Desinfektionsverfahren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung unter besonderer Berücksichtigung des Elektrochemischen-Aktivierungs-Verfahrens zwecks Verbesserung der Beckenwasserqualität

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

im Fachbereich 2 (Biologie / Chemie)
der Universität Bremen

vorgelegt von
Krystian Chrobok

Bremen, Dezember 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Thiemann

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Beyersmann

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 13. Februar 2004

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Thiemann für die Überlassung des interessanten Themas sowie für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Für die bereitwillige Übernahme der Tätigkeit als zweiter Gutachter bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Beyersmann.

Großer Dank gilt der *Fa. ICM GmbH* sowie der *BIA GmbH*, vertreten durch Herrn K. J. Michel und Herrn Dr. D. Pukrop, für deren Interesse und die finanzielle Unterstützung des ECA-Projektes.

Des weiteren gilt ein besonderer Dank dem technischen Verantwortlichen des Universitätsbades Herrn Sieber, sowie seinen Mitarbeitern für deren engagierte Mitarbeit bei der Erprobung der ECA-Versuchsanlage im Praxistest. In diesem Zusammenhang möchte ich auch ein Lob an die beiden Mitarbeiter der *Fa. ICM GmbH* Herrn C. Gräser und Herrn S. Lüllmann aussprechen, die mit mir viele neue, auch entmutigende Erfahrungen während des Projektablaufs gemacht haben.

Für die Diskussionsbereitschaft über das Thema Hygiene im Wasser sowie für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Hygieneparameter und des Desinfektionseffektes der Entkeimungslösung gilt ein großes Lob an Herrn PD Dr. R. Holländer und seinen Mitarbeitern vom *Institut für Allgemeine Hygiene, Krankenhaushygiene und Umwelthygiene.*

Dem Koordinationskomitee des Projektes sei für deren konstruktive Kritik bei den Treffen gedankt:
Herrn Brockmann, *Bremer Bäder GmbH;*
Herrn Dr. Holländer, *Institut für Allg. Hygiene, Krankenhaushygiene und Umwelthygiene;*
Herrn Michel, *Fa. ICM GmbH;*
Herrn Dr. Müller, *Senator für FGJSU Bremen;*
Herrn Pietsch, Herrn Steinweg, Herrn Wolff, *Ingenieurbüro Wolff & Partners GmbH, DSV, IAB-Nord*.
Herrn Dr. Pukrop, *BIA GmbH;*
Frau Schaefer, *Gesundheitsamt Bremen;*
Herrn Sieber, Technischer Leiter, *Universitätsbad Bremen;*
Herrn Prof. Dr. Thiemann, Universität Bremen und

Auch den Mitarbeitern in der AG Thiemann (Margot Gabriel, Ute Jarzak, Dipl.-Chem. Vera Suling, PD Dr. Uwe Meierhenrich) sei für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die vielen manchmal auch kleinen Dinge, die einen großen Wert hatten, herzlich gedankt. Ein extra Lob geht an Ute Jarzak, die für mich, aufgrund von zeitlichen Beschränkungen, oftmals die Bestimmung der Anionen übernahm.

Schließlich möchte ich mich bei Dr. Michael Baune, Jan Hendrik Bredehöft, Dipl.-Chem. Tatjana Patzke, Dipl.-Chem. Vera Suling und Dr. Jens Wohlers bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Bremen, im Dezember 2003

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung 1

2. Theoretischer Teil 6

2.1 Schwimmbeckenwasseraufbereitung 6

2.2 Desinfektionsverfahren im Vergleich 10

2.2.1 Einführung 10

2.2.2 Chlor als gebräuchlichstes Desinfektionsmittel 12

2.2.2.1 Chlorchemie im Wasser 12

2.2.2.2 Vorkommen halogenierter DNP in Frei- und Hallenbädern 15

2.2.2.3 Eigenschaften und mögliche Bildungswege halogenierter DNP 18

2.2.2.4 Eigenschaften der Chloramine 25

2.2.3 Gegenüberstellung der chemischen Desinfektionsmittel: Chlordioxid, Ozon, Wasserstoffperoxid, Advanced Oxidation Processes 28

2.2.4 Physikalisch-chemische und biologische Verfahren: Kupfer-Silber-Elektrolyse, Ionisierte Luft, UV-Strahlung, Ultrafiltration, Kleinbadeteiche 35

2.3 Elektrochemisches-Aktivierungs-Verfahren (ECA) 40

2.3.1 Elektrolyse 40

2.3.2 ECA-Prinzip 41

2.4 UV-Verfahren 44

3. Material und Methoden 46

3.1 Laborversuche mit dem ECA-Verfahren 46

3.1.1 Charakterisierung des Reaktors 46

3.1.2 Untersuchung der Anolytlösung 47

3.2 Versuche im Hallenbad mit dem ECA-Verfahren 49

3.2.1 Untersuchungen der Hygieneparameter sowie der Redox-Spannung, des pH-Wertes und der Temperatur im Beckenwasser 50

3.2.2 Bestimmung organischer DNP mit Gaschromatographie und Elektroneneinfangdetektor 51

3.2.3 Bestimmung anorganischer DNP mit Ionenchromatographie und Leitfähigkeitsdetektor 54
3.3 Versuche im Hallenbad mit UV-Strahlung 56

4. Ergebnisse und Diskussion 57
4.1 Versuche zum ECA-Verfahren 57
4.1.1 Charakterisierung des Reaktors 57
4.1.2 Untersuchung der Anolytlösung 60
4.1.2.1 Bestimmung von Inhaltsstoffen 60
4.1.2.2 Einfluss der NaCl-Konzentration, Flussgeschwindigkeit und Stromstärke auf die Chlorkonzentration im Anolyten 62
4.1.2.3 Desinfektionswirkung der Anolytlösung 68
4.1.3 Praxistest im Schwimmbeckenwasser 70
4.1.3.1 Bestimmung der Chlorkonzentrationen (Frei, Gesamt, Gebunden) 70
4.1.3.2 Messung der Mikrobiologie, Redox-Spannung, pH-Wert und Temperatur 74
4.1.3.3 Bestimmung organischer DNP 78
4.1.3.4 Bestimmung anorganischer DNP 82
4.1.4 Vor- und Nachteile des ECA-Verfahrens 85
4.2 Reduzierung des Gebundenen Chlors durch UV-Strahlung 89

5. Zusammenfassung 94

6. Ausblick 97

7. Literatur 103

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.-1: Kreislauf sowie Verfahrenskombinationen der Aufbereitung des Beckenwassers _ 6
Abb. 2.-2: Abhängigkeit der aktiven Chlorkonzentration vom pH-Wert _____ 13
Abb. 2.-3: Mechanismus der Haloformreaktion _____ 22
Abb. 2.-4: Allgemeines Schema der Chlorierung von Aminosäuren _____ 23
Abb. 2.-5: Hydrolyse von Haloacetonitrilen im alkalischen Milieu mit hypochloriger Säure _ 24
Abb. 2.-6: Mögliche Reaktionswege der Bildung von chlorierten DNP _____ 25
Abb. 2.-7: Reaktion von Ozon in reinem Wasser _____ 30
Abb. 2.-8: ECA-Verfahren _____ 42
Abb. 3.-1: Aufbau des ECA-Reaktors _____ 46
Abb. 3.-2: Gefäß zur Extraktion halogenierter DNP aus Beckenwasserproben _____ 52
Abb. 3.-3: Standardchromatogramm einer Kalibrierlösung _____ 52
Abb. 4.-1: Spannung in Abhängigkeit von Stromstärke, NaCl-Konzentration und Flussgeschwindigkeit _____ 57
Abb. 4.-2: Spannung in Abhängigkeit von Stromstärke und NaCl-Konzentration bei gleicher Flussgeschwindigkeit (15 L/h) _____ 58
Abb. 4.-3: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von Stromstärke, NaCl-Konzentration und Flussgeschwindigkeit _____ 62
Abb. 4.-4: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von Stromstärke und Flussgeschwindigkeit mit einer 5 g/L NaCl-Lösung _____ 63
Abb. 4.-5: Verweilzeit im Reaktor in Abhängigkeit von Flussgeschwindigkeit _____ 64
Abb. 4.-6: Stündliche Chlorproduktion in Abhängigkeit von Flussgeschwindigkeit und Stromstärke mit einer 5 g/L NaCl-Lösung _____ 64
Abb. 4.-7: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von NaCl-Konzentration und Flussgeschwindigkeit bei einer Stromstärke von 8 A _____ 66
Abb. 4.-8: Stündliche Chlormenge in Abhängigkeit von NaCl-Konzentration und vier Flussgeschwindigkeiten bei einer Stromstärke von 8 A _____ 67
Abb. 4.-9: Effektivität der mikrobiologischen Eliminierung bei 0,15 mg/L Chlor _____ 68
Abb. 4.-10: Effektivität der mikrobiologischen Eliminierung bei 0,3 mg/L Chlor _____ 69
Abb. 4.-11: Entwicklung der Chloratkonzentration während und nach dem Einsatz des ECA-Verfahrens _____ 83
Abb. 4.-12: Variation der Flussleitung zur Darstellung anderer oxidativer Anolytlösungen __ 88

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.-1: Anforderungen an das Beckenwasser nach DIN 19643 9
Tab. 2.-2: Desinfektionsmittel für Schwimmbeckenbäder 11
Tab. 2.-3: Konzentrations-Wirkzeit-Produkte („cxt"-Wert) für eine 99,9 %ige Inaktivierung von Mikroorganismen beim Einsatz chemischer Desinfektionsmittel 11
Tab. 2-4: Bisher identifizierte halogenierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Chlor 14
Tab. 2.-5: Vor- und Nachteile von Chlor zur Beckenwasserdesinfektion 15
Tab. 2.-6: THMs [µg/L] in Schwimmbeckenbädern in Deutschland 16
Tab. 2.-7: Weitere halogenierte DNP [µg/L] in Schwimmbeckenbädern in Deutschland 16
Tab. 2.-8: THM-Konzentrationen im Beckenwasser, in Luft und im Blut von Schwimmern 17
Tab. 2.-9: Physikalische Eigenschaften der halogenierten DNP 18
Tab. 2.-10: Spezifische Toxizitäten der THM für Nagetiere 19
Tab. 2.-11: TDI-Werte einiger halogenierter DNP 21
Tab. 2.-12: Stickstoffverbindungen und ihre Anteile am Gesamtstickstoff im Schweiß und im Harn 26
Tab. 2.-13: Eigenschaften der Chloramine 26
Tab. 2.-14: Reizwirkung von Chlor-, Monochloramin- und Chlorharnstofflösungen auf die Augenbindehaut des Kaninchens 27
Tab. 2.-15: Eigenschaften chemischer Desinfektionsmittel 28
Tab. 2.-16: Identifizierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Chlordioxid 29
Tab. 2.-17: Vor- und Nachteile von Chlordioxid zur Beckenwasserdesinfektion 29
Tab. 2.-18: Identifizierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Ozon 31
Tab. 2.-19: Identifizierte halogenierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Ozon/Chlor bzw. Ozon/Chloramine 32
Tab. 2.-20: Vor- und Nachteile von Ozon zur Beckenwasserdesinfektion 33
Tab. 2.-21: Vor- und Nachteile von Wasserstoffperoxid zur Beckenwasserdesinfektion 34
Tab. 2.-22: Vor- und Nachteile der Kupfer-Silber-Elektrolyse zur Beckenwasserdesinfektion 36
Tab. 2.-23: Vor- und Nachteile Ionisierter Luft zur Beckenwasserdesinfektion 36
Tab. 2.-24: Vor- und Nachteile von UV-Strahlung zur Beckenwasserdesinfektion 37
Tab. 2.-25: Vor- und Nachteile der Ultrafiltration zur Beckenwasserdesinfektion 38
Tab. 2.-26: Anforderung an eine Teichwasserqualität 39
Tab. 2.-27: Vor- und Nachteile von Kleinbadeteichen 39
Tab. 2.-28: Standard-Elektrodenpotenziale in sauren Lösungen 43

Tab. 3.-1: Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Chlor 47
Tab. 3.-2: Technische Daten des öffentlichen Hallenbades 49
Tab. 3.-3: Analysendaten des verwendeten K + S REGENIT®-Tablettensalzes 50
Tab. 3.-4: Daten des GC/ECD´s mit chromatographischen Bedingungen 52
Tab. 3.-5: Verfahrenskenndaten der organisch-halogenierten DNP 53
Tab. 3.-6: Daten des IC/LD´s mit chromatographischen Bedingungen 54
Tab. 3.-7: Verfahrenskenndaten der anorganischen DNP 55
Tab. 3.-8: Technische Daten der UV-Lampen 56
Tab. 4.-1: Leitfähigkeiten χ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration 59
Tab. 4.-2: Standard-Elektrodenpotenziale in sauren Lösungen 61
Tab. 4.-3: Berechnung der Chlorausbeute beim Einsatz von 5 g/L NaCl (= 3 g/L Chlorid) bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten und Stromstärken 65
Tab. 4.-4: Chlorkonzentrationen im Beckenwasser während der ECA-Desinfektion 70
Tab. 4.-5: Chlorkonzentrationen im Beckenwasser während der Chlorgas-Desinfektion 71
Tab. 4.-6: Mögliche Reaktionen von Monochloramin im Wasser 72
Tab. 4.-7: Ergebnisse der bakteriologischen Wasseruntersuchungen beim ECA-Einsatz 74
Tab. 4.-8: Organische DNP im Beckenwasser mit ECA-Desinfektion 78
Tab. 4.-9: Organische DNP im Beckenwasser mit Chlorgas-Desinfektion 79
Tab. 4.-10: Ergebnisse des Vergleiches mit den externen Untersuchungen im Landesgesundheitsamt Mecklenburg-Vorpommern – Untersuchungs- und Beratungsstelle Schwerin 80
Tab. 4.-11: Vor- und Nachteile des ECA-Verfahrens zur Beckenwasserdesinfektion 87
Tab. 4.-12: Chlorkonzentrationen ohne zusätzliche Verwendung von UV-Strahlung 89
Tab. 4.-13: Chlorkonzentrationen mit zusätzlicher Verwendung von UV-Strahlung 89
Tab. 4.-14: Halogenierte DNP-Konzentrationen ohne zusätzliche Verwendung von UV-Strahlung 92
Tab. 4.-15: Halogenierte DNP-Konzentrationen mit zusätzlicher Verwendung von UV-Strahlung 92
Tab. 6-1: Vergleich der Grenz- bzw. Richtwerte bzgl. Hygieneanforderungen ans Trink-, Becken-, Badewasser und Lebensmittel 98
Tab. 6-2: Vergleich von „cxt“-Produkten [mg/L • min] bei 5 °C für eine 99 %ige Inaktivierung von Mikroorganismen beim Einsatz chemischer Desinfektionsmittel 100

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung
a	Achsenabschnitt
AB	Arbeitsbereich
AOP	Advanced Oxidation Processes
a_{ox}	Aktivitätskonzentration der oxidierten Verbindung in mol/L
a_{red}	Aktivitätskonzentration der reduzierten Verbindung in mol/L
b	Steigung
BWK	Badewasserkommission des Umweltbundesamtes
DGHM	Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie
DNP	Desinfektionsnebenprodukte
DIN 19643	Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser
DPD	N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin
E	Elektrodenpotenzial in V
E^0	Standardelektrodenpotenzial in V
ECA	Elektrochemische Aktivierung
F	Faradaykonstante (96484,6 C / mol)
HET-CAM	Hühnereier-Test an der Chorion Allantois-Membran
h	Stunde
I	Stromstärke in A
IARC	International Agency for Research on Cancer
IC/LD	Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektor
IfSG	Infektionsschutzgesetz
KBE	Koloniebildende Einheiten
KOK	Koordinierungskreis Bäder
LD_{50}	Letaldosis, 50 % Mortalität
	(Dosis, die für 50 % der im Versuch verwendeter Tiere letal ist)
LOAEL	lowest-observed-effect-level
	(niedrigste Dosis mit noch erkennbarer Wirkung)
M	Mol
MAK-Wert	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MTBE	Methyl-tertiär-butyl-ether
n	Stoffmenge in Mol

NOAEL	no-observed-adverse-effect-level (höchste Dosis ohne erkennbare Wirkung)
R	Universelle Gaskonstante (8,31441 J / K • mol)
r^2	Korrelationskoeffizient
RT	Retentionszeit
SCHWBADEBWV	Schwimmbadebeckenwasserverordnung
S_{X0}	Verfahrensstandardabweichung
t	Zeit in s
TDI	tolerable daily intakes (tolerierbare tägliche Aufnahmemengen)
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TRINKWV	Trinkwasserverordnung
TOX	Total Organic X (gesamte organisch-halogenierte Verbindungen)
V_{X0}	Verfahrensvariationskoeffizient
VWR	Verweilzeit
WFR	Wiederfindungsrate
WHO	World Health Organisation (Weltgesundheitsorganisation)
X_{BG}	Bestimmungsgrenze
z	Ionenladungszahl
σ	spezifische Widerstand in $\Omega \cdot cm^2 / cm$
χ	Leitfähigkeit in $1 / \Omega \cdot cm$

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Für den Menschen dient das Wasser primär als Grundnahrungsmittel sowie zu hygienischen Zwecken. Der Aufenthalt in diesem Medium hat aber auch einen erfrischenden, entspannenden und gesundheitsfördernden Aspekt. Das Schwimmen und Baden ist eines der beliebtesten Freizeitvergnügungen in Deutschland. Es kann zwischen drei Arten von Badewasser unterschieden werden: Offene Gewässer (Nordsee, Ostsee, Baggerseen, usw.), sogenannte Kleinbadeteiche (künstliche Bioteiche) sowie öffentliche und private Frei- bzw. Hallenbäder.

Während der Nutzung durch den Badegast wird das Beckenwasser mit potentiell pathogenen Keimen, sowie mit verschiedenen anorganischen und organischen Stoffen, aus Haaren, Schweiß, Speichel, Urin, Hautschuppen, Seifenresten, Kosmetika, usw. verunreinigt. Pro Badegast werden bis zu 10^9 Keime eingetragen. Die geschätzten Besucherzahlen in Deutschland belaufen sich auf etwa 300 Millionen pro Jahr [STRÄHLE ET AL. 2000]. Ein öffentliches Interesse an einer sorgfältigen Aufbereitung des Beckenwassers in Frei- und Hallenbädern zum Schutz vor Infektionen ist verständlich.

Die gesetzlichen Rahmenbedingungen regelt das Infektionsschutzgesetz (IfSG). In § 37 Abs. 2 des Infektionsschutzgesetzes vom 20. Juli 2000 heißt es: *„Schwimm- oder Badebeckenwasser in Gewerbebetrieben, öffentlichen Bädern (...) muss so beschaffen sein, dass durch seinen Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit, insbesondere durch Krankheitserreger, nicht zu besorgen ist“* [IFSG 2000]. Das bedeutet, dass das Beckenwasser fachgerecht aufbereitet und desinfiziert werden muss, um das potentielle Infektionsrisiko für den Badegast so gering wie möglich zu halten.

Zurzeit existiert keine Schwimmbadebeckenwasserverordnung. Viele Kommunen und Gemeinden befürchten, dass bei der Einführung einer Verordnung hohe Kosten für Nachrüstungen auf sie zukommen. Für die Umsetzung des Infektionsschutzgesetzes wird die DIN 19643 *„Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser“* herangezogen, die den derzeitigen allgemeinen Stand der Technik darstellt [DIN 19643 - 1997]. Danach ist für die Desinfektion in Deutschland nur das Chlor in seiner toxischen, gasförmigen Form, flüssig als Natriumhypochlorit-Lösung oder in fester Form als Calciumhypochlorit vorgesehen.
Der Einsatz von Chlor für die Desinfektion von Trinkwasser hat eine mehr als hundertjährige Tradition. Viele klassische Epidemien, welche durch Krankheitserreger im Trinkwasser

verursacht worden sind, konnten dadurch wirksam eingedämmt werden [SCHOENEN 1997]. Für die Schwimmbadwasseraufbereitung gilt das Chlor immer noch als Mittel der Wahl und als ein äußerst effizientes Desinfektionsmittel. Die Hygieneanforderungen an das Beckenwasser sind nämlich in etwa die gleichen, wie diejenigen für die Aufbereitung von Trinkwasser.

Neben der positiven Eigenschaft einer schnellen und sicheren Abtötung von Keimen im Beckenwasser, reagiert das Chlor auch mit den meisten von den Badegästen in das Wasser eingebrachten organischen und anorganischen Verschmutzungsstoffen [KIM ET AL. 2002]. Seit 1974 ist bekannt, dass dabei organische Halogenverbindungen, die sogenannten Desinfektionsnebenprodukte (DNP) entstehen [ROOK 1974]. Folgende Stoffklassen wurden bisher als Hauptvertreter dieser DNP nachgewiesen: Chloramine, Haloessigsäuren, Haloaldehyde, Haloketone, Haloacetonitrile und die Trihalomethane [WEINBERG 1999]. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen unterscheiden sich in Frei- und Hallenbädern zum Teil erheblich, da aufgrund einer höheren Chlorzehrung (durch Sonneneinstrahlung, höherer Eintrag organischer Stoffe durch Grasboden, Blätter, Sonnencremes, usw.) für Freibäder höhere Chlorkonzentrationen zur Desinfektion des Wassers eingesetzt werden.

Den Badegästen ist nicht oder nur unzureichend bewusst, dass sie in einem verdünnten „Chlorwasser“ ihren Schwimmvergnügungen nachgehen. Die Körperreinigung nach dem Besuch eines Schwimmbades bekommt für den individuellen Besucher eine höhere Bedeutung, als vor dem Betreten eines Badebeckens, obwohl dies umgekehrt sein sollte, damit weniger organische Verschmutzungsstoffe der Badegäste dem Chlor als Reaktionsmittel zu Verfügung stehen. Dies hat mit dem „Chlorwasser“ zu tun. Viele Menschen empfinden den Geruch an der Haut und an den Badesachen während und nach dem Besuch des Schwimmbades als sehr unangenehm. Manche Menschen berichten über Hautauschläge nach einem Besuch. Halogenierte DNP können ein gesundheitsschädliches Potenzial besitzen. Immer wieder sind das Chlor bzw. die halogenierten DNP in Schwimmbädern in der Tagespresse zu finden. Das BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) finanzierte ein großes Verbundvorhaben zum Thema „Schwimmbeckenwasser unter gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“, darin werden hygienische, technische und wissenschaftliche Aspekte der Schwimmbadwasseraufbereitung behandelt (Förderkennzeichen - 02 - WT0006, 2000).

Durch frühere Untersuchungen wurde den Chloraminen der typische sogenannte „Chlorgeruch“ in den Bädern sowie die Reizwirkungen auf die Schleimhäute (Rötung der Augen) zugeordnet und nicht etwa dem Chlor selbst [EICHELSDÖRFER, SLOVAK 1975]. Nach neueren Untersuchungen werden die Reizwirkungen auch einem synergistischen Effekt von hypochloriger Säure und den Haloessigsäuren zugeschrieben [ERDINGER 1997/1998]. Viele halogenierte Verbindungen reizen offenbar die Haut, die Augen und die Atmungsorgane. Di- und Trichloressigsäuren, Brom-, Dibrom- und Bromchloracetonitrile wirken krebserzeugend bei Tieren [NIKOLAOU ET AL. 1999]. Der Verbindung 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanon („Mutagen X“, MX) konnte ein mutagenes bzw. karzinogenes Potenzial an Ratten nachgewiesen werden [HOLMBOM ET AL. 1984, KOMULAINEN 1997]. Die bekanntesten DNP sind die Trihalomethane (THMs, Haloforme). Sie sind in den letzten 20 Jahren immer mehr in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses gerückt, da ihnen, wie auch den anderen DNP, in höheren Konzentrationen, gesundheitsschädliche Potenziale nachgewiesen werden konnten. Bromdichlormethan wird von der International Agency for Research on Cancer (IARC) in die Gruppe 2b als „wahrscheinlich krebserzeugend“ eingestuft [IARC 1999].

Da es in den üblichen Frei- und Hallenbädern keine Möglichkeiten der biologischen Aufbereitung gibt, kann natürlich auf eine Desinfektion des Wassers nicht verzichtet werden. Es stellt sich jedoch die Frage, ob das Beckenwasser nicht mit weniger Chlor bzw. mit anderen Desinfektionsverfahren desinfiziert werden kann, um die DNP-Problematik zu vermeiden oder zumindest erheblich zu reduzieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erprobung neuerer Methoden zur Aufbereitung von Schwimmbadwasser, um unter Beibehaltung der hygienischen Randbedingungen eine Verbesserung der Wasserqualität unter Reduzierung der Konzentration der halogenierten DNP zu erzielen. Weiterhin soll die Arbeit einen Einblick in die hygienischen und chemischen Abläufe eines Schwimmbeckenwassers vermitteln.

Elektrochemische Desinfektionsmethoden (unter Einsatz spezieller Elektrolyse-Anlagen) für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung kommen in letzter Zeit verstärkt zum Einsatz. Es handelt sich dabei um eine Vor-Ort-Bereitstellung von Chlor aus konzentrierten NaCl-Lösungen. Dabei ist das Ziel eine vollständige Oxidation von Chlorid zu Chlor.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten „Elektrochemischen Aktivierungs“-Verfahren (ECA) handelt es sich dagegen um eine Methode, bei dem verdünnte Natriumchlorid-Lösungen (NaCl-Lösungen) durch einen Elektrolyse-Reaktor geleitet werden. Durch Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden entstehen in der Kathoden- und Anodenkammer reaktive Lösungen. Der Unterschied zur herkömmlichen Chloralkalielektrolyse liegt in der „Aktivierung“ der verdünnten NaCl-Lösungen und nicht in der vollständigen Umsetzung des Chlorids zu Chlor an der Anode. Neben Chlor können auch andere Oxidationsmittel in der Anodenkammer entstehen, was im Endeffekt eine Desinfektion mit weniger Chlor bedeuten würde. Um die Wirkungsweise des ECA-Verfahrens besser zu verstehen, wurden der verwendete Reaktor und die entstehende Entkeimungslösung „Anolyt“ aus der Anodenkammer näher charakterisiert. Dies erfolgte durch Variation und Kombination folgender Parameter:

- NaCl-Konzentration
- Stromstärke
- Flussgeschwindigkeit

Weiterhin wurde untersucht, ob sich neben Chlor auch tatsächlich andere Desinfektions- bzw. Oxidationsmittel (Ozon, Chlordioxid und Wasserstoffperoxid) im Anolyten bilden und zur Desinfektionsleistung beitragen. Um die Effektivität zur Reduzierung von Keimen vorab zu belegen, wurden mikrobiologische Entkeimungsversuche mit der Entkeimungslösung „Anolyt“ durchgeführt. Der Praxistest in einem öffentlichen Hallenbad hatte als Ziel, die Qualität des Beckenwassers aus chemischer Sicht unter Beibehaltung der Hygieneanforderungen zu verbessern. Dazu wurden die sogenannten „Hygieneparameter“ (Koloniezahl, Coliforme Keime, Escherichia coli und Pseudomonas aeruginosa) und die sogenannten „Hygienischen-Hilfsparameter“ (Redox-Spannung, pH-Wert, Temperatur, Chlorkonzentrationen) sowie organische und anorganische DNP (Trihalomethane, Halonitrile, Haloketone, Haloaldehyde, Chlorat, Bromat) über eine längere Versuchsdauer im Beckenwasser beobachtet und quantifiziert, um Erkenntnisse zu einer möglichen Verbesserung der hygienischen und chemischen Wasserqualität zu erhalten.

Eine weitere Methode, nämlich die Verwendung von UV-Strahlung, wird zur Desinfektion von Trinkwasser und zur Oxidation von organischen Wasserinhaltsstoffen in der Abwasserbehandlung seit langem eingesetzt. In dieser Arbeit sollte der Nachweis erbracht werden, dass in dem Nichtschwimmerbecken des Hallenbades die Konzentration der Chloramine (wesentlicher Bestandteil des „Gebundenen Chlors“) mit Hilfe der UV-Strahlung

gesenkt werden kann. Hierbei wurden in zwei längeren Versuchszeiträumen, einmal mit und dann ohne UV-Bestrahlung die Chlorkonzentrationen (Freies und Gesamtes Chlor) im Beckenwasser bestimmt. Gleichzeitig wurden auch die DNP quantifiziert, um einen möglichen Einfluss der UV-Strahlung auf deren Bildung aufzuzeigen.

Die Arbeit ist in einen theoretischen und einen praktischen Teil unterteilt. Der theoretische Teil soll eine allgemeine Übersicht über das System Schwimmbad geben. Nach einer Einführung in die Schwimmbadwasseraufbereitung wird die spezielle „Chlorchemie“ im Beckenwasser diskutiert. Dabei wird auf die bisher gefundenen DNP eingegangen. Die Eigenschaften, mögliche Entstehungswege, Toxizität und die Konzentration im Schwimmbeckenwasser werden beschrieben. Anschließend werden andere bekannte, teilweise auch schon eingesetzte Desinfektionsverfahren mit ihren Vor- und Nachteilen für einen möglichen Einsatz im Schwimmbeckenwasser vorgestellt. Das Ende des Kapitels bildet die theoretische Einführung in die beiden hier untersuchten Verfahren. Im praktischen Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse der beiden untersuchten Methoden vorgestellt. Den Abschluss bildet ein Ausblick auf Möglichkeiten zur Reduzierung bzw. gänzliche Vermeidung der Chlorung mit dem Ziel einer Verbesserung der chemischen Beckenwasserqualität in Frei- und Hallenbädern.

2. Theoretischer Teil

2.1 Schwimmbadwasseraufbereitung

Die meisten Badegäste besuchen ein Frei- oder Hallenbad und machen sich dabei keine Gedanken über das Wasser, in das sie gerade hineinspringen. Eine einmal gefüllte Schwimm- bzw. Badebeckenanlage wird in den seltensten Fällen öfter als einmal im Jahr mit Wasser ganz neu gefüllt und dann nur, um Reparaturarbeiten vorzunehmen. Der größte Teil des von jedem Badegast genutzten Beckenwassers wird in einem Kreislauf (mit Aufbereitung) zurück ins Becken geführt. Bei der einfachsten Aufbereitung fließt das Badewasser aus dem Becken zum Wasserspeicher und kommt nach der Flockung, Filtration und Desinfektion wieder ins Becken zurück. In Abbildung 2.-1 ist der Kreislauf mit den verschiedenen möglichen Aufbereitungsstufen zu sehen.

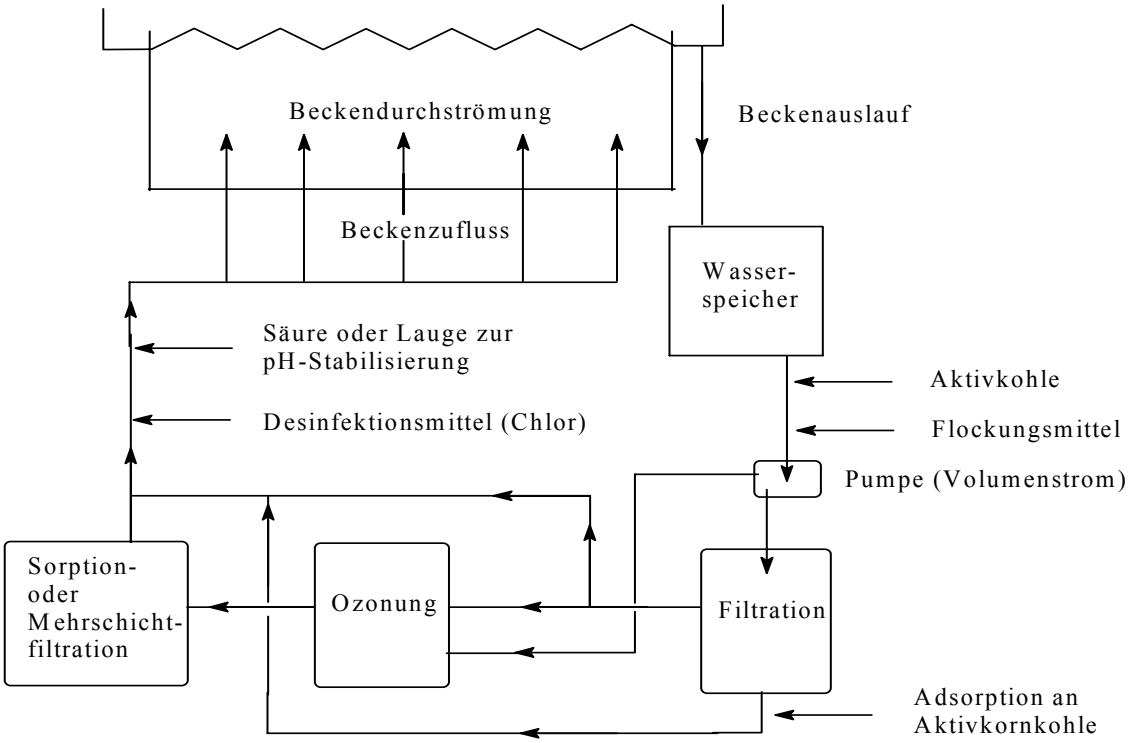


Abb. 2.-1: Kreislauf sowie Verfahrenskombinationen der Aufbereitung des Beckenwassers

Bereits im Jahre 1964 wurden vom Bundesgesundheitsamt detaillierte „Anforderungen an das Badewasser“ veröffentlicht. 1972 erschienen die „KOK-Richtlinien für Bäderbau“ (Koordinierungskreis Bäder), Teil 1: „Wasseraufbereitung für Schwimmbeckenwasser“, 1984 die DIN 19643 „Aufbereitung und Desinfektion von Schwimm- und Badebeckenwasser“ und im Jahre 1997 kam die neue DIN 19643 heraus. Diese besteht im Teil 1 aus den „Allgemeinen

Anforderungen“. Die Teile 2 bis 5 beschreiben die verschiedenen möglichen Aufbereitungsverfahren [HERSCHMAN 2001].
Das frühere Bundesseuchengesetz bzw. das aktuelle Infektionsschutzgesetz schreibt in § 37 vor, *„Schwimm- oder Badebeckenwasser in Gewerbebetrieben und öffentlichen Bädern sowie sonstigen nicht ausschließlich privat genutzten Einrichtungen muss so beschaffen sein, dass „durch seinen Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit, insbesondere durch Krankheitserreger, nicht zu besorgen ist.“* Für die Überwachung ist das Gesundheitsamt zuständig [IFSG 2000].

Die Verunreinigungen, die prinzipiell immer die gleiche Beschaffenheit aufweisen, können in suspendierte (Haare, Textilfusseln, Mikroorganismen), kolloidal gelöste (Hautschuppen, Sekrete aus Hals, Nase und Ohren, Mikroorganismen) und echt gelöste Bestandteile (Schweiß, Harn, Viren) unterteilt werden. Die Konzentrationen sind sehr stark von der Anzahl bzw. der Hygiene der Badegäste abhängig. Hier kommt der Körperreinigung vor dem Baden (Duschen) eine sehr wichtige Bedeutung zu.

Das Ziel der Aufbereitung ist, das Beckenwasser in einer ästhetisch und hygienisch (insbesondere seuchenhygienisch) einwandfreien Beschaffenheit vorzuhalten. Um dieses Ziel zu erreichen müssen verschiedene Stufen der Aufbereitung zusammenwirken. Da es sich um einen Kreislaufprozess handelt, brauchen die störenden Stoffe natürlich nicht vollständig in jedem Umlaufzyklus während der Aufbereitung entfernt werden, es genügt, wenn die Aufarbeitung im zeitlichen Mittel jeweils mehr Schadstoffe entfernt, als durch die Badenden eingetragen wird [CARLSON, HÄSSELBARTH 1972].

In Deutschland sind folgende verschiedene Verfahrenskombinationen der Beckenwasseraufbereitung in der DIN 19 643 vorgegeben:

Adsorption, Flockung, Filtration, Chlorung	[DIN 19643 – TEIL 2]
Flockung, Filtration, Ozonung, Sorptionsfiltration, Chlorung	[DIN 19643 – TEIL 3]
Flockung, Ozonung, Mehrschichtfiltration, Chlorung	[DIN 19643 – TEIL 4]
Flockung, Filtration, Adsorption an Aktivkornkohle, Chlorung	[DIN 19643 – TEIL 5]

Auffällig hierbei ist, dass bei jeder Kombination die Chlorung den Schlusspunkt der Behandlung bildet.
Durch die Anwendung der Flockungstechnik kann suspendierte und kolloidale Materie, die sich allein durch Filtration nicht entfernen ließe, in abtrennbare Aggregate überführt werden. Durch Zugabe von Flockungsmitteln (Aluminium-, Eisensalze, Polymere) kommt es zur Koagulation oder Flokkulation, wodurch Mikroflocken (Entstabilisierung) ausgebildet

werden. Durch Transportprozesse kommt es dann zur Bildung von Makroflocken. Während der Flockung kann es zum Einschließen und Mitreißen kolloidaler Teilchen und gelöster Stoffe in die voluminösen, gelartigen Fällungsprodukte der Metallsalze (Oxidhydrate) und Polymere kommen. Die Flockung ist eine Vorstufe zu der Flockenabtrennung durch Filtration [JEKEL 1983, GUNKEL 2001].

Die Filtration ist sicher die älteste und die wichtigste Methode zur Reinigung von Wasser. Der Filter dient zum Entfernen ungelöster und bestimmter gelöster Inhaltsstoffe (suspendierte Stoffe, Kolloide, Mikroorganismen) aus dem Beckenwasser. Zur Anwendung kommen Einschicht- und Mehrschichtfilter. Die Einschichtfilter bestehen aus gleichartigem Filtermaterial mit einheitlicher Körnung. Beim Mehrschichtfilter kommen verschiedenartige Filtermaterialien mit unterschiedlicher Körnung zum Einsatz, wie Filtersand, Filterkies, Anthrazit und Aktivkohle. Wichtig bei einer Filterung ist die Korngröße [GROHMANN 1995, DIN 19605, DIN 19623, WISTUBA 2001].

Die Chlorung schließlich dient der Desinfektion des Filtrats. Nach der DIN 19643 stehen zur Verfügung:
Chlorgas (Cl_2)
Natriumhypochlorit (NaOCl)
Chlorgas (Cl_2) oder Natriumhypochlorit (NaOCl), welches erst am Verwendungsort durch Elektrolyse von NaCl-Lösung oder Salzsäure hergestellt wird.
Calciumhypochlorit ($Ca(OCl)_2$).

Für eine notwendige homogene Verteilung des Desinfektionsmittels im gesamten Beckenwasser ist die Beckenhydraulik (Hydrodynamik) sehr wichtig. Sie hat außerdem die Aufgabe, dass Verschmutzungsstoffe von der Wasseroberfläche (Überlaufbecken) der Aufbereitung zugeführt werden. Damit es nicht zu einer Aufkonzentrierung nicht abgetrennter Stoffe kommt (Chloride, Sulfate, Nitrate), wird pro Badegast ein bestimmtes Volumen an frischem Füllwasser dem Beckenwasser zugeführt. Dieses ist oftmals mit der Rückspülung des Filters verbunden, wobei Flockungs-, Verschmutzungsstoffe und Mikroorganismen von der Oberfläche des Filters durch Umkehrung des Wasserstromes herausgewaschen werden können.
Eine gute Belüftung (vgl. Kapitel 2.2.2.2) in den Hallenbädern ist wichtig, damit sich leichtflüchtige Nebenprodukte der Desinfektion (Chloroform, Chloramine), die aus dem Wasser ausgasen, nicht übermäßig in der Hallenluft anreichern und so von den Bademeistern und Badegästen inhalativ aufgenommen werden können.

Ein Oxidationsprozess mit Ozon soll v.a. zur Oxidation von echt gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen dienen, die als Precursoren bezeichnet und für die anschließende Bildung von halogenierten DNP durch Chlorung mit Chlorgas bzw. hypochlorige Säure verantwortlich gemacht werden. Durch Ozonisierung sollen die Konzentrationen der bisher bekannten halogenierten Verbindungen erheblich gesenkt werden. Weiterhin kommt es ebenfalls zur wirksamen Abtötung von Bakterien sowie zu Inaktivierung von Viren [SCHNITZLER, BLUDAU 1993]. Beim Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle findet eine Anlagerung von gelösten organischen und teilweise anorganischen Wasserinhaltsstoffen an der Oberfläche der Aktivkohle statt (Chloramine, Trihalomethane, usw.). Mit ihrer großen aktiven Oberfläche ist Aktivkohle auch in der Lage unpolare Moleküle, aromatische Verbindungen und Makromoleküle wirksam zu adsorbieren, die dann durch einen Filter zurückgehalten werden können. Der Nachteil dieser Aufbereitungsstufe ist die große Zehrung des Desinfektionsmittels hypochlorige Säure durch Aktivkohle [BARDENHAGEN ET AL. 2000, ROESKE 1995]. In Tabelle 2.-1 sind einige Anforderungen an das Beckenwasser nach DIN 19643 zusammengefasst.

Tab. 2.-1: Anforderungen an das Beckenwasser nach DIN 19643

Parameter	**Grenz- / Richtwerte**
1. Hygieneanforderungen (Mikrobiologie)	
Pseudomonas aeruginosa bei 36 ± 1 °C in 100 mL	n.n.
Escherichia coli bei 36 ± 1 °C in 100 mL	n.n.
Koloniebildende Einheiten bei 20 ± 2 °C in 1 mL	100
Koloniebildende Einheiten bei 36 ± 1 °C in 1 mL	100
Legionella pneumophila bei 36 ± 1 °C in 100 mL	n.n.
2. Physikalische und chemische Anforderungen	
pH-Wert*: Süßwasser	6,5 – 7,6
Redox-Spannung* (gegen Ag/AgCl 3,5 mV) in mV	
Süßwasser: 6,5 ≤ pH-Wert ≤ 7,6	750 - 770
Meerwasser: 6,5 ≤ pH-Wert ≤ 7,6	700 - 720
Freies Chlor* in mg/L	0,3 - 0,6
Gebundenes Chlor in mg/L	0,2
Klarheit	einwandfreie Sicht über Beckenboden
$KMnO_4$-Verbrauch in mg/L	3
Nitrat in mg/L	20
Trihalomethane als Chloroform in mg/L	0,020
Aluminium in mg/L	0,050
Eisen in mg/L	0,020

n.n.: nicht nachweisbar / * = „Hygienische-Hilfsparameter“

Eine Übersicht über die Schwimmbeckenwasseraufbereitung in öffentlichen Bädern ist in einem Artikel von Pacik wiedergegeben [Pacik 1994].

