 /SAK436; Cyanid; Harnstoff; Trichloramin
LPT 5 Trübungs-Fotometer	Dr. Lange (Deutschland)	Trübung
SCIEX ELAN6100 ICP Mass Spectrometer mit Autosampler	Perkin Elmer (USA)	Kalium
DX-120 Ion Chromatograph mit AS40 Automated Sampler	DIONEX (USA)	Bromid; Chlorid; Nitrat; Chlorit; Chlorat
Heraeus UB 6760 Brutschrank mit Kelvitron®t	Thermo Scientific (USA)	Mikrobiologie
Fluorescence Analysis Cabinet Model CM-10A	Spectroline (USA)	<i>E. coli</i>
LSC 2000 Purge and Trap	Tekmar (USA)	Flüchtige DNP
Trockenschrank	Heraeus (Deutschland)	Vorbehandlung der Glasgeräte

### 3.1.2. Kurzbeschreibung der Standardmethoden

Als Standardmethoden wurden die Untersuchungen der jeweiligen Parameter nach den Verfahren des nach DIN 17025 bei der DAKKS akkreditierten Labors angewendet. Diese sind in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung detailliert aufgeführt.<sup>[58, 97]</sup>

Wenn im Vorfeld in der Probe Konzentrationen außerhalb des jeweiligen Messbereichs zu erwarten waren, wurden die Proben entsprechend verdünnt. Dies betraf vorwiegend die folgenden Parameter (s. auch Kapitel 3.1.2.1. bis Kapitel 3.1.2.3.):

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| • Trihalogenmethane (THM)     | $C_{\max} = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$ |
| • Freies und gebundenes Chlor | $C_{\max} = 5.0 \text{ mg/L}$           |
| • NPOC/ DOC                   | $C_{\max} = 20 \text{ mg/L}$            |

Zum Verhindern einer Weiterreaktion wurden die Proben mit geringen Volumina der Natriumthiosulfat-Lösung zur Entchlörung versetzt, um überschüssiges freies Chlor zu deaktivieren. Dies ist bei den jeweiligen Parametern vermerkt.

#### 3.1.2.1. Trihalogenmethane (THM)

Die THM (Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform) wurden mittels Headspace-GC/MS (HS-GC/MS) bestimmt. Hierfür wurden in einem 10 mL Headspace-Vial (HS-Vial) 1 mL THM-Salz-Lösung vorgelegt, 5 mL der entchlörten Probe hinzugefügt und das Vial mit dem zugehörigen Deckel gasdicht verschlossen. Anschließend wurde das HS-Vial in den Autosampler gestellt. Direkt vor der Messung wurde die Probe 20 Min. bei einer Temperatur von 40 °C im zugehörigen Schüttler inkubiert. Dann wurde 1 mL Gasvolumen dem HS-Vial entnommen und in den GC eingespritzt. Die THM-Methode ist in Tabelle 3.5 beschrieben.



**Tabelle 3.5:** Übersicht über die Methode zur Bestimmung der THM mittels HS-GC/MS.

Gaschromatograph		Massenspektrometer	
Probenvolumen	500 µL	Temperatur des In-terface	240 °C
Injektionstemperatur	180 °C	Temperatur der Ionenquelle	200 °C
Injektionsmodus	Split	Ausschlusszeit des Lösungsmittels	3.0 min
Split Verhältnis	10.0	Aufnahmemodus	SIM
Kontrollmodus für den Fluss	Lineare Geschwindigkeit	Masse #1	83.00 (4.00 – 6.50 min)
Lineare Geschwindigkeit	28.1 cm/s	Masse #2	127.00 (6.50 – 8.00 min)
Temperaturprogramm	isotherm	Masse #3	173 (8.00 – 10.00 min)
Ofentemperatur	140 °C		
Zeit des Programms	10.0 min		
Trärgas	Helium		
Säule	HP (Länge: 60.0 m; Dicke: 1.80 µm; Durchmesser: 0.32 mm)		

### 3.1.2.2. Freies und gebundenes Chlor

Freies Chlor (FAC) und Gesamtchlor wurden mit Hilfe des ALLDOS Allcon Tests, der auf *N,N*-Diethyl-*p*-phenylendiamin (DPD) basiert, bestimmt. Für die Bestimmung des FAC wurden in einer geeigneten Glasküvette drei Tropfen Chlor-Reagenz Cl<sub>2</sub>-1 und ein Tropfen Chlor-Reagenz Cl<sub>2</sub>-2 vorgelegt und 10 mL Probe zugegeben. Anschließend wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 510 nm gemessen und direkt vom Gerät in eine Massenkonzentration umgerechnet. Für die Bestimmung des Gesamtchlores wurden zusätzlich zwei Tropfen Chlor-Reagenz Cl<sub>2</sub>-3 vorgelegt. Das gebundene Chlor ergibt sich bei dieser Methode als Differenz aus Gesamtchlor und FAC. Der Nullcheck wurde arbeitstäglich mit VE-Wasser durchgeführt.

### **3.1.2.3. NPOC/ DOC**

Alle Messungen des nicht-ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (NPOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) wurden mit einem TOC-V-CPH Total Organic Carbon Analyser durchgeführt.

Probenvorbereitung für NPOC-Messungen: ca. 30 mL Probe wurden in ein 40 mL TOC-Vial gefüllt, entchlort und in den Autosampler gestellt. Anschließend wurde die NPOC-Methode gestartet. Diese enthält die automatische Zugabe von 25 %iger Salzsäure und das Ausblasen mit Sauerstoff für 5 Min. zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs. Zur Bestimmung des verbliebenen organischen Kohlenstoffs wurde die Probe im Gerät in einem Verbrennungsrohr mit Katalysator-Material zu CO<sub>2</sub> oxidiert und per Absorption von IR-Strahlung gemessen.

Im Falle der DOC 0.45- bzw. DOC 5.0-Untersuchungen wurden die Proben zusätzlich über einen 25 mm Spritzenfilter mit einer Celluloseacetat-Membran der Porengröße 0.45 µm (VWR, Deutschland) bzw. über einen ReZist 30 mm Spritzenfilter mit einer Teflon-Membran der Porengröße 5.0 µm (GE Healthcare Europe, Deutschland) filtriert. Das weitere Vorgehen entsprach den NPOC-Messungen.

### **3.1.2.4. pH-Wert und Leitfähigkeit**

pH-Wert und Leitfähigkeit wurden mit oben aufgeführten Elektroden bestimmt (s. Tabelle 3.4). Beide Geräte enthielten eine automatische Temperaturkompensation.

### **3.1.2.5. SAK254/ SAK436 (Färbung)**

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Hierfür wurden 20 mL der Probe über ein 25 mm Spritzenfilter mit Celluloseacetat-Membran der Porengröße 0.45 µm (VWR, Deutschland) direkt in eine 10 cm Quarzglas-Küvette filtriert und wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 254 nm bzw. 436 nm gemessen. Reinstwasser wurde für den Nullabgleich und als Referenz verwendet.

### **3.1.2.6. Trübung**

Die Probe wurde gut geschüttelt und ohne weitere Aufbereitung in eine Rundküvette gefüllt. Die Trübung wurde aus dem Streulicht im 90°-Winkel mit einem speziellen LPT 5 Trübungs-Fotometer als Nephelometrischer Trübungswert (NTU) gemessen.

### **3.1.2.7. Permanganat-Index (PI; auch: Oxidierbarkeit)**

In einem 200 mL Erlenmeyer-Kolben wurden 100 mL Probe vorgelegt und mit 5 mL 25 %iger Schwefelsäure versetzt. Anschließend wurde die Mischung schnell zum Kochen gebracht. Direkt danach wurden 15 mL 0.01 N Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben und eine Kühlbirne auf den Erlenmeyer-Kolben gelegt. Die Lösung wurde erneut zum Kochen gebracht und für 10 Min. die Temperatur gehalten. Im Anschluss wurden 15 mL 0.01 N Oxalsäure-Lösung zugegeben, wodurch Entfärbung auftreten sollte. Falls dies nicht eingetreten war, wurde die Probe erneut für kurze Zeit erhitzt. Danach wurde die heiße Lösung mit 0.01 N Kaliumpermanganat-Lösung titriert, bis eine leichte Pinkfärbung auftrat.

### **3.1.2.8. Kalium**

Der Kalium-Gehalt wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) unter Verwendung eines Perkin Elmer SCIEX ELAN6100 ICP Mass Spectrometer gemessen. Falls ein zu hoher Salzgehalt in der Probe zu erwarten war, wurde diese entsprechend mit Wasser verdünnt.

### **3.1.2.9. Cyanid**

In einem 10 mL Einweg-Reagenzglas wurden 4 mL Probe vorgelegt. Dann wurden 800 µL Cyanid\_1-Lösung, 1.6 mL 1 M Salzsäure und 400 µL Cyanid\_2-Lösung zugegeben. Dabei wurde nach jeder Zugabe geschüttelt und die Mischung 5 Min. bei RT zur Reaktion stehen gelassen. Anschließend wurden 1.2 mL Cyanid\_3-Lösung sowie 2 mL Wasser zugegeben und nochmals gut geschüttelt. Nach weiteren 20 Min. Reaktionszeit bei RT erfolgte dann die fotometrische Bestimmung bei einer Wellenlänge von 578 nm. Als Blindwert wurde 0.4 M Natronlauge verwendet.

### **3.1.2.10. Bromid, Chlorid, Nitrat, Chlorit und Chlorat**

Bromid, Chlorid, Nitrat, Chlorit und Chlorat wurden ionenchromatographisch mit einem DX-120 Ion Chromatograph bestimmt. Hierfür wurden jeweils 5 mL Probe in ein PE-Probengefäß gefüllt, dieses mit einer schwarzen Filterkappe verschlossen und die Probe ohne weitere Vorbereitung untersucht. Falls zu hohe Salz-Konzentrationen zu erwarten waren, wurde die Probe entsprechend mit Wasser verdünnt.

Der DX-120 Ion Chromatograph war mit einer Ion Pac AG 9HC (4 x 50 mm) als Vorsäule und mit einer Ion Pac AG 9HC (4 x 250 mm) als Trennsäule ausgestattet. Als Eluent wurde eine wässrige Lösung aus 8 mM Natriumcarbonat und 2 mM Natriumhydroxid verwendet. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte über eine Leitfähigkeitsmessung.

### **3.1.2.11. Mikrobiologische Untersuchungen**

#### Koloniezahl bei 22 °C bzw. 36 °C (KBE22 bzw. KBE36):

Jeweils 1 mL der entchlorten Probe wurde in eine leere, sterile Petrischale gefüllt. Danach wurden in jede Petrischale 20 mL flüssiger DEV-Agar (Sartorius, Deutschland) zugegeben, vorsichtig durchmischt und zum Aushärten einige Minuten bei RT stehen gelassen. Anschließend wurde für 40 – 48 Std. bei  $22 \pm 2$  °C bzw.  $36 \pm 2$  °C inkubiert.

Zum Schluss wurde die Koloniezahl durch Auszählen der gewachsenen Kolonien bestimmt.

#### *Escherichia coli* und coliforme Bakterien:

Zur Bestimmung von *E. coli* und der coliformen Bakterien wurde das Idexx Testsystem (IDEXX, USA) verwendet. In einer sterilen 100 mL PE-Flasche wurden 100 mL entchlorte Probe vorgelegt, 2 Tropfen Entschäumer sowie das Reagenz zugegeben und kräftig geschüttelt, bis das Pulver komplett gelöst war. Danach wurde die Lösung in einen sterilen Quanti-Tray mit 51 Nöpfchen gegeben, dieser versiegelt und für 18 – 22 Std. bei  $36 \pm 2$  °C inkubiert.

Das Ergebnis für coliforme Bakterien ergab sich durch Auszählen der gelben Nöpfchen und das für *E. coli* durch Auszählen der unter UV-Licht fluoreszierenden Nöpfchen. Die jeweils erhaltene Zahl wurde anschließend mit dem Verfahren der wahrscheinlichsten Zahlen anhand der vom Hersteller bereitgestellten Tabelle in eine Anzahl an koloniebildenden Einheiten (KBE) überführt.

### *Pseudomonas aeruginosa*:

100 mL entchlorte Probe wurden über einen 0.45 µm Membranfilter (Sartorius, Deutschland) mittels einer sterilen Filtrationseinheit von Sartorius filtriert. Anschließend wurde der Filter vorsichtig mit einer sterilen Pinzette abgenommen und auf eine Cetrimid-Agar-Platte (BD, USA) gelegt. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Bläschen entstehen. Die geschlossene Platte wurde bei  $36 \pm 2$  °C für 20 – 24 Std. bzw. 40 – 48 Std., falls keine charakteristischen Kolonien entstanden sind, inkubiert.

Das Ergebnis für *P. aeruginosa* ergab sich aus der Anzahl der KBE. Falls die Kolonien nicht eindeutig als *P. aeruginosa* identifiziert werden konnten, wurden geeignete Bestätigungsmethoden angewendet.

## **3.1.3. Beschreibung der eigenen Methoden**

### **3.1.3.1. THM-Bildungspotential (THM-BP)**

Das THM-Bildungspotential (THM-BP) wurde analog zu den THM mittels HS-GC/MS bestimmt (s. Kapitel 3.1.2.1.). Im Falle des THM-BPs wurden anstelle von 5 mL entchlorter Probe 2.5 mL einer Probe ohne Natriumthiosulfat verwendet und 2.5 mL konzentrierte NaOCl-Lösung zugegeben. Nach dem Verschließen des Vials wurde kräftig geschüttelt und die Mischung zur Reaktion 24 Std. bei RT lichtgeschützt gelagert. Als Blindwert wurde Reinstwasser entsprechend einer Probe behandelt.

### **3.1.3.2. Harnstoff**

Die Methode zum Nachweis von Harnstoff wurde in Anlehnung an die Methoden von Rahmatullah et al., Price et al. und Cozzi im Rahmen der Doktorarbeit im Chemielabor des Universitätsklinikums Heidelberg etabliert.<sup>[98-100]</sup>

1 mL entchlorte Probe wurden in ein 10 mL Reagenzglas gegeben. Anschließend wurden 2 mL Harnstoff\_1-Lösung und direkt danach 1 mL Harnstoff\_2-Lösung zugegeben. Die Lösungen wurden gründlich durchmischt. Danach wurde das Gemisch für 5 Min. in ein 100 °C heißes Wasserbad gestellt und anschließend möglichst lichtgeschützt an der Luft auf RT abgekühlt. Danach wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 525 nm gemessen. Der Nullabgleich erfolgte gegen Reinstwasser und als Referenz wurde Reinstwasser entsprechend einer Probe behandelt.

### 3.1.3.3. Flüchtige Desinfektionsnebenprodukte

Flüchtige Desinfektionsnebenprodukte (flüchtige DNP) wurden wie die THM mittels GC/MS bestimmt. Die Vorgehensweise entsprach ausgenommen von der Probenvorbereitung der unter Kapitel 3.1.2.1. beschriebenen. Anstelle des Autosamplers wurde ein LSC 2000 Purge and Trap verwendet. Das Probenrohr wurde zunächst mit 25 mL Probe beladen. Dieses befand sich in einem Wasserbad mit einer Temperatur von 55 °C. Dann wurde die Probe 10 Min. mit Helium und anschließend noch 1 Min. trocken (ohne Helium) ausgeblasen, wobei die standardmäßig eingebaute Falle die flüchtigen Verbindungen adsorbiert. Zur Desorption wurde die Falle auf knapp 200 °C aufgeheizt und abschließend die Probe in das GC/MS eingespritzt. Die zugehörige Methode ist in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

**Tabelle 3.6:** GC/MS-Methode zur Identifizierung potentieller DNP mittels Purge and Trap.

Gaschromatograph		Massenspektrometer	
Probenvolumen	---	Temperatur des Interface	260 °C
Injektionstemperatur	180 °C	Temperatur der Ionenquelle	230 °C
Injektionsmodus	Split	Ausschlusszeit des Lösungsmittels	1.0 min
Split Verhältnis	10.0	Aufnahmemodus	Scan
Kontrollmodus für den Fluss	Lineare Geschwindigkeit	Massenbereich	20.00 – 300.00 (1.00 – 35.00 min)
Lineare Geschwindigkeit	36.5 cm/s		
Temperaturprogramm	50 – 200 °C bei 5.00 °C/min 200 °C halten für 5 min		
Ofentemperatur	---		
Zeit des Programms	35.0 min		
Trärgas	Helium		
Säule	DB-5 ms (Länge: 30.0 m; Dicke: 0.25 µm; Durchmesser: 0.25 mm)		

### 3.1.3.4. CO<sub>2</sub>

In Anlehnung an die Vorgehensweise zur Bestimmung der THM (s. Kapitel 3.1.2.1.) wurde in Zusammenarbeit mit einem Forschungspraktikanten (B.Sc. Fabian Ebner) eine HS-GC/MS-Methode zur CO<sub>2</sub>-Bestimmung entwickelt. In einem 10 mL HS-Vial wurden 5 mL der entchlor-ten Probe vorgelegt, 20 s mit einem starken Argon-Gasstrom zur Verdrängung der Luft gespült und das Vial gasdicht verschlossen. Anschließend wurden die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen mittels HS-GC/MS gemessen. Am Autosampler wurde eine Schüttelzeit von 15 Min. bei RT voreinge-stellt. Die CO<sub>2</sub>-Methode ist in Tabelle 3.7 beschrieben.

Für die Eichkurve wurde eine definierte Menge einer NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in den HS-Vials vorge-legt, mit Reinstwasser auf 5 mL aufgefüllt, 20 s kräftig mit Argon gespült und das Vial gasdicht verschlossen. Anschließend wurde mit 10 µL konz. Salzsäure angesäuert und die Proben mit der CO<sub>2</sub>-Methode gemessen. Als Konzentrationen wurden 2, 6, 12, 18, 30 und 40 mg/L CO<sub>2</sub> gewählt.

**Tabelle 3.7:** Übersicht über die HS-GC/MS-Methode zur Bestimmung von CO<sub>2</sub>.

Gaschromatograph		Massenspektrometer	
Probenvolumen	1.00 mL	Temperatur des In-terface	260 °C
Injektionstemperatur	180 °C	Temperatur der Ionenquelle	230 °C
Injektionsmodus	Split	Ausschlusszeit des Lösungsmittels	0.1 min
Split Verhältnis	10.0	Aufnahmemodus	SIM
Kontrollmodus für den Fluss	Lineare Geschwindigkeit	Masse #1	28.00 (0.10 – 4.00 min)
Lineare Geschwindigkeit	36.5 cm/s	Masse #2	44.00 (0.10 – 4.00 min)
Temperaturprogramm	30 °C halten für 5 min 30 – 60 °C bei 6.50 °C/min		
Ofentemperatur	---		
Zeit des Programms	9.6 min		
Trägergas	Helium		
Säule	DB-5 ms (Länge: 30.0 m; Dicke: 0.25 µm; Durchmesser: 0.25 mm)		

## **3.2. Probenahme**

Proben wurden entsprechend der Standard-Vorgehensweise des akkreditierten Labors genommen. Je nach Parameter wurden entweder Glas- oder PE-Gefäße verwendet und die Größe der Gefäße sowie der Füllstand an den Bedarf der Analytik angepasst. Zur Konservierung wurden je nach Notwendigkeit die entsprechend vorgegebenen Stoffe (z.B. Natriumthiosulfat zur Entchlorung) zugegeben.<sup>[58]</sup>

### **3.2.1. Einzelmessungen in Schwimmbädern und Tagesprofile**

Aus 35 Schwimmbädern wurden mehr als 150 Proben (Füllwasser, Reinwasser und Beckenwasser) genommen.

Darüber hinaus wurden drei der Schwimmbäder zum Vergleich unterschiedlicher Aufbereitungsanlagen für Tagesprofile ausgewählt. Die Beprobung erfolgte auf einer stündlichen Basis während der Öffnungszeiten. Dabei wurden zusätzlich alle 15 Min. die Anzahl der Badegäste im jeweiligen Becken gezählt, um die jeweilige Belastung darstellen zu können.

### **3.2.2. Urinproben**

Urinproben wurden von verschiedenen Personen des Laborpersonals in sterilen 250 mL PE-Flaschen anonym zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden als Spontanurin vormittags genommen und zunächst auf ihren NPOC-Gehalt untersucht. Die Experimente wurden innerhalb von max. 24 Std. gestartet und die Proben zwischenzeitlich im Kühlschrank gelagert.



### **3.3. Untersuchungen zum Eintrag von Verunreinigung in Schwimmbadwasser**

#### **3.3.1. Bestimmung des Urineintrags über Kalium**

Die Proben aus den 35 Schwimmbädern wurden auf Kalium, NPOC und DOC 0.45 untersucht. Des Weiteren wurden die Tagesprofile der Kalium-Konzentration erstellt. Anhand der erhaltenen Veränderungen konnte mit Hilfe der mittleren Kalium-Konzentration im Urin aus der Urin-Metabolom-Datenbank,<sup>[64]</sup> dem Beckenvolumen und der Anzahl der Badegäste das zugeführte Urin-Volumen berechnet werden. Darüber hinaus wurden SAK254, Harnstoff, NPOC und DOC 0.45 zu Vergleichszwecken bestimmt.

#### **3.3.2. „Badewannenexperiment“ – Bestimmung des Eintrags der Verunreinigungen von der Haut**

Dieses Experiment wurde in zwei Reihen aufgeteilt. In einem ersten Versuchslauf wurden sieben Probanden aus dem Laborpersonal gebeten in ihrer Badewanne ohne jegliche Zusätze zu baden und Proben zu nehmen. Dabei wurden zunächst nur bestimmte Parameter untersucht (NPOC, DOC 0.45, SAK254, Trübung und PI).

In der zweiten Reihe wurden die zu bestimmenden Parameter erweitert (DOC 5.0, SAK436, Leitfähigkeit, pH-Wert, Kalium, Harnstoff, THM-BP und Mikrobiologie) und insgesamt 34 Probanden akquiriert. Jeder Teilnehmer bekam beschriftete Flaschen zur Probenahme und eine kurze Anleitung (s. Kapitel 7.1.), auf der die Vorgehensweise definiert und ein kleiner Informationsbogen zu Wassertemperatur, Körpergröße, Gewicht etc. für die anschließende Auswertung beigelegt war. Alle Angaben waren freiwillig und wurden anonymisiert ausgewertet.

Die vorgegebene Vorgehensweise konnte nicht auf Einhaltung überprüft werden und war wie folgt:

1. Vorbereitungsphase: Die Badewanne sollte mit Leitungswasser zur Entfernung von Staub und anderen Verunreinigungen ausgespült werden.
2. Die Badewanne sollte mit Leitungswasser gefüllt und das Volumen abgeschätzt werden. Dann sollte die erste Probe genommen werden. Anschließend sollte eine definierte Menge Kaliumchlorid (im Labor abgefüllt) zur Bestimmung des eingelassenen Wasservolumens im Labor zugegeben, gut durchmischt und die zweite Probe genommen werden.
3. Die Temperatur sollte gemessen werden.
4. Badephase: Es sollten keine Badezusätze, Seifen, Duschgels oder Shampoos verwendet und nach 5 sowie 10 Minuten Badezeit sollten jeweils Proben genommen werden.
5. Abschließend sollte erneut die Temperatur gemessen werden.

Die Proben sollten nach Möglichkeit sofort gekühlt und innerhalb von 24 Std. ins Labor gebracht werden.

Die Untersuchungen wurden direkt nach Erhalt der Proben durchgeführt und insbesondere die Mikrobiologie sowie die Parameter zur Bestimmung organischer Verunreinigung (NPOC, DOC 0.45, DOC 5.0, SAK254 und PI) aufgrund der potentiellen Veränderlichkeit priorisiert.

## 3.4. Chloroform-Bildung

Alle Glasgeräte wurden vor der Verwendung chlorzehrungsfrei gemacht. Hierfür wurden diese für mind. 4 Std. mit einer NaOCl-Lösung ( $c > 100 \text{ mg/L}$ ) gefüllt oder darin eingelegt. Anschließend wurde die Lösung ausgeschüttet oder das Glasgefäß aus der Lösung entnommen, gründlich mit VE-Wasser vorgespült und danach mind. drei Mal mit Reinstwasser komplett gefüllt und wieder entleert. Zum Trocknen und zur Entfernung von verbliebenen DNP wurden die Glasgefäße für mind. 2 Std. bei ca.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank gelagert.

Alle Experimente wurden sofern nicht anders vermerkt in braunen Steilbrustflaschen als Reaktionsgefäßen bei RT durchgeführt. Dabei wurden die Flaschen so weit gefüllt, dass beim Verschließen mit dem Stopfen kein Dampfraum verblieb.

Jede Untersuchungsreihe wurden nach Möglichkeit mindestens drei Mal durchgeführt und jede Probe im Triplikat gemessen.

### 3.4.1. Chloroform aus anthropogenen Verunreinigungen

#### 3.4.1.1. Urin

In einer ersten Untersuchungsreihe wurden insgesamt sechs Urinproben untersucht:

In einer braunen 1 L Steilbrustflasche wurde eine NaOCl-Lösung mit einer Konzentration an FAC von ca.  $20 \text{ mg/L}$  vorgelegt. Nach ca. 15 Min. Rühren wurde von dieser Lösung eine Probe als Blindwert entnommen und anschließend 1 mL der jeweiligen Urinprobe zugegeben. Zunächst wurden für 2 Std. alle 30 Min. und danach für weitere 3 Std. alle 60 Min. Proben entnommen. Es wurde nur auf THM untersucht. Zusätzlich wurden parallel aus dem Urin NPOC und Harnstoff bestimmt.

In einer zweiten Untersuchungsreihe wurden insgesamt fünf Urinproben untersucht:

In einer braunen 250 mL Steilbrustflasche wurde eine  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung ( $c = 50 \text{ mg/L}$ ) in 10 mM Phosphatpuffer mit einem pH-Wert von 6.7 vorgelegt und parallel der NPOC der Urine bestimmt. Anschließend wurde eine entsprechende Menge der jeweiligen Urinprobe zugegeben, sodass die NPOC-Konzentration in der Reaktionsmischung ca.  $2.0 \text{ mg/L}$  betrug. Direkt danach wurde mit der  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung aufgefüllt und mit einem Stopfen verschlossen.

Nach 0, 24, 48, 72, 96 und 168 Std. wurden die Proben auf THM, NPOC, pH-Wert und FAC untersucht. Um das Entstehen eines Gasraumes zu vermeiden wurde für jeden Messpunkt

eine separate Flasche angesetzt. Als Blindwert wurde anstelle von Urin eine entsprechende Menge Reinstwasser zugegeben.

#### **3.4.1.2. „Schweiß“**

Die THM-Bildung aus Schweiß wurde über das THM-BP und die geschätzten Volumina aus dem „Badewannenexperiment“ als Chloroform-Bildung pro Person berechnet.

#### **3.4.1.3. Haut**

Zur Bestimmung der Chloroform-Bildung durch Reaktion mit der Haut wurden „Fußbadexperimente“ durchgeführt. Hierfür wurde ein gründlich gereinigtes Glas-Aquarium als Reaktionsbecken verwendet. In diesem wurden ca. 8 L VE-Wasser und  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  mit einer Konzentration an FAC von ca. 20 mg/L vorgelegt. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure auf 7.2 eingestellt und nach gutem Durchmischen eine Probe als Blindwert entnommen. Dann wurden beide Füße einer Person eingetaucht und auf den Boden des Reaktionsbeckens gestellt. Während dem Fußbad wurde darauf geachtet, dass die Füße möglichst ruhig gehalten wurden, um die Oberfläche und den damit verbundenen Austrag des Chloroforms möglichst gering zu halten. Nach 15 und 30 Min. wurden jeweils erneut Proben entnommen und auf THM untersucht. Anhand der Oberfläche der Füße und deren Anteil an der Gesamtkörperoberfläche wurde die Chloroform-Bildung pro Person berechnet.

#### **3.4.1.4. Haare**

Zur Bestimmung der Chloroform-Bildung aus Haaren wurden definierte Mengen verschiedener Haartypen in einer Lösung mit einer definierten Konzentration an FAC in HS-Vials bei unterschiedlichen Bedingungen inkubiert (s. Tabelle 3.8). Anschließend wurde die THM-Konzentration gemessen.

**Tabelle 3.8:** Übersicht über die Parameter zur Bestimmung der Chloroform-Bildung aus verschiedenen Haaren.

	Haartyp	Menge an Haaren in g	c(Ca(OCl) <sub>2</sub> ) in mg/L	Temperatur in °C	Inkubationszeit in h
#1	rötlich	0.1	6	22	0.75
#2	rötlich	0.2	20	22	0.75
#3	rötlich	1.5	30	55/ 22	24 / 0.75
#4	dunkel	1.0	30	55/ 22	1.0/ 0.75
#5	dunkel	1.0	30	55/ 22	24 / 0.75
#6	blond	1.0	30	55/ 22	24 / 0.75

### 3.4.1.5. Bakterien

Zur Untersuchung der Chloroform-Bildung von Bakterien mussten diese zunächst angezchtet werden. Hierfür wurden 27 mL Caso-Buillon (Merck, Deutschland) in einem 50 mL Erlenmeyer-Kolben vorgelegt und 500 µL Bakterienkonzentrat zugegeben. Anschließend wurde die Bakteriensuspension über Nacht bei 37 °C im Wasserbad inkubiert.

Am nächsten Tag wurde die Bakteriensuspension mit 2000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert, anschließend der Überstand vorsichtig abpipettiert, 30 mL 0.9 %ige Natriumchlorid-Lösung zugegeben und das Bakterien-Pellet vollständig suspendiert. Dieser Waschvorgang wurde noch zwei Mal wiederholt. Abschließend wurde das Bakterien-Pellet in 50 mL 0.9 %iger Natriumchlorid-Lösung suspendiert. Aus einer Verdünnungsreihe wurde die KBE36 der Suspensionen bestimmt.

Für den Chloroform-Bildungsversuch wurden 10 mL der gewaschenen Bakterien-Suspension verwendet und das weitere Vorgehen entsprach der Chlorung von Urin in der zweiten Untersuchungsreihe (s. Kapitel 3.4.1.1.).

Für *Pseudomonas aeruginosa* wurde der ATCC 27853-Stamm verwendet.

Für *Escherichia coli* wurde der ATCC 25922-Stamm verwendet.

## **3.4.2. Chloroform aus nicht-anthropogenen Verunreinigungen**

### **3.4.2.1. Füllwasser (Trinkwasser)**

Zur Bestimmung der Chloroform-Bildung aus Füllwasser wurden Proben an vier unterschiedlichen Orten im Rhein-Neckar-Kreis aus Trinkwasserleitungen entnommen und aus diesen jeweils das THM-BP bestimmt.

### **3.4.2.2. Chemikalien**

Technische Natriumhypochlorit-Lösung wurde auf THM untersucht.

## **3.4.3. Chloroform aus synthetischen Verunreinigungen**

### **3.4.3.1. Gemische (BFA)**

Untersuchungen zu BFA wurden entsprechend den in Kapitel 3.4.1.1. beschriebenen Experimenten mit Urin durchgeführt.

Für die erste Untersuchungsreihe wurde die Formulierung nach Judd und Black verwendet.<sup>[66]</sup>

Für die zweite Untersuchungsreihe wurde die Formulierung nach Judd und Bullock verwendet.<sup>[67]</sup>

Des Weiteren wurden Experimente zum Chlorverbrauch mit der Formulierung nach Judd und Black durchgeführt.<sup>[66]</sup> Hierfür wurde zunächst die verbliebene Chlorzehrung von braunen 1 L Steilbrustflaschen bestimmt, indem für 24 Std. regelmäßig die Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor einer definierten  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung ( $c = 0.3 \text{ mg/L}$ ) gemessen wurde. Nachdem die Konzentration an FAC stabil war, wurde 1 mL BFA zugegeben und nach 1 Std. und nach 20 Std. erneut die Konzentrationen an FAC und gebundenem Chlor bestimmt.

Da das gesamte FAC bereits nach einer Stunde vollständig umgesetzt war, wurde für die weiteren Experimente eine kürzere Reaktionszeit gewählt. In braunen 1 L Steilbrustflaschen wurde jeweils eine  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung einer definierten Konzentration ( $c = 0.35, 0.96, 2.19$  bzw.  $4.13 \text{ mg/L}$ ) vorgelegt und für mind. 1 Std. gerührt. Danach wurde 1 mL BFA zugegeben und freies sowie gebundenes Chlor wurden für 15 Min. alle 5 Min. gemessen.

Nachdem auch unter den neuen Bedingungen – selbst bei der größten Konzentration – bereits am ersten Messpunkt nach Zugabe des BFAs das gesamte FAC verbraucht war, wurde eine

neue  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung ( $c = 4.90 \text{ mg/L}$ ) wie oben beschrieben vorbereitet. Erneut wurde 1 mL BFA zugegeben und FAC sowie gebundenes Chlor so schnell wie möglich für insgesamt 10 Min. bestimmt. Die Zeiten der jeweiligen Messpunkte wurden an einer Stoppuhr abgelesen.

### 3.4.3.2. Einzelverbindungen

Die Chloroform-Bildung wurde für die folgenden 13 Einzelverbindungen untersucht: Acetondicarbonensäure, Brenztraubensäure, Glucuronsäure, Glycin, Harnsäure, Harnstoff, Hippursäure, L-Histidin, Kreatinin, Lithiumacetoacetat, Milchsäure, L-Threonin und Zitronensäure.

In einer braunen 250 mL Steilbrustflasche wurde eine  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung ( $c \approx 50 \text{ mg/L}$ ) in 10 mM Phosphat-Puffer mit einem pH-Wert zwischen 6.9 und 7.1 vorgelegt. Anschließend wurde eine entsprechende Menge der jeweiligen organischen Einzelverbindung zugegeben, sodass die NPOC-Konzentration  $2.0 \text{ mg/L}$  betrug. Direkt danach wurde mit der  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung aufgefüllt und die Flasche mit einem Stopfen verschlossen.

Nach 0, 24, 48, 72, 144 und 168 Std. wurden die Proben auf THM, NPOC und FAC untersucht. Um das Entstehen eines Dampftraumes zu vermeiden, wurde für jeden Messpunkt eine separate Flasche angesetzt. Als Blindwert wurde anstelle der Einzelsubstanz eine entsprechende Menge Reinstwasser zugegeben.

Folgende weitere Parameter wurden nicht bei allen Versuchen bestimmt: pH-Wert, gebundenes Chlor, Chlorid, Nitrat und  $\text{CO}_2$ .

Des Weiteren wurden für Acetondicarbonensäure, Lithiumacetoacetat und Zitronensäure Kurzzeit-Experimente durchgeführt. Dabei wurden die Bedingungen identisch zu den oben beschriebenen Langzeit-Experimenten gewählt. Allerdings wurden die Proben nach 0, 30, 60, 90, 120 und 180 Min. und ausschließlich auf die Parameter THM, NPOC, pH-Wert sowie FAC untersucht. Darüber hinaus wurden die Versuche zusätzlich durch die Zugabe von Natriumbromid ( $c = 144 \text{ mg/L}$ ) variiert.

### **3.5. Reaktionskinetik der Chloroform-Bildung**

Alle Experimente zur Reaktionskinetik der Chloroform-Bildung wurden entsprechend der Chlorung von Einzelverbindungen durchgeführt (s. Kapitel 3.4.3.2.). Als organische Vorläuferverbindungen wurden aufgrund der vorherigen Ergebnisse Brenztraubensäure und Zitronensäure ausgewählt.

Entweder FAC oder DOC wurden in verschiedenen Experimenten variiert, um die jeweiligen Reaktionsordnungen zu bestimmen. Dabei waren die Konzentrationen an FAC 6, 12, 24, 48 und 96 mg/L bzw. an DOC 1, 2, 4, 8 und 16 mg/L.

Anstelle des Messpunkts bei 144 Std. wurde die Messung nach 96 Std. durchgeführt und es wurde keine Untersuchung nach 168 Std. vorgenommen.



## 3.6. Untersuchungen zu weiteren Desinfektionsnebenprodukten

Auch hier wurden nur chlorzehrungsfreie Glasgerät eingesetzt (vgl. Kapitel 3.4.).

### 3.6.1. Chlorcyan

Zur Bestimmung von Chlorcyan wurde in Zusammenarbeit mit einem Medizindoktoranden (Maximilian Schreck) in Anlehnung an die Untersuchung auf THM (s. Kapitel 3.1.2.1.) eine HS-GC/MS-Methode entwickelt.

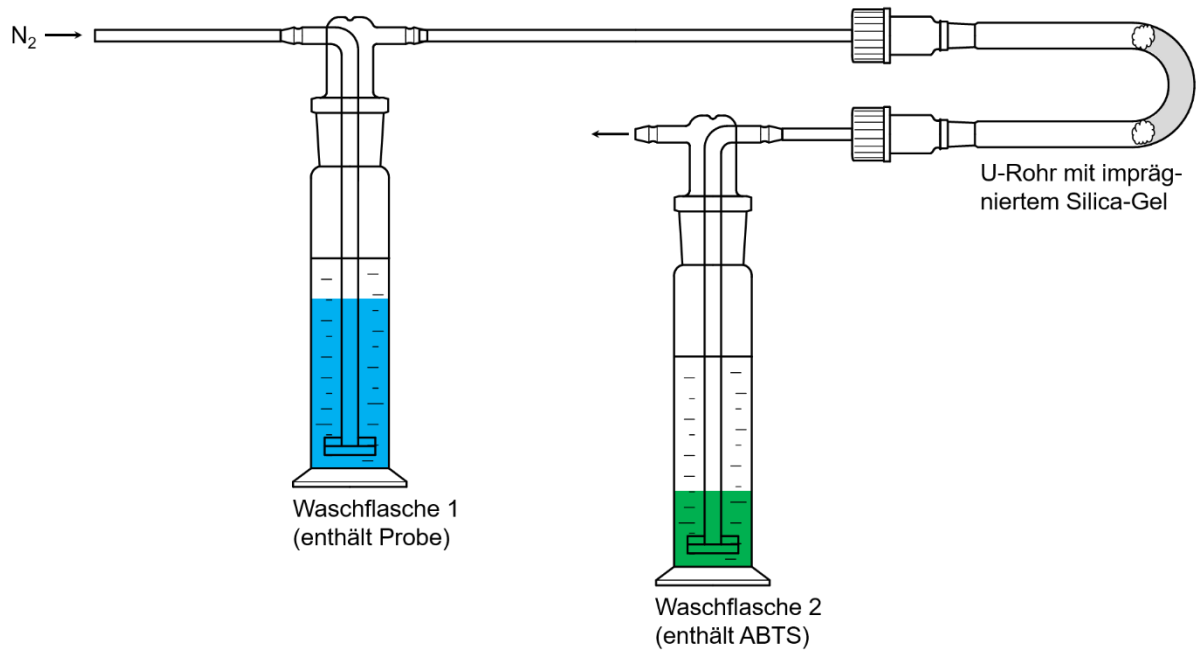
**Tabelle 3.9:** Übersicht über die Parameter der HS-GC/MS-Methode zur Bestimmung von Chlorcyan.

Gaschromatograph		Massenspektrometer	
Probenvolumen	1.00 mL	Temperatur des Interface	260 °C
Injektionstemperatur	180 °C	Temperatur der Ionenquelle	230 °C
Injektionsmodus	Split	Ausschlusszeit des Lösungsmittels	1.0 min
Split Verhältnis	10.0	Aufnahmemodus	SIM
Kontrollmodus für den Fluss	Lineare Geschwindigkeit	Masse #1	61.00 (1.00 – 15.00 min)
Lineare Geschwindigkeit	36.5 cm/s	Masse #2	63.00 (1.00 – 15.00 min)
Temperaturprogramm	50 – 100 °C bei 5.00 °C/min 100 – 200 °C bei 20.00 °C/min 200 °C halten für 5 min		
Ofentemperatur	---		
Zeit des Programms	20.0 min		
Trägergas	Helium		
Säule	DB-5 ms (Länge: 30.0 m; Dicke: 0.25 µm; Durchmesser: 0.25 mm)		

Die Herstellung von Chlorcyan erfolgte in Anlehnung an die Methode von Wu et al.<sup>[101]</sup> Hierfür wurde zunächst ein 0.5 M Phosphat-Puffer mit einem pH von 4.5 vorbereitet. Im Anschluss wurde mit diesem NaOCl auf eine FAC-Konzentration von ca. 1 mg/L verdünnt und 5 mL dieser Lösung in einem HS-Vial vorgelegt. Danach wurden zur Erstellung einer Kalibrierkurve entsprechende Mengen ( $V < 50 \mu\text{L}$ ) der Kaliumcyanid-Stammlösung zugegeben, die Vials gasdicht verschlossen und direkt am GC/MS gemessen. Am Autosampler wurden die Proben bei 60 °C für 20 Min. inkubiert. Die Methode ist in Tabelle 3.9 dargestellt.

### 3.6.2. Trichloramin

Zur Bestimmung von Trichloramin wurde in Zusammenarbeit mit einem Forschungspraktikanten (B.Sc. Fabian Ebner) die Methode von Soltermann et al. angewendet.<sup>[92, 93]</sup> Der zugehörige Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Dafür wurde ein U-Rohr mit 3 g imprägniertem Silica-Gel gefüllt und zur Vermeidung eines Austrages von diesem auf beiden Seiten mit Pfropfen aus Glaswolle verschlossen. Mit diesem und mit Schläuchen wurden dann zwei Waschflaschen mit Fritten der Porosität P3 miteinander verbunden. Die 1. Waschflasche wurde zusätzlich an Stickstoff angeschlossen. In der 2. Waschflasche wurden 250  $\mu\text{L}$  der ABTS-Stammlösung vorgelegt und mit Phosphat-Puffer (0.1 M, pH = 2.6) auf 25 mL aufgefüllt. Danach wurden 80 mL der zu untersuchenden Probe in die 1. Waschflasche gefüllt, die Apparatur verschlossen und für 5 Min. Stickstoff durch die Apparatur geblasen. Direkt im Anschluss wurde die Absorption der ABTS-Lösung bei einer Wellenlänge von 405 nm gemessen.



**Abbildung 3.1:** Apparatur der extraktionsbasierten Methode zur fotometrischen Bestimmung von Trichloramin. Die Waschflaschen enthalten zur besseren Verteilung der Blasen Fritten der Porosität P3.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

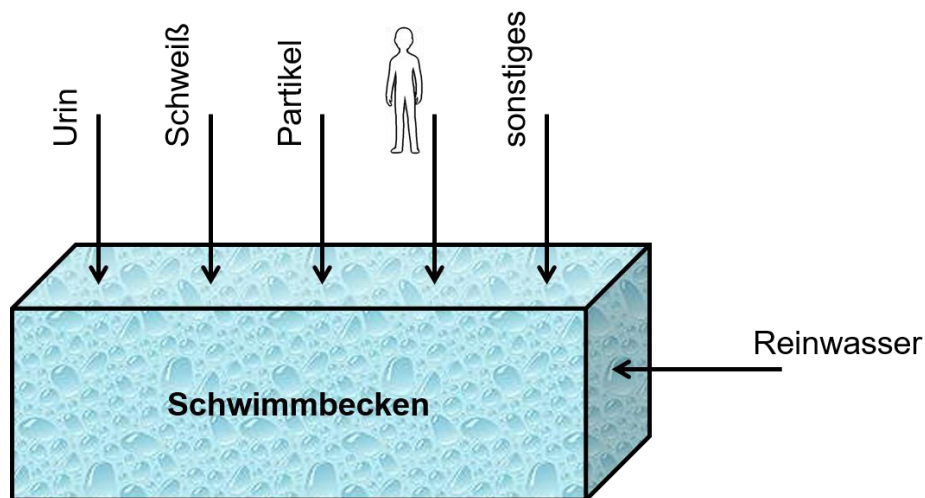
Alle Untersuchungen wurden in einem nach DIN 17025 akkreditierten Labor durchgeführt und für die meisten Parameter wurden die Standardverfahren nach den DEV verwendet.<sup>[58, 97]</sup> Diese unterliegen einer umfangreichen Qualitätssicherung durch regelmäßige Bestimmung von Standards und Führen von Kontrollkarten in engen Grenzen, sodass eine Validität der Ergebnisse immer gewährleistet ist. Darüber hinaus müssen zur Aufrechterhaltung der Akkreditierung regelmäßig Ringversuche durchgeführt werden, um die Methoden durch unbekannte Proben aus dafür zugelassenen Laboren zu überprüfen. Hinzu kommen interne sowie externe Audits, bei denen die Qualität der Laborarbeit streng kontrolliert wird. Dementsprechend hoch ist die Qualität der einzelnen Messergebnisse einzuordnen und grundsätzlich ist bereits eine einzelne Messung ausreichend, um die Daten als valide anzunehmen.

Um zusätzliche Parameter bestimmen zu können, wurden auch eigene Methoden in diesem Rahmen entwickelt. Dabei wurde entsprechend den Vorgaben für die Akkreditierung vorgegangen, um auch für diese Untersuchungen eine entsprechende Validität der Ergebnisse zu gewährleisten.

### 4.1. Untersuchungen zum Eintrag von Verunreinigungen in Schwimmbadwasser

Ein großes Problem in der Schwimmbadwasser-Aufbereitung ist der Eintrag von Verunreinigungen auf verschiedenen Wegen. Den wichtigsten Faktor stellen in erster Linie die Badegäste dar, da diese die einzige vom Schwimmbadbetreiber nicht beeinflussbare Quelle sind. Die durch die Badegäste eingetragenen anthropogenen Verunreinigungen umfassen Urin, Schweiß, Schmutz von der Haut, persönliche Pflegeprodukte, Hautschuppen, Haare, Bakterien und alles mitgebrachte Zubehör (s. Abbildung 4.1). Aus chemischer Sicht ist auch der Badegast selbst als Verunreinigung zu betrachten. Dies ist in der Abbildung durch den Umriss eines Menschen dargestellt.

Da im Bereich der Quantifizierung des Eintrags von Verunreinigungen durch Badegäste in das Schwimmbadwasser die Literatur nur sehr wenige Veröffentlichungen vorliegen,<sup>[41, 44-46]</sup> wurde im ersten Teil dieser Arbeit eine Quantifizierung der wichtigsten Quellen für anthropogene Verunreinigungen durchgeführt. Hierfür wurde zum einen der Urineintrag und zum anderen der Eintrag von Partikeln und löslichen Substanzen von der Haut bestimmt.

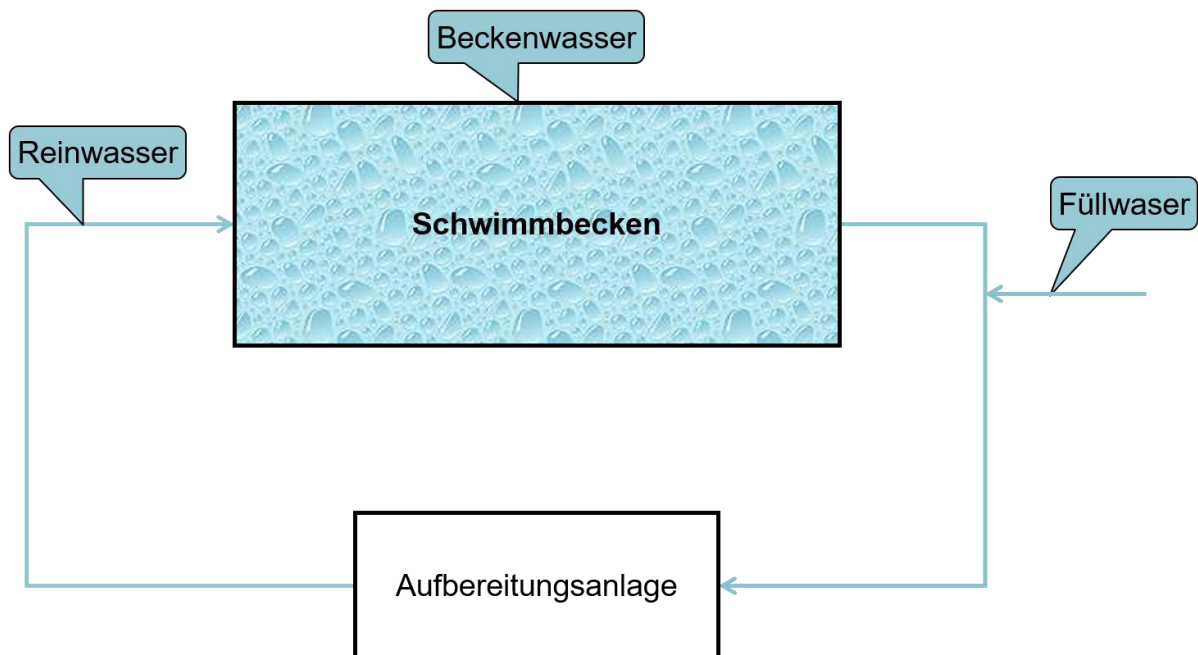


**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Verunreinigungen, die in das Schwimmbecken eingetragen werden. Schweiß umfasst wegen der Zugehörigkeit zu den Verunreinigungen von der Haut auch Schmutz und persönliche Pflegeprodukte. Partikel steht für Hautschuppen und Haare. Unter sonstiges sind Bakterien und alle mitgebrachten Gegenstände wie Badehose, Schwimmbrille etc. zusammengefasst. Auch das dem Becken aus der Aufbereitungsanlage zugeführte Reinwasser kann Verunreinigungen enthalten.

#### 4.1.1. Bestimmung des Urineintrags über Kalium

Einen ersten Hinweis auf die Notwendigkeit einer Quantifizierung des Urineintrags lieferten Studien wie die von Pasquarella et al.<sup>[33]</sup> und die Aussagen von Profi-Sportlern, dass sie keine Zeit hätten die Toilette zu besuchen. Auch Bademeister bestätigten in persönlichen Gesprächen, dass es sich dabei um ein wichtiges, hygienisches Problem handelt.

Die Bestimmung des Urineintrags in das Schwimmbadwasser ist allerdings eine komplexe Fragestellung. Eine Quantifizierung ist nur schwer möglich, da auf der einen Seite sich nicht jeder Badegast in das Becken erleichtert, aber noch weniger Personen es zugeben (Pasquarella et al.: ca. 14 %<sup>[33]</sup>), und zum anderen das abgelassene Urinvolumen von Mensch zu Mensch bzw. situationsabhängig variiert.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Wasserkreislaufs in einem Schwimmbad. Markiert sind die drei Wassertypen, die zur Überprüfung der Eignung von Kalium als Indikator für anthropogene Verunreinigungen in 35 Schwimmbädern untersucht wurden.

Bei ersten Überlegungen zur experimentellen Bestimmung des Urineintrags ergab sich als größte Schwierigkeit einen geeigneten Indikator zu finden. Annähernd alle durch Urin eingebrachten Verbindungen werden durch das freie Chlor (FAC) mehr oder weniger schnell verändert. Somit kommen diese nicht mehr als Indikator in Frage. Hierbei fielen sofort alle organischen Substanzen durch das Raster. Als potentielle Indikatoren verblieben nur die Metallkationen, Anionen und Ammoniak.<sup>[64]</sup> Da auch Ammoniak schnell mit FAC reagiert, möglichst hohe Konzentrationen des Indikators im Urin benötigt werden und hohe Gehalte an Chlorid, Sulfat, Natrium, Calcium und Magnesium im Schwimmbadwasser vorliegen, verblieb als einziger potentieller Indikator Kalium.

Zunächst wurden Wasserproben an verschiedenen Punkten im Kreislauf der Aufbereitungsanlage entnommen (s. Abbildung 4.2), um festzustellen, ob sich Kalium überhaupt als Indikator eignet. Hierfür wurden Füll-, Rein- und Beckenwasser aus insgesamt 35 Schwimmbädern im Einzugsbereich des Labors auf ihren Kalium-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die Ergebnisse aus den Kalium-Messungen. Dargestellt sind die Extremwerte, sowie Mittelwert, Standardabweichung und Median getrennt nach Füll-, Rein- und Beckenwasser.

	Anzahl der Proben	Minimum in mg/L	Maximum in mg/L	Mittelwert in mg/L	Standardabweichung in mg/L	Median in mg/L
<b>Füllwasser</b>	35	0.43	3.99	2.11	0.79	2.09
<b>Reinwasser</b>	55	1.36	7.31	3.69	1.41	3.23
<b>Beckenwasser</b>	61	1.44	7.18	3.81	1.40	3.44

Aufgrund der unterschiedlichen Bauweisen jedes Schwimmbades ergaben sich unterschiedliche Anzahlen an Proben für die drei Wassertypen. Viele Schwimmbäder haben neben dem Schwimmerbecken noch ein Nichtschwimmerbecken. Je nach Einrichtung kamen noch Planschbecken oder Kalttauchbecken für den Saunabereich, sowie Whirlpools und andere spezielle Becken in Erlebnisbädern bzw. Thermen hinzu. Darüber hinaus waren in manchen der untersuchten Schwimmbäder mehrere Becken an dieselbe Aufbereitungsanlage angeschlossen. Dementsprechend wurden pro Einrichtung nur einmal das Füllwasser und pro Aufbereitungsanlage nur einmal das Reinwasser untersucht.

Die mittlere Kalium-Konzentration steigt in der Reihenfolge Füllwasser < Reinwasser < Beckenwasser, wobei der Unterschied zwischen Rein- und Beckenwasser wesentlich kleiner als die jeweiligen Differenzen zu Füllwasser ist. Aufgrund der relativ großen Standardabweichungen stimmen alle drei Mittelwerte innerhalb dieser miteinander überein. Wie an der großen Spanne der Kalium-Konzentrationen zu sehen ist, wurden die Proben aus Schwimmbädern mit sehr unterschiedlichen Gegebenheiten entnommen. Daher sind die Mittelwerte aller Proben zwar ein erstes Indiz auf höhere Kalium-Konzentrationen innerhalb der Schwimmbadwasser-Aufbereitung im Vergleich zum Füllwasser, allerdings ist eine Berechnung für die einzelnen Becken unumgänglich. Die Ergebnisse dieser sind in Form der Verhältnisse zwischen Rein- bzw. Beckenwasser und Füllwasser in Tabelle 4.2 und die jeweiligen Differenzen mit Konfidenzintervallen (C.I.) sowie gepaartem t-Test (Signifikanzniveau:  $\alpha = 0.05$ ) in Tabelle 4.3 dargestellt.



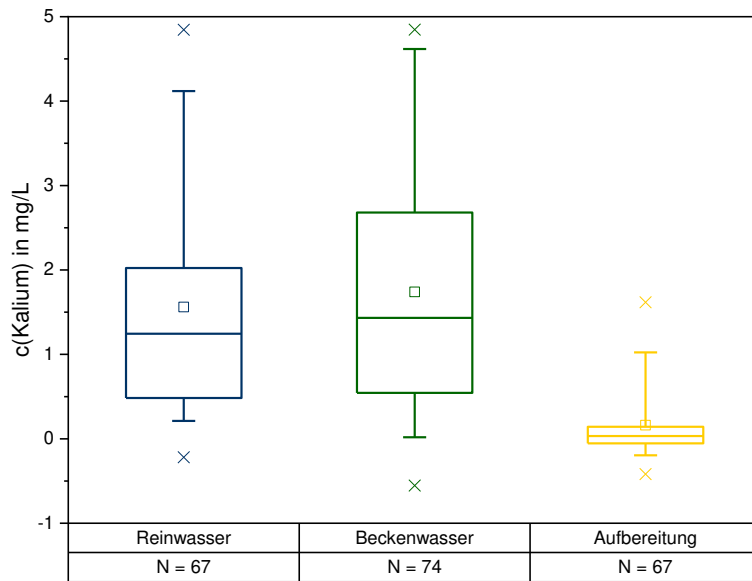
**Tabelle 4.2:** Verhältnisse der Kalium-Konzentrationen bezogen auf das Füllwasser.

	<b>Anzahl der Proben</b>	<b>Minimum</b> in %	<b>Maximum</b> in %	<b>Mittelwert</b> in %	<b>Standardabweichung</b> in %	<b>Median</b> in %
<b>Reinwasser</b>	67	93	345	182	69	159
<b>Beckenwasser</b>	72	82	803	228	162	172

**Tabelle 4.3:** Mittlere Differenzen der Proben bezogen auf die jeweiligen Becken sowie die statistischen Parameter eines gepaarten t-Tests inklusive der Konfidenzintervalle (C.I.) 95 % und 99 %. Aufbereitung stellt die Differenz zwischen Becken- und Reinwasser dar. Alle gepaarten t-Tests zeigen statistische Signifikanz.

	<b>Mittlere Differenz</b> in mg/L	<b>95 % C.I.</b> in mg/L	<b>99 % C.I.</b> in mg/L	<b>t</b>	<b>p</b> (zweiseitig)	<b>Freiheitsgrade</b>
<b>Reinwasser</b>	1.56	(1.25, 1.87)	(1.15, 1.97)	10.01	< 0.001	66
<b>Beckenwasser</b>	1.74	(1.42, 2.06)	(1.31, 2.17)	10.72	< 0.001	73
<b>Aufbereitung</b>	0.16	(0.06, 0.26)	(0.03, 0.29)	3.30	0.002	66

Da Kalium nicht durch die Aufbereitungsanlage ausgetragen wird, sollte innerhalb der Schwimmbadwasser-Aufbereitungsanlage nicht weniger Kalium als im Füllwasser gefunden werden. Dies trifft auf alle Proben bis auf eine Rein- und zwei Beckenwasser-Proben zu, die alle einem Schwimmbad und einer Probenahme zugeordnet werden konnten, wobei eines der beiden Becken ein Kalttauchbecken ohne Aufbereitungsanlage ist. Grund für die Abweichungen sind Messunsicherheiten und mögliche Schwankungen der Kalium-Konzentration im Füllwasser, da die Befüllung der Becken und die Probenahme nicht am selben Tag durchgeführt wurden. Dennoch zeigen die Mittelwerte, dass innerhalb der Schwimmbadwasser-Aufbereitungsanlage i.d.R. mehr Kalium als im Füllwasser zu finden war. Dies wird auch durch die t-Tests bestätigt, die eine statistische Signifikanz für die Differenzen zwischen Rein- bzw. Becken- und Füllwasser sowie zwischen Rein- und Beckenwasser ergeben haben. Werden zusätzlich noch die Konfidenzintervalle hinzugezogen, wird deutlich, dass die statistische Signifikanz für eine höhere Kalium-Konzentration in einem Schwimmbad auch eine praktische Relevanz aufweist. Dementgegen trifft dies auf den Unterschied zwischen Rein- und Beckenwasser unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten nicht zu (s. Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.3:** Box-Plot der Differenzen zwischen Rein- bzw. Becken- und Füllwasser und zwischen Becken- und Reinwasser (Aufbereitung). Die Box stellt die mittleren 50 % der Werte dar, die Antennen umfassen den Bereich von 5 % bis 95 % und die Kreuze den von 1 % bis 99 %. Die Linie ist der Median und das leere Quadrat der Mittelwert.

Um einen Bezug zu den organischen Verunreinigungen zu erhalten, wurden die Proben zusätzlich auf den nicht-ausblasbaren organischen Kohlenstoff (NPOC) und den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC 0.45) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Wie bei Kalium sind die gemessenen Konzentrationen im Rein- bzw. Beckenwasser höher als im Füllwasser und unterscheiden sich zwischen Rein- und Beckenwasser nur innerhalb der Messunsicherheit. Die großen Fehler sind wie bei den Kalium-Konzentrationen durch die unterschiedlichen Gegebenheiten für die einzelnen Schwimmbäder bedingt. Der aufgeführte partikuläre organische Kohlenstoff (PaOC 0.45) wurde an dieser Stelle als Maß für den Anteil der Partikel (Hautschuppen, Haare etc.) eingeführt und ergibt sich als Differenz aus dem NPOC und dem DOC 0.45. An diesem ist zu erkennen, dass der partikuläre Anteil oberhalb der Ausschlussgröße von 0.45  $\mu\text{m}$  keinen Einfluss auf die Konzentration an organischen Verbindungen hat und somit im weiteren Verlauf vernachlässigt werden kann. Dies bestätigen auch die jeweiligen gepaarten t-Tests ( $\alpha = 0.05$ ) für Füll- ( $t = -2.74$ ;  $p = 0.01$ ), Rein- ( $t = 0.50$ ;  $p = 0.62$ ) und Beckenwasser ( $t = 1.26$ ;  $p = 0.21$ ).

**Tabelle 4.4:** Mittelwerte des NPOC, des DOC 0.45 und der Differenzen beider (PaOC 0.45) aufgelistet nach Wassertyp.

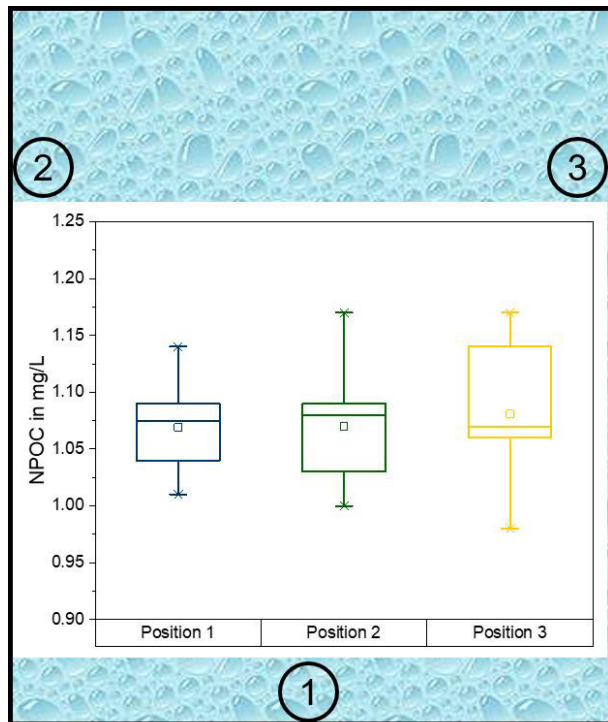
	<b>NPOC</b> in mg/L	<b>DOC 0.45</b> in mg/L	<b>PaOC 0.45</b> in mg/L
<b>Füllwasser</b>	0.86 ± 0.57	0.89 ± 0.60	(-0.04) ± 0.07
<b>Reinwasser</b>	1.55 ± 1.00	1.54 ± 0.98	0.00 ± 0.05
<b>Beckenwasser</b>	1.53 ± 0.92	1.52 ± 0.91	0.01 ± 0.07

Damit wurde gezeigt, dass Kalium als Indikator für den Eintrag von anthropogenen Verunreinigungen geeignet ist. Infolgedessen wurden Tagesprofile in drei der bereits untersuchten Schwimmbäder aufgenommen, wobei diese so gewählt wurden, dass zusätzlich ein Vergleich dreier unterschiedlicher Aufbereitungstechnologien möglich war. Diese umfassten ein Schwimmerbecken mit klassischer Sandfiltration (HB 1), ein Schwimmerbecken mit Anschwemmfiltration (HB 2) sowie ein Schwimmer- und Nichtschwimmerbecken jeweils mit Ultrafiltration (HB 3), wobei die Aufbereitung des Nichtschwimmerbeckens mit der des Planschbeckens gekoppelt war (Grundrisse der Becken s. Anhang). Darüber hinaus wurden in jedem Becken drei Positionen, die möglichst weit auseinanderlagen, untersucht, um zu sehen, ob sich ggf. lokale Unterschiede an der Beckenoberfläche aufgrund von langsamer Durchmischung ergeben würden (vgl. Abbildung 4.4). Des Weiteren wurde der Tag in Rücksprache mit dem Bäderpersonal so gewählt, dass eine möglichst hohe Belastung zu erwarten war.

Zusätzlich zu den bereits oben aufgeführten Parametern (Kalium, NPOC und DOC 0.45) wurden der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK254), Harnstoff und die Trübung bestimmt.

In Abbildung 4.4 ist beispielhaft das Tagesprofil für den Parameter NPOC in HB 1 dargestellt. Die Zahl der Badegäste im Becken wurde alle 15 Min. gezählt. Die erste Probe wurde kurz vor Beginn des Badebetriebs und die letzte unmittelbar nach Ende der Badezeit genommen. Zu diesen Zeiten befanden sich keine Badegäste im Becken. Wie an den Daten und dem Boxplot sehr gut zu erkennen ist, veränderte sich der NPOC im Verlauf des Tages nur innerhalb sehr enger Grenzen, die im Bereich der Messunsicherheit liegen. Ebenso konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Positionen festgestellt werden. Dies gilt analog für alle anderen Parameter. Auch bei der Wiederholung des Tagesprofils ergab sich kein Unterschied.

Uhrzeit	NPOC in mg/L			Badegäste im Becken	
	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3		
09:10	1.09	1.00	0.98	0	10
09:30				17	21
10:00	1.04	1.05	0.98	24	17
10:30				13	10
11:00	1.03	1.00	1.14	9	9
11:30				16	20
12:00	1.01	1.03	1.06	15	13
12:30				10	13
13:00	1.09	1.09	1.11	20	21
13:30				21	17
14:00	1.14	1.08	1.07	14	22
14:30				16	23
15:00	1.06	1.11	1.07	24	28
15:30				17	13
16:00	1.05	1.08	1.07	16	8
16:30				11	14
17:00	1.09	1.09	1.17	15	18
17:30				15	9
17:50	1.09	1.17	1.16	0	



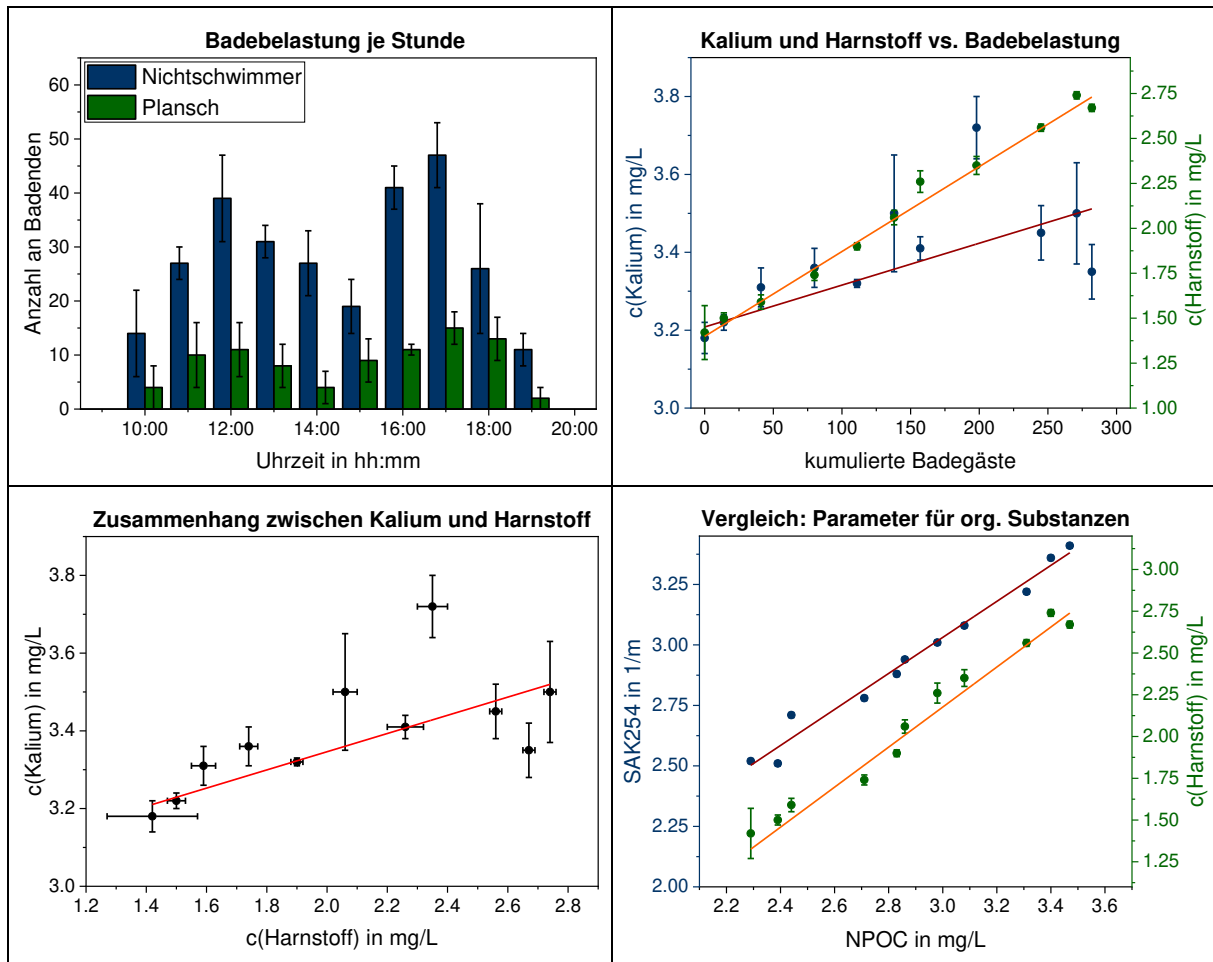
**Abbildung 4.4:** Beispielhaftes Tagesprofil für den Parameter NPOC in HB 1. Links ist eine Wertetabelle mit Uhrzeit, Messwerten an den jeweiligen Positionen und der Anzahl der Badegäste im Wasser zu sehen. Da die Badegäste viertelstündlich gezählt wurden, sind entsprechend mehr Zellen ausgefüllt. Auf der rechten Seite ist der Grundriss des Beckens schematisch dargestellt und die Positionen der Probenahme sind eingezeichnet. Darüber hinaus sind im Becken die Messdaten als Boxplot illustriert.

Das Gleiche wie für HB 1 gilt auch für HB 2 und das Schwimmerbecken von HB 3. Nur für das Nichtschwimmerbecken von HB 3 konnten Unterschiede beobachtet werden. Grund hierfür ist das Verhältnis zwischen Badebelastung und Beckenvolumen. Dabei wurde für die Badebelastung die kumulierte Zahl der Badegäste verwendet. Hierfür wurde angenommen, dass jeder Badegast sich etwa eine Stunde im Schwimmbad aufhält. Um dieser Annahme gerecht zu werden, wurde der Mittelwert aus allen Zählung einer Stunde verwendet. Die Summe dieser Mittelwerte ergab dann die kumulierte Zahl der Badegäste über den Tag. Für HB 1 betrug die Badebelastung ( $140 \pm 16$ ) bzw. ( $157 \pm 17$ ), für HB 2 ( $96 \pm 9$ ) und für das Schwimmerbecken von HB 3 ( $237 \pm 21$ ) bzw. ( $179 \pm 14$ ). Das Nichtschwimmerbecken von HB 3 wies mit ( $239 \pm 24$ ) bzw. ( $280 \pm 23$ ) die größte Badebelastung auf. Hinzu kommen die unterschiedlichen Volumina der Becken, die für die untersuchten Schwimmerbecken mit Aufbereitung zwischen  $650$  und  $800 \text{ m}^3$  bzw. für das Nichtschwimmerbecken mit Aufbereitung ca.  $140 \text{ m}^3$  umfassen. Darüber hinaus ist für die Ultrafiltrationsanlage zu beachten, dass die Zugabe von Frischwasser durch die Anlage in Abhängigkeit der Filterbelastung automatisch durchgeführt

wird. Da dies mitunter mehrmals am Tag der Fall sein kann, sind zusätzlich Verdünnungseffekte zu berücksichtigen.

Aufgrund der ungünstigen Verhältnisse zwischen Badebelastung und Beckenvolumen in den Schwimmerbecken und aufgrund von Geräteproblemen ergab sich als einzig verwertbares Tagesprofil das zweite des Nichtschwimmerbeckens in HB 3, bei dem auch die höchste Badebelastung ( $280 \pm 23$ ) vorgefunden wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Wie dort zu sehen ist, ergaben sich bei den Badegästen zwei Maxima: das erste am späten Vormittag und das zweite am späten Nachmittag. Darüber hinaus zeigte die kumulierte Zahl der Badegäste einen Zusammenhang zum Eintrag von sowohl Kalium als auch Harnstoff: Mit zunehmender Badebelastung stiegen die Konzentrationen beider Parameter annähernd linear an (Kalium:  $y = 0.001 x + 3.208$ ; Pearson-Korrelation: 0.820 bzw. Harnstoff:  $y = 0.005 x + 1.400$ ; Pearson-Korrelation: 0.995). Dabei waren die Schwankungen bei Kalium deutlich höher. Diese lassen sich durch die Zugabe von Füllwasser erklären, die in unregelmäßigen Abständen in Abhängigkeit von der Filterbelastung von der Ultrafiltrationsanlage automatisch durchgeführt wurde. Dass dies keinen so starken Einfluss auf die Harnstoff-Konzentration hatte, ist vermutlich auf deutlich unterschiedliche Ausgangskonzentrationen und die für Kalium deutlich geringere Zunahme im Laufe des Tages zurückzuführen. Hinzu kommen gerätetechnische Einschränkungen, die mit der Nähe des Kalium-Peaks zum Signal des verwendeten Argon-Plasmas zusammenhängen.

Wie im unteren Teil von Abbildung 4.5 zu erkennen ist, hängen Kalium und Harnstoff linear zusammen ( $y = 0.23 x + 2.89$ ; Pearson-Korrelation: 0.835). Noch bessere Korrelationen ergeben sich für die Parameter für organische Substanzen: 0.990 für SAK254 und NPOC ( $y = 0.74 x + 0.80$ ), sowie 0.988 für Harnstoff und NPOC ( $y = 1.20 x - 1.42$ ). Dies zeigt, dass die organischen Substanzen in einem Aufbereitungskreislauf im Verlauf eines Tages gleichartigen Veränderungen unterliegen, die Eintrag, Austrag, Verdünnung und chemische Reaktionen umfassen können, und sich diese durch Kalium als Indikator anzeigen lassen. Aufgrund des geringen Anstiegs in der Kalium-Konzentration könnte dieses besser als Langzeit-Indikator fungieren. Dabei könnte sich nach hinreichender Badebelastung ein Gleichgewicht zwischen Eintrag und Verdünnung mit Frischwasser einstellen, was die Bedeutung von Kalium als Indikator von anthropogenen Verunreinigungen wiederum ab diesem Zeitpunkt einschränken würde.



**Abbildung 4.5:** Auswertung des Tagesprofils für das Nichtschwimmerbecken in HB 3. Oben links ist die Badebelastung je Stunde auch für das Planschbecken dargestellt. Oben rechts ist die Abhängigkeit von Kalium bzw. Harnstoff von den kumulierten Badegästen mit den zugehörigen linearen Fits zu sehen. Die unteren beiden Grafiken zeigen die Zusammenhänge zwischen Kalium und Harnstoff (links) bzw. zwischen den Parametern für organische Substanzen (rechts) sowie die jeweiligen linearen Fits.

Dennoch konnte anhand der Ergebnisse der Urineintrag berechnet werden. Da der Grund für das Abfallen der Kalium-Konzentration in Zusammenhang mit einer Frischwasserzugabe stehen sollte, wurden zunächst die Differenzen zwischen den einzelnen Messpunkten gebildet und alle negativen Werte ausgeschlossen. Dies passt auch sehr gut zu der steigenden Badebelastung und der damit verbundenen Filterbelastung. Anschließend wurde mit folgender Formel der Urineintrag berechnet:

$$Q_{\text{Urin}} = \frac{\Delta c(\text{K}^+) V_{\text{Becken}}}{N c_{\text{Urin}}(\text{K}^+)} \quad (4.1)$$

wobei  $\Delta c(K^+)$  die Änderung der Kalium-Konzentration im Becken,  $V_{\text{Becken}}$  das Beckenvolumen,  $N$  die Anzahl der Badegäste und  $c_{\text{Urin}}(K^+)$  die Kalium-Konzentration im Urin sind. Das Beckenvolumen inkl. Aufbereitung betrug  $(138.3 \pm 0.1) \text{ m}^3$  und die Kalium-Konzentration im Urin wurde anhand der Urin-Metabolom-Datenbank zu  $(1.82 \pm 1.06) \text{ g/L}$  berechnet.<sup>[64]</sup> Damit ergab sich ein Urineintrag von  $(237 \pm 114) \text{ mL/Badegast}$ . Gleiche Berechnungen mit Harnstoff als Indikator ergaben einen deutlich geringeren Urineintrag von  $(33 \pm 18) \text{ mL/Badegast}$ . Ursache hierfür ist die relativ schnelle Reaktion von Harnstoff mit FAC, die damit verbundene Struktur-Veränderung und der dadurch verursachte Minderbefund bei der Untersuchung der Wasserprobe auf Harnstoff.

Im Vergleich zu den  $237 \text{ mL/Badegast}$  aus dieser Arbeit, wurden in vorherigen Untersuchungen geringere Urineinträge von Erdinger et al. ( $77.5 \text{ mL/Badegast}$ ) und von De Laat et al. ( $24.2 \text{ mL/Badegast}$ ) festgestellt.<sup>[41, 42]</sup> Alle drei Studien haben unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von Kalium verwendet und es wurden unterschiedliche Beckentypen untersucht. Weitere Ursachen für den verhältnismäßig hohen Urineintrag pro Badegast aus dieser Arbeit sind möglicherweise der hohe Anteil an Kleinkindern und auch Babys, sowie die kombinierte Aufbereitungsanlage mit dem Planschbecken. Hinzu kommt, dass der Anteil des Kaliums aus Schweiß an dieser Stelle überhaupt nicht berücksichtigt wurde und somit der tatsächliche Urineintrag geringer sein sollte. Dies wurde allerdings auch in den anderen beiden Untersuchungen nicht mit eingerechnet.

#### **4.1.2. „Badewannenexperiment“ – Bestimmung des Eintrags von Verunreinigungen von der Haut**

Neben Urin ist die zweite wichtige Quelle für anthropogene Verunreinigungen die Haut. Diese ist zudem wesentlich bedeutender, da hier nur ein Teil des Eintrages durch hygienisches Verhalten beeinflusst werden kann. Schweiß sowie die Haut selbst können als Verunreinigungen nicht vermieden werden.

Da der Fokus dieser Arbeit auf der Bildungskinetik von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) und der damit verbundenen Reduktion dieser lag, wurde das Experiment zum Eintrag von Verunreinigungen von der Haut derart ausgelegt, dass die sich ablösenden Partikel und gelöste Verunreinigungen, sowie der Eintrag von Bakterien bestimmt werden konnten. Hierfür eignet sich am besten ein Vorgang, der auch im Schwimmbad zu finden ist: Das Eintauchen des Körpers in ein hinreichend großes Gefäß. Eine solche Untersuchung kann im Labor nicht

erfolgreich durchgeführt werden, da aufgrund von Schamgefühl eine deutlich geringere Anzahl an Probanden erzielt werden würde und die Probanden zumindest Badekleidung tragen würden. Daher wurde die heimische Badewanne als Versuchsort für die als „Badewannenexperiment“ bezeichneten Untersuchungen gewählt. Dabei wurde angenommen, dass der wissenschaftliche Badevorgang komplett unbekleidet durchgeführt worden war. Als Nachteil ist zu nennen, dass das Einhalten der Vorgaben zur Vorgehensweise nicht kontrolliert werden konnte.

In einer ersten Reihe wurden sieben Personen aus dem Labor gebeten das Experiment durchzuführen. Ihnen wurde eine entsprechende Anzahl geeigneter Probenahmegefäße zur Verfügung gestellt und eine Kurzanleitung mitgegeben. Die Proben wurden im Labor auf NPOC, DOC 045, SAK254, Trübung und Oxidierbarkeit (PI) untersucht, um feststellen zu können, ob sich Änderungen in den relevanten Parametern für organische Verunreinigungen ergeben. Nachdem dies vielversprechende Ergebnisse lieferte (Steigerung des NPOC um durchschnittlich 3.5 mg/L), wurde der Probenumfang erweitert, das Vorgehen spezifiziert, zusätzlich ein kleiner Fragebogen ausgegeben und die Parameter um DOC 5.0, SAK436, Leitfähigkeit, pH-Wert, Kalium, Harnstoff, Trihalogenmethan-Bildungspotential (THM-BP) und Mikrobiologie (Koloniezahl bei 22 °C bzw. 36 °C (KBE22 bzw. KBE36), Coliforme, *E. coli*, *P. aeruginosa*) erweitert. Eine Vorgabe hinsichtlich der Körperreinigung durch Duschen vor dem wissenschaftlichen Badevorgang wurde offengelassen, um ein realistisches Abbild von den Bedingungen im Schwimmbad zu erhalten. Des Weiteren war von einer wesentlich geringeren Aktivität in der Badewanne im Vergleich zum Schwimmbad auszugehen. Ein weiterer Unterschied stellte die zum Teil deutlich höhere Wassertemperatur in der Badewanne (im Schwimmbad i.d.R. ca. 30 °C) dar. Die Wassertemperatur und weitere allgemeine Angaben zu den Probanden sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. An dieser Stelle wurde die Bestimmung von Kalium verwendet, um mittels Zugabe einer definierten Menge Kaliumchlorid vor dem Badevorgang das Volumen in der Badewanne bestimmen zu können. Gleichzeitig konnte damit sichergestellt werden, dass bei keinem der Probanden ein absichtlicher Urineintrag stattgefunden hatte.



**Tabelle 4.5:** Übersicht über die Probanden aus beiden Teilen des Experiments und die äußeren Bedingungen.

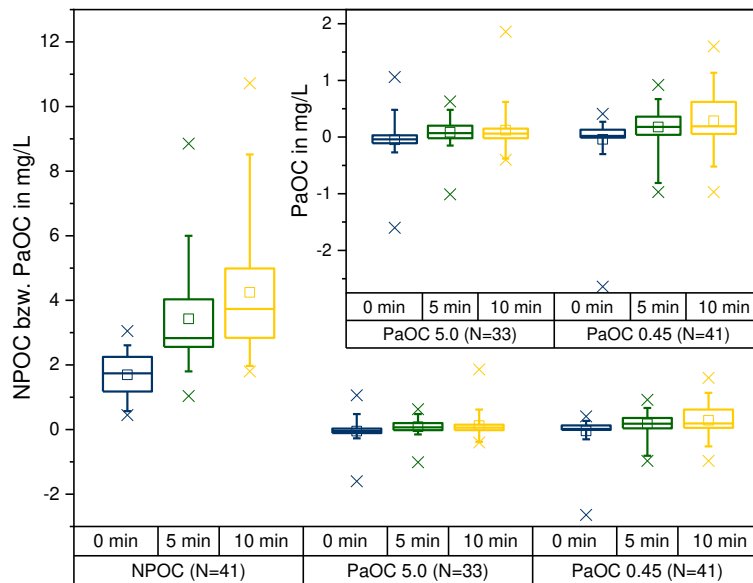
Anzahl Probanden	Altersstruktur in Jahren	Körperoberfläche in m <sup>2</sup>	Volumen in der Badewanne in L	T(Wasser) in °C	Kopf unter Wasser?
weiblich: 20	20 – 62	1.81 ± 0.17	geschätzt: 114 ± 43	39	Ja: 18
männlich: 19					Nein: 15
k.A.: 2	Durchschnitt: 32		berechnet: 114 ± 54		k.A.: 1

Die Ergebnisse beider Teile des „Badewannenexperiments“ wurden zusammengeführt und sind in Tabelle 4.6 als Nettoveränderung zwischen Anfang ( $t_0 = 0$  min) und Ende ( $t_2 = 10$  min) des wissenschaftlichen Badens dargestellt. Neben Mittelwert und mittlerem Fehler sind die Extremwerte, die Anzahl der Proben und die Zahl der negativen Werte nach Parameter aufgelistet. Der erste Teil umfasst die chemischen Parameter und der zweite Teil die mikrobiologischen Parameter. Auch hier wurde wie in Kapitel 4.1.1. anstelle des DOC direkt der PaOC als Maß für den partikulären Anteil aufgeführt.

Wie eindeutig zu sehen ist, stiegen alle Parameter, die den Eintrag organischer Substanzen in das Wasser beschreiben (NPOC, SAK254, PI und Harnstoff). Allerdings variierte der Betrag stark zwischen den einzelnen Personen für alle Parameter. In wenigen Fällen ergaben sich sogar negative Differenzen, von denen wiederum i.d.R. nur ein Bruchteil außerhalb der Messunsicherheit lag (s. letzte Spalte in Tabelle 4.6). Dass während bzw. nach dem wissenschaftlichen Badevorgang kleinere Werte als davor gemessen wurden, kann unterschiedliche Gründe haben. Eine Ursache ist die fehlende Überwachung des Badevorgangs und die damit verbundene Möglichkeit, dass Proben eventuell unabsichtlich beeinflusst wurden. Hinzu kommt, dass sich mitunter Schwierigkeiten bei den Bestimmungen ergeben haben: so wurden z.B. bei den DOC-Messung teilweise ungewöhnlich hohe Werte festgestellt, die bis zu einem Vielfachen über dem Wert des NPOC lagen. Später konnte als Ursache hierfür die Abgabe von organischen Stoffen durch die eingesetzten Spritzenfilter ausgemacht werden, die von vernachlässigbar gering bis erheblich ausgefallen waren. Daraufhin wurde eine entsprechende Vorbehandlung der Filter eingeführt, um diese Problematik auszuschließen, und betroffene Proben erneut gemessen.

**Tabelle 4.6:** Übersicht über alle Ergebnisse aus dem „Badewannenexperiment“ für die Nettoveränderung nach  $t_2 = 10$  min als Differenz zu den Bedingungen vor Badebeginn ( $t_0 = 0$  min). Signifikant negative Werte sind Reduzierungen, die nicht durch die Messunsicherheit erklärt werden können.

Parameter (10 min)	Minimum	Maximum	Mittelwert	mittlerer Fehler des Mittelwertes	Probenzahl	negative Werte (signifikant negativ)
<b>NPOC</b> in mg/L	-0.18	8.31	2.55	0.32	40	1 (0)
<b>PaOC 5.0</b> in mg/L	-1.46	1.84	0.17	0.09	32	8 (3)
<b>PaOC 0.45</b> in mg/L	-0.62	1.67	0.34	0.08	40	8 (2)
<b>SAK254</b> in 1/m	-0.69	6.31	1.17	0.23	40	2 (2)
<b>SAK436</b> in 1/m	-0.04	0.12	0.01	0.01	33	10 (0)
<b>Trübung</b> in NTU	-0.17	3.98	0.57	0.12	41	4 (0)
<b>PI</b> in mg/L	-9.0	28.3	5.4	1.1	39	4 (4)
<b>Leitfähigkeit</b> in $\mu\text{S/cm}$	-28	41	10	2	33	5 (2)
<b>pH</b>	-0.5	0.4	0.0	0.0	33	15 (2)
<b>Kalium</b> in mg/L	-0.20	2.53	0.63	0.11	31	3 (2)
<b>Harnstoff</b> in mg/L	0.02	4.53	1.01	0.18	34	0 (0)
<b>THM-BP</b> in $\mu\text{g/L}$	-46	1 221	274	58	33	2 (1)
<b>KBE22</b> in KBE/mL	-16	500 000	84 600	29 760	30	1 (1)
<b>KBE36</b> in KBE/mL	-3 000	500 000	103 000	34 118	32	3 (3)
<b>Coliforme</b> in KBE/100 mL	-119	201	57	16	32	1 (1)
<b><i>E. coli</i></b> in KBE/100 mL	0	201	45	13	32	0 (0)
<b><i>P. aeruginosa</i></b> in KBE/100 mL	-191	1 548	131	66	31	2 (1)

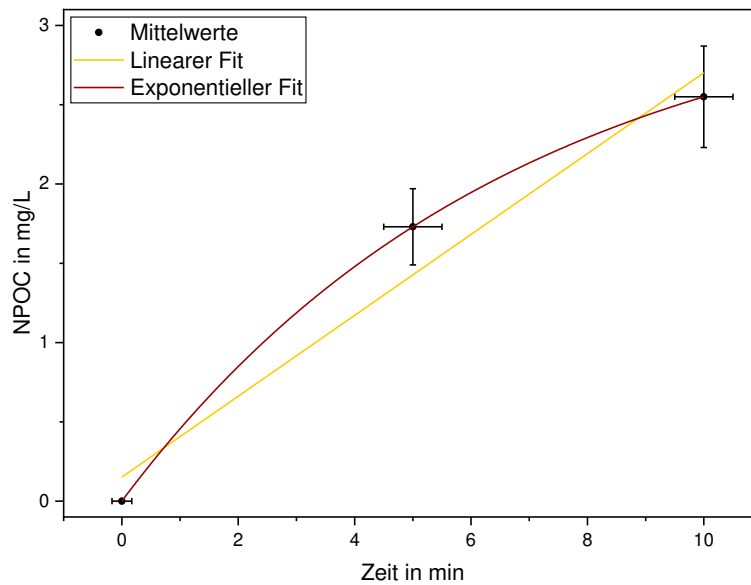


**Abbildung 4.6:** Boxplots für NPOC, PaOC 5.0 und PaOC 0.45 zu den drei Messpunkten. Rechts oben befindet sich eine Vergrößerung für den partikulären organischen Kohlenstoff.

Im Gegensatz zum NPOC zeigten die mit Partikeln verknüpften Parameter (PaOC 5.0, PaOC 0.45 und Trübung) nur einen leichten Anstieg (s. auch Abbildung 4.6). Die Änderung von PaOC 5.0 lag sogar noch innerhalb der Messunsicherheit. Partikel sind für die Schwimmbadwasser-Aufbereitung von besonderer Bedeutung, da sie die Trübung verursachen und für Filterbelastung sorgen können. Darüber hinaus werden sie häufig als wichtige Vorläufer für THM angesehen. Dennoch scheinen die hier erhaltenen Ergebnisse die Relevanz des Parameters in Frage zu stellen. Allerdings ist die Datengrundlage zu klein, um verlässliche Rückschlüsse ziehen zu können.

Für SAK436, den pH-Wert und die Leitfähigkeit ergaben sich wie erwartet keine oder vernachlässigbare Veränderungen. Auch die Zugabe von Kaliumchlorid verursachte keine nennenswerte Veränderung der Leitfähigkeit, da die Salzmatrix im Trinkwasser um zwei Größenordnungen größere Konzentrationen aufweist.

Der Anstieg des THM-BP lässt erkennen, dass die von den Probanden abgegebenen organischen Substanzen anfällig gegenüber der Bildung von DNP und insbesondere Chloroform waren.

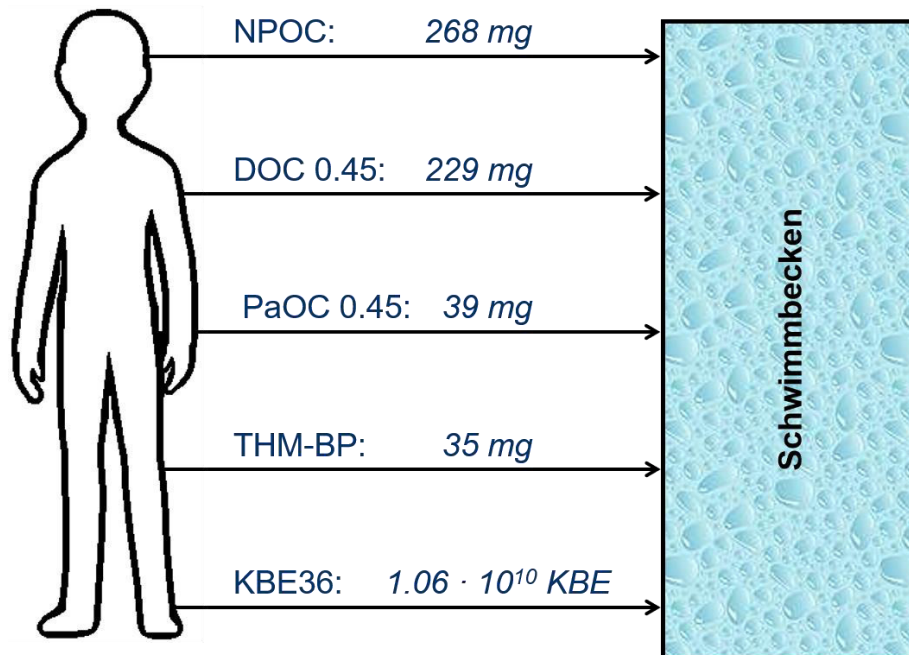


**Abbildung 4.7:** Verlauf der Veränderung der Mittelwerte des NPOC als Funktion der Zeit. Der lineare bzw. exponentielle Fit sollen andeuten, dass die Abgabe keiner Linearität folgt, sondern im Verlauf der Zeit abnimmt.

Des Weiteren ist in Abbildung 4.7 der typische Verlauf des Anstiegs der Parameter am Beispiel der Mittelwerte des NPOC dargestellt. Wie durch den linearen ( $y = 0.26x + 0.15$ ; Pearson-Korrelation: 0.979) und den exponentiellen Fit ( $y = a(1 - e^{-bx})$  mit  $a = 3.29$ ;  $b = 0.14$ ; zu wenige Werte für Berechnung einer Korrelation) in der Grafik angedeutet ist, wurde der Hauptteil der Verunreinigungen innerhalb der ersten fünf Minuten abgegeben. Da nur drei Messpunkte für die Probanden zumutbar waren, kann allerdings keine Aussage über den tatsächlichen Verlauf getroffen werden.

Der untere Teil von Tabelle 4.6 zeigt die mikrobiologischen Parameter: Für alle ergab sich ein Anstieg, der jedoch sehr unterschiedlich ausfiel und für die KBE22 bzw. KBE36 deutlich größer als für die anderen drei Parameter war. Gründe hierfür sind unterschiedliche Medien, unterschiedliche Verfahren und unterschiedliche Bestimmungsgrenzen. Zudem ist die Koloniezahl ein Sammelparameter für alle Keime und kann auch Coliforme, *E. coli* und *P. aeruginosa* umfassen.

Eine detailliertere Interpretation der Ergebnisse nach Parameter befindet sich im Anhang (s. Kapitel 7.2).



**Abbildung 4.8:** Übersicht über die wichtigsten Parameter zur Definition des Eintrags an anthropogenen Verunreinigungen und Bakterien über die Haut Badegäste. Die Werte geben den durchschnittlichen Eintrag pro Person an und sind aus den geschätzten Volumina berechnet.

Die wichtigsten Ergebnisse des „Badewannenexperiments“ sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst. Dabei handelt es sich allgemein um den Eintrag organischer Verunreinigungen repräsentiert durch den NPOC, sowie um den Anteil an gelöstem (DOC) und partikulärem Kohlenstoff (PaOC). Darüber hinaus sind die Bakterien repräsentiert durch die KBE36 und das THM-BP im weiteren Verlauf der Arbeit zur Abschätzung der Chloroform-Bildung relevant (s. Kapitel 4.2.). Bei den Werten handelt es sich um den durchschnittlichen Eintrag pro Person. Dieser wurde aus den geschätzten Volumina berechnet, da zu diesen Daten von allen Probanden (auch von denen des ersten Teils des „Badewannenexperiments“) vorlagen und es mit  $(114 \pm 43)$  L sehr gut mit dem gemessenen Volumen von  $(114 \pm 54)$  L übereinstimmt. Aufgrund der hohen Schwankungen der einzelnen Messwerte ist der Fehler, der durch die Entnahme der Proben verursacht wurde, vernachlässigbar.

Der in dieser Arbeit erhaltene Eintrag an anthropogenen Verunreinigungen von  $(268 \pm 40)$  mg/Person stimmt sehr gut mit dem von Keuten et al. durch ein „Duschkabinenexperiment“ ermittelten Wert von 211 mg/Person überein.<sup>[44]</sup> In Bezug auf ein Schwimmbad waren die äußeren Bedingungen im „Badewannenexperiment“ dieser Arbeit realistischer und darüber hinaus die Zahl der Probanden deutlich höher.

Für spätere Berechnungen spielt die mittlere Körperoberfläche der Probanden eine Rolle. Diese wurde anhand der Angaben von Körpergröße und Körpergewicht mit der Formel von Mosteller<sup>[102]</sup> zu  $(1.81 \pm 0.17) \text{ m}^2$  berechnet.

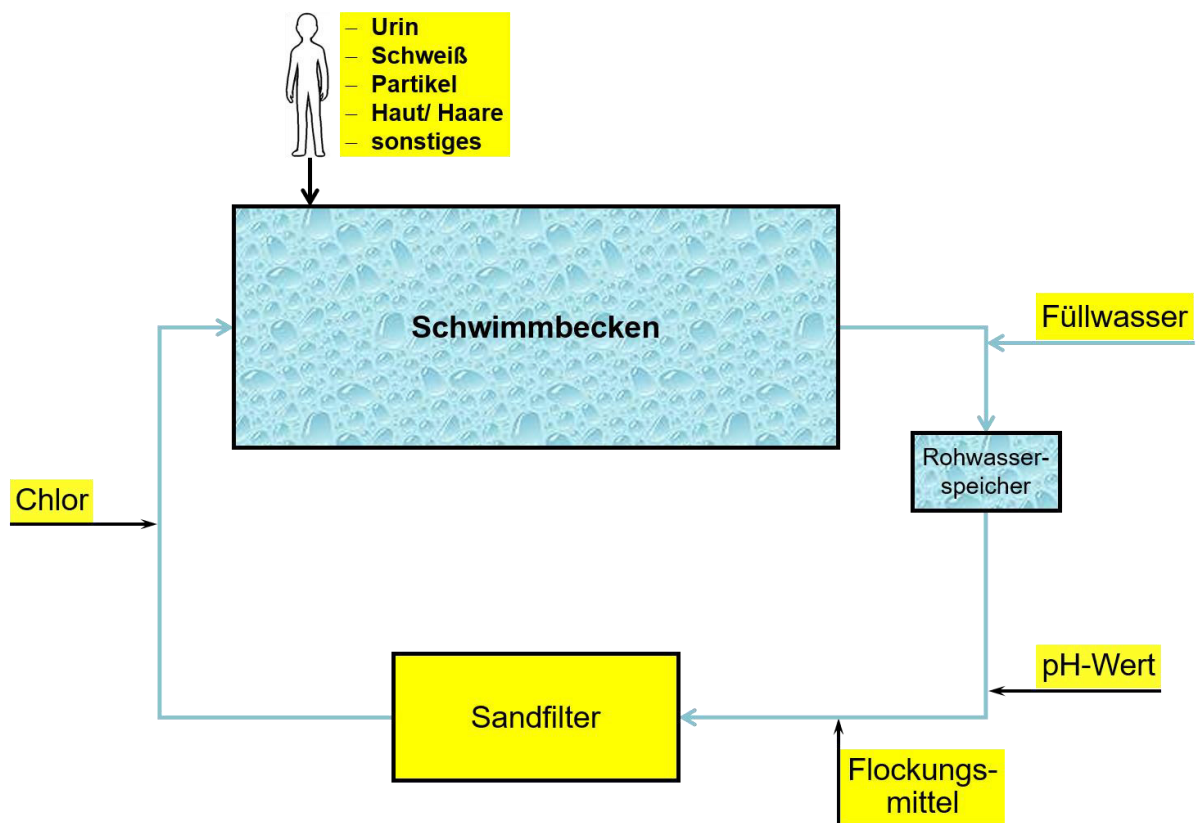
## 4.2. Chloroform-Bildung

Nachdem im ersten Teil der Eintrag an anthropogenen Verunreinigungen durch Badegäste in das Schwimmbad für Urin und Schweiß quantifiziert worden ist, wurden im zweiten Teil dieser Arbeit die Auswirkungen dieser Verunreinigungen auf die Bildung von DNP untersucht.

Wie im Theorieteil beschrieben, sind mittlerweile mehrere 100 DNP in Schwimmbadwasser in den unterschiedlichsten Konzentrationen nachgewiesen worden (s. Kapitel 2.3.3.3.). Von diesen sind die THM die am intensivsten untersuchten Verbindungen in Hinsicht auf ihre Konzentration im Schwimmbadwasser bzw. in der Hallenbadluft. Darüber hinaus sind sie in verschiedenen Verordnungen bzw. technischen Regeln, sowie den Empfehlungen der WHO stellvertretend für die DNP als Parameter zur Einhaltung toxikologisch vertretbarer Konzentrationen aufgeführt.<sup>[1, 17-25]</sup> Daher und aufgrund der Verfügbarkeit verlässlicher Analysemethoden wurden die THM und insbesondere Chloroform für die Untersuchungen dieser Arbeit ausgewählt. Dabei waren bei allen Messungen entweder Chloroform bei Abwesenheit von Bromid im Reaktionsgemisch oder Bromoform bei Verwendung hinreichend großer Mengen an Natriumbromid nachweisbar, wohingegen die gemischt-halogenierten Haloforme nicht in messbaren Konzentrationen auftraten.

Um möglichst alle Quellen für THM in Schwimmbadwasser abzudecken, wurden zunächst anthropogene Verunreinigungen (Urin, Schweiß, Haut, Haare und Bakterien) untersucht. Im weiteren Verlauf wurden dann zusätzlich nicht-anthropogene Verunreinigungen (Füllwasser und Chemikalien) im Schwimmbad analysiert (s. Abbildung 4.9) und abschließend Experimente mit synthetischen Verunreinigungen zum besseren Verständnis der Vorgänge durchgeführt.

Um zu gewährleisten, dass die verwendeten Geräte das FAC nicht verbrauchen und auch keine THM vorhanden sind oder aus Verunreinigungen entstehen können, wurden nur Glasgefäße verwendet, die vor Versuchsbeginn chlorzehrungsfrei gemacht und ausgeheizt wurden. Darüber hinaus wurden alle Experimente in Braunglasflaschen als Reaktionsgefäßen durchgeführt, damit der Abbau von Hypochlorit zu Chlorat (vgl. Kapitel 2.3.2.) nicht durch den Lichteinfluss beschleunigt werden konnte.



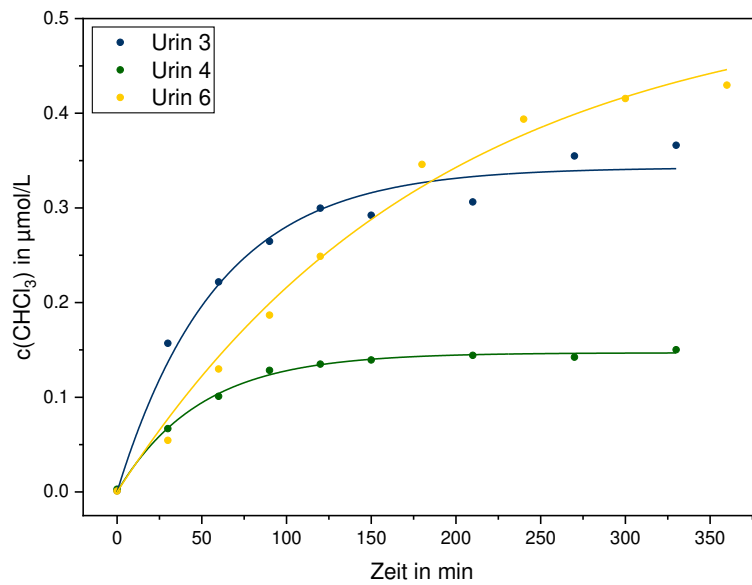
**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung eines Schwimmbeckens mit vereinfachter Aufbereitungsanlage. Alle potentiellen Quellen für Verunreinigungen sind hervorgehoben. Diese können entweder Vorläuferverbindungen zur Bildung von DNP oder sogar bereits gebildete DNP enthalten.

## 4.2.1. Chloroform aus anthropogenen Verunreinigungen

### 4.2.1.1. Urin

In einer ersten Untersuchungsreihe wurde aus insgesamt sechs Urinproben experimentell die Chloroform-Bildung bestimmt. Der Urin wurde hierfür 1:1000 verdünnt, um ungefähr die NPOC-Konzentration in Schwimmbadwasser abzubilden, und mit 20 mg/L FAC versetzt. Die Chlor-Konzentration war im Vergleich zu den realen Bedingungen (0.3 – 0.6 mg/L) deutlich höher, da im Laborexperiment keine Nachdosierung von FAC wie in der Aufbereitungsanlage von Schwimmbädern erfolgte. Zudem können je nach Bedarf im Reinwasser höhere Konzentrationen dosiert werden, um die Desinfektionsmittelkapazität im Becken aufrecht zu erhalten.<sup>[1]</sup>





**Abbildung 4.10:** Darstellung der Chloroform-Bildung über die Zeit aus drei der in der ersten Untersuchungsreihe analysierten Urinproben. Bedingungen: Verdünnung des Urins 1:1000, 20 mg/L FAC. Auf das Plotten der anderen drei Urinproben wurde aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit verzichtet, da diese vergleichbare Verläufe zeigten. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse für drei der Urinproben dargestellt. Wie zu sehen ist, verhält sich der Verlauf der Chloroform-Konzentration über die Zeit für die einzelnen Urinproben relativ unterschiedlich und ist nichtlinear. Daher wurde dieser mit einem einfachen exponentiellen Modell angepasst, dem die folgende Gleichung zugrunde liegt:

$$y = a (1 - e^{-bx}) \quad (4.2)$$

Die Resultate aus der Anpassung, der NPOC und der Harnstoff sind in Tabelle 4.7 für alle Urinproben der ersten Untersuchungsreihe aufgelistet.

**Tabelle 4.7:** Übersicht über alle Ergebnisse aus der ersten Untersuchungsreihe. Neben dem Kohlenstoffgehalt (NPOC) sind die Harnstoff-Konzentration, sowie die Parameter und das Bestimmtheitsmaß aus dem exponentiellen Modell (s. Gleichung (4.2)) aufgeführt.

	<b>NPOC</b>	<b>Harnstoff</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Bestimmtheitsmaß</b>
	in g/L	in g/L	in µg/L	in 1/min	
<b>Urin 1</b>	2.94	4.46	28.0 ± 0.9	0.018 ± 0.002	0.971
<b>Urin 2</b>	3.20	7.51	25.2 ± 0.4	0.026 ± 0.002	0.968
<b>Urin 3</b>	5.41	11.91	40.9 ± 0.1	0.017 ± 0.000	0.988
<b>Urin 4</b>	2.39	4.55	17.5 ± 0.2	0.020 ± 0.001	0.996
<b>Urin 5</b>	3.02	6.21	8.1 ± 0.5	0.062 ± 0.032	0.852
<b>Urin 6</b>	1.96	---	62.4 ± 4.0	0.005 ± 0.001	0.991

Wie an den Daten in Tabelle 4.7 zu erkennen ist, variierten die Urinproben deutlich in NPOC und Harnstoff-Konzentration. Da der Mensch eine natürliche Diversität mit sich bringt und jede Person andere Ernährungsgewohnheiten hat, sind darüber hinaus weitere Unterschiede in der Zusammensetzung zu erwarten. Dies ist auch am Anteil des Harnstoffs am Gesamtkohlenstoff zu erkennen, der zwischen 30.3 % (Urin 1) und 46.9 % (Urin 2) schwankt.