2.2 Desinfektionsverfahren im Vergleich

2.2.1 Einführung

Das potentielle Risiko einer Erkrankung bzw. Infektion in einem Frei- und Hallenbad durch Kontamination des Wassers mit Mikroorganismen (Bakterien, Viren, Protozoen, Amöben, Pilze) kann fäkalen und nicht-fäkalen Ursprungs sein. Bei einer Desinfektion ist die beabsichtigte Wirkung die Inaktivierung von Mikroorganismen bzw. die Herabsetzung der Keimzahlen und beruht auf Substitutions- und Oxidationsreaktionen an der Zellmembran oder innerhalb der Zelle eines Mikroorganismus. Durch die Reaktion mit der Zellmembran kann die Zelle zwar auch geschädigt werden, allerdings ist bis zum Abtöten der Zelle selbst eine ungleich höhere Konzentration an Desinfektionsmittel notwendig, als im Fall des Eindringens des Reagens in die Zelle und einer Reaktion mit der DNA der Zelle. Der Unterschied zur Sterilisation liegt in der Tatsache, dass keine absolute Keimfreiheit angestrebt wird.

Die Wirksamkeit einer Desinfektion zur Abtötung von Mikroorganismen im Wasser wird im wesentlichen von fünf Faktoren bestimmt [SCHOENEN 1997]:

- Art und Eigenschaften der abzutötenden Mikroorganismen (Konzentration, Verhalten bzw. Resistenz gegen verschiedene Desinfektionsmittel)
- Art und Eigenschaften des Desinfektionsmittels (Konzentration, Wirksamkeit)
- Art und Zustand des Wassers (Suspensionsgehalt, Trübstoffe, gelöste Stoffe)
- Kontaktzeit zwischen Desinfektionsmittel und Mikroorganismen
- pH-Wert
- Temperatur

Demgegenüber sollte ein ideales Desinfektionsmittel folgende Anforderungen erfüllen [EICHELSDÖRFER 1996]**:**

- Breites Wirkspektrum sowie rasche Keimtötung
- Ausreichende Langzeit- bzw. Depotwirkung während der Beckendurchströmung, damit die Desinfektion überall im Becken gewährleistet ist
- pH-Wert unabhängig
- Einfache Anwendung ohne erhebliche Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit
- Schnelle und einfache analytische Bestimmbarkeit der Konzentration
- Keine Bildung gesundheitsschädlicher DNP
- Geringe Kosten verursachen

Die Anzahl an Desinfektionsmittel für Schwimmbeckenbäder ist relativ groß. Die Weltgesundheitsorganisation WHO (World Health Organisation) empfiehlt eine Auswahl nach Größe und Frequentierung der Becken. In Tabelle 2.-2 sind die häufigsten Desinfektionsmittel bzw. -verfahren angegeben.

Tab. 2.-2: Desinfektionsmittel für Schwimmbeckenbäder [WHO 2000]

Desinfektionsmittel (viel frequentierte und große Schwimmbecken)	**Desinfektionsmittel** (weniger frequentierte Schwimmbecken)	**Desinfektionsmittel** (kleine Becken in Hotels, Saunen, Privatnutzung)
Chlor -Gas -Calciumhypochlorit -Natriumhypochlorit -Natriumdichlorisocyanurat -aus Elektrolyse Ozon/Chlor in Kombination Chlordioxid Chlordioxid/Chlor in Kombination	Brom -flüssiges Brom -Natriumbromid/-hypochlorit -BCDMH Bromchlordimethylhydantoin	Bromchlorid UV UV/Ozon Iod Wasserstoffperoxid Silber/Kupfer

Chlor ist immer noch, alleine oder in Kombination mit Ozon bzw. Chlordioxid, das Mittel der Wahl bei der Desinfektion von großen Bädern. Kleinere Becken in Hotels, Saunen und in Privatnutzung wenden dagegen alternative Desinfektionsmittel bzw. –verfahren an.

Die Tabelle 2.-3 zeigt als Beispiel einen Vergleich der Konzentrations-Wirkzeit-Produkte („cxt"-Wert, c in mg/L und t in min) für eine 99,9 %ige Inaktivierung ausgewählter Mikroorganismen beim Einsatz von Chlor, Chlordioxid und Ozon.

Tab. 2.-3: Konzentrations-Wirkzeit-Produkte („cxt"-Wert) für eine 99,9 %ige Inaktivierung von Mikroorganismen beim Einsatz chemischer Desinfektionsmittel [Botzenhardt 1994]

Mikroorganismus	**Chlor cxt [mg/L • min]**	**Chlordioxid cxt [mg/L • min]**	**Ozon cxt [mg/L • min]**
Escherichia coli	3-4	1,2	0,012-0,04
Cryptosporidium parvum (Oozysten)	1440	< 120	> 5
Giardia lamblia (Zysten)	104-122	23	1,4

Demnach ist Ozon für die in der Tabelle angegebenen Mikroorganismen das effektivste Desinfektionsmittel, gefolgt von Chlordioxid und Chlor.

2.2.2 Chlor als gebräuchlichstes Desinfektionsmittel

2.2.2.1 Chlorchemie im Wasser

Chlor hat eine Masse von 70,9 g/mol und wird technisch durch die Chloralkali-Elektrolyse gewonnen. Es ist ein gelbgrünes, stechend riechendes, die Schleimhäute angreifendes Gas. Der Schmelzpunkt liegt bei -101 °C, der Siedepunkt bei -34 °C. Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) liegt bei 0,5 mL/m^3 (1,45 mg/m^3). Nach der Trinkwasserverordnung existiert ein Grenzwert von 0,1 mg/L im Wasser. Im Beckenwasser soll nach der DIN 19643 ein Bereich von 0,3 bis 0,6 mg/L bzw. 0,2-0,5 mg/L, wenn in einer Aufbereitungsstufe Ozon eingesetzt wird, nicht überschritten werden.
Zur Bestimmung der freien Konzentration an wirksamen Formen von Chlor im Wasser sind zwei Gleichungen wesentlich:

Wird Chlorgas in Wasser eingeleitet, so löst es sich nicht nur physikalisch im Wasser, sondern disproportioniert zur hypochlorigen Säure (HOCl):

$$Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons HOCl + H_3O^+ + Cl^-$$

Die aktuelle Konzentration an hypochloriger Säure im Wasser ist vom pH-Wert abhängig:

$$HOCl + H_2O \rightleftharpoons ClO^- + H_3O^+$$

Die Desinfektionswirkung wird wesentlich durch die hypochlorige Säure bewirkt, während das Hypochloritanion (OCl^-) darauf nur einen geringen Einfluss hat. Bei 30 °C und einem pH-Wert von 7,6 sind im Beckenwasser ca. 50 % des Chlors als hypochlorige Säure und 50 % als Hypochlorit vorhanden. Die Konzentration des gasförmigen Chlors liegt dagegen bei einem pH-Wert von 7,5 mit ca. 10^{-10} mol/L vernachlässigbar im Spurenbereich [EICHELSDÖRFER, SLOVAK 1975]. Unterhalb vom pH-Wert 7,6 liegt mehr hypochlorige Säure vor, oberhalb mehr Hypochlorit. In der Abbildung 2-2 ist die Abhängigkeit der aktiven Chlorkonzentration vom pH-Wert dargestellt.

Je nach Temperatur, pH-Wert und Konzentration im Beckenwasser kann es weiterhin zu Disproportionierungs- und Zersetzungsreaktionen kommen:

$$3\,OCl^- \rightarrow 2\,Cl^- + ClO_3^-.$$

Die hypochlorige Säure zersetzt sich dabei schneller als das Hypochlorit und gibt leichter Sauerstoff ab. Katalysiert werden die Reaktionen durch UV-Strahlung und Metalloxide [HOV-STUDIE 1987, VON GUNTEN 2003]:

$$2\,HOCl \rightarrow 2\,H^+ + 2\,Cl^- + O_2$$

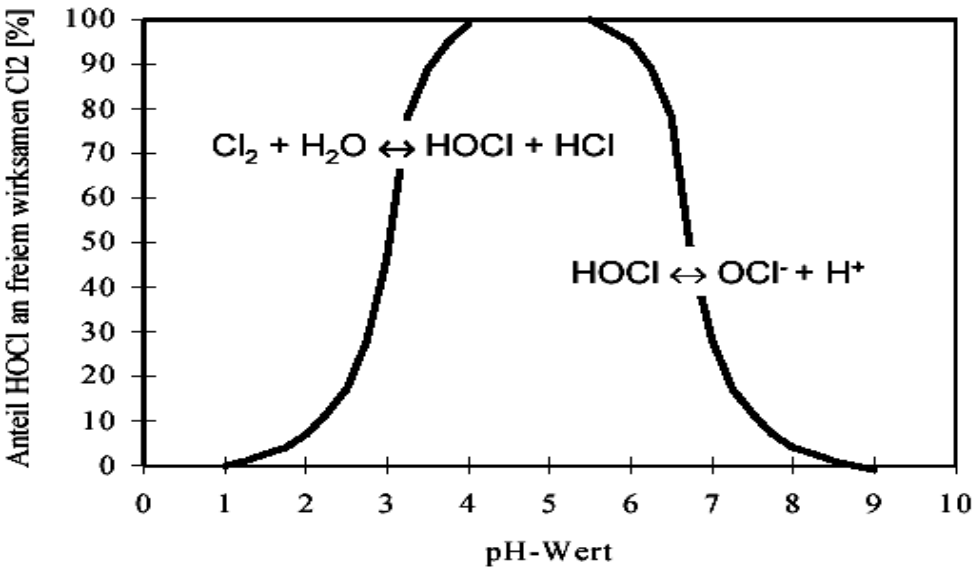


Abb. 2.-2: Abhängigkeit der aktiven Chlorkonzentration vom pH-Wert [MORRIS 1966]

Mit Wasserinhaltsstoffen reagiert das Chlor zu einer Vielzahl von Verbindungen. Die Bildung von halogenierten DNP in gechlorten huminstoffhaltigen Wässern wurde erstmals von Rook nachgewiesen [ROOK 1974]. Die Hauptreaktionstypen sind:

- Reaktionen mit Mikroorganismen (Desinfektion),
- Oxidationsrektionen mit organischen und anorganischen Badewasserinhaltsstoffen,
- Substitutionsreaktionen am Kohlenstoff und Stickstoff und
- Additionsreaktionen an olefinischen Doppelbindungen.

Nach Weinberg ist der überwiegende Teil der halogenierten Verbindungen in gechlortem Trinkwasser bis heute noch nicht identifiziert [WEINBERG 1999]. Folgende Verteilung kann, bezogen auf die gesamten halogenierten Verbindungen (engl. Total Organic X, TOX), angegeben werden:

- 20,1 % Trihalomethane (THM),
- 12,8 % halogenierte Essigsäuren,
- 2 % halogenierte Acetonitrile,
- 1,5 % Chloralhydrat,
- 1 % Cyanchlorid

Das bedeutet über 62 % sind noch unbekannt.

Befinden sich Bromidionen im Wasser, so können diese durch hypochlorige Säure oxidiert werden:

$$Br^- + HOCl \rightarrow HOBr + Cl^-$$

Diese Tatsache wurde 1980 in Bremen besonders deutlich, als Weserwasser, das einen Bromidgehalt zwischen 1 und 1,5 mg/L aufwies, zur Verwendung als Trinkwasser im Wasserwerk mit Chlor desinfiziert wurde. Es wurden hohe Konzentrationen an Bromoform bzw. bromierte DNP im Bremer Trinkwasser gemessen. Wie sich herausstellte, war dies eine Folge der Oxidation von Bromidionen durch Chlor verbunden mit einer anschließenden Reaktion der hypobromigen Säure mit den Wasserinhaltsstoffen [BÄTJER ET AL. 1980]. In Meerwasser- und Solebädern, die aufgrund eines höheren Salzgehalts des Füllwassers höhere Konzentrationen an Bromidionen aufweisen, tritt das gleiche Problem auf [JENTSCH, MATTHIESSEN 1996]. Der natürliche Bromidgehalt bewirkt, dass das zudosierte Chlor reduziert wird und stattdessen hypobromige Säure auftritt, die dann die Funktion des Wasserdesinfektionsmittels übernimmt. Als DNP treten dann bevorzugt bromierte Verbindungen auf. In der DIN 19643 existiert für die THMs ein Richtwert von 0,02 mg/L.

In der Tabelle 2.-4 sind die bisher identifizierten halogenierten DNP aus der Aufbereitung mit Chlor zusammengefasst. Anzumerken ist noch die Tatsache, dass neben den erwähnten halogenierten DNP noch eine Reihe anderer nichthalogenierten Verbindungen (Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone) durch die Oxidation von Wasserinhaltsstoffen mit Chlor entstehen.

Tab. 2.-4: Bisher identifizierte halogenierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Chlor [NIKOLAOU ET AL. 1999, RICHARSON ET AL. 1999]

Stoffklasse	**Verbindungen**	**Stoffklasse**	**Verbindungen**
Trihalo-methane	Chloroform (Trichlormethan), Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform (Tribrommethan)	Halo-aldehyde	Brom-, Chlor-, Dibrom-, Dichlor-, Tribrom-, Trichloracetaldehyd
Halo-essigsäuren	Brom-, Chlor-, Bromchlor-, Dibrom-, Dibromchlor-, Dichlor-, Dichlorbrom-, Tribrom-, Trichloressigsäure	Halo-acetonitrile	Brom-, Bromchlor-, Chlor-, Dibrom-, Dichlor-, Tribrom-, Trichloracetonitril
Halo-ketone	1,1-Dichlor-, 1,3-Dichlor-, 1,1,1-Trichloraceton	Sonstige	Chloropikrin (Trichlornitromethan), Chloralhydrat MX [3-Chlor-4-(dichlormethyl)-5-hydroxy-2-(5H)-furanon)] Cyanchlorid Chlorphenole Chloramine

Aus dem vorher Erläuterten sind die wichtigsten Vor- und Nachteile des Einsatzes von Chlor zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser in der Tabelle 2.-5 zusammengefasst.

Tab. 2.-5: Vor- und Nachteile von Chlor zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	Nachteile
Effektive Desinfektion	Vergiftungsgefahr durch Chlorgas
Depotwirkung	Bildung von halogenierten DNP
Einfache Dosierung und Kontrolle	Bildung von Chloraminen
Geringe Investitionskosten	Separater Chlorgasraum mit besonderer Ausstattung erforderlich (nur bei Chlorgas)
	pH-abhängige Wirkung
	Transport zum Bad erfolgt über Straße

Chlor gilt als ein sicheres, bezogen auf die Desinfektionswirkung, und relativ preiswertes Desinfektionsmittel. Allerdings wird es durch die Vergiftungsgefahr und die Bildung von halogenierten DNP bei einigen Wissenschaftlern und u.a. in der Bevölkerung immer weniger akzeptiert.

2.2.2.2 Vorkommen halogenierter DNP in Frei- und Hallenbädern

In Hallenbädern mit Chlorgasdesinfektion konnten bisher als Hauptkomponenten der halogenierten DNP Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Chloralhydrat und Chloroform bestimmt werden. In Freibädern ist die Verteilung ähnlich derjenigen in Hallenbädern, nur finden sich hier höhere Konzentrationen für die einzelnen DNP. Aufgrund einer höheren Chlorzehrung durch größere Einträge von Verschmutzungsstoffen, wie Sonnenölen, Erde, Blättern usw. sowie der höheren Sonneneinstrahlung, muss das Beckenwasser in Freibädern zur Einhaltung der „Hygienischen Hilfsparameter“ (siehe Tabelle 2.-1, Seite 9) mit deutlich höheren Chlorkonzentrationen desinfiziert werden. In der Tabelle 2.-6 sind Mittelwerte sowie Konzentrationsbereiche von THMs in Hallen- und Freibädern angegeben.

Wie aus der Tabelle 2.-6 zu sehen ist, kann bei den THMs im Beckenwasser von Hallenbädern seit den letzten 20 Jahren im Mittel ein Trend zu niedrigeren Konzentrationen beobachtet werden. Für Freibäder gilt diese Entwicklung nicht. Bedingt durch eine nur drei- bis viermonatige Saison im Jahr wurden nötige Investitionen für die Wasseraufbereitung in Freibädern weniger getätigt. Die Technik ist oft veraltet. In letzter Zeit werden verstärkt Freibäder zu Freizeit- und Wellness-Hallenbädern mit Außenbecken umgerüstet, um so eine ganzjährige Nutzung zu ermöglichen.

Tab. 2.-6: THMs [µg/L] in Schwimmbeckenbädern in Deutschland

	Chloroform	**Bromdichlor-methan**	**Dibromchlor-methan**	**Bromoform**	**Autoren**
	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	
9 Hallenbäder	197 43 bis 980	19,6 0,1 bis 150	9,2 0,1 bis 140	1,6 n.n. bis 88	LAHL ET AL. 1981
3 Hallenbäder	38,4 < 0,1 bis 87,5	11,1 < 0,05 bis 27,7	3,2 < 0,05 bis 6,9	0,3 < 0,05 bis 0,72	PUCHERT 1994
4 Hallenbäder	21,2 13,1 bis 37,5	1,5 0,8 bis 3,1	0,4 0,1 bis 1	< 0,4 < 0,4 bis < 0,4	STRÄHLE ET AL. 2000
8 Hallenbäder (Brom)	0,2 < 0,1 bis 0,6	0,1 < 0,08 bis 0,3	< 0,04 < 0,04 bis 0,1	66,1 34,1 bis 136,3	STRÄHLE ET AL. 2000
11 Thermal- und Solebäder	3,7 < 0,1 bis 15,6	4,5 < 0,08 bis 14,3	1,4 < 0,04 bis 4,2	18,2 < 0,4 bis 68,5	STRÄHLE ET AL. 2000
20 Hallenbäder	17,5 1 bis 38	2,9 0,5 bis 7	0,5 0,05 bis 2,5	0,3 < 0,05 bis 0,7	STERN TV 2001
8 Freibäder	29,3 11,2 bis 74,9	7,2 2,4 bis 12,8	3 0,39 bis 9,2	0,4 < 0,05 bis 1,5	PUCHERT 1994
48 Freibäder	75,5 2,7 bis 365	11,9 1,2 bis 77,2	6,4 0,1 bis 169	5,2 < 0,5 bis 225	SAT 1, FOCUS 1994
30 Freibäder	89 5 bis 231	9 0,7 bis 88,4	2,6 0,05 bis 52,4	0,7 0,05 bis 16,5	STERN TV 1995
Freibäder	30 0,69 bis 114	4,5 0,27 bis 25	1,1 0,04 bis 8,8	0,28 < 0,03 bis 3,4	STOTTMEISTER 1999
5 Freibäder	78,5 27,1 bis 150,5	2,0 0,3 bis 3,5	0,2 < 0,08 bis 0,6	< 0,4 < 0,4 bis < 0,4	STRÄHLE ET AL. 2000

n.n. = nicht nachweisbar

In der Tabelle 2.-7 sind weitere halogenierte DNP in Schwimmbeckenbädern angegeben.

Tab. 2.-7: Weitere halogenierte DNP [µg/L] in Schwimmbeckenbädern in Deutschland

	Chlor-essig-säure	**Dichlor-essig-säure**	**Trichlor-essig-säure**	**Dichlor-aceto-nitril**	**Tri-chlor-aceton**	**Chloral-hydrat**	**Autoren**
	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	Mittelwert Bereich	
3 Hallenbäder				8,2 < 0,5 bis 18			PUCHERT 1994
Hallenbäder	25 n.n. bis 81	24 1,5 bis 192	45 2,1 bis 207	13 0,1 bis 148			STOTTMEISTER 1999
4 Hallenbäder	2,3 <0,8 bis 7,7	21,7 3 bis 67,5	60,2 7,5 bis 177	1,9 <0,2 bis 5,6	2,1 1,3 bis 2,3	30 3,9 bis 90	STRÄHLE ET AL. 2000
20 Hallenbäder				6,7 0,5 bis 12		39 16 bis 115	STERN TV 2001
8 Freibäder				4,4 <0,5 bis 12,5			PUCHERT 1994
Freibäder	42 n.n. bis 230	149 3,6 bis 992	185 5,4 bis 887	45 n.n. bis 80			STOTTMEISTER 1999
5 Freibäder	< 1,6	65 19,4 bis 136	115,1 53,8 bis 137	21,3 7,2 bis 41,8	40,2 11,2 bis 76	64,9 17,5 bis 114,5	STRÄHLE ET AL. 2000

n.n. = nicht nachweisbar

Zunehmende Bedeutung erhält die Belastung der Luft über dem Beckenwasser von Hallenbädern mit halogenierten DNP, da davon ausgegangen wird, dass die Hauptaufnahme über die Atemwege (Inhalation) erfolgt [ROSSKAMP 1999]. In der Tabelle 2.-8 ist ein Vergleich von THM-Konzentrationen im Wasser, in der Luft und im Blut von Schwimmern angegeben.

Tab. 2.-8: THM-Konzentrationen im Beckenwasser, in der Luft und im Blut von Schwimmern

	THM in Wasser [µg/L] Mittelwert Bereich	**THM in Luft 0,2 m Höhe** [µg/m³] Mittelwert Bereich	**THM in Luft 1,5 m Höhe** [µg/m³] Mittelwert Bereich	**THM in Blut** [µg/L] Mittelwert Bereich	**Autoren**
Freibäder	56,7 7,4 bis 206,7	5,8 1,9 bis 14,5	2,4 1,1 bis 4,8	0,21 0,05 bis 0,75	JOVANOVIC ET AL. 1996
Hallenbäder	17,7 5,3 bis 32,5	59,7 14,8 bis 192	42,8 11,3 bis 118,1	0,4 0,14 bis 1,17	
Freibäder	73,1 3,2 bis 146	8,2 2,1 bis 13,9	2,5 < 0,7 bis 4,7	0,11 < 0,06 bis 0,21	STRÄHLE ET AL. 2000
Hallenbäder	19,6 4,5 bis 45,8	93,6 23,9 bis 178,9	61,6 13,4 bis 147,1	0,48 0,23 bis 0,88	

In der Luft von Hallenbädern in verschiedenen Höhen ist die Konzentration von THM deutlich höher als in Freibädern, bedingt durch den geschlossenen Charakter der Halle. Im Blut von Schwimmern, die in Hallenbädern schwammen wurden höhere Chloroformkonzentrationen gefunden, obwohl hier die THM-Konzentrationen im Wasser niedriger sind, als in Freibädern. Windbewegung und Konvektion in den Freibädern sorgen für einen vergleichsweise schnellen Austrieb der flüchtigen Bestandteile. Somit hat die Lüftung in Hallenbädern eine wichtige Bedeutung. FANTUZZI ET AL. fanden bei Untersuchungen der Umgebungsluft eines Hallenbades folgende THM-Konzentrationen in verschiedenen Räumlichkeiten: Im Wasser 39,8 µg/L, in der Beckenwasserluft 58 µg/m³, im Eingangsbereich (Kassenraum) 26,2 µg/m³ und im Technikraum 25,6 µg/m³ [FANTUZZI ET AL. 2001]. Im Eingangsbereich und Technikraum konnten demnach noch ca. 50 % der THM-Konzentrationen aus der Luft über dem Beckenwasser nachgewiesen werden.

Neuere Arbeiten geben Hinweise auf eine stärkere Bedeutung der dermalen Aufnahme von halogenierten DNP aus dem Wasser, als bisher gedacht [XU ET AL. 2002]. Danach können 40 – 70 % der täglichen THM-Aufnahme perkutan durch das Baden erfolgen. Für die Haloketone werden nur 10 % angegeben. Die polaren halogenierten Essigsäuren werden dagegen kaum über die Haut aufgenommen.

2.2.2.3 Eigenschaften und mögliche Bildungswege halogenierter DNP

Im Folgenden werden Eigenschaften sowie mögliche Bildungswege der halogenierten DNP beschrieben. Einige physikalische Eigenschaften der halogenierten DNP sind im Überblick in der Tabelle 2.-9 dargestellt.

Tab. 2.-9: Physikalische Eigenschaften der halogenierten DNP [NIKOLAOU ET AL. 1999]

Verbindung	Molmasse [g/Mol]	Siede-punkt [°C]	Schmelz-punkt [°C]	Löslich in	Wasserlös-lichkeit [g/L], 25 °C	Dampfdruck [mmHg], bei 25 °C
Chloroform	119,39	61,7	- 63,5	Wasser, organische Lösungsmittel	7,9	246
Bromdichlor-methan	163,83	90	- 57,1	Wasser, organische Lösungsmittel	4,7	50
Dibromchlor-methan	208,28	119-120	- 20	Wasser, organische Lösungsmittel	4,4	15
Bromoform	252,77	149,5	7,70	Wasser, organische Lösungsmittel	4	7,36
Monochlor-essigsäure	94,50	188 für α 187,9 für β 187,8 für γ	63 für α 56,2 für β 52,5 für γ	Wasser, Ether, Benzol, Alkohol	$1,09 \times 10^3$	-
Dichlor-essigsäure	128,94	194	13,5	Wasser, Aceton, Ether, Alkohol	mischbar	-
Trichlor-essigsäure	163,39	197,5	58 für α 49,9 für β	Ether, Alkohol	$1,5 \times 10^3$	-
Monobrom-essigsäure	138,95	208	50	Wasser, Alkohol, Ether, Aceton, Benzol	$1,75 \times 10^3$	-
Dibrom-essigsäure	217,84	195	48	Wasser, Ether, Alkohol	$2,11 \times 10^3$	-
Tribrom-essigsäure	296,78	245	135	Wasser, Ether, Alkohol	$2,00 \times 10^3$	-
Bromchlor-essigsäure	173,39	103-104	38	Wasser, Ether, Aceton, Alkohol	-	-
Monochlor-acetonitril	75,50	126-127	-	Ether, Alkohol	-	-
Dichlor-acetonitril	109,94	112-113	-	Alkohol	-	-
Brom-acetonitril	119,95	150-151	-	Ether	-	-
Trichlor-acetonitril	144,39	84,6	- 42	-	-	-
1,1-Dichlor-aceton	126,98	120	-	Aceton	sehr wenig	-
1,1,1-Trichlor-aceton	126,98	173	45	Wasser, Ether, Alkohol	-	-
Chlor-acetaldehyd	78,5	142-144	87	Ether	7×10^3	317
Dichlor-acetaldehyd	112,94	90-91	-	Alkohol	-	-
Trichlor-acetaldehyd	147,40	-	129-135	Wasser, Ether, Alkohol	-	-
Tribrom-acetaldehyd	280,78	174	-	Wasser, Ether, Alkohol	-	-
Chloralhydrat	165,42	98	57	Aceton	-	-
Trichlornitro-methan	164,5	112	- 69,2	Ether, Benzol, Alkohol	1,6	23,8

- = nicht bekannt

Toxikologische Betrachtungen

Trihalomethane sind Derivate des Methans, bei denen drei Wasserstoffatome durch drei Halogenatome substituiert sind. In der DIN 19643 ist ein Richtwert von 20 µg/L für die THMs angegeben. Das Trichlormethan (Chloroform) ist das bekannteste Trihalomethan. Chloroform wurde früher als Narkosemittel verwendet. Bedingt durch das Auftreten akuter und verzögerter Todesfälle durch Herzversagen und Leberschäden wurde es durch andere Anästhetika ersetzt. Die kritischen Zielorgane für eine schädigende Wirkung der Trihalomethane sind Leber, Nieren, Herz und Zentralnervensystem. In Tabelle 2.-10 sind die ermittelten akuten und chronischen Toxizitäten der THMs, die in Tierversuchen durch orale Aufnahme beobachtet wurden, zusammengefasst. In Inhalationsstudien mit Chloroform konnte als höchste Konzentration in der Atemluft, die für Ratten gerade noch ohne erkennbare Wirkung blieb, 10 ppm (50 mg/m^3) abgeleitet werden [ROSSKAMP 1999].

Tab. 2.-10: Spezifische Toxizitäten der THM für Nagetiere [ROSSKAMP 1991 UND 1999]

Substanz	**Akute Toxität** LD_{50}**-Wert**	**Kurzzeitexposition (90 Tage) ≅ NOAEL**	**Langzeitexposition (2 Jahre)**
Chloroform			
Ratte oral	800 mg/kg	50 mg/kg	6 mg/kg männl./weibl. (LOAEL)
Maus oral	1120 mg/kg	50 mg/kg	[15 mg/kg Beagle-Hunde (LOAEL)]
Bromdichlor-methan			
Ratte oral	916 mg/kg	75 mg/kg	6/11 mg/kg männl./weibl. (NOAEL)
Maus oral	450 mg/kg	50 mg/kg	25 mg/kg (LOAEL)
Dibromchlor-methan			
Ratte oral	848 mg/kg	30 mg/kg	10/17 mg/kg männl./weibl. (NOAEL)
Maus oral	800 mg/kg	125 mg/kg	----------
Bromoform			
Ratte oral	1400 mg/kg	25 mg/kg	18/30 mg/kg männl./weibl. (NOAEL)
Maus oral	1147 mg/kg	100 mg/kg	100 mg/kg (LOAEL)

LD_{50}: Dosis, die für 50 % der im Versuch verwendeter Tiere letal war
NOAEL: höchste Dosis ohne erkennbare Wirkung
LOAEL: niedrigste Dosis mit noch erkennbarer Wirkung

Die akut toxische Chloroform-Dosis (LD_{50}) für den Menschen bei oraler Aufnahme liegt bei 100 mg/kg bzw. bei Konzentrationen über 1000 ppm (5000 mg/m^3) in der Atemluft [ROSSKAMP 1991]. Allerdings erwiesen sich bereits 17 bis 28 ppm bei anhaltender Belastung als leberschädigend [ROSSKAMP 1999].

Über die akut bzw. chronisch toxischen Wirkungen von Chloroform einschließlich karzinogener Effekte im Tierversuch ist in den letzten Jahren verschiedentlich veröffentlicht worden. Zusammenfassend lässt sich danach feststellen, dass Chloroform in hohen Konzentrationen akut giftig und im Tierversuch karzinogen und mutagen wirkt.
Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stuft Chloroform in die neue Kategorie 4 (Stoffe mit krebserzeugender Wirkung, bei denen genotoxische Effekte keine oder eine nur untergeordnete Rolle spielen) ein. Die Kommission geht davon aus, dass für die Entstehung der im Tierversuch nachgewiesenen Tumore zellschädigende Effekte verantwortlich sind und ein genotoxischer Wirkmechanismus, das heißt Wechselwirkung mit der DNA der Zelle, keine Rolle spielt. Die zellschädigenden Effekte lassen sich aufgrund der Umsetzung von Chloroform zu reaktiven Stoffwechselprodukten erklären. Der MAK-Wert für Chloroform beträgt nun 2 mg/m^3. Bei Einhaltung des MAK-Wertes sind keine zytotoxischen Wirkungen zu erwarten und es besteht somit auch kein Krebsrisiko [DFG 1999]. Zuvor existierte ein MAK-Wert von 50 mg/m^3. Bromdichlormethan wird von der IARC (International Agency for Research on Cancer) in die Gruppe 2b als „möglicherweise krebserzeugend für den Menschen“ eingestuft. Dibromchlormethan und Bromoform werden in die Gruppe 3 als „nicht klassifizierbar hinsichtlich Kanzerogenität am Menschen“ bewertet [IARC 1999].

Viele halogenierte Verbindungen reizen offenbar Haut, Augen und Atmungsorgane. In einer Arbeit von ERDINGER ET AL. [1997/1998] wurden die reizenden Wirkungen (schleimhautreizendes Potenzial) von verschiedenen halogenorganischen Verbindungen mit Hilfe eines modifizierten HET-CAM-Testes (Hühnereier-Test an der Chorion Allantois-Membran) untersucht. Trichloressigsäure und Tribromessigsäure wiesen hier die höchsten Reizwirkungen (ab 1 mg/L) auf. Da aber die einzelnen halogenierten DNP im Beckenwasser nicht in Konzentrationen von 1 mg/L auftreten, wird davon ausgegangen, dass die Reizwirkung auf einen synergistischen Effekt mehrerer im Wasser enthaltener DNP gemeinsam mit der Wirkung des Chlors zurückzuführen ist (z.B. wirkt Bromessigsäure mit Chlor bereits ab 0,1 mg/L reizend.)

Verschiedentlich wird von den halogenierten DNP Di- und Trichloressigsäuren, Brom-, Dibrom- und Bromchloracetonitrile über krebserzeugende Eigenschaften an Tieren berichtet [NIKOLAOU ET AL. 1999]. Der Verbindung 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanon („Mutagen X“, MX) konnte ein mutagenes bzw. karzinogenes Potenzial an Ratten nachgewiesen werden [HOLMBOM ET AL. 1984, KOMULAINEN ET AL. 1997].

In der Tabelle 2.-11 sind einige von der WHO vorgeschlagene tolerierbare tägliche Aufnahmemengen (TDI = tolerable daily intakes) für einige halogenierte DNP angegeben.

Tab. 2.-11: TDI-Werte einiger halogenierter DNP [WHO 2000]

Substanz	**TDI [µg/kg]**
Chloroform	10
Dibromchlormethan	30
Bromoform	25
Dichloressigsäure	40
Trichloressigsäure	40
Dibromessigsäure	20
Chloralhydrat	16
Dichloracetonitril	15
Dibromacetonitril	23

Bildungsmöglichkeiten der halogenierten DNP

In der Literatur existieren große Datenmengen über die Bildungsmöglichkeiten der THMs bei Chlorung von Wasser in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern [MAIER ET AL. 1976, STIEGLITZ ET AL. 1978, MÜLLER 1993, PETERSEN ET AL. 1995]. Allgemein ist ein Trend zu höheren THM-Konzentrationen mit steigendem pH-Wert [PETERS 1980, ADIN 1991], mit Erhöhung der Temperatur [PETERS 1980] sowie mit einem Anstieg an organischen Wasserinhaltsstoffen (TOC = Total Organic Carbon) verbunden. Die Bildung erfolgt hauptsächlich in den ersten zwei Stunden nach Kontakt mit den organischen Stoffen. Eine weitere Reaktionszeit von 100 Stunden zeigt nur noch einen geringen Anstieg des THM-Gehaltes. Weiterhin kann eine Korrelation der THM-Bildung mit der Chlorkonzentration beobachtet werden: Bei einer Erhöhung der Chlorkonzentration entstehen deutlich höhere THM-Konzentrationen im Wasser. Einen großen Einfluss auf das Produktspektrum besitzt, wie schon beschrieben die Bromidkonzentration im Wasser [SCHMIDT ET AL. 1993, VON GUNTEN 2003].

Neben der Bestimmung der halogenierten DNP sind auch Erkenntnisse über mögliche Bildungswege von großem Interesse, um die chemischen Abläufe im Wasser (Beckenwasser) besser zu verstehen. Ein Vorschlag für eine Bildung der THMs geht von Methylketonstrukturen aus, die in der Haloformreaktion über verschiedene Intermediate mit

Chlor reagieren. Dabei ist der erste geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Keto-Enol-Tautomerie der Methylketonstruktur. Es folgen Additionen von Chlor an die Enol-Doppelbindungen. Aufgrund des starken Elektronenzugs ist die Carbonylgruppe im dritten Schritt leicht hydrolysierbar. Da das Hydrolyseprodukt instabil ist, zerfällt es im letzten Reaktionsschritt in Chloroform und die entsprechende Carbonsäure. In Abbildung 2.-3 sind die einzelnen Schritte eines solchen Bildungsszenarios nach GRANDET ET AL. [1986] dargestellt.

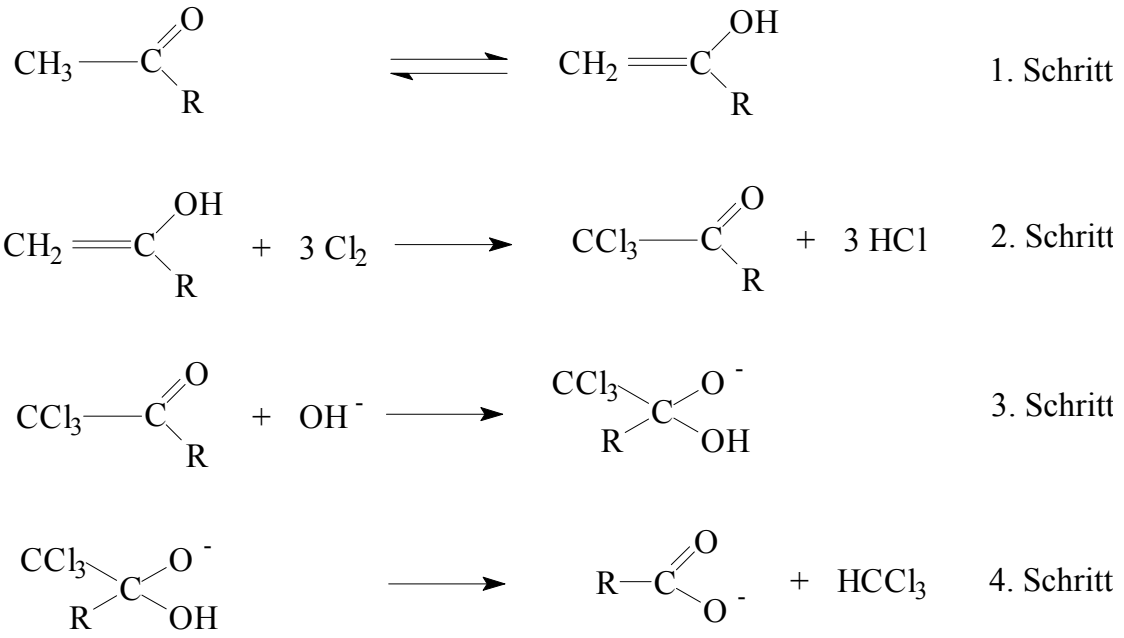


Abb. 2.-3: Mechanismus der Haloformreaktion

Ein möglicher Reaktionsweg für die Bildung von Aldehyden und Nitrilen aus der Reaktion von hypochloriger Säure mit Aminosäuren wird von Nweke and Scully vorgegeben [NWEKE, SCULLY 1989 in FROESE ET AL. 1998].

Im ersten Schritt bilden sich durch Substitution der Wasserstoffatome N-Chlor oder N,N-Dichloraminosäuren als Intermediate. Durch Decarboxylierung entsteht ein Imin bzw ein Chlorimin. Die Imin-Verbindung kann durch Hydrolyse zu einem Aldehyd reagieren. Mittels intramolekularer Umlagerung kann aus einem Chlor-Imin unter HCl-Abspaltung eine Nitrilverbindung entstehen oder es bildet sich hydrolytisch ein Aldehyd und Monochloramin. In Abbildung 2.-4 sind die Reaktionswege der Chlorierung von Aminosäuren und die Bildung von N-Chloraminosäuren zu sehen.

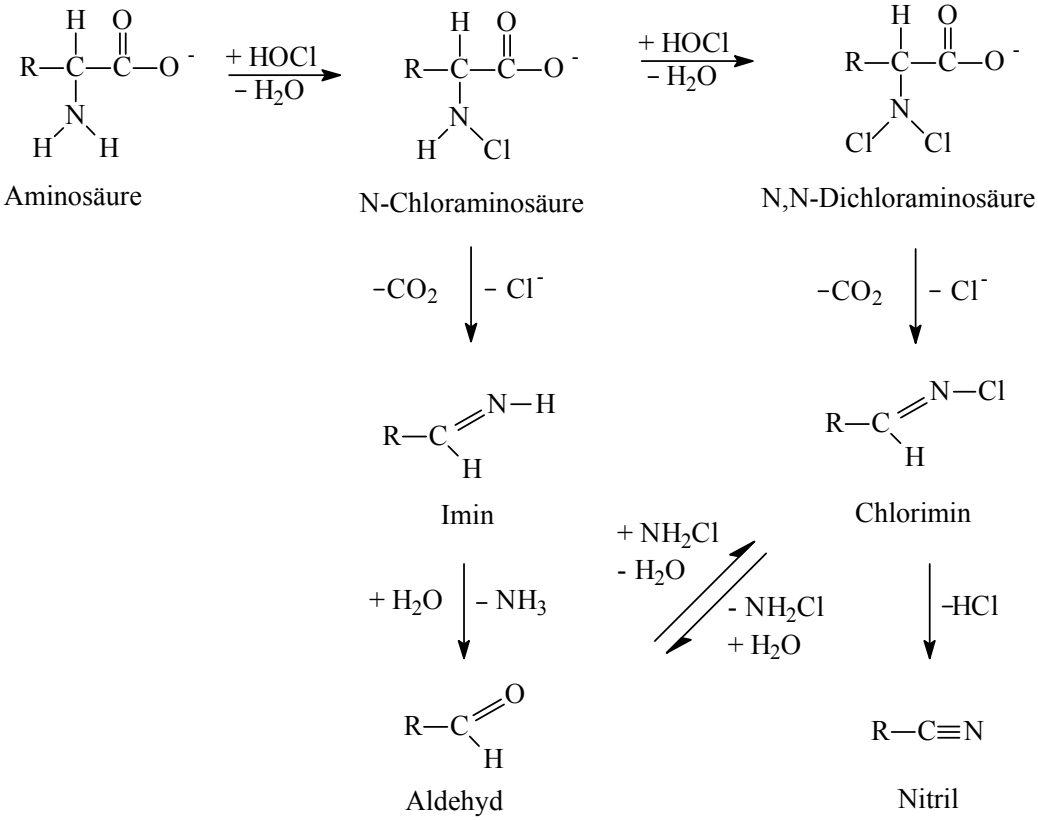


Abb. 2.-4: Allgemeines Schema der Chlorierung von Aminosäuren [nach NWEKE, SCULLY 1989 in KENNETH ET AL. 1999]

GLEZER ET AL. [1999] untersuchten die Hydrolysegeschwindigkeiten von Haloacetonitrilen (Mono-, Di- und Trihaloacetonitrile) in gepufferten wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten. Die Stabilität nimmt demnach mit Erhöhung des pH-Wertes und der Anzahl der Halogenatome im Molekül ab. Im gleichen Maße nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit zu. Das Monochloracetonitril ist das stabilste Molekül und zeigt die geringste Abhängigkeit vom pH-Wert, während die Trihaloacetonitrile die instabilsten Verbindungen sind und sehr empfindlich auf pH-Wert-Änderungen reagieren. Die Stabilität der Haloacetonitrile nimmt zudem bei Austausch von Chlor- gegen Bromatome zu.

Durch eine Hydrolyse entstehen im sauren und alkalischen Milieu als Zwischenprodukte die Haloacetamide, die in alkalischer Lösung zu den Haloessigsäuren weiter hydrolysieren können. Ein Abbau von Haloacetonitrilen zum N-Chloracetamid verläuft mit der hypochlorigen Säure viel schneller, als durch eine säure- bzw. basenkatalysierte Hydrolyse. In Abbildung 2.-5 sind die Reaktionsstufen der Hydrolyse mit hypochloriger Säure dargestellt [PETERS ET AL. 1990].