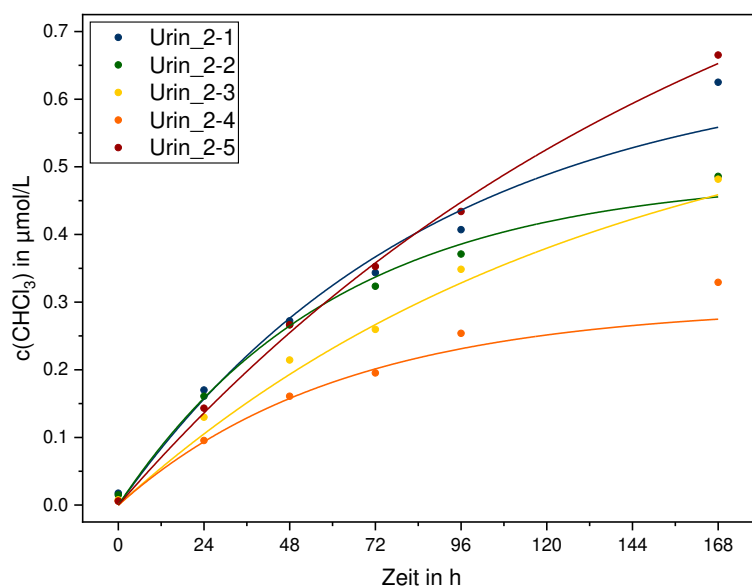
Das Bestimmtheitsmaß zeigt, dass mit dem gewählten Modell der Kurvenverlauf sehr gut angepasst werden konnte. Die aus dem Modell erhaltenen Höchstkonzentrationen an Chloroform (Parameter a) variieren deutlich, was durch die oben bereits aufgeführten natürlichen Unterschiede der Urinproben zu erwarten ist. Ursache für diese Grenzkonzentrationen ist der Verbrauch des FACs im Reaktionsverlauf und die damit reduzierte Nachbildung von Chloroform. Darüber hinaus war in dieser Untersuchungsreihe Dampfraum über der Reaktionsmischung in den verschlossenen Reaktionsgefäßen vorhanden, da nach Mischung der Einzelkomponenten nicht vollständig aufgefüllt wurde. Dementsprechend kann das Verdampfen von Chloroform und eine damit einhergehende Gleichgewichtseinstellung nicht vollständig ausgeschlossen werden, auch wenn die gemessenen Konzentrationen weit unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Chloroform in Wasser (8 g/L bei 20 °C)<sup>[103]</sup> liegen.

Des Weiteren fällt auf, dass für die maximale Chloroform-Konzentration kein direkter Bezug zum Gesamtkohlenstoffgehalt hergestellt werden kann. Das Verhältnis zwischen Parameter a und NPOC liegt zwischen 2.7 µg/mg (Urin 5) und 31.8 µg/mg (Urin 6). Grund hierfür sind die

variierende Zusammensetzung der Urinproben und die zur Chloroform-Bildung nötigen Voraussetzungen an die chemische Struktur, die nicht jedes Molekül erfüllt. Hierauf wird im weiteren Verlauf konkreter eingegangen (s. Kapitel 4.2.3.).

Der höchste Massenanteil an Harnstoff in der Reaktionsmischung lag bei 11.91 mg/L, was einer Harnstoff-Konzentration von 198  $\mu\text{mol/L}$  entspricht. Die eingesetzte FAC-Konzentration betrug 282  $\mu\text{mol/L}$ . Dies zeigt, dass die gewählten Verhältnisse zwischen organischen Vorläuferverbindungen und FAC zu niedrig waren, um eine Umsetzung aller Stoffe zu gewährleisten. Daher wurden in der zweiten Untersuchungsreihe mit fünf Urinproben die Bedingungen verändert: Die Konzentration des FAC wurde auf 50 mg/L (705  $\mu\text{mol/L}$ ) erhöht und die Urinprobe derart verdünnt, dass der im Experiment resultierende NPOC bei ca. 2 mg/L lag. Damit wurde gleichzeitig die natürliche Diversität der Urinproben zumindest in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt ausgeglichen. Darüber hinaus wurde der pH-Wert mit Puffer auf 6.7 (Schwimmbadbedingungen) eingestellt und auch der Dampfraum über dem Reaktionsgemisch durch vollständiges Auffüllen der Reaktionsgefäße mit Puffer bis auf minimale Luftbläschen in wenigen Reaktionsgefäßen ausgeschlossen. Zudem wurde zur Vermeidung von Dampfraum über den Reaktionsgemischen für jeden Messpunkt ein separates Reaktionsgefäß verwendet. Außerdem wurde der Zeitraum der Experimente von sechs Stunden auf eine Woche erweitert, um höhere Chloroform-Konzentrationen und damit verlässlichere Ergebnisse zu erhalten.

Die Entwicklung der Chloroform-Konzentration über den Zeitraum einer Woche ist in Abbildung 4.11 für alle Urinproben der zweiten Untersuchungsreihe dargestellt. Der Verlauf ist für alle Kurven sehr ähnlich und variiert nur in der erreichbaren Höchstkonzentration sowie der Steilheit der Kurven. Die zugehörigen Parameter aus dem oben beschriebenen exponentiellen Modell (vgl. Gleichung (4.2)) und das Bestimmtheitsmaß sind neben dem NPOC sowie der Kohlenstoff-Konzentration im Experiment in Tabelle 4.8 aufgeführt. Für die Schwankungen sind hier dieselben Gründe wie bereits oben für die erste Untersuchungsreihe beschrieben mit Ausnahme der Verdampfung aufzuführen. Diese kann aufgrund der vollständig befüllten Reaktionsgefäße ausgeschlossen werden. Trotz der Anpassung auf einen möglichst einheitlichen NPOC variieren die Chloroform-Bildungen bezogen auf den Kohlenstoffgehalt zwischen 18.1  $\mu\text{g/mg}$  (Urin\_2-4) und 68.4  $\mu\text{g/mg}$  (Urin\_2-5). Dies bestätigt die Bedeutung der Zusammensetzung der einzelnen Urinproben.



**Abbildung 4.11:** Verlauf der Chloroform-Konzentration der gechlorten Urinproben aus der zweiten Untersuchungsreihe über den Zeitraum einer Woche. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

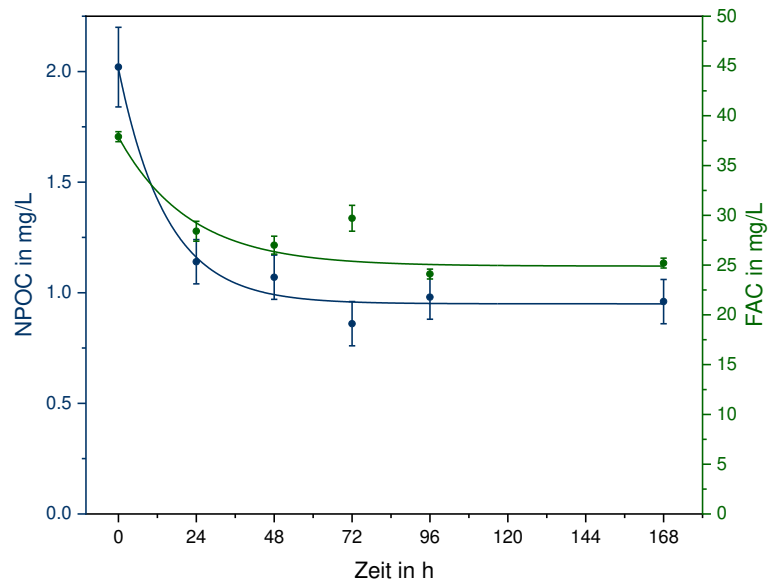
**Tabelle 4.8:** Übersicht über alle Ergebnisse aus der zweiten Untersuchungsreihe. Neben dem NPOC sind die Kohlenstoff-Konzentration im Experiment, sowie die Parameter (a, b) und das Bestimmtheitsmaß aus dem exponentiellen Modell aufgeführt.

	NPOC in g/L	NPOC im Ex- periment in mg/L	a in µg/L	b in 1/h	Bestimmtheits- maß
<b>Urin_2-1</b>	5.19	2.60	78.1 ± 13.2	0.011 ± 0.003	0.982
<b>Urin_2-2</b>	8.23	2.06	58.1 ± 6.1	0.016 ± 0.003	0.993
<b>Urin_2-3</b>	8.94	2.24	76.7 ± 22.8	0.007 ± 0.003	0.992
<b>Urin_2-4</b>	7.79	1.95	35.2 ± 4.3	0.016 ± 0.003	0.993
<b>Urin_2-5</b>	7.31	1.83	125.1 ± 22.0	0.006 ± 0.001	0.997

Aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen bei den beiden Untersuchungsreihen, lassen sich diese nicht miteinander vergleichen. Dennoch wird aus den Ergebnissen deutlich, dass es zum einen relativ schnelle Chloroform-Bildung gibt und zum anderen auch eine Langzeitkomponente eine Rolle spielt. In diesem Zusammenhang ist auch der Verlauf von NPOC und von FAC interessant. Dieser ist von beiden Parametern beispielhaft für Urin\_2-3 in Abbildung 4.12 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, waren bereits bei der Chlormessung zu Beginn des Experiments mehr als 20 % des eingesetzten FAC verbraucht. Im weiteren Verlauf sank die FAC-Konzentration bis 24 Std. relativ schnell weiter und auch der NPOC zeigte einen starken Abfall. Anschließend flachten die Kurven deutlich ab und pendelten sich für FAC bei ca. 25 mg/L nach 96 Std. bzw. für NPOC bei 1.0 mg/L nach 48 Std. ein. Der Verlauf der Messwerte der anderen Urinproben der zweiten Untersuchungsreihe war unter Berücksichtigung der Messunsicherheit identisch.

Die starken Schwankungen des FACs ergeben sich aus der DPD-Methode, die bis max. 5.0 mg/L kalibriert ist und die genauesten Messergebnisse zwischen 0.30 und 2.50 mg/L ergibt. Für alle Chlor-Messungen wurde daher 20-fach verdünnt. Das erklärt allerdings nicht den starken Abfall bei der 0 Std.-Messung. Grund hierfür dürften schnelle Reaktionen verbunden mit einer leichten Zeitverzögerung von ca. 15 Min sein, die aus einer Priorisierung der Analyse von THM und NPOC resultiert (s. auch Kapitel 4.2.3.1.). Berechnung der Summe aus NPOC und THM, wobei zuvor die Chloroform-Konzentration in die zugehörige Kohlenstoff-Konzentration umgerechnet wurde, ergab für alle Zeitpunkte ab 24 Std. einen deutlichen Kohlenstoffverlust. Folglich entstanden neben Chloroform auch andere flüchtige Kohlenstoffverbindungen durch das FAC (s. Kapitel 4.2.3.2.). Der pH-Wert hat sich für keine der Urinproben im Verlauf der Experimente verändert.

Für eine erste Abschätzung wurde mittels der Höchstkonzentrationen (Parameter a) aus der zweiten Untersuchungsreihe die Chloroform-Bildung aus Urin berechnet. Des Weiteren wurde der erhaltene Wert mit dem Urineintrag von  $(237 \pm 114)$  mL/Person auf eine personenbezogene Größe von  $(63.4 \pm 15.5)$  mg/Person umgerechnet. Die Berechnungen sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.



**Abbildung 4.12:** Zeitlicher Verlauf von NPOC und FAC am Beispiel von Urin\_2-3. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

**Tabelle 4.9:** Chloroform-Bildung aus Urin und Umrechnung in einen personenbezogenen Eintrag.

	$c_{\max}(\text{CHCl}_3)$ in $\mu\text{g/L}$	$\text{CHCl}_3$ aus unverdünntem Urin in $\text{mg/L}$	Urineintrag in $\text{mL/Person}$	$\text{CHCl}_3$ pro Person in $\text{mg/Person}$	Mittelwert in $\text{mg/Person}$
<b>Urin_2-1</b>	$78.1 \pm 13.2$	$156.2 \pm 16.4$	$237 \pm 114$	$37.0 \pm 18.9$	$63.4 \pm 15.5$
<b>Urin_2-2</b>	$58.1 \pm 6.1$	$232.4 \pm 24.4$		$55.1 \pm 27.1$	
<b>Urin_2-3</b>	$76.7 \pm 22.8$	$306.8 \pm 91.2$		$72.7 \pm 41.1$	
<b>Urin_2-4</b>	$35.2 \pm 4.3$	$140.8 \pm 17.2$		$33.4 \pm 16.6$	
<b>Urin_2-5</b>	$125.1 \pm 22.0$	$500.4 \pm 88.0$		$118.6 \pm 60.7$	

#### 4.2.1.2. „Schweiß“

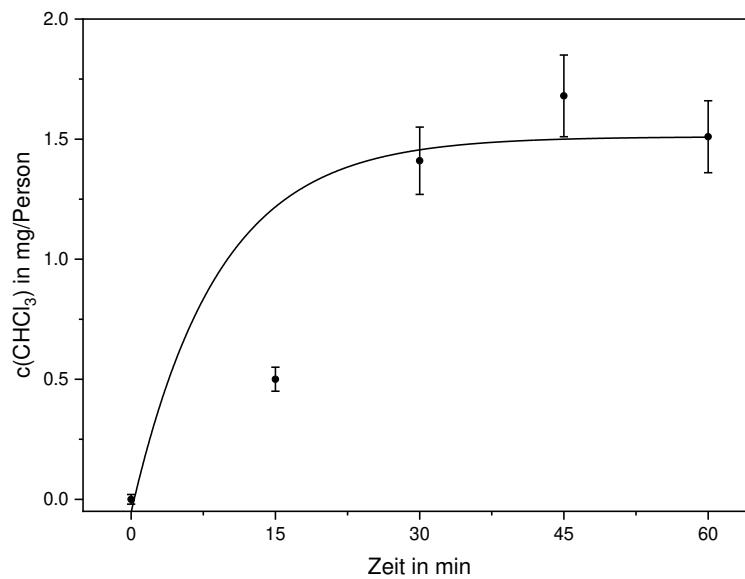
Für die Chloroform-Bildung aus „Schweiß“ wurden keine gesonderten Experimente durchgeführt, sondern zur Berechnung des THM-BP und die geschätzten Volumina aus dem „Badewannenexperiment“ verwendet (s. Kapitel 4.1.2.). Schweiß ist in Anführungszeichen geschrieben, da die Proben auch Hautschuppen, Haare, Bakterien und natürliche organische Materie (NOM) aus dem Leitungswasser enthalten können. Die Hautschuppen machten nur einen geringen Anteil am NPOC aus (vgl. Kapitel 4.1.2.), allerdings ist der tatsächliche Einfluss noch ungeklärt. Experimente zur Chloroform-Bildung aus Haaren und Bakterien ergaben, dass aus Haaren kein Chloroform entsteht (s. Kapitel 4.2.1.4.) und dass der durch Bakterien verursachte Anteil vernachlässigbar ist (s. Kapitel 4.2.1.5.). Da nur die Differenz der Probe zu den Bedingungen direkt vor Badebeginn bewertet wurde, kann ein Einfluss der NOM aus dem Leitungswasser ausgeschlossen werden, da dieser sich durch die Subtraktion herausrechnet. Zudem scheint das Leitungswasser keiner Chloroform-Bildung bei Chlorung zu unterliegen (s. Kapitel 4.2.2.1.).

Die bestimmte Chloroform-Bildung pro Person aus „Schweiß“ beträgt  $(34.9 \pm 9.2)$  mg/Person.

#### 4.2.1.3. Haut

Zur Bestimmung der Chloroform-Bildung aus der Haut wurde ein mit Hypochlorit-Lösung ( $c(\text{FAC}) = 20$  mg/L) vorbereitetes Reaktionsbecken für „Fußbadexperimente“ genutzt. Das Wasservolumen wurde so eingestellt, dass nur die Füße bedeckt waren, und anhand der Formel von Livingston und Lee<sup>[104]</sup> die Hautoberfläche der Füße berechnet. Die Zeit wurde auf 30 Min. beschränkt und auf Wunsch des Probanden eine höhere Wassertemperatur bei der Vorbereitung des Reaktionsbeckens durch Zugabe von kochendem vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) eingestellt. Bei einer Ausnahme (Nummer 11) wurde die Zeitspanne auf 60 Min. erweitert.

Die gemessenen Chloroform-Konzentrationen wurden mit den berechneten Hautoberflächen der Füße und der mittleren Körperoberfläche von  $(1.81 \pm 0.17)$  m<sup>2</sup> aus dem „Badewannenexperiment“ auf einen Eintrag pro Person umgerechnet. Die Ergebnisse von Experiment 11 sind in Abbildung 4.13 dargestellt.



**Abbildung 4.13:** Zeitlicher Verlauf der gemessenen Chloroform-Konzentration aus dem „Fußbadexperiment“ Nummer 11. Die Wassertemperatur wurde auf 38 °C eingestellt, nur ein Fuß eingetaucht und dieser wenig bewegt. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurve dient dem einfacheren Erfassen des Verlaufs.

Wie zu erkennen ist, stellte sich bereits nach 30 Min. ein Gleichgewicht für die Chloroform-Konzentration ein. Der Verlauf für die anderen Proben war vergleichbar. Auffällig dabei war, dass sich das Gleichgewicht bei einigen Proben bereits nach 15 Min. einstellte. Da es keine Messung zwischen 0 Min. und 15 Min. gab, kann die Gleichgewichtseinstellung bereits deutlich früher eingetreten sein, ohne dass dies in diesem Experiment erfasst werden würde. Dabei wird das Gleichgewicht maßgeblich durch Temperatur und Aktivität beeinflusst (s. Tabelle 4.10), da aufgrund der großen Wasseroberfläche im Reaktionsbecken das Verdampfen von Chloroform eine entscheidende Rolle zu spielen scheint. Dieser Effekt wurde ausgehend von den Ergebnissen vorwiegend durch die vergrößerte Oberfläche bei starker Bewegung der Füße im Becken beeinflusst, da bei unterschiedlichen Temperaturen in diesem Experiment sehr ähnliche Chloroform-Bildungen auftraten. Eine Quantifizierung der Aktivität war nur schwer möglich und folgte dem subjektiven Eindruck während der Durchführung. Trotz starker Bewegung und relativ hoher Temperatur stellte Experiment 9 eine Ausnahme dar und zeigte eine verhältnismäßig hohe Chloroform-Bildung. Die Ursache hierfür liegt in der natürlichen Diversität der Menschen und dem Einfluss auf den Verunreinigungsgrad der Füße, der aus dem vorherigen Verhalten wie z.B. Duschen am Morgen resultiert. Weitere Faktoren, die die Chloroform-Konzentration beeinflussen können, sind die Hautresorption sowie das Verhältnis



zwischen FAC und potentiellen Reaktionspartnern von diesem. Beide lassen sich nur schwer abschätzen und Chlor-Messungen nach dem Experiment zeigten, dass noch eine Restkonzentration von ca. 2 mg/L FAC im Wasser verblieben war.

Bei den Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass auch Schweiß, andere lösliche Verunreinigungen von der Haut, Hautschuppen, Haare, Bakterien und NOM aus dem VE-Wasser einen Einfluss auf die gemessenen THM-Konzentrationen haben können. „Schweiß“ sollte einen Einfluss auf die Ergebnisse haben, da aus diesem deutliche Chloroform-Bildung bestimmt wurde (s. Kapitel 4.2.1.2.). Die Hautschuppen machen nur einen geringen Anteil am NPOC aus (vgl. Kapitel 4.1.2.), allerdings ist der tatsächliche Einfluss noch ungeklärt. Experimente zur Chloroform-Bildung aus Haaren und Bakterien ergaben, dass aus Haaren kein Chloroform entsteht (s. Kapitel 4.2.1.4.) und dass der durch Bakterien verursachte Anteil vernachlässigbar ist (s. Kapitel 4.2.1.5.). Da nur die Differenzen zu der vor Beginn des Fußbades gemessenen Probe bewertet wurden, kann ein Einfluss von NOM aus dem VE-Wasser ausgeschlossen werden, da dieser sich durch die Subtraktion herausrechnet.

**Tabelle 4.10:** Übersicht über die Ergebnisse aus den „Fußbadexperimenten“. Die berechnete Chloroform-Bildung pro Person ergibt sich aus den Messungen nach 30 Min. Bei Aktivität sind nur besonders hohe Turbulenzen durch Fußbewegungen aufgeführt.

Nummer	CHCl <sub>3</sub> pro Person in mg/Person	Aktivität	Temperatur in °C	Anzahl eingetauchter Füße
1	-0.08	viel Bewegung	27.5	1
2	0.08	viel Bewegung	36.0	2
3	0.17	viel Bewegung	28.5	1
4	0.22	viel Bewegung	29.0	1
5	0.41		34.0	1
6	0.42		35.5	1
7	0.49		35.0	1
8	0.53		32.5	1
9	0.57	viel Bewegung	35.5	1
10	1.21		40.2	1
11	1.41		38.0	1
12	1.68		15.0	2
13	3.16		15.0	2
14	5.57		22.8	2

Unter Vernachlässigung der Experimente mit viel Bewegung (s. Tabelle 4.10) und ohne Berücksichtigung des Einflusses von „Schweiß“ ergab sich die mittlere Chloroform-Bildung pro Person aus der Haut zu  $(1.65 \pm 0.57)$  mg/Person. Dies entspricht knapp 5 % des Wertes für „Schweiß“. Die Hautoberfläche der Füße hat an der Gesamthautoberfläche einen Anteil von rund 14 %. Somit ist der Einfluss der gelösten organischen Substanzen in den „Fußbadexperimenten“ nicht vernachlässigbar und scheint den Anteil der Haut an der Chloroform-Bildung zu überlagern. Für eine genauere Abschätzung wären weitere Experimente notwendig, die auch den Einfluss von „Schweiß“ möglichst vollständig ausschließen. Für diese Arbeit reicht allerdings die erhaltene Grobabschätzung aus, die zeigt, dass der Einfluss der Haut im Vergleich zu Urin und „Schweiß“ vernachlässigbar ist.

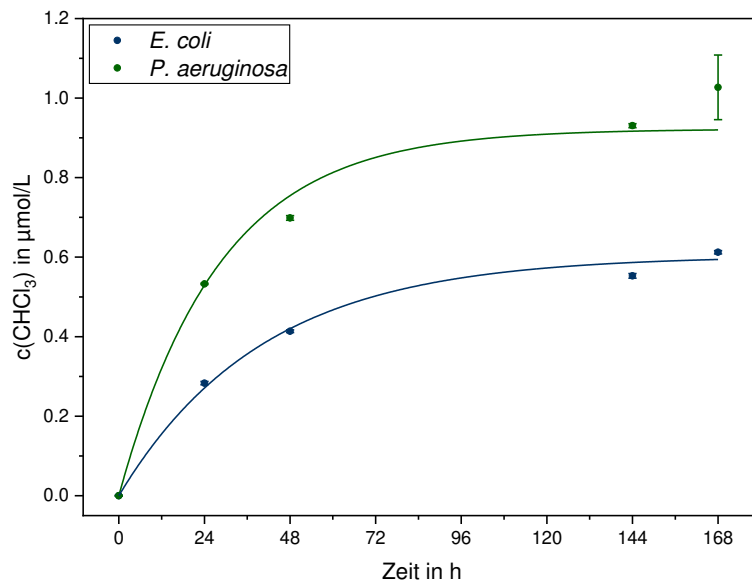
#### **4.2.1.4. Haare**

Bei keinem der Experimente mit Haaren konnte Chloroform-Bildung festgestellt werden.

Bei Haaren handelt es sich um Protein-Einheiten, die als Keratin bezeichnet werden. Diese Faserproteine lagern sich aus mehreren  $\alpha$ -Helices zusammen und sind untereinander durch Disulfid-Brücken verknüpft. Eine strukturelle Eignung zur Chloroform-Bildung kann lediglich in den Seitenketten der Aminosäuren bestehen. Von den 20 natürlich vorkommenden Aminosäuren hat nur Threonin mit der endständigen Methyl-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Hydroxyl-Gruppe eine geeignete Struktureinheit und zunächst wäre eine Oxidation der Hydroxyl-Gruppe zur Keto-Gruppe notwendig. Dementsprechend ist Chloroform-Bildung aus Haaren eher unwahrscheinlich. Auf die strukturellen Voraussetzungen wird weiter unten noch genauer eingegangen. (s. Kapitel 4.2.3.)

#### **4.2.1.5. Bakterien**

Zur Bestimmung der Chloroform-Bildung wurden *E. coli* und *P. aeruginosa* gewählt, da diese in der DIN 19643<sup>[1]</sup> als Parameter aufgeführt sind. Hierfür wurden die Bakterien über Nacht angezüchtet und mit 50 mg/L FAC versetzt. Aus der eingesetzten Bakteriensuspension wurde die Keimzahl bei 36 °C für spätere Berechnungen bestimmt.



**Abbildung 4.14:** Verlauf der Chloroform-Konzentration aus Bakterien für *E. coli* und *P. aeruginosa* über den Zeitraum von einer Woche. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

Die Ergebnisse der Chloroform-Bildung sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Dort ist deutlich zu erkennen, dass die Chloroform-Konzentration zu Beginn schneller stieg und sich dann einem Maximum annäherte. Als Ursache hierfür kann fehlendes FAC ausgeschlossen werden, da bei den 168 Stunden-Messungen ein Restchlor von mind. 30 mg/L messbar war. Des Weiteren schwankte der NPOC zwischen den einzelnen Messpunkten und zeigte keinen klaren Verlauf. Dies zeigte sich auch bei der Mehrfachbestimmung einer frisch angezüchteten Bakteriensuspension. Die NPOC-Messung aus Bakterien zeigte auch bei anderen Experimenten nie verlässliche Ergebnisse und ist somit nicht verwertbar.

Wiederholungen der Experimente zeigten eine vergleichbare Chloroform-Bildung, allerdings waren die Voraussetzung bei jedem Experiment sehr unterschiedlich aufgrund des sehr variablen Bakterien-Wachstums beim Anzüchten. Daher wurde nur aus den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe die Chloroform-Bildung aus Bakterien abgeschätzt, da hier die verlässlichsten und höchsten Chloroform-Konzentrationen pro Bakterium auftraten. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 4.11 aufgelistet.

**Tabelle 4.11:** Zusammenfassung der Daten zu der Chloroform-Bildung aus *E. coli* bzw. *P. aeruginosa*. Die Parameter a und b entsprechend Gleichung (4.2) wurden aus der exponentiellen Anpassung erhalten.

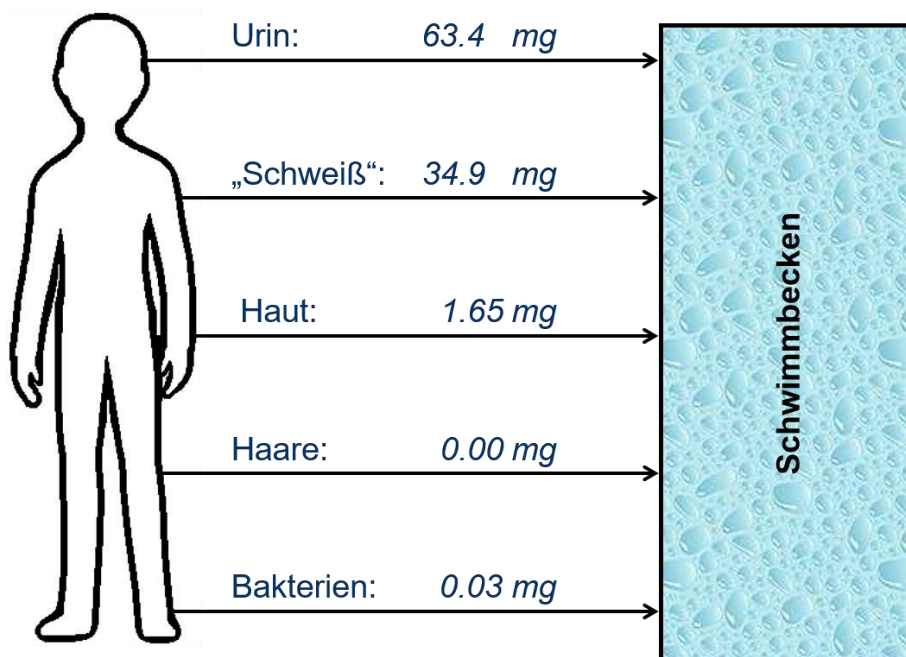
Parameter	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
<b>KBE36</b> in KBE/mL	$59 \cdot 10^7$ (Fehler 25 %)	$106 \cdot 10^7$ (Fehler 25 %)
<b>KBE36 im Experiment</b> in KBE	$59 \cdot 10^8$	$106 \cdot 10^8$
<b>a</b> in $\mu\text{g/L}$	$72.0 \pm 2.2$	$110.1 \pm 3.6$
<b>b</b> in 1/h	$0.025 \pm 0.002$	$0.036 \pm 0.002$
<b>Bestimmtheitsmaß</b>	0.999	0.999
<b>Chloroform-Bildung</b> in $\mu\text{g/KBE}$	$(3.05 \pm 0.77) \cdot 10^{-9}$	$(2.59 \pm 0.65) \cdot 10^{-9}$

Die Chloroform-Bildung aus Bakterien pro Person ergab sich aus den in Tabelle 4.11 dargestellten Ergebnissen sowie dem Eintrag an Bakterien von  $(1.06 \pm 0.42) \cdot 10^{10}$  KBE/Person aus dem „Badewannenexperiment“ (s. Kapitel 4.1.2.) und betrug  $(0.032 \pm 0.015)$  mg/Person für *E. coli* bzw.  $(0.027 \pm 0.013)$  mg/Person für *P. aeruginosa*. Es kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass trotz des gründlichen Waschens der Bakterien mit Kochsalzlösung ein Rest an organischen Substanzen aus der Caso-Buillon verschleppt wurde, was aufgrund der Problematik bei der NPOC-Messung mit Bakterien nur sehr schwer quantifizierbar ist. Darüber hinaus waren die Bakterien nicht aufgeschlossen, sodass ein weiterer Unterschied in der Chloroform-Bildung zwischen lebenden und toten Bakterien zu erwarten wäre, wobei bei Letzteren zusätzlich zwischen intakter und zerstörter Zellstruktur differenziert werden müsste. Hierfür wären weitere Experimente notwendig. Da die bestimmte Chloroform-Bildung aus Bakterien um drei Größenordnungen niedriger als für Urin und „Schweiß“ ist, kann diese vernachlässigt werden und dementsprechend sind für den Zweck dieser Arbeit keine weiteren Experimente notwendig.

Bakterien können auch nicht-anthropogene Ursachen haben und z.B. über das Füllwasser eingetragen werden oder in der Aufbereitungsanlage wachsen. Der Einfluss dieser Quellen wurde nicht abgeschätzt.

Abbildung 4.15 gibt eine Übersicht über die Chloroform-Bildung pro Person aus anthropogenen Verunreinigungen, die in Summe ( $100.0 \pm 18.0$ ) mg/Person beträgt. Hauptquellen für Vorläufer-Verbindungen zu Chloroform sind Urin und „Schweiß“, die fast 98.3 % der Chloroform-Bildung ausmachen. Der Beitrag von Haut kann vernachlässigt werden, da dieser von „Schweiß“ überlagert wurde. Des Weiteren zeigten Haare keine Chloroform-Bildung und die der Bakterien war um drei Größenordnungen kleiner. Daher wurde im weiteren Verlauf der Fokus auf die Chloroform-Bildung aus Urin bzw. „Schweiß“ gelegt.

Unter Verwendung der Chloroform-Bildung aus Urin und „Schweiß“ von ( $98.3 \pm 18.0$ ) mg/Person kann beispielhaft für ein Schwimmbad und eine definierte Badebelastung die Chloroform-Konzentration im Wasser berechnet werden. Hierfür wurde eine Anzahl an Badegästen von 100 und ein Beckenvolumen von  $600 \text{ m}^3$  angenommen. Darüber hinaus wurde davon ausgegangen, dass alle Badegäste gleichzeitig in das Becken springen und dass sich das Chloroform sofort bildet. Weitere Einflüsse wie Verdampfen wurden vernachlässigt. Daraus ergibt sich eine Konzentration von ( $16.4 \pm 3.0$ )  $\mu\text{g/L}$ . Dieser Wert ist in der gleichen Größenordnung wie die bei Routineuntersuchungen von Schwimmbädern im Einzugsbereich gemessenen Chloroform-Konzentrationen. Das zeigt, dass trotz der teilweise recht groben Abschätzung insgesamt sehr gute Ergebnisse erzielt wurden, die zudem zu den realen Bedingungen in Schwimmbädern passen.



**Abbildung 4.15:** Übersicht über die Chloroform-Bildung pro Person aus anthropogenen Verunreinigungen.

## 4.2.2. Chloroform aus nicht-anthropogenen Verunreinigungen

### 4.2.2.1. Füllwasser (Trinkwasser)

Für die Chloroform-Bildung aus Füllwasser wurden Trinkwasserproben von vier Orten im Rhein-Neckar-Kreis auf ihr THM-BP untersucht. Keine der Proben zeigte messbare Chloroform-Bildung, obwohl in der Literatur NOM im Füllwasser als häufige Quelle für THM aufgeführt wird.<sup>[72, 86]</sup> Grund hierfür ist die Zusammensetzung des Trinkwassers, die regional sehr unterschiedlich ausfallen kann.

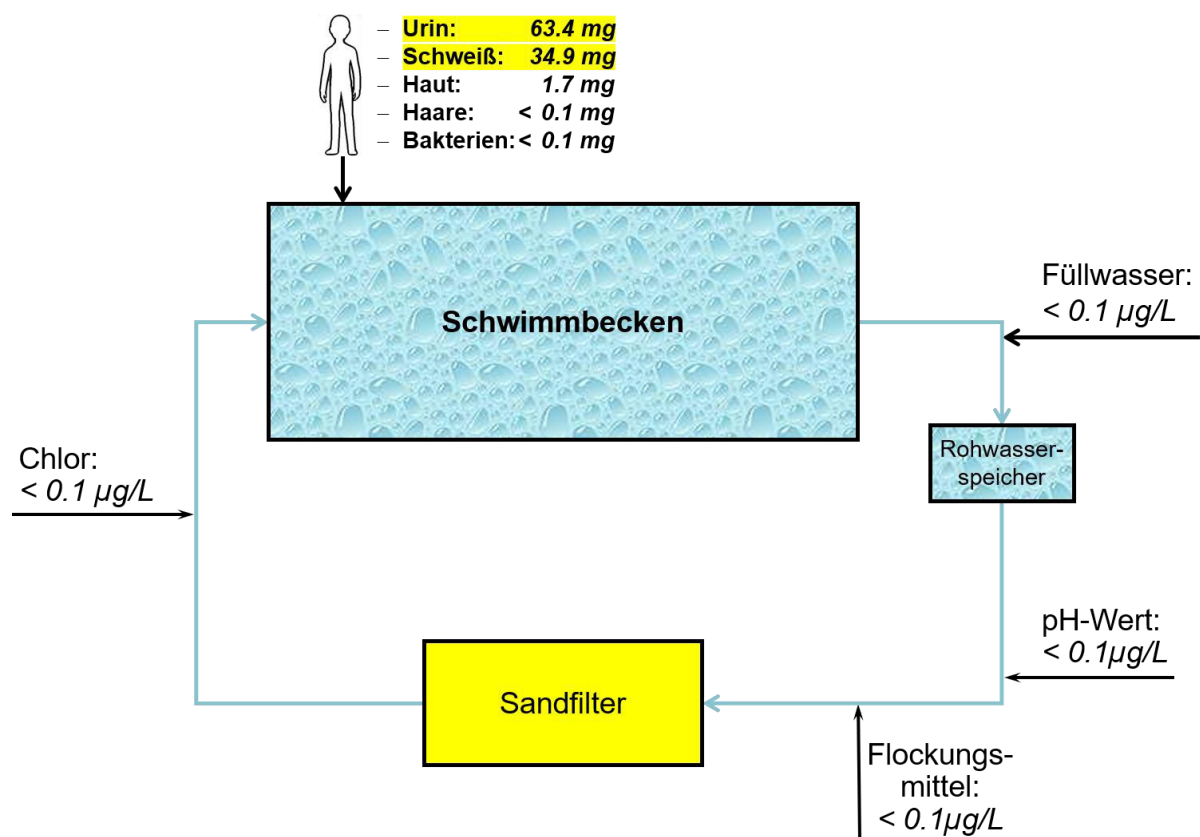
### 4.2.2.2. Chemikalien

Technische Natriumhypochlorit-Lösungen wurden mehrfach ohne vorherige Veränderung auf Chloroform untersucht. Dabei wurden Konzentrationen bis 950 µg/L gemessen.

Zur Bestimmung der Relevanz wurde berechnet, welche Chloroform-Konzentration im Schwimmbadwasser durch Zugabe einer Menge der Natriumhypochlorit-Lösung erreicht werden würde, wenn die vorgegebene Obergrenze des FACs von 0.6 mg/L nach DIN 19643 erreicht werden sollte,<sup>[1]</sup> die gemessene Höchstkonzentration an Chloroform vorliegt und das Beckenvolumen 600 m<sup>3</sup> beträgt. Eine technische Hypochlorit-Lösung enthält 13 % Natriumhypochlorit. Das entspricht 160 g/L bei einer Dichte von 1.22 g/cm<sup>3</sup>. Die 0.6 mg/L FAC ergeben als Massenkonzentration von Natriumhypochlorit 0.63 mg/L. Daraus errechnet sich das benötigte Volumen der Hypochlorit-Lösung zu 2.36 L, das wiederum einem Chloroform-Eintrag von 2250 µg und einer Chloroform-Konzentration von 0.004 µg/L entspricht. Diese liegt unterhalb der Nachweisgrenze und ist dementsprechend vernachlässigbar.

Aufgrund des Gefährdungspotentials durch Chlorgasbildung beim Mischen von Säure mit Hypochlorit wurde auf Experimente zur Abschätzung der Chloroform-Bildung aus zur pH-Regulierung eingesetzten Salzsäure bzw. Schwefelsäure verzichtet. Auch diese sollten wie für technische Natriumhypochlorit-Lösung vernachlässigbar sein. Gleiches gilt für die Flockungsmittel, die zusätzlich kurz nach der Dosierung am Filter wieder abgeschieden werden. Grund hierfür sind die Verdünnungen mit dem Wasser aus dem Aufbereitungskreislauf und dem Schwimmbecken.

Die untersuchten nicht-anthropogenen Verunreinigungen haben keine bzw. nur eine vernachlässigbare Auswirkung auf die Chloroform-Konzentration im Schwimmbad. Ausnahme ist der indirekte Einfluss des Hypochlorits, das als freies Chlor (FAC) an den Reaktionen zur Chloroform-Bildung beteiligt ist. Eine Gesamtübersicht über die Quellen für Chloroform bzw. dessen Vorläuferverbindungen ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Gelb markiert sind die wichtigsten Quellen sowie der Sandfilter, für den bisher keine Untersuchungen durchgeführt wurden. Allerdings können die filtrierte Verunreinigungen auf dem Sandfilter weiter reagieren und unter Umständen maßgeblich zur Chloroform-Bildung beitragen.



**Abbildung 4.16:** Schematische Darstellung der Quellen für Chloroform oder dessen Vorläuferverbindungen. Gelb markiert sind die größten Verursacher bzw. der Sandfilter, dessen Einfluss noch nicht geklärt ist.

### 4.2.3. Chloroform aus synthetischen Verunreinigungen

Um die relativ komplexen Zusammensetzungen von Urin und Schweiß auf ein überschaubareres Niveau reduzieren zu können, wurden sog. Bodyfluid-Analoga (BFA) als Gemische mehrerer organischer Substanzen und Salze sowie Einzelverbindungen untersucht. Für das BFA wurden literaturbekannte Formulierungen von Judd und Black bzw. Judd und Bullock verwendet.<sup>[66, 67]</sup> Die darin enthaltenen organischen Substanzen Harnsäure, Harnstoff, Hippursäure, L-Histidin, Kreatinin und Zitronensäure wurden in dieser Arbeit als erste potentielle Vorläufer für die Chloroform-Bildung auch einzeln untersucht. Nach der Auswertung der Urin-Metabolom-Datenbank<sup>[64]</sup> wurden die Einzelverbindungen um Acetondicarbonsäure, Brenztraubensäure, Glucuronsäure, Glycin, Lithiumacetoacetat, Milchsäure und L-Threonin erweitert. Die Auswahl erfolgte anhand des Anteils am Gesamtkohlenstoff (s. Tabelle 4.12), guter kommerzieller Verfügbarkeit und des Bezugs zu anderen Verbindungen. Eine ausführlichere Auswertung der Urin-Metabolom-Datenbank ist im Anhang zu finden (s. Kapitel 7.4.).

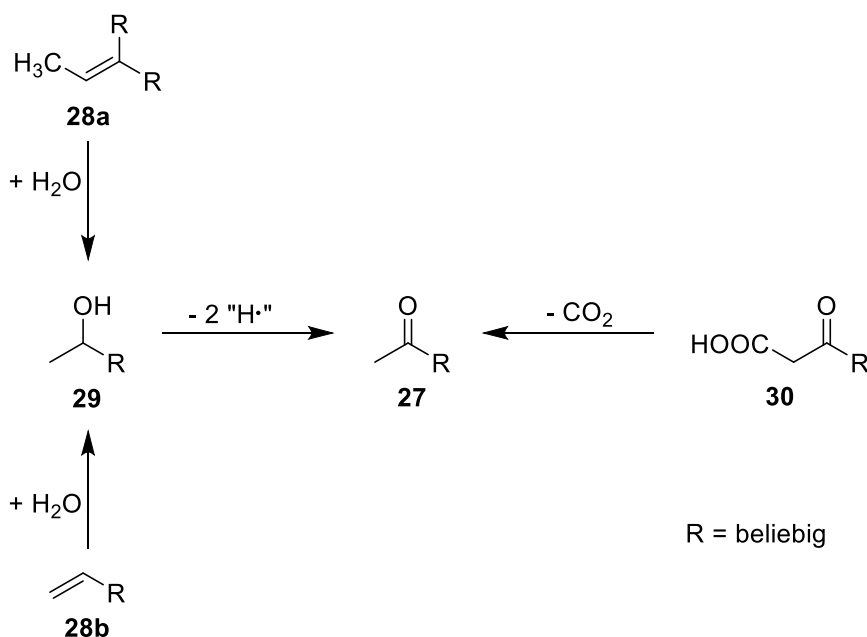
**Tabelle 4.12:** Übersicht über die in der Urin-Metabolom-Datenbank quantifizierten Verbindungen, die mind. 1 % zum Gesamtkohlenstoff (DOC) bzw. -stickstoff (DON) beitragen. Zusätzlich aufgeführt ist die Position der Verbindungen entsprechend ihrer Konzentration innerhalb der 1216 Ergebnisse aus der Urin-Metabolom-Datenbank.

Position	C-Verbindungen	DOC in %	N-Verbindungen	DON in %
1	Harnstoff	36.39	Harnstoff	82.59
4	(9Z,11E,13S)-13-Hydroxy-9,11-octadecadiensäure	10.26		
3	Kreatinin	6.45	Kreatinin	5.49
2			Ammoniak	4.26
11	7 $\alpha$ -Hydroxy-4-cholesten-3-on	4.78		
6	Hippursäure	3.32		
5	Zitronensäure	2.63		
9	Paracetamolsulfat	1.79		
12	Nicotinamidribotid	1.77		
7	Harnsäure	1.59	Harnsäure	1.44
10	D-Glucuronsäure	1.31		
15	Phenylacetyl-glycin	1.05		
	<b>Summe:</b>	71.34	<b>Summe:</b>	93.78



Paracetamolsulfat wurde ausgenommen, da eine vorherige Medikamenteneinnahme hierfür als Ursache in Betracht zu ziehen ist. Darüber hinaus blieben auch (9*Z*,11*E*,13*S*)-13-Hydroxy-9,11-octadecadiensäure, 7 $\alpha$ -Hydroxy-4-cholesten-3-on, Nicotinamidribotid und Phenylacetyl-glycin aufgrund der Komplexität bzw. der nicht gegebenen strukturellen Vorbedingungen unberücksichtigt.

Damit durch Chlorung aus einem Molekül Chloroform entstehen kann, muss sich eine CCl<sub>3</sub>-Gruppe an einer geeigneten Stelle bilden, um dort als Abgangsgruppe unter C-C-Bindungsspaltung ausgetauscht werden zu können. Dabei handelt es sich um die Haloform-Reaktion, die typischerweise zum Nachweis von Methylketonen eingesetzt wird. Das klassische Beispiel für diese Reaktion ist Aceton. Folglich eignen sich  $\alpha$ -Methylketone (**27**) und Verbindungen, die durch Addition, Oxidation oder Decarboxylierung in solche überführt werden können. Potentiell geeignete chemische Strukturen sind in Schema 4.1 aufgeführt. Neben den bereits erwähnten  $\alpha$ -Methylketonen (**27**) umfassen diese Alkene (**28**), sekundäre Alkohole (**29**) und  $\beta$ -Ketocarbonsäuren (**30**).



**Schema 4.1:** Übersicht über chemische Strukturen, die unter Einfluss von Hypochlorit potentiell die Haloform-Reaktion eingehen können. Ausgangspunkt für diese Reaktion ist letztlich eine Acetylgruppe im Molekül (**27**), die auf verschiedenen Wegen aus Alkenen (**28**), sekundären Alkoholen (**29**) oder Carbonsäuren mit Carbonylgruppe (oder entsprechender Vorläufer-Funktionalität) in  $\beta$ -Stellung (**30**) entstehen kann.

Für Schweiß gestalten sich die Gegebenheiten etwas schwieriger, da einerseits die Zusammensetzung eine Rolle spielt, andererseits aber auch die Problematik weiterer Verunreinigungen auf der Haut zum Tragen kommt. Es ist davon auszugehen, dass beim „Badewannenexperiment“ auch persönliche Pflegeprodukte und Sebum eine entscheidende Rolle spielten. Die genaue Zusammensetzung lässt sich daher nur schwer beurteilen. Bezieht man sich allerdings speziell auf Schweiß, so setzt sich dieser aus organischen Verbindungen zusammen, die auch im Urin zu finden sind. Aus den untersuchten Verbindungen sind Brenztraubensäure, Glycin, Harnsäure, Harnstoff, Histidin, Kreatinin, Milchsäure und Threonin auch im Schweiß enthalten.<sup>[105]</sup>

#### **4.2.3.1. Gemische (BFA)**

Da BFA als Urinanalogen gilt, wurden die Experimente identisch zu denen für Urin durchgeführt. Judd und Black haben eine Formulierung (BFA\_1) als Verunreinigungsquelle für Schwimmbaduntersuchungen erstellt, welche die bekannteste in diesem Bereich ist.<sup>[66]</sup> Neben den organischen Verunreinigungen umfasst diese auch einige Salze. Diese BFA-Formulierung wurde durch Judd und Bullock leicht abgewandelt (BFA\_2), indem weniger Salze und nur noch je 50 % der organischen Verbindungen eingesetzt wurden (s. Kapitel 3.1.1., Tabelle 3.2 bzw. Tabelle 3.3).<sup>[67]</sup>

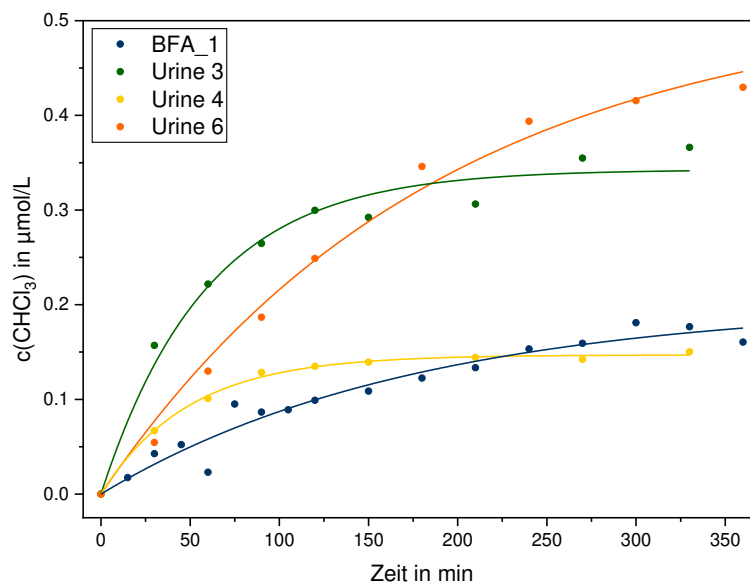
In Tabelle 4.13 sind die BFA-Formulierungen und die Konzentrationen im Urin aus der Urindatenbank vergleichend dargestellt. Für die anorganischen Verbindungen in der Urin-Metabolom-Datenbank sind nur die Konzentrationen für einzelne Ionen aufgeführt. Da diese für die Chloroform-Bildung keine Relevanz haben und auch das FAC nicht verbrauchen, wurden für die Salze im Urin keine Konzentrationen berechnet.

Wie deutlich zu erkennen ist, haben beide BFA-Formulierungen ihre Vorteile: BFA\_1 passt im Gesamtkohlenstoff besser zu den Werten von Urin und BFA\_2 dafür im Gesamtstickstoff. Bezogen auf die Konzentrationen der einzelnen Komponenten ist BFA\_2 zu bevorzugen. Insbesondere ist der hohe Anteil an Ammoniak in BFA\_1 ungeeignet, da dieses schnell zu Trichloramin reagieren kann und den pH-Wert ins Basische verschiebt (vgl. Kapitel 4.4.2.). Letzteres wurde bei der Abwandlung von BFA\_1 zu BFA\_2 bereits durch den Austausch von Ammoniak gegen Ammoniumchlorid berücksichtigt.

**Tabelle 4.13:** Vergleich zwischen BFA\_1, BFA\_2 und Urin. Die Salze sind für Urin nicht aufgeführt, da diese nach Ionen separiert in der Urin-Metabolom-Datenbank aufgeführt sind. Zudem sind diese für den Vergleich nicht relevant, da sie keine potentiellen Reaktionspartner für FAC darstellen.<sup>[64, 66, 67]</sup>

	<b>Name der einzelnen Verbindungen</b>	<b>BFA_1</b> in g/L	<b>BFA_2</b> in g/L	<b>Urin</b> in g/L
<b>anorganische Salze</b>	Natriumchlorid	17.14	---	
	Dinatriumhydrogenphosphat	8.62	---	
	Natriumsulfat	6.14	---	
	Natriumhydrogencarbonat	2.24	---	
	Kaliumchlorid	9.26	---	
	Calciumchlorid	1.32	---	
	Magnesiumchlorid	1.77	---	
	Ammoniak	4.08	---	0.49
	Ammoniumchlorid	---	2.00	---
	Natriumdihydrogenphosphat	---	4.30	
<b>organische Verbindungen</b>	Harnstoff	29.60	14.80	16.60
	Kreatinin	3.62	1.80	1.39
	L-Histidin	2.42	1.21	0.12
	Hippursäure	3.42	1.71	0.50
	Harnsäure	0.98	0.49	0.41
	Zitronensäure	1.24	0.64	0.64
<b>Summen</b>	gesamter organischer Kohlenstoff	11.46	5.73	9.12
	gesamter organischer Stickstoff	16.40	8.20	9.37

Für Experimente entsprechend der ersten Untersuchungsreihe von Urin (20 mg/L FAC; Verdünnung 1:1000) wurde BFA\_1 aufgrund des passenderen Gesamtkohlenstoffs verwendet. Die Ergebnisse sind vergleichend mit drei Urinproben in Abbildung 4.17 dargestellt. Der Verlauf für BFA\_1 ist vergleichbar mit den Urinproben, allerdings deutlich flacher, insbesondere bei den ersten Messpunkten. Im Reaktionsverlauf stieg die Chloroform-Konzentration so weit an, dass Parameter a für BFA\_1 mit  $(24.1 \pm 2.3) \mu\text{g/L}$  größer als für Urin 4 und Urin 5 war. In Bezug auf Parameter b zeigte sich nur bei Urin 6 ein kleinerer Wert (s. Gleichung (4.2)). Insgesamt repräsentiert BFA\_1 die Urinproben im zeitlichen Verlauf während der ersten Stunden weniger gut. Grund hierfür ist die gewählte Zusammensetzung (s. Tabelle 4.13), in der vor allem die Verwendung großer Mengen an Ammoniak ungeeignet war. Dadurch ergab sich in der 1000-fachen Verdünnung ein deutlich basischer pH-Wert von 9.5, wohingegen Urin typischerweise leicht sauer ist.



**Abbildung 4.17:** Darstellung der Chloroform-Bildung über die Zeit aus BFA\_1 mit drei der in der ersten Untersuchungsreihe analysierten Urinproben. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

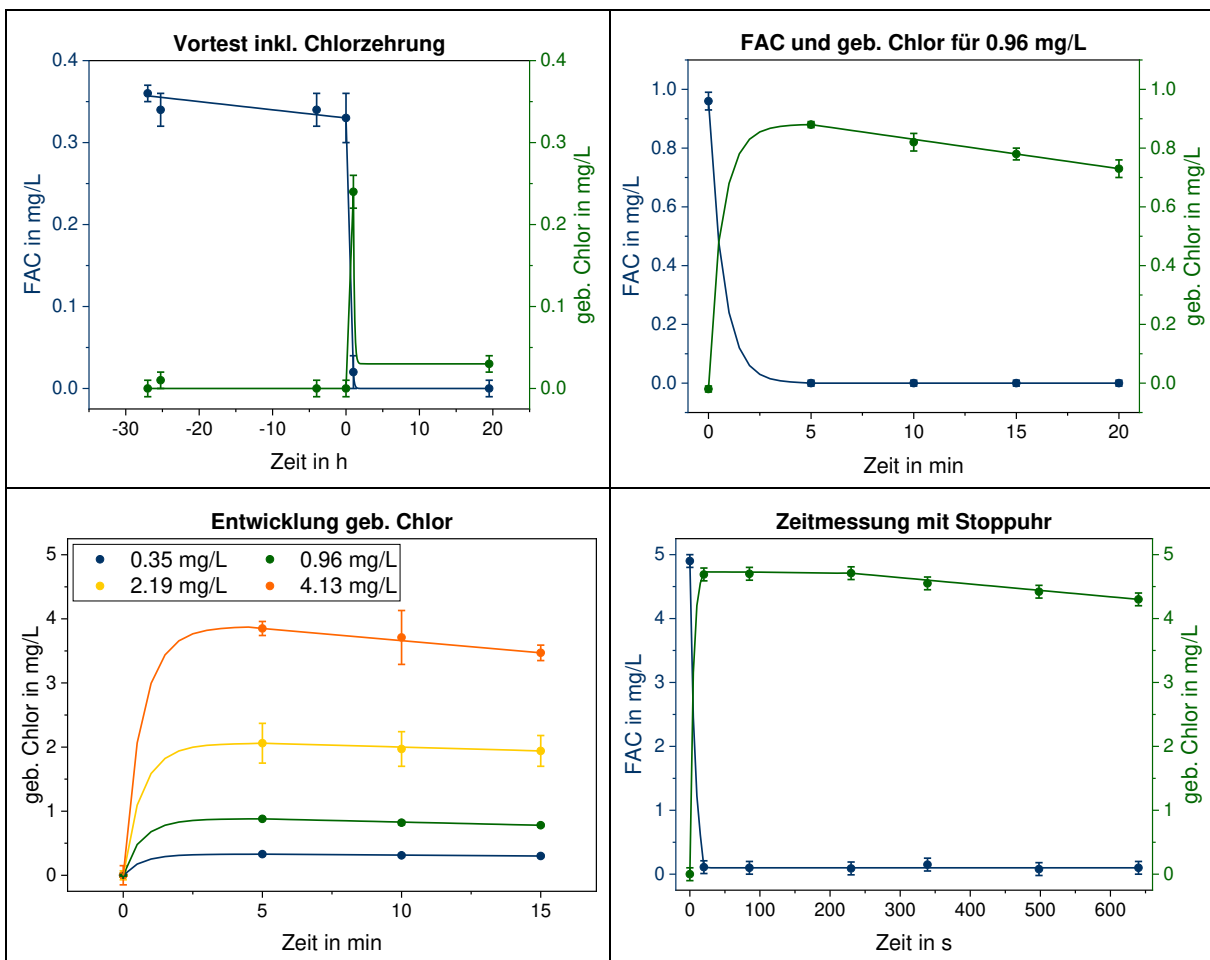
Mit derselben Formulierung wurden Experimente zum Chlorverbrauch durchgeführt. Für einen Vortest wurde eine definierte  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung (0.35 mg/L FAC) in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und FAC sowie gebundenes Chlor mehrfach über einen Zeitraum von 27 Stunden bestimmt. Nachdem sich über Nacht keine Veränderung ergeben hatte, wurde 1 mL BFA\_1 zugegeben und nach einer bzw. nach 20 Stunden erneut FAC sowie gebundenes Chlor gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.18 links oben dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass eine Stunde nach Zugabe des BFA annähernd kein FAC mehr in der Mischung verblieben war und sich anstelle dessen gebundenes Chlor gebildet hatte. Letzteres wiederum war zu diesem Zeitpunkt bereits niedriger als das eingesetzte FAC und nach 20 Stunden nur noch in sehr geringer Konzentration nachweisbar.

Aufgrund des schnellen Umsatzes des FACs im Vortest wurde in der Versuchsreihe zur Chlorzehrung die erste Messung bereits nach fünf Minuten durchgeführt. Zusätzlich wurden neben der bereits verwendeten Konzentration an FAC höhere Konzentrationen bis 4.13 mg/L eingesetzt. Die Ergebnisse für 0.96 mg/L FAC sind in Abbildung 4.18 rechts oben dargestellt. Genau wie beim Vortest war bereits beim ersten Messpunkt nach Zugabe des BFA das gesamte FAC verbraucht und in diesem Fall annähernd komplett in gebundenes Chlor umgewandelt, welches im Verlauf der weiteren Messungen leicht abnahm. Die gleichen Ergebnisse wurden für die anderen Messreihen erhalten. Ein Vergleich dieser für gebundenes Chlor ist in Abbildung 4.18 links unten dargestellt. In derselben Abbildung rechts unten sind die Ergebnisse einer weiteren Messreihe zu sehen, bei der eine noch höhere FAC-Konzentration (4.90 mg/L) eingesetzt und die Zeitabstände so gering wie möglich gehalten wurden. D.h. nach der Zugabe von BFA wurden die Messungen so schnell wie möglich durchgeführt und die Zeit mittels Stoppuhr festgehalten. Auch bei diesem Experiment hatte bereits zum ersten Messpunkt nach 20 Sekunden das komplette FAC zu gebundenem Chlor reagiert, welches dann im Verlauf der Zeit leicht abgenommen hat.

Weitere Messreihen wurden mit FAC-Konzentrationen von ca. 10 mg/L, ca. 20 mg/L und ca. 50 mg/L mit den 5 Minuten-Intervallen durchgeführt. Bei den Messungen mit der DPD-Methode war für diese eine entsprechende Verdünnung notwendig, was zu ungenaueren Ergebnissen führte. Dennoch war nach Auswertung der Messwerte deutlich, dass das BFA\_1 auch mit 11 mg/L FAC innerhalb von 5 Minuten vollständig zu gebundenem Chlor reagierte. Bei 22 mg/L FAC ergab sich ein Rest-FAC von 3 mg/L nach 15 Minuten und bei 48 mg/L verblieben am Ende der Messreihe ca. 30 mg/L FAC. Folglich verbrauchten die schnellen Reaktionen zwischen BFA\_1 und FAC knapp 20 mg/L des FAC in dem gewählten Aufbau. Darüber hinaus war auffällig, dass bei hohen FAC-Konzentrationen mit Rest-FAC das gebundene Chlor deutlich niedrigere Konzentrationen ergab als durch die zuvor beschriebene vollständige Reaktion

zu erwarten wäre. Am Beispiel der FAC-Konzentration von 48 mg/L wurde ein Rest-FAC von 30 mg/L gemessen. Bei einer vollständigen Umwandlung wären 18 mg/L gebundenes Chlor zu erwarten, allerdings ergaben die Messungen eine Konzentration an gebundenem Chlor von ca. 9 mg/L. Dementsprechend fördert das FAC auch Reaktionen, die zum Abbau des gebundenen Chlors führen.

Bei gebundenem Chlor handelt es sich um anorganische und organische Chloramine, von denen insbesondere Trichloramin Beachtung in der Schwimmbadwasserhygiene findet, da es im Verdacht steht, Asthma auslösen zu können.<sup>[82, 106]</sup> Einen wichtigen Faktor dabei stellt die hohe Flüchtigkeit des Trichloramins mit einer Henry-Löslichkeitskonstante bei 25 °C von  $H^{cp}(NCl_3) = 9.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$  dar.<sup>[107]</sup>



**Abbildung 4.18:** Ergebnisse des Chlorzehrungsversuchs. Dargestellt sind FAC und gebundenes Chlor als Funktion der Zeit. Der negative Bereich auf der Zeitskala bei dem Vortest stellt die Chlormessung vor der Zugabe von BFA\_1 dar, was der Chlorzehrung des Reaktionsgefäßes entspricht. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

Die oben aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion von FAC zunächst mit stickstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere Aminogruppen, gegenüber anderen Reaktionen deutlich bevorzugt ist. Dies geht mit der Bildung von Chloraminen einher. Dabei ist auch zu erwarten, dass sich Trichloramin bildet, was durch Phasentransfer zu einer Reduzierung des messbaren gebundenen Chlors führen kann. Ein weiterer Faktor dabei sind Reaktionen, die zum Abbau der Chloramine führen.

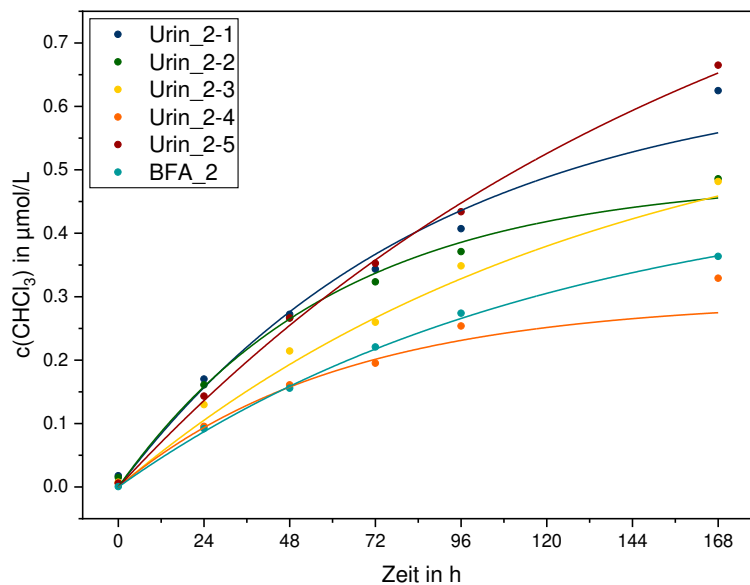
Betrachtet man die Konzentrations-Verhältnisse zwischen FAC und Ammoniak, so liegt das Verhältnis für eine FAC-Konzentration von 4.90 mg/L bei ca. 0.3. Daran wird deutlich, dass allein der hier eingesetzte Ammoniak unter Voraussetzung des vollständigen Umsatzes zu Trichloramin in der Lage wäre insgesamt bis zu 51 mg/L FAC zu verbrauchen. Und selbst danach verbleiben noch die organischen Verbindungen als Reaktionspartner. Eine Abschätzung des theoretischen Chlorverbrauchs für BFA\_1 in einer 1000-fachen Verdünnung unter Annahme eines vollständigen Umsatzes beträgt ca. 390 mg/L FAC. Dabei sind insbesondere die Stöchiometrie-Faktoren mit einer großen Unsicherheit behaftet, da diese unbekannt sind und dementsprechend nur abgeschätzt werden konnten (s. Tabelle 4.14). Dennoch lässt sich damit der schnelle Chlorverbrauch erklären.

**Tabelle 4.14:** Übersicht über die chemischen Verbindungen mit Relevanz für die Chlorzehrung in den beiden BFA-Formulierungen, geschätzte Stöchiometrie-Faktoren und das daraus resultierende benötigte FAC. In beiden Fällen wurde von einer 1000-fachen Verdünnung ausgegangen.

Name der Verbindung	Stöchiometrie-Faktor	BFA_1 in mg/L	benötigtes FAC in mg/L	BFA_2 in mg/L	benötigtes FAC in mg/L
Ammoniak	3	4.08	51	---	
Ammoniumchlorid	3	---		2.00	8
Harnsäure	10	0.98	4	0.49	2
Harnstoff	8	29.60	280	14.80	140
Hippursäure	10	3.42	14	1.71	7
Histidin	10	2.42	11	1.21	6
Kreatinin	10	3.62	23	1.80	11
Zitronensäure	7	1.24	3	0.64	2
<b>Summe:</b>			386		176

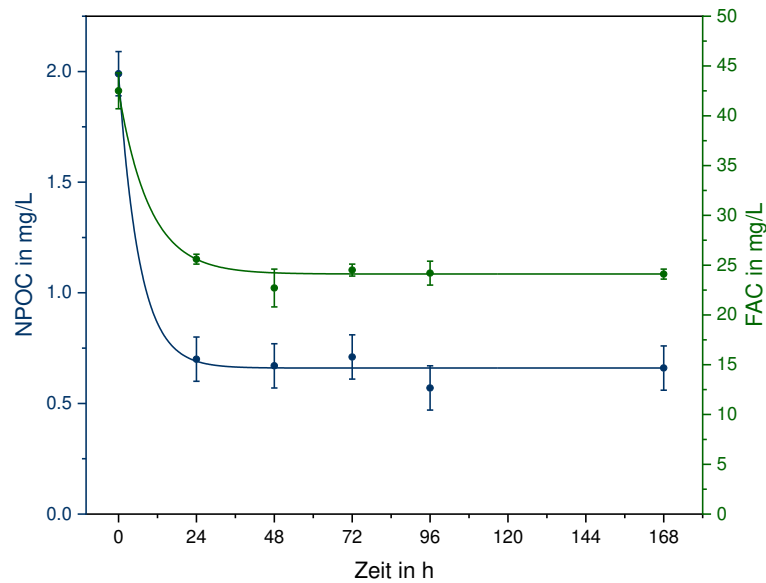
In der zweiten Untersuchungsreihe wurde BFA\_2 entsprechend den Experimenten mit Urin auf Chloroform-Bildung getestet. Die Bedingungen waren 2 mg/L DOC, 50 mg/L FAC und ein pH-Wert von 6.7 in 10 mM Phosphat-Puffer, wobei durch die Einstellung des pH-Wertes die Bedingungen im Schwimmbad besser abgebildet werden sollten.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 vergleichend mit den Urinproben dargestellt. Wie dort eindeutig zu erkennen ist, repräsentiert BFA\_2 den Verlauf der Chloroform-Bildung aus Urin über den Zeitraum einer Woche sehr gut. Allerdings sind die Kurven der Urinproben mit Ausnahme von Urin\_2-4 steiler und es entsteht eine insgesamt höhere Chloroform-Konzentration. Die zugehörigen Parameter  $a$  und  $b$  ergeben sich für BFA\_2 aus dem exponentiellen Fit (vgl. Gleichung (4.2)) zu  $(58.9 \pm 2.2) \mu\text{g/L}$  bzw.  $(0.008 \pm 0.001) 1/\text{h}$  bei einem Bestimmtheitsmaß von 0.999. Dies entspricht  $(79.0 \pm 8.0) \%$  des Mittelwerts der Ergebnisse für die zweite Untersuchungsreihe mit Urin.



**Abbildung 4.19:** Chloroform-Bildung im Verlauf einer Woche für BFA\_2 und alle Urinproben der zweiten Untersuchungsreihe. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.





**Abbildung 4.20:** Zeitlicher Verlauf von NPOC und FAC für BFA\_2. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

Des Weiteren ist der Verlauf der anderen Parameter interessant: Bei BFA\_2 waren ähnlich wie bei den Urinproben bereits beim ersten Messpunkt ca. 15 % des FAC verbraucht. Zudem fielen NPOC sowie FAC im Vergleich zu den Urinproben innerhalb der ersten 24 Stunden stärker ab, wobei die NPOC-Abnahme auch insgesamt größer ausfiel. Anschließend unterlagen beide Parameter nur noch Schwankungen im Bereich der Messunsicherheit (s. Abbildung 4.20). Bei BFA entstehen neben Chloroform ebenfalls andere flüchtige, kohlenstoffhaltige Verbindungen, da der Abfall im NPOC deutlich höher als der Anstieg in der umgerechneten Chloroform-Konzentration war. Außerdem zeigte der pH-Wert keine messbare Veränderung.

Zusammenfassend sind die einzelnen BFA-Formulierungen unterschiedlich gut als synthetischer Urin brauchbar, wobei BFA\_2 sich deutlich besser eignet, um die Chloroform-Bildung aus Urin abzubilden. Ursache hierfür ist die unterschiedliche Zusammensetzung, der daraus resultierende Unterschied im pH-Wert (in einer 1000-fachen Verdünnung: 9.5 für BFA\_1 und 6.9 für BFA\_2) und insbesondere der hohe Anteil an stickstoffhaltigen Verbindungen, von denen vor allem Ammoniak in BFA\_1 zu Variationen in den Ergebnissen führt. Andererseits sind eben diese wichtige Vorläufer-Verbindungen für stickstoffhaltige DNP wie Trichloramin.

Aufgrund der Vielfalt an chemischen Verbindungen im Urin ist es kaum möglich das komplette Spektrum an Reaktionen in einer einzigen BFA-Formulierung zu erfassen. Daher wäre es sinnvoll mehrere solcher künstlicher Verunreinigungen zusammenzustellen und an die jeweiligen Vorgaben für Untersuchungen anzupassen.

#### 4.2.3.2. Einzelverbindungen

Nachdem die Gemische und insbesondere BFA\_2 gute Ergebnisse für die Chloroform-Bildung ergeben hatten, wurden im Folgenden die Einzelverbindungen untersucht, um präzisere Resultate zu den tatsächlichen Vorläufer-Verbindungen erzielen zu können. Daher und um bestimmte Verbindungen sicher ausschließen zu können, wurden auch die Verbindungen ohne potentiell geeignete funktionelle Gruppe auf ihre Chloroform-Bildung untersucht.

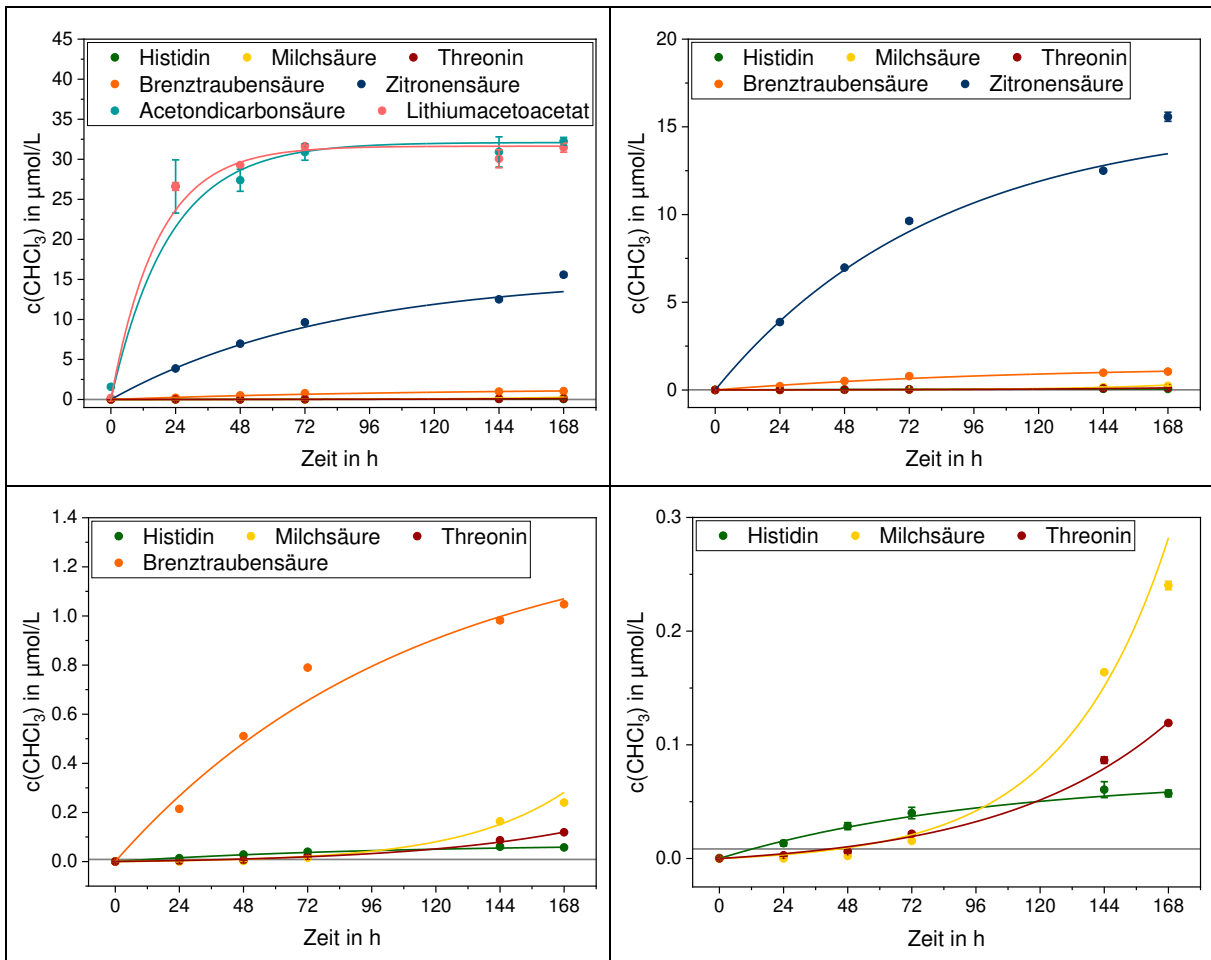
Alle untersuchten Einzelverbindungen sind in Tabelle 4.15 in alphabetischer Reihenfolge mit Position nach Konzentration, Summenformel, Anteil am Gesamtkohlenstoff und –stickstoff aufgelistet. In den Anmerkungen wird Bezug auf die Gründe für die Auswahl genommen.

Zunächst wurden die Einzelverbindungen (s. auch Schema 4.2) aus den BFA-Formulierungen (Harnsäure **(31)**, Harnstoff **(1)**, Hippursäure **(32)**, Histidin **(33)**, Kreatinin **(34)** und Zitronensäure **(35)**) untersucht. Die Auswahl der weiteren Verbindungen erfolgte dann mit Hilfe der Urin-Metabolom-Datenbank. Glucuronsäure **(36)** wurde aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils von 1.31 % und als Zucker gewählt, Glycin **(37)**, da es in der Literatur als potentieller Vorläufer aufgeführt wurde,<sup>[108-110]</sup> und Threonin **(38)**, weil es die oben diskutierten, strukturellen Vorbedingungen als einzige natürliche Aminosäure aufweist. Zur Zitronensäure **(35)** wurden ergänzend Acetondicarbonsäure **(39)** und Acetessigsäure (hier als Lithiumacetoacetat **(40)**) wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit untersucht, da diese für die Aufklärung des Mechanismus und der Gesamtkinetik Relevanz hatten. Milchsäure **(41)** und Brenztraubensäure **(42)** sind einfache Moleküle, die sich nur in der Oxidationsstufe unterscheiden. Wie bei Zitronensäure und Acetondicarbonsäure handelt es sich um einen sekundären Alkohol und das im Reaktionsverlauf der Haloform-Bildung zugehörige Keton. Im Fall von Milchsäure ist im Gegensatz zu Zitronensäure keine Decarboxylierung vor der Chloroform-Bildung notwendig.

**Tabelle 4.15:** Übersicht über die untersuchten Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge und die Daten aus der Urin-Metabolom-Datenbank inkl. Position nach Konzentration. Die Anmerkungen beziehen sich auf die Chloroform-Bildung.

Name	Position	Summenformel	DOC in %	DON in %	Anmerkung
<b>Acetondicarbonsäure</b>	529	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	< 0.01	0.00	Bezug zu Zitronensäure
<b>Brenztraubensäure</b>	137	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.00	Bezug zu Milchsäure
<b>Glucuronsäure</b>	10	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	1.31	0.00	Erweiterung der Substanzklassen; hoher Kohlenstoffanteil im Urin
<b>Glycin</b>	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.49	0.28	in Literatur als Vorläufer
<b>Harnsäure</b>	7	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1.59	1.44	aus BFA
<b>Harnstoff</b>	1	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	36.39	82.59	aus BFA
<b>Hippursäure</b>	6	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	3.32	0.42	aus BFA
<b>L-Histidin</b>	17	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.59	0.33	aus BFA
<b>Kreatinin</b>	3	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	6.45	5.49	aus BFA
<b>Lithiumacetat</b>	79	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.00	Bezug zu Zitronensäure
<b>L-Milchsäure</b> bzw. <b>D-Milchsäure</b>	63 103	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0.08 0.04	0.00 0.00	einfacher sekundärer Alkohol; keine Decarboxylierung notwendig
<b>L-Threonin</b>	70	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	0.09	0.02	einzige Aminosäure mit geeigneter Seitenkette
<b>Zitronensäure</b>	5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	2.63	0.00	aus BFA

Entsprechend der zweiten Untersuchungsreihe von Urin wurden auch hier die äußeren Bedingungen möglichst ähnlich denen im Schwimmbad gewählt. Daher wurde der NPOC auf 2.0 mg/L festgelegt und der pH-Wert mit 10 mM Phosphat-Puffer auf einen Wert zwischen 6.9 und 7.1 eingestellt. Die FAC-Konzentration von 50 mg/L war deutlich höher als im Schwimmbad, aber notwendig, um ausreichend Kapazität für den gesamten Reaktionsverlauf vorzuhalten. Eine Alternative wäre die regelmäßige Nachdosierung von FAC, was allerdings mit einem Dampfraum über dem Reaktionsgemisch und Verdünnungseffekten einhergehen würde. So wurde eine mögliche Verfälschung der Messergebnisse des Chloroforms aufgrund von Verdampfungseffekten ausgeschlossen.



**Abbildung 4.21:** Zeitlicher Verlauf der Chloroform-Bildung für die Einzelverbindungen in der Übersicht sowie in drei Vergrößerungen. Gezeigt sind nur die Einzelverbindungen, die Chloroform-Bildung aufwiesen. Die Quantifizierungsgrenze (0.0084 µmol/L) der verwendeten HS-GC/MS-Methode wird durch die graue Linie abgebildet. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

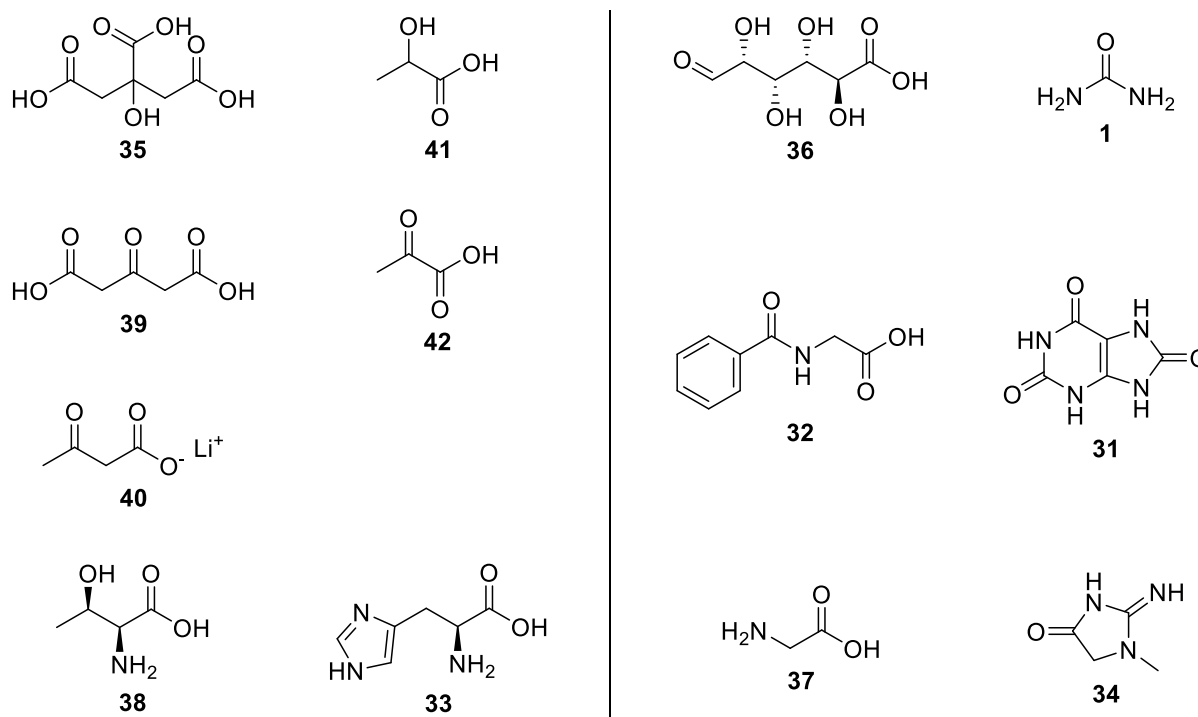
Abbildung 4.21 zeigt die Ergebnisse für die Einzelverbindungen, die Chloroform-Bildung im Experiment aufwiesen (Acetondicarbonsäure (39), Brenztraubensäure (42), Histidin (33), Lithiumacetoacetat (40), Milchsäure (41), Threonin (38) und Zitronensäure (35)). Die Quantifizierungsgrenze für Chloroform in der verwendeten Headspace-GC/MS-Methode (HS-GC/MS-Methode) liegt bei 1.0 µg/L (0.0084 µmol/L) und ist in der Abbildung als graue Linie dargestellt. Die restlichen untersuchten Verbindungen (Glucuronsäure (36), Glycin (37), Harnsäure (31), Harnstoff (1), Hippursäure (32) und Kreatinin (34)) zeigten nach Blindwertkorrektur keine Chloroform-Bildung oberhalb dieser Quantifizierungsgrenze.

**Tabelle 4.16:** Übersicht über die Ausbeuten nach 24, 72 und 168 Stunden für alle Einzelverbindungen, die Chloroform-Bildung oberhalb der Quantifizierungsgrenze aufwiesen.

Einzelverbindung	Ausbeute nach 24 h in %	Ausbeute nach 72 h in %	Ausbeute nach 168 h in %
<b>Acetondicarbonsäure</b>	79.9 ± 9.9	92.8 ± 3.0	96.8 ± 1.5
<b>Brenztraubensäure</b>	0.4 ± 0.0	1.4 ± 0.0	1.9 ± 0.0
<b>Histidin</b>	< 0.1	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0
<b>Lithiumacetoacetat</b>	64.0 ± 1.2	76.0 ± 0.3	75.6 ± 1.3
<b>Milchsäure</b>	< 0.1	< 0.1	0.4 ± 0.0
<b>Threonin</b>	< 0.1	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.0
<b>Zitronensäure</b>	13.9 ± 0.1	34.7 ± 0.4	56.0 ± 0.9

Wie in Abbildung 4.21 deutlich zu erkennen ist, war die Chloroform-Bildung sehr unterschiedlich. Acetondicarbonsäure und Lithiumacetoacetat reagierten so schnell, dass bereits bei der ersten Messung direkt nach Zugabe der organischen Verbindungen relativ hohe Chloroform-Konzentrationen messbar und diese sogar größer als die höchsten Werte für einige der anderen Verbindungen waren. Dementgegen wurde die Quantifizierungsgrenze bei Threonin und Milchsäure erst bei der Messung nach 72 Stunden überschritten und anschließend stiegen die Chloroform-Konzentrationen deutlich steiler an als bei Histidin im gesamten Verlauf. Insgesamt variierten die Chloroform-Konzentrationen nach einer Woche über vier Größenordnungen ( $0.057 \mu\text{mol/L}$  für Histidin bzw.  $32.2 \mu\text{mol/L}$  für Acetondicarbonsäure). Die Ausbeuten nach 24, 72 und 168 Stunden sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst und nehmen bezogen auf die Ausbeute nach 168 Stunden in der Reihenfolge Acetondicarbonsäure > Lithiumacetoacetat > Zitronensäure >> Brenztraubensäure >> Milchsäure  $\approx$  Threonin  $\approx$  Histidin ab.

Betrachtet man die chemischen Strukturen (s. Schema 4.2), ist zu erkennen, dass das Keton jeweils schneller als der zugehörige sekundäre Alkohol reagiert: Brenztraubensäure (**42**) > Milchsäure (**41**) bzw. Acetondicarbonsäure (**39**) > Zitronensäure (**35**). Dies deutet daraufhin, dass die Oxidation des sekundären Alkohols zum Keton unter den gewählten Bedingungen einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Folglich könnte dieser Reaktionsschritt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen.



**Schema 4.2:** Übersicht über die untersuchten Einzelverbindungen. Links sind die Moleküle aufgeführt, die Chloroform-Bildung aufwiesen, und rechts die restlichen Verbindungen. Zum BFA gehören Harnsäure (**31**), Harnstoff (**1**), Hippursäure (**32**), Histidin (**33**), Kreatinin (**34**) und Zitronensäure (**35**). Als weitere Einzelverbindungen wurden Glucuronsäure (**36**), Glycin (**37**), Threonin (**38**), Acetondicarbonsäure (**39**), Lithiumacetoacetat (**40**), Milchsäure (**41**) und Brenztraubensäure (**42**) untersucht.

Trotz der einfacheren Struktur der Brenztraubensäure, die weder Decarboxylierung noch Oxidation vor der Chloroform-Bildung erfordert, verlief die Chloroform-Bildung für diese deutlich langsamer als für Zitronensäure. Dies kann mit der chemischen Struktur, mit den Reaktionsbedingungen und/ oder mit möglichen Zwischen- bzw. Nebenprodukten zusammenhängen. Beispiele hierfür sind ein für die Haloform-Reaktion mit Brenztraubensäure ungünstiger pH-Wert oder die Möglichkeit der Decarboxylierung von Brenztraubensäure zu Acetaldehyd. In letzterem Fall würde Chloralhydrat entstehen, das unter den gewählten Bedingungen stabil ist (s. auch Kapitel 4.3.2.).

Auffällig ist auch, dass Histidin Chloroform-Bildung aufwies, obwohl das Molekül keine funktionelle Gruppe enthält, die eindeutig der Haloform-Reaktion zugeordnet werden kann. Vermutlich ist eine Ringöffnung zur Chloroform-Bildung notwendig, was auch die geringen Ausbeuten und die sehr langsame Reaktion erklären würde.

Besonders beachtenswert in Hinblick auf die untersuchten BFA-Formulierungen ist, dass von den sechs organischen Verbindungen Zitronensäure und Histidin Chloroform bildeten. Dabei war die Chloroform-Bildung aus Zitronensäure um drei Größenordnungen größer. Nach Berechnung der jeweiligen Anteile zeigte sich, dass das durch Zitronensäure gebildete Chloroform einen Anteil von mehr als 99 % an der Gesamtbildung aus BFA ausmachte.

Für Urin ergaben sich aus der Urin-Metabolom-Datenbank insgesamt 72 potentielle Vorläuferverbindungen für die Chloroform-Bildung (s. Kapitel 7.4.). Von diesen hat ein Großteil allerdings keine praktische Relevanz, da die Konzentrationen um mind. drei Größenordnungen kleiner als für die Stoffe sind, die den größten Anteil ausmachen. Dadurch reduziert sich die Zahl auf elf relevante Verbindungen, die in Tabelle 4.17 mit ihren Kohlenstoff- und Stickstoffanteilen aufgelistet sind. Die Reihenfolge entspricht der absoluten Konzentration im Urin und zusätzlich sind die Vorbedingungen für die Haloform-Reaktion aufgeführt.

**Tabelle 4.17:** Übersicht über potentielle Vorläuferverbindungen für die Chloroform-Bildung aus Urin. Die Reihenfolge entspricht den Konzentrationen. Zusätzlich sind Anteil am Gesamtkohlenstoff (DOC), Anteil am Gesamtstickstoff (DON) sowie Vorbedingungen für die Haloform-Reaktion aufgeführt.

Position	Name	DOC in %	DON in %	Vorbedingungen für die Haloform-Reaktion
5	Zitronensäure	2.63	0.00	Decarboxylierung; Oxidation
9	Paracetamolsulfat	1.79	0.25	
28	<i>cis</i> -Aconitsäure	0.35	0.00	Decarboxylierung; Addition
30	( <i>S</i> )-3,4-Dihydroxybutansäure	0.23	0.00	Decarboxylierung; Oxidation
41	Ethanolamin	0.10	0.05	Desaminierung; Oxidation
47	<i>O</i> -Acetylserin	0.20	0.05	
61	4-Deoxythreoninsäure	0.12	0.00	Oxidation
63	L-Milchsäure	0.08	0.00	Oxidation
70	L-Threonin	0.09	0.02	Oxidation
78	Paracetamol	0.14	0.02	
79	Acetessigsäure	0.07	0.00	

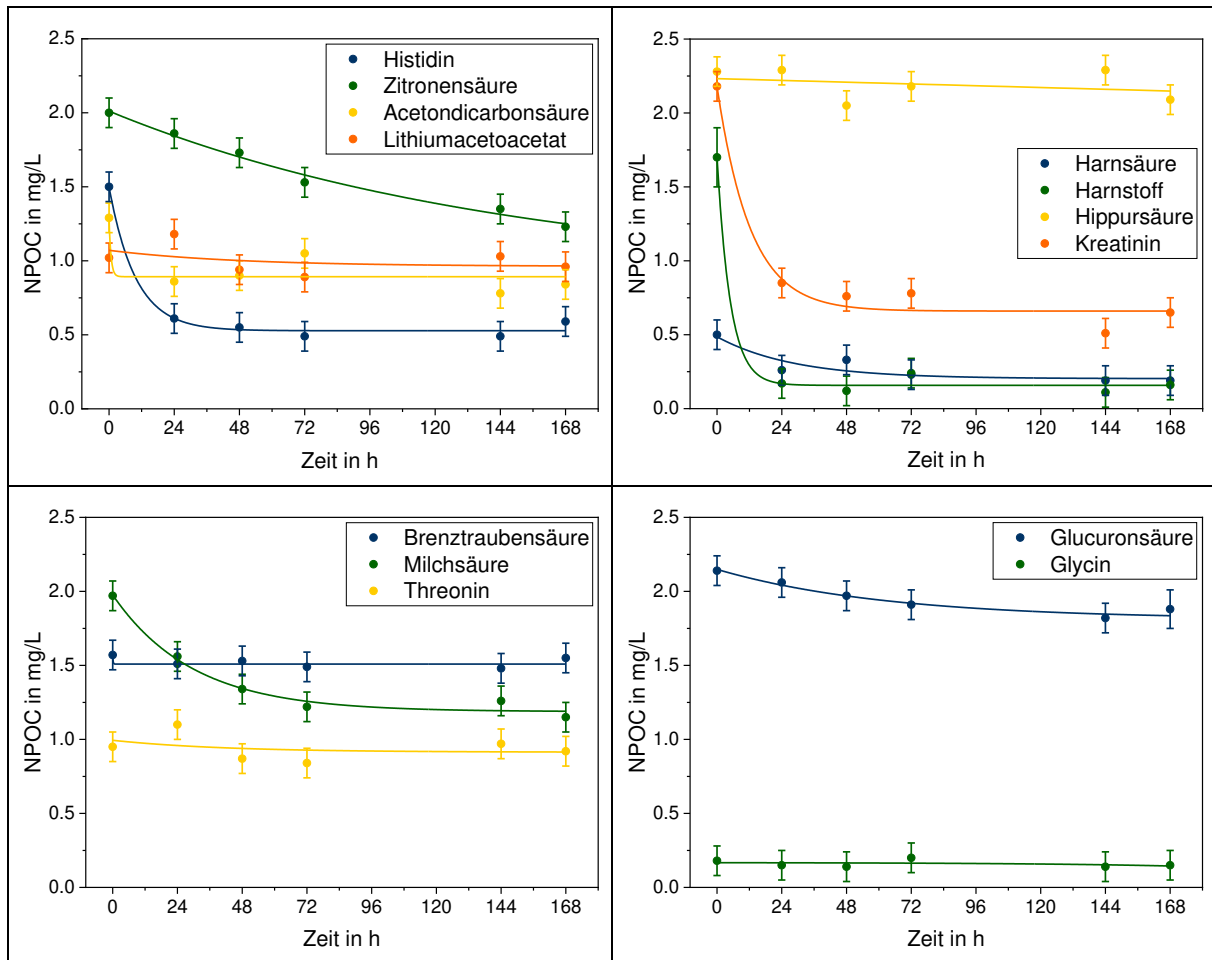
Unterteilt man diese Verbindungen in die Stoffklassen Aldehyde und Ketone, sekundäre Alkohole sowie sonstige Verbindungen und summiert den Anteil am Gesamtkohlenstoff auf, so erhält man folgende Werte, wobei die Werte in Klammern alle 72 potentiellen Vorläufer umfassen:

- 4 (35) Aldehyde und Ketone      2.2 % (2.8 %)
- 6 (25) sekundäre Alkohole      3.3 % (3.7 %)
- 1 (12) sonstige Verbindungen    0.4 % (0.5 %)

Von diesen macht Zitronensäure mit 2.6 % einen Gesamtanteil von 44 % (37 %) aus. Nimmt man Paracetamolsulfat und Paracetamol aus, da diese mit einer Medikamenteneinnahme einhergehen, steigt der Anteil sogar auf 65 % (51 %). Folglich könnte Zitronensäure auch bei Urin für einen Großteil der Chloroform-Bildung verantwortlich sein, der allerdings geringer als bei BFA ausfallen sollte. Vergleicht man den Mittelwert der Chloroform-Bildung aus den fünf untersuchten Urinproben mit dem Ergebnis von BFA\_2, wird dies bestätigt und der Anteil ergibt sich zu  $(79.0 \pm 8.0)$  %. Dieser ist höher als durch die Werte aus der Urin-Metabolom-Datenbank impliziert, was aus den unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten herrührt. Letztlich ist dieses Ergebnis mit Vorsicht zu betrachten, da die Urin-Metabolom-Datenbank mit Sicherheit noch nicht alle Metabolite enthält bzw. nur ein Bruchteil der Metabolite quantifiziert ist. Darüber hinaus sind bei diesen Betrachtungen die sehr großen Konzentrationsbereiche für die einzelnen Verbindungen aufgrund der natürlichen Diversität noch nicht berücksichtigt. Außerdem sind noch weitere Untersuchungen zur Chloroform-Bildung der anderen potentiellen Vorläufer notwendig. Selbst dann kann nicht ausgeschlossen werden, dass noch weitere Verbindungen ohne geeignete funktionelle Gruppe zur Chloroform-Bildung beitragen könnten. Ob diese dann wie bei Histidin vernachlässigbar sind oder einen erheblichen Beitrag leisten, lässt sich mit den hier erhaltenen Ergebnissen nicht abschätzen.

Neben Chloroform wurden auch NPOC und FAC untersucht. Deren Verlauf ist in Abbildung 4.22 für NPOC und Abbildung 4.23 für FAC von allen Verbindungen dargestellt, wobei die beiden Grafiken in der linken Hälfte den Molekülen mit Chloroform-Bildung und in der rechten Hälfte den Substanzen ohne Chloroform-Bildung zuzuordnen sind.

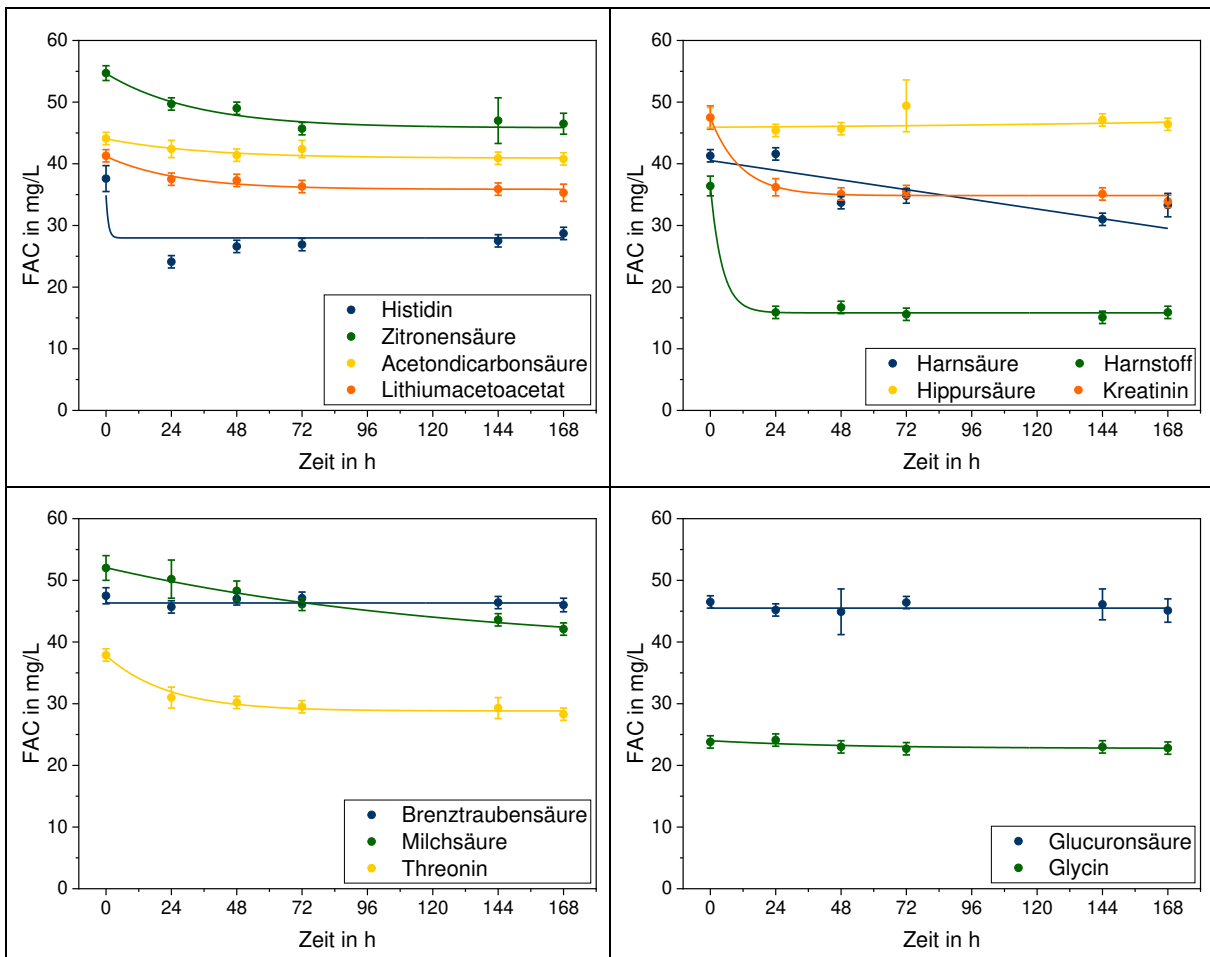




**Abbildung 4.22:** Grafische Darstellung des Verlaufs von NPOC. Die linke Seite ist den Verbindungen mit Chloroform-Bildung und die rechte denen ohne zuzuordnen. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

Wie in Abbildung 4.22 zu erkennen ist, verlaufen die NPOC-Konzentrationen völlig unterschiedlich und unabhängig von der Chloroform-Bildung. So zeigten Glucuronsäure und Hippursäure nur Änderungen im Bereich der Messunsicherheit, wohingegen Harnstoff und Glycin fast vollständig zu flüchtigen Kohlenstoffverbindungen abreagierten, die in beiden Fällen kein Chloroform beinhalteten. Auffällig ist insbesondere die erste Messung nach dem Ansetzen des Reaktionsgemisches, die für die meisten Verbindungen bereits deutlich reduzierte NPOC-Konzentrationen aufwies. Auch erneute Wiederholungen der Experimente bestätigten dies. Folglich reagierten einige der Substanzen sehr schnell mit dem FAC und bildeten flüchtige Kohlenstoffverbindungen.

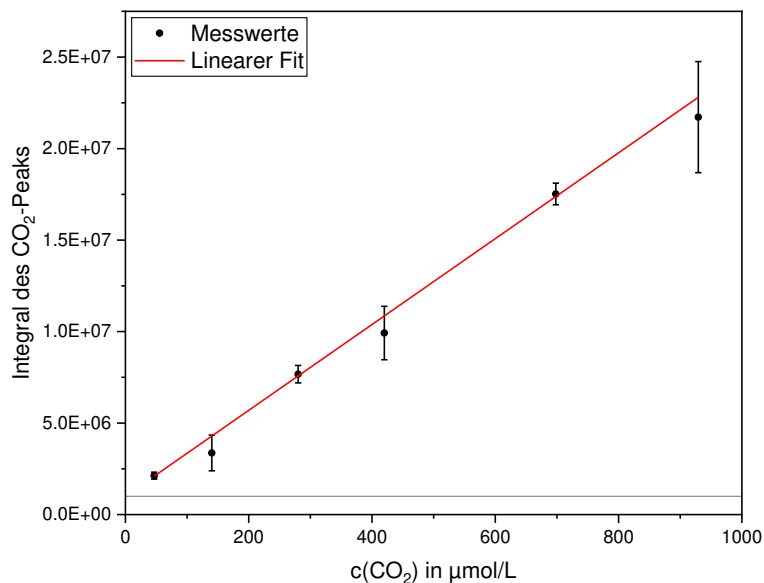
Ähnliches zeigte sich auch bei den Verläufen des FAC (s. Abbildung 4.23). Teilweise wurde das FAC von den organischen Verbindungen wie Harnstoff sehr schnell verbraucht, wohingegen Glucuronsäure keine Abnahme im FAC zeigte. Bei letzterer war der Messwert nach 72 Stunden ein Ausreißer, der mit der Verdünnung der Probe und den Messunsicherheiten der Methode zu erklären ist. Besonders interessant sind die Verläufe auf der linken Seite der Abbildung, bei denen deutlich zu erkennen ist, dass das FAC für die beiden stickstoffhaltigen Verbindungen (Histidin und Threonin) trotz geringerer Chloroform-Bildung deutlich stärker abnimmt als für die anderen Verbindungen, die keinen Stickstoff enthalten. Gleiches gilt für Glycin und Glucuronsäure. Grund hierfür ist die bereits bei BFA in Kapitel 4.2.3.1. diskutierte höhere Reaktivität des FAC mit stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen und insbesondere Aminogruppen.



**Abbildung 4.23:** Grafische Darstellung des Verlaufs von FAC. Die linke Seite ist den Verbindungen mit Chloroform-Bildung und die rechte denen ohne zuzuordnen. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

Neben den bisher diskutierten Parametern wurden für einige der Experimente noch weitere Parameter untersucht. Von diesen zeigte der pH-Wert keine Änderung, was bestätigt, dass eine hinreichende Pufferkapazität gewählt worden war. Auch für Nitrat und Chlorid konnten im ionenchromatographischen Verfahren keine Veränderungen festgestellt werden. Grund hierfür sind die unteren Nachweisgrenzen, die für beide Anionen bei 0.5 mg/L liegen. Bei Chlorid liegt zudem nur ein geringes Entstehungspotential im Vergleich zum Ausgangswert vor, wobei die Ausgangskonzentration durch die Zugabe des FAC verursacht wurde. Ebenso konnte für gebundenes Chlor unabhängig von der untersuchten organischen Verbindung keine Veränderung festgestellt werden. Grund hierfür ist der hohe Gehalt an FAC, der das gebundene Chlor stark durch Abbaureaktionen beeinflusst. Dies wurde auch in separaten Untersuchungen zur DPD-Methode bestätigt. Dementsprechend wurde bei den weiteren Experimenten auf diese Untersuchungen verzichtet.

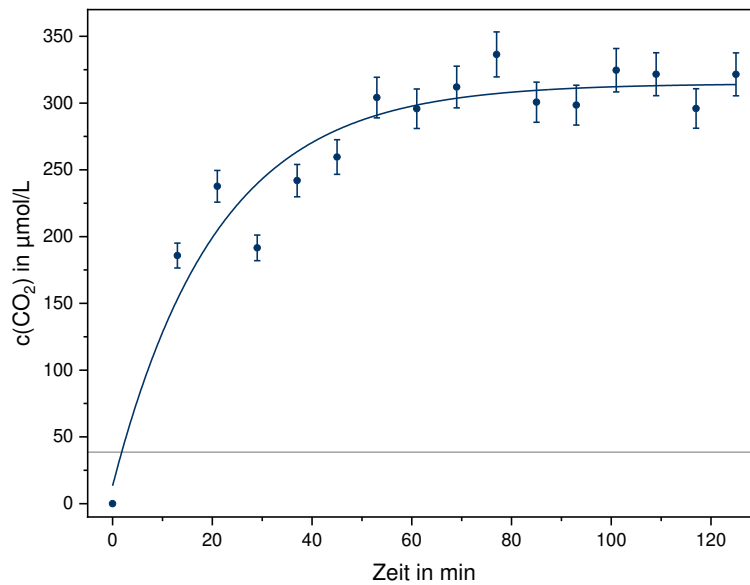
Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Chloroform-Bildung aus Zitronensäure und bei der Chlorung von Harnstoff Kohlenstoffdioxid entsteht.<sup>[42, 69]</sup> Daher wurde in Zusammenarbeit mit einem Forschungspraktikanten (B.Sc. Fabian Ebner) eine CO<sub>2</sub>-Methode erarbeitet, die im Experimentalteil beschrieben ist (s. Kapitel 3.1.3.4.). Die zugehörige Kalibrierkurve ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Quantifizierungsgrenze liegt bei 38.6 µmol/L und ist in der Abbildung als graue Linie eingezeichnet.



**Abbildung 4.24:** Kalibrierkurve für die CO<sub>2</sub>-Messung mittels HS-GC/MS mit linearem Fit. Die graue Linie stellt die Quantifizierungsgrenze dar. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden.