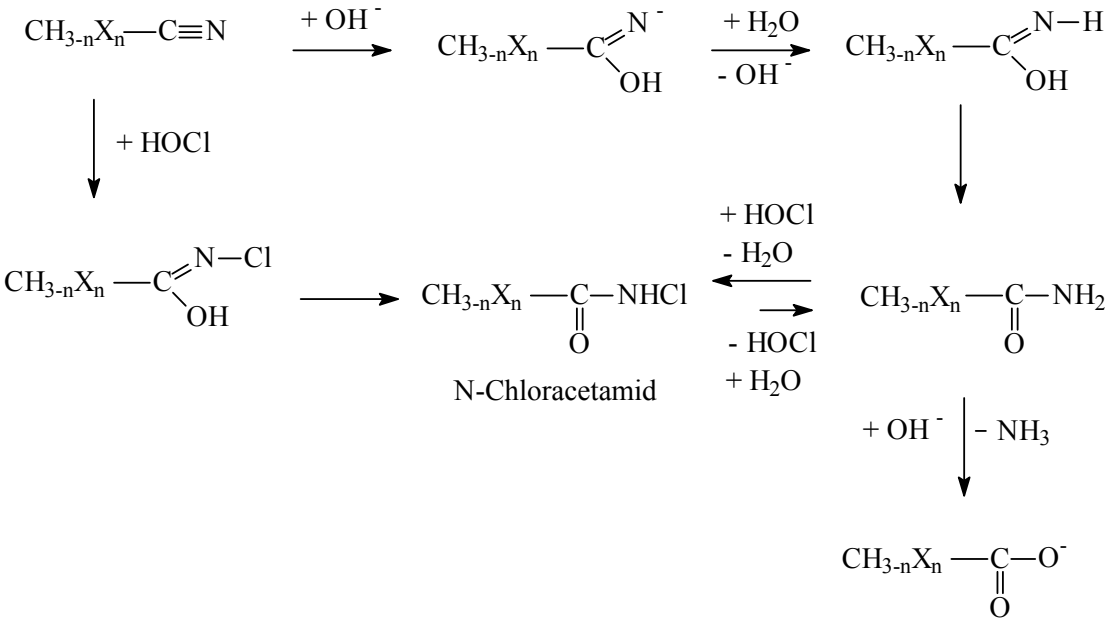


Abb. 2.-5: Hydrolyse von Haloacetonitrilen im alkalischen Milieu mit hypochloriger Säure (n = 1, 2, 3 und X = Cl, Br, Cl + Br) [PETERS ET AL. 1990]

HITOSHI ET AL. [1996] konnten durch Chlorung von verschiedenen organischen Stickstoffverbindungen Kynurenin**,** einen Metaboliten des Tryptophans, als einen Precursor für die Bildung von Dichloracetonitril bestimmen. Aus der Chlorung von Kynurenin in Abhängigkeit von der Zeit, dem pH-Wert und der Chlorkonzentration konnten dagegen Monochloracetonitril und Monochloressigsäure nicht nachgewiesen werden, aber verstärkt Dichloressigsäure. Außerdem bildeten sich noch Dichloracetaldehyd, Chloralaldehyd und Chloroform (bei hohen pH-Werten) in geringen Konzentrationen. Trichloressigsäure und Cyanchlorid bildeten sich erst beim Einsatz hoher Chlorkonzentrationen.

Die Chlorung von Dichloracetonitril ergab Di- und Trichloressigsäure sowie Chloroform als Reaktionsprodukte. Da bei einer Chlorung von Di- und Trichloressigsäure kein Chloroform nachgewiesen wurde, ist dies ein Hinweis für die Bildung von Chloroform, Di- und Trichloressigsäure über Dichloracetonitril. Weiterhin konnte in der Arbeit von HITOSHI ET AL gezeigt werden, dass Dichloressigsäure und Chloralhydrat durch Chlorung von Dichloracetaldehyd entstehen, sowie, dass sich Trichloressigsäure und Chloroform aus der Reaktion von Chlor mit Chloralhydrat bilden können. In der Abbildung 2.-6 sind die Ergebnisse der Bildung von chlorierten DNP ausgehend von Kynurein zusammenfassend dargestellt.

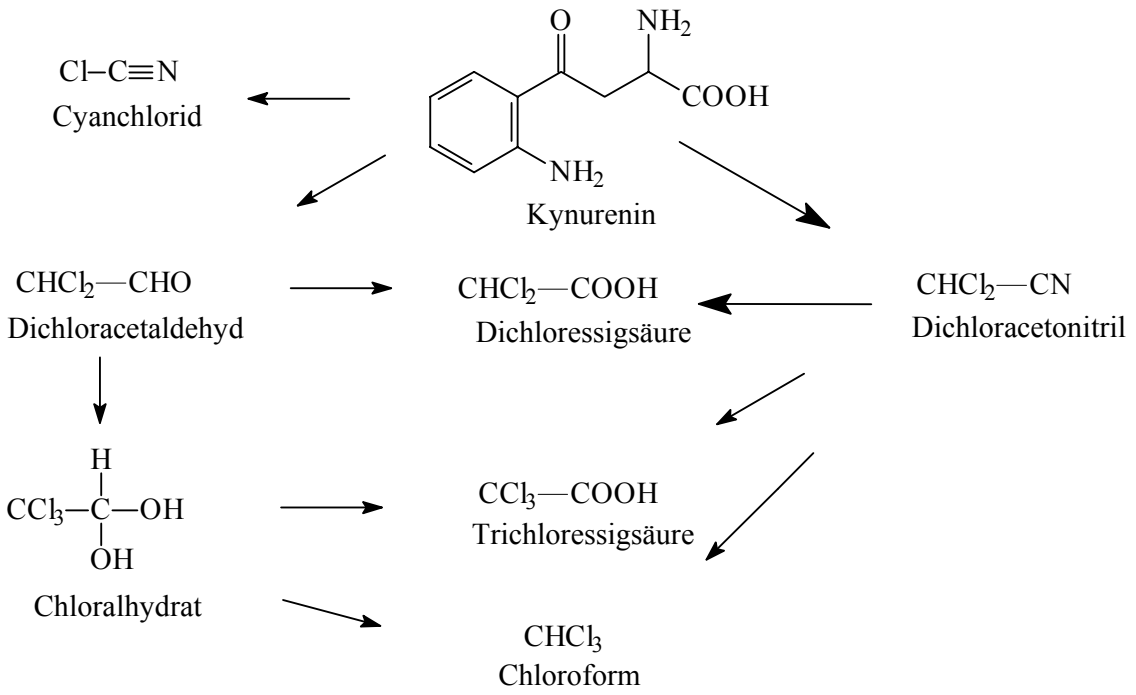


Abb. 2.-6: Mögliche Reaktionswege der Bildung von chlorierten DNP [HITOSHI ET AL. 1996]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Endprodukte in der Abbildung 2.-6 die Verbindungen darstellen, deren Konzentrationen in den Frei- und Hallenbädern bisher am höchsten zu finden waren, nämlich Di- und Trichloressigsäure sowie Chloroform. Das Chloroform gilt bereits als Indikatorverbindung für eine Verschmutzung von Beckenwasser mit organischen Stoffen.

2.2.2.4 Eigenschaften der Chloramine

Organische und anorganische stickstoffhaltige Chlorverbindungen sind unter dem Namen „Chloramine“ oder summarisch als „Gebundenes Chlor“ routinemäßig erfasst. Die Bildung von Chloraminen im Beckenwasser erfolgt durch die Reaktion von Chlor mit stickstoffhaltigen Verschmutzungsstoffen, die durch die Badegäste in das Wasser eingetragen werden. Es handelt sich um eine Substitutionsreaktion am Stickstoffatom. Die Gesamtmenge an gebundenem Stickstoff beträgt pro Badegast etwa 1 g [EICHELSDÖRFER, SLOVAK 1975]. Einen großen Anteil daran haben Schweiß und Harnausscheidungen. In Tabelle 2.-12 sind einige Stickstoffverbindungen und ihre Anteile am Gesamtstickstoff im Schweiß und im Harn zu sehen. Chloramine werden auch für den „chlorartigen Geruch“ im Schwimmbad, sowie für eine schleimhautreizende Wirkung (Augenrötung) verantwortlich gemacht. In der DIN 19643 existiert ein Richtwert von 0,2 mg/L, der nach Möglichkeit nicht überschritten werden sollte,

um die Badegäste nicht einer übermäßigen Menge an solchen gesundheitsschädlichen Stoffen auszusetzen.

Tab. 2.-12: Stickstoffverbindungen und ihre Anteile am Gesamtstickstoff im Schweiß und im Harn [EICHELSDÖRFER, SLOVAK 1975]

Stickstoffverbindung	**Stickstoff-gehalt im Schweiß** [mg/L]	**Anteil am Gesamt-N im Schweiß** [%]	**Stickstoff-gehalt im Harn** [mg/L]	**Anteil am Gesamt-N im Harn** [%]
Harnstoff	682	69,0	10.237	83,8
Ammoniak	176	17,8	559	4,6
Aminosäuren	45	4,6	279	2,3
Kreatinin	7	0,7	636	5,2
Andere Verbindungen	79	7,9	499	4,1
Gesamt	989	100,0	12.210	100,0

MORRIS und seine Mitarbeiter befassten sich mit der Reaktionskinetik der anorganischen Chloramine (Mono-, Di-, Trichloramin) im wässrigen Medium, die hier als Beispiel für stickstoffhaltige Verbindungen stehen [MORRIS 1961]. Bei einem pH-Wert von 7 entstehen hauptsächlich Monochloramin (NH_2Cl) und nur Spuren von Dichloramin ($NHCl_2$). Höhersubstituierte Verbindungen ($NHCl_2$, NCl_3) entstehen bevorzugt mit fallendem pH-Wert und ansteigendem Chlor-Stickstoff-Verhältnis. Hauptsächlich Trichloramin (NCl_3) entsteht bei einem pH-Wert von ca. 4. Bei genügend hohem Chlor-Stickstoff-Verhältnis kann jedoch NCl_3 auch bei einem pH-Wert von 8 gefunden werden. In der Tabelle 2.-13 sind einige Eigenschaften der drei Chloramine zusammengestellt.

Tab. 2.-13: Eigenschaften der Chloramine

	Monochloramin NH_2Cl	**Dichloramin $NHCl_2$**	**Trichloramin NCl_3**
Absorptionsmaximum [nm]	243	297	340
molarer Extinktions-koeffizient [L/mol cm]	458	265	255
Siedepunkt [°C]	> -110 langsame Zersetzung		71
Schmelzpunkt [°C]	- 66		- 40
löslich in	Wasser, Diethylether	organischen Lösungsmittel	Benzol, Kohlenstoffdisulfid

Weiterhin wird auch eine Gleichung angegeben, mit der eine Aussage über die Monochloraminbildung bzw. seine Umwandlung gemacht werden kann:

$$\frac{[N]\cdot[c]}{[NH_2Cl]} = K_h \cdot \left(1+\frac{[H^+]}{K_a}\right)\cdot\left(1+\frac{K_i}{[H^+]}\right)$$

K_a = Dissoziationskonstante von NH_4^+
K_i = Dissoziationskonstante von HOCl
K_h = Hydrolysekonstante von NH_2Cl
N = Konzentration der NH_4^+-Ionen und des NH_3 als Stickstoff in mol/L ausgedrückt
c = Konzentration des Freien Chlors in mol/L

Danach ist die Monochloraminbildung direkt abhängig von den Konzentrationen an Chlor und stickstoffhaltigen Verbindungen sowie vom pH-Wert.

Zur akuten Toxizität von Chloraminen existiert eine Arbeit von Eichelsdörfer und Slovak aus dem Jahre 1975. Darin wurden die Reizwirkungen von Chlor, Monochloramin und Chlorharnstoff auf die Augenbindehaut von Kaninchen miteinander verglichen [EICHELSDÖRFER, SLOVAK 1975]. In Tabelle 2.-14 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tab. 2.-14: Vergleichende Reizwirkung von Chlor-, Chloramin- und Chlorharnstofflösungen auf die Augenbindehaut des Kaninchens [EICHELSDÖRFER , SLOVAK 1975]

	Freies Chlor [mg/L Cl_2]	**Monochloramin [mg/L Cl_2]**	**Chlorharnstoff [mg/L Cl_2]**
keine Reaktion	0 – 8	0 – 2	0 – 6
unsichere Reaktion	16	3	
deutliche Reaktion	20	4	10
starke Reaktion			12
sehr starke Reaktion		5	

Es stellte sich heraus, dass beim „Freien Chlor“ eine deutliche Reaktion erst bei einer Konzentration von 20 mg/L Chlor zu beobachten war, während beim Monochloramin diese bereits bei 4 mg/L Chlor auftrat. Das Monochloramin war unter den gleichen Bedingungen also reizintensiver. Eine etwas geringere Reizintensität wies eine entsprechende Chlorharnstofflösung auf.

2.2.3 Gegenüberstellung der chemischen Desinfektionsmittel

Im Folgenden werden herkömmliche, bekannte Desinfektionsmittel bzw. –verfahren in Hinblick auf eine Desinfektion von Schwimmbeckenwasser mit ihren Vor- und Nachteilen charakterisiert. Zunächst werden die chemischen Desinfektionsmittel Chlordioxid, Ozon und Wasserstoffperoxid beschrieben. Einige Eigenschaften dieser Verbindungen sind in der Tabelle 2.-15 zusammengefasst.

Tab. 2.-15: Eigenschaften chemischer Desinfektionsmittel

	Ozon	**Chlordioxid**	**Wasserstoffperoxid**
Molmasse [g/mol]	48	67,5	34
MAK-Wert	0,1 ppm 0,2 mg/m3	0,1 ppm 0,27 mg/m3	1 ppm 1,4 mg/m3
Schmelzpunkt [°C]	-192,5	-59	-20
Siedepunkt [°C]	-110,5	9,7	107
Farbe	blau	gelb	farblos
Grenzwert [mg/L] TrinkwV 2001 DIN 19643	 0,05 0,05	 0,2	 0,1

Chlordioxid

Das Chlordioxid darf wegen seiner Explosionsgefahr nur in wässriger Lösung zubereitet werden. Mehrere Verfahren stehen dafür zur Verfügung:

Salzsäureverfahren $5\ NaClO_2 + 4\ HCl \rightarrow 4\ ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O$

Chlorverfahren $2\ NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ ClO_2 + 2\ NaCl$

Peroxodisulfatverfahren $2\ NaClO_2 + Na_2S_2O_8 \rightarrow 2\ ClO_2 + 2\ NaSO_4$

Wird Chlordioxid in Wasser eingeleitet, so findet keine Hydrolyse oder Dissoziation statt, es wird rein physikalisch gelöst. Durch Belüftung kann das Chlordioxid ausgetrieben werden. Das Chlordioxid reagiert nicht mit Aminoverbindungen. Nach der Trinkwasserverordnung beträgt die zulässige Zugabe vor der Wasseraufbereitung 0,4 mg/L. Nach der Aufbereitung gilt ein Grenzwert von 0,2 mg/L im Wasser [TrinkwV 2001]. Mit Wasserinhaltstoffen reagiert Chlordioxid zu weniger halogenierten DNP. Bisher wurden mehr aliphatische, aromatische Verbindungen, wie Säureanhydride, Ketone und Carbonsäuren identifiziert.

Durch Reduktion von Chlordioxid entsteht wieder das gesundheitsschädliche Chlorit. In Tabelle 2.-16 sind die bisher ermittelten DNP bei Behandlung mit Chlordioxid angegeben.

Tab. 2.-16: Identifizierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Chlordioxid [RICHARSON ET AL. 1994 und 2000*]

Stoffklasse	**Verbindungen**	**Stoffklasse**	**Verbindungen**
Chlorierte Verbindungen	1,2,3,4-Tetrachlorbutan, 1,4-Dichlorbenzol, 1,1,3,3-Tetrachlor-2-propanon, (1-Chlorethyl)dimethylbenzol	Ketone	2,3,4-Trimethylcyclopent-2-en-1-on, 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion,
Aromatische Verbindungen	2-Ethylstyren*, 3-Ethylstyren, 4-Ethylstyren, Ethylbenzaldehyd*, Naphtalen, 1-Methylnaphthalen, 2-Methylnaphthalen, Phthalsäure, Dimethylphenol, Nonylphenol, Benzaldehyd	Carbonsäuren	Butan- bis Oktadekan-, 2-Ethylhexan-, 2-tert-Butylmalon-*, 2-Ethyl-3-methylmalon-*, Benzoe-, Hexandi-, 2-Ethylhexansäure
		Ester	Dioktylester
		Sonstige	Tris-(2-butoxyethyl)phosphat, Chlorit
Säureanhydride	Malon-, 2-Methylmalon-, 2,3-Dimethylmalon-, 2-tert-Butylmalon-, 2-Ethylmethylmalonsäureanhydrid		

In der Tabelle 2.-17 sind einige Vor- und Nachteile für die Desinfektion von Schwimmbeckenwasser mit Chlordioxid dargestellt.

Tab. 2.-17: Vor- und Nachteile von Chlordioxid zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	**Nachteile**
Effektive Desinfektion	Herstellungsverfahren (da explosiv)
Depotwirkung	Bildung von Chlorit
pH-unabhängig	Schwierige Analytik
Weitaus geringeres Bildungspotenzial halogenierter DNP im Vergleich zu Chlor	
Keine Chloramin-Bildung	

Ozon

Das Ozon (O_3) wird im Ozonisator aus Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen durch elektrische Entladung erzeugt. Ozon ist im Wasser instabil und es findet eine schnelle Zersetzung statt. Es werden Halbwertszeiten von 19 Minuten bei 5 °C und 11 Minuten bei 10 °C angegeben. Charakteristisch sind seine schnelle Selbstzersetzung bei hohen pH-Werten unter Bildung von Hydroxylradikalen und eine Dominanz molekularer Reaktionen bei niedrigen pH-Werten [GUJER, VON GUNTEN 2003]. Das Verhalten von Ozon in reinem Wasser sowie in Anwesenheit einer Substanz wird ausführlich durch grundlegende Arbeiten von STAEHELIN und HOIGNÉ [1985] beschrieben. Wie sich Ozon in Wasser verhält, hängt dabei auch von der Anwesenheit von anorganischen und organischen Molekülen ab, die mit Ozon reagieren oder mit den intermediär gebildeten Ionen und Radikalen reagieren können. In Abbildung 2.-7 sind die Reaktionen von Ozon in reinem Wasser dargestellt.

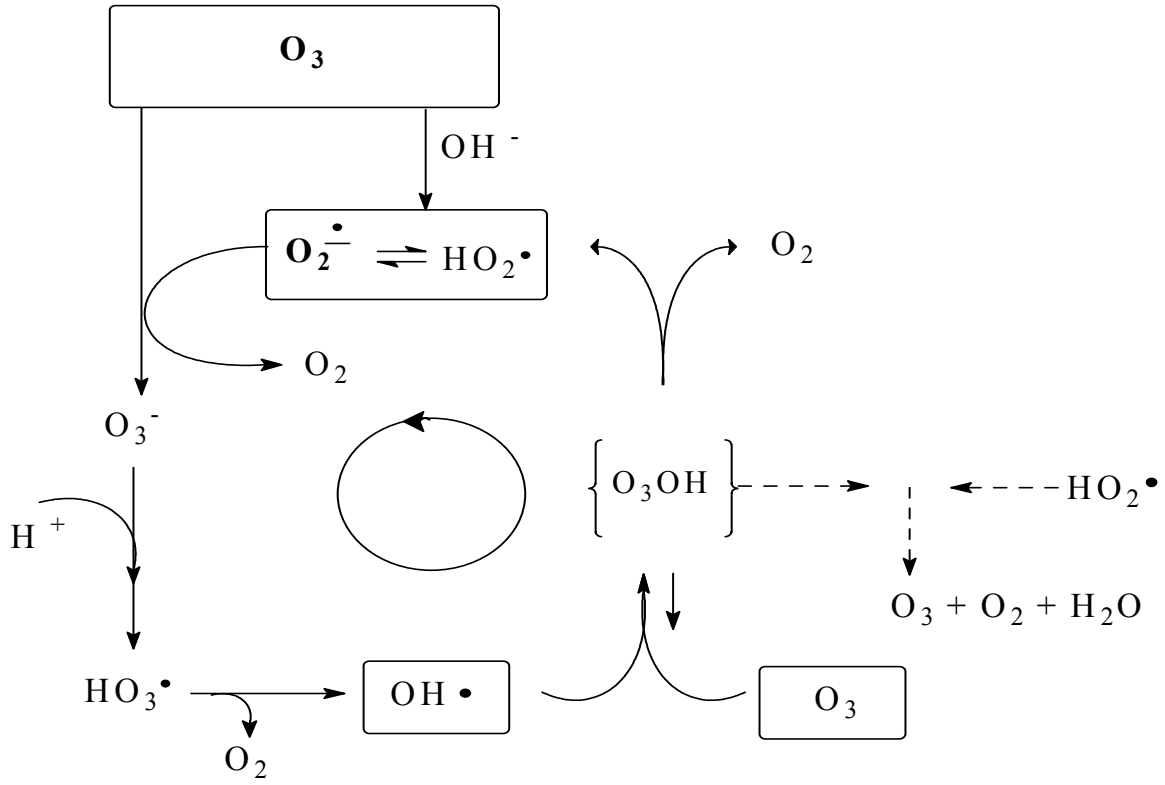


Abb. 2.-7: Reaktion von Ozon im reinem Wasser [STAEHELIN, HOIGNÉ 1985]

Initiiert von Hydroxidionen (OH^--Ionen) reagiert Ozon in reinem Wasser zum Superoxidradikal ($O_2{\bullet}^-$) und Hydroperoxidradikal ($HO_2{\bullet}$). Das Superoxidradikal kann weiter mit Ozon zum Sauerstoffmolekül und einem Ozonidradikal ($O_3{\bullet}^-$) reagieren, welches sich dann zum Hydroozonidradikal ($HO_3{\bullet}^-$) umwandelt. Dieses zerfällt unter Sauerstoffentwicklung zum Hydroxylradikal. Dieses kann mit einem weiteren Ozonmolekül zu einer O_3OH-Verbindung reagieren und weiter unter Sauerstoffabspaltung zum

Hydroperoxidradikal oder der Komplex reagiert mit einem Hydroperoxidradikal wieder zu Ozon, Sauerstoff und Wasser.

Ozon ist ein sehr selektives Oxidationsmittel, wobei es bei einer Ozonolyse spezifisch mit Doppelbindungen in organischen Molekülen reagiert. Es bilden sich Carbonsäuren und Carbonylverbindungen unter gleichzeitiger Spaltung der Moleküle. Weiterhin kann Ozon Wasserinhaltsstoffe direkt oxidieren. Die durch Ozonzersetzung gebildeten Hydroxylradikale gehen dagegen unselektiv mit vielen gelösten Wasserinhaltsstoffen eine diffusionskontrollierte Reaktion ein, wobei Oxide bzw. Radikalverbindungen entstehen [VON GUNTEN 2003]. Als DNP konnten aliphatische Carbonsäuren, Ketone und Aldehyde sowie aromatische Säuren bestimmt werden. In der Tabelle 2.-18 sind die bisher identifizierten DNP beim Einsatz von Ozon aufgelistet.

Tab. 2.-18: Identifizierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Ozon [RICHARSON ET AL. 1999 und 2000]

Stoffklasse	**Verbindung**	**Stoffklasse**	**Verbindung**
Carbon-säuren	2-Methylpropan-, 3-Methylbutan-, Butan- bis Oktadekan-, Phenylethan-, Benzoe-, Ethandicarboxyl- bis Tridekandicarboxyl-, 2-Ethyl-3-methylmalon-, tert-Butylmalon-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, 1,2,4-Benzoltricarboxyl-, 1,3,5-Benzoltricarboxyl-, 1,2,3,4-Benzoltetracarboxyl-, 1,2,4,5-Benzoltetracarboxyl-, 1,2,3,5-Benzoltetracarboxylsäure	Ketone	Aceton 2-Butanon 3-Methyl-2-butanon 2-Pentanon 2-Hexanon 3-Hexanon 3-Methylcyclopentanon 6-Methyl-5-hepten-2-on 6-Hydroxy-2-hexanon
Di-carbonyle	Glyoxal 2-Ketopropnal (Methylglyoxal) 2,3-Butandion (Dimethylglyoxal) 5-Keto-hexanal	Aldehyde	Formaldehyd Acetaldehyd Propanal bis Tridekanal 2-Methylpropenal 3-Methylbutanal 2-Methoxy-4-hydroxy-benzaldehyd Cyanoformaldehyd
Nitrile	Benzolacetonitril Heptannitril	Ketosäuren	3-Ketobutansäure 3-Methyl-2-ketobutansäure 9-Ketononansäure

Werden zur Desinfektion von Wasser Ozon/Chlor bzw. Ozon/Chloramine zusammen verwendet, so entstehen wiederum verstärkt halogenierte DNP. In der Tabelle 2.-19 sind

bisher identifizierte DNP beim Einsatz von Ozon/Chlor bzw. Ozon/Chloramine zusammengefasst.

Tab. 2.-19: Identifizierte halogenierte DNP bei der Behandlung von Wasser mit Ozon/Chlor bzw. Ozon/Chloramine [RICHARSON ET AL. 1999 und 2000]

Stoffklasse	**Verbindungen**	**Stoffklasse**	**Verbindungen**
Halo-alkane/ alkene	Chloroform (Trichlormethan), Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform (Tribrommethan) Dichloriodmethan Bromchloriodmethan Dibromiodmethan Tribromchlormethan 1,2-Dibrom-1-chlorethan 2,3-Dichlorbutan Hexachlorcyclopentadien	Halo-ketone	1,1-Dichlorpropanon, 1,3-Dichlor-, 1,1,1-Trichlor- 1-Brom-1-chlor- 1,1-Dibrom- 1,1,3-Trichlor- 1-Brom-1,1-dichlor- 1,1,3-Tribrom- 1,1,3,3-Tetrachlor- 1,1,1,3-Tetrachlor- 1,1-Dibrom-3,3-dichlor- 1,3-Dibrom-1,3-dichlor- 1,1,3-Tribrom-3-chlor- 1,1,3,3-Tetrabrom- 1,1,1,3,3-Pentachlor- 1,1,1-Trichlor-2-butanon
Halo-acetonitrile	Bromchlor-, Bromdichlor-, Dibrom-, Dichlor-, Dibromchloracetonitrile		
Halo-essigsäuren	Brom-, Chlor-, Bromchlor-, Dibrom-, Dichlor-, Trichloressigsäure, 2-Chlorpropansäure, 2,2-Dichlorpropansäure, 2-Chlor-3-methylmalonsäure	Halo-alkohole	2-Bromethanol, 3-Chlor-2-butanol
Halo-dikarbonyle	2,2,4-Trichlor-1,3-cyclopentendion	Halo-nitromethane	Dibromnitromethan, Trichlornitromethan (Chloropikrin), Tribromnitromethan (Bromopikrin)
Halo-aldehyde	Chlor-, Dichlor-, Trichlor- Bromdichloracetaldehyd 2-Chlor-2-methyl-propanal 2-Brom-2-methyl-propanal	Sonstige halogenierte DNP	Chlormethylbenzol, Bromxylen, 2-Chlorbenzothiazol, 2-Brombenzothiazol, 2,2,2-Trichloracetamid, Methansulfonylchlorid, Dichlormethyl-methylsulfon

Befinden sich Bromidionen im Wasser, so können durch Oxidationsreaktionen mit Ozon je nach den vorherrschenden Bedingungen auch hypobromige Säure und Bromat entstehen [HAAG, HOIGNÉ 1983, VON GUNTEN, HOIGNÉ 1994, DRIEDGER ET AL. 2001]. Bromat wirkt im Tierversuch karzinogen und die IARC stuft Bromat in die Gruppe 2b (möglicherweise

krebserzeugend für den Menschen) ein [ROßKAMP, DIETER 1999]. Bei niedrigen pH-Werten entsteht ausschließlich hypobromige Säure. Die hypobromige Säure reagiert dann größtenteils mit Wasserinhaltsstoffen und bildet wieder diverse halogenierte DNP [VON GUNTEN 2003]. Die Oxidation bis zum Bromat erfolgt bevorzugt bei höheren pH-Werten:

Molekularer Mechanismus:

$$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^- + O_2$$
$$BrO^- + O_3 \rightarrow BrO_2^- + O_2$$
$$BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^- + O_2$$

Hydroxylradikal-Mechanismus:

$$BrO^- + OH\bullet \rightarrow BrO\bullet + OH^-$$
$$2\ BrO\bullet + H_2O \rightarrow BrO^- + BrO_2^- + 2\ H^+$$
$$BrO_2^- + OH\bullet \rightarrow BrO_2\bullet + OH^-$$
$$2\ BrO_2\bullet + OH^- \rightarrow BrO_3^- + BrO_2^- + H^+$$

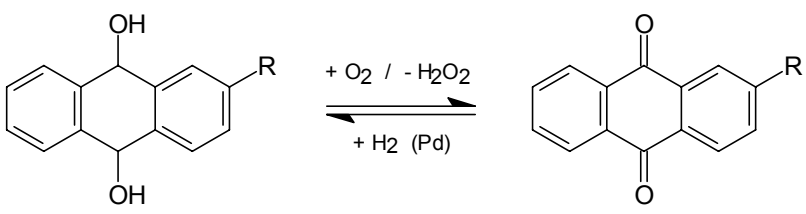
Ozon ist sehr giftig und muss nach der Wasseraufbereitung wieder entfernt werden. Nach der Trinkwasserverordnung beträgt die zulässige Zugabe vor der Wasseraufbereitung 10 mg/L. Nach der Aufbereitung gilt ein Grenzwert von 0,05 mg/L (auch Richtwert in der DIN 19643) im Wasser [TRINKWV 2001]. Die Tabelle 2.-20 fasst einige Vor- und Nachteile der Ozonung zusammen.

Tab. 2.-20: Vor- und Nachteile von Ozon zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	**Nachteile**
Effektive, schnelle Desinfektion	Keine Depotwirkung
In Kombination mit Chlor bzw. Bromid: geringe Bildung halogenierter DNP	Anwesenheit von Bromid im Wasser → Bildung halogenierter DNP
Keine Chloramin-Bildung	Toxisch
Mikroflockung, Erzeugung ausfällbarer organischer Stoffe	Einrichtung einer Nachbehandlungsstufe zur Entfernung überschüssigen Ozons
Erhöhung der Polarität der organischen Verbindungen	Hohe Ozonzehrung durch organische Wasserinhaltsstoffe
Kein separater Raum erforderlich	Hohe Investitions- und Betriebskosten der Ozonerzeugeranlage

Wasserstoffperoxid

Hergestellt wird Wasserstoffperoxid (H_2O_2) heute vorzugsweise nach dem Anthrachinon-Verfahren (BASF) [RÖMPP 1995]:



Im Handel kann es als 35 %ige Lösung erworben werden. Im Wasser bilden sich beim Zerfall von Wasserstoffperoxid Hydroxylradikale, die mit den Mikroorganismen bzw. Wasserinhaltsstoffen reagieren. Bei Zimmertemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit sehr klein, Wasserstoffperoxid ist prinzipiell metastabil. Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen oder durch Katalysatoren (Silber, Staubteilchen, Hydroxid-, Metallionen) erfolgt eine Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit [HOLLEMANN, WIBERG 1985].

Als Folge des Einsatzes von Wasserstoffperoxid als Desinfektionsmittel entstehen ähnliche DNP wie beim Einsatz von Ozon, da auch hier Hydroxylradikale beteiligt sind. Mit Huminstoffen finden u.a. Hydroxylierungen an Doppelbindungen, Oxidationen von Alkoholfunktionen in Zuckerbausteinen sowie Oxidationen mit Heteroverbindungen statt [BLUM 1989]. Eine Vorbehandlung von Wasser mit Wasserstoffperoxid/Silber verbunden mit einer anschließender Versetzung mit Chlor führt zu einer deutlichen Reduzierung von halogenierten DNP [BATTERMANN ET AL. 2000]. Nach der Trinkwasserverordnung beträgt die zulässige Zugabe vor der Wasseraufbereitung 20 mg/L. Nach der Aufbereitung gilt ein Grenzwert von 0,1 mg/L im Wasser [TRINKWV 2001]. Für eine effektive und schnelle Desinfektion müssen verhältnismäßig hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid (150 mg/L) verwendet werden [BORGMANN-STRAHSEN, PRANGER 2001]. Aus diesem Grund wird Wasserstoffperoxid bisher nicht verwendet.

In Tabelle 2.-21 sind die Vor- und Nachteile des Einsatzes von Wasserstoffperoxid im Schwimmbeckenwasser zusammengefasst.

Tab. 2.-21: Vor- und Nachteile von Wasserstoffperoxid zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	**Nachteile**
pH-Wert unabhängig	Keine effektive Desinfektion bei niedrigen Konzentrationen
Kein separater Raum erforderlich	Hohe Konzentrationen zur effektiven Desinfektion notwendig
Einfache Dosierung und Kontrolle	In höheren Konzentrationen gesundheitsschädlich
Keine Bildung halogenierter DNP	Katalysator erforderlich (z. B. Silber, UV)
Keine Chloramin-Bildung	

Advanced Oxidation Processes

Als Advanced Oxidation Processes (AOP) werden weitergehende Oxidationsverfahren bezeichnet. Dazu zählen das UV/Wasserstoffperoxid-Verfahren, UV/Ozon-Verfahren, Peroxon-Verfahren, Fenton-Verfahren, und das Photokatalytische Verfahren. Allen AOP-Verfahren gemeinsam ist, dass die reaktive Spezies Hydroylradikale sind, auch wenn sie auf verschiedenen Wegen erzeugt werden:

Peroxon-Verfahren: $2\ O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ OH\bullet + 3\ O_2$

UV/Ozon: $3\ O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet + 4\ O_2$

UV/Wasserstoffperoxid: $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet$

Fenton-Verfahren: $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH\bullet + OH^- + Fe^{3+}$

Die Hydroxylradikale können dann mit Mikroorganismen bzw. Wasserinhaltsstoffen reagieren. Im Falle des UV/Ozon- bzw. UV/Wasserstoffperoxid-Verfahrens werden durch die UV-Bestrahlung im zeitlichen Mittel mehr Hydroxylradikale erzeugt, als bei deren Einsatz ohne UV-Strahlung. Die entstehenden DNP sind ähnlicher Art wie beim Ozoneinsatz.

2.2.4 Physikalisch-chemische und biologische Verfahren

Kupfer-Silber-Elektrolyse

Bei der Kupfer-Silber-Elektrolyse geben Kupfer- und Silberelektroden, an denen Wechselstrom mit einer niedrigen Spannung angelegt wird, kontinuierlich kleine Mengen an Kupfer- und Silberionen an das Wasser ab. Die Ionen verteilen sich im Wasser und es findet ein Einbau der Ionen in die Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen statt, was zur Beeinträchtigungen der essentiellen Enzymreaktionen führt. Die Mikroorganismen sterben ab (oligodynamischer Effekt). LIN ET AL. [1996] berichten in ihrer Arbeit von einer Reduzierung von Legionella pneumophila im Warmwasserbehälter eines Krankenhauses um 6 Zehnerpotenzen (6-log Stufen) mit 0,1 mg/L Kupferionen innerhalb von 2,5 Stunden bzw. mit 0,08 mg/L Silberionen bei über 24 Stunden Kontaktzeit. Für die Kombination der beiden Ionen (synergistischer Effekt) wird eine Konzentration von jeweils 0,04 mg/L genannt.
Da Kupfer- und Silberionen zumeist keine chemischen Reaktionen mit den Wasserinhaltsstoffen eingehen, entstehen keine DNP. Nach der Trinkwasserverordnung liegen die Grenzwerte für Silber und Kupfer bei 0,01 bzw. 2 mg/L [TRINKWV 2001]. In Tabelle 2.-22 sind die Vor- und Nachteile beim Einsatz der Kupfer-Silber-Elektrolyse zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser zusammengefasst.

Tab. 2.-22: Vor- und Nachteile der Kupfer-Silber-Elektrolyse zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	Nachteile
pH-unabhängig	Keine effektive, schnelle Desinfektion
Kein Hantieren mit gesundheitsschädlichen Stoffen	Keine Oxidation → Anreicherung von Verschmutzungsstoffen
Kein separater Raum erforderlich	Begrenzte Nutzbarkeit (häufiger Elektrodenaustausch nötig)
Keine Bildung halogenierter DNP	Hohe Hygieneanforderungen an Badegäste (Duschen, Badekappen) erforderlich
Keine Chloramin-Bildung	

Ionisierte Luft

Bei diesem neuen Wasseraufbereitungsverfahren werden reaktive Sauerstoffspezies, die durch Ionisation normaler Luft erzeugt werden, in das Wasser eingeleitet.

Die bei Gasentladungen freigesetzten Elektronen mit einem Überschuss an kinetischer Energie können sich an neutrale Sauerstoffmoleküle (O_2) anlagern und so ein Superoxidradikalanion ($O_2^{\bullet -}$) in einem angeregten Zustand bilden. Dieser angeregte Zustand ist metastabil und dissoziiert zu einem äußerst reaktiven atomaren Sauerstoffradikalanion ($O^{\bullet -}$) und einem ungeladenen Sauerstoffatom. Es folgen Radikalreaktionen mit Wasserinhaltsstoffen [Wohlers 2001].

Da bei der Oxidation von organischen Verbindungen bei längeren Reaktionszeiten niedermolekulare Verbindungen entstehen, werden auch beim Einsatz Ionisierter Luft ähnliche DNP entstehen, wie schon bei Ozon beschrieben. Es existieren bislang keine detaillierten Untersuchungen darüber. In Tabelle 2.-23 sind die Vor- und Nachteile zusammengefasst.

Tab. 2.-23: Vor- und Nachteile Ionisierter Luft zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	Nachteile
Keine Bildung halogenierter DNP	Keine sichere Desinfektion
Keine Chloramin-Bildung	Keine Depotwirkung
Geringe Investitions- und Betriebskosten im Vergleich zu Ozonanlagen	Bildung von Nitrit

UV-Strahlung

Zur Erzeugung von UV-Strahlung werden im allgemeinen Gasentladungsstrahler (Quecksilberdampflampen) verwendet, in denen elektrisch angeregte Gase oder Dämpfe Strahlung aussenden, deren Spektrum im ultravioletten Bereich liegen (siehe 2.4 UV-Verfahren). Da die Energie der verwendeten Strahlung in den meisten Fällen nicht ausreicht, um Wassermoleküle direkt zu spalten, findet keine chemische Veränderung des Wassers statt. Wasserinhaltsstoffe können aber durchaus UV-Strahlung absorbieren, wodurch chemische Reaktionen, wie Zersetzung und Oxidation initiiert werden. Die UV-Bestrahlung ist eine physikalische Methode der Desinfektion. Es werden keine chemischen Zusatzstoffe eingesetzt. Bei einer Emission einer UV-Lampe mit der Wellenlänge 254 nm und einer Bestrahlungsdosis von 400 J/m^2 reagieren die Mikroorganismen sehr empfindlich, da in diesem Wellenlängenbereich die Proteine und Nukleinsäuren eine starke Absorptionsbande besitzen und es so zu einer Schädigung kommt [FIGAWA 1985/1987, GELZHÄUSER, HOLM 1989]. In Tabelle 2.-24 sind die Vor- und Nachteile beim Einsatz im Schwimmbad zusammengefasst.

Tab. 2.-24: Vor- und Nachteile von UV-Strahlung zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	Nachteile
Effektive Desinfektion	Keine Depotwirkung
pH-Wert unabhängig	Bildung von Nitrit
Kein separater Raum erforderlich	Abnahme der Strahlerleistung → kontinuierliche Strahlerkontrolle erforderlich
Automatisierbar	
Keine Bildung halogenierter DNP	
Keine Chloramin-Bildung	

Ultrafiltration

Die Membranfiltration hat ebenfalls Einzug in die Schwimmbadwasseraufbereitung gehalten. Das Ziel ist, die für die Desinfektion notwendige Chlormenge in Kombination mit der Membranfiltration zu reduzieren und so die Konzentration an halogenierten DNP zu minimieren. Erreicht werden soll dies durch eine Reduzierung der Zahl der Partikel und damit der Schadstoffe, aber auch Viren, Bakterien und Parasiten. Kern der Ultrafiltration sind die Membranen (sehr feinporige Filter), die das Rohwasser auftrennen in das „Permeat“ (Wasser und niedermolekulare, gelöste Stoffe) und das „Konzentrat“ (aufkonzentrierte,

höhermolekulare Substanzen und dispergierte flüssige und feste Stoffe). Dabei wird entgegen dem osmotischen Druck durch einen auf der Konzentratseite aufgeprägten Überdruck das Wasser (und gelöste niedermolekulare Substanzen) auf die Permeatseite gebracht [BANK 1995]. Die Trennschärfe bei einer Ultrafiltration liegt bei 0,01 µm im Gegensatz zum „normalen" Filter, wo die Trennschärfe bei über 700 µm liegt. Dadurch sinkt die Anzahl der Partikel je nach Verschmutzungsgrad des Rohwassers im Filtrat bei der Ultrafiltration z.B. auf unter 5 Partikel pro mL im Gegensatz zur klassischen Filtration mit über 50 Partikeln pro mL [HAGEN 2002]. Somit besteht die Möglichkeit eine insgesamt bessere Wasserqualität im Beckenwasser zu erhalten, wenn selbst nur ca. 50 % mit herkömmlichem Filter aufbereitetes Rohwasser durch eine Ultrafiltrationsanlage läuft, da die Rückhaltung der kolloidalen und suspendierten Stoffe effektiver ist. Es entstehen keine DNP. In Tabelle 2.-25 sind die Vor- und Nachteile beim Einsatz in einem Schwimmbad zusammengefasst.