Diese Methode sollte im Folgenden auf die Experimente mit den Einzelverbindungen, insbesondere Zitronensäure, angewendet werden. Hierfür wurden die Proben aus den Reaktionsgefäßen entnommen, der Dampfraum mit Argon gespült und gasdicht verschlossen. Alle Untersuchungen zeigten Konzentrationen unterhalb der Quantifizierungsgrenze. Eine mögliche Ursache könnte die Vorgehensweise sein: Durch das Spülen des Dampfraumes kann bereits aus der Flüssigkeit ausgetretenes  $\text{CO}_2$  mit der Luft durch Argon ersetzt werden. Des Weiteren würde unter Annahme eines vollständigen Umsatzes und einer Stöchiometrie von ein Mol  $\text{CO}_2$  pro Mol Harnstoff bzw. drei Mol  $\text{CO}_2$  pro Mol Zitronensäure die maximal mögliche  $\text{CO}_2$ -Konzentration für Harnstoff  $167 \mu\text{mol/L}$  bzw. für Zitronensäure  $83 \mu\text{mol/L}$  betragen. Da die Chloroform-Messungen bis 72 Stunden für Zitronensäure allerdings einen Umsatz von weniger als 50 % ergaben, würden die zugehörigen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen unter der Quantifizierungsgrenze liegen. Hinzu kamen technische Probleme während der Untersuchungen, die nach Behebung zu einem um den Faktor 10 höheren Blindwert führten und so eine Quantifizierung von  $\text{CO}_2$  im notwendigen Konzentrationsbereich unmöglich machten.

Für Harnstoff konnte vor Auftreten der technischen Probleme in Zusammenarbeit mit einem Forschungspraktikanten (B.Sc. Fabian Ebner) eine Untersuchungsreihe durchgeführt werden, bei der  $314 \mu\text{M}$  Harnstoff direkt in den HS-Vials mit  $188 \text{ mg/L}$  ( $2.65 \text{ mM}$ ) FAC und einem pH-Wert von 6.9 gechlort wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass bereits nach 60 Minuten der Harnstoff fast vollständig zu  $\text{CO}_2$  reagiert hatte. Allerdings wurden bei Reaktionszeiten von 24 – 72 Stunden  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen gemessen, die bis zu 150 % der theoretischen Ausbeute betragen. Dies deutet auf einen komplexen Mechanismus hin, der dazu führt, dass andere Verbindungen entstehen, die auch mit den untersuchten Masse-zu-Ladung-Verhältnissen erfasst werden. Im Fall der Chlorung von Harnstoff sollte es sich hierbei entsprechend dem Mechanismus von Blatchley et al. um Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) handeln.<sup>[79]</sup> Demzufolge ist fraglich, ob bereits nach 60 Minuten der komplette Harnstoff zu  $\text{CO}_2$  reagiert hatte oder ob ein Anteil des gemessenen Signals durch  $\text{N}_2\text{O}$  verursacht worden war. Möglich wäre auch, dass die  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung ein Sekundärprozess ist, der deutlich langsamer als die Bildung von  $\text{CO}_2$  ist. Dies würde erklären, weshalb nach 60 Minuten ein Plateau auftrat und erst bei längeren Reaktionszeiten größere Signale festgestellt werden konnten. An dieser Stelle sind weitere Untersuchungen notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren.



**Abbildung 4.25:** Zeitlicher Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentration für die Chlorung einer 314 µM Harnstoff-Lösung mit 188 mg/L FAC bei einem pH-Wert von 6.9. Die graue Linie stellt die Quantifizierungsgrenze dar. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurve dient dem leichteren Erfassen des Verlaufs.

Obwohl die CO<sub>2</sub>-Messungen nicht die notwendige Sensitivität erreichten, wurde das bei der Chlorung von Zitronensäure als Nebenprodukt potentiell entstehende CO<sub>2</sub> für die Kohlenstoff-Bilanzierung verwendet. Anhand des von Blatchley et al. vorgeschlagenen Mechanismus für Zitronensäure ergibt sich folgende Bilanzierungsgleichung:<sup>[69, 85]</sup>



Da der Chlorverbrauch von Zitronensäure unbekannt ist, wurde an dieser Stelle als Unbekannte ein  $x$  eingefügt. Zusammenfassend entsteht also pro Mol Zitronensäure 1 Mol Chloroform, 3 Mol CO<sub>2</sub> und 1 Mol Trichloressigsäure. Von diesen Verbindungen ist nur Trichloressigsäure nicht flüchtig.

In Tabelle 4.18 ist die Kohlenstoff-Bilanzierung für Zitronensäure zu den unterschiedlichen Zeitpunkten der Untersuchungen beispielhaft für eine Messreihe dargestellt. Der gemessene NPOC (Gleichung (4.4)) wurde zunächst durch den aus den Chloroform-Messungen berechneten NPOC (Gleichung (4.5)) und anschließend durch den dem theoretisch entstehenden CO<sub>2</sub>

zuzuordnenden NPOC ergänzt (Gleichung (4.6)), wobei sich letzterer aus der dreifachen Stoffmenge des Chloroforms ergibt.

$$y_1 = \text{NPOC} \quad (4.4)$$

$$y_2 = \text{NPOC} + c(\text{CHCl}_3) \cdot M(\text{C}) \quad (4.5)$$

$$y_3 = \text{NPOC} + c(\text{CHCl}_3) \cdot M(\text{C}) + 3 \cdot c(\text{CHCl}_3) \cdot M(\text{C}) \quad (4.6)$$

Abschließend wurden die Differenzen zu dem zu Beginn der Messreihe eingesetzten NPOC berechnet.

Wie in Tabelle 4.18 zu erkennen ist, ergab sich ein deutlicher Kohlenstoffverlust, wenn der NPOC nur durch das entstandene Chloroform korrigiert wurde. Dementgegen ergab eine zusätzliche Korrektur um den NPOC, der theoretisch  $\text{CO}_2$  zuzuordnen wäre, einen Kohlenstoffverlust, der im Bereich der Messunsicherheit der NPOC-Methode liegt. Folglich ist davon auszugehen, dass die vorgeschlagene Bilanzierung mit den tatsächlich ablaufenden Reaktionen übereinstimmt. Dies könnte in zukünftigen Untersuchungen durch  $\text{CO}_2$ -Messungen bestätigt werden.

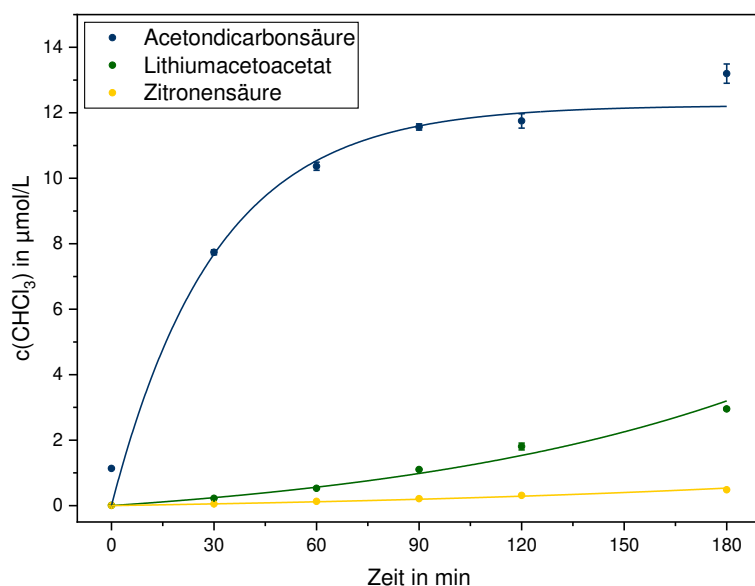
**Tabelle 4.18:** Kohlenstoff-Bilanzierung für eine Messreihe mit Zitronensäure. Aufgeführt sind der NPOC, NPOC ergänzt durch NPOC des Chloroforms und NPOC ergänzt durch NPOC des Chloroforms sowie NPOC des  $\text{CO}_2$ . Zusätzlich sind die Kohlenstoff-Verluste (C-Verlust) bezogen auf den Ausgangs-NPOC (Messwert nach 0 Stunden) aufgelistet.

Zeit	NPOC	NPOC + NPOC( $\text{CHCl}_3$ )	C-Verlust	NPOC + NPOC( $\text{CHCl}_3$ ) + NPOC( $\text{CO}_2$ )	C-Verlust
in h	in mg/L	in mg/L	in mg/L	in mg/L	in mg/L
0	2.00	2.00	0.00	2.00	0.00
24	1.86	1.91	-0.09	2.05	0.05
48	1.73	1.81	-0.19	2.07	0.07
72	1.53	1.65	-0.35	1.99	-0.01
144	1.35	1.50	-0.50	1.95	-0.05
168	1.23	1.42	-0.58	1.98	-0.02

Mit den Ergebnissen aus allen Langzeit- und Kinetik-Experimenten mit Zitronensäure wurde darüber hinaus anhand eines Einstichproben-t-Tests die statistische Signifikanz für die Differenzen nach der Berechnung bestimmt. Hierfür wurden zunächst alle Proben mit ungünstigen FAC/DOC-Verhältnissen sowie alle 0 h-Messungen ausgeschlossen, da diese den statistischen Test verfälschen würden. Der Stichprobenumfang betrug 125 und der Einstichproben-t-Test ( $\alpha = 0.05$ ) zeigte einen statistisch signifikanten Unterschied zu Null für die NPOC-Werte ohne Berücksichtigung von  $\text{CO}_2$  ( $t = -10.92$ ;  $p < 0.001$ ) und für die NPOC-Werte mit Berücksichtigung von  $\text{CO}_2$  ( $t = -3.29$ ;  $p = 0.001$ ). Betrachtet man allerdings die jeweiligen 99 % C.I. von (-0.486, -0.298) mg/L bzw. (-0.078, -0.009) mg/L, ist zu der statistischen Signifikanz eine praktische Relevanz nur für die NPOC-Werte ohne Berücksichtigung von  $\text{CO}_2$  gegeben. Wird der Kohlenstoffanteil von  $\text{CO}_2$  mit einbezogen, liegt selbst die untere Grenze des C.I. im Bereich der Messunsicherheit des Gerätes, die 0.1 mg/L beträgt. Somit bestätigen die statistischen Betrachtungen die oben aufgeführten Überlegungen zur Chloroform-Bildung aus Zitronensäure und den potentiellen Nebenprodukten.

Nachdem Acetondicarbonsäure und Lithiumacetoacetat bereits bei den 0-Stunden-Messungen sehr hohe Chloroform-Konzentrationen zeigten und bereits nach 72 Stunden bei der Chloroform-Bildung ein Plateau festzustellen war, wurden zusätzlich Kurzzeit-Experimente mit diesen beiden Verbindungen durchgeführt. Als zusätzliche Einzelverbindung wurde auch Zitronensäure zu der Untersuchungsreihe hinzugefügt, da die Acetondicarbonsäure das Keton zum sekundären Alkohol Zitronensäure nach Decarboxylierung darstellt. Hierbei wurden die Bedingungen identisch zu den Langzeit-Experimenten gewählt, die Zeitpunkte der Messungen auf einen Zeitrahmen von drei Stunden verteilt sowie die Parameter auf THM, NPOC, FAC und pH-Wert festgelegt.

In Abbildung 4.26 sind die Verläufe der Chloroform-Konzentration für alle drei Verbindungen dargestellt. Wie dort zu sehen ist, zeigte Acetondicarbonsäure eine deutlich schnellere Chloroform-Bildung als die anderen beiden Substanzen. Bereits bei der 0-Minuten-Messung, die mit einer möglichst geringen Zeitverzögerung durchgeführt wurde, waren erhöhte Chloroform-Konzentrationen zu beobachten. Mit zunehmender Reaktionsdauer verlangsamte sich die Reaktionsgeschwindigkeit und nach 90 Minuten schien sich die Chloroform-Konzentration einem Plateau zu nähern. Bei Lithiumacetoacetat und Zitronensäure war zu Beginn der Messungen eine Verzögerungsphase zu beobachten, die bei ersterem stärker ausgeprägt war. Ab der 30-Minuten-Messung zeigte dann auch das Lithiumacetoacetat eine schnellere Chloroform-Bildung als Zitronensäure. Die jeweiligen Ausbeuten nach 180 Minuten sind in Tabelle 4.19 aufgeführt.



**Abbildung 4.26:** Chloroform-Konzentration als Funktion der Zeit für die Verbindungen Acetondicarbonsäure, Lithiumacetoacetat und Zitronensäure. Die Zeitskala umfasst bei dieser Abbildung 180 Minuten. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

**Tabelle 4.19:** Übersicht über die Ausgangskonzentrationen und die jeweiligen Ausbeuten an Chloroform nach 180 Minuten aus den Kurzzeit-Experimenten. Die prozentuale Angabe legt zugrunde, dass pro Mol eingesetzte organische Substanz 1 Mol Chloroform entstehen kann.

Name	Ausgangskonzentration in µmol/L	Ausbeute in µmol/L	Ausbeute in %
Acetondicarbonsäure	33.3	13.20 ± 0.30	39.6 ± 0.9
Lithiumacetoacetat	41.6	2.95 ± 0.04	7.1 ± 0.1
Zitronensäure	27.8	0.49 ± 0.01	1.8 ± 0.0

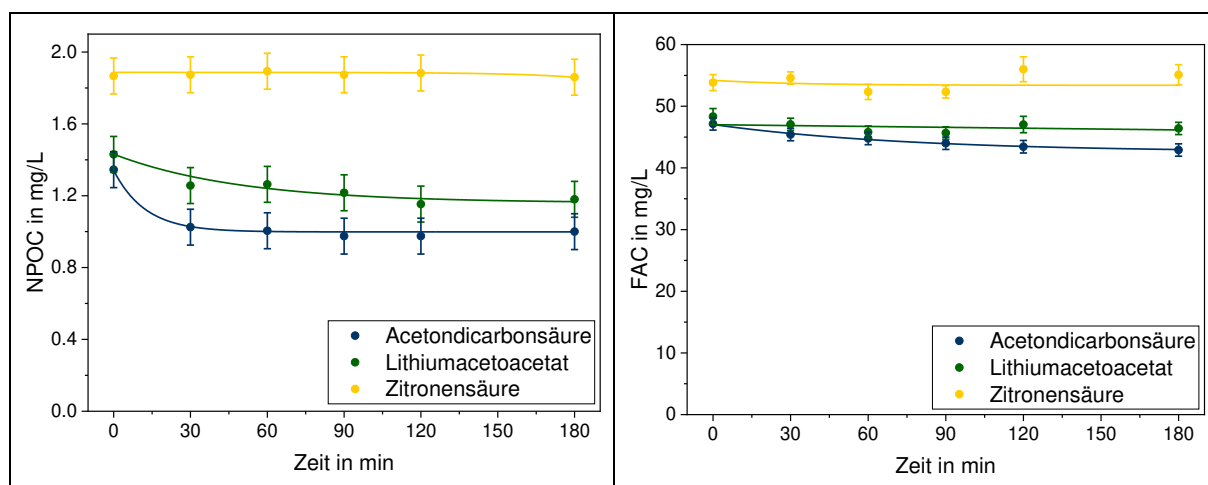
Wie die Ergebnisse der Chloroform-Messungen bestätigten auch die jeweiligen Verläufe des NPOC (s. Abbildung 4.27), dass die Bildung flüchtiger, kohlenstoffhaltiger Verbindungen für die drei untersuchten Verbindungen in folgender Reihe zunimmt: Zitronensäure < Lithiumacetoacetat < Acetondicarbonsäure. Dabei war der Anteil an flüchtigen Verbindungen bei Zitronensäure vernachlässigbar, sodass Veränderungen im NPOC nur im Bereich der Messunsicherheit auftraten. Interessant bei diesen Ergebnissen ist insbesondere, dass der NPOC für



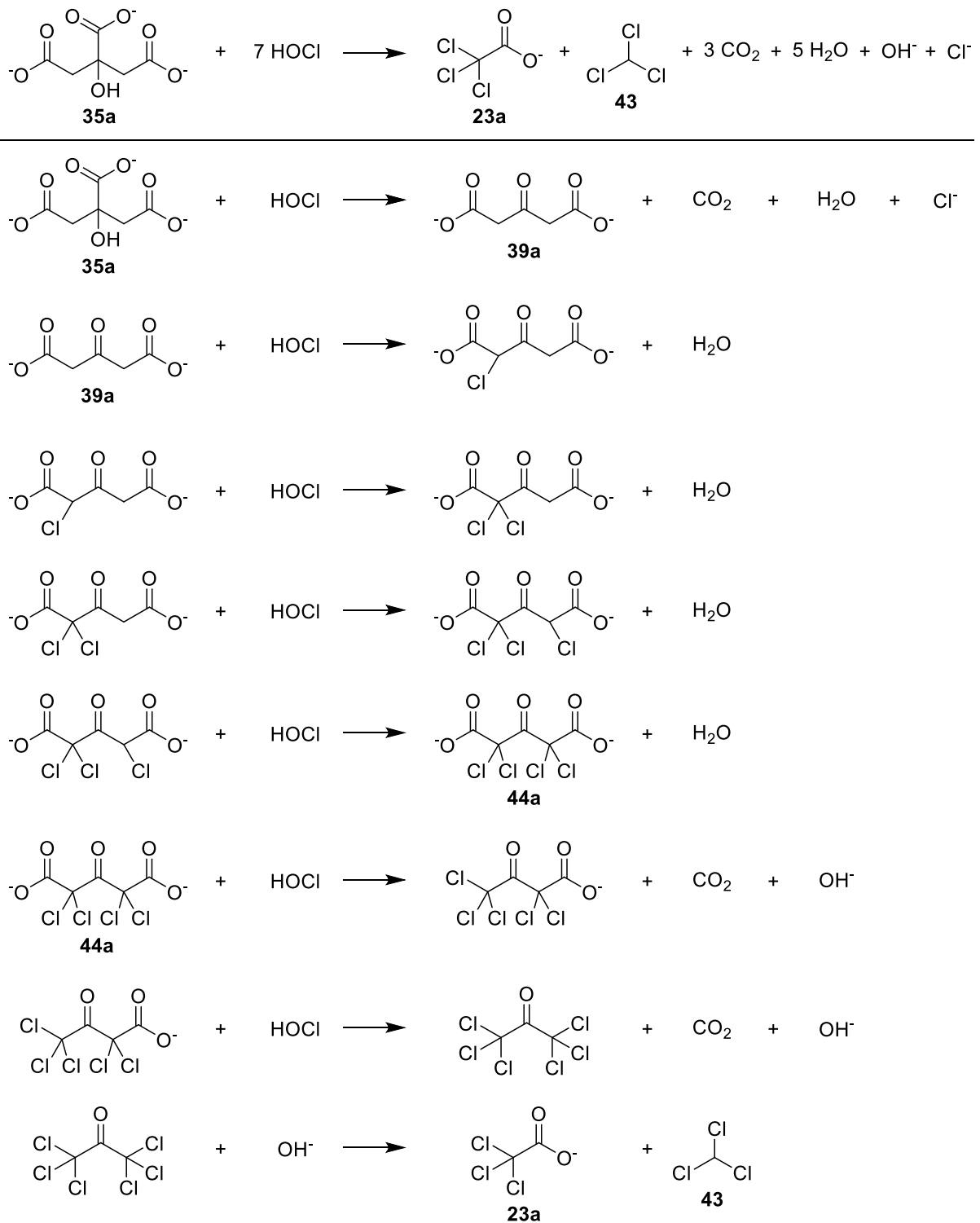
Lithiumacetoacetat während der ersten Messungen annähernd so schnell wie für Acetondicarbonsäure abfiel. Zudem fällt auf, dass bereits nach 30 Minuten keine bzw. nur geringfügige Veränderungen im NPOC für Lithiumacetoacetat und Acetondicarbonsäure beobachtet werden konnten. Der nach 180 Minuten noch messbare NPOC bezogen auf den Ausgangs-NPOC betrug 50 % für Acetondicarbonsäure, 59 % für Lithiumacetoacetat und 93 % für Zitronensäure.

Neben dem NPOC ist in Abbildung 4.27 der Verlauf des FAC dargestellt. Der Chlorverbrauch war im gewählten Zeitraum verhältnismäßig gering (< 20 %) und entsprechend der oben aufgeführten Reihe für Acetondicarbonsäure am größten. Wie auch bei den Langzeit-Experimenten, trat bei den Kurzzeit-Experimenten keine Änderung im pH-Wert auf.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Bildung von Chloroform (**43**) aus Zitronensäure (**35**) durch die oxidative Decarboxylierung zu Beginn der Reaktionsabfolge limitiert wird und dieser Prozess den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (s. Schema 4.3), sofern die Chloroform-Bildung dem dort dargestellten Mechanismus folgt. Zudem scheinen die beiden verbleibenden Carboxygruppen in der Acetondicarbonsäure (**39**) die Chlorierung der  $\alpha$ -C-Atome zur Ketogruppe zu beschleunigen, da bei Lithiumacetoacetat mit nur einer Carboxygruppe die Chloroform-Bildung deutlich langsamer war. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den Resultaten und Annahmen von Larson und Rockwell, die eine Stabilisierung des Enols durch die beiden Carboxygruppen vorgeschlagen hatten.<sup>[69]</sup> Darüber hinaus legen die Ergebnisse nahe, dass eine weitere Carboxygruppe erst am Ende ausgehend von der Tetrachloracetondicarbonsäure (**44**) abgespalten wird (s. Schema 4.3).



**Abbildung 4.27:** Zeitliche Verläufe von NPOC (links) und FAC (rechts) für die Kurzzeit-Experimente (ohne Zugabe von Natriumbromid). Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

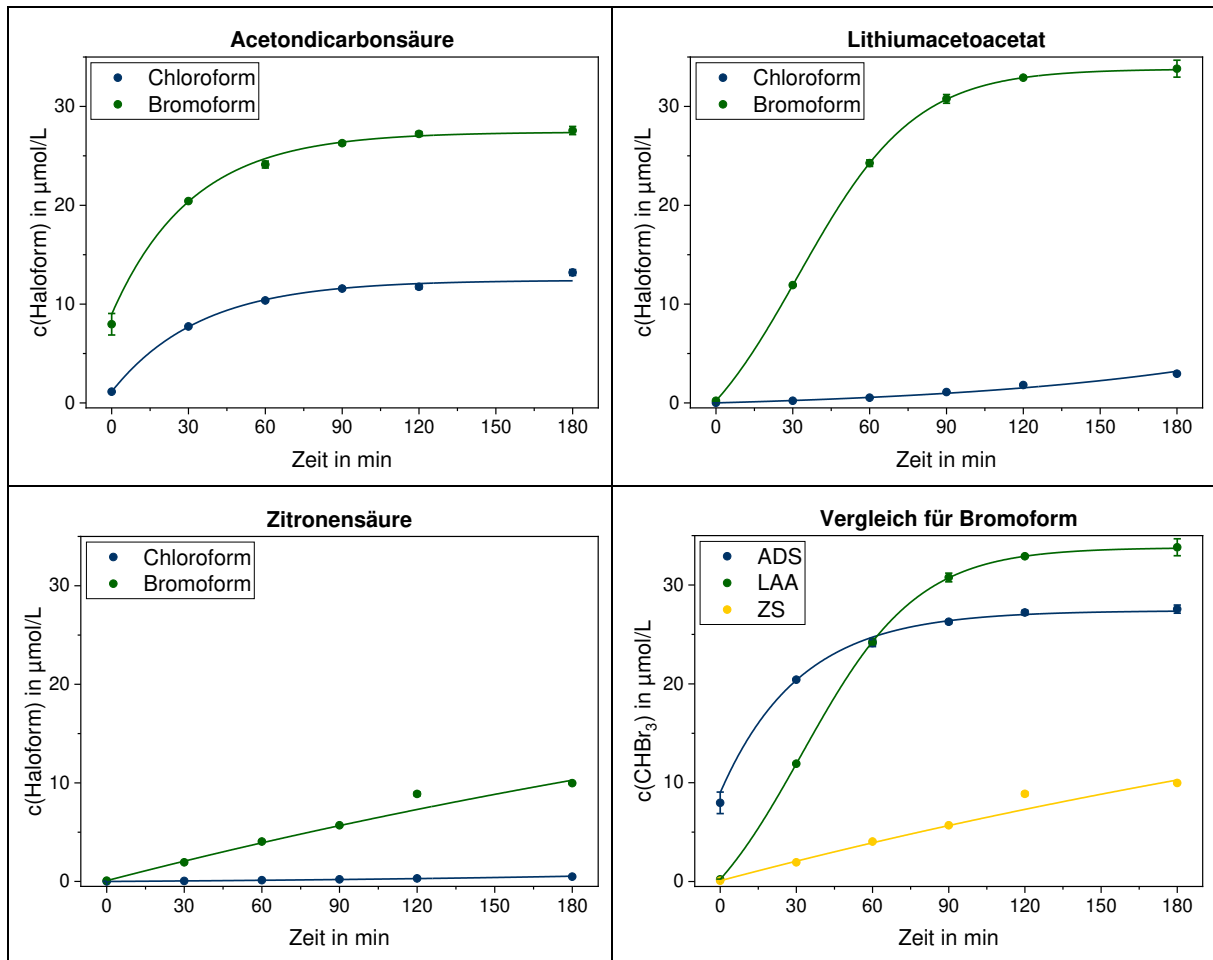


**Schema 4.3:** Möglicher Ablauf des Reaktionsmechanismus bei der Chlorung von Zitronensäure (**35**) unter Berücksichtigung des im Experiment verwendeten pH-Wertes von ca. 7.0. Dieser wurde in Anlehnung an Rockwell und Larson sowie Blatchley et al. formuliert.<sup>[69, 85]</sup> Ausgehend von Citrat (**35a**) entsteht im ersten Reaktionsschritt durch oxidative Decarboxylierung Acetylacetylacrylat (**39a**). Dieses wird anschließend zunächst bis zum Tetrachloracetylacetylacrylat (**44a**) chloriert, bevor in einem weiteren Schritt erneut Decarboxylierung erfolgt. Der letzte Reaktionsschritt entspricht der Haloform-Reaktion, bei der Trichloroacetat (**23a**) und Chloroform (**43**) entstehen.

Werden zusätzlich noch die Ergebnisse von den NPOC-Messungen mit einbezogen, wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Chloroform-Bildung aus Acetondicarbonsäure und Lithiumacetoacetat durch die Haloform-Abspaltung limitiert sein könnte, die im letzten Schritt in Schema 4.3 dargestellt ist. Der theoretische NPOC nach 180 Minuten, berechnet aus der Chloroform-Bildung und der zugehörigen CO<sub>2</sub>-Bildung, liegt nämlich mit 76 % für Acetondicarbonsäure um 26 %, mit 91 % für Lithiumacetoacetat um 32 % und mit 99 % für Zitronensäure um 6 % über den zugehörigen NPOC-Messwerten. Folglich lässt sich der gemessene Kohlenstoffverlust nicht durch die Chloroform-Bildung und die damit verbundene CO<sub>2</sub>-Bildung erklären. Im Fall der Zitronensäure fällt der Unterschied in den Bereich der Messunsicherheit der angewendeten Methode. Eine mögliche Ursache für die niedrigeren Messwerte könnte auch die zeitlich verzögerte Bestimmung des NPOCs sein. Zwar wurde zur Unterbindung der Weiterreaktion Thiosulfat zugegeben, dieses deaktiviert allerdings nur das FAC. Die Haloform-Abspaltung selbst wird dadurch nicht beeinflusst.

Neben den klassischen Schwimmbädern, die mit Trinkwasser gefüllt werden, gibt es auch alternative Quellen für Füllwasser. Zum einen wird in Küstenregionen zur Befüllung der Schwimmbäder Meerwasser eingesetzt und zum anderen sind sog. Solebäder aufgrund der positiven Wirkung des hohen Salzgehalts auf die Gesundheit in Freizeit- und Thermalanlagen häufig vorzufinden. Diese Wässer enthalten auch Bromid in erhöhten Konzentrationen. Dies führt dazu, dass sich die Chemie der Desinfektion – wie bereits im Theorieteil diskutiert (s. Kapitel 2.3.2.) – von Chlor zu Brom verschiebt. In direkter Folge entstehen anstelle der bisher diskutierten chlorhaltigen DNP die potentiell gefährlicheren bromhaltigen DNP.

Um einen direkten Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit vornehmen zu können, wurden die Kurzzeit-Experimente dahingehend variiert, dass durch Zugabe von Natriumbromid im Überschuss die entsprechende Veränderung der Desinfektion zu Brom erhalten wurde. Dementsprechend war die für die Experimente relevante, reaktive Substanz Hypobromige Säure bzw. Hypobromit.



**Abbildung 4.28:** Zeitlicher Konzentrationsverlauf für Chloroform bzw. Bromoform bei der Chlorung bzw. Bromung der organischen Einzelverbindungen. Links oben ist der Verlauf für Acetondicarbonsäure (ADS), rechts oben für Lithiumacetoacetat (LAA) und links unten für Zitronensäure (ZS) dargestellt. Die Grafik rechts unten ist der direkte Vergleich der Bromoform-Bildung für all drei Einzelverbindungen. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

**Tabelle 4.20:** Übersicht über die Ausgangskonzentrationen und die jeweiligen Ausbeuten an Bromoform nach 180 Minuten aus den Kurzzeit-Experimenten. Die prozentuale Angabe legt zugrunde, dass pro Mol eingesetzte organische Substanz 1 Mol Bromoform entsteht.

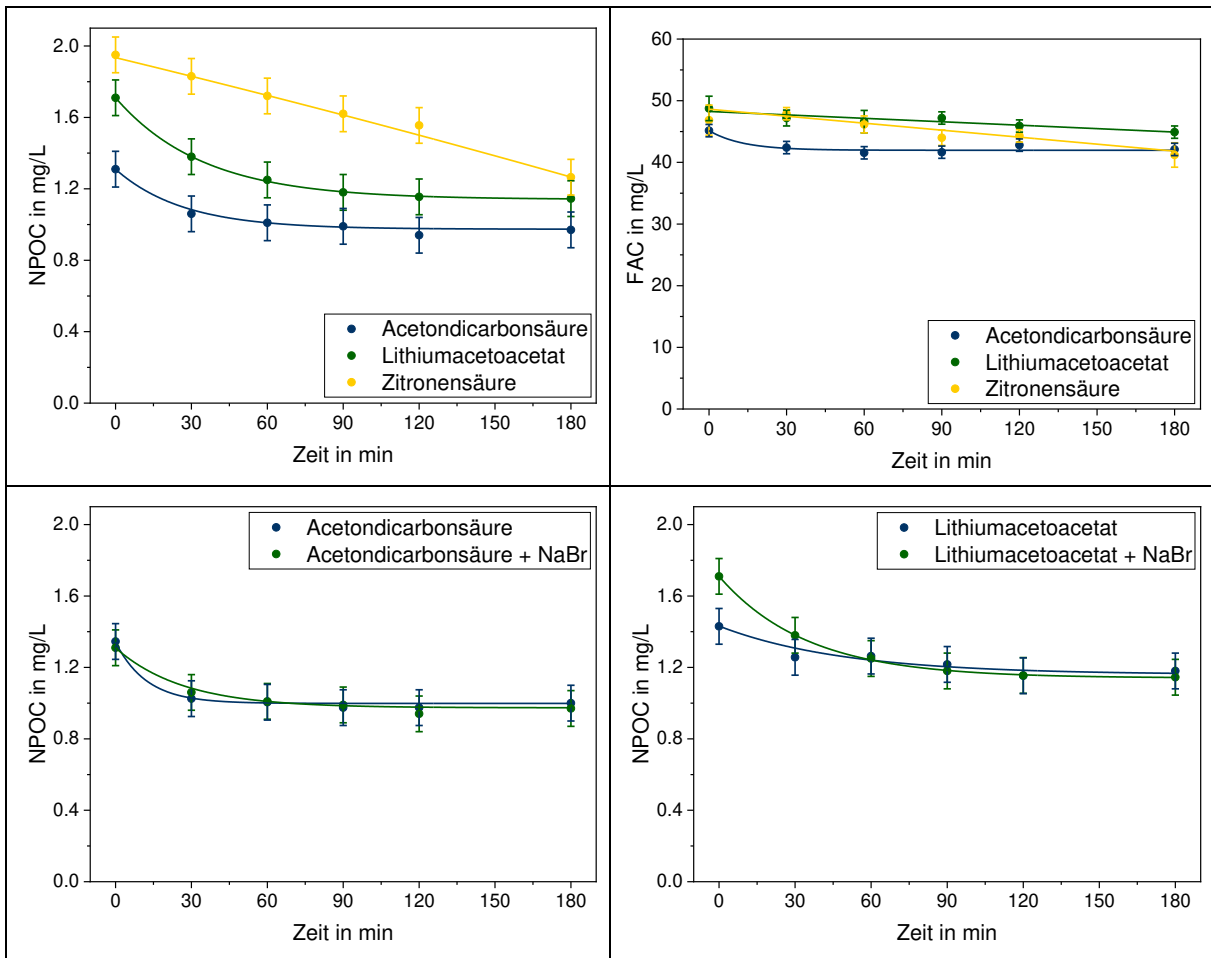
Name	Ausgangskonzentration in $\mu\text{mol/L}$	Ausbeute in $\mu\text{mol/L}$	Ausbeute in %
Acetondicarbonsäure	33.3	27.6 $\pm$ 0.4	82.9 $\pm$ 1.2
Lithiumacetoacetat	41.6	33.8 $\pm$ 0.9	81.3 $\pm$ 2.2
Zitronensäure	27.8	9.97 $\pm$ 0.11	35.9 $\pm$ 0.4

Für die Kombination Chloroform und Bromoform ist die Haloform-Bildung für alle drei Einzelverbindungen in Abbildung 4.28 dargestellt. Wie dort zu erkennen ist, verlief die Bildung von Bromoform vergleichbar wie für Chloroform, dabei allerdings wesentlich schneller. Die in Tabelle 4.20 aufgeführten Ausbeuten nach 180 Minuten waren jeweils deutlich höher. Insgesamt war dabei auch zu beobachten, dass – im Gegensatz zur Chloroform-Bildung – die Bromoform-Bildung bei der Bromung von Lithiumacetoacetat nach 60 Minuten den gleichen Wert wie im Fall von Acetondicarbonsäure erreichte und nach 90 Minuten sogar überschritt. Zudem ergab sich hier auch für Lithiumacetoacetat eine Annäherung an ein Plateau. Da unterschiedliche Stoffmengen eingesetzt wurden, war die am Ende zu beobachtende Ausbeute bei Lithiumacetoacetat dennoch nicht größer als bei Acetondicarbonsäure. Dies stimmt sehr gut mit den gängigen Theorien zur Halogenierung überein.

Im Gegensatz zur Chlorung war für die Bromung bei allen drei Einzelverbindungen eine deutliche Abnahme im NPOC messbar (s. Abbildung 4.29 links oben). Diese war für Acetondicarbonsäure und Lithiumacetoacetat vergleichbar mit den Messwerten bei der Chlorung. Dementgegen war für Zitronensäure bei der Bromung eine stärkere Abnahme nachweisbar, die im Gegensatz zur Chlorung die Messunsicherheit überschritt (vgl. Abbildung 4.27). Dennoch ergab sich keine Änderung an der Reihenfolge und dementsprechend war die Abnahme für Acetondicarbonsäure am schnellsten und für Zitronensäure am langsamsten. Für Acetondicarbonsäure und Lithiumacetoacetat waren auch die Verläufe sehr ähnlich den Verläufen bei der Chlorung (s. Abbildung 4.29 unten). Dies bestätigen auch die Ausbeuten nach 180 Minuten, die mit 49 % für Acetondicarbonsäure und 57 % für Lithiumacetoacetat sehr gut mit den Ergebnissen bei der Chlorung (50 % bzw. 59 %) übereinstimmen bzw. mit 63 % für Zitronensäure deutlich abwichen (93 % bei der Chlorung). Im Gegensatz zu der Chlorung ergab die theoretische Berechnung des NPOC anhand der Bromoform-Konzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten nach 180 Minuten für Acetondicarbonsäure und Lithiumacetoacetat bzw. eine deutliche Abweichung für Zitronensäure. Grund hierfür ist die deutlich schnellere Reaktion und das damit verbundene Erreichen des unter den gewählten Bedingungen entstehenden Plateaus.

Der Verbrauch des Broms wurde über die DPD-Methode als FAC bestimmt. Da DPD ein reiner Redox-Indikator ist, ergab sich eine direkte Vergleichbarkeit der Messwerte und die Umrechnung über das Molmassenverhältnis würde die Konzentration an freiem Brom ergeben. Der Brom-Verbrauch war ebenso wie die Bromoform-Bildung und die Abnahme des NPOC schneller, allerdings genau wie bei der Chlorung verhältnismäßig gering (< 20 %). Dies fällt in Abbil-

dung 4.29 insbesondere bei den Messwerten für die Zitronensäure auf. Für Acetondicarbon- säure und Lithiumacetoacetat lagen die Unterschiede der FAC-Messwerte zwischen Chlorung und Bromung im Bereich der Messunsicherheit. Auch bei der Bromung veränderte sich der pH-Wert im Verlauf der Experimente nicht.



**Abbildung 4.29:** Zeitliche Verläufe von NPOC (links oben) und FAC (rechts oben) für die Kurzzeit-Ex- perimente mit Zugabe von Natriumbromid. Das Brom wurde mit der DPD-Methode als FAC gemessen und ist dementsprechend als solches dargestellt. Der untere Teil der Abbildung stellt die NPOC-Verläufe vergleichend für die Chlorung und Bromung bei Acetondicarbon- säure (links unten) sowie Lithiumace- toacetat (rechts unten) dar. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen über- lagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

Zusammenfassend reagierten die Einzelverbindungen völlig unterschiedlich auf Chlorung. Unter den gewählten Bedingungen zeigten manche sehr starke Chlorzehrung, wohingegen andere nicht nachweisbar mit dem FAC reagierten. Insbesondere die stickstoffhaltigen Verbindungen ergaben einen deutlichen Chlorverbrauch ohne messbare Chloroform-Bildung aufzuweisen. Die Geschwindigkeiten der Chloroform-Bildung sind zudem sehr unterschiedlich. Dies kann dazu führen, dass aufgrund ihrer Konzentration vermeintlich vernachlässigbare Einzelverbindungen wie Acetondicarbonsäure doch einen erheblichen Beitrag zur Chloroform-Bildung aus Körperflüssigkeiten haben könnten. Dementgegen gehen potentielle Vorläufer für Chloroform wie Brenztraubensäure möglicherweise auch andere Reaktionen ein und tragen dann nur in geringem Maß zur gesamten Chloroform-Bildung bei. Bezogen auf BFA wird dabei deutlich, dass der Hauptanteil an Chloroform (> 99 %) aus Zitronensäure gebildet wird.

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der Chloroform-Bildung aus Zitronensäure deuten die Kurzzeit-Experimente mit Acetondicarbonsäure, Lithiumacetoacetat und Zitronensäure darauf hin, dass die oxidative Decarboxylierung zu Beginn der Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein könnte. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Bromung zu einer wesentlich schnelleren Haloform-Bildung führt als die Chlorung. Letzteres ist auch für andere DNP zu erwarten.

## 4.3. Reaktionskinetik der Chloroform-Bildung

### 4.3.1. Zitronensäure

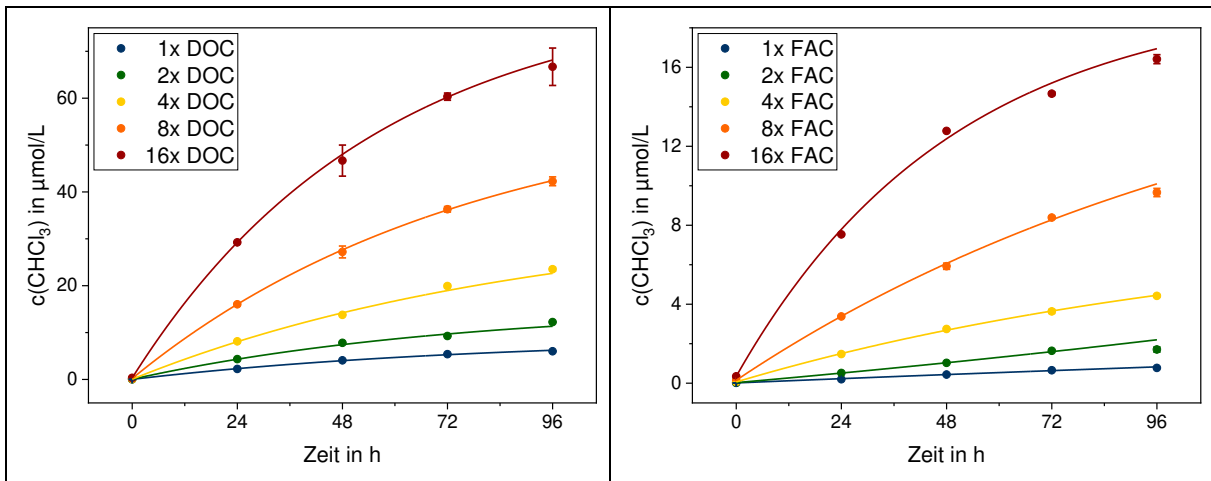
Anhand der Ergebnisse der Chloroform-Bildung aus Kapitel 4.2.3. wurde Zitronensäure als bedeutende Vorläufer-Verbindung identifiziert. Daher sollten nun für diese die Reaktionsordnungen bzgl. Zitronensäure bzw. FAC sowie die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Hierfür wurden bei konstanter FAC- bzw. Zitronensäure-Konzentration die eingesetzten Mengen der Zitronensäure bzw. des FACs variiert. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen wie bei den Untersuchungen zu den Einzelverbindungen gewählt. Die FAC-Konzentration betrug bei variierender Zitronensäure-Konzentration 50 mg/L und die Zitronensäure wurde mit einem DOC von 1, 2, 4, 8 und 16 mg/L eingesetzt. Im umgekehrten Fall wurde der DOC auf 2 mg/L festgelegt und als FAC-Konzentrationen 6, 12, 24, 48 und 96 mg/L verwendet.

In Abbildung 4.30 sind die Verläufe der Chloroform-Bildung für variierende Zitronensäure- bzw. FAC-Konzentrationen aus der Versuchsreihe DOC\_1-4 bzw. FAC\_1-3 dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass eine schnellere Chloroform-Bildung für höhere Konzentrationen sowohl an Zitronensäure als auch an FAC vorlag. Der Anstieg der Chloroform-Konzentration war für alle eingesetzten Konzentrationsverhältnisse linear. Allerdings zeigten die Messwerte bei 72 bzw. 96 Stunden für die jeweils höchsten Konzentrationen des variierten Reaktionspartners deutlich niedrigere Mengen an Chloroform, als für den linearen Verlauf zu erwarten wäre. Dies lässt sich mit dem Verbrauch jeweils eines der Reaktionspartner erklären. Die anderen Versuchsreihen ergaben vergleichbare Ergebnisse.

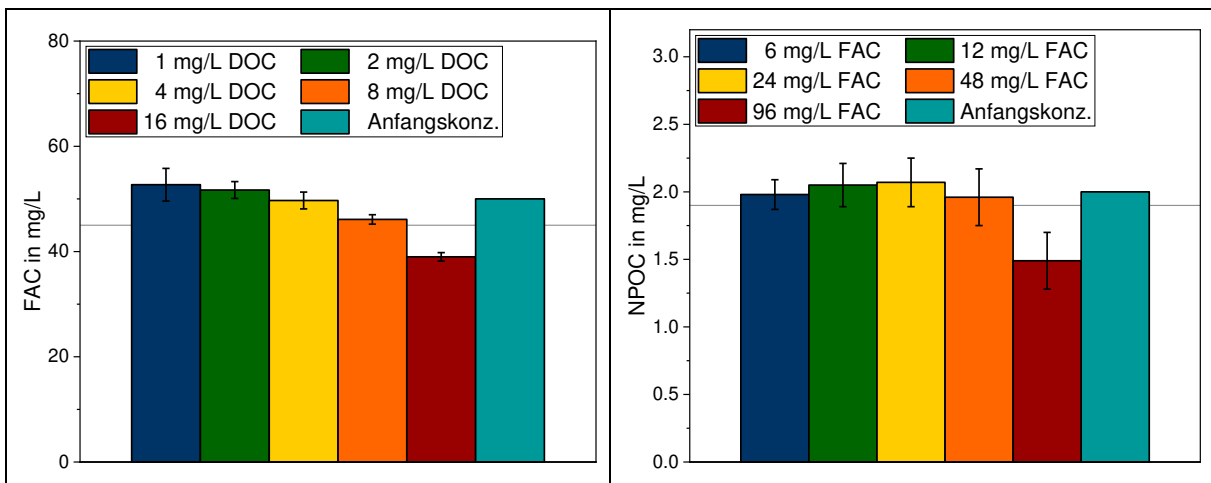
Folglich besteht eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Konzentration der Zitronensäure als auch von der Konzentration des FAC. Die Gesamtreaktion ist in Gleichung (4.7) aufgeführt (vgl. Schema 4.3).







**Abbildung 4.30:** Verlauf der Chloroform-Bildung aus der Chlorung von Zitronensäure über 96 Stunden für die Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter. Die Chloroform-Bildung ist links für variierende Zitronensäure-Konzentrationen ausgedrückt als DOC und rechts für variierende FAC-Konzentrationen dargestellt. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.



**Abbildung 4.31:** Messwerte der FAC- (links) bzw. DOC-Konzentrationen (rechts) nach 24 Stunden für die Kinetik-Experimente. Zusätzlich sind die theoretischen Anfangskonzentrationen aufgetragen. Die grauen Linien bilden die unteren Schwellenwerte von 45 mg/L für FAC bzw. 1.9 mg/L für DOC ab.

Aus kinetischer Sicht wird die Chloroform-Bildung im Verlauf der Reaktion von Zitronensäure mit FAC durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{d[\text{CHCl}_3]}{dt} = k_{\text{oa}} [\text{FAC}]^\alpha [\text{DOC}]^\beta \quad (4.8)$$

wobei  $[\text{CHCl}_3]$  die Chloroform-Konzentration,  $t$  die Zeit,  $k_{\text{oa}}$  die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion,  $[\text{FAC}]$  die FAC-Konzentration,  $\alpha$  die Reaktionsordnung (RO) bzgl. FAC,  $[\text{DOC}]$  die Zitronensäure-Konzentration und  $\beta$  die RO bzgl. Zitronensäure darstellen.

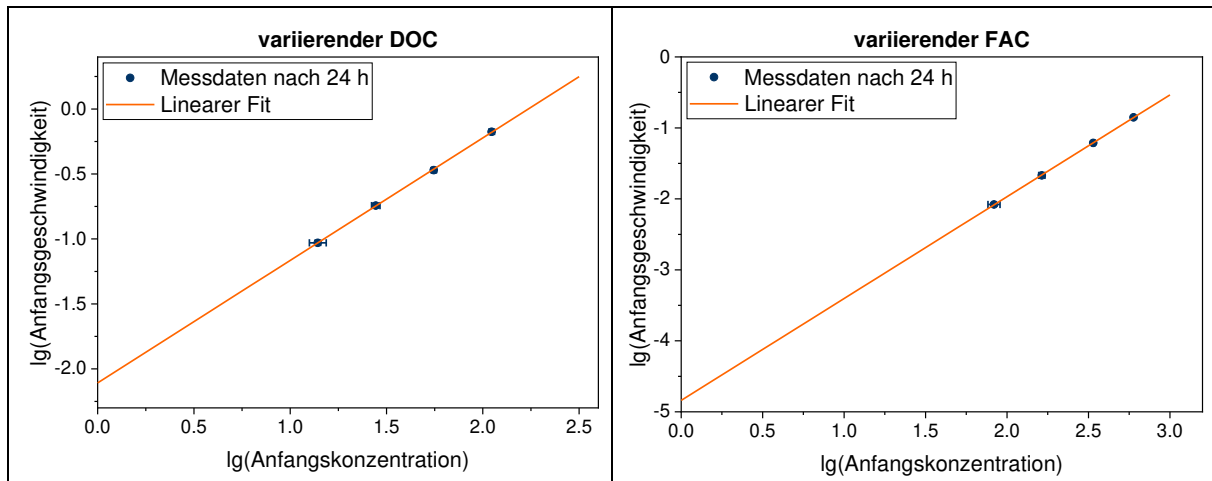
Zur Bestimmung der RO wurde jeweils der Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit  $\lg(v_{\text{Anfang}})$  gegen den Logarithmus der Anfangskonzentration  $\lg(c_{\text{Anfang}})$  aufgetragen, da sich dadurch ein linearer Zusammenhang entsprechend der folgenden Gleichung ergibt:

$$\lg(v) = \lg(k_{\text{oa}}) + \alpha \lg([\text{FAC}]) + \beta \lg([\text{DOC}]) \quad (4.9)$$

wobei  $v$  die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt:

$$v = \frac{d[\text{CHCl}_3]}{dt} \quad (4.10)$$

Dementsprechend können mittels Isolationsmethode über die Steigung die RO und aus dem y-Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Hierfür ist es notwendig, dass die Konzentration der nicht variierten Verbindung als konstant angenommen werden kann. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bedeutet dies, dass die FAC- bzw. die DOC-Konzentration nach 24 Stunden bezogen auf die Messunsicherheit sowie eine Toleranz die Schwellenwerte von 45 mg/L für FAC bzw. 1.9 mg/L für DOC nicht unterschreiten dürfen. In Abbildung 4.31 sind die jeweiligen Messwerte dargestellt, wobei zusätzlich die theoretische Anfangskonzentration aufgetragen ist und die grauen Linien die unteren Schwellenwerte markieren. Anhand der abgebildeten Daten lässt sich eindeutig erkennen, dass die Voraussetzungen der Isolationsmethode nur für die jeweils höchsten Konzentrationen der variierten Verbindung nicht erfüllt wurden. Dementsprechend wurden diese bei den weiteren Auswertungen nicht berücksichtigt.



**Abbildung 4.32:** Auftragung von  $\lg(v_{\text{Anfang}})$  gegen  $\lg(c_{\text{Anfang}})$  für die Versuchsreihen DOC\_1-4 (links) und FAC\_1-3 (rechts). Dargestellt ist zusätzlich zum linearen Fit die Extrapolation zum y-Achsenabschnitt, der für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten benötigt wird.

**Tabelle 4.21:** Übersicht über die Ergebnisse aus den Auftragungen von  $\lg(v_{\text{Anfang}})$  gegen  $\lg(c_{\text{Anfang}})$ . Die Steigung ergibt direkt die jeweilige RO und anhand des y-Achsenabschnitts kann die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden.

Versuchsreihe	y-Achsenabschnitt	Steigung	Pearson-Korrelation
DOC_1-1	$-2.10 \pm 0.05$	$0.80 \pm 0.02$	0.999
DOC_1-2	$-2.15 \pm 0.05$	$0.83 \pm 0.02$	1.000
DOC_1-3	$-2.01 \pm 0.03$	$0.93 \pm 0.02$	1.000
DOC_1-4	$-2.11 \pm 0.02$	$0.94 \pm 0.01$	1.000
FAC_1-1	$-4.25 \pm 0.07$	$1.12 \pm 0.03$	0.999
FAC_1-2	$-4.83 \pm 0.11$	$1.36 \pm 0.04$	0.999
FAC_1-3	$-4.84 \pm 0.02$	$1.43 \pm 0.01$	1.000
FAC_1-4	$-4.58 \pm 0.40$	$1.28 \pm 0.14$	0.988

In Abbildung 4.32 sind die Daten aus den Versuchsreihen DOC\_1-4 bzw. FAC\_1-3 mit Interpolation und Extrapolation zum y-Achsenabschnitt dargestellt. Der zuvor erläuterte lineare Zusammenhang ist in diesen deutlich zu erkennen. Die gleichen Ergebnisse wurden auch für die anderen Versuchsreihen erzielt. Die wesentlichen Daten aus den grafischen Auswertungen sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst.

Aus allen Daten ergab sich die RO von Zitronensäure zu  $(0.87 \pm 0.07)$ , die RO von FAC zu  $(1.30 \pm 0.14)$  und die Geschwindigkeitskonstante zu  $k_{\text{oa}} = (4.39 \pm 2.06) \cdot 10^{-10} \frac{(\frac{\mu\text{mol}}{\text{L}})^{-1.17}}{\text{s}}$ . Diese Ergebnisse gelten für die Gesamtreaktion. An den ungeradzahligen RO lässt sich ableiten, dass die Chlorung von Zitronensäure und die daraus resultierende Chloroform-Bildung einem komplexen Mechanismus folgt. Eine mögliche Reaktionsabfolge ist in Schema 4.3 dargestellt. Darüber hinaus bestätigten die kinetischen Parameter nicht das Ergebnis aus Kapitel 4.2.3.2., in dem der erste Reaktionsschritt, die oxidative Decarboxylierung, als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Betracht gezogen wurde. Möglicherweise könnte aber auch ein Effekt wie Diffusion die Ergebnisse der Kinetik-Experimente beeinflusst haben. An dieser Stelle sind in weiteren Arbeiten zusätzliche Experimente zur Identifizierung möglicher Zwischenprodukte notwendig, um den tatsächlichen Mechanismus aufzuklären.

Wie bereits an den gewählten Reaktionszeiten und der sehr kleinen Geschwindigkeitskonstante zu erkennen ist, handelt es sich bei der Chloroform-Bildung aus Zitronensäure um einen sehr langsamen Prozess. Dies wird auch an den jeweiligen Ausbeuten bezogen auf Zitronensäure deutlich, die in Tabelle 4.22 aufgeführt sind. Selbst nach 96 Stunden und bei einem sehr hohen Verhältnis zwischen FAC und Zitronensäure wurde nicht mehr als 60 % des theoretisch maximal möglichen Chloroforms gebildet.

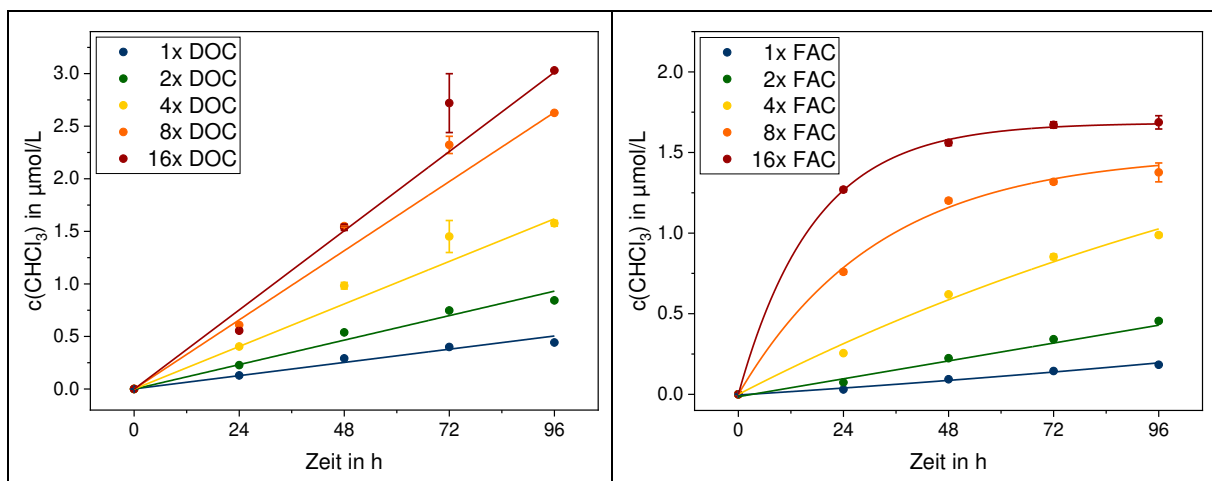
**Tabelle 4.22:** Übersicht über die Ausbeuten bezogen auf Zitronensäure nach 24 und 96 Stunden. Die Werte sind Mittelwerte und Standardabweichungen aus den Untersuchungsreihen DOC\_1-1 bis DOC\_1-4 sowie FAC\_1-1 bis FAC\_1-4.

DOC-Konzentration in mg/L	FAC-Konzentration in mg/L	Ausbeute nach 24 h in %	Ausbeute nach 96 h in %
1	50	13.7 ± 4.8	39.9 ± 10.7
2	50	13.3 ± 4.8	39.1 ± 10.2
4	50	12.3 ± 4.4	33.7 ± 8.4
8	50	11.6 ± 4.6	31.4 ± 7.7
16	50	10.6 ± 4.9	25.4 ± 6.2
2	6	0.8 ± 0.1	3.1 ± 0.5
2	12	1.8 ± 0.2	6.4 ± 0.7
2	24	4.9 ± 1.1	15.9 ± 1.5
2	48	11.7 ± 3.7	34.7 ± 0.2
2	96	28.2 ± 0.9	59.1 ± 0.8

Im Rahmen des EU-Projektes „Intellipool“ wurden die hier erhaltenen Ergebnisse in ein Modell zur Vorhersage von Trihalogenmethan-Konzentrationen im Wasser sowie in der Luft von Schwimmbädern implementiert. Dieses Modell zeigte gute Übereinstimmungen im Vergleich von Modellierung bestehender Schwimmbäder zu den zugehörigen Messwerten. Es wird bereits von Firmen zur Planung der Lüftungsanlage, der Wasseraufbereitung und der Beckenhydraulik neuer Schwimmbad-Einrichtungen verwendet, um Luft- und Wasserqualität im Hinblick auf die Bildung bzw. Entfernung von DNP zu verbessern.

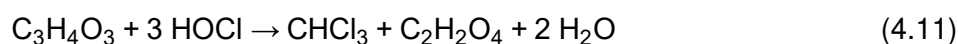
### 4.3.2. Brenztraubensäure

Als weitere Einzelverbindung wurde aufgrund der zuvor erhobenen Daten und der Struktur Brenztraubensäure für die Untersuchung der kinetischen Parameter ausgewählt. Acetondicarbonsäure und Lithiumacetoacetat wurden ausgeschlossen, da selbst bei deutlich kürzeren Reaktionszeiten die Veränderungen in FAC bzw. DOC für die Isolationsmethode zu groß waren. Dementgegen zeigten die vorherigen Experimente mit Brenztraubensäure die Möglichkeit die Isolationsmethode anzuwenden sowie die nächst höchste Chloroform-Bildung nach Zitronensäure. Die Bedingungen für die Experimente mit Brenztraubensäure wurden analog denen mit Zitronensäure gewählt, allerdings wurden die FAC-Konzentrationen bei der Versuchsreihe mit konstantem DOC verdoppelt.

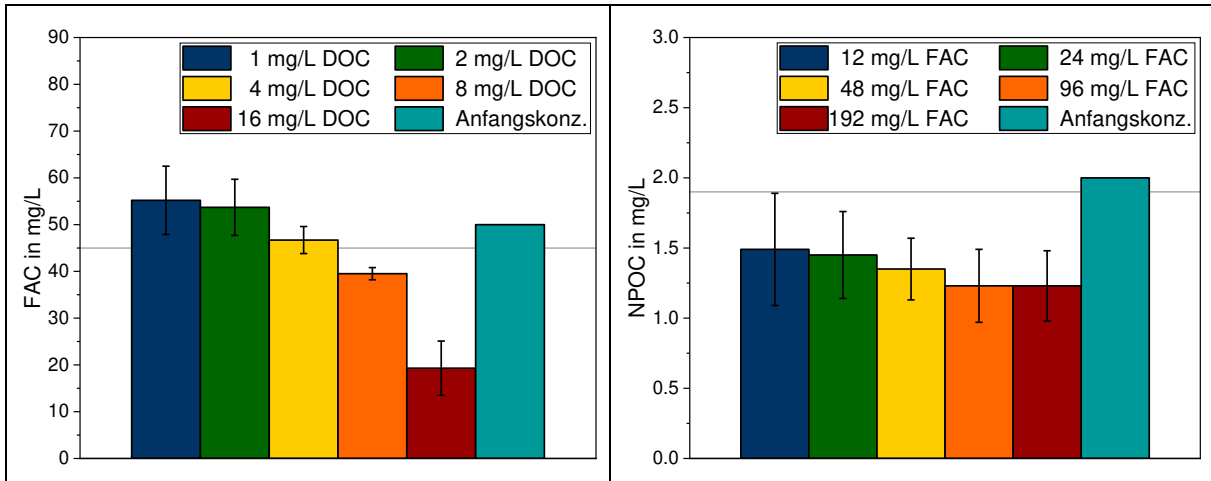


**Abbildung 4.33:** Verlauf der Chloroform-Bildung aus der Chlorung von Brenztraubensäure über 96 Stunden für die Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter. Die Chloroform-Bildung ist links für variierende Brenztraubensäure-Konzentrationen ausgedrückt als DOC und rechts für variierende FAC-Konzentrationen dargestellt. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

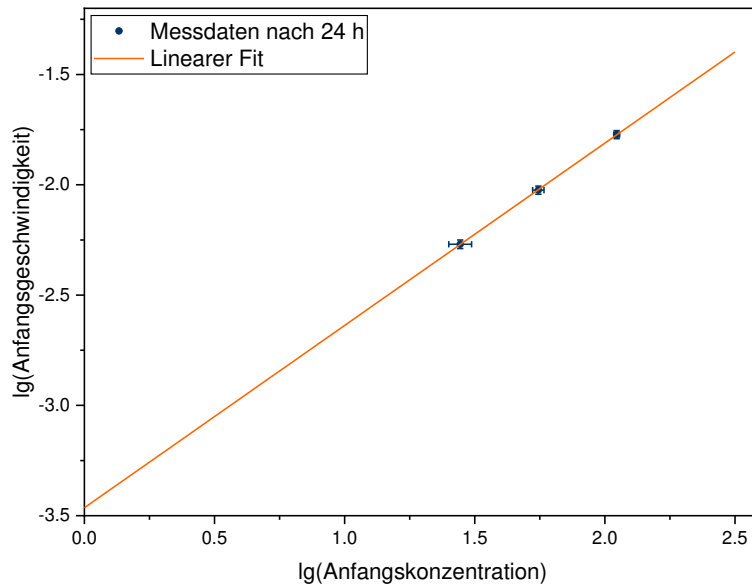
In Abbildung 4.33 ist die Chloroform-Konzentration im Verlauf des Experiments dargestellt. Hier ergaben sich im Gegensatz zu Zitronensäure keine linearen Abhängigkeiten der Chloroform-Konzentration von der Zeit. Insbesondere bei variierendem FAC flachten die Kurven schon nach 48 Stunden deutlich ab und erreichten bei den höchsten FAC-Konzentrationen bereits nach 72 Stunden ein Plateau. Bei variierendem DOC ergab sich zudem für die beiden höchsten Brenztraubensäure-Konzentrationen bis 48 Stunden ein zueinander identischer Verlauf. Dennoch ergab sich auch bei diesen Versuchsreihen wie bei den Kinetik-Untersuchungen zu der Chlorung von Zitronensäure eine Abhängigkeit sowohl von Brenztraubensäure als auch von FAC. Die Gesamtreaktion entsprechend der Haloform-Reaktion ist in Gleichung (4.11) aufgeführt:



Die in Kapitel 4.3.1. bereits für Zitronensäure aufgeführten kinetischen Betrachtungen gelten in der dort dargestellten Form auch für Brenztraubensäure (vgl. Gleichung (4.8) bis Gleichung (4.10)). Dementsprechend können auch hier mittels Isolationsmethode die RO und Geschwindigkeitskonstante aus den Steigungen bzw. dem y-Achsenabschnitt der Auftragungen von  $\lg(v_{\text{Anfang}})$  gegen  $\lg(c_{\text{Anfang}})$  bestimmt werden. Auch hier müssen die Konzentrationen des nicht variierten Reaktionspartners konstant sein, wobei dieselben unteren Schwellenwerte wie bei Zitronensäure ( $c(\text{FAC}) \geq 45 \text{ mg/L}$ ;  $c(\text{DOC}) \geq 1.9 \text{ mg/L}$ ) vorausgesetzt wurden. Die zugehörigen Messdaten sind in Abbildung 4.34 dargestellt. In dieser ist zu erkennen, dass die Brenztraubensäure-Konzentrationen für jede der variierten FAC-Konzentrationen bereits nach 24 Stunden unter  $1.5 \text{ mg/L}$  abgesunken waren. Auch bei variiertem DOC wurden nur für die drei niedrigsten Brenztraubensäure-Konzentrationen hinreichend stabile FAC-Konzentrationen gemessen. Dass einige dieser deutlich höher als der Wert der theoretischen Anfangskonzentration waren, hängt mit den bereits zuvor diskutierten Voraussetzungen der DPD-Methode (20-fache Verdünnung; relativ große Messunsicherheit) zusammen. Dementsprechend wurden alle Daten, die die Voraussetzungen für die Isolationsmethode nicht erfüllten, von den weiteren Auswertungen ausgeschlossen.



**Abbildung 4.34:** Messwerte der FAC- (links) bzw. DOC-Konzentrationen (rechts) nach 24 Stunden für die Kinetik-Experimente. Zusätzlich sind die theoretischen Anfangskonzentrationen aufgetragen. Die grauen Linien bilden die unteren Schwellenwerte von 45 mg/L für FAC bzw. 1.9 mg/L für DOC ab.



**Abbildung 4.35:** Auftragung von  $\lg(v_{\text{Anfang}})$  gegen  $\lg(c_{\text{Anfang}})$  für die Versuchsreihe DOC\_2-3. Dargestellt ist zusätzlich zum linearen Fit die Extrapolation zum y-Achsenabschnitt, der für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten benötigt wird.

**Tabelle 4.23:** Übersicht über die Ergebnisse aus den Auftragungen von  $\lg(v_{\text{Anfang}})$  gegen  $\lg(c_{\text{Anfang}})$ . Die Steigung ergibt direkt die jeweilige RO und anhand des y-Achsenabschnitts kann die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Aufgrund zu starker Veränderung des DOCs konnten für variierende FAC-Konzentrationen keine Ergebnisse erzielt werden.

Versuchsreihe	y-Achsenabschnitt	Steigung	Pearson-Korrelation
DOC_2-1	$-3.47 \pm 0.06$	$0.83 \pm 0.03$	0.999
DOC_2-2	$-3.45 \pm 0.09$	$0.86 \pm 0.05$	0.998
DOC_2-3	$-3.46 \pm 0.01$	$0.83 \pm 0.01$	1.000
FAC_2-1	---	---	---
FAC_2-2	---	---	---
FAC_2-3	---	---	---

In Abbildung 4.35 sind die Daten aus der Versuchsreihe DOC\_2-3 mit Interpolation und Extrapolation zum y-Achsenabschnitt dargestellt. Auch hier ist der lineare Zusammenhang deutlich zu erkennen. Entsprechende Ergebnisse wurden auch für die anderen Versuchsreihen mit variierender Brenztraubensäure-Konzentration erzielt. Die wichtigsten Daten aus den grafischen Auswertungen sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst.

Da die Voraussetzungen für die Isolationsmethode bei variierendem FAC nicht erfüllt waren, konnten die RO von FAC sowie die Geschwindigkeitskonstante nicht bestimmt werden. Aus den verfügbaren Daten ergab sich die RO von Brenztraubensäure zu  $(0.84 \pm 0.02)$ . Auch hier scheint ein komplexer Mechanismus vorzuliegen.

An den Ausbeuten, die in Tabelle 4.24 aufgeführt sind, wird deutlich, dass die Bildung von Chloroform (**43**) aus Brenztraubensäure (**42**) deutlich langsamer als für Zitronensäure abläuft oder einen geringeren Anteil bezogen auf mögliche Nebenreaktionen ausmacht. Die Ausbeuten betragen selbst nach 96 Stunden in keinem der Experimente mehr als 3 %. Unter der Annahme, dass die Haloform-Reaktion ohne Nebenreaktionen abläuft, wäre keine messbare Veränderung des NPOC zu erwarten. Die starke Abnahme bereits nach 24 Stunden deutet darauf hin, dass deutlich schnellere Reaktionen ablaufen und die Chloroform-Bildung eine Nebenreaktion zu diesen darstellt. In Schema 4.4 sind vier potentielle Reaktionen dargestellt, die bei der Chlorung von Brenztraubensäure (**42**) ablaufen könnten. Bei allen vier Reaktionen entstehen flüchtige Kohlenstoffverbindungen ( $\text{CO}_2$  bzw. Chloroform (**43**)), die von der NPOC-Methode nicht erfasst werden und dementsprechend die gemessenen Abnahmen auch in der



Höhe erklären. Zudem ist das bei der Haloform-Reaktion entstehende Oxalat (**45a**) ein Reduktionsmittel, das unter Bildung von CO<sub>2</sub> mit FAC weiterreagieren und somit auch zu der höheren Abnahme der NPOC-Konzentration beitragen kann.

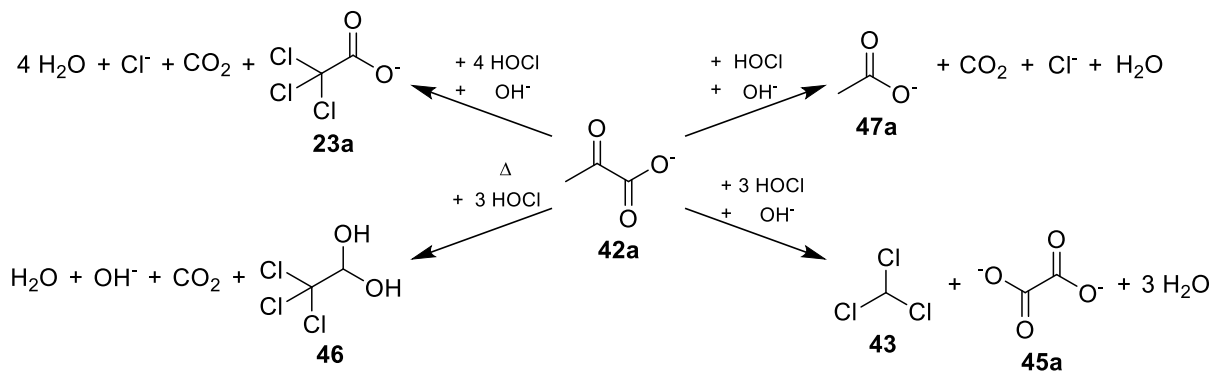
Besonders interessant ist die in Schema 4.4 links unten dargestellte Reaktion, bei der Chloralhydrat (**46**) entsteht. Dieses ist entgegen der Erlenmeyer-Regel unter Schwimmbadbedingungen stabil und wurde bereits nachgewiesen.

Darüber hinaus unterliegen die bei den vorgeschlagenen Reaktionen entstehenden Produkte Trichloressigsäure (**23**), Chloralhydrat (**46**) und Essigsäure (**47**) unter den gewählten Bedingungen keiner weiteren Veränderung und sind zudem nicht flüchtig. Dementsprechend können diese von der NPOC-Methode erfasst werden. Der bei einer Messung theoretisch resultierende NPOC würde 1.33 mg/L betragen und stimmt im Bereich der Messunsicherheit mit den Messwerten überein.

Um herauszufinden, welche der vorgeschlagenen Reaktionen die Hauptreaktion ist, sind weitere Untersuchungen zu den entstehenden Produkten notwendig. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da der Fokus auf Chloroform und anderen DNP (vgl. Kapitel 4.4) lag.

**Tabelle 4.24:** Übersicht über die Ausbeuten bezogen auf Brenztraubensäure nach 24 und 96 Stunden. Die Werte sind Mittelwerte und Standardabweichungen aus den Untersuchungsreihen DOC\_2-1 bis DOC\_2-3 sowie FAC\_2-1 bis FAC\_2-3.

DOC-Konzentration in mg/L	FAC-Konzentration in mg/L	Ausbeute nach 24 h in %	Ausbeute nach 96 h in %
1	50	0.49 ± 0.05	1.59 ± 0.14
2	50	0.44 ± 0.03	1.56 ± 0.16
4	50	0.40 ± 0.05	1.58 ± 0.21
8	50	0.29 ± 0.04	1.28 ± 0.18
16	50	0.11 ± 0.03	0.64 ± 0.09
2	12	0.07 ± 0.01	0.32 ± 0.02
2	24	0.15 ± 0.01	0.75 ± 0.10
2	48	0.45 ± 0.06	1.58 ± 0.27
2	96	1.22 ± 0.20	2.19 ± 0.43
2	192	1.93 ± 0.52	2.65 ± 0.47

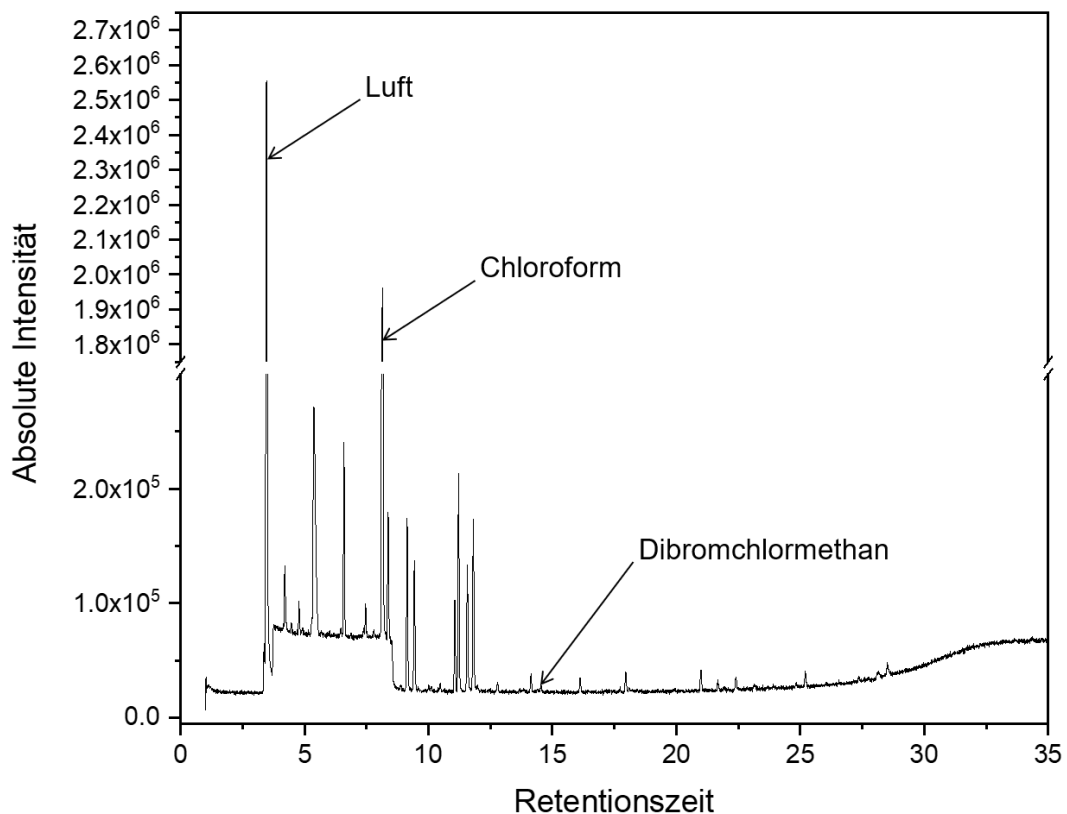


**Schema 4.4:** Übersicht über potentielle Reaktionen, die Brenztraubensäure (42) bei der Chlorung eingehen könnte. Ausgehend von dem für die Experimente gewählten pH-Wert von ca. 7.0 wurden die Säuren entsprechend ihrem pK<sub>S</sub>-Wert deprotoniert dargestellt. Dementsprechend führt die Chlorung des Pyruvats (42a) in der Reaktion links oben zu Trichloracetat (23a), in der Reaktion links unten zu Chloralhydrat (46) und in der Reaktion rechts oben zu Acetat (47a). Rechts unten ist die Haloform-Reaktion dargestellt, bei der Chloroform (43) und Oxalat (45a) entstehen.

Anhand der hier erzielten Ergebnisse zur Kinetik der Chloroform-Bildung kann zusammengefasst werden, dass diese Prozesse für Zitronensäure und Brenztraubensäure sehr langsam ablaufen und für letztere eine andere Reaktion den wichtigeren Reaktionspfad darstellt. In Hinblick auf die praktische Anwendung im Schwimmbad bedeutet dies, dass Chloroform reduziert oder sogar vermieden werden kann, wenn die potentiellen Vorläufer-Verbindungen hinreichend schnell aus dem Kreislauf entfernt werden. Da es sich bei den hier untersuchten Einzelverbindungen allerdings um gelöste Stoffe handelt, die mit den zugelassenen Filtrationsmethoden nicht ausgetragen werden können, muss zunächst eine geeignete Methode zur Entfernung dieser gefunden werden.

## 4.4. Untersuchungen zu weiteren Desinfektionsnebenprodukten

Wie bereits im Theorieteil angeführt, gibt es neben Chloroform eine Vielzahl weiterer DNP (vgl. Kapitel 2.3.3.). Dies wird auch in Abbildung 4.36 deutlich, die ein Gaschromatogramm zeigt, das mittels Purge and Trap von einer Probe aus HB 2 aufgenommen wurde. Markiert sind in dem Chromatogramm die Peaks von Luft sowie den detektierbaren Haloformen (Chloroform und Bromdichlormethan). Dibromchlormethan und Bromoform waren mit dieser Methode in der Probe nicht nachweisbar. Neben halogenierten DNP traten auch oxidierte DNP auf. Allerdings konnte nicht jedem Peak eindeutig ein DNP zugeordnet werden.



**Abbildung 4.36:** Gaschromatogramm einer Probe aus HB 2, die mittels Purge and Trap auf flüchtige DNP untersucht wurde. Markiert sind die aufgetretenen Peaks der Haloforme sowie der Peak von Luft.

Aufgrund der Vielzahl an DNP sollten im letzten Teil dieser Arbeit weitere relevante DNP hinsichtlich ihrer Entstehung untersucht werden. Dabei fiel die Auswahl zum einen auf Chlorcyan und zum anderen auf Trichloramin, da es sich bei beiden um flüchtige, potentiell gesundheitsschädliche Substanzen handelt.<sup>[82, 89]</sup> Ziel war daher, für beide Verbindungen kinetische Daten analog zu Chloroform zu erheben, um Möglichkeiten zu finden, mit denen die Entstehung beeinflusst werden kann. Allerdings mussten zunächst geeignete Methoden etabliert werden.

#### 4.4.1. Chlorcyan

Aufgrund der sehr hohen inhalativen Toxizität von Chlorcyan besteht im Schwimmbadbereich eine große Relevanz hinsichtlich der gesundheitlichen Auswirkungen. Daher wurde eine neue HS-GC/MS-Methode in Zusammenarbeit mit einem Medizindoktoranden (Maximilian Schreck) entwickelt.<sup>[111]</sup>

Zunächst wurde eine GC/MS-Methode erstellt. Als Grundlage wurde die GC/MS-Methode für die THM verwendet und an die Voraussetzungen (z.B. Masse-zu-Ladung-Verhältnis) von Chlorcyan angepasst (s. Kapitel 3.6.1.). Dabei wurden als Inkubationsparameter zunächst 60 °C und eine Dauer von 20 Minuten gewählt.

Erste Untersuchungen mit Chlorcyan ergaben einen deutlichen Peak bei einer Retentionszeit von 4.1 – 4.3 Minuten, der das zu erwartende Chlor-Isotopenmuster von 3:1 bei den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen ( $m/z$ ) von 61 und 63 aufwies. Das Verwenden unterschiedlicher Chlorcyan-Konzentrationen lieferte zudem einen ersten Anhaltspunkt, dass mit steigender Konzentration das Integral der Peakfläche linear zunahm. Somit waren alle Voraussetzungen erfüllt, um eine Quantifizierung von Chlorcyan zu ermöglichen.

Zur Optimierung der Methode wurden als erstes drei verschiedene Temperaturprogramme untersucht (s. Tabelle 4.25, Methoden 1 bis 3). Dabei ergaben sich nur relativ geringe Unterschiede und die größten Peakflächen waren bei Methode 1 zu beobachten, die dann im weiteren Verlauf verwendet wurde. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde zur Beschleunigung der einzelnen Untersuchungen eine isotherme Methode (Tabelle 4.25, Methode 4) eingeführt, die keine negativen Auswirkungen auf die Messungen mit sich brachte (s.u.). Da auch hier die Retentionszeit unter fünf Minuten lag, wurde die Messdauer der isothermen Methode auf sechs Minuten reduziert, um die einzelnen Messungen noch weiter zu beschleunigen. Die Untersuchung von Reinstwasser im Anschluss an Proben mit hohen Chlorcyan-Konzentrationen ergab, dass auch bei der kurzen isothermen Methode keine Verschleppungen des Analyten auftraten.

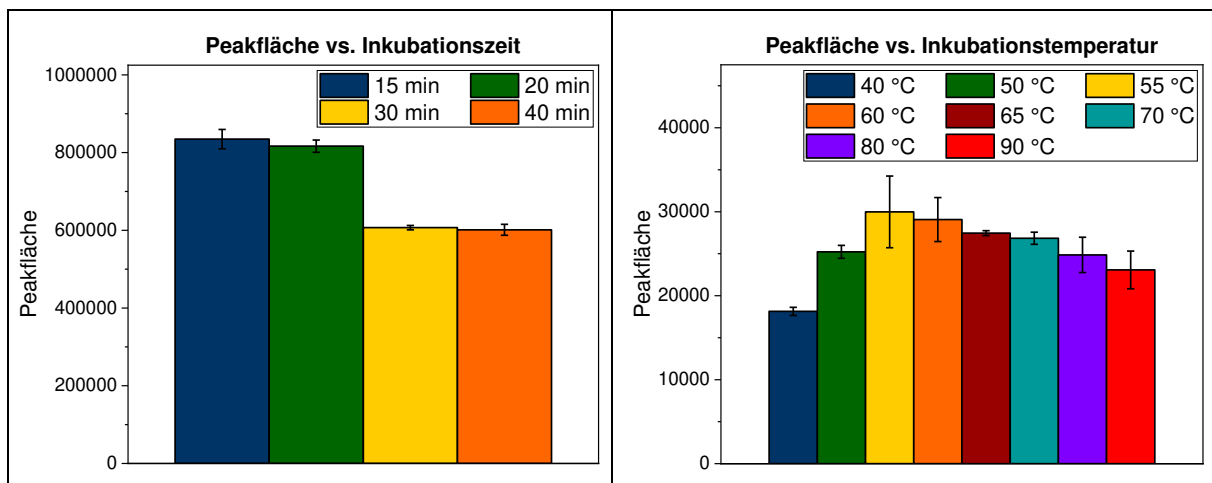
**Tabelle 4.25:** Übersicht über die unterschiedlichen Temperaturprogramme am GC/MS. Die isotherme Methode wurde erst zu einem späteren Zeitpunkt eingeführt.

<b>Methode 1</b>	<b>Methode 2</b>	<b>Methode 3</b>	<b>Methode 4 (isotherm)</b>
50 – 100 °C bei 5.00 °C/min	80 °C halten für 10.00 min	50 – 100 °C bei 8.50 °C/min	50 °C halten für 15.00 min
100 – 200 °C bei 20.00 °C/min	80 – 200 °C 20.00 °C/min	100 – 200 °C bei 20.00 °C/min	
200 °C halten für 5.00 min	200 °C halten für 5.00 min	200 °C halten für 4.12 min	
<i>Gesamtzeit:</i> 20 min	<i>Gesamtzeit:</i> 21 min	<i>Gesamtzeit:</i> 15 min	<i>Gesamtzeit:</i> 15 min

Anschließend wurden verschiedene Inkubationsparameter untersucht, um die Peakfläche zu optimieren. In einer ersten Untersuchungsreihe wurde die Inkubationszeit bei einer Chlorcyan-Konzentration von 100 µg/L und in einer zweiten Untersuchungsreihe die Inkubationstemperatur bei einer Chlorcyan-Konzentration von 15 µg/L variiert (s. Tabelle 4.26). Die Ergebnisse beider Untersuchungsreihen sind in Abbildung 4.37 dargestellt, in der zu erkennen ist, dass die optimalen Bedingungen für die Inkubation 15 – 20 Minuten bei 55 - 60 °C betragen. Auch längere Inkubationszeiten bei 40 °C ergaben keine Verbesserung des Messsignals. Eine Inkubationszeit von 15 Minuten ergab im Vergleich zu einer Inkubationszeit von 20 Minuten zwar fast identische Peakflächen, wies aber größere Schwankungen zwischen den einzelnen Messwerten auf. Daher wurden die Proben im weiteren Verlauf bei 60 °C für 20 Minuten inkubiert, um eine bessere Einstellung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Gasphase zu gewährleisten.

**Tabelle 4.26:** Übersicht über die untersuchten Kombinationen der Inkubationsparameter. Angegeben sind jeweils Inkubationstemperatur und Inkubationszeit. Leere Zellen bedeuten, dass zu der logisch passenden Kombination keine Untersuchung durchgeführt wurde.

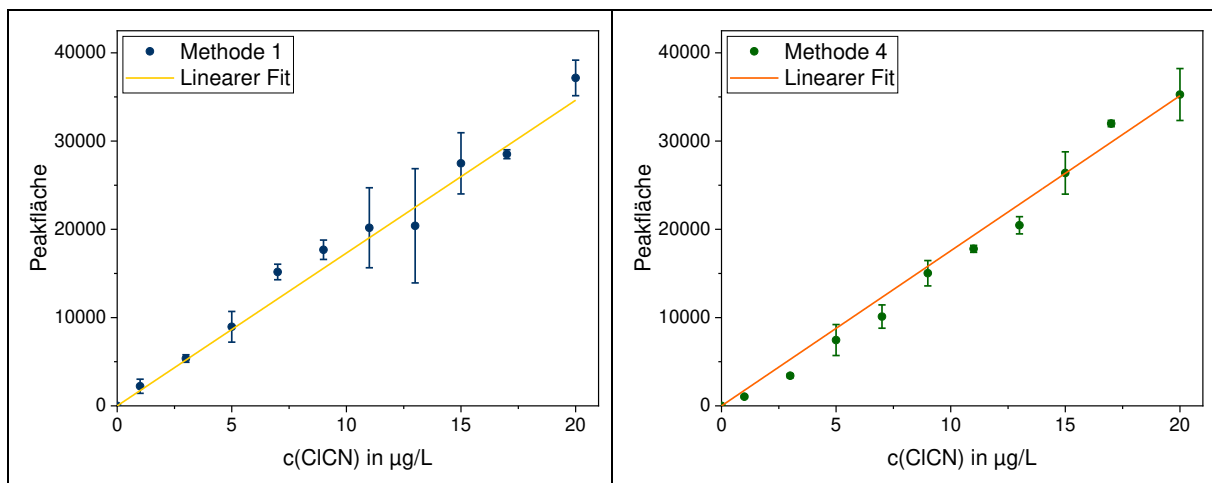
	variierende Inkubationszeit			
		40 °C; 20 min	40 °C; 30 min	40 °C; 40 min
variierende Inkubationstemperatur		50 °C; 20 min		
		55 °C; 20 min		
	60 °C; 15 min	60 °C; 20 min	60 °C; 30 min	60 °C; 40 min
		65 °C; 20 min		
		70 °C; 20 min		
		80 °C; 20 min		
		90 °C; 20 min		



**Abbildung 4.37:** Peakfläche bei unterschiedlichen Inkubationsparametern. Links ist die Abhängigkeit von der Inkubationszeit bei einer Chlorcyan-Konzentration von 100 µg/L sowie einer Inkubationstemperatur von 60 °C und rechts die Abhängigkeit von der Inkubationstemperatur bei einer Chlorcyan-Konzentration von 15 µg/L sowie einer Inkubationszeit von 20 Minuten dargestellt.

Anschließend wurde die untere Nachweisgrenze bestimmt. Ziel war eine Quantifizierungsgrenze bei  $0.1 \mu\text{g/L}$ . Dies konnte nicht erreicht werden, da sich bei den Messungen herausstellte, dass im Blindwert, bestehend aus Puffer und Hypochlorit, immer ein deutlicher Peak auftrat, der über das Chlorisotopenmuster eindeutig Chlorcyan zuzuordnen war. Das Integral der Peakfläche des Blindwerts wurde in einer 20-fach-Bestimmung mit  $470 \pm 219$  gemessen. Somit liegt die Quantifizierungsgrenze für Chlorcyan mit der hier entwickelten HS-GC/MS-Methode bei  $1 \mu\text{g/L}$  (Peakfläche  $> 3000$ ).

Dementsprechend wurden die ersten Kalibrierkurven in einem Bereich ausgehend von  $1 \mu\text{g/L}$  und mit einer oberen Grenze von  $20 \mu\text{g/L}$  aufgenommen. Diese sind vergleichend für Methode 1 und Methode 4 in Abbildung 4.38 dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass – wie oben bereits erwähnt – kein nennenswerter Unterschied zwischen den beiden Methoden auftrat. Die zugehörigen Funktionen der Fits sind  $y = 1731 x$  für Methode 1 bzw.  $y = 1757 x$  für Methode 4 und die jeweiligen Pearson-Korrelationen lag bei 0.998 bzw. 0.994. Somit sind beide Methoden sehr gut für die Quantifizierung von Chlorcyan aus Schwimmbadproben geeignet, wobei die isotherme Methode 4 aufgrund des höheren Probendurchsatzes zu bevorzugen ist.



**Abbildung 4.38:** Kalibrierkurven für die Methoden 1 und 4. Als limitierender Faktor wurde KCN verwendet und die Chlorkonzentration wurde auf  $0.5 \text{ mg/L}$  festgelegt. Die dargestellten Daten wurden gegen den Blindwert korrigiert.

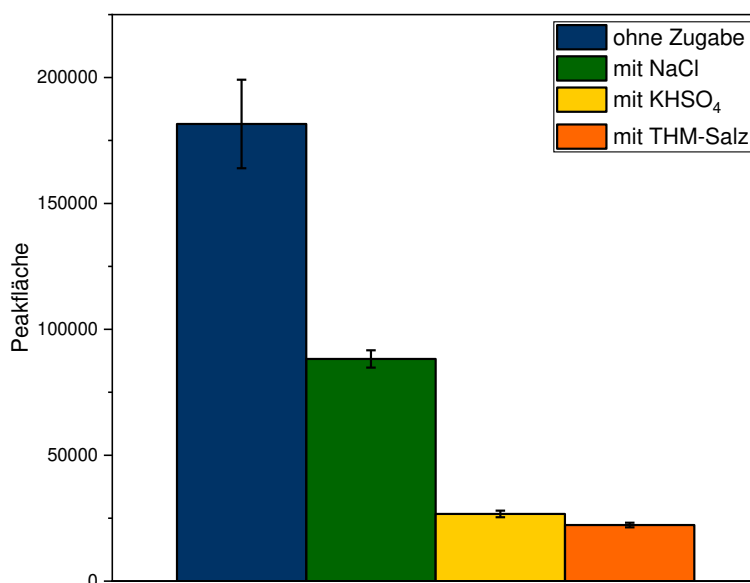
Als nächstes wurden Untersuchungen zum Blindwert durchgeführt, da unklar war, woraus dieser resultiert. Zunächst wurde nur Reinstwasser als Blindwert gemessen. Dies ergab keinen Peak. Anschließend wurde Hypochlorit in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Puffer untersucht, wobei der bereits oben beschriebene Peak auftrat. Untersuchungen von verschiedenen Kombinationen aus diversen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Salzen und Hypochlorit-Quellen führten alle zum gleichen Ergebnis. Daher wurden Hypochlorit und Puffer getrennt untersucht, was wiederum in beiden Fällen zu keinem Peak führte. Folglich musste die Ursache für den Blindwert in der Reaktion von Hypochlorit mit Verunreinigungen/ Beimengungen des Puffers liegen. Nachforschungen hierzu ergaben, dass Kaliumhexacyanoferrat ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) in geringen Mengen im Puffer enthalten war. Dieses spaltet unter den gegebenen Bedingungen  $\text{CN}^-$  ab, welches wiederum mit dem Hypochlorit zu Chlorcyan reagiert. Dies wurde in der Arbeit von Maximilian Schreck genutzt, um mit Hypochlorit als limitierendem Faktor und  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  im Überschuss ( $c = 125 \mu\text{mol}$ ) eine alternative Methode zur Chlorbestimmung über Chlorcyan zu entwickeln.<sup>[111]</sup> Zudem wurde infolgedessen die Vorgehensweise abgewandelt: Die Konzentration des Puffers wurde um 50 % reduziert, d.h. es wurden jeweils 2.5 mL Hypochlorit in Puffer vorgelegt und mit entsprechenden Mengen Reinstwasser auf 5.0 mL ergänzt.

Zur Optimierung der Peakflächen bei der Chlormessung wurden wie bei der Bestimmung von THM Salze zugegeben. Diese wurden in denselben Konzentrationen auch auf Chlorcyan angewendet. Das Natriumchlorid ( $c(\text{NaCl}) = 200 \text{ g/L}$ ) und das Kaliumhydrogensulfat ( $c(\text{KHSO}_4) = 80 \text{ g/L}$ ) wurden jeweils einzeln und auch zusammen zugegeben und direkt mit Proben ohne Zugabe dieser verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.39 dargestellt. Wie dort zu erkennen ist, ergaben sich durch die Salzzugabe deutlich kleinere Peakflächen, weshalb im weiteren Verlauf auch bei den Chlorcyan-Messungen auf die Zugabe von Salzen verzichtet wurde. Der Grund für die kleineren Peakflächen könnte im Fall des  $\text{KHSO}_4$  in der Veränderung des pH-Wertes oder dem Oxidationspotential des Salzes liegen. Im Fall des  $\text{NaCl}$  könnte Halogenaustausch stattfinden, da Chlorcyan eine Halogen-Pseudohalogen-Verbindung ist:



Unter diesen Umständen wäre mit der Bildung von  $\text{CN}^-$ -Ionen zu rechnen und damit niedrigere Konzentrationen an Chlorcyan messbar.





**Abbildung 4.39:** Peakflächen für eine Konzentration an FAC von 1.0 mg/L in Abhängigkeit der Zugabe verschiedener Salze.

Anschließend wurden verschiedene Untersuchungen zu potentiellen Chlorquellen durchgeführt, um diese als limitierenden Faktor bei der Erstellung der Kalibrierkurve zu verwenden. Da sich Hypochlorit-Lösungen nur mäßig gut auf definierte Konzentrationen einstellen ließen und auch eine Messung mit DPD vor jeder Untersuchungsreihe nicht die gewünschten Verbesserungen in den Kalibrierkurven ergaben, wurde Chloramin T getestet. Dieses wird in der Cyanid-Bestimmung nach den DEV (s. Kapitel 3.1.2.9.) zur Umwandlung des  $\text{CN}^-$  zu Chlorcyan verwendet, welches in dieser Reaktionsmischung wiederum weiter zu einem Farbstoff reagiert. Die Kalibrierkurve mit Chloramin T als limitierender Faktor ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Diese zeigte die beste Linearität ( $y = 8048x + 1611$ ) mit einer Pearson-Korrelation von 0.999. Gründe hierfür sind zum einen die Möglichkeit der genauen Einstellung einer definierten Chlor-Konzentration und zum anderen das Vermeiden von überschüssigem FAC, das wiederum zum Abbau von Chlorcyan führen kann (vgl. Wu et al.).<sup>[101]</sup>

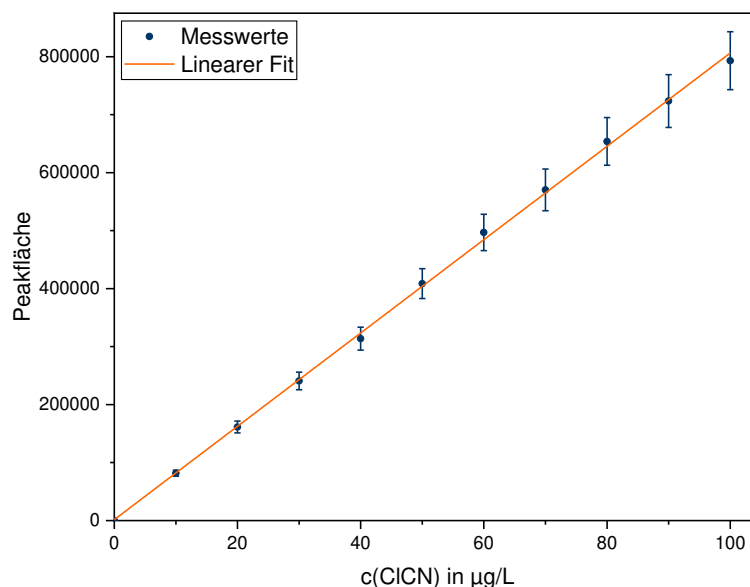
Zur Bestimmung der Abweichungen der einzelnen Messwerte wurden Zehnfach-Bestimmungen durchgeführt. Diese ergaben relative Standardabweichungen von 7.5 bzw. 6.8 % bei Chlorcyan-Konzentrationen von 10 bzw. 100  $\mu\text{g/L}$ .

Mit der neu entwickelten HS-GC/MS-Methode wurden erste Schwimmbadproben auf Chlorcyan untersucht. Dabei ergaben sich Konzentrationen zwischen 2.6 und 40.2  $\mu\text{g/L}$ , wobei

teilweise große Schwankungen innerhalb eines Beckens auftraten und eine starke Abhängigkeit von der FAC-Konzentration aufgezeigt werden konnte (vgl. Dissertation von Maximilian Schreck).<sup>[111]</sup>

Zur Vermeidung von potentiellen Verlusten des Analyten während des Transports wurden abschließend Untersuchungen zur Probenkonservierung durchgeführt, wobei auf der einen Seite das Abfangen des FAC mit Ascorbinsäure bzw. Ammoniumchlorid und auf der anderen Seite die Beeinflussung des pH-Werts mit Salzsäure getestet wurden. Mit keinem der Zusätze konnte eine positive Beeinflussung des Messsignals weder von Laborproben noch von realen Schwimmbadproben beobachtet werden. Im Fall von Ascorbinsäure und Ammoniumchlorid ergaben sich sogar deutlich niedrigere Peakflächen. Hier sind in künftigen Arbeiten weitere Untersuchungen nötig, um äußere Einflüsse auf den Zerfall von Chlorcyan zu reduzieren.

Insgesamt konnte für die Quantifizierung von Chlorcyan eine HS-GC/MS-Methode entwickelt werden, die für die Bestimmung von Chlorcyan-Konzentrationen zwischen 1 und 100 µg/L und für reale Schwimmbadproben geeignet ist. Die optimalen Bedingungen hinsichtlich Peakfläche und Probendurchsatz ergaben sich mit der isothermen Methode (s. Tabelle 4.25, Methode 4 verkürzt auf 6 Minuten) und einer Inkubation der Probe bei 60 °C für 20 Minuten. Hinsichtlich der Probenkonservierung sind weitere Untersuchungen in künftigen Arbeiten notwendig.



**Abbildung 4.40:** Kalibrierkurve mit Chloramin T als limitierender Faktor. Die Konzentration an Kaliumcyanid betrug 4.24 mg/L. Aufgrund der Vorgehensweise ergab sich kein Chlorcyan-Peak für die Blindwert-Probe, da diese kein Chloramin T enthielt.

#### 4.4.2. Trichloramin

Trichloramin hat in den letzten Jahren an Bedeutung im Schwimmbadbereich gewonnen, da es im Verdacht steht Asthma auszulösen. Daher wurde diese Verbindung als besonders relevantes, stickstoffhaltiges DNP für nähere Untersuchungen ausgewählt.

Trichloramin konnte mit HS-GC/MS nicht detektiert werden, da es sich vermutlich vor Erreichen des Detektors zersetzt. Daher sollte eine apparativ möglichst einfache Methode zur Quantifizierung von Trichloramin etabliert werden. Die Methode von Soltermann et al. erfüllte als einzige literaturbekannte Methode die gewünschten Anforderungen.<sup>[92, 93]</sup>

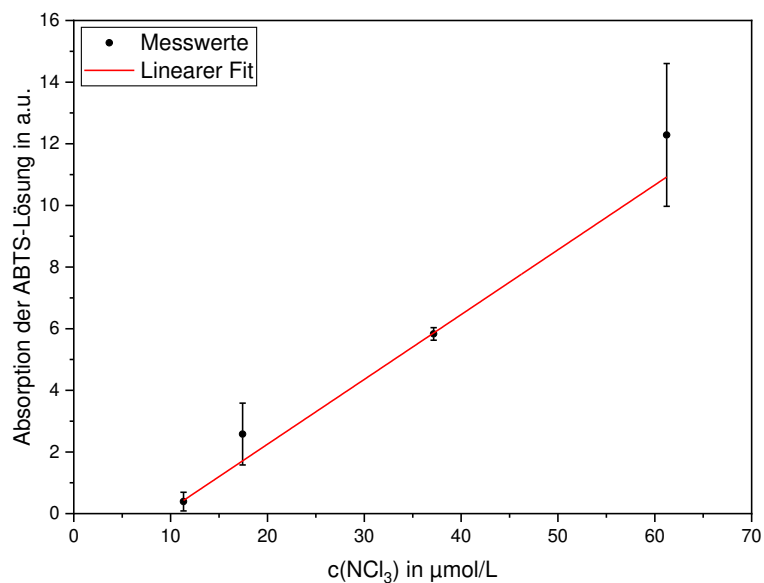
Zunächst wurde die Apparatur in Zusammenarbeit mit einem Forschungspraktikanten (B.Sc. Fabian Ebner) entsprechend den Vorgaben von Soltermann et al. aufgebaut (s. Abbildung 3.1) und der Farbstoff auf seine Spezifität getestet.<sup>[92, 93]</sup> Dabei zeigte sich schnell, dass das 2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) (ABTS) eine relativ unspezifische Farbreaktion mit Oxidationsmitteln und insbesondere auch mit Hypochlorit zeigt.

Erste Versuche mit 1 %iger Hypochlorit-Lösung als Probe und ohne zwischengeschalteten Filter ergaben erst nach längerer Begasungsdauer eine leichte Färbung der ABTS-Lösung, die bei Ansäuern der Hypochlorit-Lösung schneller auftrat. Dies kann eine potentielle Fehlerquelle darstellen, da die Trichloramin-Stammlösung auf einen pH-Wert von 3.5 eingestellt wird. Zudem ergab die direkte Zugabe von 100 µL derselben Hypochlorit-Lösung zu der ABTS-Lösung eine zunächst sehr intensive Grünfärbung, die beim Durchmischen in eine Violettfärbung umschlug und sich mit der Zeit entfärbte. Dies deutet auf eine Weiteroxidation des Farbstoffs hin. Dementgegen ergaben Salzsäure und Wasser auch bei direkter Zugabe keine Farbveränderung. Folglich ist es sehr wichtig, dass das mit Amidosulfonsäure beschichtete Silica-Gel seine Filtereigenschaften hinsichtlich anderer Oxidationsmittel wie Hypochlorit bei jeder Messung hinreichend erfüllt.

Anschließend wurden die Bedingungen zur Herstellung der Trichloramin-Stammlösung optimiert. Hierfür wurde einerseits bei der pH-Wert-Einstellung Perchlorsäure durch Salzsäure ersetzt und andererseits die Stöchiometrie von 3:1 (Hypochlorit zu Ammoniumchlorid) auf 3.5:1 verändert. Die konstant besten Ergebnisse bei der fotometrischen Bestimmung der Ausbeute wurden durch Ansäuern mit Salzsäure sowie einer Stöchiometrie von 3.5:1 erzielt. Mit ca. 60 % Ausbeute lagen diese deutlich über den Ergebnissen von Soltermann et al. (42 – 46 %).<sup>[92, 93]</sup>

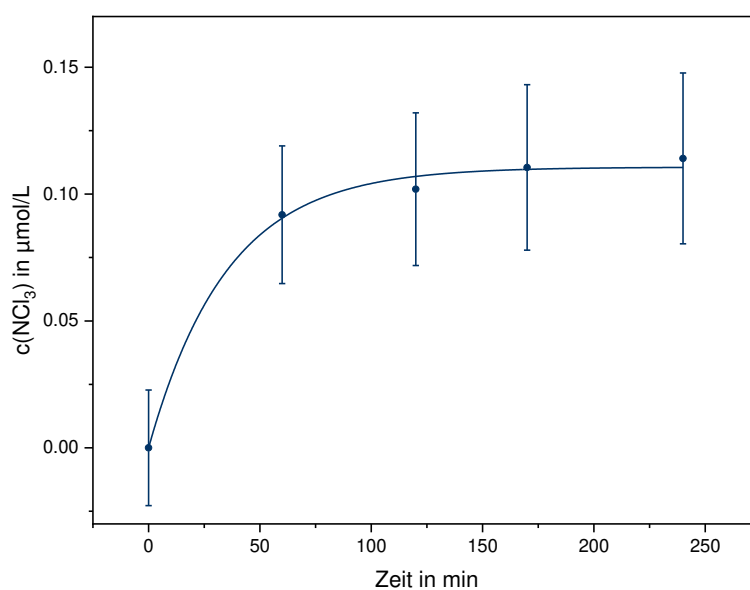
Ausgehend von diesen Stammlösungen wurde als nächstes eine Kalibrierkurve erstellt, die in Abbildung 4.41 dargestellt ist. Wie dort am Schnittpunkt der x-Achse (ca.  $9.3 \mu\text{mol/L}$ ) zu erkennen ist, konnte die von Soltermann et al. angegebene Nachweisgrenze von  $0.05 \mu\text{M}$  nicht erreicht werden.<sup>[92, 93]</sup> Dieser Versatz zum Ursprung hängt einerseits mit der unspezifischen Farbreaktion mit Oxidationsmitteln, zu denen auch Luft-Sauerstoff zu zählen ist, und andererseits mit der Eigenfärbung der ABTS-Lösung zusammen, wodurch am Fotometer Blindwerte sowie eine Farbveränderung der Referenz auftraten. Dementsprechend konnte erst bei hinreichend hohen Konzentrationen des Trichloramins ein Farbumschlag gemessen werden.

Darüber hinaus sind die Messwerte mit einem relativ großen Fehler versehen, da die einzelnen Messungen deutliche Schwankungen aufwiesen. Ursache hierfür sind auf der einen Seite Probleme beim Handling der Proben, da Trichloramin aufgrund seiner extrem hohen Flüchtigkeit sehr leicht in die Gasphase übergehen kann und dadurch Verluste außerhalb der Apparatur auftreten können. Andererseits können durch die Apparatur bedingte Veränderungen des Trichloramin-Gehalts z.B. durch den Filter nicht ausgeschlossen werden. Letzteres wurde auch von Soltermann et al. beschrieben, die einen konstanten Verlust von ca. 45 % beobachteten.<sup>[92, 93]</sup> Insgesamt handelt es sich bei der gewählten Apparatur also um ein sehr empfindliches System, das optimal eingestellt sein muss.