Tab. 2.-25: Vor- und Nachteile der Ultrafiltration zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	**Nachteile**
Effektive Desinfektion	Keine Depotwirkung
pH-Wert unabhängig	Geringer Volumenstrom
Kein separater Raum erforderlich	Gefahr der Verstopfung von Membranen → Optimierung der Rückspülprozesse
Automatisierbar	Zur Zeit noch relativ hohe Betriebs- und Investitionskosten
Ohne Zusatz chemischer Stoffe	Keine längerfristige Erfahrungen bisher
Keine Bildung halogenierter DNP	
Keine Chloramin-Bildung	
Reduzierung der Partikelanzahl	
Kein Hantieren mit gesundheitsschädlichen Stoffen	

Kleinbadeteiche (Künstliche Bioteiche)

Kleinbadeteiche sind künstlich angelegte oder ausgebaute Oberflächengewässer. Organische Verunreinigungen sowie humanpathogene Erreger (von den Badegästen eingeführt) werden natürlichen, meist biologischen Abbauprozessen unterworfen. Nach einem Entwurf der Schwimmbadebeckenwasserverordnung [Entwurf SCHWBADEBWV 2000] sind Kleinbadeteiche Badestellen, *„bei denen sich der Wasserkörper oder ein Teil davon nicht in einem Becken befindet, sondern durch eine andersartige, eigens zu diesem Zweck*

angebrachte wasserundurchlässige Begrenzung vom natürlichen Untergrund abgetrennt ist." Diese sollen im Optimalfall über einen gesonderten Aufbereitungsbereich, der mindestens 50 % der Gesamtwasserfläche ausmacht, verfügen. Als physikalisch-technische und biologische Aufbereitungsverfahren stehen die Flockungsfiltration (Eisen-, sowie Aluminiumsalze und Sand als Filtermaterial) und die Bioinfiltration (mit Schilf oder Binsen bestellte Böden) sowie deren Kombination zur Verfügung [BWK 1998, LUSTIG 2000]. In der Tabelle 2.-26 ist die angestrebte Beschaffenheit des Wassers von Kleinbadeteichen angegeben.

Tab. 2.-26: Anforderung an eine Teichwasserqualität [Entwurf SCHWBADEWV 2000, BWK 1998]

Anforderung	**Richtwert**	**Anforderung**	**Richtwert**
Escherichia coli:	100 KBE/100 mL	Wasservolumen / Badegast:	10 m^3
Enterokokken:	50 KBE/100 mL	Füllwasser Escherichia coli:	< 1 KBE/100 mL
Pseudomonas aeruginosa:	10 KBE/100 mL	Filterwirkung:	50 % der Gesamtwasserfläche innerhalb 3 Tagen
Sichttiefe:	> 2 m	Phosphor:	≤ 10 µg/L
Temperatur:	< 23 °C		

Hinweisschilder sollen den Badbenutzer über eine gründliche Reinigung (Duschen) vor dem Aufenthalt informieren und darüber, dass es sich um ein nicht desinfiziertes Wasser im Kleinbadeteich handelt. Da hier bewusst auf einen Einsatz von Desinfektionsmitteln verzichtet wird, entstehen keine DNP. In Tabelle 2.-27 sind die Vor- und Nachteile dieser Variante zusammengefasst.

Tab. 2.-27: Vor- und Nachteile von Kleinbadeteichen

Vorteile	**Nachteile**
Kein Zusatz von Chemikalien	Keine sichere Desinfektion
„Natürliche" Umgebung	Keine Depotwirkung
Kein „Chlorwasser"	Systematische Kontrolle der biologischen Aufarbeitung ist erforderlich
Keine Bildung halogenierter DNP	Begrenzte Nutzbarkeit (Anzahl Badegäste)
Keine Chloramin-Bildung	Große Ausgleichsbecken für Aufbereitung/"Desinfektion" notwendig
Kein Hantieren mit gesundheits-schädlichen Stoffen	Hygieneanforderungen an Badegäste

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Desinfektionsmittel bzw. –verfahren ihre Vor- und Nachteile haben. Einige ergeben eine effektive, schnelle Desinfektion, besitzen aber keine Langzeitwirkung (Ozon, UV-Strahlung, Ultrafiltration). Wiederum andere bilden keine halogenierten DNP, aber die Desinfektionswirkung ist eingeschränkt (Wasserstoffperoxid, Kupfer-Silber-Elektrolyse, Kleinbadeteiche.) Welches Verfahren das Beste ist, muss von den gegebenen Bedingungen vor Ort abhängig gemacht werden.

2.3 Elektrochemische-Aktivierungs-Verfahren

2.3.1 Elektrolyse

Das Bestreben eines Stoffes in eine andere Oxidationsstufe überzugehen, wird bekanntlich durch das Messen der Spannung zwischen zwei Stoffen in deren Lösung ermittelt (Galvanisches Element). Quantitativ werden die Redoxpotenziale der Verbindungen z.B. gegen eine Normal-Wasserstoff-Elektrode gemessen und in einer Spannungsreihe mit steigenden Standardpotenzialen angegeben. Die Konzentrationsabhängigkeit des Einzelpotenzials eines Reaktionspartners kann durch die Nernstsche-Gleichung wiedergegeben werden [HOLLEMANN, WIBERG 1985]:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E = Elektrodenpotenzial in V
E^0 = Standardelektrodenpotenzial in V
R = Universelle Gaskonstante [8,31441 J / K • mol]
F = Faradaykonstante [96484,56 C / mol]
n = Redoxwertigkeit (Anzahl der umgesetzten Elektronen)
z = Ionenladungszahl
ln = Natürlicher Logarithmus
a_{ox} = Aktivitätskonzentration der oxidierten Verbindung in mol / L
a_{red} = Aktivitätskonzentration der reduzierten Verbindung in mol / L

Die Elektrolyse einer NaCl-Lösung findet in einer elektrochemischen Zelle statt. Diese besteht aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode. Beide Elektroden können durch eine Membran (Diaphragma) voneinander getrennt sein, so dass zwei voneinander getrennte Kammern entstehen. Wird zwischen den in die Lösung eintauchenden Elektroden durch Anschluss einer Gleichspannungsquelle eine elektrische Potenzialdifferenz erzeugt, so werden

die in der Elektrolytlösung befindlichen Ionen (Na^+, Cl^-, H_3O^+, OH^-) dem Einfluss eines elektrischen Feldes der Feldstärke E ausgesetzt, es wirkt die Kraft $K = z \cdot e_0 \cdot E$ (z = Elektrowertigkeit, e_0 = Elementarladung). Die jeweiligen Ionen bewegen sich in Richtung oder gegen die Richtung des elektrischen Feldes, je nach Vorzeichen der Ionenladung. An den Elektroden werden die Ionen entladen. An der Anode findet die Oxidation, an der Kathode die Reduktion statt. Unter einer Oxidation versteht man allgemein einen Entzug von Elektronen und die oxidierende Wirkung eines „Oxidationsmittels" wird mit dessen Elektronen-entziehender Wirkung erklärt. Die Reduktion ist die Zufuhr von Elektronen und ein „Reduktionsmittel" ist ein Elektronen-zuführendes Mittel. Die jeweiligen Elemente bzw. Stoffe ändern dabei ihre Oxidationszahlen.
Findet die elektrochemische Zersetzung durch eine Stromzufuhr von außen statt, so wird das Elektrolyse genannt. Die Lösungen, die in den Elektrodenkammern entstehen werden als Anolyt und Katholyt bezeichnet. Als galvanische Elemente bezeichnet man elektrochemische Zellen, bei denen die Reaktionen an den Elektroden freiwillig ablaufen (Direktumwandlung von chemischer in elektrischer Energie) [HAMANN, VIELSTICH 1998].

Als Alternative zur Desinfektion mit Chlorgas existieren im Handel bereits vielfältige Chlor-Elektrolyseanlagen für einen Einsatz in Schwimmbädern für eine Vor-Ort-Herstellung von Chlor bzw. Natriumhypochlorit. Das Ziel dabei ist eine möglichst vollständige Umsetzung des in Lösung vorgegebenen Chlorids in Chlor zu erreichen. Bei der Membranzellenelektrolyse wird an der Anode zuerst Chlorgas erzeugt, das in einem weiteren Reaktor mit der in der Kathodenkammer entstehenden Natronlauge zu Natriumhypochlorit weiterreagiert. Die Rohrzellenelektrolyse enthält keine Membran zur Trennung der Anode und Kathode. Die Ausbeute an Natriumhypochlorit ist geringer und die Lösung ist durch nicht umgesetztes Chlorid relativ salzhaltig [ANONYM 2000, ROESKE 2001, SAUNUS 2001].

2.3.2 ECA-Prinzip

Mit „Elektrochemischer Aktivierung" (ECA) wird ein spezielles Verfahren bezeichnet, dessen Grundlage der Übergang von verdünnten Elektrolytlösungen in einen metastabilen (bis mehrere Stunden beständigen) Zustand ist. Im Gegensatz zur Elektrolyse, die auf den Gesamtumsatz eines Stoffes zielt (z. B. Chloralkalielektrolyse), ist der Hauptzweck der ECA, ganz empirisch gesprochen, die Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften, insbesondere der Oxidations- bzw. Reduktionsfähigkeit der verdünnten Elektrolytlösungen und nicht auf eine Herstellung eines bestimmten Stoffes.

Die Lösungen bestehen nach Durchleitung durch den Reaktor (indem an die Elektroden ein Gleichstrom angelegt wird), aus einem Gemisch verschiedener Oxidations- bzw. Reduktionsmittel und besitzen somit ein hohes Reaktionsvermögen. Die Anolytlösung soll dabei im Vergleich zu herkömmlichen Oxidationsmitteln (z.B. nur Ozon, Chlordioxid, Chlor usw.) eine größere „Desinfektionskraft“ besitzen, [BAKHIR 2001].

In dem Reaktor sind die beiden Halbzellen wieder durch eine Membran getrennt. In Abbildung 2.-8 ist das ECA-Verfahren dargestellt.

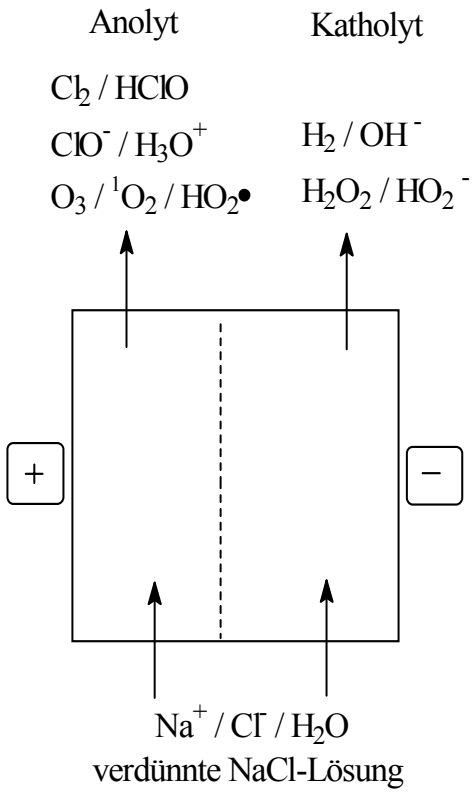


Abb. 2.-8: ECA-Verfahren

Für den elektrochemischen bzw. chemischen Ablauf an den Elektroden in der Anoden- und Kathodenkammer sind prinzipiell weiterhin folgende chemische Hauptreaktionsprodukte zu erwarten:

Kathode $2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2\ OH^-$

Anode $2\ H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4\ H^+ + 4\ e^-$

$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$

Des weiteren kann es zu elektrochemischen und chemischen Reaktionen und Rekombinationen der einzelnen Stoffe innerhalb der jeweiligen Kammern kommen. Dadurch können in der Anodenkammer evtl. auch Ozon, Wasserstoffperoxid, Chlordioxid und die verschiedensten Radikale entstehen:

$$2\ H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$
$$2\ H_2O \rightarrow HO_2\bullet + 3\ H^+ + 3\ e^-$$
$$H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + H^+ + e^-$$
$$O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$
$$Cl^- + 4\ OH^- \rightarrow ClO_2 + 2\ H_2O + 5\ e^-$$
$$3\ OCl^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 2\ Cl^-$$

Die Tabelle 2.-28 gibt einige Halbzellenreaktionen mit Standard-Elektrodenpotentialen an, die sich aus einer NaCl-Lösung beim Durchleiten durch einen ECA-Reaktor im Prinzip bilden können.

Tab. 2.-28: Standard-Elektrodenpotenziale in sauren Lösungen [HUHEEY 1988]

Halbzellenreaktion	**Redoxpotenzial E_0 [Volt] (a_{H+} = 1 mol/L bei 25 °C)**
$H_2O \rightarrow OH\cdot + H^+ + e^-$	2,85
$OH^- \rightarrow OH\cdot + e^-$	2,8
$H_2O \rightarrow O_{(g)} + 2\ H^+ + 2\ e^-$	2,42
$O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^-$	2,07
$2\ H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$	1,78
$Cl^- + 4\ OH^- \rightarrow ClO_2 + 2\ H_2O + 5\ e^-$	1,71
$HClO + H_2O \rightarrow HClO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$	1,65
$Cl_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ HClO + 2\ H^+ + 2\ e^-$	1,63
$H_2O_{2\ (aq)} \rightarrow HO_{2(aq)} + H^+ + e^-$	1,50
$Cl^- + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + 2\ e^-$	1,49
$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$	1,36
$HClO_2 \rightarrow ClO_2 + H^+ + e^-$	1,28
$O_2 + 2\ OH^- \rightarrow O_3 + H_2O + 2\ e^-$	1,24
$2\ H_2O_{(fl)} \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$	1,23
$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2\ H^+ + 2\ e^-$	1,23
$HClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^-$	1,21
$Cl^- + 2\ OH^- \rightarrow ClO^- + 2\ H_2O + 2\ e^-$	0,90
$H_2O_{2\ (aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2\ H^+ + 2\ e^-$	0,68

Die im Reaktor eingesetzte Membran verhindert das Vermischen der an den jeweiligen Elektroden gebildeten Produkte, so dass deren Reaktionsfähigkeit erhalten bleibt.

2.4 UV-Verfahren

Das UV-Spektrum ist der Teil der elektromagnetischen Strahlung, der sich zwischen dem sichtbaren und dem ionisierenden Spektrum befindet. Bei der Wechselwirkung von UV-Strahlung und Materie kommt es zur Anregung von höheren Elektronenzuständen. UV-Strahlung umfasst in etwa den Wellenlängenbereich zwischen 10 und 400 nm.

Aus praktischen Gründen wurde der ganze Bereich der UV-Strahlung von 100 - 400 nm feiner unterteilt. In der deutschsprachigen Literatur ist aus der Medizin folgende Einteilung üblich:

UV A	312-400 nm
UV B	280-312 nm
UV C	200-280 nm

Der Einschnitt bei 280 nm ist auf die Erniedrigung der Erythrozyten-Wirkung und der bakteriziden Wirkung der UV-Strahlung bei dieser Wellenlänge zurückzuführen [BECKER 1983].

UV-Strahlungsquellen

Zur Erzeugung von UV-Strahlung erfolgt durch Gasentladungsstrahler (besonders Quecksilberdampflampen), in denen elektrisch angeregte Gase oder Dämpfe Strahlung aussenden.

Der Quecksilberdampfstrahler ist die technisch wichtigste und am weitesten verbreitete UV-Strahlungsquelle. Er hat einige vorteilhafte Eigenschaften, wie eine hohe Strahlungsstärke (Photonenzahl pro Zeit- und Raumwinkeleinheit) und hohe Strahlungsausbeute. Weiterhin besitzt das Quecksilber eine geringe chemische Aggressivität gegenüber Glas, und zum Erreichen eines hohen Dampfdruckes reicht eine relativ geringe Temperatur aus.

Je nach Dampfdruck des Quecksilbers werden unterschieden:

Niederdrucklampen:	0,0133	- 1,33	mbar
Hochdrucklampen:	0,133	- 20	bar
Höchstdrucklampen:	30	- 100	bar

Die Gasentladungsstrahler bestehen aus zwei Elektroden und einem Gas. Aus der Kathode treten Elektronen aus, die aufgrund des elektrischen Feldes auf dem Weg zur Anode beschleunigt werden. Dabei kollidieren diese mit den Gasatomen, wobei es zur Ionisation

(Elektronen werden herausgeschlagen) und/oder zur Anregung von einem Elektron oder mehreren Elektronen von einem Zustand niedriger Energie in einen Zustand höherer Energie kommt. Bei der erfolgenden Rückkehr der Elektronen aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand wird die Energiedifferenz als Strahlung emittiert. Um einen hohen Strahlungsfluss zu erzielen, müssen einerseits möglichst viele Gasatome ionisiert werden, deren Elektronen im elektrischen Feld beschleunigt werden und andererseits durch Zusammenstöße mit dem Gas viele Atome in den angeregten Zustand überführt werden. Zur Erreichung eines annähernd konstanten Strahlungsflusses muss außerdem eine gewisse Einstrahlzeit verstreichen [KIEFER 1976].

Die Quecksilberdampfniederdrucklampen werden vor allem für Entkeimungszwecke verwendet und sind für präparative photochemische Reaktionen im kurzwelligen UV-Licht geeignet.
Bei der Entladung bei niedrigem Druck werden 85 % der Strahlungsleistung bei der Wellenlänge λ = 253,7 nm emittiert. Dabei handelt es sich um eine Interkombinationslinie zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand ($^1T_1 \rightarrow {}^1S_0$). Außerdem wird noch eine Resonanzlinie bei 184,9 nm ($^1S_1 \rightarrow {}^1S_0$) angeregt, die aber vom Glas absorbiert wird. Das blassblaue Leuchten des Strahlers zeigt, dass mit geringer Intensität auch andere Wellenlängen angeregt werden, darunter auch Teile des sichtbaren Spektrums.

In der Niederdrucklampe überwiegt, aufgrund des geringen Druckes, die Reabsorption von Energie gegenüber der Ionisation. Die emittierte Strahlung kommt daher überwiegend aus einer Gasschicht, die sich in der Nähe der Gefäßwand befindet.

Die großen Entladungsrohre haben die Aufgabe, keine großen Stromdichten im Inneren der Säule aufkommen zu lassen, damit die Temperatur und damit der Dampfdruck des Quecksilbers nicht zu stark ansteigt. Der Nachteil sind die relativ kleinen Stromdichten.

Die geringen freien Weglängen der Elektronen (0,01-0,1 $cm \cdot s^{-1}$) kommen durch die Zugabe des Edelgases Argon mit einem Druck von wenigen mPa zustande. Die Elektronentemperatur ist daher mit ca. 10.000 K sehr hoch und die Gastemperatur mit ca. 800 K relativ niedrig.

Der Wirkungsgrad der Quecksilberdampfniederdrucklampen beträgt 20 % und es werden Lampen mit einer maximalen Eingangsleistung von ca. 150 Watt hergestellt [Becker 1983].

3. Material und Methoden

3.1 Laborversuche mit dem ECA-Verfahren

Die Charakterisierung des Reaktors sowie die qualitativen und quantitativen Bestimmungen der Inhaltsstoffe des Anolyts erfolgten durch Variation und Kombination folgender Parameter:

- NaCl-Konzentrationen: 1, 3, 5, 10, 20, 50 g/L
- Stromstärken: 2, 4, 6, 8 A
- Flussgeschwindigkeiten der Feed-Lösungen: 5, 10, 15, 20 L/h

Dabei wurden die jeweiligen unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen angesetzt und durch den Reaktor geleitet. Bei jeder Flussgeschwindigkeit wurde dann kontinuierlich die Stromstärke, die auf maximal 8 Ampere begrenzt war, erhöht und die jeweiligen Proben zur Untersuchung entnommen. Die Flussgeschwindigkeit durch die Kathode betrug immer 2 L/h.

3.1.1 Untersuchung des Reaktors

Der Reaktor bestand aus einer Anode und einer Kathode. Der Anoden- und der Kathodenraum waren durch eine Membran getrennt. Die Kathode, mit einer Fläche von 92,4 cm^2, hatte eine Länge von 185 mm, wobei die Dicke 1 mm betrug. Das Volumen der Kathodenkammer betrug 10 mL. Die Anode hatte eine Länge von 210 mm und die Fläche betrug 52,7 cm^2. Die Dicke war ebenfalls 1 mm. Das Volumen der Anodenkammer betrug 7 mL. Der Elektrodenabstand zwischen der Kathode und der Anode betrug ca. 3 mm. In Abbildung 3.-1 ist eine schematische Darstellung des Reaktors zu sehen

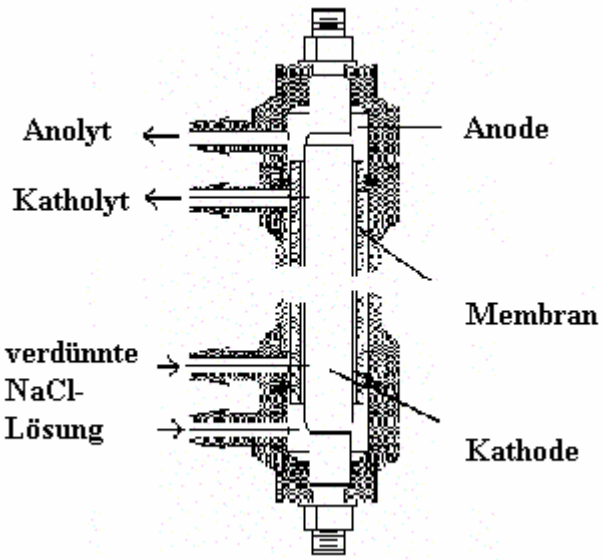
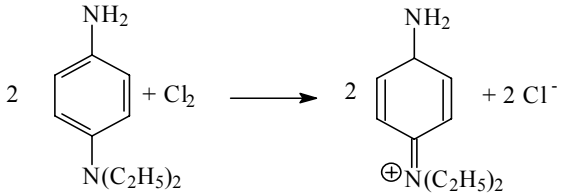


Abb. 3.-1: Aufbau des ECA-Reaktors

Die Untersuchung des Reaktors wurde mit einem Gleichspannungsregler der *Fa. STATRON Gerätetechnik GmbH*, Typ 3256.1 durchgeführt. Die Förderung der NaCl-Lösungen in die Kathoden- und Anodenkammer erfolgte durch folgende Membranpumpen: *Fa. ISMATEC Instruments, Laboratoriumstechnik*, Typ: MV-CA4 und *Fa. GILSON MEDICAL ELECTRONICS*, Nr. 39223.

3.1.2 Untersuchung der Anolytlösung

Die Bestimmung des Freien Chlors und des Gesamtchlors erfolgte photometrisch mit der DPD-Methode (N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin) nach DIN 38408 – TEIL 4. Es handelt sich um eine direkte Bestimmung des Chlors mit DPD unter Bildung einer rot gefärbten Verbindung bei pH 6,2 bis 6,5 bei einer Wellenlänge von 530 nm, wobei die Bestimmung des Gesamtchlors zusätzlich in Gegenwart eines Überschusses an Kaliumiodid erfolgte:



N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin — Typ Wurster Rot

Da für die Untersuchungen im Hallenbad die Messungen (bis zu dreimal am Tag) vor Ort erfolgten, wurde das mobile Photometer DR/2000 der *Fa. HACH* verwendet. Die Konzentration des Gebundenen Chlors ergibt sich aus der Differenz aus Gesamtem und Freiem Chlor:

Gebundenes Chlor = Gesamtchlor – Freies Chlor

Die Erstellung der Kalibrierungsgerade erfolgte mit Chlor-Ampullen-Lösungen der *Fa. HACH*. In Tabelle 3.-1 sind die Verfahrenskenndaten zur Bestimmung des Chlors angegeben.

Tab. 3.-1: Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Chlor

	X_{BG} [mg/L]	Arbeitsbereich [mg/L]	b [Ext./mg/L]	a [Ext.]	S_{X0} [mg/L]	V_{X0} [%]
Chlor	0,07	0,07-2,00	0,58	0,0101	0,01	2,41

X_{BG}: Bestimmungsgrenze

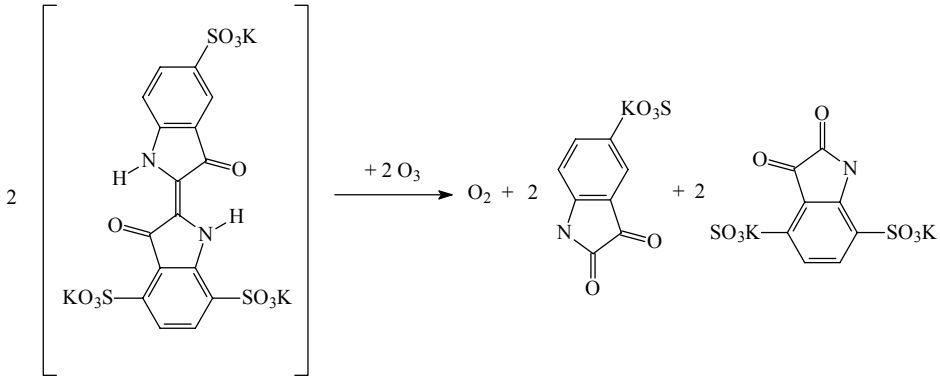
b: Steigung

a: Achsenabschnitt

S_{X0}: Verfahrensstandardabweichung

V_{X0}: Verfahrensvariationskoeffizient

Die Bestimmung des Ozons erfolgte mit der Indigomethode durch Photometrie nach DIN 38408. Indigotrisulfonat wird durch Ozon in einer stöchiometrischen Reaktion entfärbt. Die Abnahme der Extinktion wird durch eine Differenzmessung (mit und ohne Ozon) bei einer Wellenlänge von 600 nm gemessen:



Die Bestimmung von Wasserstoffperoxid wurde photometrisch bei einer Wellenlänge von 420 nm mit sauren Titan(IV)-salz-Lösungen nach DIN 38409 TEIL 15 durchgeführt. Wasserstoffperoxid und seine Addukte bilden mit sauren Titan(IV)salz-Lösungen gelb gefärbte Peroxotitansäuren. Das Chlordioxid wurde in wässriger Lösung bei einer Wellenlänge von 410 nm direkt photometrisch bestimmt.

Die Bestimmung der Effektivität der mikrobiologischen Eliminierung durch die Anolytlösung erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn PD Dr. R. Holländer am *Institut für Allgemeine Hygiene, Krankenhaushygiene und Umwelthygiene* mit Hilfe der folgenden Bakterien:

- Escherichia coli DSM 11250
- Pseudomonas aeruginosa DSM 1107
- Enterococcus faecium DSM 2146

Die Anzucht der Bakterien erfolgte in einer Schafblutagarkultur (*Fa.Wesel*). Die Flüssigkeitskulturen wurden in Caseinpepton-Sojapepton-Bouillon (*Fa.Oxid*) erstellt. Nach Flüssigkeitsanreicherung (24 h bei 37°C) wurden die Bakterien abzentrifugiert, zweimal in steriler physiologischer Kochsalzlösung gewaschen und endgültig darin aufgenommen. Die Ausgangskonzentrationen betrugen: Escherichia coli 7,6 x 10^{11} KBE/L, Pseudomonas aeruginosa 5,0 x 10^{12} KBE/L und Enterococcus faecium 1,7 x 10^{10} KBE/L. Von dieser konzentrierten Kultur wurde jeweils 1 mL zu 1000 mL Probeansatz (Becherglas mit Magnetrührfisch), das die eingestellte Chlorkonzentration (0,15 mg/L bzw. 0,3 mg/L) besaß, zugegeben. Die Konzentration der Bakterien war im Ansatz dementsprechend um drei

Zehnerpotenzen geringer. Die erste Probenahme erfolgte nach 5 s, die weiteren nach 30 s und 60 s. Die mit einer Pipette entnommenen Proben wurden zu einer Natriumthiosulfat-Lösung zur Inaktivierung des Chlors gegeben (Endkonzentration der Natriumthiosulfat-Lösung 0,05 %). Von den so entnommenen Proben wurde eine Verdünnungsreihe in steriler physiologischer Kochsalzlösung erstellt und je 0,05 mL auf Schafblutagar ausgespatelt. Nach Bebrütung (24 h bei 37 °C) wurden die Kolonien gezählt und die verbliebene Keimkonzentration pro mL ermittelt.

3.2 Versuche im Hallenbad mit dem ECA-Verfahren

Die Untersuchung des ECA-Verfahrens im Praxistest erfolgte im Nichtschwimmerbecken eines öffentlichen Hallenbades. Das Aufbereitungsverfahren des Beckenwassers bestand aus Flockung, Filtration und Desinfektion mit Chlorgas. Das Hallenbad war in den frühen Morgenstunden und nachmittags der Öffentlichkeit bzw. den Sportvereinen zugänglich. Dazwischen wurde das Becken hauptsächlich von Schulkindern genutzt, die am Schwimmunterricht teilnehmen. In Tabelle 3.-2 sind die wichtigsten Daten des Nichtschwimmerbeckens zusammengefasst.

Tab. 3.-2: Technische Daten des öffentlichen Hallenbades

Eigenschaft	**Hallenbad**
Beckenvolumen	125 m^3
Beckengröße	12,0 m ×12,5 m × 0,8 m
Filterung	Tag und Nacht
Wasserspeicher	15 m^3
Wasserdurchsatz	ca. 70 m^3/h
Frischwasserzuführung	35 L/Person • d
Totale Wassererneuerung	1×Jahr
Besucherzahlen	ca. 100/Tag

Für die Erprobungsphase des ECA-Verfahrens wurde eine ECA-Versuchsanlage mit sechs Reaktoren von der *Fa. ICM GmbH* zur Verfügung gestellt. Um eine Aufkonzentrierung des Beckenwassers mit NaCl möglichst weitgehend zu vermeiden, wurde eine NaCl-Konzentration für den Durchfluss durch die ECA-Reaktoren von ca. 5 g/L gewählt (näheres dazu siehe Kapitel 4.1.2.2 Einfluss von Parametern auf die Chlorproduktion im Anolyten). Die Flussgeschwindigkeit wurde zwischen 5 und 10 L/h variiert. Anolyt wurde dem

Filtratwasser im Badewasserkreislauf kontinuierlich zudosiert. Eine im Badewasserkreislauf installierte UV-Anlage blieb während der Erprobungsphase in Betrieb. Die verwendeten Natriumchlorid-Salztabletten stammen von der *Fa. Kali und Salz GmbH*. In Tabelle 3.-3 ist die Reinheit der Natriumchlorid-Salztabletten angegeben.

Tab. 3.-3: Analysendaten des verwendeten K + S REGENIT®-Tablettensalzes [*Fa. Kali und Salz GmbH]*

Inhaltsstoffe	**Gehalt [%]**	**Analysenmethode**
NaCl	> 99,9	ISO 2481
Ca^{2+}	< 0,002	ISO 2482
Mg^{2+}	< 0,001	ISO 2482
SO_4^{2-}	< 0,04	ISO 2480
unlösliche Bestandteile	< 0,01	ISO 2479

3.2.1 Untersuchungen der Hygieneparameter sowie der Redox-Spannung, des pH-Wertes und der Temperatur im Beckenwasser

Während der Erprobung des ECA-Verfahrens wurden in kurzen Intervallen Wasserproben aus dem Badebecken auf mikrobiologische Parameter untersucht, um sich ein Bild von den hygienischen Bedingungen während des Probelaufs zu machen. Die Probenahmen erfolgten entweder während des Schwimmunterrichts oder kurz danach. Es wurde der Momentanzustand des Beckenwassers untersucht. Dazu wurde eine 250 mL Schöpfprobe aus dem oberflächennahen Beckenwasserbereich, etwa 50 cm vom Beckenrand entfernt, entnommen und im Institut für Allgemeine Hygiene, Krankenhaushygiene und Umwelthygiene auf die „Hygienischen Parameter“ Koloniezahl, Coliforme Keime, Escherichia coli und Pseudomonas aeruginosa untersucht. Nach folgenden DIN-Vorschriften erfolgte die mikrobiologische Untersuchung:

Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser:	DIN 38402 – TEIL 19
Vorbereitung zur mikrobiologischen Untersuchung von Wasserproben:	DIN 38411 – TEIL 1
Bestimmung der Koloniezahl:	DIN EN ISO 6222
Nachweis der Coliformen Keime:	DIN 38411 – TEIL 6
Nachweis von Escherichia coli:	DIN 38411 – TEIL 6
Nachweis von Pseudomonas aeruginosa:	DIN 38411 – TEIL 8

Ebenfalls wurden dazu die typischen „Hygiene-Hilfsparameter“, wie Redox-Spannung, pH-Wert und Temperatur bestimmt. Die Bestimmung der Redox-Spannung nach DIN 38404 TEIL 6 erfolgte mit folgenden Elektroden der *Fa. Endress + Hauser:* Als Arbeitselektrode fungierte eine Platinmesselektrode und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode: Ag/AgCl/KCl (3 mol/L). Die Bestimmung des pH-Wertes nach DIN 38404 TEIL 5 wurde mit folgender pH-Elektrode durchgeführt: *Fa. ProMinent®* Typ: PHE 112 SE. Die Bestimmung der Temperatur erfolgte nach DIN 38404 TEIL 4. Die Redox- und die pH-Elektrode wurden vor dem Erprobungsbeginn des ECA-Verfahrens überprüft und kalibriert.

3.2.2 Bestimmung organischer DNP mit Gaschromatographie und Elektroneneinfangdetektor

Die ausgewählten organisch-halogenierten DNP lassen sich nach Extraktion aufgrund ihrer Flüchtigkeit gut mit der Gaschromatographie und Elektroneneinfang-Detektor (GC/ECD) detektieren. Die Trennung und Bestimmung erfolgte nach EN ISO 10301, wobei als Extraktionsmittel MTBE (Methyl-tert.-butyl-ether) verwendet wurde. Mit MTBE ergeben sich gute Widerfindungsraten der in dieser Arbeit verwendeten organisch-halogenierten DNP. In einer 500 mL Braunglasflasche mit Glasstopfen wurde eine luftblasenfreie Schöpfprobe ca. 0,5 m vom Beckenwasserrand entfernt entnommen. Bei einer (unvermeidlichen) Zwischenlagerung, wurde den Proben vorher Natriumthiosulfat (zur Inaktivierung des Chlors) zugesetzt, anschließend wurden sie bei 4° C im Kühlschrank aufbewahrt und die Extraktion innerhalb von 48 Stunden durchgeführt. In das Extraktionsgefäß (Abbildung 3.-2), das mit 35 g NaCl gefüllt war (Emulsionsverhinderung), wurden 100 mL der Wasserprobe überführt, 5 mL MTBE zugesetzt und 20 min. vermischt. Nach der Trennung der Schichten wurde die organische Phase direkt mit einer Pipette abgezogen, in eine Glasviole überführt und anschließend sofort gaschromatographisch vermessen. In der Tabelle 3.-4 sind die Eigenschaften des GC/ECD sowie die chromatographischen Bedingungen angegeben.

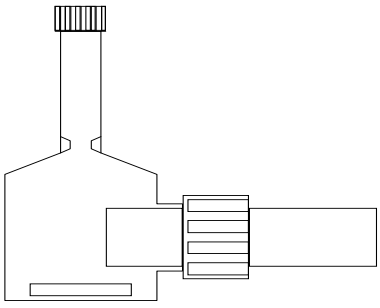


Abb. 3.-2: Gefäß zur Extraktion halogenierter DNP aus Beckenwasserproben [Wohlers 1997]

Die Identifizierung der organisch-halogenierten DNP erfolgte mit Hilfe von Kalibrierlösungen von Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform, Bromchloracetonitril, Dibromacetonitril, Dichloracetonitril, Trichloracetonitril, Trichlornitromethan, 1,1-Dichlor-2-propanon, 1,1,1-Trichlor-2-propanon und Chloralhydrat bekannter Konzentrationen durch einen Vergleich der Retentionszeiten in den Chromatogrammen.

Tab. 3.-4: Daten des GC/ECD´s mit chromatographischen Bedingungen

Gaschromatograph:	*Fa. Fisons Instruments* GC 8130
Stationäre Phase	*Fa. Phenomenex,* Zebron ZB-5, 5 % Phenylpolysiloxan
Art der Trennsäule:	Länge: 30 m, Filmdicke: 1,0 µm, ID: 0,32 mm
Injektionsvolumen:	2 µL (splitlos)
Injektortemperatur:	250°C
Temperaturprogramm des Ofens:	35 °C (20 min), Aufheizphase mit 5 °C/min auf 150 °C, 2 min Halten auf Endtemperatur
Detektor:	*Fa. Fisons Instruments,* ECD Nickel 63,
Detektortemperatur:	300 °C
Trägergas:	Helium (ECD-Qualität)
Fließgeschwindigkeit:	30 cm/s, Betriebsdruck: 45 kPa
Make-up Gas:	Argon/Methan
Fließgeschwindigkeit:	20 cm/s, Betriebsdruck: 150 kPa
Autosampler:	*Fa. Fisons Instruments,* AS 800,
Auswertesoftware:	Gatchrom 1000, *GAT - Gamma Analysetechnik GmbH*

Die Abbildung 3.-3 zeigt ein Standardchromatogramm einer Kalibrierlösung. Eine Gegenüberstellung der Retentionszeiten der Substanzen ist in Tabelle 3.-3 aufgeführt.

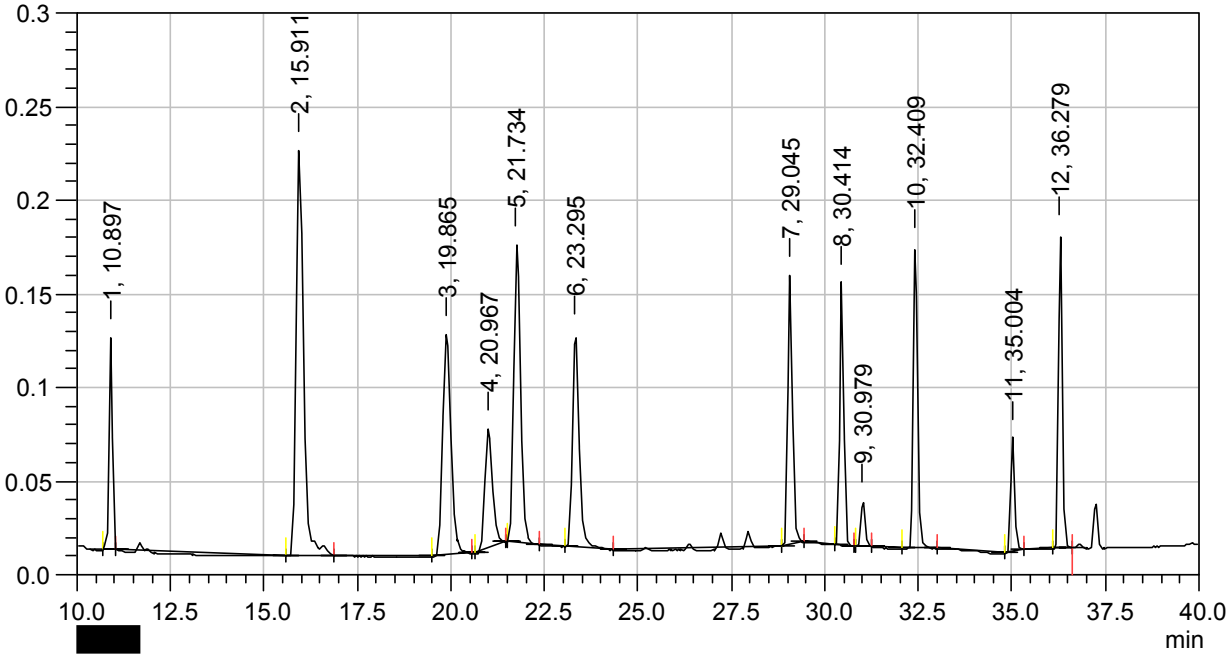


Abb. 3.-3: Standardchromatogramm einer Kalibrierlösung (die Zahlen 1 bis 12 entsprechen den organisch-halogenierten DNP in Tabelle 3.-5)

Die Erstellung der Kalibriergeraden (5-Punkt Kalibrierung) erfolgte mittels Kalibrierlösungen. Die Verfahrenskenndaten wurden nach Funk et al., Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, ermittelt [Funk et al. 1992]. In der Tabelle 3.-5 sind die genauen Verfahrenskenndaten angegeben.

Tab. 3.-5: Verfahrenskenndaten der organisch-halogenierten DNP

Nr	Verbindung	RT [min]	X_{BG} [µg/L]	Arbeits-bereich [µg/l]	b [µg/L]	a [mV]	S_{x0} [µg/L]	V_{x0} [%]	r^2	WFR [%]
1	Chloroform	10,9	1,1	1,1 - 32	10,3	1,33	0,08	0,90	0,999	89
2	Trichlor-acetonitril	15,9	0,3	0,3 - 4	95,2	0,43	0,00	0,76	0,999	93
3	Bromdichlor-methan	19,9	1,1	1,1 - 8	28,3	-0,52	0,05	1,83	0,999	93
4	Chloralhydrat	21,0	2,1	2,1 - 32	29,7	14,20	0,10	3,50	0,999	101
5	Dichlor-acetonitril	21,7	0,5	0,5 - 4	73,4	-1,54	0,03	2,22	0,999	96
6	1,1-Dichlor-aceton	23,3	0,5	0,5 - 4	49,1	1,11	0,03	1,97	0,999	88
7	Trichlor-nitromethan	29,0	0,4	0,4 - 4	41,1	3,08	0,03	1,77	0,999	95
8	Dibromchlor-methan	30,4	0,4	0,4 - 4	6,2	-0,39	0,02	1,07	0,999	84
9	Bromchlor-acetonitril	31,0	0,5	0,5 - 4	5,1	-0,38	0,04	2,41	0,999	88
10	1,1,1-Trichlor-propan	32,4	0,3	0,3 - 4	56,3	-0,03	0,02	1,11	0,999	81
11	Bromoform	35,0	0,7	0,7 - 4	6,2	-0,15	0,05	0,86	0,999	98
12	Dibrom-acetonitril	36,3	0,5	0,5 - 4	41,1	-2,29	0,03	2,01	0,999	91

RT: Retentionszeit
X_{BG}: Bestimmungsgrenze
b: Steigung
a: Achsenabschnitt
S_{X0}: Verfahrensstandardabweichung
V_{X0}: Verfahrensvariationskoeffizient
r^2: Korrelationskoeffizient
WFR: Wiederfindungsrate

Für die Bestimmung der halogenierten DNP wurden folgende Kalibrierstandards, Chemikalien und Lösungsmittel verwendet.