**Abbildung 4.41:** Kalibrierkurve von Trichloramin ohne Korrektur der Blindwerte, die aufgrund von unspezifischen Farbreaktionen sowie einer Eigenfärbung der ABTS-Lösung auftraten. Der lineare Fit ergab folgende Formel:  $y = 0.21 x - 1.95$  mit einer Pearson-Korrelation von 0.998.

Trotz der o. g. Schwierigkeiten wurde ein Versuch zur Bildungskinetik von Trichloramin aus Harnstoff durchgeführt. Hierfür wurde Harnstoff ( $31 \mu\text{M}$ ) mit Hypochlorit ( $247 \mu\text{M}$ ) versetzt und der pH-Wert mit  $0.02 \text{ M}$  Phosphat-Puffer auf  $6.9$  eingestellt. Da Trichloramin schwerer als Luft ist, wurden als Reaktionsgefäße die Waschflaschen gewählt, die später in der Apparatur zur Trichloramin-Bestimmung direkt verwendet werden konnten. Als Zeitpunkte für die Messungen wurden  $60$ ,  $120$ ,  $170$  und  $240$  Minuten gewählt. In Abbildung 4.42 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Trichloramin-Konzentrationen zeigten nur einen sehr geringen Anstieg, der bereits ein Plateau nach  $60$  Minuten aufwies, und die Ausbeute lag bei weniger als  $0.1 \%$ . Die Ursache für die geringe Trichloramin-Konzentration könnte in einer langsamen Bildung liegen. Blatchley et al.<sup>[79]</sup> konnten zeigen, dass der Trichloramin-Bildung aus Harnstoff als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Reaktion von Harnstoff mit elementarem Chlor zu Chlorharnstoff zugrunde liegt. Wie bereits im Theorieteil erläutert (s. Kapitel 2.3.3.2.), liegen bei einem pH-Wert von  $6.9$  nur sehr geringe Mengen an elementarem Chlor vor, was die Reaktion von Harnstoff zu Trichloramin deutlich verlangsamt. Zudem könnte ein zur Bildung konkurrierender Abbau vorliegen, der die Ausbeute entsprechend beeinflussen kann.



**Abbildung 4.42:** Bildungskinetik von Trichloramin aus Harnstoff. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe.

Im weiteren Verlauf scheiterten Versuche die Kalibrierkurve erneut zu erstellen immer wieder am Verstopfen der Apparatur. Dies äußerte sich im Anheben einer der Fritten (vgl. Abbildung 3.1). Als Ursache wurde zunächst der Filter in Betracht gezogen, da das dicht gepackte Silica-Gel und die Glaswolle empfindlich auf Druckänderungen beim Öffnen der Apparatur reagierten. Nachdem bei einem weiteren Versuch auf den Filter verzichtet wurde und dieselbe Problematik erneut auftrat, wurde deutlich, dass der sich aufbauende Druck dem Widerstand der Fritten zuzuordnen war. Dies führte immer wieder dazu, dass aufgrund des Hebens einer Fritte ein undefinierter Teil der Probe aus der Apparatur entweichen konnte. Durch gründliche Reinigung der Fritten konnte das Problem behoben werden, war allerdings nach wenigen Versuchen wieder zu beobachten. Nach dem ersten Auftreten hob sich die Fritte dann gehäuft, sodass keine weiteren Messungen durchgeführt werden konnten.

Da die vorhandenen Regeleinheiten nur eine grobe Einstellung ermöglichten und die Feineinstellung anhand der Bläschenbildung an der ersten Fritte festgelegt wurde, konnte dementsprechend kein konstanter Stickstoffstrom eingestellt werden. Bei Ausbleiben der Bläschenbildung wurde der Druck erhöht, was häufig im Anheben einer Fritte resultierte. Folglich konnten keine weiteren verwertbaren Kalibrierkurven erstellt werden.

Zusammenfassend ist die Methode von Soltermann et al. geeignet für die Bestimmung von Trichloramin, muss aber mit Vorsicht behandelt werden, da dieser eine relativ unspezifische Farbreaktion zugrunde liegt. Durch Einsatz eines Filters können zwar Störfaktoren wie FAC, Mono- und Dichloramin eliminiert werden, allerdings wird der Trichloramin-Gehalt dadurch auch beeinflusst. Das System muss also optimal eingestellt werden, dass belastbare Ergebnisse erzielt werden können. Darüber hinaus spielt die extrem hohe Flüchtigkeit von Trichloramin eine entscheidende Rolle: zum einen bei der Bestimmung der Konzentration in den Stammlösungen, aber auch beim Handling der Proben. Um all diese Schwierigkeiten in den Griff zu bekommen und Trichloramin vernünftig messen zu können, wäre noch deutlich mehr Aufwand notwendig. Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Eine Möglichkeit besteht im Austausch der Fritten durch andere mit geringerem Widerstand. Des Weiteren könnte der Filter durch eine weitere Waschflasche mit einer Amidosulfonsäure-Lösung ersetzt werden.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Eintrag von Verunreinigungen in Schwimmbadwasser durchgeführt und aus den anthropogenen Quellen Kalium als eine der wenigen Substanzen identifiziert, die nicht mit freiem Chlor reagieren. Bei Messungen in verschiedenen Schwimmbädern zeigte sich, dass Kalium als Indikator für anthropogene Verunreinigungen in diesem Bereich geeignet ist. Über Kalium wurde der Urineintrag in einem Nichtschwimmerbecken zu 240 mL pro Person bestimmt, wobei mögliche Einflüsse von Schweiß unberücksichtigt blieben. Zusätzlich wurde der Eintrag von Verunreinigungen von der Haut aus einem „Badewannenexperiment“ bestimmt. Hierbei ergab sich der Anteil organischer Substanzen als nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff zu 270 mg pro Person, von dem rund 15 % partikulären Substanzen zuzuordnen waren. Gleichzeitig wurde ein Eintrag von  $10^{10}$  Bakterien pro Person gemessen.

Kalium könnte auch in der praktischen Anwendung im Schwimmbad als Indikator für anthropogene Verunreinigungen dienen und dabei das Überschreiten eines Schwellenwerts die Relevanz der Zugabe von zusätzlichem Frischwasser anzeigen. Darüber hinaus wird an den Ergebnissen deutlich, dass in Schwimmbädern ein hygienisches Problem beim Eintrag von Verunreinigungen vorherrscht. Das Verhalten der Badegäste könnte den Eintrag von Verunreinigungen und dadurch auch die Menge der entstehenden Desinfektionsnebenprodukte reduzieren. Hierfür wäre es notwendig, dass die Badegäste besser über die Folgen ihres Verhaltens aufgeklärt und so dazu animiert werden, in Zukunft vor dem Sprung ins Becken zu duschen und bei Bedarf die Sanitäranlagen zu nutzen. Dennoch ist ein Rest an anthropogenen Verunreinigungen nicht vermeidbar. Von diesen sollte der Einfluss der partikulären Substanzen genauer untersucht werden, da diese den hier erhaltenen Ergebnissen zufolge einen relativ geringen Anteil haben. Sollte sich dabei herausstellen, dass die Relevanz der Filtration bisher überschätzt wurde, könnte dies den kompletten Prozess der Aufbereitungsanlage in Frage stellen und möglicherweise zu einer Reduzierung des Volumenstroms für die Filtration von 100 % auf beispielsweise 50 % führen.

Anhand der im ersten Teil erhobenen Daten wurde im zweiten Teil dieser Arbeit die Chloroform-Bildung aus diesen Verunreinigungen bestimmt. Zudem wurden weitere Experimente u.a. die direkte Chlorung von Haut und Haaren durchgeführt. Insgesamt ergab sich die Chloroform-Bildung aus den anthropogenen Verunreinigungen zu 100 mg pro Person, wobei mehr als 98 % dieser durch Urin (63 %) und „Schweiß“ (35 %) verursacht wurden. „Schweiß“ umfasste dabei auch Verunreinigungen auf der Haut, die durch das Eintauchen in das Wasser abgelöst

wurden. Darüber hinaus wurden die nicht-anthropogenen Verunreinigungen, alle im Schwimmbad eingesetzten Chemikalien sowie bereits im Füllwasser enthaltene Substanzen, auf ihre Chloroform-Bildung bzw. ihren Chloroform-Eintrag untersucht. Für diese konnten bezogen auf den anthropogenen Anteil keine bzw. nur vernachlässigbare Mengen an Chloroform festgestellt werden.

Anschließend wurden synthetische Verunreinigungen auf ihre Chloroform-Bildung untersucht, um ein Verständnis für die chemischen Prozesse hinter der Entstehung dieses Desinfektionsnebenproduktes zu entwickeln. Dabei zeigte das Bodyfluid-Analogon nach Judd und Bullock<sup>[67]</sup> in der Chloroform-Bildung sehr gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen aus der Chlorung von Urin. Dementsprechend wurden die in diesem Bodyfluid-Analogon enthaltenen Einzelsubstanzen getrennt untersucht und anhand der Urin-Metabolom-Datenbank<sup>[64]</sup> durch weitere auf insgesamt 13 Einzelverbindungen ergänzt. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Chloroform-Bildung und die Reaktivität gegenüber freiem Chlor völlig unterschiedlich waren. Die größten Chloroform-Bildungen zeigten in absteigender Reihenfolge Acetondicarbonsäure, Lithiumacetoacetat, Zitronensäure und Brenztraubensäure. Andere Verbindungen wie Harnstoff zeigten hingegen keine Chloroform-Bildung, verbrauchten allerdings dennoch das freie Chlor deutlich schneller. Auffällig dabei war insbesondere, dass stickstoffhaltige Verbindungen deutlich schneller und erheblich mehr freies Chlor verbrauchten als Verbindungen ohne Stickstoff. Bezogen auf das Bodyfluid-Analogon wurden mehr als 99 % des Chloroforms aus Zitronensäure gebildet.

An den erhobenen Daten wird deutlich, dass das Hygiene-Verhalten der Badegäste den größten Einfluss auf die Chloroform-Bildung darstellt und dass noch deutlich mehr Forschungsbedarf besteht. Insbesondere der Einfluss des Sandfilters sollte untersucht werden. Aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung der Verunreinigungen und der Vielzahl an entstehenden Desinfektionsnebenprodukten sollte außerdem das Spektrum der Einzelverbindungen sowie die untersuchten Desinfektionsnebenprodukte erweitert werden. Dabei könnte es vorteilhaft sein, wenn Bodyfluid-Analoga spezifisch für bestimmte Untersuchungen entwickelt werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die Reaktionskinetik der Chloroform-Bildung aus Zitronensäure und Brenztraubensäure genauer untersucht. Bei Zitronensäure ergaben sich folgende Werte für die Reaktionsordnungen und die Gesamtgeschwindigkeitskonstante:



- $RO(\text{Zitronensäure}) = (0.87 \pm 0.07)$
- $RO(\text{freies Chlor}) = (1.30 \pm 0.14)$
- $k_{oa} = (4.39 \pm 2.06) \cdot 10^{-10} \frac{(\frac{\mu\text{mol}}{\text{L}})^{-1.17}}{\text{s}}$ .

Für Brenztraubensäure konnte nur die Reaktionsordnung bezüglich Brenztraubensäure bestimmt werden, die  $(0.84 \pm 0.02)$  betrug. Grund hierfür waren andere, schnellere Reaktionen, weshalb die Voraussetzungen der Isolationsmethode nicht in allen Versuchsreihen erfüllt werden konnten.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die Chloroform-Bildung aus der Chlorung von Zitronensäure ein sehr langsamer Prozess ist. Folglich könnte durch hinreichend schnelles Entfernen der Zitronensäure aus dem Wasser und der Aufbereitungsanlage die Bildung von Chloroform verhindert werden. Wie aber die Ergebnisse aus dem zweiten Teil dieser Arbeit zeigen, gibt es auch deutlich schnellere Prozesse, die sich auf diese Art und Weise nicht beeinflussen lassen. Insgesamt wäre also der beste Ansatz die Vermeidung des Eintrags von Verunreinigungen. Dennoch sollte die Beeinflussung der chemischen Prozesse auch für andere Desinfektionsnebenprodukte weiter untersucht werden, da möglicherweise die Bildung anderer, potentiell gefährlicherer Desinfektionsnebenprodukte besser beeinflusst werden könnte.

Die Ergebnisse aus den ersten drei Teilen dieser Arbeit, insbesondere die Kinetiken, wurden im Rahmen des EU-Projektes „Intellipool“ in ein Modell zur Vorhersage von Desinfektionsnebenprodukt-Konzentrationen sowohl im Schwimmbadwasser als auch in der Hallenbad-Luft implementiert. Dieses Modell wird bereits zur Optimierung bestehender bzw. zur Konzipierung neuer Schwimmanlagen eingesetzt, um die Entstehung von Desinfektionsnebenprodukten zu reduzieren bzw. die entstandenen möglichst schnell zu entfernen.

Im vierten Teil dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu weiteren Desinfektionsnebenprodukten durchgeführt. Chlorcyan und Trichloramin wurden aus der Vielzahl der Desinfektionsnebenprodukte ausgewählt. Für beide wurde zunächst eine Methode zur Quantifizierung gesucht. Im Fall von Chlorcyan konnte als solche erfolgreich eine Headspace-GC/MS-Methode im Bereich von 1 – 100  $\mu\text{g/L}$  entwickelt und optimiert werden. Auch erste Untersuchung von realen Schwimmbadproben waren erfolgreich.

Dementgegen konnte Trichloramin nicht mittels Headspace-GC/MS detektiert werden. Daher wurde versucht die Methode von Soltermann et al. zu etablieren.<sup>[92, 93]</sup> Anfänglich gelang dies relativ gut, allerdings ergaben sich aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Analyten und der unspezifischen Farbreaktion immer wieder Schwierigkeiten, insbesondere mit wenig durchlässigen Fritten und dem damit verbundenen Austritt des Trichloramins aufgrund von Überdruck in der Apparatur. Auch der Einfluss des in der Methode vorgegeben Filters stellte sich als äußerst fragwürdig heraus, da dieser einen signifikanten Anteil des Trichloramins adsorbiert.

In weiteren Untersuchungen sollte die Probenkonservierung bei Chlorcyan-Messungen untersucht werden. Dabei ist die größte Herausforderung die Desaktivierung des freien Chlors ohne gleichzeitig die Chlorcyan-Konzentration zu beeinflussen. An dieser Stelle könnte *p*-Toluolsulfonamid gut geeignet sein, da es mit Hypochlorit zu Chloramin T reagiert. Bezüglich Trichloramin könnten anstelle der verwendeten feinporigen Fritten grobporigere verwendet werden, um die Bildung des Überdrucks zu vermeiden. Darüber hinaus könnte anstelle des Silica-Gel-Filters eine separate Waschflasche mit einer Amidosulfonsäure-Lösung eingesetzt werden, um die Verluste aus der Glaswolle bzw. die Adsorption am Silica-Gel zu umgehen.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] DIN 19643, **2012**, "Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser".
- [2] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, **2017**, "Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen".
- [3] H. Lühr, "Reinigung von Schwimmbeckenwasser in Hamburg". *Archiv des Badewesens*, **1953**, 10, 187-189.
- [4] L. Erdinger, F. Kirsch und H. G. Sonntag, "[Irritating effects of disinfection by-products in swimming pools]". *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin = International journal of hygiene and environmental medicine*, **1998**, 200, 491-503.
- [5] S. D. Richardson, D. M. DeMarini, M. Kogevinas, P. Fernandez, E. Marco, C. Lourencetti, C. Ballesté, D. Heederik, K. Meliefste, A. B. McKague, R. Marcos, L. Font-Ribera, J. O. Grimalt und C. M. Villanueva, "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*, **2010**, 118, 1523-1530.
- [6] J. Lee, M.-J. Jun, M.-H. Lee, M.-H. Lee, S.-W. Eom und K.-D. Zoh, "Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods". *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2010**, 213, 465-474.
- [7] T. Schlosser, L. Kreuter und L. Erdinger, "Disinfection in Recreational Areas" in "Disinfectants: Properties, Applications and Effectiveness" von A. S. Cardoso, C. M. Martins Almeida, T. C. Cordeiro und V. de Jesus Gaffneys, Nova Science Publishers, Inc., **2017**.
- [8] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, **2018**, "Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch".
- [9] "Hygieneanforderungen an Bäder und deren Überwachung". *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*, **2014**, 57, 258-279.
- [10] Umweltbundesamt, "Überwachung und Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser". Bericht zur Fragenbogenaktion von E. Stottmeister, **2010**.
- [11] T. Gabrio, R. Schulz und D. Eichelsdörfer, "Ermittlung des Standes der Aufbereitungstechnik von Schwimm- und Badebeckenwasser in deutschen Bädern". *Archiv des Badewesens*, **2006**, 03, 145-155.
- [12] M. Traube, "Einfaches Verfahren Wasser in grossen Mengen keimfrei zu machen". *Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten*, **1894**, 16, 149-150.

- [13] C. Childs, "Comparative study of the Lincoln, Maidstone, and worthing epidemics of typhoid fever". *Public Health*, **1905**, *18*, 121-150.
- [14] K. Olsen, "Clear Waters and Green Gas: A History of Chlorine as a Swimming Pool Sanitizer in the United States". *Bulletin for the History of Chemistry*, **2007**, *32*, 129-140.
- [15] K. Stelter, "Der Einsatz von Trommelsiebmaschinen in der Badewasseraufbereitung". *Archiv des Badewesens*, **1957**, *10*, 344-346.
- [16] E. K. Phelps, "Breachpunktchlorung in amerikanischer Sicht". *Archiv des Badewesens*, **1954**, *9*, 181-183.
- [17] Ministerium: Miljø- og Fødevareministeriet, **2016**, "Bekendtgørelse om svømmebadsanlæg m.v. og disses vandkvalitet".
- [18] République Française, **2016**, "Code de la santé publique".
- [19] PWTAG, **2016**, "Code of Practice for Swimming Pool Water".
- [20] CONFERENZA STATO REGIONI, **2003**, "Repertorio Atti n. 1605".
- [21] Bundesministerium für Gesundheit, **2012**, "Verordnung des Bundesministers für Gesundheit über Hygiene in Bädern, Warmsprudelwann (Whirlwannen), Saunaanlagen, Warmluft- und Dampfbädern und Kleinbadeteichen".
- [22] SN 546 385/9, **2011**, "Wasser und Wasseraufbereitungsanlagen in Gemeinschaftsbädern".
- [23] Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad, **2013**, "Por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de las piscinas".
- [24] CDC, **2016**, "Model Aquatic Health Code".
- [25] WHO, **2006**, "Guidelines for safe recreational water environments".
- [26] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie". Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102. Auflage, **2007**.
- [27] WHO, **2008**, "Guidelines for Drinking-water Quality".
- [28] E. J. Daiber, D. M. DeMarini, S. A. Ravuri, H. K. Liberatore, A. A. Cuthbertson, A. Thompson-Klemish, J. D. Byer, J. E. Schmid, M. Z. Afifi, E. R. Blatchley und S. D. Richardson, "Progressive Increase in Disinfection Byproducts and Mutagenicity from Source to Tap to Swimming Pool and Spa Water: Impact of Human Inputs". *Environmental Science & Technology*, **2016**, *50*, 6652-6662.

- [29] P. Westerhoff, P. Chao und H. Mash, "Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine". *Water Research*, **2004**, *38*, 1502-1513.
- [30] A. Kanan und T. Karanfil, "Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids". *Water Research*, **2011**, *45*, 926-932.
- [31] L. Erdinger, F. Kirsch und H.-G. Sonntag, "Chlorate as an Inorganic Disinfection by Product in Swimming Pools". *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin*, **1999**, *202*, 61-75.
- [32] G. Gordon, L. C. Adam, B. P. Bubnis, B. Hoyt, S. J. Gillette und A. Wilczak, "Controlling the Formation of Chlorate Ion in Liquid Hypochlorite Feedstocks". *Journal American Water Works Association*, **1993**, *85*, 89-97.
- [33] C. Pasquarella, L. Veronesi, C. Napoli, S. Castaldi, M. L. Pasquarella, E. Saccani, M. E. Colucci, F. Auxilia, F. Gallè, V. Di Onofrio, S. Tafuri, C. Signorelli und G. Liguori, "What about behaviours in swimming pools? Results of an Italian multicentre study". *Microchemical Journal*, **2014**, *112*, 190-195.
- [34] S. Chowdhury, K. Alhooshani und T. Karanfil, "Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs". *Water Research*, **2014**, *53*, 68-109.
- [35] S. Gardinier, S. Guéhenneux, J. Latreille, C. Guinot und E. Tschachler, "Variations of skin biophysical properties after recreational swimming". *Skin Research and Technology*, **2009**, *15*, 427-432.
- [36] T. L. L. Teo, H. M. Coleman und S. J. Khan, "Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control". *Environment International*, **2015**, *76*, 16-31.
- [37] S. Weng, P. Sun, W. Ben, C.-H. Huang, L. T. Lee und E. R. Blatchley Iii, "The Presence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Swimming Pools". *Environmental Science & Technology Letters*, **2014**, *1*, 495-498.
- [38] C. Wiant, "New Public Survey Reveals Swimmer Hygiene Attitudes and Practices". *International Journal of Aquatic Research and Education*, **2012**, *6*, 201-202.
- [39] C. Wiant, "A Snapshot of Swimmer Hygiene Behavior". *International Journal of Aquatic Research and Education*, **2011**, *5*, 244-245.
- [40] K. Gunkel und H. J. Jessen, "Untersuchungen über den Harnstoffeintrag in das Badewasser". *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **1986**, *14*, 451-461.

- [41] L. Erdinger, F. Kirsch und H. G. Sonntag, "Kalium als ein Indikator der anthropogenen Belastung von Schwimmbadwasser". *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin*, **1997**, *200*, 297-308.
- [42] J. De Laat, W. Feng, D. A. Freyfer und F. Dossier-Berne, "Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea". *Water Research*, **2011**, *45*, 1139-1146.
- [43] L. K. Jmaiff Blackstock, W. Wang, S. Vemula, B. T. Jaeger und X.-F. Li, "Sweetened Swimming Pools and Hot Tubs". *Environmental Science & Technology Letters*, **2017**, *4*, 149-153.
- [44] M. G. A. Keuten, F. M. Schets, J. F. Schijven, J. Q. J. C. Verberk und J. C. van Dijk, "Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools". *Water Research*, **2012**, *46*, 3682-3692.
- [45] M. G. A. Keuten, F. M. Schets, J. F. Schijven, J. Q. J. C. Verberk und J. C. van Dijk, "Corrigendum to "Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools" [Water Res. 46 (11) (July 2012) 3682–3692]". *Water Research*, **2014**, *49*, 484.
- [46] M. G. A. Keuten, M. C. F. M. Peters, H. A. M. Daanen, M. K. de Kreuk, L. C. Rietveld und J. C. van Dijk, "Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools". *Water Research*, **2014**, *53*, 259-270.
- [47] U. Tilstam und H. Weinmann, "Trichloroisocyanuric Acid: A Safe and Efficient Oxidant". *Organic Process Research & Development*, **2002**, *6*, 384-393.
- [48] K. Kumar und D. W. Margerum, "Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid". *Inorganic Chemistry*, **1987**, *26*, 2706-2711.
- [49] Europäisches Parlament und Rat, **2012**, "über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten".
- [50] V. Bessonneau, M. Derbez, M. Clément und O. Thomas, "Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools". *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2011**, *215*, 76-85.
- [51] E. E. Chang, P. C. Chiang, S. H. Chao und Y. L. Lin, "Relationship between chlorine consumption and chlorination by-products formation for model compounds". *Chemosphere*, **2006**, *64*, 1196-1203.
- [52] A. P. Black, M. A. Keirn, J. J J Smith, J. G M Dykes und W. E. Harlan, "The disinfection of swimming pool water. II. A field study of the disinfection of public swimming pools". *American Journal of Public Health and the Nations Health*, **1970**, *60*, 740-750.

- [53] T. Gabrio, A. Bertsch, C. Karcher, S. Nordschild und C. Sacré, "Belastung von Badebeckenwasser mit anorganischen Desinfektionsnebenprodukten". *Archiv des Badewesens*, **2004**, 03, 158-163.
- [54] G. Gordon, L. Adam und B. Bubnis, "Minimizing chlorate ion formation". *Journal American Water Works Association*, **1995**, 87, 97-106.
- [55] B. D. Stanford, A. N. Pisarenko, S. A. Snyder und G. Gordon, "Perchlorate, bromate and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities". *Journal American Water Works Association*, **2011**, 103, 71-83.
- [56] G. Hua, D. A. Reckhow und J. Kim, "Effect of Bromide and Iodide Ions on the Formation and Speciation of Disinfection Byproducts during Chlorination". *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40, 3050-3056.
- [57] A. T. Palin, "The Determination of Free and Combined Chlorine in Water by the Use of Diethyl-p-phenylene Diamine". *Journal American Water Works Association*, **1957**, 49, 873-880.
- [58] Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, DIN, **2018**, "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung".
- [59] U. Nickel, "Das Experiment: Reaktionen mit Wursterschen Kationen". *Chemie in unserer Zeit*, **1978**, 12, 89-98.
- [60] J. N. Jensen und J. D. Johnson, "Specificity of the DPD and Amperometric Titration Methods for Free Available Chlorine: A Review". *Journal American Water Works Association*, **1989**, 81, 59-64.
- [61] C. Zwiener, S. D. Richardson, D. M. De Marini, T. Grummt, T. Glauner und F. H. Frimmel, "Drowning in Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water". *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41, 363-372.
- [62] A. Florentin, A. Hautemanière und P. Hartemann, "Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools". *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2011**, 214, 461-469.
- [63] W. A. Weaver, J. Li, Y. Wen, J. Johnston, M. R. Blatchley und E. R. Blatchley, "Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools". *Water Research*, **2009**, 43, 3308-3318.
- [64] S. Bouatra, F. Aziat, R. Mandal, A. C. Guo, M. R. Wilson, C. Knox, T. C. Bjorndahl, R. Krishnamurthy, F. Saleem, P. Liu, Z. T. Dame, J. Poelzer, J. Huynh, F. S. Yallou, N. Psychogios, E. Dong, R. Bogumil, C. Roehring und D. S. Wishart, "The Human Urine Metabolome". *PLOS ONE*, **2013**, 8, e73076.



- [65] N. Hertkorn, M. Frommberger, M. Witt, B. P. Koch, P. Schmitt-Kopplin und E. M. Perdue, "Natural Organic Matter and the Event Horizon of Mass Spectrometry". *Analytical Chemistry*, **2008**, *80*, 8908-8919.
- [66] S. J. Judd und S. H. Black, "Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance". *Water Research*, **2000**, *34*, 1611-1619.
- [67] S. J. Judd und G. Bullock, "The fate of chlorine and organic materials in swimming pools". *Chemosphere*, **2003**, *51*, 869-879.
- [68] D. M. Goeres, T. Palys, B. B. Sandel und J. Geiger, "Evaluation of disinfectant efficacy against biofilm and suspended bacteria in a laboratory swimming pool model". *Water Research*, **2004**, *38*, 3103-3109.
- [69] R. A. Larson und A. L. Rockwell, "Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination". *Environmental Science & Technology*, **1979**, *13*, 325-329.
- [70] J. Li und E. R. Blatchley, "Volatile Disinfection Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Organic-Nitrogen Precursors in Swimming Pools". *Environmental Science & Technology*, **2007**, *41*, 6732-6739.
- [71] R. P. Streicher, H. Zimmer, J. P. Bercz und W. E. Coleman, "The Interactions of Aqueous Solutions of Chlorine with Citric Acid. A Source of Mutagens. (A Preliminary Report)". *Analytical Letters*, **1986**, *19*, 681-696.
- [72] D. Gang, T. E. Clevenger und S. K. Banerji, "Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size". *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, *96*, 1-12.
- [73] K. M. S. Hansen, S. Willach, M. G. Antoniou, H. Mosbæk, H.-J. Albrechtsen und H. R. Andersen, "Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in swimming pool water – Is less THM better?". *Water Research*, **2012**, *46*, 6399-6409.
- [74] K. M. S. Hansen, S. Willach, H. Mosbæk und H. R. Andersen, "Particles in swimming pool filters – Does pH determine the DBP formation?". *Chemosphere*, **2012**, *87*, 241-247.
- [75] E. E. Chang, Y. P. Lin und P. C. Chiang, "Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs". *Chemosphere*, **2001**, *43*, 1029-1034.
- [76] V. Uyak und I. Toroz, "Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply". *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *149*, 445-451.
- [77] L. C. Adam, I. Fabian, K. Suzuki und G. Gordon, "Hypochlorous acid decomposition in the pH 5-8 region". *Inorganic Chemistry*, **1992**, *31*, 3534-3541.



- [78] L. C. Adam und G. Gordon, "Hypochlorite Ion Decomposition: Effects of Temperature, Ionic Strength, and Chloride Ion". *Inorganic Chemistry*, **1999**, *38*, 1299-1304.
- [79] E. R. Blatchley und M. Cheng, "Reaction Mechanism for Chlorination of Urea". *Environmental Science & Technology*, **2010**, *44*, 8529-8534.
- [80] "Babyschwimmen und Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbädern". *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*, **2011**, *54*, 142-144.
- [81] A. Bernard, S. Carbonnelle, C. de Burbure, O. Michel und M. Nickmilder, "Chlorinated Pool Attendance, Atopy, and the Risk of Asthma during Childhood". *Environmental Health Perspectives*, **2006**, *114*, 1567-1573.
- [82] A. Bernard, S. Carbonnelle, M. Nickmilder und C. de Burbure, "Non-invasive biomarkers of pulmonary damage and inflammation: Application to children exposed to ozone and trichloramine". *Toxicology and Applied Pharmacology*, **2005**, *206*, 185-190.
- [83] M. Hery, G. Hecht, J. M. Gerber, J. C. Gender, G. Hubert und J. Rebuffaud, "Exposure to Chloramines in the Atmosphere of Indoor Swimming Pools". *The Annals of Occupational Hygiene*, **1995**, *39*, 427-439.
- [84] R. A. Larson und A. L. Rockwell, "Citric acid: Potential precursor of chloroform in water chlorination". *Naturwissenschaften*, **1978**, *65*, 490-490.
- [85] E. R. Blatchley, D. Margetas und R. Duggirala, "Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination". *Water Research*, **2003**, *37*, 4385-4394.
- [86] H. Gallard und U. von Gunten, "Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation". *Water Research*, **2002**, *36*, 65-74.
- [87] M. Deborde und U. von Gunten, "Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review". *Water Research*, **2008**, *42*, 13-51.
- [88] IARC, abgerufen am 12.03.2018, von <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>.
- [89] L. Szinicz, "History of chemical and biological warfare agents". *Toxicology*, **2005**, *214*, 167-181.
- [90] S. C. Weng, W. A. Weaver, M. Zare Afifi, T. N. Blatchley, J. S. Cramer, J. Chen und E. R. Blatchley, "Dynamics of gas-phase trichloramine (NCl<sub>3</sub>) in chlorinated, indoor swimming pool facilities". *Indoor Air*, **2011**, *21*, 391-399.
- [91] C. Na und T. M. Olson, "Stability of Cyanogen Chloride in the Presence of Free Chlorine and Monochloramine". *Environmental Science & Technology*, **2004**, *38*, 6037-6043.

- [92] F. Soltermann, "Trichloramine in swimming pool water: analysis methods, factors influencing its fate and effects of UV treatment". Dissertation, ETH Zürich, **2015**.
- [93] F. Soltermann, T. Widler, S. Canonica und U. von Gunten, "Comparison of a novel extraction-based colorimetric (ABTS) method with membrane introduction mass spectrometry (MIMS): Trichloramine dynamics in pool water". *Water Research*, **2014**, *58*, 258-268.
- [94] M. W. Lister, "Decomposition of Sodium Hypochlorite: The Uncatalyzed Reaction". *Canadian Journal of Chemistry*, **1956**, *34*, 465-478.
- [95] M. A. Seiler, D. Jensen, U. Neist, U. K. Deister und F. Schmitz, "Determination of trace perchlorate in water: a simplified method for the identification of potential interferences". *Environmental Sciences Europe*, **2017**, *29*, 30.
- [96] M. E. H. Bergmann, J. Rollin und T. Iourtchouk, "The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes". *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*, 2102-2107.
- [97] DIN EN ISO/IEC 17025, **2017**, "Allgemeine Anforderung an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien".
- [98] S. Cozzi, "A new application of the diacetyl monoxime method to the automated determination of dissolved urea in seawater". *Marine Biology*, **2004**, *145*, 843-848.
- [99] N. M. Price und P. J. Harrison, "Comparison of methods for the analysis of dissolved urea in seawater". *Marine Biology*, **1987**, *94*, 307-317.
- [100] M. Rahmatullah und T. R. C. Boyde, "Improvements in the determination of urea using diacetyl monoxime; methods with and without deproteinisation". *Clinica Chimica Acta*, **1980**, *107*, 3-9.
- [101] W. W. Wu, P. A. Chadik und C. J. Schmidt, "An in situ synthesis of cyanogen chloride as a safe and economical aqueous standard". *Water Research*, **1998**, *32*, 2865-2869.
- [102] R. D. Mosteller, "Simplified Calculation of Body-Surface Area". *New England Journal of Medicine*, **1987**, *317*, 1098-1098.
- [103] GESTIS-Stoffdatenbank, abgerufen am 30.04.2018, von [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu).
- [104] E. H. Livingston und S. Lee, "Body surface area prediction in normal-weight and obese patients". *American Journal of Physiology-Endocrinology and Metabolism*, **2001**, *281*, E586-E591.

- [105] A. B. Stefaniak und C. J. Harvey, "Dissolution of materials in artificial skin surface film liquids". *Toxicology in Vitro*, **2006**, *20*, 1265-1283.
- [106] B. J. Lagerkvist, A. Bernard, A. Blomberg, E. Bergstrom, B. Forsberg, K. Holmstrom, K. Karp, N.-G. Lundstrom, B. Segerstedt, M. Svensson und G. Nordberg, "Pulmonary Epithelial Integrity in Children: Relationship to Ambient Ozone Exposure and Swimming Pool Attendance". *Environmental Health Perspectives*, **2004**, *112*, 1768-1771.
- [107] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent". *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2015**, *15*, 4399-4981.
- [108] C. Li, N. Gao, W. Chu, T. Bond und X. Wei, "Comparison of THMs and HANs formation potential from the chlorination of free and combined histidine and glycine". *Chemical Engineering Journal*, **2017**, *307*, 487-495.
- [109] C. Na und T. M. Olson, "Mechanism and Kinetics of Cyanogen Chloride Formation from the Chlorination of Glycine". *Environmental Science & Technology*, **2006**, *40*, 1469-1477.
- [110] C. Schmalz, F. H. Frimmel und C. Zwiener, "Trichloramine in swimming pools – Formation and mass transfer". *Water Research*, **2011**, *45*, 2681-2690.
- [111] M. Schreck, "Chlorcyan - Desinfektionsprodukt in Schwimmbädern". Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**.



## 7. Anhang

### 7.1. „Badewannenexperiment“ – Anleitung/ Fragebogen

#### Material:

- 4 + 2 Probengefäße (nummeriert)
- Thermometer (*wird nicht zur Verfügung gestellt*)
- Stoppuhr (*wird nicht zur Verfügung gestellt*)
- Gefäß mit KCl (absolut ungefährlich!)

#### Durchführung:

- Badewanne vor Versuchsbeginn ausspülen (Entfernung von Staub etc.)
- Wasser ohne Badezusätze einfüllen → Abschätzung der eingefüllten Wassermenge
- erste Probe nehmen ①
- KCl zugeben und gut durchmischen
- zweite Probe nehmen ②
- Wassertemperatur messen
- Badevorgang starten. Alles ist erlaubt (z.B. tauchen, entspannen etc.) ☺
- dritte Probe nach 5 Minuten nehmen ③
- vierte Probe nach weiteren 5 Minuten nehmen ④
- Wassertemperatur messen, nachdem der wissenschaftliche Teil beendet ist
- Nachdem alle Proben genommen wurden, können nun Badezusätze zum Badewasser hinzugegeben und der „nicht-wissenschaftliche“ Badeprozess fortgesetzt werden ☺

#### Hinweis zur Befüllung und Handhabung der Probengefäße:

In jedem Probengefäß ca. 2 cm zur Öffnung hin freilassen, damit eine gute Durchmischung vor der Analyse möglich ist.

Nach Beendigung des Bades sollten die Proben gekühlt werden. Hierfür können die geschlossenen Probengefäße von außen mit sauberem Wasser gewaschen, mit einem Handtuch abgetrocknet und anschließend im Kühlschrank gelagert werden. (Lagerung nicht unter 4 °C)

Für die Analysen ist es notwendig, dass die Proben so schnell wie möglich ins Labor kommen!

#### Dokumentation und Fragebogen:

Datum der Probenahme: \_\_\_\_\_

Geschätzte Wassermenge (in Liter): \_\_\_\_\_

Gemessene Wassertemperatur vor: \_\_\_\_\_ und nach dem Baden: \_\_\_\_\_

Wurde der Kopf unter Wasser getaucht und die Haare nass gemacht?  Ja.  Nein.

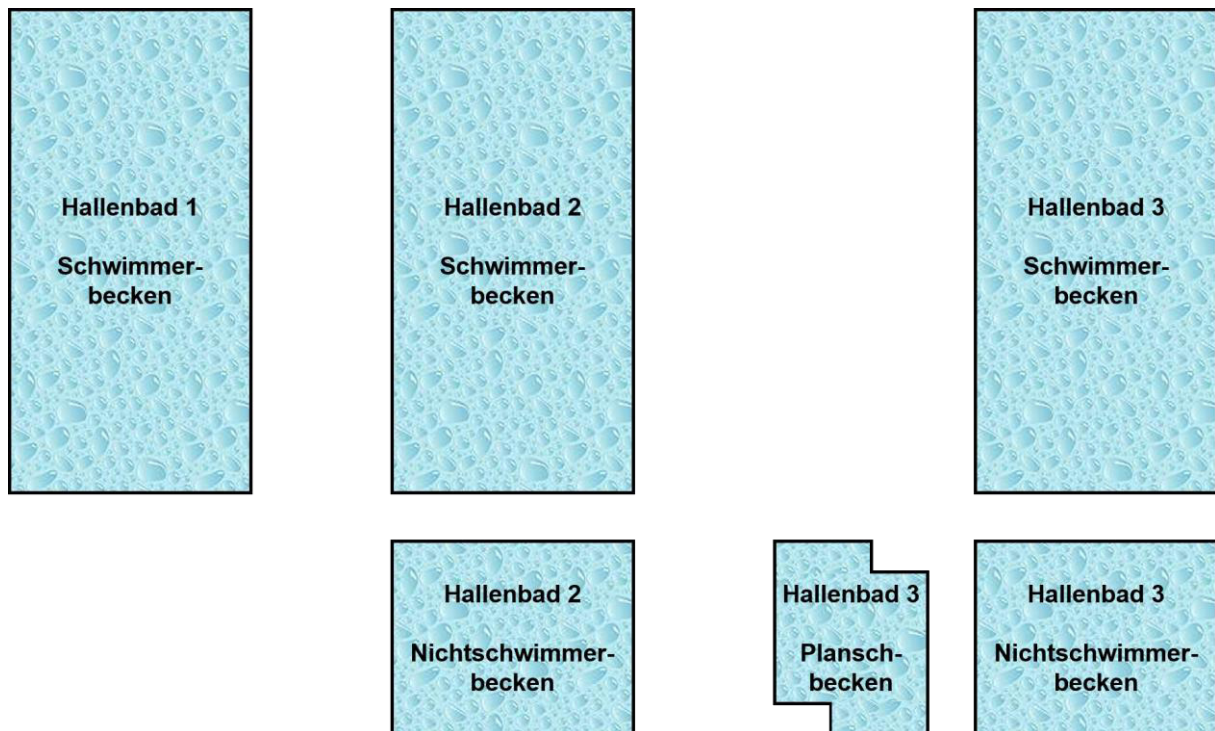
Persönliche Angaben (optional):

- Geschlecht: \_\_\_\_\_
- Körpergröße (in cm): \_\_\_\_\_
- Körpergewicht (in kg): \_\_\_\_\_
- Alter: \_\_\_\_\_

Sonstige Anmerkungen auf die Rückseite.

Danke für die Teilnahme ☺

## 7.2. Grundrisse der Becken der Hallenbäder für Tagesprofile



**Abbildung 7.1:** Grundrisse der Becken der Hallenbäder, für die Tagesprofile im Rahmen der Untersuchungen zum Eintrag von anthropogenen Verunreinigungen aufgenommen wurden. Hallenbad 1 hat als Filtrationseinheit die klassische Sandfiltration, Hallenbad 2 eine Anschwemmfiltration und Hallenbad 3 eine Ultrafiltrationsanlage. Die Aufbereitungsanlage von Hallenbad 1 ist nicht mit weiteren Becken gekoppelt, Hallenbad 2 hat nur eine Aufbereitungsanlage für beide Becken und Hallenbad 3 hat zwei Aufbereitungskreisläufe, von denen der eine das Schwimmerbecken und der andere das Nichtschwimmer- sowie das Planschbecken bedient.

### 7.3. Detaillierte Auswertung des „Badewannenexperiments“ nach Parameter

**NPOC:** Als Summenparameter werden mit dem NPOC alle organischen Substanzen im Wasser zusammengefasst, die nicht flüchtig sind. Der NPOC zeigte einen Anstieg um  $(1.73 \pm 0.24)$  mg/L innerhalb der ersten fünf Minuten und um weitere  $(0.79 \pm 0.11)$  mg/L bis zum Abschluss des wissenschaftlichen Badens nach zehn Minuten. Der Anstieg ist nichtlinear und der größere Teil der vom Körper ablösbaren organischen Substanzen wurde im ersten Teil des Badevorganges ins Wasser eingetragen.

**PaOC 5.0:** Für den PaOC 5.0 war ein Anstieg um  $(0.14 \pm 0.07)$  mg/L in den ersten fünf Minuten des Badevorgangs zu beobachten. Der weitere Anstieg bis zehn Minuten betrug nur  $(0.04 \pm 0.10)$  mg/L. Diese Veränderungen liegen im Bereich der Messunsicherheit. Die Probanden haben also keine signifikante Menge an Partikeln mit einer Größe oberhalb von  $5.0 \mu\text{m}$  in das Wasser abgegeben. Zur besseren Beurteilung der partikulären Fracht im Wasser wären Partikelzählungen sinnvoll gewesen, die aufgrund von fehlender Ausrüstung nicht durchgeführt werden konnten.

**PaOC 0.45:** Der PaOC 0.45 stieg während der ersten Hälfte des wissenschaftlichen Badens um  $(0.22 \pm 0.07)$  mg/L und um weitere  $(0.12 \pm 0.06)$  mg/L in der zweiten Hälfte an. Die Veränderung während der ersten fünf Minuten ist knapp oberhalb der Messunsicherheit, wohingegen die in den zweiten fünf Minuten innerhalb der Messunsicherheit liegt. Insgesamt wurde also nur ein sehr kleiner Anteil an Partikeln mit einer Größe von mehr als  $0.45 \mu\text{m}$  eingetragen. Theoretische Berechnungen mit sphärischen Partikeln des Durchmessers  $0.50 \mu\text{m}$ , einer Dichte von  $1.2 \text{ g/cm}^3$  (zur Gewährleistung eines Absinkens im Schwimmbecken ohne Berücksichtigung hydraulischer Effekte) und einem Kohlenstoffanteil von 40 % zeigen, dass zur Erhöhung des NPOC um  $0.1 \text{ mg/L}$  mehr als  $10^9$  Partikel/L notwendig wären. Für das durchschnittliche Wasservolumen in der Badewanne von 114 L würde das einen durchschnittlichen Eintrag von  $3.6 \cdot 10^{11}$  Partikeln pro Proband bedeuten.

**SAK254:** Der Anstieg des SAK254 betrug in den ersten fünf Minuten  $(0.85 \pm 0.17)$  1/m und weitere  $(0.31 \pm 0.24)$  1/m in den folgenden fünf Minuten. Die Änderungen sind mit denen des NPOC vergleichbar. Es handelt sich um einen nichtlinearen Anstieg und der höhere Eintrag

ereignete sich in der ersten Hälfte. Da es sich beim SAK254 wie beim NPOC um einen Parameter für organische Verunreinigungen handelt, ist das vergleichbare Verhalten zu erwarten. Die deutlich negativen Werte für die Veränderung können nur mit der Vertauschung einer sterilen mit einer ähnlichen Probenahmeflasche erklärt werden. In den sterilen Gefäßen befindet sich eine definierte Menge an Thiosulfat, welches auch Licht der Wellenlänge 254 nm absorbiert.

**SAK436:** Der SAK436 wird auch als Färbung bezeichnet. Unter normalen Bedingungen ist bei einem Bad ohne Zusätze keine Veränderung zu erwarten. Dies bestätigen auch die nicht vorhandene Änderung in beiden Hälften des Badevorgangs von  $(0.01 \pm 0.00)$  1/m und  $(0.00 \pm 0.01)$  1/m.

**Trübung:** Die Trübung ist ein wichtiger Parameter für die filtrierbaren Verunreinigungen im Wasser. Diese änderte sich in den ersten fünf Minuten um  $(0.33 \pm 0.09)$  NTU und um weitere  $(0.25 \pm 0.05)$  NTU bis zum Ende des wissenschaftlichen Badevorgangs. Auch hier zeigte sich ein nichtlinearer Anstieg mit höherem Anteil in der ersten Hälfte, wobei der Unterschied zwischen den beiden Zeitintervallen relativ gering ausfiel. Die Veränderung lässt sich mit dem Eintrag von Partikeln erklären. Somit wäre auch ein direkter Zusammenhang mit den PaOC zu erwarten. Dies ist allerdings nicht der Fall, was darauf hindeutet, dass nicht alle Substanzen, die die Brechungseigenschaften der Wasserprobe verändern, den gleichen Kohlenstoffgehalt aufweisen.

**PI:** Die Oxidierbarkeit ist wie der NPOC ein Summenparameter für organische Substanzen im Wasser. Allerdings werden vom PI nur die durch Permanganat oxidierbaren Stoffe erfasst. Im Gegensatz zum NPOC wird dieser durch vorherige Oxidation oder andere strukturelle Änderungen der Moleküle beeinflusst, wie beispielsweise durch freies Chlor im Schwimmbadwasser verursacht. Die Änderungen lagen in der ersten Hälfte bei  $(3.4 \pm 1.0)$  mg/L und in den weiteren fünf Minuten bei  $(1.9 \pm 0.3)$  mg/L. Wie bei den anderen bisher diskutierten organischen Parametern (NPOC und SAK254) war auch bei der Oxidierbarkeit der Anstieg nichtlinear und in den ersten fünf Minuten größer. Ursache für die signifikant negativen Werte können Probleme bei der Durchführung der Untersuchung sein. Aufgrund des hohen erforderlichen Volumens waren Wiederholungen nach dem Feststellen von Problemen i.d.R. nicht mehr möglich. Auch das Vertauschen ähnlicher Probenahmeflaschen kann zur Beeinflussung der Messergebnisse geführt haben, da hier wie beim SAK254 das Thiosulfat in den sterilen Gefäßen einen Störfaktor darstellt.



**Leitfähigkeit:** Die Leitfähigkeit kann durch Eintrag von Salzen aus dem Schweiß beeinflusst werden. Da sich im Trinkwasser des Einzugsbereichs der Probanden typischerweise ein hoher Salzgehalt befindet, ist eine Änderung unwahrscheinlich. Dies bestätigen auch die vernachlässigbaren Anstiege von  $(3 \pm 2) \mu\text{S/cm}$  in den ersten fünf Minuten und von  $(6 \pm 2) \mu\text{S/cm}$  bis zehn Minuten.

**pH:** Für den pH-Wert konnten keine Veränderungen festgestellt werden. Die errechneten Differenzen betragen in beiden Hälften des Badevorgangs  $(0.0 \pm 0.0)$ .

**Kalium:** Die Kaliumuntersuchungen wurden in erster Linie zur Bestimmung des Badewannenvolumens durchgeführt. Als Nebeneffekt konnte ausgeschlossen werden, dass der Eintrag von Urin herrühren könnte. Der Anstieg an Kalium während des wissenschaftlichen Badevorgangs betrug  $(0.63 \pm 0.11) \text{ mg/L}$  und war somit deutlich kleiner als die durch 100 mL Urin zu erwartenden 1.60 mg/L bezogen auf das durchschnittliche Volumen von 114 L. Auch für die besonders hohen Konzentrationsänderungen konnte ein Urineintrag ausgeschlossen werden. Im ungünstigsten Fall wäre ein Urin-Volumen von 248 mL in das Badewasser abgelassen worden, was aber durch Vergleich mit dem zugehörigen sehr geringen Harnstoffeintrag widerlegt werden konnte. Somit können alle Einträge an organischen Verbindungen durch die Probanden in das Wasser Schweiß oder anderen Verunreinigungen auf der Haut zugeordnet werden.

**Harnstoff:** Der Harnstoff stieg während der zehn Minuten des wissenschaftlichen Badens um  $(1.01 \pm 0.18) \text{ mg/L}$  an. Wie auch für Kalium wäre eine deutlich höhere Änderung von fast 13 mg/L bei einem Urineintrag von 100 mL und einem Wasservolumen von 114 L zu erwarten. Diese ist auch annähernd drei Mal so hoch wie der größte Anstieg an Harnstoff und bestätigt somit, dass keiner der Probanden in die Badewanne uriniert hat.

**THM-BP:** Der Nettoanstieg des THM-BP während des wissenschaftlichen Badens betrug  $(274 \pm 58) \mu\text{g/L}$ . Dies weist darauf hin, dass die durch die Probanden eingetragenen organischen Substanzen anfällig für die Bildung von DNP und insbesondere für die Chloroform-Bildung sind.

**KBE22:** Für eine normale Trinkwasserprobe wird die Probe unverdünnt angelegt, da der Grenzwert für die Koloniezahl bei 22 °C bei 100 KBE/mL liegt und dafür keine Verdünnung notwendig ist. Allerdings traten für die Proben im „Badewannenexperiment“ sehr große Mengen an Kolonien auf, weshalb die Proben typischerweise in drei Verdünnungen (1:10, 1:100 und 1:1000) angelegt wurden, um ein praktikables Auszählen zu gewährleisten. Selbst bei der höchsten Verdünnung ergab sich teilweise unzählbarer Bewuchs der Agar-Platte. Diese wurden dann auf  $5.0 \cdot 10^5$  KBE/mL festgelegt. Damit ergab sich ein Anstieg für die KBE22 von  $(0.85 \pm 0.30) \cdot 10^5$  KBE/mL, wobei 6.7 % der ausgewerteten Proben keine Änderung aufwiesen.

**KBE36:** Wie für KBE22 ergeben sich für die Koloniezahl bei 36 °C die gleichen Vorgaben aus der Trinkwasserverordnung und den Gegebenheiten des „Badewannenexperiments“. Hier ergab sich ein Anstieg um  $(1.03 \pm 0.34) \cdot 10^5$  KBE/mL und 3.1 % der ausgewerteten Proben waren ohne Änderung. Grund für die höhere Anzahl an KBE und die niedrigere Probenzahl ohne Veränderung ergeben sich aus den besseren Wachstumsbedingungen für Bakterien bei 36 °C gegenüber 22 °C.

**Coliforme:** Aufgrund des angewendeten Testverfahrens ist die Bestimmungsgrenze auf 200 KBE/100 mL beschränkt. Daher ergab sich für die Coliformen-Keime ein Anstieg von  $(57 \pm 16)$  KBE/100 mL. 40.6 % der untersuchten Proben zeigten keine Änderung. Im Vergleich zu *E. coli* ist der Anstieg höher und die Zahl der Proben ohne Änderung niedriger. Grund hierfür ist, dass Coliforme ein Summenparameter für mehrere Gattungen ist, zu denen auch *E. coli* zählt.

***E. coli:*** *E. coli* wird in demselben Verfahren wie Coliforme bestimmt. Dementsprechend ergibt sich für *E. coli* dieselbe Bestimmungsgrenze. Der Anstieg der *E. coli* war mit  $(45 \pm 13)$  KBE/100 mL niedriger als für Coliforme und die Zahl der Proben ohne Änderung mit 43.8 % höher.

***P. aeruginosa:*** *P. aeruginosa* ist ein typischer Kaltwasserkeim. Durch die Filtergröße und die typische Größe einzelner Kolonien ist das Auszählen noch stärker limitiert als für die Koloniezahl. Da wesentlich geringerer bzw. kein Bewuchs zu erwarten war, wurde nicht verdünnt. Der Anstieg an *P. aeruginosa* betrug  $(131 \pm 66)$  KBE/100 mL, wobei 71.0 % der ausgewerteten Proben ohne Änderung waren. *P. aeruginosa* konnte nur dann nachgewiesen werden, wenn

bereits vor Badebeginn einige dieser Keime im Wasser gefunden werden konnten. Ursache für den Anstieg könnten daher das Keimwachstum während dem Badevorgang oder das Ablösen weiterer Keime irgendwo aus der Badewanne sein. Ausnahme hierzu stellte eine Probenserie dar, die nur nach dem Badevorgang *P. aeruginosa* aufwies. Nach der tatsächlichen Quelle wurde nicht weiter geforscht.