- EPA 501-Trihalogenmethan-Kalibriermischung, *Fa. Supelco* Art.-Nr. 48140-U (Chloroform / Bromdichlormethan / Dibromchlormethan / Bromoform)
- EPA 551 B-Halogenierter flüchtiger Mix, *Fa. Supelco* Art.-Nr. 48046 (Bromchloracetonitril / Dibromacetonitril / Dichloracetonitril / Trichloracetonitril / Chloropikrin / 1,1-Dichlor-2-propanon / 1,1,1-Trichlor-2-propanon)
- Chloralhydrat, *Fa. Supelco* Art.-Nr. 47335-U
- Natriumthiosulfat-Pentahydrat, p.a., *Fa. Merck,* Nr. 106516
- Natriumchlorid, purum p.a., *Fa. Fluka*, Art.-Nr. 71381
- Methyl-tert.-butyl-ether (MTBE), SupraSolv, *Fa. Merck*, Nr. 1.01995.2500

3.2.3 Bestimmung von anorganischen DNP mit Ionenchromatographie und Leitfähigkeitsdetektor

Die Trennung und Bestimmung der gelösten Anionen mittels üblicher Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektor (IC/LD) wurde gemäß DIN 38405 TEIL 25 durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte aus Schöpfproben. Um die chromatographische Trennung des Bromats von im hohen Überschuss vorhandenem Chlorid zu verbessern, wurde Chlorid vor der ionenchromatographischen Bestimmung durch Behandlung mit einem Ag-Kationenaustauscher ausgefällt. Anschließend wurde die Probe über eine 250 µl Probenschleife in den Ionenchromatographen eingespritzt. In der Tabelle 3.-6 sind die Eigenschaften des Ionenchromtographs und die chromatographischen Bedingungen angegeben.

Tab. 3.-6: Daten des IC/LD´s mit chromatographischen Bedingungen

Ionenchromatograph:	*Fa. Dionex* DX-100 mit automatischem Probengeber
Detektor:	*Fa. Dionex* Leitfähigkeitsmesszelle DS-4
Suppressor:	*Fa. Dionex* Selbstregenerierender Anionensuppressor ASRS II
Trennsäule:	*Fa. Dionex* IonPac AG 9-HC, AS 9-HC
Eluent:	9 mmol Natriumcarbonat; isokratisch
Injektionsvolumen:	250 µl
Flussrate:	1 ml/min

Die Identifizierung der anorganischen DNP erfolgte mit Hilfe von Kalibrierlösungen von Chlorit, Bromat, Chlorid, Bromid und Chlorat bekannter Konzentrationen durch einen

Retentionszeitenvergleich aus den IC-Chromatogrammen. Eine Gegenüberstellung der Retentionszeiten der Anionen ist in Tabelle 3.-7 aufgeführt. Die Erstellung der Kalibiergeraden (6-Punkt-Kalibrierung) erfolgte ebenfalls mittels Kalibrierlösungen von Chlorit, Bromat, Chlorid, Bromid und Chlorat. Die Verfahrenskenndaten wurden nach Funk et al., Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, ermittelt [FUNK ET AL. 1992]. In Tabelle 3.-7 sind die genauen Verfahrenskenndaten nachzulesen. Alle Proben wurden unverdünnt sowie im Falle des Chlorids in einer 1:20-Verdünnung (mit bidest. Wasser) analysiert.

Tab. 3.-7: Verfahrenskenndaten der anorganischen DNP

	RT [min]	**X_{BG}** [µg/L]	**AB** [µg/l bzw. µg/L*]	**b** [µg/L]	**a** [µS/cm]	**S_{x0}** [µg/L]	**V_{x0}** [%]	**r^2**
Chlorit	4,9	84	84 - 500	16067	-2451	15,4	9,7	0,994
Bromat	5,6	32	32 - 500	8630	-38290	5,8	3,7	0,999
Chlorid	6,6	1800	1,8 - 30*	580141	-303131	0,3	2,8	0,999
Bromid	10,8	61	61 - 500	15666	-174218	11,1	7,0	0,997
Chlorat	11,6	800	0,8 - 30*	180552	-145718	0,7	6,5	0,997

RT: Retentionszeit

X_{BG}: Bestimmungsgrenze

AB: Arbeitsbereich

b: Steigung

a: Achsenabschnitt

S_{X0}: Verfahrensstandardabweichung

V_{X0}: Verfahrensvariationskoeffizient

r^2: Korrelationskoeffizient

Folgende Chemikalien wurden für die Bestimmung der anorganischen DNP verwendet.

- Natiumcarbonat, wasserfrei, p.a., ISO, *Fa. Merck*, Nr. 106392.
- Natriumchlorit, puriss., p.a., *Fa. Fluka*, Nr. 71318.
- Kaliumbromat, p.a., *Fa. Baker*, Nr. 0201.
- Natriumchlorid, p.a., ACS, ISO, *Fa. Merck*, Nr. 106404.
- Natriumbromid, p.a., *Fa. Baker*, Nr. 0202.
- Kaliumchlorat, p.a., *Fa. Baker*, Nr. 0201.
- Ionenaustauscherkartuschen OnGuard-Ag , *Fa. Dionex*, Art.-Nr. 39637.

3.3 Versuche im Hallenbad mit UV-Strahlung

Zur Ermittlung der Effizienz eines zugeschalteten UV-Reaktors bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser wurde in drei Wochen die Chlorkonzentration bis zu dreimal am Tage (morgens, mittags und abends) bestimmt und zwar zum Einen ohne Verwendung von UV-Strahlung und dann zum Vergleich drei Wochen lang unter Inbetriebnahme des UV-Reaktors, wobei in beiden Fällen die Desinfektion mit herkömmlichem Chlorgas stattfand. Der UV-Reaktor mit den vier neu eingesetzten UV-Lampen war hinter dem Filter und dem Wärmetauscher, aber vor der Desinfektionsmittelzugabe im Badewasserkreislauf installiert. Die Frequenz der Filterrückspülung (alle fünf Tage) wurde während der ganzen Untersuchung nicht verändert. Während der Untersuchung der Chlorkonzentrationen wurden auch Wasserproben aus dem Becken entnommen und auf halogenierte DNP untersucht. Es sollte eine evtl. Veränderung der DNP-Konzentration während der Inbetriebnahme mit UV-Strahlung ermittelt werden. In der Tabelle 3.-8 sind die Eigenschaften des Reaktors sowie des Strahlers mit den technischen Daten angegeben.

Tab 3.-8: Technische Daten der UV-Lampen [*WEDECO AG*]

UV-Quarzreaktor, Edelstahlgehäuse 1.4301 (304)	
Anlagenhersteller:	*WEDECO AG*
Anlagentyp:	ME 150 DN 80
Abmessungen (B x H x T in mm):	280 x 1.255 x 260
Reaktorvolumen:	ca. 8,5 L
Gewicht:	ca. 60 kg
Betriebsüberdruck:	10 bar
Mindestvolumenstrom:	10 m^3/h
Maximaler Volumenstrom:	50 m^3/h
Realer Durchfluss:	~ 40 m^3/h
UV-Sensor, Typ UC	Normsignal-Ausgang: 0/4 – 20 mA
UV-Strahler, Typ SPEKTROTHERM	
Strahlertyp:	SLR 2581
Strahlerleistung:	120 W
Strahlerleistung bei 254 nm:	43 W
Anzahl:	4 Stück
Strahlernutzungsdauer:	mind. 8.700 h
Leuchtlänge:	810 mm
Quarzrohr (∅ innen):	ca. 100 mm
Anschlussleistung:	560 W
Bestrahlungsstärke:	~ 90 W / m^2
Bestrahlungsdosis:	~ 400 J / m^2

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Versuche zum ECA-Verfahren

Die Darstellung der Ergebnisse des ECA-Verfahrens gliedert sich in zwei Abschnitte. Zuerst werden die Laboruntersuchungen zum Reaktor und zur in der Anodenkammer hergestellten Entkeimungslösung „Anolyt“ beschrieben. Darauf folgen die Ergebnisse eines Praxistests mit einer ECA-Versuchsanlage in einem Nichtschwimmerbecken eines öffentlichen Hallenbades.

4.1.1 Charakterisierung des Reaktors

Die Charakterisierung des Reaktors dient dem grundlegenden Verständnis des zur Verfügung gestellten ECA-Verfahrens. Die Abbildung 4.-1 zeigt die Abhängigkeit der Spannung von Stromstärke, NaCl-Konzentration und Flussgeschwindigkeit. Wie zu erwarten, nimmt bei allen Versuchen die Spannung bei gleicher NaCl-Konzentration und gleicher Flussgeschwindigkeit bei kontinuierlicher Erhöhung der Stromstärke zu. Es ergaben sich unterschiedliche Steigungen. Je kleiner die NaCl-Konzentration ist, desto größer ist die Steigung. Die Kurven folgen nahezu dem Ohmschen Gesetz:

$$U = R \bullet I$$

U = Spannung in V

R = Widerstand in Ω

I = Stromstärke in A

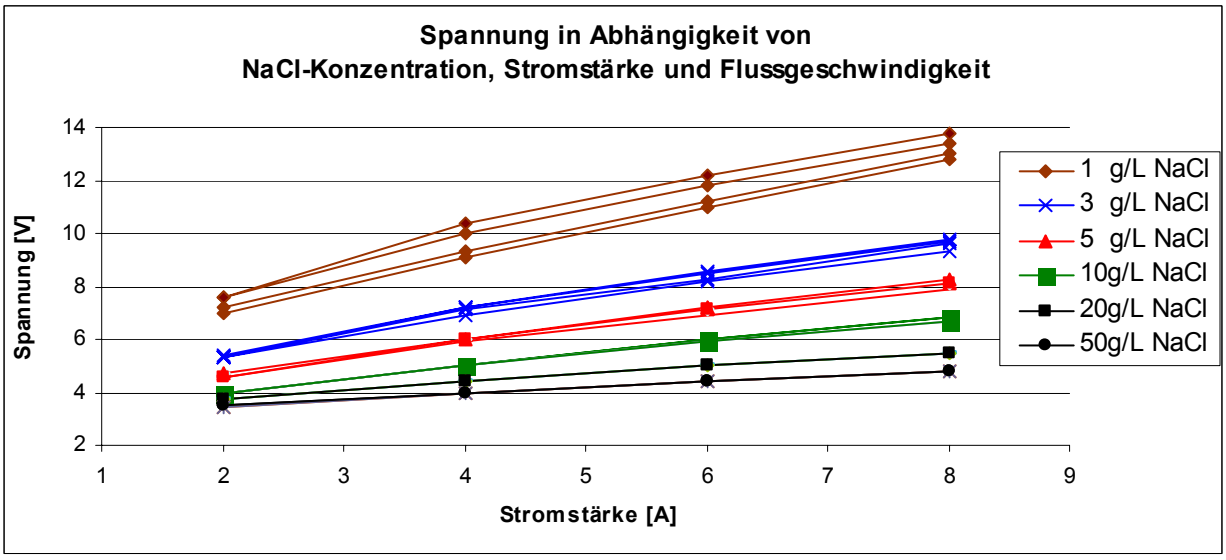


Abb. 4.-1: Spannung in Abhängigkeit von Stromstärke, NaCl-Konzentration und Fluss-geschwindigkeit (innerhalb der NaCl-Konzentration 1, 3, 5 und 10 g/L geben die Kurvenscharen gleichen Symbols nach oben ansteigende Flussgeschwindigkeiten von 5, 10, 15 und 20 L/h an)

Da es sich um nahezu lineare Abhängigkeiten handelt, kann davon ausgegangen werden, dass der jeweilige Widerstand R bei gleicher NaCl-Konzentration und Flussgeschwindigkeit konstant ist. Zum Einfluss der Flussgeschwindigkeit ist folgendendes zu bemerken: Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit ist bei hohen NaCl-Konzentrationen (≥ 10 g/L) unabhängig von der Flussgeschwindigkeit, die benötigte Spannung ist bei jeweils einer Stromstärke für alle Flussgeschwindigkeiten gleich. Mit abnehmender NaCl-Konzentration (≤ 5 g/L) und Erhöhung der Flussgeschwindigkeit steigt die Spannung dagegen bei gleicher Stromstärke an. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Ionen, die an dem Stromaustausch zwischen Elektrolytlösung und Elektrode beteiligt sind, ab 10 g/L NaCl nicht transport- bzw. diffusionslimitiert bei den hier untersuchten Flussgeschwindigkeiten sind. Bei den NaCl-Konzentrationen 1, 3, 5 g/L könnte es sich dagegen um transportlimitierte Abläufe handeln. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen von Czarnetzki et al. [1992], die einen Elektrolysereaktor mit kommerziellen RuO2/TiO2-Anoden ebenfalls mit verdünnten NaCl-Konzentrationen untersuchten. Demnach wird unterhalb einer NaCl-Konzentration von 11 g/L die Hypochloritbildung durch einen Massentransport von Chlorid zur Anode bestimmt. Mit Erhöhung der Flussgeschwindigkeiten steigt der Widerstand (Reduzierung von Chlorid-Ionen an der Anode durch Oxidation), so dass sich bei einer konstanten Stromstärke nach dem Ohmschen Gesetz die Spannung dementsprechend erhöhen muss.

In der Abbildung 4.-2 wird der Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Strom-Spannungs-Kurve bei gleicher Flussgeschwindigkeit (hier 15 L/h) gezeigt. Die Spannung nimmt exponentiell mit steigender NaCl-Konzentration für alle Stromstärken ab, d.h. der Widerstand R nimmt kontinuierlich ab.

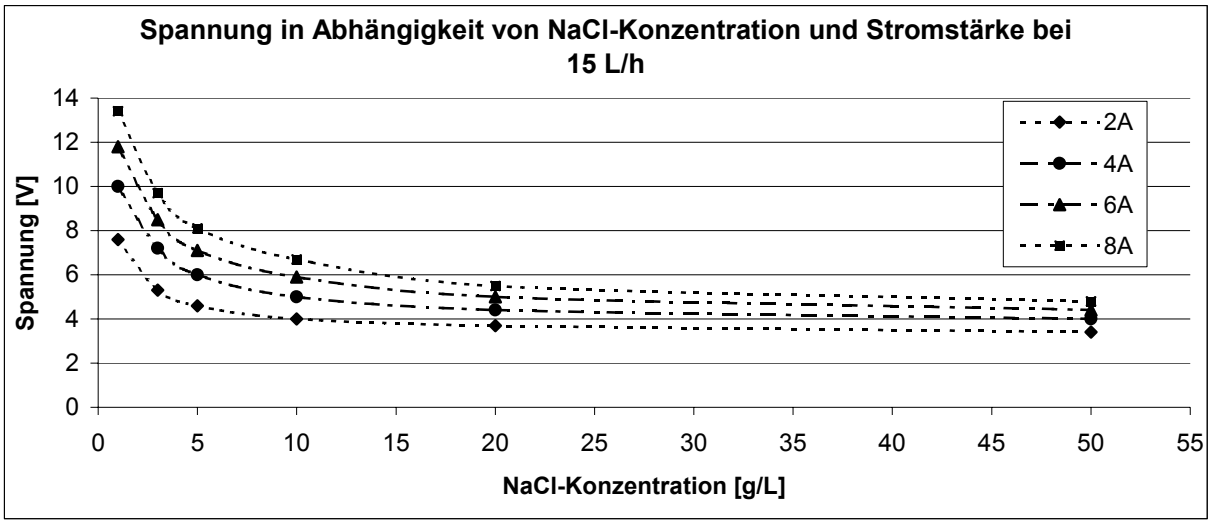


Abb. 4.-2: Spannung in Abhängigkeit von Stromstärke und NaCl-Konzentration bei gleicher Flussgeschwindigkeit (15 L/h)

Zu erklären ist dies mit der steigenden Leitfähigkeit χ der Lösungen bei Erhöhung der NaCl-Konzentration. Da der Widerstand R umgekehrt proportional der Leitfähigkeit ist, sinkt der Widerstand R sukzessiv mit Erhöhung der NaCl-Konzentration (siehe Tabelle 4.-1):

$$\sigma = \frac{1}{\chi}$$

σ = spezifische Widerstand in Ω • cm^2 / cm
χ = Leitfähigkeit in 1 / Ω • cm

Tab. 4.-1: Leitfähigkeiten χ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

NaCl-Konzentration [g/L]	1	3	5	10	20	50
χ [mS/cm] bei 25°C	2,4	5,8	9,5	18	36	90

Die exponentielle Abnahme der Spannung lässt sich mit Hilfe der Nernstschen-Gleichnung erklären, nachdem das Elektrodenpotenzial E vom natürlichen Logarithmus der NaCl-Konzentration abhängig ist:

$$E = E^0 + \left(\frac{R \cdot F}{n \cdot z}\right) \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$

E = Elektrodenpotenzial in V

E^0 = Standardelektrodenpotenzial in V

R = Universelle Gaskonstante [8,31441 J / K • mol]

F = Faradaykonstante [96484,56 C / mol]

n = Redoxwertigkeit (Anzahl der umgesetzten Elektronen)

z = Ionenladungszahl

a_{ox} = Aktivitätskonzentration der oxidierten Verbindung in mol/L

a_{red} = Aktivitätskonzentration der reduzierten Verbindung in mol/L

In diesem Fall nimmt die Konzentration der reduzierten Verbindung a_{red} (Chlorid Cl-) kontinuierlich mit der NaCl-Konzentration zu, was zu einer logarithmischen Erniedrigung führt.

4.1.2 Untersuchung der Anolytlösung

4.1.2.1 Bestimmung von Inhaltsstoffen

Die „Anolytlösung“ ist bei allen eingesetzten NaCl-Konzentrationen und Stromstärken allgemein eine farblose, klare, stark saure Lösung mit leichtem Chlorgeruch und einem pH-Wert zwischen 2 und 4. Das Oxidationspotenzial variierte von + 900 bis +1200 mV. In dieser Arbeit von untergeordneter Bedeutung ist die „Katholytlösung,“ eine reduzierende, farblose, schwach alkalische Lösung mit einem pH-Bereich von 9 bis 12 und einem Redoxpotenzial bis – 900 mV.

Das Hauptziel der Arbeit war die chlorminimierte Beckenwasserentkeimung eines Hallenbades im Praxisversuch mittels des ECA-Verfahrens. In dem Anolyten sollte nach Angaben des Herstellers ein Gemisch aus verschiedenen Oxidationsmitteln zu finden sein. Darum wurde der Anolyt zunächst auf die vier hauptsächlich zu erwarteten Oxidationsmittel Chlor, Ozon, Wasserstoffperoxid und Chlordioxid untersucht. Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnte das Chlor als Hauptvertreter der vier Oxidationsmittel in hohen Konzentrationen (bis 1800 mg/L) nachgewiesen werden. Daneben auch Ozon in geringen Konzentrationen bis 7 mg/L. Chlordioxid und Wasserstoffperoxid konnten dagegen unter den gewählten Versuchsbedingungen bei einer Bestimmungsgrenze von 1 mg/L überhaupt nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise entstehen auch komplexe Radikalverbindungen, die aber hier nicht nachzuweisen waren.

Damit konnte in der Anolytlösung eine Mischung, die sich aus den vier genannten verschiedenen Oxidationsmitteln zusammensetzte analytisch nicht nachgewiesen werden. In der Tabelle 4.-2 sind die theoretisch aus den Inhaltstoffen der NaCl-Lösung (Na^+, Cl^-, H_3O^+, OH^-, H_2O) möglichen Reaktionen in der Anodenkammer mit den zugehörigen Redoxpotenzialen aufgeführt. Danach wären sehr viele verschiedene Reaktionen bzw. Produkte zu erwarten. Viele der aufgeführten Reaktionen in der Tabelle sind Folgereaktionen aus vorher gebildeten Oxidationsmitteln an der Anode (wie z.B. $HClO_2 \rightarrow ClO_2 + H^+ + e^-$). Weiterhin ist die Konzentration an Hydroxidionen, im sauren Milieu extrem klein, so dass diese Reaktionen auch sehr unwahrscheinlich sind (in der Tabelle 4.-2 mit * markiert.)

Im Falle eines Gemisches verschiedener Oxidationsmittel würden diese Verbindungen miteinander reagieren und somit nach längerer Zeit nebeneinander nicht mehr nachzuweisen sein. Je höher die Konzentrationen der einzelnen Oxidationsmittel in einer Mischung sind, desto schneller ist auch ein gegenseitiger Abbau zu erwarten.

Tab. 4.-2: Standard-Elektrodenpotenziale in sauren Lösungen [HUHEEY 1988]

Halbzellenreaktion						Redoxpotenzial E_0 [V] (a_{H+} = 1 mol/L bei 25 °C)
	H_2O	→	$OH\cdot$	+ H^+	+ e^-	2,85
	OH^-	→	$OH\cdot$		+ e^- *	2,8
	H_2O	→	$O_{(g)}$	+ 2 H^+	+ 2 e^-	2,42
O_2 +	H_2O	→	O_3	+ 2 H^+	+ 2 e^-	2,07
	2 H_2O	→	H_2O_2	+ 2 H^+	+ 2 e^-	1,78
Cl^- +	4 OH^-	→	ClO_2	+ 2 H_2O	+ 5 e^- *	1,71
HClO +	H_2O	→	$HClO_2$	+ 2 H^+	+ 2 e^-	1,65
Cl_2 +	2 H_2O	→	2 HClO	+ 2 H^+	+ 2 e^-	1,63
	$H_2O_{2\ (aq)}$	→	$HO_{2(aq)}$	+ H^+	+ e^-	1,50
Cl^- +	H_2O	→	HClO	+ H^+	+ 2 e^-	1,49
	2 Cl^-	→	Cl_2		+ 2 e^-	1,36
	$HClO_2$	→	ClO_2	+ H^+	+ e^-	1,28
O_2 +	2 OH^-	→	O_3	+ H_2O	+ 2 e^- *	1,24
	2 $H_2O_{(fl)}$	→	O_2	+ 4 H^+	+ 4 e^-	1,23
ClO_3^- +	H_2O	→	ClO_4^-	+ 2 H^+	+ 2 e^-	1,23
$HClO_2$ +	H_2O	→	ClO_3^-	+ 3 H^+	+ 2 e^-	1,21
Cl^- +	2 OH^-	→	ClO^-	+ 2 H_2O	+ 2 e^- *	0,90
	$H_2O_{2\ (aq)}$	→	$O_{2(g)}$	+ 2 H^+	+ 2 e^-	0,68

* Reaktionen im sauren Milieu sehr unwahrscheinlich

Ozon als stärkstes Oxidationsmittel der untersuchten Verbindungen würde in hohen Konzentrationen mit den anderen Oxidationsmitteln Chlor, Wasserstoffperoxid und Chlordioxid Redoxreaktionen eingehen. Folgende Reaktionen der Oxidationsmittel untereinander werden in der Literatur beschrieben:

HOCl +	H_2O_2			→	O_2	+ HCl +	H_2O		[BLUM 1989]
HOCl +	2 ClO_2 +	H_2O	→	2 ClO_3^-	+ Cl^- +	3 H^+			[SCHMIDT ET AL. 1999]
O_3 +	H_2O_2		→	H_2O	+ 2 O_2		saures Milieu		[TAUBE 1940 aus GILBERT 1991]
2 O_3 +	H_2O_2		→	2 OH•	+ 3 O_2		alkalisches Milieu		[GILBERT 1991]
OH• +	Cl^- +	H^+	→	Cl•	+ H_2O				[HÖGER ET AL. 1993]

Bei der vorliegenden Untersuchung handelte es sich um eine nasschemische Analyse der Anolytlösung bzgl. einiger allgemein bekannter Oxidationsmittel, wobei Chlor als die weitaus dominierende Hauptkomponente ermittelt wurde. Eine weitere Untersuchung der Anolytlösung erfordert andere analytische Methoden, wie z.B. Polarographie oder eine Bestimmung von Hydroxylradikalen mit der 2-Desoxy-D-ribose-Methode [SEISS 2002]. Dadurch könnten evtl. andere Oxidationsmittel sowie eine Metastabilität der Lösung (Abnahme des Oxidationspotenzials mit der Zeit) nachgewiesen werden.

4.1.2.2 Einfluss der NaCl-Konzentration, Flussgeschwindigkeit und Stromstärke auf die Chlorkonzentration im Anolyten

Nachdem im Anolyten als Hauptkomponente Chlor ermittelt worden ist, stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Parameter NaCl-Konzentration, Flussgeschwindigkeit und Stromstärke auf die Bildung des Chlors haben, um eine optimale Ausnutzung der Ressourcen NaCl-Salz und Energie in der Praxis zu erzielen.

In der Abbildung 4.-3 sind die Chlorkonzentrationen in Abhängigkeit von den drei Parametern im Überblick zu sehen. Auf der Abszisse sind die sechs unterschiedlich angesetzten NaCl-Konzentrationen mit jeweils vier Flussgeschwindigkeiten dargestellt. Die Ordinate gibt die Chlorkonzentrationen im Anolyten an. Unterschiedliche Stromstärken werden durch verschiedene Balken im Diagramm symbolisiert.

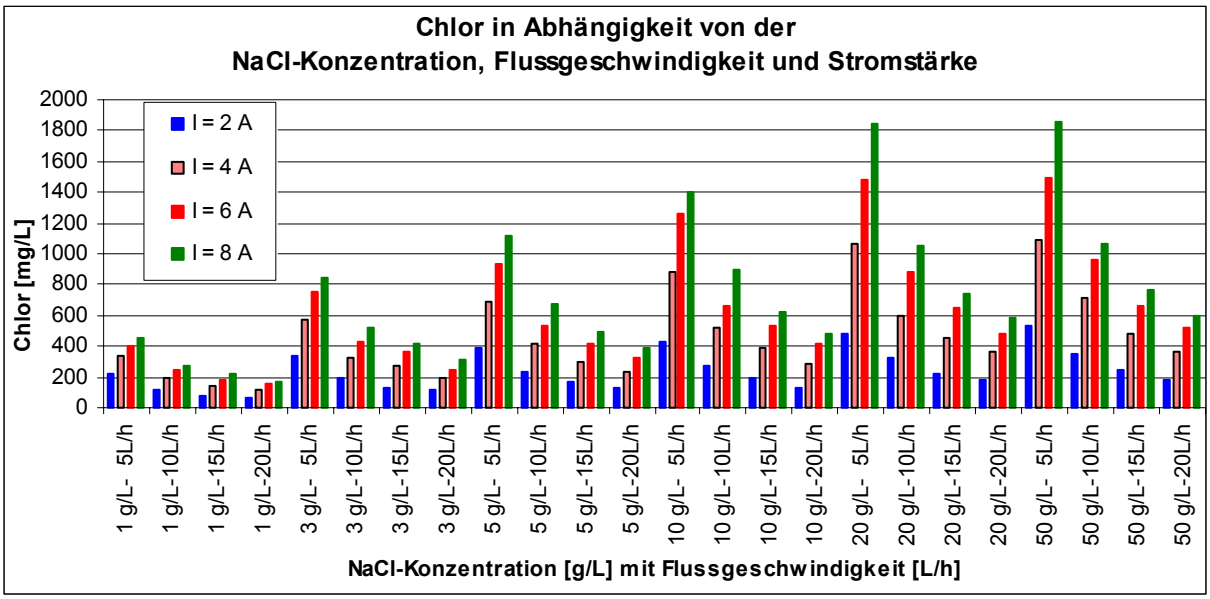


Abb. 4.-3: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von Stromstärke, NaCl-Konzentration und Flussgeschwindigkeit (auf der Abszisse sind die sechs NaCl-Konzentrationen mit jeweils vier Flussgeschwindigkeiten dargestellt)

Es kann festgestellt werden, dass bei gleicher NaCl-Konzentration und gleicher Flussgeschwindigkeit mit steigender Stromstärke die Chlorkonzentration im Anolyten nahezu linear zunimmt. Bleiben dagegen NaCl-Konzentration und Stromstärke gleich, so reduziert sich die Chlorkonzentration im Anolyten mit zunehmender Flussgeschwindigkeit. Eine Zunahme der NaCl-Konzentration bedeutet eine Erhöhung der Chlorkonzentration im Anolyten bei vergleichbarer Flussgeschwindigkeit und Stromstärke. Der Unterschied zwischen 20 und 50 g/L NaCl ist dabei nicht mehr signifikant.

Diskussion

Mit Erhöhung der Stromstärke steigt erwartungsgemäß nach dem 1. Faradayschen Gesetz die Chlorkonzentration in der Anolytlösung mit der eingesetzten NaCl-Lösung und Flussgeschwindigkeit nahezu linear an, da nach Faraday die Stoffmenge n eines elektrolytisch gebildeten Stoffs direkt proportional der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge ist:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$ 1. Faradaysches Gesetz

n = Stoffmenge abgeschiedener Stoff in Mol
I = Stromstärke in A
t = Zeit in s
z = Ladungszahl des Ions
F = Faradaykonstante [96484,6 C / mol]

Eine Erhöhung der Flussgeschwindigkeit bei gleicher NaCl-Konzentration und Stromstärke führt zu einer niedrigeren konzentrierten Chlorlösung im Anolyten. Diese Abnahme hat einen in etwa exponentiellen Charakter. Beispielhaft anhand einer NaCl-Konzentration von 5 g/L (stellvertretend für die anderen NaCl-Konzentrationen) ist dies in Abbildung 4.-4 deutlich zu sehen: Bei jeder Stromstärke nimmt die gebildete Chlorkonzentration im Anolyten mit Zunahme der Flussgeschwindigkeit exponentiell ab.

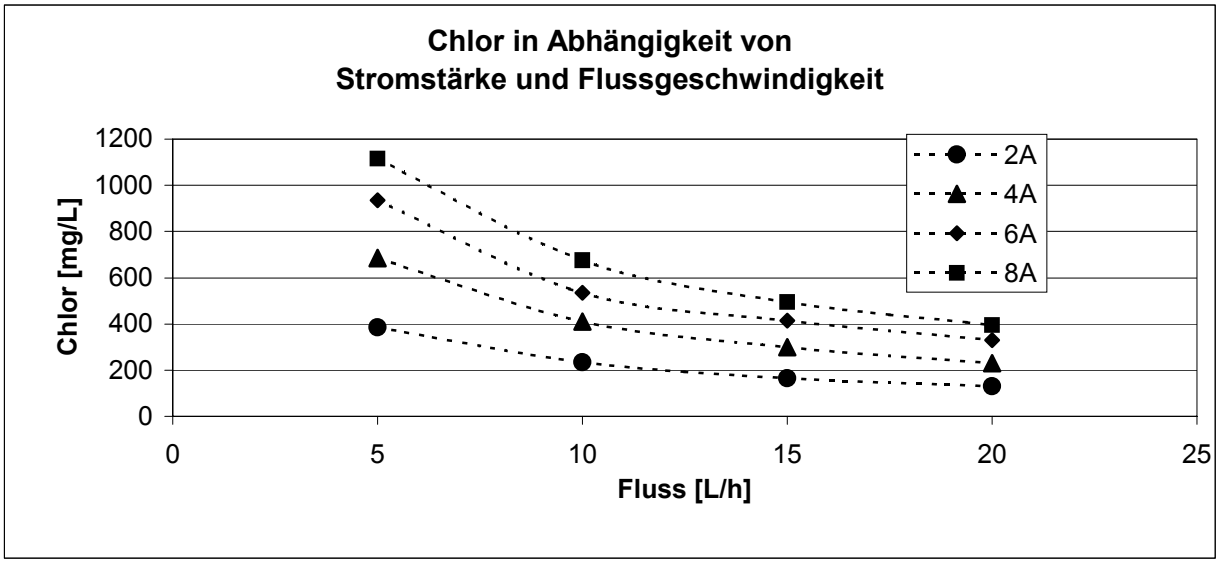


Abb. 4.-4: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von Stromstärke und Flussgeschwindigkeit bei einer 5 g/L NaCl-Lösung

Die Verweilzeit der NaCl-Lösung im Reaktor hat einen entscheidenden Einfluss auf die gebildeten Chlorkonzentrationen im Anolyten. In Abbildung 4.-5 sind die Verweilzeiten in Sekunden (s) gegen die Flussgeschwindigkeiten (L/h) aufgetragen. Mit Zunahme der Flussgeschwindigkeit nimmt die Verweilzeit im Reaktor exponentiell ab. Für die gewählten

Flussgeschwindigkeiten 5; 10; 15 und 20 L/h lassen sich folgende Verweilzeiten zuordnen: 5; 2,5; 1,68 und 1,26 s. Es lässt sich damit eine klare Korrelation zwischen der exponentiellen Abnahme der Chlorkonzentrationen und der jeweiligen Verweilzeit der NaCl-Lösung im Reaktor bei einer festgelegten Stromstärke feststellen.

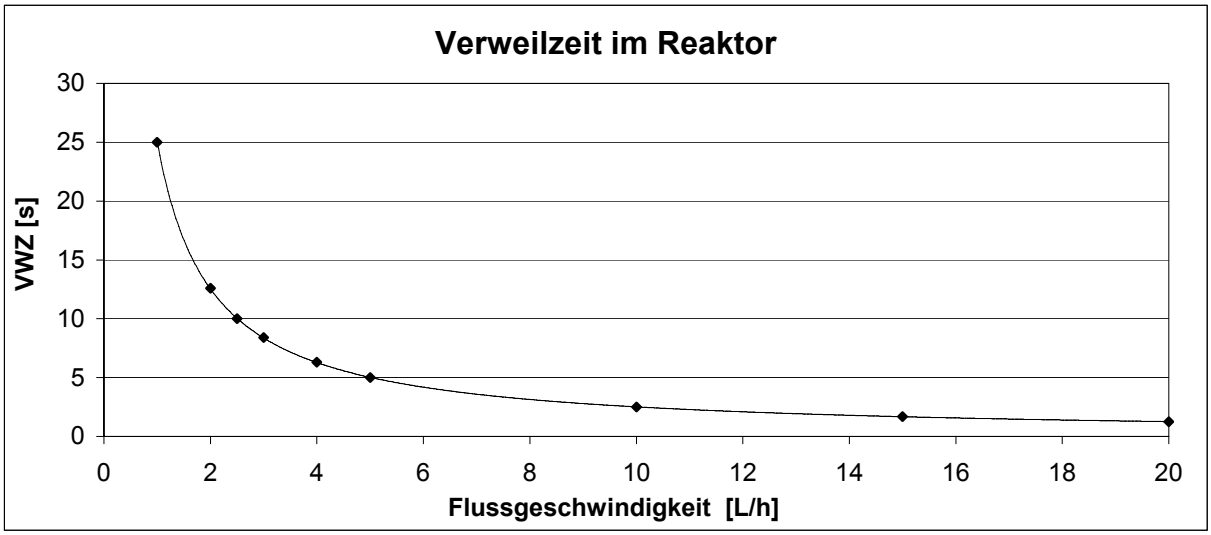


Abb. 4.-5: Verweilzeit im Reaktion in Abhängigkeit von der Flussgeschwindigkeit

Werden dagegen die Chlorkonzentrationen (mg/L) in die absoluten stündlichen Chlormengen (g/h) umgerechnet, wie in Abbildung 4.-6 ebenfalls beispielhaft für 5 g/L NaCl-Konzentration gezeigt, so werden bei Flussgeschwindigkeiten von 15 und 20 L/h die höchsten Chlormengen pro Stunde und bei 5 L/h die geringsten erzielt. Dabei unterscheiden sich die Mengen an Chlor bei den Flussgeschwindigkeiten 15 und 20 L/h nur gering.

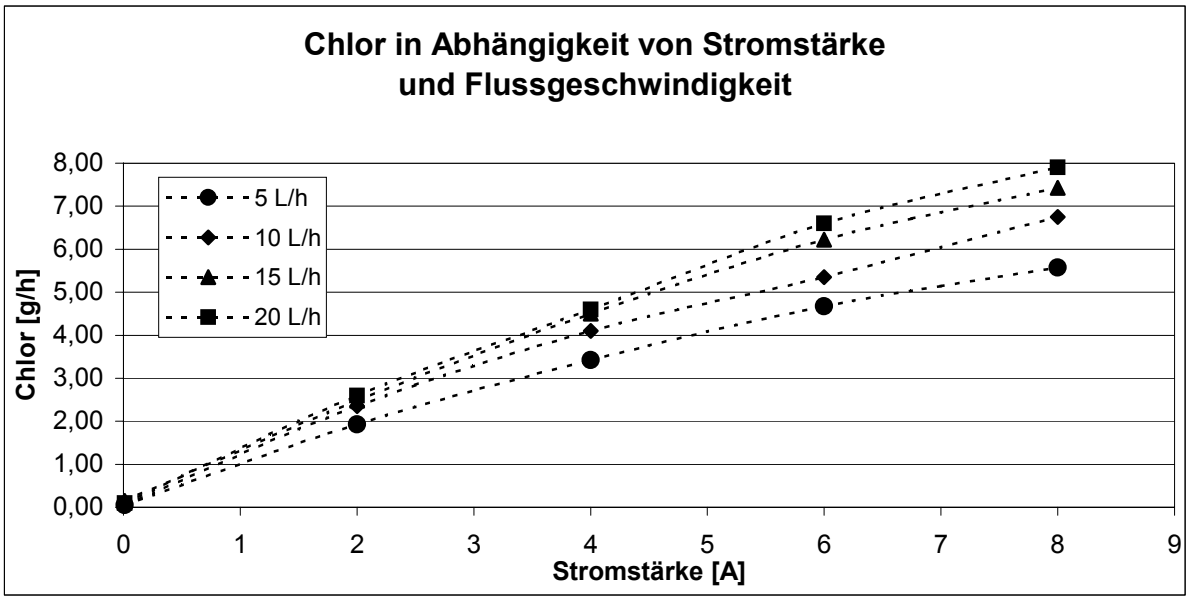


Abb. 4.-6: Stündliche Chlorproduktion in Abhängigkeit von der Flussgeschwindigkeit und der Stromstärke mit einer 5 g/L NaCl-Lösung

Zu beachten ist dabei ein erheblich höherer NaCl-Verbrauch bei höheren Flussgeschwindigkeiten. Um eine Chlorproduktion von 7,8 g/h bei einer Flussgeschwindigkeit von 20 L/h zu erzielen, werden 100 g/h NaCl eingesetzt. Bei 5 L/h werden 25 g/h NaCl verbraucht und 5,7 g/h Chlor hergestellt. In Tabelle 4.-3 wurden exemplarisch die theoretischen und praktisch ermittelten Ausbeuten an Chlor aus dem Einsatz von 5 g/L NaCl (3 g/L Chlorid) in Abhängigkeit von der Stromstärke und der Flussgeschwindigkeit berechnet.

Tab. 4.-3: Berechnung der Chlorausbeute beim Einsatz von 5 g/L NaCl (= 3 g/L Chlorid) bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten und Stromstärken

Flussgeschwindigkeit [L/h] (VWZ [s])	**5** (5)	**10** (2,5)	**15** (1,68)	**20** (1,26)
Verbrauch an NaCl [g/h] (Cl^- [g/h] = 100 %)	**25** (15,2)	**50** (30,3)	**75** (45,5)	**100** (60,7)
I = 2 A				
Chlor [g/h]	1,9	2,4	2,5	2,6
Ausbeute [%]	12,5	7,9	5,5	4,3
I = 4 A				
Chlor [g/h]	3,4	4,1	4,5	4,6
Ausbeute [%]	22,4	13,5	9,9	7,6
I = 6 A				
Chlor [g/h]	4,7	5,4	6,2	6,6
Ausbeute [%]	30,9	17,8	13,6	10,9
I = 8 A				
Chlor [g/h]	5,6	6,8	7,4	7,9
Ausbeute [%]	36,8	22,4	16,3	13

VWZ: Verweilzeit

Die Ausbeuten nehmen bei jeder Flussgeschwindigkeit mit der Stromstärke zu (1. Faradaysches Gesetz). Bei einer Stromstärke von 8 A und einer Flussgeschwindigkeit von 5 L/h ist die Ausbeute mit 36,8 % am größten. Mit 4,3 % bei einer Flussgeschwindigkeit von 20 L/h und der Stromstärke 2 A am geringsten. Die Hauptmenge an Chlorid geht also ungehindert durch den Reaktor hindurch und wird nicht umgesetzt.

Höhere Chlorausbeuten lassen sich also allgemein durch Erniedrigung der Flussgeschwindigkeit unter 5 L/h sehr leicht erzeugen. Anderseits ist dann die Chlorkonzentration (mg/L) in der Anolytlösung zwar hoch, die stündliche Produktionsmenge (g/h) durch die niedrige Flussgeschwindigkeit ist jedoch gering.

Im Folgenden werden die Chlorkonzentrationen im Anolyten bei einer Stromstärke von 8 A (stellvertretend für alle anderen Stromstärken) in Abhängigkeit von NaCl-Konzentration und vier Flussgeschwindigkeiten betrachtet. In Abbildung 4.-7 ist dieser Sachverhalt zu sehen.

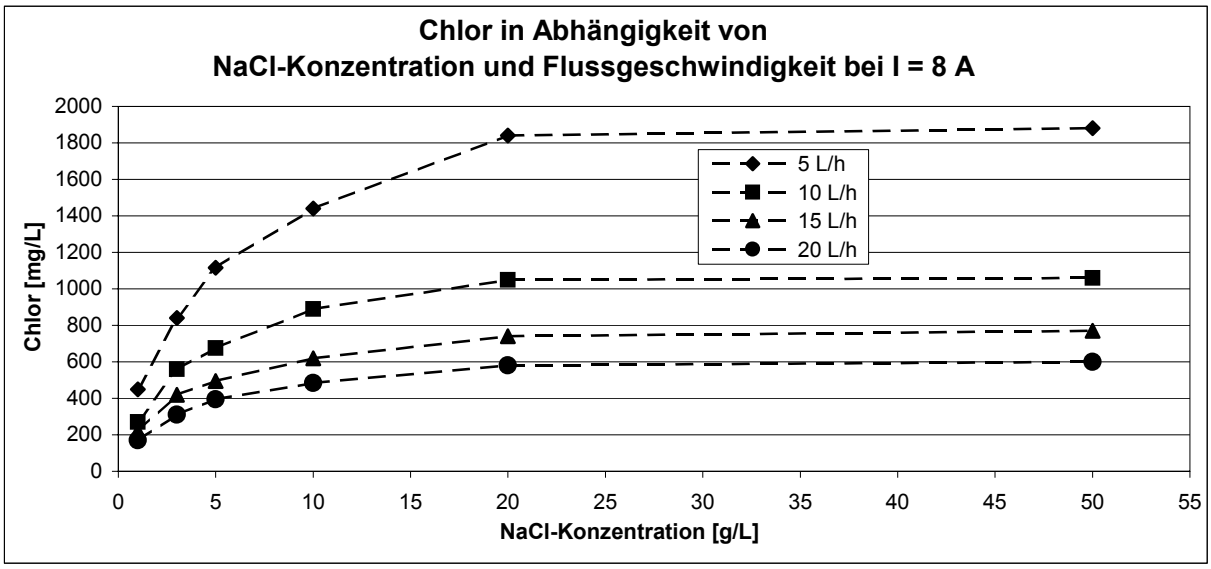


Abb. 4.-7: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von NaCl-Konzentration und Fluss-geschwindigkeiten bei einer Stromstärke von 8 A

Mit abnehmender Flussgeschwindigkeit nimmt die Chlorkonzentration für alle NaCl-Konzentrationen zu. Beim Übergang von 10 L/h auf 5 L/h ist dabei eine größere Differenz zu sehen. Die Ursache ist wie schon beschrieben die zunehmende Verweilzeit der NaCl-Lösung im Reaktor bei Abnahme der Flussgeschwindigkeit.

Bei gleicher Flussgeschwindigkeit nimmt mit der Erhöhung der NaCl-Konzentration die Konzentration an Chlor im Anolyten zuerst stark zu und flacht aber ab 5 g/L NaCl zunehmend ab. Ab 20 g/L NaCl ist nur noch eine sehr geringe Steigerung zu beobachten, d.h. ab einer NaCl-Konzentration von 20 g/L ist bei jeder Flussgeschwindigkeit keine nennenswerte Steigerung der Chlorkonzentration im Anolyten mehr zu beobachten. Da dieses Phänomen unabhängig von Flussgeschwindigkeit und Stromstärke ist, scheint ab einer NaCl-Konzentration von 20 g/L die Lösung in der Anodenkammer bei den hier untersuchten Stromstärken und Flussgeschwindigkeiten nahezu gesättigt zu sein. Eine Erhöhung der NaCl-Konzentration hat keine nennenswerten Steigerungen an Chlor in dem Anolyten zur Folge.

In Abbildung 4.-8 ist die stündliche Chlorproduktion bei einer Stromstärke von 8 A dargestellt. Die theoretisch mögliche stündliche Chlorproduktion bei einer Stromstärke von 8 A beträgt 10,6 g/h (für die Halbzellenreaktion: $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$), vorausgesetzt es finden keine anderen Unsetzungen an der Elektrode statt. Bei einer Flussgeschwindigkeit von 20 L/h wird bei allen eingesetzten NaCl-Konzentrationen wiederum die höchste

Chlorproduktionsrate beobachtet, bei 5 L/h die geringste. Die Betrachtung der Flussgeschwindigkeiten 10, 15 und 20 L/h bei jeder NaCl-Konzentration zeigt nur geringe Unterschiede.

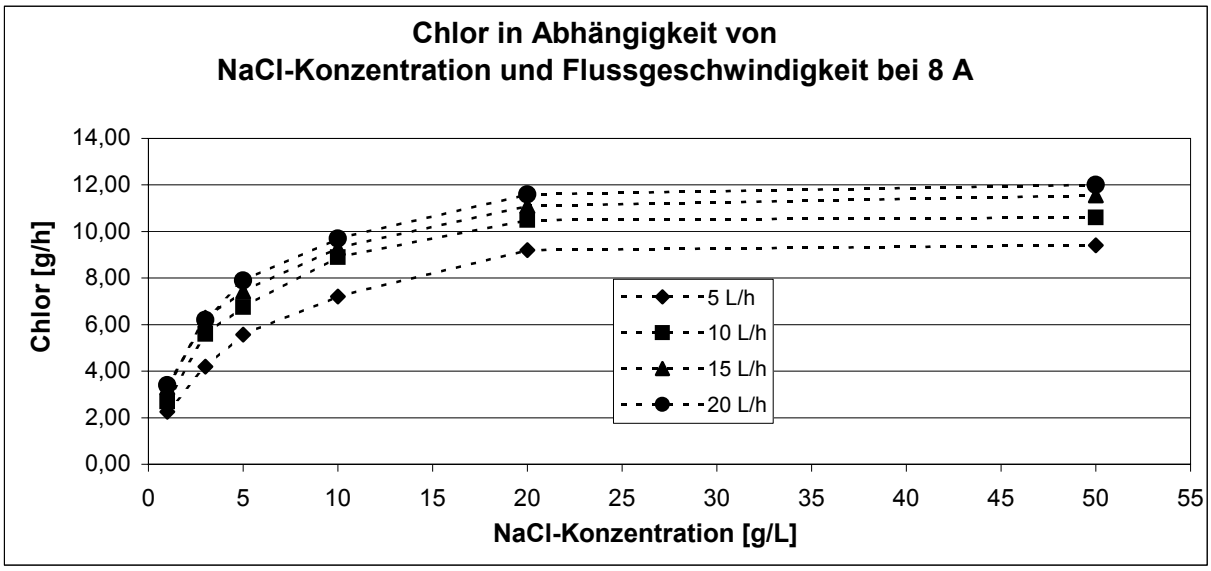


Abb. 4.-8: Stündliche Chlormenge in Abhängigkeit von NaCl-Konzentration und vier Flussgeschwindigkeiten bei einer Stromstärke von 8 A

Interessant ist die Beobachtung, dass ab einem Einsatz von 20 g/L NaCl und höheren Flussgeschwindigkeiten die ermittelten stündlichen Chlorproduktionen die theoretisch möglichen von 10,6 g/h übersteigen. Offensichtlich bilden sich in der Anodenkammer auch andere Oxidationsmittel, die unter dem Chlornachweis (über die DPD-Methode) dann eine Chlorbildung vortäuschen. Dies ist auch ein Hinweis auf eine Bildung anderer Oxidationsmittel in der Anodenkammer in kleinen Konzentrationen.

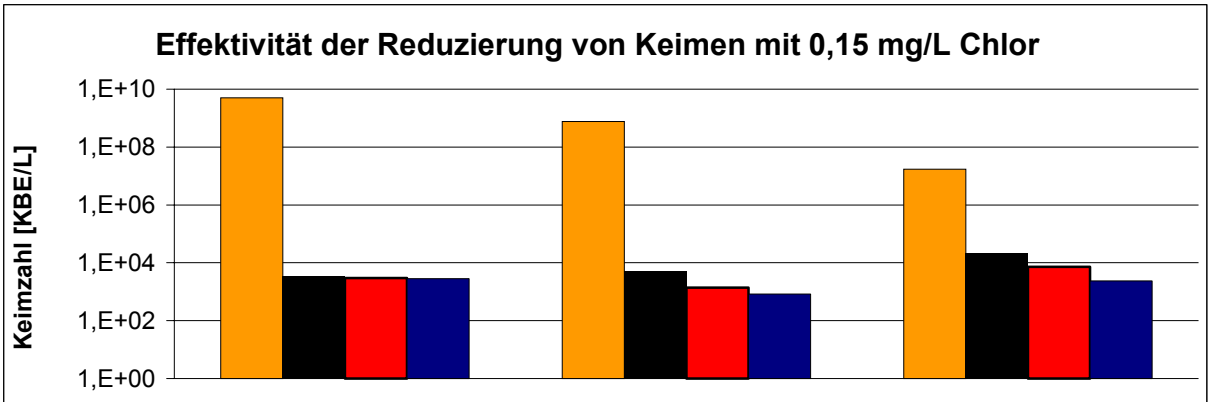
Zusammengefasst kann gesagt werden, ein Einsatz einer NaCl-Konzentration über 20 g/L ist nicht sinnvoll, da dadurch keine nennenswerten Umsatzerhöhungen an Chlorid zu Chlor mehr zu verzeichnen sind. Weiterhin ist eine hohe Durchflussgeschwindigkeit über 10 L/h bezogen auf die dadurch erzielte Chlorkonzentration nicht erstrebenswert, da keine erwähnenswerten höheren absoluten stündlichen Chlormengen dadurch erzielt werden und sehr viel NaCl nicht-umgesetzt durch den Reaktor fließt. Die Umsetzung von Chlorid zu Chlor ist generell relativ gering und nimmt mit Erhöhung der Flussgeschwindigkeit sehr stark ab, absolut nimmt die Chlormenge pro Stunde aber zu.

Als Empfehlung für einen weiteren Praxistest sollten nach diesen Ergebnissen mehrere Reaktoren in Parallelstellung bei einer hohen Stromstärke, mit niedrigen NaCl-Konzentrationen und Flussgeschwindigkeiten unter 10 L/h, betrieben werden.

4.1.2.3 Desinfektionswirkung der Anolytlösung

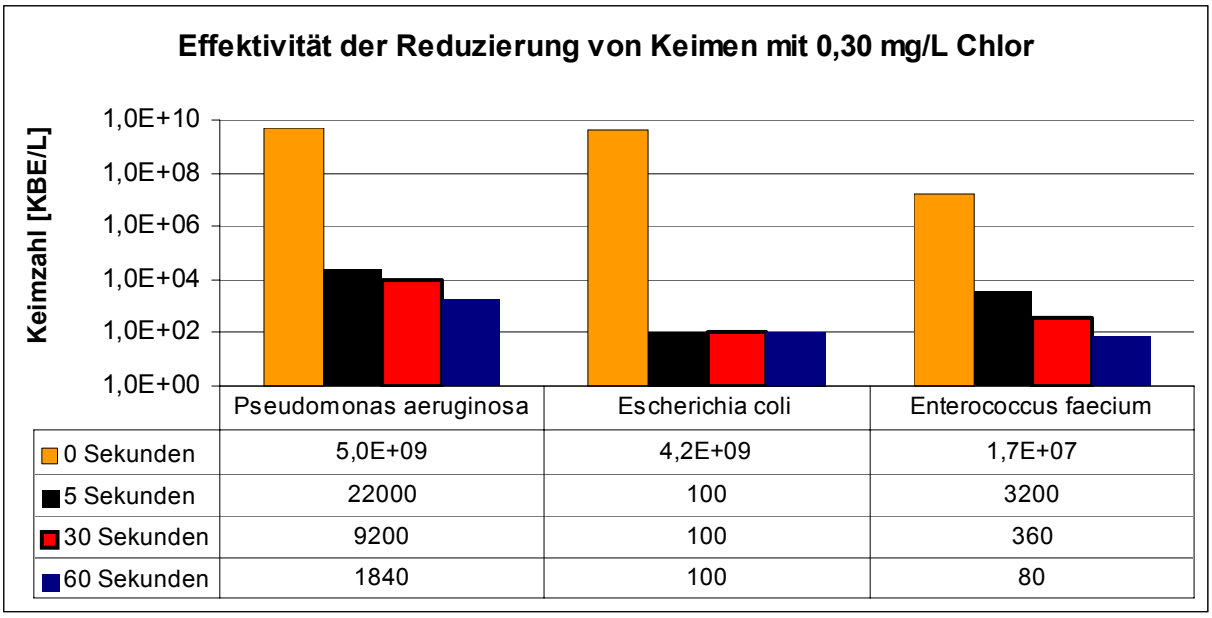
Die Wirksamkeit von Desinfektionsmaßnahmen kann durch das „cxt-Produkt“ aus der Konzentration c und der Einwirkzeit t des Desinfektionsmittels auf Mikroorganismen beschrieben werden und ist von der Temperatur, dem pH-Wert, der Trübung des Wassers und der Art der Wasserinhaltsstoffe abhängig. Die Trübung kann die Desinfektion beeinflussen, indem die Mikroorganismen sich durch die Trübstoffe vor einer Reaktion mit dem Desinfektionsmittel schützen und/oder die Trübstoffe reagieren selbst mit dem Desinfektionsmittel und verbrauchen es dadurch.

Um, vor einem Praxistest in einem Beckenwasser eines Hallenbades, eine Entkeimungswirkung der Anolytlösung zu belegen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Allgemeine Hygiene, Krankenhaushygiene und Umwelthygiene in Bremen die Desinfektionswirkung (Effektivität) auf drei verschiedene Testkeime (Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa und Enterococcus faecium) untersucht. In den Abbildungen 4.-9 und 4.-10 sind die Ergebnisse dargestellt. Die verwendete Anolytlösung wurde aus einer 5 g/L NaCl-Lösung mit einer Flussgeschwindigkeit von 5 L/h gewonnen und ca. zwei Stunden später mit den jeweiligen Testkeimen versetzt.



	Pseudomonas aeruginosa	Escherichia coli	Enterococcus faecium
0 Sekunden	5E+09	7,60E+08	1,70E+07
5 Sekunden	3400	5200	22000
30 Sekunden	3000	1400	7200
60 Sekunden	2800	840	2400

Abb. 4.-9: Effektivität der mikrobiologischen Eliminierung bei 0,15 mg/L Chlor



	Pseudomonas aeruginosa	Escherichia coli	Enterococcus faecium
0 Sekunden	5,0E+09	4,2E+09	1,7E+07
5 Sekunden	22000	100	3200
30 Sekunden	9200	100	360
60 Sekunden	1840	100	80

Abb. 4.-10: Effektivität der mikrobiologischen Eliminierung bei 0,3 mg/L Chlor

In beiden Fällen konnte mit einer Chlorkonzentration von 0,15 und 0,3 mg/L eine Reduktion der untersuchten Keime um 4 Zehnerpotenzen innerhalb von 30 s nachgewiesen werden. Für beide Entkeimungslösungen (mit 0,15 mg/L und 0,3 mg/L Chlor) ergibt sich damit für alle drei Mikroorganismen ein „cxt-Produkt“ von 0,075 mg/L • min.

Die Keimreduktion um 4 Zehnerpotenzen innerhalb von 30 s ist eine Bedingung aus der DIN 19643, die an ein Desinfektionsmittel gestellt wird. Dieser Anforderung zugrundegelegt wird das Bild vom Eintrag von pathogenen Keimen, die dann in kürzester Zeit (30 s) sehr stark reduziert (4 Zehnerpotenzen) werden sollen, um für damit exponierte Badegäste das Infektionsrisiko so gering wie möglich zu halten.

4.1.3 Praxistest im Schwimmbeckenwasser

4.1.3.1 Bestimmung der Chlorkonzentrationen (Frei, Gesamt, Gebunden)

Die Untersuchung des ECA-Verfahrens im Hallenbad dauerte insgesamt mehrere Monate. Da es sich bei der ECA-Anlage um einen Prototyp handelte, konnte gerade in der Anfangsphase nicht immer ein kontinuierlicher Verlauf (Desinfektion des Beckenwassers) gewährleistet werden. Zunächst traten immer wieder technisch bedingte Unterbrechungen auf. Die Ergebnisse beziehen sich auf einen dreieinhalbwöchigen kontinuierlichen Betrieb der ECA-Versuchsanlage ohne Unterbrechung. Dabei wurde das Beckenwasser des Hallenbades auf Freies und Gebundenes Chlor hin untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden Freie und Gebundene Chlorkonzentrationen während der üblichen Behandlung mit Chlorgas ebenfalls gemessen. Es versteht sich von selber, dass die einzelnen Bestimmungen in einem Schwimmbeckenwasser Momentanuntersuchungen sind, da das Beckenwasser einer ständigen chemischen Veränderung unterworfen sein kann. Um das ECA-Verfahren mit der Chlorgas-Desinfektion trotzdem zu vergleichen wurden mehrere Einzelbestimmungen am Tage über eine längere Versuchslaufzeit getätigt und daraus ein Mittelwert bzw. Median gebildet. Der Medianwert wird bevorzugt bei Verdacht von asymmetrischen Verteilungen und Verdacht auf Ausreißer angewendet. Durch die Angabe von Minimum- und Maximumwerten wird der beobachtete Wertebereich wiedergegeben. Die Angabe einer Standardabweichung (aus den einzeln bestimmten „Momentanergebnissen“) in den Mittel- bzw. Medianwerten würde das variable System Schwimmbeckenwasser nicht effektiv charakterisieren und eine Genauigkeit vortäuschen, die so nicht zu beobachten ist.

Die mittlere Freie Chlorkonzentration während der ECA-Erprobungsphase betrug 0,38 mg/L, wobei ein Maximalwert von 0,52 mg/L und ein Minimalwert von 0,22 mg/L gemessen wurden. Die durchschnittliche Gesamtchlorkonzentration lag bei 0,54 mg/L. Daraus ergibt sich ein Mittelwert der Gebundenen Chlorkonzentration von 0,16 mg/L. In Tabelle 4.-4 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 4.-4: Chlorkonzentrationen im Beckenwasser während der ECA-Desinfektion (18 Untersuchungstage, 28 Messungen)

	Mittelwert [mg/L]	**Median [mg/L]**	**Maximum [mg/L]**	**Minimum [mg/L]**
Freies Chlor	0,38	0,38	0,52	0,22
Gesamtes Chlor	0,54	0,54	0,73	0,36
Gebundenes Chlor	0,16	0,15	0,24	0,10

Wie aus der Tabelle 4.-5 zu sehen, wurde während der üblichen Desinfektion mit Chlorgas ein Mittelwert der Freien Chlorkonzentration von 0,50 mg/L, also ein um 0,12 mg/L höherer Wert gegenüber der Desinfektion mit der ECA-Versuchsanlage, gemessen .

Tab. 4.-5: Chlorkonzentrationen im Beckenwasser während der Chlorgas-Desinfektion (9 Untersuchungstage, 16 Messungen)

	Mittelwert [mg L]	**Median [mg/L]**	**Maximum [mg/L]**	**Minimum [mg/L]**
Freies Chlor	0,50	0,49	0,70	0,35
Gesamtes Chlor	0,66	0,63	0,85	0,50
Gebundenes Chlor	0,16	0,16	0,23	0,12

Die durchschnittliche Gesamtchlorkonzentration lag mit 0,66 mg/L ebenfalls um 0,12 mg/L höher. Im Vergleich ist der durchschnittliche Gebundene Chlorwert mit 0,16 mg/L dagegen konstant geblieben.

Diskussion

Der nach DIN 19643 geforderte Mindestwert für Freies Chlor von 0,3 mg/L konnte mit dem ECA-Verfahren eingehalten werden. Der Mittelwert von 0,38 mg/L lag am unteren Ende des Richtwertes. Da es sich um einen Mittelwert handelt lag die Freie Chlorkonzentration oftmals auch unter dem geforderten Mindestwert von 0,3 mg/L Freiem Chlor.

Der Anolyt bzw. das darin enthaltene Chlor (ca. 38 g/h) wurde beim ECA-Verfahren kontinuierlich dem Reinwasser insoweit zudosiert, dass die zeitlich gemittelte Freie Chlorkonzentration im Beckenwasser höchstens 0,55 mg/L betragen konnte. Bei der Desinfektion mit Chlorgas erfolgt die Chlorzugabe ins Wasserbecken automatisch, wenn der Chlorwert 0,6 mg/L Freies Chlor unterschreitet. Die Chlorgaspumpe dosiert dann hypochlorige Säure in das Filtratwasser zu, wobei eine Konzentration von über 2 mg/L im Zulaufwasser erreicht wird. Wenn die Chlorkonzentration wieder im Beckenwasser über 0,6 mg/L steigt, dann schaltet sich die Chlorgaspumpe wieder automatisch ab. So erklären sich die unterschiedlichen Maximalwerte der Freien Chlorkonzentrationen. Mit dem ECA-Verfahren konnte ein Maximalwert von ca. 0,55 mg/L (gemessen 0,52 mg/L) nicht überschritten werden, wenn die errechnete und eingestellte zudosierte Menge an Freiem Chlor kontinuierlich auf höchstens 0,55 mg/L begrenzt war. Im Falle der Chlorgaszudosierung können auch höhere Konzentrationen an Freiem Chlor (gemessen 0,7 mg/L), je nach Betrieb im Beckenwasser, auftreten.

Die minimalen Freien Chlorkonzentrationen ergeben sich u.a. aus der Zehrung des Freien Chlors durch Wasserinhaltsstoffe. Die verschiedenen Werte zwischen den ECA- und Chlorgas-Verfahren kommen durch die unterschiedlich hoch eingesetzten Freien Chlorkonzentrationen zustande. Wenn im Durchschnitt weniger Freies Chlor im Beckenwasser vorhanden ist (ECA-Verfahren), so führt eine Chlorzehrung durch Wasserinhaltsstoffe unter gleichen Bedingungen natürlich auch im Mittel zur Messung von niedrigeren minimalen Freien Chlorkonzentrationen. So ist ebenfalls auch der Zeitpunkt der Messung sehr wichtig, befinden sich sehr viele Badegäste in einem Beckenwasser, so sinkt die Freie Chlorkonzentration im Laufe der Zeit, je nachdem wie hoch mit Chlor konzentriert das Zulaufwasser (Reinwasser) ist, stark ab. Erfolgt die Chlorbestimmung nun zu einem Zeitpunkt, wenn die Chlorzehrung sehr hoch ist und das hochkonzentrierte Chlorzulaufwasser die Zehrung nicht völlig kompensiert, so kommen sehr niedrige Freie Chlorkonzentrationen im Beckenwasser zustande.

Mit dem ECA-Verfahren konnte überraschenderweise jedoch der wichtige Parameter Gebundenes Chlor unter den gewählten Versuchbedingungen nicht signifikant reduziert werden, wie es ursprünglich eigentlich erhofft wurde. Die Gebundenen Chlorwerte waren bei beiden Desinfektionsverfahren mit 0,16 mg/L gleich.

Die Chemie der Chloramine (Gebundenes Chlor) im Wasser ist sehr komplex. Das Monochloramin kann z.B. mit hypochloriger Säure zu einem Di- und Trichloramin weiterreagieren, ebenso können aus zwei Monochloraminmolekülen unter Disproportionierung Ammoniak und Dichloramin entstehen. Die Tabelle 4.-6 gibt einen Überblick über einige mögliche Reaktionen der Modellverbindung Monochloramin im Beckenwasser an.

Tab. 4.-6: Mögliche Reaktionen von Monochloramin im Wasser [aus VIKESLAND ET AL. 2001]

Reaktion	**Geschwindigkeitskoeffizient k [1 / M h]**	**Autor**
$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O$	$1{,}5 \times 10^{10}$	Morris und Isaac (1981)
$NH_2Cl + H_2O \rightarrow HOCl + NH_3$	$1{,}5 \times 10^{10}$	Morris und Isaac (1981)
$HOCl + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$	$1{,}0 \times 10^{6}$	Margerum et al. (1978)
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + NH_2Cl$	$2{,}3 \times 10^{-3}$	Margerum et al. (1978)
$NH_2Cl + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + NH_3$	$4{,}0 \times 10^{4}$	VIKESLAND ET AL. 2001
$NHCl_2 + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + NH_2Cl$	$2{,}2 \times 10^{8}$	Hand und Margerum (1978)
$NH_2Cl + H_2O \rightarrow I$	$4{,}0 \times 10^{5}$	Javert und Valentine (1987)
$I + NHCl_2 \rightarrow HOCl + Produkte$	$1{,}0 \times 10^{8}$	Leao (1981)
$I + NH_2Cl \rightarrow Produkte$	$3{,}0 \times 10^{7}$	Leao (1981)
$NH_2Cl + NHCl_2 \rightarrow Produkte$	55,0	Leao (1981)

I = Zwischenprodukt

Von MORRIS [1966] wird eine Gleichung angegeben, wonach die Monochloraminbildung direkt abhängig von den Konzentrationen an Freiem Chlor ist:

$$\frac{[N]\cdot[c]}{[NH_2Cl]} = K_h \cdot \left(1+\frac{[H^+]}{K_a}\right)\cdot\left(1+\frac{K_i}{[H^+]}\right)$$

K_a = Dissoziationskonstante von NH_4^+
K_i = Dissoziationskonstante von HOCl
K_h = Hydrolysekonstante von NH_2Cl
N = Konzentration der NH_4^+-Ionen und des NH_3 als Stickstoff [mol/L]
c = Konzentration des Freien Chlors [mol/L]
NH_2Cl = Konzentration an NH_2Cl als Stickstoff [mol/L]

Danach müsste einerseits nach der obigen Gleichung eine Senkung der mittleren Freien Chlorkonzentration im Beckenwasser, wie im Falle des ECA-Verfahrens, zu geringen Konzentrationen an Monochloraminen geführt haben (Vorausgesetzt der pH-Wert und die Besucheranzahl - Eintrag von Stickstoffverbindungen - waren vergleichbar). Anderseits wird bei einem größeren Chlor/Stickstoff-Verhältnis von einem höherer Abbau des Monochloramins berichtet [VIKESLAND ET AL. 2001]. Übertragen auf das obige Ergebnis könnte die höhere mittlere Freie Chlorkonzentration im Falle der Chlorgas-Desinfektion zwar zu mehr Monochloramin geführt haben, dies wurde dann aber wiederum im zeitlichen Mittel im stärkerem Maße abgebaut worden sein. Mit einem ansteigendem Chlor/Stickstoff-Verhältnis ist eine höhere Bildung von Di- und Trichloraminen verbunden. Mono- und Dichloramine zersetzen sich zudem leicht zu molekularen Stickstoff, hypochlorigen Säure und Chlorid [PALIN, MORRIS aus WEIL, QUENTIN 1975]. Alle diese Verbindungen können aus dem Wasser ausgasen und sich in der Luft anreichern. Die Chloramine werden für den bekannten „chlorhaltigen Geruch“ in Schwimmbädern verantwortlich gemacht.

Weiterhin ist auch der Einfluss des UV-Reaktors, der während der beiden Versuche im Betrieb geblieben ist, zu erwähnen. Wie in Abschnitt 4.2.1 noch gezeigt wird, kann mit Hilfe der UV-Strahlung ein signifikanter Abbau der Gebundenen Chlorkonzentrationen (Choramine) stattfinden. Auch durch die UV-Strahlung könnten somit im zeitlichen Mittel höhere Konzentrationen an Chloraminen im Falle der Chlorgas-Desinfektion abgebaut worden sein, die damit eine höhere Chloraminbildung kompensiert hätte. Es ist davon auszugehen, dass es ohne die Inbetriebnahme eines UV-Reaktors doch zu einer signifikanten Reduzierung des Gebunden Chlors mit dem ECA-Verfahren, also zu einer Reduzierung der Freien Chlorkonzentration, kommen würde.

4.1.3.2 Messung der Mikrobiologie, Redox-Spannung, pH-Wert und Temperatur

Während der Erprobung des ECA-Verfahrens wurden 2-3 Mal wöchentlich Wasserproben aus dem Badebecken auf mikrobiologische Parameter untersucht, um sich ein Bild von den hygienischen Bedingungen zu machen. Alle Befunde der Beckenwasserproben bezüglich der Hygieneparameter Escherichia coli, Coliforme Bakterien und Pseudomonas aeruginosa waren negativ. Es traten z.B. geringfügige Gesamtkoloniezahlen (0 bis 40 KBE/mL) bei den Inkubationstemperaturen von 20 °C und 36 °C auf. Mit höchstens 40 Gesamtkoloniezahlen lagen die Werte jedoch alle unter dem Richtwert der DIN 19643 von 100 Gesamtkoloniezahlen pro Milliliter Beckenwasser. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.-7 zusammengefasst.

Tab. 4.-7: Ergebnisse der bakteriologischen Wasseruntersuchungen beim ECA-Einsatz

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Anzahl Badegäste bei Probenahme: Erwachsene + Kinder	0 + 40	3 + 26	0 + 4	0 + 0	0 + 8	0 + 33	0 + 6	0 + 9	0 + 30
1. Hygieneparameter									
Koloniezahl pro mL bei 20°C	0	0	0	0	0	7	2	0	1
Koloniezahl pro mL bei 36°C	2	12	7	0	24	40	13	3	4
Escherichia coli in 100 mL	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.
Coliforme Keime in 100 mL	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.
Pseudomonas aeruginosa in 100 mL	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.
2. Hygiene-Hilfsparameter									
Freies Chlor [mg/L]	0,28	0,51	0,31	0,34	0,40	0,22	0,27	0,37	0,18
Redox-Spannung [mV]	754	739	747	748	751	736	718	735	720
Temperatur [°C]	30	30	30	30	30	30	30	30	30
pH-Wert	7,4	7,4	7,5	7,4	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6

neg. = negativer Befund

Während der mikrobiologischen Probenahme und der Messung der Chlorkonzentrationen wurden daneben die üblichen „Hygiene-Hilfsparameter“, wie Redox-Spannung, pH-Wert und Temperatur im Beckenwasser bestimmt. Die gemessenen Redox-Spannungen während der ECA-Versuchsphase reichten von 710 bis 757 mV.

(Dagegen wurden Werte während der herkömmlichen Desinfektion mit Chlorgas von über 765 mV gemessen.) Die pH-Werte lagen bei beiden Verfahren zwischen 7,4 und 7,6 und die Temperatur war konstant bei 30 °C.

Diskussion

Die zuverlässige Einhaltung der Hygiene ist der wichtigste Bestimmungsparameter in einem Schwimm- und Badebecken. Nach der DIN 19643 beziehen sich die Untersuchungen auf die Kontrollen von Escherichia coli, Coliforme Bakterien, Pseudomonas aeruginosa sowie auf koloniebildende Einheiten bei 20 °C und 36 °C.

Escherichia coli ist ein Bakterium, das natürlicherweise im Darm von Mensch und Tier vorkommt und in großen Mengen mit dem Stuhl ausgeschieden wird. Da es leicht nachweisbar ist, gilt es als Indikatorkeim für Verunreinigungen des Wassers durch menschliche oder tierische Ausscheidungen. Es darf in 100 mL Beckenwasser nicht nachgewiesen werden, was dann die wahrscheinliche Annahme rechtfertigt, dass auch keine anderen Krankheitserreger fäkaler Herkunft (Salmonellen, Viren, usw.) durch die Ausscheidung in das Wasser gelangt sind, und somit keine Gefährdung der menschlichen Gesundheit besteht.

Der Nachweis von Coliformen Bakterien gilt als Hinweis auf eine fäkale oder nicht fäkale Verunreinigung. Es weist nur auf die Möglichkeit eines Eintrages von Krankheitserregern in das Wasser hin.

Die Gesamtkoloniezahl gilt als Indikator für die mikrobiologische Reinheit des Wassers und somit als Maßstab für die Wirksamkeit der Aufbereitung. Grenzwertüberschreitungen weisen auf eine unzulängliche Betriebsweise der Aufbereitungsanlage, besonders der Filter, oder auf eine unzureichende Desinfektionskapazität im Becken hin. Der Grenzwert liegt bei 100 KBE/mL, unterhalb davon kann nach dem bisherigen Erfahrungsstand davon ausgegangen werden, dass eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit (selbst besonders beim Trinken des Wassers) nicht zu befürchten ist [Schoenen 1996]

Pseudomonas aeruginosa ist ein Stäbchenbakterium und weit verbreitet. Die beste Vermehrung findet in feuchter Umgebung und bei Temperaturen zwischen 20 °C und 42 °C statt, es besitzt ein Wachstumsoptimum bei 37 °C. Da es die Fähigkeit besitzt einen extrazellulären Schleim als Schutzschild zu bilden, besitzt es eine relativ hohe Desinfektionstoleranz gegenüber Chlor und somit eine große Überlebensfähigkeit. Zu den Vermehrungsorten gehören typischerweise Warmsprudelbecken, Filter, Fliesen, Becken mit Hubböden und Dehnungsfugen sowie eine unzureichende Beckendurchströmung. Außerdem kann es auf in Biofilmen (Materialien die Nährstoffe abgeben) wachsen. Das bedeutet, das

Vorhandensein von Pseudomonas aeruginosa weist auf Mängel bei der Materialwahl, der Reinigung und Desinfektion der Becken, der Filterwartung oder ebenfalls auf eine unzureichende Wasserdesinfektion hin. Es ist ein Indikatorkeim, sowie selbst auch ein Krankheitserreger und hat von allen badewasserbedingten Infektionserregern die größte epidemiologische Bedeutung. Es können hierbei Haut- und Außenohrinfektionen auftreten. Als Leitkeim steht es für andere Krankheitserreger, wie Staphylokokken und atypische Mykobakterien.

Von großer Wichtigkeit ist ebenfalls die kontinuierliche Bestimmung der sogenannten Hygiene-Hilfsparameter (Redox-Spannung, pH-Wert, Temperatur, Chlorkonzentzration) im Beckenwasser. Die Redox-Spannung gibt einen Hinweis auf die im Beckenwasser herrschenden Redox-Verhältnisse bzw. die Desinfektionswirkung bei der Desinfektion mit oxidierenden Desinfektionsmitteln. Sie gilt als ein Maß für die Keimtötungsgeschwindigkeit und ist abhängig von der Konzentration an Freiem Chlor sowie dem Belastungszustand des Beckenwassers. Wenn also Badebeckenwässer auch mit verschiedenen Freien Chlorkonzentrationen dieselbe Redox-Spannung aufweisen, besitzen diese auch die gleiche oxidierende Desinfektionswirkung. Der pH-Wert ist für die Effektivität der Aufbereitung und Desinfektion ebenfalls bedeutend. Etwas erniedrigte pH-Werte erhöhen z. B. den Wirkungsgrad des Desinfektionsmittels hypochlorige Säure und sind wegen guter Hautverträglichkeit erwünscht, können aber zu Korrosionen an der Aufbereitungsanlage führen. Höhere pH-Werte verlangen dagegen höhere Konzentrationen an Freiem Chlor, um die gleiche desinfizierende Wirkung zu erzielen und stören die Beckenwasseraufbereitung durch Flockung bei Verwendung von Aluminiumsalzen. Die Temperatur beeinflusst zwangsläufig alle Parameter im Schwimmbad, da Reaktionen bei höheren Temperaturen immer schneller verlaufen und zugleich humanpathogene Mikroorganismen sich besser vermehren. In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Redox-Spannung wurden mit Chlor Keimtötungsgeschwindigkeiten an Escherichia coli im Wasser bestimmt [Carlson, Hässelbarth 1968]. Auf Ergebnisse dieser Untersuchungen sind die Werte der Hygiene-Hilfsparameter zurückzuführen. Demnach herrscht nach gängiger Lehrmeinung im Beckenwasser bei einer Redox-Spannung von über 750 mV (bei pH-Wert 6,5-7,3) bzw. über 770 mV (bei pH-Wert 7,4-7,6) eine „ausreichende Desinfektionswirksamkeit.“ Unterhalb dieser Werte ist anderseits bei mikrobiologischen Probenahmen mit positiven Befunden bzgl. der Hygieneparameter zu rechnen.

Als ein positives Ergebnis aus hygienischer Sicht sind die mikrobiologischen Befunde während der ECA-Versuchsphase zu werten. Eine ausreichende hygienische Badewasserqualität (Desinfektion) war somit unter den gewählten Bedingungen gewährleistet. (Etwas eingeschränkt werden kann diese Aussage durch die Möglichkeit, dass evtl. ein Eintrag von Indikatorkeimen (auch wenn es als unwahrscheinlich anzusehen ist) ins Beckenwasser während des Versuchszeitraum nicht stattfand. Wenn beispielsweise kein Eintrag von Pseudomonas aeruginosa durch Badegäste oder Füllwasser stattgefunden haben sollte, so können auch keine Keime von Pseudomonas aeruginosa im Nachweisverfahren gefunden worden sein, was dann nicht auf die Desinfektionswirksamkeit eines bestimmten Verfahrens allein zurückzuführen wäre.) Besser geeignet dafür sind die ermittelten Gesamtkoloniezahlen bei 20 und 36 °C, da hier eine größtmögliche Vielzahl von Keimen nachgewiesen werden können und somit u.a. Hinweise auf die hygienischen Verhältnisse im Beckenwasser angezeigt werden. Mit einem gefundenen Wert von höchstens 40 KBE/mL kann von einer ebenfalls durchaus zufriedenstellenden Hygiene im Beckenwasser während des Versuchszeitraumes mit dem ECA-Verfahren ausgegangen werden. Die von der DIN 19643 als Randbedingungen einzuhaltenden Hygienischen-Hilfsparameter zur Vermeidung von Verkeimungen des Schwimmbadwassers: pH-Wert 7,3-7,6; Redox-Spannung ≥ 770 mV und Freies Chlor ≥ 0,3 mg/L wurden dagegen nicht vollständig erfüllt. Die Redox-Spannung war dauernd unter dem geforderten Wert von 770 mV (bei pH 7,3-7,6), und die durchschnittliche Chlorkonzentration war mit 0,38 mg/L am unteren Niveau des von der DIN 19643 geforderten Richtwertes. Um das Beckenwasser auf eine Redox-Spannung von über 770 mV einzustellen, bedürfte es einer Freien Chlorkonzentrationen im Beckenwasser von über 0,55 mg/L, wie aus den Erfahrungen beim Einsatz mit Chlorgas zu beobachten war. Die Freie Chlorkonzentration ist jedoch wieder abhängig vom pH-Wert. Je höher der pH-Wert, desto höher ist die Konzentration des Hypochloritanions, was die Redox-Spannung wieder erniedrigt, da das Hypochloritanion ein geringeres Oxidationspotenzial besitzt, als die hypochlorige Säure selbst.

Es mag hier die berechtigte Frage gestellt werden, ob die Randbedingungen („Hygienischen-Hilfsparameter“) in der DIN 19643 nicht zu streng gefasst sind, um ein Infektionsrisiko von Badegästen im Schwimmbeckenwasser so niedrig wie möglich zu halten oder sogar auszuschließen. Zudem ist die ganze Desinfektionsthematik von Beckenwasser allein auf die Anwendung von Chlor abgestellt und somit können andere Desinfektionsmittel bzw. verfahren die vorgegebenen Bedingungen (DIN 19643) natürlich kaum vollständig erfüllen.

4.1.3.3 Bestimmung organischer DNP

Im Rahmen der Untersuchung und Erprobung des ECA-Verfahrens wurde das Wasser des Nichtschwimmerbeckens auf die Konzentration an organischen DNP untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden unter Einsatz der Chlorgas-Desinfektion ebenfalls die Konzentrationen an organischen DNP bestimmt.

Die Tabelle 4.-8 gibt die Ergebnisse für den ECA-Praxistest wieder. Für die Konzentration an Chloroform konnte ein Mittelwert von 10,5 µg/L, für Bromdichlormethan 4,3 µg/L und für Dibromchlormethan 1,2 µg/L ermittelt werden. Bromoform lag bei allen Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,7 µg/L.

Tab. 4.-8: Organische DNP im Beckenwasser mit ECA-Desinfektion (7 Messungen)

	Mittelwert [µg/L]	**Median [µg/L]**	**Maximum [µg/L]**	**Minimum [µg/L]**
Chloroform	10,5	10,3	12,8	8,0
Bromdichlormethan	4,3	3,8	6,0	3,0
Dibromchlormethan	1,2	1,2	1,8	0,8
Bromoform	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Trichloracetonitril	<0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Chloralhydrat	9,7	7,6	17,3	4,2
Dichloracetonnitril	1,6	1,5	2,6	1,0
1,1-Dichloraceton	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Trichlornitromethan	1,1	1,0	1,9	0,7
Bromchloracetonitril	< 0,5	< 0,5	0,6	< 0,5
1,1,1-Trichloraceton	0,8	0,8	1,3	0,5
Dibromacetonitril	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Für die Acetonitrile wurden folgende Werte ermittelt: Dichloracetonitril 1,6 µg/L, und für Trichloracetonitril < 0,3 µg/L, Bromchloracetonitril, < 0,5 µg/L und Dibromacetonitril < 0,5 µg/L lagen die Werte unter deren Bestimmungsgrenzen. Für 1,1,1-Trichloraceton ergab sich ein Mittelwert von 0,8 µg/L und für 1,1-Dichloraceton lag der Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von < 0,5 µg/L. Für Chloralhydrat und Trichlornitromethan lagen die Mittelwerte bei 9,7 bzw. 1,1 µg/L.

Im Vergleich dazu gibt die Tabelle 4.-9 die Ergebnisse während der konventionellen Desinfektion mit Chlorgas wieder. Es wurden Konzentrationsmittelwerte an Chloroform von

10,8 µg/L, Bromdichlormethan 4,0 µg/L und Dibromchlormethan von 1,5 µg/L gemessen. Die Konzentrationen an Bromoform lagen wiederum alle unter der Bestimmungsgrenze von 0,7 µg/L. Ein Vergleich der THM-Werte beider Desinfektionsverfahren ergibt in etwa das gleiche Konzentrationsmuster für die hier untersuchten organischen DNP.

Tab. 4.-9: Organische DNP im Beckenwasser mit Chlorgas-Desinfektion (7 Messungen)

	Mittelwert [µg/L]	**Median [µg/L]**	**Maximum [µg/L]**	**Minimum [µg/L]**
Chloroform	10,8	11,1	13,2	7,6
Bromdichlormethan	4,0	4,1	5,2	2,2
Dibromchlormethan	1,5	1,4	2,8	0,9
Bromoform	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Trichloracetonitril	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Chloralhydrat	6,0	5,6	11,6	2,2
Dichloracetonitril	2,1	1,8	3,5	1,2
1,1-Dichloraceton	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Trichlornitromethan	1,1	1,2	1,5	0,4
Bromchloracetonitril	0,8	0,7	1,6	< 0,5
1,1,1-Trichloraceton	1,1	1,1	1,8	0,6
Dibromacetonitril	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Die Mittelwerte für Trichloracetonitril (<0,3 µg/L), Bromchloracetonitril (< 0,5 µg/L) und 1,1 Trichloraceton (< 0,5 µg/L) lagen ebenfalls unter deren Bestimmungsgrenzen. Für Dichloracetonitril konnte mit 2,1 µg/L und für 1,1,1-Trichloraceton mit 1,1 µg/L eine etwas höhere Konzentration, als im Falle mit dem ECA-Verfahren gemessen werden. Für Chloralhydrat konnte dagegen mit 6,0 µg/L eine deutlich geringere Konzentration bestimmt werden. Die Konzentration an Trichlornitromethan ist mit 1,1 µg/L gleich geblieben.

Zur externen Qualitätssicherung wurden Proben des Schwimmbeckenwassers vom *Landesgesundheitsamt Mecklenburg-Vorpommern – Untersuchungs- und Beratungsstelle Schwerin* (LGA MV) zwecks Vergleichs mit unseren eigenen Daten (Uni HB) während der Erprobungsphasen immer wieder untersucht. Die Übereinstimmung kann als gut angesehen werden. In Tabelle 4.-10 sind die Vergleiche angegeben.