## 7.4. Übersicht über die potentiellen Vorläufer zur Bildung von Chloroform

Die Urin-Metabolom-Datenbank wurde in folgender Form ausgewertet:<sup>[64]</sup>

- 1) nur quantifizierte Vorläufer;
- 2) nur „normale“ Konzentrationen (keine krankhaften oder anormalen);
- 3) vorzugsweise Konzentrationen, die für beide Geschlechter gültig sind;
- 4) vorzugsweise Konzentrationen für alle Altersklassen, sonst für Erwachsene;
- 5) bei mehreren Quellen mittlerer Wert (nicht der Mittelwert).

Insgesamt wies die Urin-Metabolom-Datenbank 1497 als quantifiziert gekennzeichnete Verbindungen aus.<sup>[64]</sup> Eine Einzelauswertung dieser zur Bestimmung der Konzentration ergab auch einige Treffer ohne Konzentration bzw. nur mit krankhaften Konzentrationen. Diese wurden dann aus der Liste entfernt, wodurch sich die Anzahl der Verbindungen auf 1216 reduzierte.

Anschließend wurden der Gesamtkohlenstoff (DOC) und -stickstoff (DON) errechnet. Da alle Konzentrationen ausgenommen von der für Kreatinin in  $\mu\text{mol}/\text{mmol}$  Kreatinin angegeben und die Schwankungsbreiten aufgrund natürlicher Diversität teilweise sehr groß waren, ist auch die errechnete mittlere Konzentration mit einer entsprechenden Unsicherheit versehen. Dementsprechend können zwischen Urinproben sehr große Unterschiede auftreten. Allerdings reicht die Genauigkeit für eine grobe Abschätzung aus. Ein Vergleich mit den in Kapitel 4.2.1.1. bestimmten DOC- und Harnstoff-Konzentrationen bestätigt dies. Der aus der Urin-Metabolom-Datenbank errechnete DOC liegt mit 9.12 g/L leicht über den experimentell bestimmten Werten von (1.96 – 8.94) g/L und der Harnstoffanteil am DOC stimmt mit 36.4 % sogar sehr gut mit den gemessenen Ergebnissen zwischen 30.3 und 46.9 % überein. Der errechnete DON beträgt 9.37 g/L und konnte mangels geeigneter Messmethoden nicht mit experimentellen Werten verglichen werden.

Des Weiteren wurde die chemische Struktur der einzelnen Verbindungen in Hinsicht auf potentielle Chloroform-Bildung beurteilt. Im Folgenden ist die Einteilung der potentiellen Vorläufer aufgeführt, die anhand der funktionellen Gruppen erfolgte (s. auch Kapitel 4.2.3.).

Insgesamt konnten 72 Verbindungen unter den Metaboliten im menschlichen Urin identifiziert werden, die zumindest potentiell Chloroform bilden können. Diese sind wie folgt zuzuordnen:

- 35 Aldehyde und Ketone → s. Tabelle 7.1
- 25 sekundäre Alkohole → s. Tabelle 7.2
- 12 sonstige Verbindungen → s. Tabelle 7.3

Darunter befinden sich folgende Verbindungen, die von den strukturellen Vorbedingungen identisch sind, sich allerdings in ihrer Konformation unterscheiden und daher in der Urin-Metabolom-Datenbank bei den Metaboliten doppelt aufgezählt werden:

- D-Milchsäure und L-Milchsäure
- (*R*)-3-Hydroxybutansäure, 3-Hydroxybutansäure und (*S*)-3-Hydroxybutansäure
- Äpfelsäure und L-Äpfelsäure
- 4-Deoxythreoninsäure und 4-Deoxyerythronsäure

Alle potentiellen Vorläufer für Chloroform sind in Tabelle 7.1 bis Tabelle 7.3 aufgeführt, in denen die Reihenfolge anhand der Konzentrationen aus der Urin-Metabolom-Datenbank festgelegt ist. In den Anmerkungen sind mögliche Vorbedingungen für die Chloroform-Bildung aufgeführt.

Die Summe der Konzentrationen aller 1216 Verbindungen ergibt  $3.64 \cdot 10^5$   $\mu\text{mol/L}$ . Bereits ab dem 101. Metabolit sind die Konzentrationen um mehr als drei Größenordnungen kleiner ( $< 1.00 \cdot 10^2$   $\mu\text{mol/L}$ ). Dementsprechend haben diese Substanzen keine praktische Bedeutung für die Chloroform-Bildung. Somit reduziert sich die Zahl der relevanten Metabolite auf:

- 4 Aldehyde und Ketone
- 6 sekundäre Alkohole
- 1 sonstige Verbindung

**Tabelle 7.1:** Aldehyde und Ketone, die potentiell Chloroform bilden können. Insgesamt sind in der Urin-Metabolom-Datenbank 35 solcher Verbindungen identifiziert worden. Die Position ergibt sich aus der Konzentration.<sup>[64]</sup>

Position	Name	DOC in %	DON in %	Anmerkungen
9	Paracetamolsulfat	1.79	0.25	
47	O-Acetylserin	0.20	0.05	
78	Paracetamol	0.14	0.02	
79	Acetessigsäure	0.07	0.00	
135	Butanon	0.04	0.00	
136	N-Acetylneuraminsäure	0.10	0.01	
137	Brenztraubensäure	0.03	0.00	
141	5-Acetylamino-6-formylamino-3-methyluracil	0.07	0.04	
142	5-Acetylamino-6-amino-3-methyluracil	0.06	0.04	
165	N-Acetyl-L-asparaginsäure	0.04	0.01	
171	Aceton	0.02	0.00	
200	Hydroxyaceton	0.01	0.00	
201	N-Acetyl-D-glucosamin	0.04	0.01	
219	Acetaldehyd	0.01	0.00	
221	N-Acetylaspartylglutaminsäure	0.04	0.01	
225	N6-Acetyl-L-lysin	0.03	0.01	
237	Oxalessigsäure	0.01	0.00	Decarboxylierung notwendig
245	L-Acetylcarnitin	0.03	0.00	
253	Aminoaceton	0.01	0.00	
293	N- $\alpha$ -Acetyl-L-arginin	0.02	0.01	
297	N-Acetylorithin	0.01	0.00	
298	Lävulinsäure	0.01	0.00	
306	N-Acetylputrescin	0.01	0.00	
325	N-Acetylglutaminsäure	0.01	0.00	
332	2-Methylacetessigsäure	0.01	0.00	
389	N1-Acetylspermidin	0.01	0.00	
419	1,3-Diacetylpropan	0.00	0.00	2 Chloroform möglich
431	N8-Acetylspermidin	0.00	0.00	

## Anhang

Position	Name	DOC in %	DON in %	Anmerkungen
466	<i>N</i> -Acetylcadaverin	0.00	0.00	
519	Acetylcystein	0.00	0.00	
529	Acetondicarbonsäure	0.00	0.00	Decarboxylierung notwendig
564	4-Acetamidobutansäure	0.00	0.00	
588	<i>N</i> 1-Acetylspermin	0.00	0.00	
697	<i>N</i> 1, <i>N</i> 12-Diacetylspermin	0.00	0.00	
1130	Methylbisnorbiotinylketon	0.00	0.00	
	<b>Summe:</b>	2.82	0.47	

**Tabelle 7.2:** Sekundäre Alkohole, die potentiell Chloroform bilden können. Insgesamt sind in der Urin-Metabolom-Datenbank 20 (25) solcher Verbindungen identifiziert worden. Die Position ergibt sich aus der Konzentration.<sup>[64]</sup>

Position	Name	DOC in %	DON in %	Anmerkungen
5	Zitronensäure	2.63	0.00	Decarboxylierung notwendig
30	(S)-3,4-Dihydroxybutansäure	0.23	0.00	Decarboxylierung notwendig
41	Ethanolamin	0.10	0.05	Desaminierung notwendig
61	4-Deoxythreoninsäure	0.12	0.00	
63	L-Milchsäure	0.08	0.00	
70	L-Threonin	0.09	0.02	
103	D-Milchsäure	0.04	0.00	
115	Propylenglykol	0.03	0.00	
143	L-Carnitin	0.06	0.01	Decarboxylierung notwendig
144	4-Deoxyerythronsäure	0.03	0.00	
148	3-Hydroxyadipinsäure	0.05	0.00	Decarboxylierung notwendig
167	2-Methyl-3-hydroxybutansäure	0.03	0.00	
173	$\alpha$ -Hydroxyisobutansäure	0.02	0.00	Decarboxylierung notwendig
175	(R)-3-Hydroxybutansäure	0.02	0.00	
193	Ethanol	0.01	0.00	
204	3-Hydroxysebacinsäure	0.05	0.00	Decarboxylierung notwendig
216	5-Hydroxyhexansäure	0.03	0.00	
248	L-Äpfelsäure	0.01	0.00	Decarboxylierung notwendig
290	3-Hydroxybutansäure	0.01	0.00	
291	(S)-3-Hydroxybutansäure	0.01	0.00	
330	2,3-Dihydroxyisobutansäure	0.01	0.00	Decarboxylierung notwendig
342	2-Hydroxy-2-methylbutansäure	0.01	0.00	Decarboxylierung notwendig
358	Äpfelsäure	0.00	0.00	Decarboxylierung notwendig
363	2-Methylzitronensäure	0.01	0.00	Decarboxylierung notwendig
414	Biopterin	0.00	0.00	
	<b>Summe:</b>	3.66	0.09	



**Tabelle 7.3:** Sonstige Verbindungen, die potentiell Chloroform bilden können. Insgesamt sind in der Urin-Metabolom-Datenbank 12 solcher Verbindungen identifiziert worden. Die Position ergibt sich aus der Konzentration. Voraussetzung für alle sonstigen Verbindungen ist eine Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines sekundären Alkohols mit Methyl-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung.<sup>[64]</sup>

Position	Name	DOC in %	DON in %	Anmerkungen
28	<i>cis</i> -Aconitsäure	0.35	0.00	Decarboxylierung notwendig
116	<i>trans</i> -Aconitsäure	0.06	0.00	Decarboxylierung notwendig
120	3-Methylglutaconsäure	0.06	0.00	Decarboxylierung notwendig
192	Glutaconsäure	0.02	0.00	Decarboxylierung notwendig
250	Citraconsäure	0.02	0.00	Decarboxylierung notwendig
383	Fumarsäure	0.00	0.00	Decarboxylierung notwendig
384	Maleinsäure	0.00	0.00	Decarboxylierung notwendig
470	9-Decenoylcarnitin	0.00	0.00	
489	Tiglylcarnitin	0.00	0.00	
547	Glutaconylcarnitin	0.00	0.00	Decarboxylierung notwendig
630	Butenylcarnitin	0.00	0.00	
818	Propenoylcarnitin	0.00	0.00	
	<b>Summe:</b>	0.52	0.00	

## 7.5. Übersicht über wissenschaftliche Aktivitäten

### Veröffentlichungen:

T. Schlosser, L. Kreuter and L. Erdinger

#### **„Disinfection in Recreational Areas“**

Buchkapitel in „Disinfectants: Properties, Applications and Effectiveness“ von A. S. Cardoso, C. M. Martins Almeida, T. C. Cordeiro und V. de Jesus Gaffney, 2017, S. 171 - 199

### Konferenzbeiträge:

T. Schlosser and L. Erdinger

#### **“Indication of anthropogenic pollutants in swimming pool water via potassium”**

Vortrag auf der 6th Swimming Pool & Spa Conference

Amsterdam, März 2015

T. Schlosser, L. Kreuter and L. Erdinger

#### **“Kinetics and mass balances of chloroform formation”**

Vortrag auf dem Symposium „Improving Pool Water Quality: Technical, microbiological and chemical aspects“

Zell am See, Mai 2016

T. Schlosser, L. Kreuter und L. Erdinger

#### **„Personenbezogener Eintrag von Verunreinigungen in Schwimmbädern“**

Vortrag auf der Jahrestagung der ÖGHMP

Zell am See, Mai/ Juni 2016

verbunden mit einem Reisestipendium der ÖGHMP

M. Schreck, T. Schlosser and L. Erdinger

**„A new detection method of cyanogen chloride in swimming pool water samples“**

Poster auf der Jahrestagung der ÖGHMP

Zell am See, Mai/ Juni 2016

T. Schlosser, E. Makosch and L. Erdinger

**“Chlorination of Swimming Pool Water: Kinetics of Chloroform Formation using Indicator Compounds“**

Poster beim 254th ACS National Meeting

Washington, D.C., August 2017

T. Schlosser, H.-R. Volpp and L. Erdinger

**“Kinetics of THM formation in swimming pool water for different precursors and the effect of bromide”**

Vortrag auf der Jahrestagung der ÖGHMP

Graz, Juni 2018

T. Schlosser

**„Schwimmbadwasseraufbereitung und die Frischwasserzugabe“**

Vortrag auf der Sitzung der Badewasserkommission des Umweltbundesamtes am Bundesministerium für Gesundheit

Berlin, Oktober 2016



## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des Schwimmbeckens. Freies Chlor reagiert mit Verunreinigungen und natürlichen organischen Stoffen unter Bildung von Desinfektionsnebenprodukten, wodurch das Schwimmbecken bildlich gesehen zu einem chemischen Reaktor wird. 2
- Abbildung 2.1:** Foto einer Schwimmbadhalle. Das Wasser wird in diesem Schwimmbad mit einer Ultrafiltrationsanlage aufbereitet. 5
- Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines Schwimmbades mit Wasseraufbereitungsanlage. Abgebildet ist die einfachste Verfahrenskombination bestehend aus Flockung, Filtration und Chlorung. Die Zugabe der Chemikalien sowie Zu- und Ablauf des Wassers am Becken sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht korrekt positioniert.<sup>[1]</sup> 7
- Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des Eintrags von Verunreinigungen in den Aufbereitungskreislauf aus potentiellen Quellen. 22
- Abbildung 2.4:** Hägg-Diagramm der Hypochlorigen Säure für den gesamte pH-Bereich. Grau unterlegt sind die pH-Bereiche ( $\text{pH} < 6.5$  bzw.  $\text{pH} > 7.8$ ), die nach DIN 19643 für keine Verfahrenskombination zulässig sind. 37
- Abbildung 2.5:** Vergrößerung des Hägg-Diagramms für den nach DIN 19643 relevanten pH-Bereich ( $6.5 \leq \text{pH} \leq 7.8$ ). 37
- Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Vorgänge in einem Schwimmbad. Im Wasser sind natürliche organische Stoffe (NOM) enthalten und zusätzlich werden Verunreinigungen, insbesondere durch die Badegäste, eingetragen. Durch Zugabe von freiem Chlor (FAC) wird das Schwimmbecken bildlich gesehen zu einem chemischen Reaktor und Desinfektionsnebenprodukte (DNP) werden gebildet. 42
- Abbildung 2.7:** Einteilung einiger DNP. Im oberen Teil sind die flüchtigen und im unteren Teil die nicht flüchtigen Verbindungen aufgeführt, wobei die horizontale Linie die Grenzfläche an der Wasseroberfläche eines Schwimmbeckens darstellt. Eine Unterteilung nach organischen bzw. anorganischen Substanzen erfolgt durch die vertikale Linie. Die flüchtigen Verbindungen können bis zu einer bestimmten Konzentration auch im Wasser enthalten sein. 53

- Abbildung 2.8:** Routinedaten für THM berechnet als Chloroform von sechs Schwimmbädern (SB) aus Untersuchungen des Zentrums für Infektiologie des Universitätsklinikums Heidelberg dargestellt als Boxplots. Die Anzahl der aus den letzten Jahren zusammengefassten Daten ist jeweils  $N = 12$ . Die Box umfasst die mittleren 50 % und die Antennen die mittleren 90 % der Werte. Zusätzlich stellt die Linie den Median und das kleine Kästchen den Mittelwert dar. 55
- Abbildung 3.1:** Apparatur der extraktionsbasierten Methode zur fotometrischen Bestimmung von Trichloramin. Die Waschflaschen enthalten zur besseren Verteilung der Blasen Fritten der Porosität P3. 83
- Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Verunreinigungen, die in das Schwimmbecken eingetragen werden. Schweiß umfasst wegen der Zugehörigkeit zu den Verunreinigungen von der Haut auch Schmutz und persönliche Pflegeprodukte. Partikel steht für Hautschuppen und Haare. Unter sonstiges sind Bakterien und alle mitgebrachten Gegenstände wie Badehose, Schwimmbrille etc. zusammengefasst. Auch das dem Becken aus der Aufbereitungsanlage zugeführte Reinwasser kann Verunreinigungen enthalten. 86
- Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Wasserkreislaufs in einem Schwimmbad. Markiert sind die drei Wassertypen, die zur Überprüfung der Eignung von Kalium als Indikator für anthropogene Verunreinigungen in 35 Schwimmbädern untersucht wurden. 87
- Abbildung 4.3:** Box-Plot der Differenzen zwischen Rein- bzw. Becken- und Füllwasser und zwischen Becken- und Reinwasser (Aufbereitung). Die Box stellt die mittleren 50 % der Werte dar, die Antennen umfassen den Bereich von 5 % bis 95 % und die Kreuze den von 1 % bis 99 %. Die Linie ist der Median und das leere Quadrat der Mittelwert. 90
- Abbildung 4.4:** Beispielhaftes Tagesprofil für den Parameter NPOC in HB 1. Links ist eine Wertetabelle mit Uhrzeit, Messwerten an den jeweiligen Positionen und der Anzahl der Badegäste im Wasser zu sehen. Da die Badegäste viertelstündlich gezählt wurden, sind entsprechend mehr Zellen ausgefüllt. Auf der rechten Seite ist der Grundriss des Beckens schematisch dargestellt und die Positionen der Probenahme sind eingezeichnet. Darüber hinaus sind im Becken die Messdaten als Boxplot illustriert. 92

- Abbildung 4.5:** Auswertung des Tagesprofils für das Nichtschwimmerbecken in HB 3. Oben links ist die Badebelastung je Stunde auch für das Planschbecken dargestellt. Oben rechts ist die Abhängigkeit von Kalium bzw. Harnstoff von den kumulierten Badegästen mit den zugehörigen linearen Fits zu sehen. Die unteren beiden Grafiken zeigen die Zusammenhänge zwischen Kalium und Harnstoff (links) bzw. zwischen den Parametern für organische Substanzen (rechts) sowie die jeweiligen linearen Fits. 94
- Abbildung 4.6:** Boxplots für NPOC, PaOC 5.0 und PaOC 0.45 zu den drei Messpunkten. Rechts oben befindet sich eine Vergrößerung für den partikulären organischen Kohlenstoff. 99
- Abbildung 4.7:** Verlauf der Veränderung der Mittelwerte des NPOC als Funktion der Zeit. Der lineare bzw. exponentielle Fit sollen andeuten, dass die Abgabe keiner Linearität folgt, sondern im Verlauf der Zeit abnimmt. 100
- Abbildung 4.8:** Übersicht über die wichtigsten Parameter zur Definition des Eintrags an anthropogenen Verunreinigungen und Bakterien über die Haut Badegäste. Die Werte geben den durchschnittlichen Eintrag pro Person an und sind aus den geschätzten Volumina berechnet. 101
- Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung eines Schwimmbeckens mit vereinfachter Aufbereitungsanlage. Alle potentiellen Quellen für Verunreinigungen sind hervorgehoben. Diese können entweder Vorläuferverbindungen zur Bildung von DNP oder sogar bereits gebildete DNP enthalten. 104
- Abbildung 4.10:** Darstellung der Chloroform-Bildung über die Zeit aus drei der in der ersten Untersuchungsreihe analysierten Urinproben. Bedingungen: Verdünnung des Urins 1:1000, 20 mg/L FAC. Auf das Plotten der anderen drei Urinproben wurde aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit verzichtet, da diese vergleichbare Verläufe zeigten. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 105
- Abbildung 4.11:** Verlauf der Chloroform-Konzentration der gechlorten Urinproben aus der zweiten Untersuchungsreihe über den Zeitraum einer Woche. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 108

- 
- Abbildung 4.12:** Zeitlicher Verlauf von NPOC und FAC am Beispiel von Urin\_2-3. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 110
- Abbildung 4.13:** Zeitlicher Verlauf der gemessenen Chloroform-Konzentration aus dem „Fußbadexperiment“ Nummer 11. Die Wassertemperatur wurde auf 38 °C eingestellt, nur ein Fuß eingetaucht und dieser wenig bewegt. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurve dient dem einfacheren Erfassen des Verlaufs. 112
- Abbildung 4.14:** Verlauf der Chloroform-Konzentration aus Bakterien für *E. coli* und *P. aeruginosa* über den Zeitraum von einer Woche. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 115
- Abbildung 4.15:** Übersicht über die Chloroform-Bildung pro Person aus anthropogenen Verunreinigungen. 117
- Abbildung 4.16:** Schematische Darstellung der Quellen für Chloroform oder dessen Vorläuferverbindungen. Gelb markiert sind die größten Verursacher bzw. der Sandfilter, dessen Einfluss noch nicht geklärt ist. 119
- Abbildung 4.17:** Darstellung der Chloroform-Bildung über die Zeit aus BFA\_1 mit drei der in der ersten Untersuchungsreihe analysierten Urinproben. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 124
- Abbildung 4.18:** Ergebnisse des Chlorzehrungsversuchs. Dargestellt sind FAC und gebundenes Chlor als Funktion der Zeit. Der negative Bereich auf der Zeitskala bei dem Vortest stellt die Chlormessung vor der Zugabe von BFA\_1 dar, was der Chlorzehrung des Reaktionsgefäßes entspricht. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 126
- Abbildung 4.19:** Chloroform-Bildung im Verlauf einer Woche für BFA\_2 und alle Urinproben der zweiten Untersuchungsreihe. Die Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 128



- Abbildung 4.20:** Zeitlicher Verlauf von NPOC und FAC für BFA\_2. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 129
- Abbildung 4.21:** Zeitlicher Verlauf der Chloroform-Bildung für die Einzelverbindungen in der Übersicht sowie in drei Vergrößerungen. Gezeigt sind nur die Einzelverbindungen, die Chloroform-Bildung aufwiesen. Die Quantifizierungsgrenze (0.0084  $\mu\text{mol/L}$ ) der verwendeten HS-GC/MS-Methode wird durch die graue Linie abgebildet. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 132
- Abbildung 4.22:** Grafische Darstellung des Verlaufs von NPOC. Die linke Seite ist den Verbindungen mit Chloroform-Bildung und die rechte denen ohne zuzuordnen. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 137
- Abbildung 4.23:** Grafische Darstellung des Verlaufs von FAC. Die linke Seite ist den Verbindungen mit Chloroform-Bildung und die rechte denen ohne zuzuordnen. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 138
- Abbildung 4.24:** Kalibrierkurve für die  $\text{CO}_2$ -Messung mittels HS-GC/MS mit linearem Fit. Die graue Linie stellt die Quantifizierungsgrenze dar. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. 139
- Abbildung 4.25:** Zeitlicher Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Konzentration für die Chlorung einer 314  $\mu\text{M}$  Harnstoff-Lösung mit 188 mg/L FAC bei einem pH-Wert von 6.9. Die graue Linie stellt die Quantifizierungsgrenze dar. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurve dient dem leichteren Erfassen des Verlaufs. 141
- Abbildung 4.26:** Chloroform-Konzentration als Funktion der Zeit für die Verbindungen Acetondicarbonsäure, Lithiumacetoacetat und Zitronensäure. Die Zeitskala umfasst bei dieser Abbildung 180 Minuten. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 144

- Abbildung 4.27:** Zeitliche Verläufe von NPOC (links) und FAC (rechts) für die Kurzzeit-Experimente (ohne Zugabe von Natriumbromid). Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 145
- Abbildung 4.28:** Zeitlicher Konzentrationsverlauf für Chloroform bzw. Bromoform bei der Chlorung bzw. Bromung der organischen Einzelverbindungen. Links oben ist der Verlauf für Acetondicarbonsäure (ADS), rechts oben für Lithiumacetoacetat (LAA) und links unten für Zitronensäure (ZS) dargestellt. Die Grafik rechts unten ist der direkte Vergleich der Bromoform-Bildung für all drei Einzelverbindungen. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 148
- Abbildung 4.29:** Zeitliche Verläufe von NPOC (links oben) und FAC (rechts oben) für die Kurzzeit-Experimente mit Zugabe von Natriumbromid. Das Brom wurde mit der DPD-Methode als FAC gemessen und ist dementsprechend als solches dargestellt. Der untere Teil der Abbildung stellt die NPOC-Verläufe vergleichend für die Chlorung und Bromung bei Acetondicarbonsäure (links unten) sowie Lithiumacetoacetat (rechts unten) dar. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 150
- Abbildung 4.30:** Verlauf der Chloroform-Bildung aus der Chlorung von Zitronensäure über 96 Stunden für die Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter. Die Chloroform-Bildung ist links für variierende Zitronensäure-Konzentrationen ausgedrückt als DOC und rechts für variierende FAC-Konzentrationen dargestellt. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 153
- Abbildung 4.31:** Messwerte der FAC- (links) bzw. DOC-Konzentrationen (rechts) nach 24 Stunden für die Kinetik-Experimente. Zusätzlich sind die theoretischen Anfangskonzentrationen aufgetragen. Die grauen Linien bilden die unteren Schwellenwerte von 45 mg/L für FAC bzw. 1.9 mg/L für DOC ab. 153

- Abbildung 4.32:** Auftragung von  $\lg v_{\text{Anfang}}$  gegen  $\lg c_{\text{Anfang}}$  für die Versuchsreihen DOC\_1-4 (links) und FAC\_1-3 (rechts). Dargestellt ist zusätzlich zum linearen Fit die Extrapolation zum y-Achsenabschnitt, der für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten benötigt wird. 155
- Abbildung 4.33:** Verlauf der Chloroform-Bildung aus der Chlorung von Brenztraubensäure über 96 Stunden für die Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter. Die Chloroform-Bildung ist links für variierende Brenztraubensäure-Konzentrationen ausgedrückt als DOC und rechts für variierende FAC-Konzentrationen dargestellt. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 157
- Abbildung 4.34:** Messwerte der FAC- (links) bzw. DOC-Konzentrationen (rechts) nach 24 Stunden für die Kinetik-Experimente. Zusätzlich sind die theoretischen Anfangskonzentrationen aufgetragen. Die grauen Linien bilden die unteren Schwellenwerte von 45 mg/L für FAC bzw. 1.9 mg/L für DOC ab. 159
- Abbildung 4.35:** Auftragung von  $\lg v_{\text{Anfang}}$  gegen  $\lg c_{\text{Anfang}}$  für die Versuchsreihe DOC\_2-3. Dargestellt ist zusätzlich zum linearen Fit die Extrapolation zum y-Achsenabschnitt, der für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten benötigt wird. 159
- Abbildung 4.36:** Gaschromatogramm einer Probe aus HB 2, die mittels Purge and Trap auf flüchtige DNP untersucht wurde. Markiert sind die aufgetretenen Peaks der Haloforme sowie der Peak von Luft. 163
- Abbildung 4.37:** Peakfläche bei unterschiedlichen Inkubationsparametern. Links ist die Abhängigkeit von der Inkubationszeit bei einer Chlorcyan-Konzentration von 100  $\mu\text{g/L}$  sowie einer Inkubationstemperatur von 60 °C und rechts die Abhängigkeit von der Inkubationstemperatur bei einer Chlorcyan-Konzentration von 15  $\mu\text{g/L}$  sowie einer Inkubationszeit von 20 Minuten dargestellt. 166
- Abbildung 4.38:** Kalibrierkurven für die Methoden 1 und 4. Als limitierender Faktor wurde KCN verwendet und die Chlorkonzentration wurde auf 0.5 mg/L festgelegt. Die dargestellten Daten wurden gegen den Blindwert korrigiert. 167
- Abbildung 4.39:** Peakflächen für eine Konzentration an FAC von 1.0 mg/L in Abhängigkeit der Zugabe verschiedener Salze. 169

- 
- Abbildung 4.40:** Kalibrierkurve mit Chloramin T als limitierender Faktor. Die Konzentration an Kaliumcyanid betrug 4.24 mg/L. Aufgrund der Vorgehensweise ergab sich kein Chlorcyan-Peak für die Blindwert-Probe, da diese kein Chloramin T enthielt. 170
- Abbildung 4.41:** Kalibrierkurve von Trichloramin ohne Korrektur der Blindwerte, die aufgrund von unspezifischen Farbreaktionen sowie einer Eigenfärbung der ABTS-Lösung auftraten. Der lineare Fit ergab folgende Formel:  $y = 0.21 x - 1.95$  mit einer Pearson-Korrelation von 0.998. 172
- Abbildung 4.42:** Bildungskinetik von Trichloramin aus Harnstoff. Die x-Fehlerbalken sind nicht dargestellt, da diese von den Symbolen überlagert werden würden. Die Kurven dienen dem leichteren Erfassen der Verläufe. 173
- Abbildung 7.1:** Grundrisse der Becken der Hallenbäder, für die Tagesprofile im Rahmen der Untersuchungen zum Eintrag von anthropogenen Verunreinigungen aufgenommen wurden. Hallenbad 1 hat als Filtrationseinheit die klassische Sandfiltration, Hallenbad 2 eine Anschwemmfiltration und Hallenbad 3 eine Ultrafiltrationsanlage. Die Aufbereitungsanlage von Hallenbad 1 ist nicht mit weiteren Becken gekoppelt, Hallenbad 2 hat nur eine Aufbereitungsanlage für beide Becken und Hallenbad 3 hat zwei Aufbereitungskreisläufe, von denen der eine das Schwimmerbecken und der andere das Nichtschwimmer- sowie das Planschbecken bedient. 190

## Schemataverzeichnis

<b>Schema 2.1:</b>	Potentielle Indikatoren für den Eintrag von anthropogenen Verunreinigungen und insbesondere Urin. Dargestellt sind Harnstoff ( <b>1</b> ), Kalium und Acesulfam-K ( <b>2</b> ).	27
<b>Schema 2.2:</b>	Darstellung der Halogen-bspaltenden Verbindungen (Trichlorisocyanursäure ( <b>3</b> ), Dichlorisocyanursäure ( <b>4</b> ) und 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin ( <b>5</b> )), die als Desinfektionsmittel im Schwimmbadbereich eingesetzt werden, und die Reaktionsprodukte in wässriger Lösung.	34
<b>Schema 2.3:</b>	Disproportionierungsreaktion von Chlorgas in Wasser unter der Bildung von Hypochloriger Säure und Salzsäure. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt links und kann durch Zugabe von Basen nach rechts verschoben werden.	35
<b>Schema 2.4:</b>	Zersetzungsreaktion von Hypochloriger Säure zu Salzsäure und Sauerstoff.	35
<b>Schema 2.5:</b>	Chlorübertragung in einer assoziativ aktivierten nucleophilen Substitution und anschließende Hydrolyse. <sup>[26]</sup>	36
<b>Schema 2.6:</b>	Oxidation von Bromid bzw. Iodid durch Hypochlorige Säure ( <b>6</b> ) zu Hypobromiger ( <b>7</b> ) bzw. Hypoiodiger Säure ( <b>8</b> ).	39
<b>Schema 2.7:</b>	Oxidationsreaktionen des <i>N,N</i> -Diethyl- <i>p</i> -phenylendiamin (DPD) ( <b>9</b> ). Das Semichinondiimin-Radikal-Kation ( <b>10</b> ) ist ein rötlicher Farbstoff, der durch weitere Oxidation zu dem farblosen Chinondiimin-Kation ( <b>11</b> ) reagieren kann. <sup>[59]</sup>	41
<b>Schema 2.8:</b>	Reaktionsschema zur Bildung von Chlorat in Hypochlorit-Lösungen. Aufgeführt sind die einzelnen Reaktionsschritte sowie die Gesamtreaktion. <sup>[78]</sup>	46
<b>Schema 2.9:</b>	Reaktionsmechanismus für die Chlorung von Harnstoff in Anlehnung an den Vorschlag von Blatchley und Cheng. Dargestellt sind die Gesamtreaktion und die einzelnen Schritte. <sup>[79]</sup>	47
<b>Schema 2.10:</b>	Übersicht über alle halogenierten Essigsäuren (HAA), die zur Gruppe der HAA <sub>9</sub> zählen. Als Halogen gehören zu dieser Gruppe Chlor und Brom.	54

- Schema 4.1:** Übersicht über chemische Strukturen, die unter Einfluss von Hypochlorit potentiell die Haloform-Reaktion eingehen können. Ausgangspunkt für diese Reaktion ist letztlich eine Acetylgruppe im Molekül (**27**), die auf verschiedenen Wegen aus Alkenen (**28**), sekundären Alkoholen (**29**) oder Carbonsäuren mit Carbonylgruppe (oder entsprechender Vorläufer-Funktionalität) in  $\beta$ -Stellung (**30**) entstehen kann. 121
- Schema 4.2:** Übersicht über die untersuchten Einzelverbindungen. Links sind die Moleküle aufgeführt, die Chloroform-Bildung aufwiesen, und rechts die restlichen Verbindungen. Zum BFA gehören Harnsäure (**31**), Harnstoff (**1**), Hippursäure (**32**), Histidin (**33**), Kreatinin (**34**) und Zitronensäure (**35**). Als weitere Einzelverbindungen wurden Glucuronsäure (**36**), Glycin (**37**), Threonin (**38**), Acetondicarbonsäure (**39**), Lithiumacetoacetat (**40**), Milchsäure (**41**) und Brenztraubensäure (**42**) untersucht. 134
- Schema 4.3:** Möglicher Ablauf des Reaktionsmechanismus bei der Chlorung von Zitronensäure (**35**) unter Berücksichtigung des im Experiment verwendeten pH-Wertes von ca. 7.0. Dieser wurde in Anlehnung an Rockwell und Larson sowie Blatchley et al. formuliert.<sup>[69, 85]</sup> Ausgehend von Citrat (**35a**) entsteht im ersten Reaktionsschritt durch oxidative Decarboxylierung Acetondicarboxylat (**39a**). Dieses wird anschließend zunächst bis zum Tetrachloracetondicarboxylat (**44a**) chloriert, bevor in einem weiteren Schritt erneut Decarboxylierung erfolgt. Der letzte Reaktionsschritt entspricht der Haloform-Reaktion, bei der Trichloracetat (**23a**) und Chloroform (**43**) entstehen. 146
- Schema 4.4:** Übersicht über potentielle Reaktionen, die Brenztraubensäure (**42**) bei der Chlorung eingehen könnte. Ausgehend von dem für die Experimente gewählten pH-Wert von ca. 7.0 wurden die Säuren entsprechend ihrem  $pK_s$ -Wert deprotoniert dargestellt. Dementsprechend führt die Chlorung des Pyruvats (**42a**) in der Reaktion links oben zu Trichloracetat (**23a**), in der Reaktion links unten zu Chloralhydrat (**46**) und in der Reaktion rechts oben zu Acetat (**47a**). Rechts unten ist die Haloform-Reaktion dargestellt, bei der Chloroform (**43**) und Oxalat (**45a**) entstehen. 162

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1:</b>	Übersicht über die mikrobiologischen Parameter ohne <i>Legionella species</i> nach DIN 19643. <sup>[1]</sup>	10
<b>Tabelle 2.2:</b>	Übersicht über die relevanten chemischen und physikalisch-chemischen Parameter für Schwimmbadwasser bei Flockung mit Aluminium-haltigen Produkten und ohne Ozonung nach DIN 19643. <sup>[1]</sup>	11
<b>Tabelle 2.3:</b>	Übersicht über die vorgegebenen Konzentrationen an freiem Chlor (FAC) und die pH-Werte für verschiedene europäische Länder und die USA. Zusätzlich sind die Empfehlungen der WHO aufgeführt. „x“ bedeutet, dass kein entsprechender Wert angegeben ist. <sup>[1, 17-25]</sup>	17
<b>Tabelle 2.4:</b>	Übersicht über die mikrobiologischen Grenzwerte in verschiedenen europäischen Ländern und den USA. Zusätzlich sind die Empfehlungen der WHO aufgeführt. „x“ bedeutet, dass kein entsprechender Wert angegeben ist. <sup>[1, 17-25]</sup>	19
<b>Tabelle 2.5:</b>	Übersicht über die Grenzwerte von Trihalogenmethanen (THM) und gebundenem Chlor in verschiedenen europäischen Ländern und den USA. Zusätzlich sind die Empfehlungen der WHO aufgeführt. „x“ bedeutet, dass kein entsprechender Wert angegeben ist. <sup>[1, 17-25]</sup>	21
<b>Tabelle 2.6:</b>	Übersicht über die Ergebnisse von Pasquarella et al. zum Verhalten von Badegästen in Schwimmbädern. <sup>[33]</sup>	25
<b>Tabelle 2.7:</b>	Zusammenfassung der wichtigsten Daten zum Verhalten von Badegästen in Schwimmbädern vergleichend für alle drei Studien. Nur die Ergebnisse für das Urinieren ins Becken und den Verzicht auf das Duschen vor dem Schwimmen lassen sich vergleichen, da die Fragestellung für das andere Verhalten zu unterschiedlich ist.	26
<b>Tabelle 2.8:</b>	Zusammenfassung der Ergebnisse von Keuten et al. zur Quantifizierung des anfänglichen Eintrags von anthropogenen Verunreinigungen. Aufgeführt sind der gesamte organische Kohlenstoff (TOC), der Gesamtstickstoff (TN) und die Partikelzählung. <sup>[44, 45]</sup>	29
<b>Tabelle 2.9:</b>	Übersicht über mögliche Desinfektionsmittel im Bereich der Schwimmbadwasser-Aufbereitung sortiert nach ihrer Wirkungsweise. <sup>[7, 25]</sup>	32

<b>Tabelle 2.10:</b>	BFA-Formulierung nach Judd und Black. Links sind die Salze und rechts die organischen Verbindungen mit den jeweiligen Konzentrationen aufgeführt. <sup>[66]</sup>	44
<b>Tabelle 2.11:</b>	Überblick über organische (oberer Teil) und anorganische DNP (unterer Teil) in Abhängigkeit von der Untersuchungshäufigkeit entsprechend der Literatur. <sup>[7, 36]</sup>	50
<b>Tabelle 2.12:</b>	Auflistung einiger DNP und Einstufung der Karzinogenität für den Menschen entsprechend der Monographie-Bände 1 – 120 der Internationalen Agentur für Krebsforschung (IARC). <sup>[88]</sup>	52
<b>Tabelle 3.1:</b>	Chemikalienliste mit Qualität und Hersteller.	58
<b>Tabelle 3.2:</b>	BFA-Formulierung nach Judd und Black (BFA_1). <sup>[66]</sup>	60
<b>Tabelle 3.3:</b>	BFA-Formulierung nach Judd und Bullock (BFA_2). <sup>[67]</sup>	61
<b>Tabelle 3.4:</b>	Geräteübersicht mit Zuordnung zu den einzelnen Methoden.	63
<b>Tabelle 3.5:</b>	Übersicht über die Methode zur Bestimmung der THM mittels HS-GC/MS.	65
<b>Tabelle 3.6:</b>	GC/MS-Methode zur Identifizierung potentieller DNP mittels Purge and Trap.	70
<b>Tabelle 3.7:</b>	Übersicht über die HS-GC/MS-Methode zur Bestimmung von CO <sub>2</sub> .	71
<b>Tabelle 3.8:</b>	Übersicht über die Parameter zur Bestimmung der Chloroform-Bildung aus verschiedenen Haaren.	77
<b>Tabelle 3.9:</b>	Übersicht über die Parameter der HS-GC/MS-Methode zur Bestimmung von Chlorcyan.	81
<b>Tabelle 4.1:</b>	Übersicht über die Ergebnisse aus den Kalium-Messungen. Dargestellt sind die Extremwerte, sowie Mittelwert, Standardabweichung und Median getrennt nach Füll-, Rein- und Beckenwasser.	88
<b>Tabelle 4.2:</b>	Verhältnisse der Kalium-Konzentrationen bezogen auf das Füllwasser.	89
<b>Tabelle 4.3:</b>	Mittlere Differenzen der Proben bezogen auf die jeweiligen Becken sowie die statistischen Parameter eines gepaarten t-Tests inklusive der Konfidenzintervalle (C.I.) 95 % und 99 %. Aufbereitung stellt die Differenz zwischen Becken- und Reinwasser dar. Alle gepaarten t-Tests zeigen statistische Signifikanz.	89



<b>Tabelle 4.4:</b>	Mittelwerte des NPOC, des DOC 0.45 und der Differenzen beider (PaOC 0.45) aufgelistet nach Wassertyp.	91
<b>Tabelle 4.5:</b>	Übersicht über die Probanden aus beiden Teilen des Experiments und die äußeren Bedingungen.	97
<b>Tabelle 4.6:</b>	Übersicht über alle Ergebnisse aus dem „Badewannenexperiment“ für die Nettoveränderung nach $t_2 = 10$ min als Differenz zu den Bedingungen vor Badebeginn ( $t_0 = 0$ min). Signifikant negative Werte sind Reduzierungen, die nicht durch die Messunsicherheit erklärt werden können.	98
<b>Tabelle 4.7:</b>	Übersicht über alle Ergebnisse aus der ersten Untersuchungsreihe. Neben dem Kohlenstoffgehalt (NPOC) sind die Harnstoff-Konzentration, sowie die Parameter und das Bestimmtheitsmaß aus dem exponentiellen Modell (s. Gleichung (4.2)) aufgeführt.	106
<b>Tabelle 4.8:</b>	Übersicht über alle Ergebnisse aus der zweiten Untersuchungsreihe. Neben dem NPOC sind die Kohlenstoff-Konzentration im Experiment, sowie die Parameter (a, b) und das Bestimmtheitsmaß aus dem exponentiellen Modell aufgeführt.	108
<b>Tabelle 4.9:</b>	Chloroform-Bildung aus Urin und Umrechnung in einen personenbezogenen Eintrag.	110
<b>Tabelle 4.10:</b>	Übersicht über die Ergebnisse aus den „Fußbadexperimenten“. Die berechnete Chloroform-Bildung pro Person ergibt sich aus den Messungen nach 30 Min. Bei Aktivität sind nur besonders hohe Turbulenzen durch Fußbewegungen aufgeführt.	113
<b>Tabelle 4.11:</b>	Zusammenfassung der Daten zu der Chloroform-Bildung aus <i>E. coli</i> bzw. <i>P. aeruginosa</i> . Die Parameter a und b entsprechend Gleichung (4.2) wurden aus der exponentiellen Anpassung erhalten.	116
<b>Tabelle 4.12:</b>	Übersicht über die in der Urin-Metabolom-Datenbank quantifizierten Verbindungen, die mind. 1 % zum Gesamtkohlenstoff (DOC) bzw. -stickstoff (DON) beitragen. Zusätzlich aufgeführt ist die Position der Verbindungen entsprechend ihrer Konzentration innerhalb der 1216 Ergebnisse aus der Urin-Metabolom-Datenbank.	120

<b>Tabelle 4.13:</b>	Vergleich zwischen BFA_1, BFA_2 und Urin. Die Salze sind für Urin nicht aufgeführt, da diese nach Ionen separiert in der Urin-Metabolom-Datenbank aufgeführt sind. Zudem sind diese für den Vergleich nicht relevant, da sie keine potentiellen Reaktionspartner für FAC darstellen. <sup>[64, 66, 67]</sup>	123
<b>Tabelle 4.14:</b>	Übersicht über die chemischen Verbindungen mit Relevanz für die Chlorzehrung in den beiden BFA-Formulierungen, geschätzte Stöchiometrie-Faktoren und das daraus resultierende benötigte FAC. In beiden Fällen wurde von einer 1000-fachen Verdünnung ausgegangen.	127
<b>Tabelle 4.15:</b>	Übersicht über die untersuchten Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge und die Daten aus der Urin-Metabolom-Datenbank inkl. Position nach Konzentration. Die Anmerkungen beziehen sich auf die Chloroform-Bildung.	131
<b>Tabelle 4.16:</b>	Übersicht über die Ausbeuten nach 24, 72 und 168 Stunden für alle Einzelverbindungen, die Chloroform-Bildung oberhalb der Quantifizierungsgrenze aufwiesen.	133
<b>Tabelle 4.17:</b>	Übersicht über potentielle Vorläuferverbindungen für die Chloroform-Bildung aus Urin. Die Reihenfolge entspricht den Konzentrationen. Zusätzlich sind Anteil am Gesamtkohlenstoff (DOC), Anteil am Gesamtstickstoff (DON) sowie Vorbedingungen für die Haloform-Reaktion aufgeführt.	135
<b>Tabelle 4.18:</b>	Kohlenstoff-Bilanzierung für eine Messreihe mit Zitronensäure. Aufgeführt sind der NPOC, NPOC ergänzt durch NPOC des Chloroforms und NPOC ergänzt durch NPOC des Chloroforms sowie NPOC des CO <sub>2</sub> . Zusätzlich sind die Kohlenstoff-Verluste (C-Verlust) bezogen auf den Ausgangs-NPOC (Messwert nach 0 Stunden) aufgelistet.	142
<b>Tabelle 4.19:</b>	Übersicht über die Ausgangskonzentrationen und die jeweiligen Ausbeuten an Chloroform nach 180 Minuten aus den Kurzzeit-Experimenten. Die prozentuale Angabe legt zugrunde, dass pro Mol eingesetzte organische Substanz 1 Mol Chloroform entstehen kann.	144
<b>Tabelle 4.20:</b>	Übersicht über die Ausgangskonzentrationen und die jeweiligen Ausbeuten an Bromoform nach 180 Minuten aus den Kurzzeit-Experimenten. Die prozentuale Angabe legt zugrunde, dass pro Mol eingesetzte organische Substanz 1 Mol Bromoform entsteht.	148

<b>Tabelle 4.21:</b>	Übersicht über die Ergebnisse aus den Auftragungen von IgvAnfang gegen IgcAnfang. Die Steigung ergibt direkt die jeweilige RO und anhand des y-Achsenabschnitts kann die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden.	155
<b>Tabelle 4.22:</b>	Übersicht über die Ausbeuten bezogen auf Zitronensäure nach 24 und 96 Stunden. Die Werte sind Mittelwerte und Standardabweichungen aus den Untersuchungsreihen DOC_1-1 bis DOC_1-4 sowie FAC_1-1 bis FAC_1-4.	156
<b>Tabelle 4.23:</b>	Übersicht über die Ergebnisse aus den Auftragungen von IgvAnfang gegen IgcAnfang. Die Steigung ergibt direkt die jeweilige RO und anhand des y-Achsenabschnitts kann die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Aufgrund zu starker Veränderung des DOCs konnten für variierende FAC-Konzentrationen keine Ergebnisse erzielt werden.	160
<b>Tabelle 4.24:</b>	Übersicht über die Ausbeuten bezogen auf Brenztraubensäure nach 24 und 96 Stunden. Die Werte sind Mittelwerte und Standardabweichungen aus den Untersuchungsreihen DOC_2-1 bis DOC_2-3 sowie FAC_2-1 bis FAC_2-3.	161
<b>Tabelle 4.25:</b>	Übersicht über die unterschiedlichen Temperaturprogramme am GC/MS. Die isotherme Methode wurde erst zu einem späteren Zeitpunkt eingeführt.	165
<b>Tabelle 4.26:</b>	Übersicht über die untersuchten Kombinationen der Inkubationsparameter. Angegeben sind jeweils Inkubationstemperatur und Inkubationszeit. Leere Zellen bedeuten, dass zu der logisch passenden Kombination keine Untersuchung durchgeführt wurde.	166
<b>Tabelle 7.1:</b>	Aldehyde und Ketone, die potentiell Chloroform bilden können. Insgesamt sind in der Urin-Metabolom-Datenbank 35 solcher Verbindungen identifiziert worden. Die Position ergibt sich aus der Konzentration. <sup>[64]</sup>	198
<b>Tabelle 7.2:</b>	Sekundäre Alkohole, die potentiell Chloroform bilden können. Insgesamt sind in der Urin-Metabolom-Datenbank 20 (25) solcher Verbindungen identifiziert worden. Die Position ergibt sich aus der Konzentration. <sup>[64]</sup>	200

**Tabelle 7.3:** Sonstige Verbindungen, die potentiell Chloroform bilden können. Insgesamt sind in der Urin-Metabolom-Datenbank 12 solcher Verbindungen identifiziert worden. Die Position ergibt sich aus der Konzentration. Voraussetzung für alle sonstigen Verbindungen ist eine Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines sekundären Alkohols mit Methyl-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung.<sup>[64]</sup>

201

## Danksagung

Ohne Förderung auf verschiedenste Weise wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Daher möchte ich noch die Gelegenheit nutzen und mich bei den unterschiedlichsten Unterstützern bedanken.

Allen voran gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. Hans-Robert Volpp (Physikalisch-Chemisches Institut) und Herrn Priv.-Doz. Dr. Lothar Erdinger (Zentrum für Infektiologie des Universitätsklinikums Heidelberg), die mir durch ihre Kooperation diese Arbeit erst ermöglicht haben. Für die hervorragende Betreuung sowie die vielfältigen Möglichkeiten und Freiheiten, die ich während dieser Zeit erfahren durfte, danke ich beiden besonders. Zudem hatten sie jederzeit bei den verschiedensten Schwierigkeiten ein offenes Ohr und waren für anregende Diskussionen zu fachlichen Fragestellungen stets zugänglich, was entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Darüber hinaus geht mein Dank an die EU für die Projektförderung des Projektes „Intellipool“ im Rahmen des European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration unter der Projektnummer 605804. Das Intellipool-Projekt und alle Projektpartner, insbesondere Ole Grønborg, Gert Holm Kristensen, Morten Møller Klausen, Peter Vittrup Christensen, Waldo Rosales, Emily Ho und Anuj Sharma, haben einen wichtigen Einfluss auf die Entwicklung dieser Arbeit gehabt. Für die interessanten Diskussionen, die alternativen Sichtweisen auf das Schwimmbad als komplexe Anlage und das strukturierte Erarbeiten der Projektziele danke ich allen Beteiligten.

Natürlich wäre eine solche Arbeit nicht ohne eine funktionierende Arbeitsgruppe möglich gewesen. Daher danke ich den Mitarbeitern des Wasserlabors (Katja Bauer, Priv.-Doz. Dr. Lothar Erdinger, Martin Förch, Claudia Gutfleisch, Nicole Henny, Anatoli Kübler und Ute Riffler-Kleis) für die Einarbeitung in die Arbeit eines akkreditierten Labors sowie ihre stete Hilfsbereitschaft und die entspannte Arbeitsatmosphäre.

Auch die Kollegen aus der Forschungsgruppe „Chemielabor“ (Melanie Heiß, Marcel Karl, Elena Kleis, Leon Kreuter und Elisabeth Makosch) haben zu der angenehmen

Atmosphäre und damit auch Anteil am Gelingen der Arbeit. Von diesen sind insbesondere Elisabeth Makosch für die unermüdliche Unterstützung bei der Umsetzung vieler meiner Ideen in die praktische Durchführung sowie Elena Kleis für die Hilfe bei Probenahmen am Wochenende hervorzuheben. Vielen Dank!

Darüber hinaus haben auch die verschiedenen Praktikanten auf ihre Weise zu dieser Arbeit beigetragen. Daher geht mein Dank an meinen PC-Forschungspraktikanten Fabian Ebner und meine Umwelthygiene-Praktikanten (Jan Gruber, Jonathan Kobsa, Christina Bauer, Franziska Pritzkow, Eva Steinmann, Paul Hoffmann, Sarah Feierabend und Melanie Lakmann). Zuletzt bedanke ich mich bei Maximilian Schreck für seinen Mut und sein Vertrauen seine Doktorarbeit trotz der für einen Mediziner eher ungewohnten Umgebung in der Forschungsgruppe „Chemielabor“ anzufertigen.

Ohne Messungen in Schwimmbädern und den damit verbundenen praktischen Bezug wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Daher danke ich der Stadt Mannheim, insbesondere Herrn André Leneke und Herrn Bernd Haase, sowie den Stadtwerken Heidelberg, insbesondere Herrn Stefan Gottschalk, dass ich die Möglichkeit bekam in verschiedenen Bädern Untersuchungen durchzuführen.

Zudem geht mein Dank an das Gesundheitsamt Heidelberg, insbesondere Herrn Albert Karras, für die Möglichkeit der Mitwirkung in Fortbildungsseminaren zu öffentlichen Schwimmbädern, die mir als Forschendem eine andere Sichtweise auf die Schwimmbäder gaben und dadurch neue Ideen brachten.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Christiane Höller, Frau Prof. Dr. Regina Sommer, Herrn Prof. Dr. Ernest R. Blatchley III, Herrn Prof. Dr. Franz Mascher, Herrn Maarten Keuten und allen Mitgliedern der Badewasserkommission für kontroverse Diskussionen, neue Einblicke und alternative Sichtweisen zu Technik, Verunreinigungen und Desinfektionsnebenprodukten in Schwimmbädern.

Zuletzt geht mein besonderer Dank an meine Familie sowie meine Freunde, insbesondere meine Eltern, die in allen Phasen dieser Arbeit stets auf ihre Weise unterstützend gewirkt haben. Nur so war ein erfolgreiches Gelingen dieser Arbeit möglich!

# **Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Bildungskinetik von Wasserdesinfektionsnebenprodukten“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslandes als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den 07.05.2018

Tim Schlosser