Tab. 4.-10: Ergebnisse des Vergleiches mit den externen Untersuchungen im Landesgesundheitsamt Mecklenburg-Vorpommern – Untersuchungs- und Beratungsstelle Schwerin

Nr		**Chloroform** [µg/L]	**Bromdichlormethan** [µg/L]	**Dibromchlormethan** [µg/L]	**Bromoform** [µg/L]	**Dichloracetonitril** [µg/L]	**Bromchloracetonitril** [µg/L]	**Chloralhydrat** [µg/L]
	LGA MV	10,0	3,5	1,2	< 0,5	1,4	< 0,5	< 10
1	**Uni HB**	11,3	4,4	1,5	< 0,7	1,5	0,5	10,8
	LGA MV	7,3	2,5	1,1	< 0,5	0,8	< 0,5	< 10
2	**Uni HB**	6,2	3,4	0,9	< 0,7	0,7	< 0,4	2,0
	LGA MV	7,6	1,9	0,6	< 0,5	1,1	< 0,5	< 10
3	**Uni HB**	7,3	2,5	0,6	< 0,7	1,1	< 0,4	6,9
	LGA MV	18	3,5	0,6	< 0,5	1,8	< 0,5	< 10
4	**Uni HB**	19	3,2	1,1	< 0,7	1,7	1,5	3,5

LGA MV = Landesgesundheitsamt Mecklenburg-Vorpommern,
Uni HB = Universität Bremen

Diskussion

Von den hier ausgewählten DNP konnte bei dem ECA-Verfahren, wie auch im Falle der konventionellen Chlorgasdesinfektion als Hauptkomponenten das Chloroform, Chloralhydrat, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Dichloracetonitril identifiziert werden. Die Konzentrationen der einzelnen DNP sind mit den Konzentrationsprofilen unabhängiger Untersuchungen im Schwimmbeckenwässern mit Chlorgas-Desinfektion durchaus vergleichbar [STRÄHLE ET. AL. 2000]. Von den halogenierten Acetonitrilen ist das Dichloracetonitril die Verbindung mit der höchsten Konzentration. Wie aus der Literatur [GLEZER ET AL. 1999] bekannt, können andere Acetonitrile nie in höheren Konzentrationen ermittelt werden, da diese einerseits instabil sind (Trichloracetonitril) und anderseits zu wenig hypobromige Säure zu Verfügung steht, um bromhaltige Acetonitrile in höheren Konzentrationen zu bilden. Aus diesem Grund wurde, wie auch hier, bei süßwassergespeisten Bädern mit Chlorgas-Desinfektion das Dichloracetonitril als Hauptkomponente der halogenierten Acetonitrile ermittelt.

Ein Vergleich des ECA- mit dem Chlorgas-Verfahren bzgl. der Mittelwertkonzentrationen an Trihalomethanen zeigt keine signifikanten Unterschiede an. Wird der Medianwert von Chloroform verglichen, so ist eine geringfügige Erniedrigung mit dem ECA-Verfahren um 0,8 µg/L festzustellen.

Bei der Betrachtung weiterer Desinfektionsnebenprodukte ist das Ergebnis ähnlich. Es ist ein Trend zur Reduzierung im Falle des ECA-Verfahren zu erkennen, aber die Unterschiede sind sehr gering. Eine Ausnahme bildet das Chloralhydrat. Mit dem ECA-Verfahren wurde eine signifikant höhere mittlere Konzentration (9,7µg/L) bestimmt, als im Vergleich zum Chlorgas-Einsatz (6 µg/L). Betrachtet man den Median-Wert so ist der Unterschied immer noch zu sehen, nur die Differenz beträgt jetzt 2 µg/L, anstelle von 3,7 µg/L. Das bedeutet, mit dem ECA-Verfahren wurde eine Erhöhung des Chloralhydrats um 25-30 % beobachtet, was ein Indiz auf mögliche Anwesenheit anderer Oxidationsmittel im Anolyten schließen lässt.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten, dass es sich bei den Trihalomethanen um relativ stabile Produkte bzgl. einer weiteren Oxidation der organischen Stoffe mit Chlor handelt. Bei den anderen DNP (Acetonitrile, Acetone, usw.) handelt es sich um relativ labile Zwischenprodukte, deren Konzentrationen durch weitere Oxidationen einer größeren Veränderung unterworfen sind. Somit erscheint beim Vergleich der beiden Verfahren (ECA- und Chlorgas) bezüglich einer evtl. Verbesserung der Wasserqualität aus chemischer Sicht die Betrachtung der Konzentrationen der THMs relevanter, als die der anderen hier untersuchten DNP.

Mit dem ECA-Verfahren konnte das Ziel einer Verbesserung der chemischen Wasserqualität allein im Schwimmbecken somit noch nicht erreicht werden. Es konnte weder eine signifikante Verbesserung noch eine Verschlechterung des Beckenwassers festgestellt werden. Die Gründe für dieses Ergebnis liegen hauptsächlich an dem letztlich vergleichbaren Einsatz Freien Chlors in ähnlicher Konzentration bei beiden Verfahren für die Desinfektion. Zwar lag die Konzentration des Freien Chlors beim ECA-Verfahren im Mittel um 0,12 mg/L niedriger, dies führte aber nicht zu einer deutlichen Erniedrigung der organisch-halogenierten DNP. Die anfängliche Erwartung, dass im ECA-Verfahren andere wirksame Oxidationsmittel, wie Hydroxylradikale, Ozon, Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel radikalischen Ursprungs (neben dem Chlor selbst) im Anolyten zu finden wären, welche dann zu weniger organisch-halogenierten DNP führen würden, konnte hier nicht bestätigt werden.

Weiterhin bedeutet dies, dass wenn auch andere starke Oxidationsmittel bei der Elektrolyse neben Chlor erzeugt worden wären, diese so instabil wären, dass sie beim Transport des Anolyts ins Beckenwasser bereits wieder zerfallen würden. Die Desinfektionswirkung im Beckenwasser (Depot) wird wieder fast ausschließlich von Freiem Chlor bzw. der hypochlorigen Säure übernommen. Anderenfalls würden andere Oxidationsmittel die

Oxidation/Desinfektion übernehmen und auch einen eigenen Anteil zur Redox-Spannung beitragen. Dies würde dem zu Folge, wie schon erwähnt, eine niedrigere Konzentration an organisch-halogenierten DNP ergeben. Dies ist hier aber effektiv nicht eingetreten. Eine ersichtliche Reduzierung der organisch-halogenierten DNP zu bewirken, erfordert offensichtlich eine noch deutlich intensivere Chlorreduktion.

4.1.3.4 Bestimmung anorganischer DNP

Während der Erprobung der ECA-Methode im Praxistest wurden Beckenwasserproben dreimal pro Woche, im Falle der herkömmlichen Chlorgas-Desinfektion zweimal pro Woche auf anorganische DNP untersucht, um u.a. festzustellen, ob Bromat sich (laut IARC Stufe 2b – möglicherweise krebserzeugend für den Menschen) während der Anwendung des ECA-Verfahrens bildet. Beim Einsatz beider Desinfektionsmethoden konnten Chlorit, Bromat oder Bromid nicht über ihren Bestimmungsgrenzen (Chlorit 84 µg/L, Bromat 32 µg/L und Bromid 61 µg/L) nachgewiesen werden.

Die Konzentration an Chlorid im Schwimmbeckenwasser variierte kontinuierlich zwischen 300 und 330 mg/L, je nachdem wann die Rückspülung des Filters erfolgte, was jeweils zu einer deutlichen Erniedrigung der Chloridkonzentration führte. Die Chloridkonzentration ist stark von dem Füllwasser, dass nach der Rückspülung des Filters dem Schwimmbadkreislauf wieder zugeführt wird, abhängig (Verdünnungseffekt).

Für Chlorat konnte dagegen während der Versuchsphase mit dem ECA-Gerät ein kontinuierlicher Anstieg von anfänglich 3,5 mg/L auf schließlich 6,5 mg/L beobachtet werden. Bei den anschließenden Bestimmungen während des herkömmlichen Chlorgas-Betriebes konnte wieder eine Reduzierung der Konzentration an Chlorat beobachtet werden. Die Entwicklung der Chloratkonzentrationen während und nach dem Einsatz des ECA-Gerätes ist in Abbildung 4.-11 zu sehen, wobei hier, der besseren Übersichtlichkeit wegen, die wöchentlichen Mittelwerte dargestellt sind.

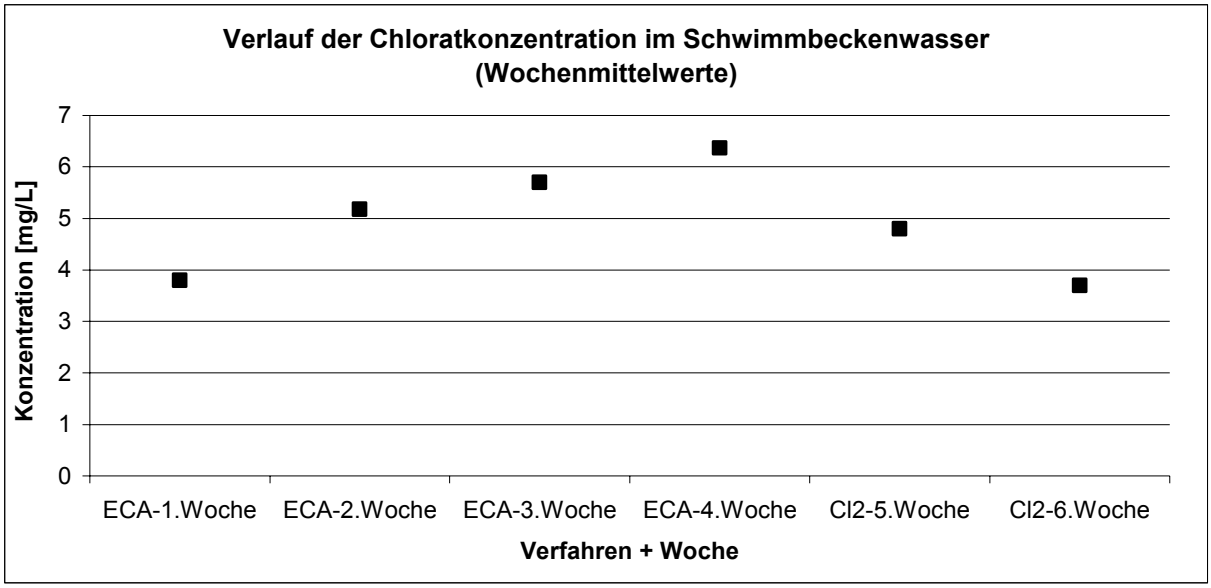


Abb. 4.-11: Entwicklung der Chloratkonzentration während und nach dem Einsatz des ECA-Verfahrens (ECA-Verfahren in Woche 1 bis 4 und Chlordesinfektion in Woche 5 und 6 nach Beginn des ECA-Verfahrens)

Diskussion

Einen großen Einfluss auf die Konzentrationen von anorganischen DNP im Schwimmbeckenwasser hat die Zusammensetzung des Füllwassers (Trinkwasser, Sole, Meerwasser), der Eintrag von Verschmutzungsstoffen durch die Badegäste und auch die Art des verwendeten Desinfektionsmittels (Chlor, Ozon, Brom). In dem vorliegenden Beckenwasser des Hallenbades wurde Trinkwasser als Füllwasser sowie Chlorgas bzw. das ECA-Verfahren zur Desinfektion verwendet. Anscheinend wurde weiterhin durch die Badegäste keine größere Menge an Bromid in das Wasser eingetragen, so dass auch die Bromatkonzentration (Bromat ist das Produkt der Oxidation von Bromid) ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze von 61 µg/L lag. Da bei der Aufbereitung des Rohwassers in dem Hallenbad keine Ozonstufe vorkommt, konnten auch evtl. geringere Konzentrationen an Bromid nicht zu Bromat oxidiert werden, so dass deren Konzentration ebenfalls bei den Bestimmungen unter deren Bestimmungsgrenze geblieben ist. In Thermal-, Sole- und Meerwasserbädern mit Ozonstufe lassen sich dagegen Bromatkonzentration in der Größenordnung von 0,8 mg/L bestimmen [STRÄHLE ET AL. 2000].

Chlorit bildet sich jedoch dann sehr leicht durch Reduktion von Chlordioxid, falls Chlordioxid als Desinfektionsmittel verwendet wird. Unter den hier schon oben beschriebenen Randbedingungen ist eine Bildung von Chlorit durch Disproportionierung von Hypochloritmolekülen zu Chlorid und Chlorit im Prinzip möglich:

$$2\ ClO^- \rightarrow Cl^- + ClO_2^-.$$

Da aber keine höheren Chloritkonzentrationen während des Einsatzes des ECA-Verfahrens oder während der Chlorgas-Desinfektion zu ermitteln waren, kann davon ausgegangen werden, dass das entstandene Chlorit sogleich zu Chlorat weiter oxidiert worden ist:

$$ClO_2^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + ClO_3^-.$$

Tatsächlich konnte während des Einsatzes beider Desinfektionsverfahren Chlorat nachgewiesen werden. Im Falle des ECA-Verfahrens stieg die Konzentration kontinuierlich an, wobei nicht klar war, ob eine Oxidation von Hypochlorit zu Chlorat im Beckenwasser oder evtl. schon zuvor im Anolytbehälter während der Produktion von Anolyt in der Anodenkammer zustande kam, so dass Chlorat kontinuierlich ins Beckenwasser zudosiert worden wäre. Für die letztgenannte Möglichkeit spricht die kontinuierliche mittlere Erhöhung der Chloratkonzentration im Beckenwasser trotz einer alle fünf Tage stattfindenden Rückspülung des Filters und der darausfolgenden Verdünnung des Beckenwassers durch neu hinzugefügtes Füllwasser (Trinkwasser). Somit wäre dies ein Anzeichen dafür, dass bei der Bildung des Anolyts in der Anodenkammer des Reaktors nicht nur Chlor entsteht, sondern tatsächlich auch andere Oxidationsmittel entstehen.

4.1.4 Vor- und Nachteile des ECA-Verfahrens

Beim ECA-Verfahren handelt es sich um eine Elektrolyse verdünnter NaCl-Lösungen. Dabei werden in der Anodenkammer eines Membranreaktors mit hohen Oxidationspotential Lösungen mit Chlor als Hauptkomponente hergestellt, die dann zur Desinfektion des Beckenwassers dem Kreislaufwasserstrom zudosiert wurden. Das ECA-Verfahren benötigt eine relativ aufwendige technische Anlagenkonstruktion. Diese besteht aus diversen Reaktoren, Salz- bzw. Dosierpumpen, Filtern, einer Enthärtungsanlage, speziellen Schläuchen usw. Während des Dauerversuchs erwiesen sich die Membranen und die Schlauchanschlüsse an den Reaktoren teils durch hohe Bruchempfindlichkeit, teils durch häufig beobachtete Undichtigkeiten bisher als Schwachstellen. Eine besondere Beachtung erfordert die Wasserstoffentwicklung in der Kathodenkammer, sowie die Freisetzung diverser Gase aus dem Anolyt in den Reaktoren und dem Zwischenbehälter.

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war der Nachweis einer merklichen Qualitätsverbesserung der Entkeimungslösung Anolyt zur Optimierung der Beckenwasserdesinfektion. Bei der Untersuchung des Anolyts konnten neben Chlor auch geringe Konzentrationen an Ozon nachgewiesen werden. Möglicherweise entstehen auch andere instabile Oxidationsmittel, wie hier nicht identifizierte sauerstoffhaltige Radikale in geringen Konzentrationen. Doch alle diese starken Oxidationsmittel wirken unspezifisch, d.h. sie reagieren auch sehr leicht mit fast allen anderen Stoffen, mit denen sie in Kontakt kommen, also auch untereinander. Dies bedeutet, dass diese wahrscheinlich in der Anolytlösung entstandenen Radikale schon dort sehr leicht abreagieren. Tatsächlich konnte eine, wie auch immer zustande gekommene „Chlorzehrung“ bereits bei Lagerung des Anolyten im Vorratstank festgestellt werden. Damit ging ein großer Teil an „Desinfektionspotenzials“ verloren. Bei einem zukünftigen Praxisversuch sollte der Umweg über eine längere Zwischenlagerung des Anolyts möglichst vollkommen vermieden werden. Am besten wäre eine direkte Zudosierung der entstehenden Anolytlösung in den Badewasserkreislauf, um die Desinfektionskraft des frischen Anolyts optimal zu nutzen. Aber auch ohne die große Zehrung in dem Anolytbehälter, also im Falle einer direkten Zudosierung des Anolyts, müsste doch beachtet werden, dass für eine evtl. notwendige Depotwirkung weiterhin hauptsächlich das Chlor zuständig wäre, um die Bedingungen im Beckenwasser nach der DIN 19643 erfüllen zu können.

Die prinzipielle Eignung der Anolytlösung zu Desinfektionszwecken wurde überprüft und bestätigt (Kapitel 4.1.2.3 Desinfektionswirkung der Anolytlösung). Obwohl in dieser Arbeit neben Chlor und Ozon keine nennenswerten Mengen anderer Oxidationsmittel bestimmt werden konnten, ist dies noch kein Beleg für eine nicht doch effektivere „Desinfektionsleistung." Um eine Qualitätsverbesserung (effektivere „Desinfektionsleistung") der Entkeimungslösung Anolyt gegenüber anderen Desinfektionsmitteln nachzuweisen, müsste ein direkter Vergleich unter gleichen Bedingungen z.B. mit Chlor, Chlordioxid und Ozon stattfinden. Dazu müssten mehrere verschiedene mikrobiologische Untersuchungen mit verschiedenen Bakterien und Viren erfolgen. Erst dann könnte eine genaue Einschätzung erfolgen. Beim ECA-Verfahren muss die ganze Lösung mit ihren vielen im einzelnen nur schwer nachzuweisenden Inhaltsstoffen betrachtet werden. Auch wenn die einzelnen Oxidationsmittel in minimalen Konzentrationen vorkommen, so kann die Lösung als Ganzes doch eine stärkere Oxidationswirkung besitzen und verkeimtes Wasser effektiver desinfizieren als z.B. Chlor und Ozon jeweils alleine. Würde sich das bestätigen lassen, so wäre der Anolyt eine bessere Alternative zur Desinfektion, da es die Vorteile von Chlor (gute Depotwirkung) und Ozon (sehr schnelle, effektive Desinfektion) in sich vereinigt.

Weiterhin war das Ziel dieser Arbeit unter Beibehaltung der hygienischen Randbedingungen eine Verbesserung der chemischen Wasserqualität unter Reduzierung der Konzentration der halogenierten DNP zu erzielen. Nach Auswertung der Ergebnisse kann in dieser Hinsicht jedoch im Prinzip bisher kein großer Unterschied zwischen dem ECA-Verfahren und der Desinfektion mit Chlor festgestellt werden. Die durch die Anwesenheit gesundheitlich bedenklicher DNP charakterisierte Beckenwasserqualität konnte hier nicht signifikant verbessert werden. Einer der Gründe für dieses Ergebnis ist die Tatsache, dass die ersten Praxisversuche mit der ECA-Versuchsanlage sehr nahe an den Anforderungen der DIN 19643 gefahren wurden, d.h. die Freie Chlorkonzentration und (in Abhängigkeit davon) die Redox-Spannung wurden im Beckenwasser im unteren Bereich eingehalten. Dadurch konnten sich natürlich auch bzgl. der chemischen Beckenwasserqualität weder erwähnenswerten Verschlechterungen noch Verbesserungen ergeben. Die Konzentrationen der halogenierten DNP blieben daher auch, wie nicht anders zu erwarten, auf etwa gleichem Niveau.

Ein Vorteil des ECAVerfahrens durch eine Vor-Ort-Herstellung von Desinfektionslösung ist sicherlich die Vermeidung der Handhabung des toxischen Gefahrstoffs Chlorgas zu Desinfektionszwecken. Der Gefahrstofftransport über die Straße entfällt und es ist kein separater Raum mit besonderer Ausstattung zum Anschluss der Chlorgasleitung mehr

erforderlich. Somit bestünde keine Vergiftungsgefahr mehr für Menschen (Transportfahrer, Schwimmbadtechniker.)

Durch Variation der Stromstärke und der Konzentration der Elektrolytlösung können in der Anodenkammer je nach Bedarf Lösungen mit höheren (hohe Stromstärke und hoher Elektrolytgehalt) bzw. niedrigerem (niedrige Stromstärke und niedriger Elektrolytgehalt) Oxidationspotenzial hergestellt werden. D.h. je nach Betriebsweise können die zurzeit vorgegebenen „Hygiene-Hilfsparameter-Randbedingungen“ auch mit dem ECA-Verfahren ohne weiteres erfüllt werden, was eine Depotwirkung im Beckenwasser und eine „sichere Desinfektion“ entsprechend der herrschenden Lehrmeinung und Gesetzgebung bedeutet.

Durch das Mischen von Anolyt- und Katholytlösungen können des weiteren pH-neutrale Lösungen hergestellt werden, so dass die Säurekapazität des Beckenwassers erhalten bleibt. Dadurch müssen dem Beckenwasser keine stabilisierenden chemischen Zusatzstoffe zur Einstellung des pH-Wertes zugesetzt werden, was z. B. im Falle der Desinfektion mit Chlor nötig ist (z.B. Calcitzusatz zur pH-Stabilisierung). In Tabelle 4.-11 sind einige Vor- und Nachteile des ECA-Verfahrens im Überblick dargestellt.

Tab. 4.-11: Vor- und Nachteile des ECA-Verfahrens zur Beckenwasserdesinfektion

Vorteile	**Nachteile**
Kein separater Chlorgasraum mit besonderer Ausstattung erforderlich	Ebenfalls Bildung halogenierter DNP (unter Beibehaltung der Hygiene-Hilfsparameter-Randbedingungen) in ähnlicher Größenordnung wie mit konventionellem Chlorgas
Kein Gefahrstofftransport von Chlorgas-Flaschen zum Bad über Straße nötig	
Keine Vergiftungsgefahr durch Chlorgas	Bildung von Chloraminen unter Beibehaltung der Hygiene-Hilfsparameter-Randbedingungen
Effektive Desinfektion	Relativ hohe Investitionskosten
Depotwirkung	

Durch eine Variation der Flussleitung der Elektrolytlösung in den Reaktor können auch reaktive Lösungen im neutralen pH-Bereich (in der Anodenkammer entstehen saure Lösungen, die die zugeführte alkalische Katholytlösung neutralisieren) hergestellt werden. Bei dieser Variation fließt keine neutrale Elektrolytlösung in die Anodenkammer, sondern eine zuvor aktivierte Elektrolytlösung aus der Kathodenkammer. Es entstehen in der Anodenkammer durch elektrochemische und chemische Reaktionen oxidative Lösungen anderer Zusammensetzung, als in dieser Arbeit, was sicherlich auch eine Erhöhung der

Konzentration an Hydroxylradikalen bedeuten würde. In Abbildung 4.-12 ist das prinzipielle Konzept vereinfacht dargestellt.

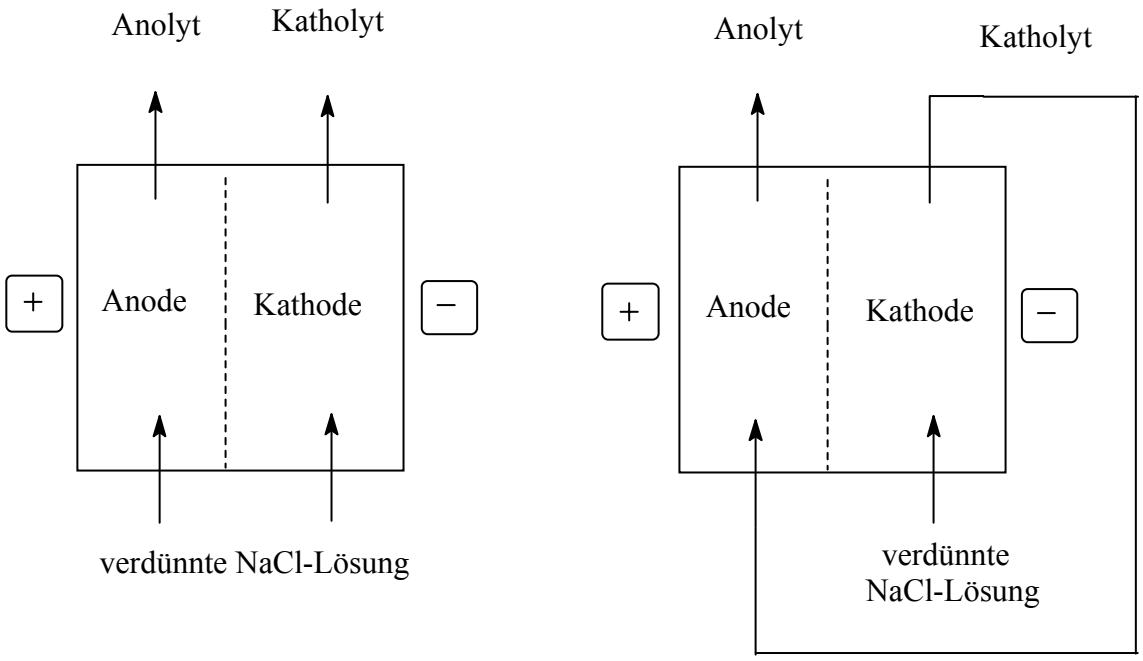


Abb. 4.-12: Variation der Flussleitung zur Darstellung anderer oxidativer Anolytlösungen

Es ist nicht zwingend notwendig die dem Reaktor zugeführte Elektrolytlösung extern bereitzustellen. Aus einem Badewasserkreislauf kann z. B. das Wasser auch direkt entnommen werden und dem Reaktor zugeführt werden, wenn Elektrolyte (NaCl, $NaSO_4$, usw.) in ausreichender Menge schon im Beckenwasser enthalten sind, - und das sind sie eigentlich immer!

4.2 Reduzierung des Gebundenen Chlors durch UV-Strahlung

Bestimmung der Chlorkonzentrationen (Frei, Gesamt, Gebunden)

Die Untersuchung der Effektivität der UV-Strahlung zur Reduzierung des Gebundenen Chlors erfolgte über mehrere Wochen, wobei das herkömmliche Chlorgas zur Desinfektion verwendet wurde. Es wurden die Chlorkonzentrationen drei Wochen lang während des Betriebs des UV-Reaktors und dann drei Wochen lang bei ausgeschaltetem UV-Reaktor ermittelt.

In der Tabelle 4.-12 sind die Ergebnisse ohne Verwendung von UV-Strahlung im Überblick dargestellt. Die Untersuchungen ergaben Mittelwerte von 0,44 mg/L für Freies Chlor und 0,65 mg/L für die Gesamtchlorkonzentration. Daraus ergibt sich ein Mittelwert für Gebundenes Chlor von 0,21 mg/L, wobei ein Maximalwert von 0,29 mg/L und ein Minimalwert von 0,09 mg/L gemessen wurden.

Tab. 4.-12: Chlorkonzentrationen ohne zusätzliche Verwendung von UV-Strahlung (15 Untersuchungstage, 42 Messungen)

	Mittelwert [mg/L]	**Median [mg/L]**	**Maximum [mg/L]**	**Minimum [mg/L]**
Freies Chlor	0,44	0,41	0,78	0,24
Gesamtes Chlor	0,65	0,60	0,95	0,44
Gebundenes Chlor	0,21	0,20	0,29	0,09

Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung unter Inbetriebnahme des UV-Reaktors sind der Tabelle 4.-13 zu entnehmen. Hier liegt der Mittelwert des Freien Chlors mit 0,50 mg/L etwas höher. Die durchschnittliche Gesamtchlorkonzentration ist mit 0,66 mg/L etwa gleich geblieben. Im Vergleich ist jedoch der durchschnittliche Wert für Gebundenes Chlor mit 0,16 mg/L um deutliche 0,05 mg/L niedriger, als bei der Desinfektion ohne UV-Strahlung.

Tab. 4.-13: Chlorkonzentrationen mit zusätzlicher Verwendung von UV-Strahlung (15 Untersuchungstage, 40 Messungen)

	Mittelwert [mg/L]	**Median [mg/L]**	**Maximum [mg/L]**	**Minimum [mg/L]**
Freies Chlor	0,50	0,50	0,71	0,30
Gesamtes Chlor	0,66	0,66	0,92	0,45
Gebundenes Chlor	0,16	0,16	0,25	0,09

Diskussion

Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnte in dem Nichtschwimmerbecken des Hallenbades durch den Einsatz der vier UV-Lampen die Gebundene Chlorkonzentration um 0,05 mg/L im zeitlichen Mittel gesenkt werden und der Grenzwert des Gebundenen Chlors von 0,2 mg/L nach DIN 19643 konnte auch noch nach fünf Tagen eingehalten werden. Ohne UV-Strahlung wurde der Grenzwert schon nach drei Tagen deutlich überschritten. Dieses ist interessant in Hinblick auf die Frequenz der Filterrückspülung. Mit dem Einsatz der UV-Strahlung konnte die Frequenz der Filterrückspülung von drei Tagen (ohne UV-Strahlung) auf fünf Tage (mit UV-Strahlung) reduziert werden, was zu einer deutlichen Wassereinsparung führt.

Der Reduktionseffekt hinsichtlich des Gebundenen Chlors könnte noch deutlicher ausgefallen sein, wenn man berücksichtigt, dass das Beckenwasser bei der Untersuchung ohne UV-Strahlung im Vergleich zufällig weniger frequentiert war als zum Zeitpunkt der UV-Strahlung, was dann deutlich zu noch höheren mittleren Gebundenen Chlorkonzentrationen geführt haben würde. Zudem wird das Filtrat vor der Zugabe des Desinfektionsmittels getrennt, ca. 65 % (~40 m3/h) des Filtrats gelangen zum Wärmetauscher und somit auch zum UV-Reaktor, während die restlichen 35 % (30 m3/h) gleich mit dem Desinfektionsmittel Chlor versetzt wurden und ins Beckenwasser gelangten. Es kann davon ausgegangen werden, dass es zu einer noch deutlicheren Reduzierung der Gebundnen Chlorwerte führen würde, wenn das ganze Filtrat durch den UV-Reaktor geführt werden würde. Eine Umrechnung der ermittelten Gebundenen Chlorkonzentration auf das gesamte Filtrat würde eine Reduktion von etwa 0,09 mg/L ergeben. Die prozentuale Reduktion stiege dann von 23,8 % (bei 0,05 mg/L) auf über 42 % (bei 0,09 mg/L). Dies würde zu einer mittleren Chlorkonzentration von 0,12 mg/L führen. Die Fa. WALLACE & TIERNAN berichtet von einer Reduktion des Gebundenen Chlors um über 50 % nachdem das ganze Filtratwasser durch einen Mitteldruck-UV-Reaktor geströmt ist [WALLACE & TIERNAN 2003].

Das Monochloramin besitzt ein Absorptionsmaximum bei 245 nm, Di- und Trichloramin besitzen Absorptionsmaxima bei 297 nm bzw. 340 nm. Das Emissionsmaximum der Hg-Nd-Strahler liegt bei 254 nm, also in der Nähe des Absorptionsmaximums von Monochloramin.

Die durchschnittlich höheren Konzentrationen an Freiem Chlor beim Einsatz von UV-Strahlung könnten auf höhere Besucherzahlen im Bad schließen lassen oder auf den Einfluss der UV-Strahlung auf die Chlor-Stickstoff-Bindung. Falls ein Bindungsbruch zu

Stickstoffradikalverbindungen und Chlorradikalen führt, so könnte durch Rekombinationsprozesse zwischen Chlorradikalen wiederum Chlor gebildet werden, das dann mit Wasser disproportioniert:

$$Cl\bullet + Cl\bullet \rightarrow Cl_2$$

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$$

Ein möglicher photolytischer Abbau von Gebundenem Chlor wird auch durch die Zusammenfassung von Messergebnissen in Frei- und Hallenbädern, herausgegeben vom Gesundheitsamt Bremen, gestützt. Es fällt dabei auf, dass bei Freibädern im Jahre 2000 die Freie Chlorkonzentration nach DIN 19643 öfters überschritten wurde (36 % der Beanstandungen) und trotzdem nur wenige Beanstandungen bzgl. des Gebundenen Chlors (3 %) auftraten. In Hallenbädern waren dagegen 24 % (2000) der Beanstandungen auf die Konzentration des Gebunden Chlors und bei nur 19 % Überschreitungen auf Freies Chlor zurückzuführen [LUTHER, SCHAEFER, STOCKINGER 2001]. Diese Tendenz ist seit 1996 zu beobachten. Anscheinend werden die Gebundenen Chlorkonzentrationen durch Sonnenstrahlung in Freibädern verstärkt abgebaut, so dass hier weniger Überschreitungen ermittelt werden. In Hallenbädern ist dies durch den geschlossenen Charakter eines Hallenbades (keine freie Sonneneinstrahlung) nur bedingt möglich.

Bestimmung von halogenierten DNP

Während der Bestimmung der Chlorkonzentrationen wurde in beiden Fällen (mit UV- und ohne UV-Strahlung) auch das Beckenwasser auf die Konzentration an halogenierten DNP untersucht.

In Tabelle 4.-14 sind die Ergebnisse der ermittelten DNP ohne Einsatz der UV-Strahlung dargestellt. Für die Trihalomethane konnten folgende mittlere Konzentrationen bestimmt werden: Chloroform 6 µg/L, Bromdichlormethan 1,8 µg/L, Dibrommethan 0,9 µg/L und für Bromoform lagen die Werte alle unter der Bestimmungsgrenze von 0,7 µg/L. Bei den weiteren DNP konnte Chloralhydrat mit einem Mittelwert von 8,9 µg/L als Hauptkomponente ermittelt werden. Für Dichloracetonitril konnte 2,5 µg/L und für Bromchloracetonitril und 1,1,1-Trichloraceton konnten 0,6 bzw. 0,8 µg/L ermittelt werden. Alle anderen Verbindungen lagen wiederum unter deren Bestimmungsgrenze.

Tab. 4.-14: Halogenierte DNP-Konzentrationen ohne zusätzliche Verwendung von UV-Strahlung (15 Untersuchungstage, 42 Messungen)

	Mittelwert [µg/L]	Median [µg/L]	Maximum [µg/L]	Minimum [µg/L]
Chloroform	6,0	5,9	8,8	4,8
Bromdichlormethan	1,8	1,7	3,4	1,3
Dibromchlormethan	0,9	0,9	2,2	0,5
Bromoform	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Chloralhydrat	8,9	8,8	17,3	2,2
Dichloracetonitril	2,5	2,6	4,4	1,0
Bromchloracetonitril	0,6	0,6	0,8	0,4
1,1,1-Trichloraceton	0,8	0,8	1,7	0,4

Im Vergleich dazu (siehe Tabelle 4.-15) konnten unter Verwendung von UV-Strahlung für die Trihalomethane etwas erhöhte mittlere Konzentrationen beobachtet werden: Chloroform 6,4 µg/L, Bromdichlormethan 2,1 µg/L und Dibromchlormethan 0,9 µg/L. Die Konzentrationen an Bromoform lagen alle ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze von 0,7 µg/L. Im Gegensatz dazu konnte jedoch für Chloralhydrat ein deutlich niedrigerer Mittelwert von 5,2 µg/L ermittelt werden. Die anderen drei DNP zeigen dagegen ebenfalls erhöhte mittlere Konzentrationen an: Dichloracetonitril 3,0 µg/L, Bromchloracetonitril 1 µg/L und 1,1,1-Trichloraceton 1,5 µg/L. Die Konzentrationen der übrigen DNP lagen wiederum unter deren Bestimmungsgrenzen.

Tab. 4.-15: Halogenierte DNP-Konzentrationen mit zusätzlicher Verwendung von UV-Strahlung (15 Tage, 38 Messungen)

	Mittelwert [µg/L]	Median [µg/L]	Maximum [µg/L]	Minimum [µg/L]
Chloroform	6,4	6,4	7,8	5,5
Bromdichlormethan	2,1	2,1	3,6	0,9
Dibromchlormethan	0,9	0,9	2,0	0,4
Bromoform	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Chloralhydrat	5,2	4,7	10,0	2,8
Dichloracetonitril	3,0	2,9	4,8	1,8
Bromchloracetonitril	1,0	1,0	1,3	0,4
1,1,1-Trichloraceton	1,5	1,4	2,0	1,0

Die unterschiedlichen Konzentrationen an halogenierten DNP gegenüber den Untersuchungen im Kapitel 4.1.3.3 kommen durch eine geringere mittlere organische Verschmutzung des Beckenwassers zustande. Während des Zeitraums der UV-Untersuchung waren die mittleren Besucherzahlen niedriger als beim Praxistest mit dem ECA-Verfahren.

Unter Verwendung von UV-Strahlung konnte bei der Bestimmung der halogenierte DNP mit Chlorgas bei Chloroform (6 %), Bromdichlormethan (14,3 %), Dichloracetonitril (17 %), Bromchloracetonitril (40 %) und 1,1,1-Trichlorpropan (47 %) eine Zunahme der Konzentrationen beobachtet werden, dagegen eine deutliche Reduzierung der Chloralhydratkonzentration (71 %). Chloralhydrat wird vermutlich durch die UV-Strahlung im Badewasserkreislauf ebenfalls zum Teil abgebaut. Für die anderen halogenierten DNP gilt das nicht, ihre Konzentrationen nehmen offensichtlich geringfügig zu.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit steht die Untersuchung verschiedener Desinfektionsverfahren für Beckenwasser in einem Hallenbad im Vordergrund. Im theoretischen Teil werden herkömmliche bekannte Desinfektionsmittel und –verfahren im Hinblick auf ihre Verwertbarkeit für eine Desinfektion von Beckenwasser mit ihren Vor- und Nachteilen kurz dargestellt. Im praktischen Teil wurde das ECA-Verfahren (Elektrochemische Aktivierung) zwecks einer Anwendbarkeit für die Desinfektion von Beckenwasser in einem Hallenbad untersucht, mit dem Ziel, unter Beibehaltung der Hygiene und der „Hygienischen-Hilfsparameter“ nach DIN 19643 die chemische Beschaffenheit des Beckenwassers zu verbessern. In einer weiteren Untersuchung sollte die Effektivität der UV-Strahlung während der Beckenwasseraufbereitung mit dem Ziel, die Gebundenen Chlorwerte zu reduzieren, quantitativ überprüft werden.

Mit „Elektrochemischer Aktivierung“ (ECA) ist ein spezielles Verfahren gemeint, dessen Grundlage der Übergang von verdünnten Elektrolytlösungen mittels eines elektrolytischen Prozesses in einen oxidativ aktiven metastabilen Zustand ist. Mit diesem metastabilen Zustand ist die Existenz verschiedener Oxidationsmittel im Gemisch (hier wird vom „Anolyten“ gesprochen) über mehrere Stunden gemeint und nicht die Herstellung eines bestimmten Stoffes, wie bei der herkömmlichen Elektrolyse. Im Vergleich zu herkömmlichen Oxidationsmitteln (z.B. ausschließlich Ozon, Wasserstoffperoxid, Chlordioxid, Chlor usw.), soll die sogenannte Anolytlösung eine größere „Desinfektionskraft“ besitzen. Zuerst wurden der Reaktor und die Anolytlösung im Labor untersucht. Danach erfolgte ein Praxistest mit einer ECA-Anlage in einem Nichtschwimmerbecken eines Hallenbades.

Im Labor konnte, durch die Aufnahme der Strom-Spannungskurven in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration sowie der Flussgeschwindigkeiten durch den Reaktor, vorab folgendes gezeigt werden:

- Der Membran-Reaktor folgt erwartungsgemäß dem einfachen Ohmschen Gesetz.
- Beim Einsatz kleiner NaCl-Konzentrationen (unterhalb 5 g/L) konnte eine Abhängigkeit der Spannung von der Flussgeschwindigkeit gezeigt werden. Offenbar handelt es sich hierbei um transportlimitierte Abläufe von Ionen an den Elektrodenoberflächen.

Die Untersuchung der entstehenden Anolytlösung in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration (1, 3, 5, 10, 20, 50 g/L) sowie den Flussgeschwindigkeiten durch den Reaktor (Anode: 5, 10, 15, 20 L/h) auf mögliche Inhaltstoffe ergab:

- Als Hauptkomponente entstand Chlor, neben geringen Mengen an Ozon. Sowohl Chlordioxid als auch Wasserstoffperoxid konnten dagegen nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze 1 mg/L nachgewiesen werden.
- Die entstandenen Chlorkonzentrationen im Anolyten nehmen erwartungsgemäß mit Erhöhung der Stromstärke zu. Eine Linearität ist bei Erhöhung der NaCl-Konzentration bis 5 g/L zu beobachten. Beim Einsatz noch höherer NaCl-Konzentrationen sinkt jedoch die Steigerungsrate. Ab 20 g/L ist die Zunahme der entstandenen Chlorkonzentration im Anolyten nur noch sehr klein, eine weitere Erhöhung der NaCl-Konzentration hat keinen größeren Einfluss mehr auf gebildete Chlorkonzentration.
- Die Abhängigkeit der Bildung von Chlor von den Flussgeschwindigkeiten der NaCl-Lösungen durch den Reaktor steht in Korrelation mit der Verweilzeit der NaCl-Lösung im Reaktor. Je kleiner die Flussgeschwindigkeit ist, desto höher die entstandene Chlorkonzentration in der Anolytlösung.
- Bei der Betrachtung der stündlich produzierten Chlormengen (in g/h) werden die höchsten Mengen bei einem Durchfluss von 20 L/h erzeugt. Der Unterschied zu 10 und 15 L/h Flussgeschwindigkeit ist gering. Eine höhere Flussgeschwindigkeit bedeutet allerdings auch einen höheren Umsatz an NaCl. Die Ausbeute an Chlorid-Ionen (chemische Umwandlung zu Chlor) nimmt mit Erhöhung der Flussgeschwindigkeit ab.
- Durchgeführte Entkeimungsversuche mit der Anolytlösung, wobei Chlorkonzentrationen von 0,15 und 0,3 mg/L eingesetzt wurden, zeigten in beiden Fällen erwartungsgemäß eine ausreichende Reduktion der drei Testkeime Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa und Enterococcus faecium um 4 Zehnerpotenzen innerhalb von 30 Sekunden an. Somit ist die prinzipielle Anwendbarkeit der Anolytlösung als Desinfektionslösung gegeben.

Die Ergebnisse der Praxisphase erforderten eine große Vorlaufphase, da die technischen Voraussetzungen für einen optimalen Einsatz nicht immer gegeben waren:

- Obwohl der Mittelwert der Freien Chlorkonzentration mit 0,38 mg/L eher im unteren Bereich der Empfehlung nach DIN 19643 lag (Mittelwert bei Chlorgas-Desinfektion 0,50 mg/L Chlor) und die Redox-Spannung nicht immer über dem geforderten Wert von 750 bzw. 770 mV gehalten wurde, konnten die hygienischen Anforderungen erfüllt werden. In neun mikrobiologischen Proben, die während des Testlaufs entnommen wurden, konnten keine Keime an Escherichia coli, Coliforme Bakterien und Pseudomonas aeruginosa nachgewiesen werden. Die Proben wiesen teilweise geringe Gesamtkeimzahlen auf, die aber alle deutlich unter dem geforderten Wert von 100 KBE/mL blieben.

- Die Chloramine konnten jedoch offensichtlich während des ECA-Testlaufs nicht signifikant reduziert werden. Ein Vergleich mit einer Testphase mit Chlorgas-Desinfektion zeigte einen ähnlichen Mittelwert von 0,16 mg/L an Gebundenem Chlor an. Ursache könnte ein während der beiden Versuchsabläufe in Betrieb gewesener UV-Reaktor sein, der die produzierten Chloramine wieder zersetzte.
- Ebenfalls konnten die Trihalomethane (Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform) während der ECA-Testphase nicht signifikant verringert werden.
- Bei der Untersuchung auf anorganische Anionen konnten Chlorit, Bromat und Bromid oberhalb ihrer Bestimmungsgrenzen von 84, 32 und 61 µg/L nicht nachgewiesen werden. Chlorat nahm während des ECA-Erprobungslaufs jedoch kontinuierlich zu und bei der anschließenden Inbetriebnahme der Chlorgas-Anlage wieder kontinuierlich ab. Beim Chlorid konnte jedoch keine sichtbare Veränderung während der ECA-Testphase beobachtet werden.

Die Untersuchung der Effektivität der UV-Strahlung bei der Aufbereitung von Schwimmbadwasser erbrachte:

- Eine deutliche Reduzierung der Gebundenen Chlorwerte (Chloramine) um 24 % beim Durchfluss von 65 % des Filtratwassers durch den UV-Reaktor.
- Gleichzeitig konnte eine geringe Zunahme der halogenierten DNP beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet das Chloralhydrat, das eine deutliche mittlere Abnahme verzeichnete.

In dieser Arbeit konnte prinzipiell zwar keine durchschlagende Verbesserung, aber auch keine solche Verschlechterung der Wasserqualität im Beckenwasser mit dem ECA-Verfahren nachgewiesen werden. Bei einer gewissen Unterschreitung der sogenannten „Hygienischen-Hilfsparameter“ konnte die hygienische Beschaffenheit des Beckenwassers laut DIN 19643 mit dem ECA-Verfahren trotzdem immer noch sehr gut gewährleistet werden. Die „Hygienischen-Hilfsparameter“ nach DIN 19643 können zur Zeit nur mit Chlorgas bzw. hypochlorigen Säure erfüllt werden, da die DIN-Vorschriften genau auf die Desinfektion mit Chlorgas abgestimmt ist. Es stellt sich hier durchaus die Frage, ob die Anforderungen in der DIN 19643 nicht zu streng gefasst sind, da doch auch andere Desinfektionsverfahren, wie z.B. das ECA-Verfahren offensichtlich eine ausreichende hygienische Beschaffenheit des Beckenwassers gewährleisten.

6. Ausblick

Ein Badegast, der durch Lösen seiner Eintrittskarte seinem Schwimmvergnügen im Frei- bzw. Hallenbad frönen möchte, verlangt zu Recht das Beckenwasser in einer guten hygienischen und ästhetischen Beschaffenheit vorzufinden. Die Bäder sollten einen deutlichen Unterschied zu natürlichen Badegewässern (Nordsee, Ostsee, natürliche Frischwasserseen, Baggerseen) zeigen, wo davon ausgegangen wird, dass von einem eingeschränkten hygienischen (limnologisches Biotop) und ästhetischen (eingeschränkte Sichttiefe durch die Anwesenheit von Algen, Huminstoffe, usw.) Zustand auszugehen ist. Die Badbetreiber haben dagegen ein starkes Interesse an einer Reduzierung ihrer Wasser- bzw. Energiekosten und an Verbrauchsmaterialien bzw. Ausgaben für technische Aufrüstungen ihrer Bäder nach dem jeweiligen Stand der Technik.

Die DIN 19643 erfüllt die erstgenannten Ziele der Badegäste, ist doch das Beckenwasser, den hygienischen Anforderungen nach, sogar mit der Qualität von Trinkwasser vergleichbar. Doch infolge von drastischen Sparmaßnahmen der Kommunen und Gemeinden aufgrund der meist katastrophalen Haushaltslage sind viele Verantwortliche immer mehr bereit Bäder aus Kostengründen zu schließen oder, wie zur Zeit praktiziert, ihre Freibäder auf anscheinend günstige „Kleinbadeteiche“ („Künstliche Bioteiche“) umzurüsten. Aus diesem Grund verschiebt sich auch die Einführung einer - für ganz Deutschland einheitlich geltenden - Schwimmbadwasserverordnung, die nunmehr seit etlichen Jahren immer wieder kontrovers diskutiert wird und immer noch nicht in Kraft getreten ist.

In einem Schwimmbad wird das Wasser in einem Kreislauf geführt. Im Prinzip gelangt das Rohwasser nach der Flockungsstufe zum Filter, wird dann mit Chlor als Desinfektionsmittel versetzt und gelangt wieder ins Badebecken. Dem Chlor wird hierbei eine sehr große Bedeutung hinsichtlich seiner Desinfektionskraft und seiner Depotwirkung im Beckenwasser zugeschrieben. Durch die Anwesenheit von Chlor im Konzentrationsbereich zwischen 0,3 und 0,6 mg/L sollen potentiell von jedem Badegast abgegebene pathogene Keime innerhalb kürzester Zeit (30 Sekunden) abgetötet werden, um eine Infektionsgefahr für einen dahinterschwimmenden Gast gering zu halten. Es wird davon ausgegangen, dass permanent Badegäste viele pathogene Keime in das Beckenwasser abgeben (das Wasser „verseuchen“) und das Wasser auch ständig von ihnen inkorporiert wird, obwohl schätzungsweise nur zwischen 30 und 50 mL Wasser pro Badegast und Besuch direkt aufgenommen wird.

Für das Beckenwasser in Frei- und Hallenbädern gelten die gleichen hygienischen Anforderungen wie für Trinkwasser nach der Trinkwasserverordnung. In Tabelle 6-1 sind die Richt- bzw. Grenzwerte für Indikatorkeime nach der Trinkwasserverordnung [TRINKWV 2001], der DIN 19643, der europäischen Badegewässerrichtlinie (76/160 EWG) und für Kleinbadeteiche [BWK 2000] sowie Richt- und Warnwerte für aufgeschlagene Sahne als Beispiel für ein Lebensmittel nach DGHM (Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie) angegeben. Die ganze Betrachtung soll keine „Empfehlung“ darstellen das Beckenwasser überhaupt nicht zu desinfizieren, sondern es soll an dieser Stelle eine Anregung sein genau zu überdenken, ob diese Art der Desinfektion mit Chlor heutzutage noch sinn- und zeitgemäß ist.

Tab. 6-1: Vergleich der Grenz- und Richtwerte bzgl. Hygieneanforderungen ans Trink-, Becken-, Badewasser und Lebensmittel

Parameter	**TrinkwV 2001**	**DIN 19643**	**Kleinbade-teiche (BWK)**	**EU-Bade-Gewässer-richtlinie (76/160/EWG)**	**DGHM (für Sahne) [KbE/g]**
Escherichia coli in 100 mL	0*	0*	100 X	2.000* (100) X	100a (10)X
Coliforme Bakterien in 100 mL	0*	0*		10.000 * (500) X	10^5 a (10^3)X
Enterokokken in 100 mL	0*	0*	50 X		
Pseudomonas aeruginosa in 250 bzw. 100 mL	0*	0*	10 X		1000b
Koloniezahl bei 22° C in 1 mL	100*	100*			
Koloniezahl bei 36° C in 1 mL	20*	100*			

BWK: Badewasserkommission des Umweltbundesamtes
a: Warnwert für aufgeschlagene Sahne (vergleichbar mit Grenzwert)
b: Pseudomonaden
*: Grenzwert
X: Richtwert

Müssen alle Badegäste in einem verdünnten „Chlorwasser“ ihrem Schwimmvergnügen nachgehen und ihre Haut einem Gemisch aus Chlor und halogenierten DNP aussetzten, die wiederum Allergien und sonstige gesundheitsschädliche Wirkungen verursachen können (aus diesen Gründen meiden viele Menschen Frei- und Hallenbäder). Wo wird hierbei ein Unterschied zu einem Baden in der Nordsee, Ostsee, Frischwassersee, Baggersee oder in einem Kleinbadeteich (Künstliche Bioteiche) gemacht? Dort gelten natürlich andere, weit

weniger strenge hygienischen Anforderungen an das Badewasser, als für Beckenwasser in Frei- und Hallenbädern (siehe Tabelle 6.-1). So unterscheiden sich die hygienischen Anforderungen (Indikatorparameter Escherichia coli) um das 2000fache bzw. 100fache zu den Anforderungen der DIN 19643 bzw. der Trinkwasserverorderung. Es gibt schließlich auch ein Infektionsrisiko bei Sozialkontakten z.B. in der Straßenbahn, im Stadion, in der Disko, usw., d.h. überall da, wo Menschen auf engen Raum zusammenkommen. Aber niemand würde deswegen je auf die Idee kommen die Luft zu desinfizieren oder Mundschutz zu verordnen (außer in akut seuchengefährdeten Zeiten und Räumen.)

Weiterhin ist festzuhalten, dass die geforderten strengen Randbedingungen („Hygienischen-Hilfsparameter“) zur Desinfektion von Beckenwasser nach DIN 19643 grundsätzlich bislang nur mit Chlor allein eingehalten werden können. Diese Randbedingungen basieren auf der Wirkung von Chlor auf der Reduktion von Pseudomonas aeruginosa um 4 Zehnerpotenzen innerhalb von 30 Sekunden.

Es wird zurzeit suggeriert, dass wenn die Indikatorkeime (leicht nachweisbar) im Beckenwasser von Frei- und Hallenbädern aufgrund einer üblichen Chlorung nicht nachgewiesen werden, eine Infektionsgefahr für den Badegast sehr gering bzw. fast ausgeschlossen ist. Dies ist auch prinzipiell nicht zu kritisieren, wurden doch damit aus hygienischer Sicht gute Ergebnisse erzielt, obwohl bei Momentankontrollen des Beckenwassers auch das Chlor sicherlich seine ihm zugeschriebene Effektivität oft nicht besitzt (Legionellen, Viren etwa.) Die Annahme, dass das Chlor sicher vor Infektionen schützt stammt aus einer Zeit, als es viele Menschen als „Ausscheider“ von pathogenen Keimen gab. Aufgrund vieler Epidemien, Ende des 19. Jahrhunderts gab es Millionen von „Ausscheidern.“ Seitdem gilt die empirische Erkenntnis, dass eine Seuchengefahr durch ein Wasser nicht besteht, wenn 1 mL Wasser nicht mehr als 100 koloniebildende Einheiten aufweist. Heutzutage sind die am stärksten infektiösen Erkrankungen meldepflichtig, außerdem sind heutzutage viel weniger Menschen aufgrund der verbesserten Hygiene „Ausscheider.“

Es wird weiter vernachlässigt, dass es auch pathogene Keime gibt, die einen viel höheren „cxt“-Wert (Multiplikation von Konzentration und Zeit für eine 99,9 %ige Keimreduktion) mit Chlor als Desinfektionsmittel besitzen als für Pseudomonas aeruginosa. D.h. die eine höhere Konzentration an Chlor oder eine längere Reaktionszeit für eine 99,9 %ige Abtötung unter Laborbedingungen oder mehr noch unter Praxisbedingungen im Beckenwasser

benötigen, also in dem angewendeten Chlorkonzentrationsbereich (0,3-0,6 mg/L) eine gewisse Resistenz zeigen. In Tabelle 6-2 sind einige „cxt"-Werte für Chlor und andere Oxidations-/Desinfektionsmittel angegeben. Daraus ist ersichtlich, dass Chlor beispielweise eine deutlich höheren „cxt"-Wert besitzt, als etwa Chlordioxid oder Ozon für den Fall der Eliminierung von Giardia lamblia, Giardia muris und Cryptosporidium parvum. In der Literatur sind bislang keine größeren Epidemien, die auf die Benutzung von Beckenwasser in einem Schwimmbad zurückzuführen wäre, bekannt geworden. Sicherlich liegt dieses z.T. an der kleinen Zahl von dafür zuständigen Aufsichtsbehörden zur speziellen Überwachung. Aber schwere gesundheitliche Infektionen, verursacht durch das Baden in Frei- oder Hallenbädern würden trotz allem der Öffentlichkeit durch Medienberichte bekannt werden.

Tab. 6-2: Vergleich von „cxt"-Produkten [mg/L • min] bei 5 °C für eine 99 %ige Inaktivierung von Mikroorganismen beim Einsatz chemischer Desinfektionsmittel [Clark et al. 1993 aus WHO]

Mikroorganismus	**Chlor** (pH 6-7)	**Chloramine** (pH 8-9)	**Chlordioxid** (pH 6-7)	**Ozon** (pH 6-7)
Eschericha coli	0,034-0,05	95-180	0,4-0,75	0,02
Poliovirus 1	1,1-2,5	768-3740	0,2-6,7	0,1-0,2
Rotavirus	0,01-0.05	3806-6476	0,2-2,1	0,006-0,06
Bakteriophage f2	0,08-0,18	-	-	-
Giardia lamblia (Zysten)	47-150	-	-	0,5-0,6
Giardia muris (Zysten)	30-630	-	7,2-18,5	1,8-2,0[a]
Cryptosporidium parvum	7200[b]	7200[c]	5-10[b]	5-10[c]

a: Wert für 99.9 % Inaktivierung bei pH 6-9.
b: 99 % Inaktivierung bei pH 7 und 25°C.
c: 90 % Inaktivierung bei pH 7 und 25°C.

In dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass auch bei einer gewissen Unterschreitung der Randbedingungen die Einhaltung der hygienischen Beschaffenheit des Badewassers laut DIN 19643 mit dem ECA-Verfahren trotzdem noch gut zu gewährleisten war.

In diesem Zusammenhang wäre ein wichtiger weiterer Forschungsgegenstand sicherlich die Untersuchung der Sicherstellung der Desinfektionskapazität in Beckenwasser, bei noch weiterer systematischer Reduzierung der Chlorkonzentration. Interessant in diesem Zusammenhang ist auch die Erprobung anderer Verfahren zur Sicherstellung der Desinfektionskapazität von Beckenwasser, wie Ultrafiltration, UV-Bestrahlung, Chlordioxid,

Ionisierte Luft, AOP usw. sowie Kombinationen dieser genannten Verfahren (einige finden als Zusatzaufbereitungsstufe bereits Verwendung).
Eine große Bedeutung hat dabei das Filtratwasser (Wasser nach der Flockung und Filterung), das optimal desinfiziert werden sollte, so dass von Beginn an keine pathogene Keime in das Beckenwasser eingeschleppt werden. Im Badebecken könnten daher zunächst schon geringe Konzentrationen an Chlor für eine gewisse Depotwirkung sorgen. Priorität sollte das optimal aufbereitete Reinwasser mit weniger oder keinen chemischen Desinfektionsmitteln besitzen.

Hintergrund ist die These, dass sich Mikroorganismen im Beckenwasser aufgrund der dort herrschenden Bedingungen nicht optimal vermehren können. KRAMPITZ und HOLLÄNDER untersuchten die Persistenz pathogener Bakterien (Salmonella enteritidis, Yersinia enterocolitica und Campylobacter jejuni) in Zisternenwasser (Regenwasser.) Eine Vermehrung selbst bei Erhöhung des organischen Anteils sowie bei optimaler Temperatur von 37 °C konnte nicht beobachtet werden [KRAMPITZ , HOLLÄNDER 1998/1999].

Wenn im Beckenwasser Mikroorganismen sich nicht vermehren und dauernd gewisse Mindestmengen an Reinwasser dem Beckenwasser zugeführt werden, so findet eine ständige „Verdünnung“ statt. In kleinen Beckenbädern wird das ganze Wasser im Prinzip alle zwei Stunden umgewälzt, in größeren Beckenbädern findet ein Austausch alle vier bis fünf Stunden statt. Es müsste praktisch zunächst an einem Schwimmbadbecken in einer Art kontinuierlicher Verfolgung der hygienischer Parameter (Monitoring), wie sie in dieser Arbeit in relativ kurzen Zeitabständen stattfand, untersucht werden, wie sich die Hygiene im Beckenwasser unter Reduzierung der Chlorkonzentration bzw. der Anwendung anderer Desinfektionsverfahren entwickelt.

Es stellt sich die Frage, ob die strengen Hygieneanforderungen nach der DIN 19643 so unbedingt Bestand haben müssen, um Beckenwasser in einem guten hygienischen Zustand zu halten. Müssen Beckenwässer die von Schwimmern (Erwachsenen) genutzt werden, die gleichen strengen Hygieneanforderungen besitzen, wie Wasser in Babybecken? Wären differenzierte Anforderungen nicht sinnvoller?

In naher Zukunft wird die Ultrafiltration die herkömmlichen Filter ersetzen. Da diese Methode auch in der Lage ist viele Mikroorganismen zurückzuhalten, was herkömmliche Filter nicht in dem Maße tun, wird dem Badebecken auf diese Weise ein effektiv desinfiziertes Reinwasser zugeführt. Weiterhin kann u. a. zur Reduzierung der DNP im

Beckenwasser nicht nur die Herabsetzung der Chlorkonzentration, sondern auch die Verwendung von Chlordioxid, das weniger halogenierte DNP bildet, als Desinfektionsmittel getestet werden. Aus der Trinkwasseraufbereitung ist die Desinfektion mit UV-Strahlung, bei der keine halogenierten DNP gebildet werden, bekannt. Die Kombination von UV-Strahlung und Ozon bzw. Wasserstoffperoxid ist auch eine Möglichkeit Wasser in relativ kurzer Zeit konsequenter zu desinfizieren. In der Kombination mit UV-Strahlung können mehr Hydroxylradikale generiert werden, als bei alleinigen Einsatz von Ozon bzw. Wasserstoffperoxid. Ebenfalls kann die Behandlung von Wasser mit der Ionisierten Luft eine Alternative darstellen, da der Energiebedarf im Vergleich zu Ozon sehr klein ist. Ein Einsatz der Kupfer/Silber-Elektrolyse hat eine langsamere Wirkung auf Mikroorganismen. Dieser Methode ist z.B. für eine Verhinderung einer evtl. Vermehrung bzw. einem Überleben von Mikroorganismen im Beckenwasser hervorragend geeignet. Ein Beispiel ist eine bereits heute praktizierte Vorbeugung der Bildung bzw. Abtötung von Algen mit Kupferprodukten, sowie erfolgreich praktizierte Einsätze von Kupfer/Silber-Elektrolyseanlagen in Beckenbädern in Belgien.

Die exklusive Stellung des Chlors für eine Badewasserbehandlung muss kein Dogma darstellen, es gibt mittlerweile eine Reihe anderer Alternativen zu Chlor und seinen analogen chemischen Zusatzstoffen. Es muss natürlich in der Einstellung der Menschen zu diesem Thema ein Umdenken stattfinden, die auch auf Eigenverantwortlichkeit des einzelnen basiert. Die Bedingungen heutzutage sind andere, als sie noch vor 100 Jahren existierten, unter der Geißel vieler Epidemien, auf die die heutigen hygienischen Grenz-/Richtwerte zurückzuführen sind.

7. Literatur

ANONYM, 2000
Membranzellen-Elektrolyseanlage
Archiv des Badewesens, *3,* 127-132, 2000

ADIN A., 1991
Trihalomethane formation in chlorinated drinking water
Wat. Res., *25*, 797-805, 1991

BAKHIR V. M., 2001
Auszüge aus „Elektrochemische Aktivierung“
ISBN 5-901661-01-0
Akademie der medizinisch-technischen Wissenschaften der Russischen Förderation

BANK M., 1995
Basiswissen Umwelttechnik: Wasser, Luft, Abfall, Lärm, Umweltrecht,
3. Auflage, Würzburg: Vogel 1995

BARDENHAGEN L., BENZINGER S., CZEKALLA C., DAMMANN E., 2000
Schwimmbeckenwasseraufbereitung mit Pulveraktivkohle
gwf-Wasser/Abwasser, *141,* Nr.1, 56-63, 2000

BÄTJER K., V. DÜSSELN J., GABEL B., LAHL U., LIERSE K. W., STACHEL B., CETINKAYA M., THIEMANN W., 1979
Die gesundheitlichen Folgen des Badens in Hallenbädern mit gechlortem Wasser
Trinkwassergruppe im Projekt Weserwasser an der Universität Bremen
Gelbe Reihe, Universität Bremen, 1979

BÄTJER K., FAUST J., GABEL B., KOSCHORREK M., LAHL U., LIERSE K. W., SCHIRMER M., STACHEL B., THIEMANN W., 1980
Analyse und Verteilung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Bremer Trinkwasser
Vom Wasser, *5,*157-175, 1980

BATTERMAN S., ZHANG L., WANG S., 2000
Quenching of Chlorination disinfection by-product formation in drinking water by Hydogen Peroxide
Wat. Res., *34 (5),* 1652-1658, 2000

BECKER , 1983
Einführung in die Photochemie
Thieme-Verlag, 1983

BLUM E., 1989
Untersuchungen zu den chemischen Reaktionen bei der Desinfektion mit Wasserstoffperoxid und Chlor in der Trinkwasseraufbereitung
Dissertation, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK 4619), 1989

BORGMANN-STRAHSEN R., PRANGER W., 2001
Vergleichende Untersuchung verschiedener Biozide in Schwimmbadwasser
Archiv des Badewesens, 12, 704-709, 2001

BOTZENHARD K., 1994
Die Beherrschung mikrobiologischer Belastungen bei der Oberflächenwasseraufbereitung nach der SWTR (USA)
gwf-Wasser/Abwasser, *135*, 201-206, 1994

BWK, 1998
Badewasserkommission des Umweltbundesamtes:
Empfehlung. Hygieneanforderungen an künstliche Bioteiche, die als Badegewässer benutzt werden
BGBl, 41, 441-443, 1998

CARLSON S., HÄSSELBARTH U., 1968
Das Verhalten von Chlor und oxydierend wirkenden Chlorsubstitutionsverbindungen bei der Desinfektion von Wasser
Vom Wasser, *35,* 266283, 1968

CARLSON S., HÄSSELBARTH U., 1972
Reinigungs- und Desinfektionsprozesse bei der Schwimmbadwasseraufbereitung
Vom Wasser, *39,* 41-51, 1972

CZARNETZKI L. R., JANSSEN L. J. J., 1992
Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO_2/TiO_2 anode
Journal of Applied Electrochemistry, *22,* 315-324, 1992

DFG 1999
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Gesundheitliche Arbeitsstoffe MAK
Pressemittelung Nr. 34, 13 Juli 1999 in Bezug auf die MAK- und BAT-Werte-Liste 2003,
Wiley-VCH, Weinheim 2003

DIN 19605 - 1995
Festbettfilter zur Wasseraufbereitung – Aufbau und Bestandteile
DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Beuth Verlag GmbH, 1995-04

DIN 19623 - 1978
Filtersande und Filterkiese für Wasserreinigungsfilter – Technische Lieferbedingungen
DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Beuth Verlag GmbH, 1978-01

DIN 19643 – Teil 1
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1:
Allgemeine Anforderungen
Beuth Verlag GmbH, 1997-04

DIN 19643 – teil 2
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 2:
Verfahrenskombination: Adsorption, Flockung, Filtration, Chlorung
Beuth Verlag GmbH, 1997-04

DIN 19643 – Teil 3
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 3:
Verfahrenskombination: Flockung, Filtration, Ozonung, Sorptionsfiltration, Chlorung
Beuth Verlag GmbH, 1997-04

DIN 19643 – Teil 4
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 4:
Verfahrenskombination: Flockung, Ozonung, Mehrschichtfiltration, Chlorung
Beuth Verlag GmbH, 1999-02

DIN 19643 – teil 5
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 5:
Verfahrenskombination: Flockung, Filtration, Adsorption, an Aktivkornkohle, Chlorung
Beuth Verlag GmbH, 2000

DIN 38402 – TEIL 19
Allgemeine Angabe (Gruppe A)
Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1988

DIN 38404 – TEIL 4
Physikalische und physikalisch-chemisch Kenngrößen (Gruppe C)
Bestimmung der Temperatur
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1984

DIN 38404 – TEIL 5
Physikalische und physikalisch-chemisch Kenngrößen (Gruppe C)
Bestimmung der pH-Wertes
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1984

DIN 38404 – TEIL 6
Physikalische und physikalisch-chemisch Kenngrößen (Gruppe C)
Bestimmung der Redox-Spannung
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1984

DIN 38405 – TEIL 25
Anionen (Gruppe D)
Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie –
Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belasteten Wasser
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1982

DIN 38408 – TEIL 4
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) - Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1984

DIN 38409 – TEIL 3
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) - Bestimmung von Ozon
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1993

DIN 38409 – TEIL 15
Summarische Wirkungs- und Stoffgrößen (Gruppe H) -
Bestimmung von Wasserstoffperoxid und seinen Addukten
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1987

DIN 38411 – TEIL 1
Allgemeine Angabe (Gruppe A)
Vorbereitung zur mikrobiologischen Untersuchung von Wasserproben
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1983

DIN 38411 – TEIL 6
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)
Nachweis von Escherichia coli und Coliformen Keimen
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1991

DIN 38411 – TEIL 8
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)
Nachweis von Pseudomonas aeruginosa
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1982

DIN EN ISO 10301
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)
Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1997

DIN EN ISO 6222
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)
Quantitative Bestimmung der kultivierbaren Mikroorganismen - Bestimmung der Koloniezahl durch Einimpfen in ein Nähragarmedium
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1999

DRIEDGER A., STAUB E., PINKERNELL B. M., KÖSTER W., VON GUNTEN U., 2001
Inactivation of Bacillus subtilis sores and formation of Bromate during Ozonation
Wat. Res., *35(12),* 2950-2960. 2001

EICHELSDÖRFER D., 1996
Die THM-Problematik in Freibädern – neue Erkenntnisse
Archiv des Badewesens, *3,* 126-132, 1996

EICHELSDÖRFER D., SLOVAK J., 1975
Zur Reizwirkung (Konjuctivitis) von Chlor und Chloraminen im Schwimmbadwasser
Vom Wasser, *45,* 17-28, 1975

ERDINGER L., KIRSCH F., SONNTAG H.G., 1997/1998
Irritierende Wirkung von Nebenprodukten der Schwimmbadwasserdesinfektion
Zbl. Hyg. Umweltmed., *200*, 491-503, 1997/1998

EU-BADEGEWÄSSER-RICHTLINIE
Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften über die Qualität der Badegewässer 76/160/EWG, 1976

FANTUZZI G., RIGHI E., PREDIERI G., CEPPELLI G., GOBBA F., AGGAZZOTTI G., 2001
Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools
The Science of the Total Environment, *264,* 257-265, 2001

FIGAWA 1985/1987
UV-Bestrahlung in der Wasseraufbereitung
Technische Mitteilungen Nr. 11 der FIGAWA
Sonderdruck aus:
bbr Brunnenbau-Bau von Wasserwerken- Rohrleitungsbau Heft 4/1985 und Heft 5/1987

FUNK W., DAMMANN V., DONNEVERT G. 1992
Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie
Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH, 1992.

GELZHÄUSER P., HOLM K., 1989
Desinfektion von Trinkwasser durch UV-Bestrahlung
2. Auflage, Expert Verlag, 1989

GILBERT E., 1991
Kombination von Ozon/Wasserstoffperoxid zur Elimination von Chloressigsäure
Vom Wasser, *77,* 263-275, 1991

GLEZER V., HARRIS B., TAL N., IOSEFZON B., LEV O., 1999
Hydrolysis of haloacetonitriles: linear free energy relationship, Kinetics and products
Wat. Res., *3, No. 8,* 1938-1948, 1999

GRANDET M., WEIL L., QUENTIN K. E., 1986
Bildung bromhaltiger Trihalogenmethane im Wasser, ihre Verhinderung und Möglichkeit der Elimination
Z Wasser Abwasser Forsch, *19,* 66-71, 1986

GROHMANN A., 1995
BGBl, *5*,1995

GUJER W., VON GUNTEN U., 2003
A stochastic model of an ozonation reactor
Wat. Res., *37,* 1667-1677

GUNKEL K., 2001
Neue Erkenntnisse bei der Flockung
Archiv des Badewesens, *3,* 135, 2001

VON GUNTEN U., HOIGNÉ J., 1994
Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters:
Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions
Environ. Sci. Technol., *28,* 1234-1242

VON GUNTEN U., 2003
Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation
Wat. Res., *37,* 1443-1467

VON GUNTEN U., 2003
Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine
Wat. Res., *37,* 1469-1487

HAGEN K., 2002
Schwimmbeckenwasseraufbereitung mit Ultrafiltration
Vortrag im Wasserchemischen Kolloquium – Universität Karlsruhe – Engler-Bunte-Institut – Lehrstuhl für Wasserchemie in Vorträge im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens „Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“,
Abstract, Universität Karlsruhe, 2002

HAMANN C. H., VIELSTICH W., 1998
Elektrochemie
3. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH 1998

HAAG W. R., HOIGNE J., 1983
Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate
Environ. Sci. Technol., *17,* 261-267, 1983

Hesse E. G., 2001
Das Schwimmbad und der Hot-Whirl-Pool
6. Auflage, Tintometer GmbH, Dortmund, 2001

Herschman W., 2001
Entwicklung technischer Regeln
Archiv des Badewesens, 6, 330-334, 2001

HITOSHI U., TOSHIAKI M., YASUYOSHI S., KATSUHIKO N., 1996
Disinfection by-products in the Chlorination of organic nitrogen compounds: by-products from Kynurenine
Chemosphere, *Vol. 33, No. 8*, 1425-1433, 1996

HÖGER B., GILBERT E., EBERLE S. H., 1993
Einfluß von Chloridionen bei der Anwendung von Ozon/Wasserstoffperoxid in der Wasserbehandlung
Vom Wasser, *80,* 187-191, 1993

HOLLEMANN A. F., WIBERG E., 1985
Lehrbuch Anorganische Chemie
91.–100. Auflage, Berlin; New York: de Gruyter, 1985

HOLMBOM B. R., VOSS R. H., MORTIMER R. D. AND WONG A., 1984
Fractionation, isolation and charakterization of ames-mutagenic coumpound present in kraft chlorination effluents
Environ. Sci. Technol., *18,* 333-345, 1984

HOV-STUDIE, 1987
Eine wissenschaftlich-technische Studie über halogenorganische Verbindungen (HOV) in Wässern
Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh,
Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Forschungsbericht Wasserwirtschaft 102 04 323, 1987

HUHEEY J. E., 1988
Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität
Berlin; New York: de Gruyter, 1988

IARC, 1999
INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER,
Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 73: Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances
World Health Organization, 1999

IfSG 2000
Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen
7. Abschnitt – Wasser - § 37 - Beschaffenheit von Wasser für den menschlichen Gebrauch sowie von Schwimm- und Badebeckenwasser, Überwachung
BGBl, 1045, 2000

Jekel M., 1983
Die Komplexierung von Aluminiumionen mit Huminsäure im Flockungsprozeß
Vom Wasser, 61,349-361, 1983

JENTSCH F., MATTHIESSEN A., 1996
Chlorungsnebenprodukte in Wasser und Luft von Salzwasserbädern. Wie lassen sich die Belastungen senken?
Archiv des Badewesens, *3,* 110-114, 1996

JOVANOVIC S., WALLNER T., GABRIO T, 1996
Haloform-Belastung des Badewassers, der Luft und von Schwimmern und Schwimmmeistern in Frei- und Hallenbädern
Archiv des Badewesens, *3,* 105-109, 1996

JUDD S. J., BLACK S. H., 2000
Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance
Wat. Res., *34 (5),* 1611-1619, 2000

JUDD S. J., BULLOCK G., 2003
The fate of chlorine and organic material in swimminh pools
Chemosphere, *51,* 869-879, 2003

KIEFER J., 1976
Ultraviolette Strahlen
Berlin, New York: de Gruyter, 1976

KIM H., SHIM J., LEE S., 2002
Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water
Chemosphere, *46,* 123-130, 2002

KOMULAINEN H., KOSMA V.-M., VAITTINEN S.-L., VARTIAINEN T., KORHONEN E. K., LOTJONEN S., TUOMINEN R. K., TUOMISTO J., 1997
Carcinogenicity of drinking water mutagen 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in the rat
Journal of the National Cancer Institute, *89 (12),* 848-856, 1997

KRAMPITZ E.-S., HOLLÄNDER R., 1998/1999
Longevity of pathogenic bacteria especially salmonella in cistern water
Zbl. Hyg. Umweltmed., *202*, 389-397, 1998/1999

DE LEER E. W. B., SINNLNGHE DAMSTE J. S., ERKEIENS C., DE GALAN L., 1985
Identification of intermediates leading to chloroform and C-4 diacids in the Chlorination of humic
Environ Sci Technol, *19,* 512-522, 1985

LEGRINI O., OLIVEROS F., BRAUN A. M., 1993
Photochemicl Processes for Water Treatment
Chem. Rev., *93,* 671-698, 1993

LIN Y-S. E., VIDIC R. D., STOUT J. E. YU V. L., 1996
Individual and combined effects of Coper and Silver Ions on inactivation of Legionella Pneumophila
Wat. Res., Vol 30 (8), 1905-1913, 1996

LAHL U., BÄTJER K., V. DÜSSELN J., GABEL B., THIEMANN W., 1981
Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection
Wat. Res., *15*, 803–814, 1981

LUSTIG, B., 2000
Planung von „Bioteichen“ aus Sicht der Hygiene
Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Jahresbericht 2000

LUTHER S., SCHAEFER I., STOCKINGER I., 2001
Trink- & Badewasserqualität, Arbeitsergebnisse 1996 - 2000
Gesundheitsamt Bremen- Gesundheit & Umwelt, Sachgebiet Umwelthygiene

MAIER D., MÄCKLE H., 1976
Wirkung von Chlor auf natürliche und ozonte organische Wasserinhaltsstoffe
Archiv des Badewesens, *8,* 379-397, 1976

MORRIS J.C., 1966
The Acid Ionization Constant of HOCl from 5 to 35 °C
J. Phys. Chem, *70,* 3798, 1966

MÜLLER U., WRICKE B., BALDAUF G., SONTHEIMER H., 1993
THM-Bildung bei der Trinkwasseraufbereitung
Archiv des Badewesens, *80,* 193-209, 1993

NIKOLAOU A. D., KOSTOPOULOU M. N., LEKKAS T. D., 1999
Organic By-Products of Drinking Water Chlorination (Review article)
Global Nest, The Int. J., *1 (3),* 143-156, 1999

NWEKE UND SCULLY 1989
IN FROESE K. L., WOLANSKI A., HRUDEY S. E., 1999
Factors governing odorous formation as disinfection by-products in drinking water
Wat. Res., *Vol. 3 (6),* 1355-1364, 1999

Pacik D., 1994
Neue Aspekte moderner Bäderhygiene und -technologien im öffentlichen Bäderbau
Archiv des Badewesens, 7, 292-297, 1994

PETERSEN U., KNEPPER T. P., HABERER K., 1995
Untersuchungen zu Desinfektionsnebenprodukten und deren Bildungspotentialen
Archiv des Badewesens, *85,*259-269, 1995

PETERS C. J. , 1980
Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic naterials
Environ. Sci. Technol., *14,*1391-135, 1980

PUCHERT W., 1994
Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen in verschiedenen Umweltkompartimenten als Grundlage für die Einschätzung einer möglichen Belastung in Mecklenburg-Vorpommern
Dissertation, Universität Bremen, 1994

RICHARSON S. D., THRUSTON A. D., COLLETTE T. W., 1994
Multispectral Identification of Chlorine Dioxide Disinfection Byproducts in Drinking Water
Environ. Sci. Technol., *28,*592-599, 1994

RICHARSON S. D., THRUSTON A. D. JR, CAUGHRAN T. V., CHEN P. H., COLLETTE T. W., FLOYD T. J., 1999
Identification of New Ozone Disinfection Byproducts in Drinking Water
Environ. Sci. Technol., *33,* 3368-3377, 1999

RICHARSON S. D., THRUSTON A. D. JR, CAUGHRAN T. V., CHEN P. H., COLLETTE T. W., SCHENCK K. M., LYKINS B. W. JR, RAV-ACHA C., GLEZER V., 2000
Identification of new Drinking Water Disinfection Byproducts from Ozone, Chlorine Dioxide, Chloramine and Chlorine
Water, Air and Soil Pollution, *123,*95-102, 2000

ROESKE W., 1995
Anforderungen an Pulverkohle und Filter, Dosiertechnik und Entsorgung
Archiv des Badewesens, *5,* 208-214, 1995

ROESKE W., 2001
Verfahrenstechniken der Chlor-Elektrolyse
Archiv des Badewesens, *4,* 207-211, 2001

RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 1995
CD-Rom – Version 1.0, Thieme Verlag, Stuttgart

ROOK J. J., 1974
Formation of haloforms during chlorination of natural waters
Water Treat. Exam. *23*, 234-243, 1974

ROSSKAMP E., 1991
Biologische Relevanz der Trihalogenmethane und leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe
Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterung für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden
Hrsg. K. Aurand et al., K. Erich Schmidt Verlag, 3. Auflage, 1991

ROSSKAMP E., 1999
Nebenreaktionsprodukte der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser und ihre gesundheitliche Bewertung
Archiv des Badewesens, *8,* 362-366, 1999

ROßKAMP E., DIETER H. H., 1999
Entstehung von Bromat bei der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser
Bundesgesundheitsbl. – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, *11,* 859-862, 1999

SEISS M., 2002
Spektroskopische Untersuchungen am UV-oxidativen Prozeß (Verfahrensoptimierung) sowie Nachweise von Hydroxylradikalen in Wasser und Boden
Dissertationsarbeit des Institutes für Wasserchemie und Balneologie der Technischen Universität München, 2002

SAT 1, FOCUS, 1994
Trihalomethan-Konzentrationen in Freibädern der Bundesrepublik Deutschland
Forschungsauftrag der Universität Bremen, Sat 1 und Focus, 10.07.1994

SAUNUS C., 2001
Elektrolyse-Desinfektionssysteme liegen voll im Schwimmbad-Trend
Sport Bäder Freizeit Bauten, *3,* 2001

SCHNITZLER M., BLUDAU W., 1993
Verminderung der Haloformbildung bei der Aufbereitung eines huminstoffreichen Talsperrenwassers
Vom Wasser, *81,* 17-34, 1983

SCHMIDT W., BÖHME U., BRAUCH H. J., 1993
Die Bildung von Organobromverbindungen bei der Aufbereitung bromidhaltiger Wässer
Archiv des Badewesens, *80,* 29-39, 1993

SCHMIDT W., BÖHME U., SACHER F., BRAUCH H.-J., 1999
Bildung von Chlorat bei der Desinfektion von Trinkwasser
Vom Wasser, *93,* 109-126, 1999

SCHOENEN D., 1996
Die hygienisch-mikrobiologische Beurteilung von Trinkwasser
gwf-Wasser/Abwasser, *137, Nr.2*, 72-81, 1996

SCHOENEN D., 1997
Möglichkeiten und Grenzen der Trinkwasserdesinfektion unter besonderer Berücksichtigung der historischen Entwicklung
gwf-Wasser/Abwasser, *138, Nr.2*, 61-74, 1997

SCHWBADEBWV 2000
Entwurf Schwimmbadebeckenwasserverordnung des Bundesministeriums für Gesundheit vom 04.08.2000

STAEHELIN J., HOIGNÉ, 1985
Decompostion of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promotors and Inhibitors of Radical Chain Reaktions
Environ Sci Technol, *19,* 1206-1213, 1985

STERN TV, 1995
Untersuchung deutscher Freibäder
Forschungsauftrag der Universität Bremen von Stern TV, 10.07-17.07.1995

STERN TV, 2001
Messkampagne zur Bestimmung von flüchtigen Nebenprodukten der Chlorung an 20 ausgesuchten Hallenbädern
Forschungsauftrag der Universität Bremen von Stern TV, 28.01-31.01.2001

STIEGLITZ L., ROTH W., 1978
Das Verhalten von Organohalogenverbindungen bei der Trinkwasseraufbereitung
Archiv des Badewesens, *8,* 347-377, 1978

STRÄHLE, J., JOVANOVIC, S., LUSTIG, B., GABRIO, T. 2000
Risikoabschätzung der gesundheitlichen Belastung von Schwimmern durch die bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung entstehenden Nebenreaktionsprodukte
Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Abschlußbericht zum Forschungsprojekt 10/95, 2000

STOTTMEISTER E., 1999
Zum Vorkommen von Desinfektionsnebenprodukten in Schwimm- und Badebeckenwässern
Umweltmedizinischer Informationsdienst, *2,* 21-29, 1999

TRINKWV, 1991
Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterung für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden
Hrsg. K. Aurand et al, K. Erich Schmidt Verlag, 3. Auflage , 1991

TRINKWV, 2001
Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
BGBl, 959, 2001

VIKESLAND P. J., OZEKIN K., VALENTINE R., 2001
Monochloramine decay in model and distribution system waters
Wat. Res., *35 (7),* 1766-1776

WALLACE & TIERNAN, 2003
Chloramine Reduction in swimming pool water by medium pressure UV-system
Informationschrift der Fa. WALLACE & TIERNAN GmbH, Csontos G., 2003

WEIL D., QUENTIN K.-E., 1975
Bildung und Wirkungsweise der Chloramine bei der Trinkwasseraufbereitung
Wasser- und Abwasser-Forschung, *1,* 5-16, 1975

WEIL D., QUENTIN K.-E., 1975
Bildung und Wirkungsweise der Chloramine bei der Trinkwasseraufbereitung
Wasser- und Abwasser-Forschung, *2,* 46-57, 1975

WEINBERG H., 1999
Disinfection Byproducts in Drinking Water: The Analytical Challenge
Analytical Chemistry News & Features *December 1*, 801A-808A, 1999

WHO
Seminar pack for Drinking water quality
World Health Organisation,
Clark R.M., Hurst C.J., Regli S., 1993
Costs and benefits of pathogen control in drinking-water.
In: Safety of water disinfection: balancing chemical and microbial risks.
Craun G.F. ed. ILSI, Press, Washington, D.C.

WHO, 1996
Guidelines for drinking-water quality.
Volume 2: Health Criteria and other supportimg information,
World Health Organisation, Genf 1996

WHO, 2000
Guidelines for Safe Recreational-water Environments
Volume 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments
World Health Organisation, 2000

WHO, 2000
Disinfection and disinfection by-products
World Health Organisation (Environmental Health Criteria 216, 2000

WISTUBA F., 2001
Fachgerechter Betrieb von Filtern in öffentlichen Schwimmbädern
Archiv des Badewesens, *9,*523-533, 2001

WOHLERS J., 1997
Einsatzmöglichkeiten von ionisierter Luft zum oxidativen Abbau
organischer Substanzen in Wasser anhand ausgewählter Beispiele
Diplomarbeit, Universität Bremen, 1997

WOHLERS J., 2001
Chemisch-oxidative Wasseraufbereitung mittels ionisiertem Sauerstoff - Untersuchungen zum Abbau ausgewählter organischer Schadstoffe und Vergleich mit anderen Verfahren zur chemischen Nassoxidation
Dissertation, Universität Bremen, 2001

XU X., MARIANO T. M., LASKIN J. D., WEISEL C. P., 2002
Percutaneous Absorption of Trihalomethanes, Haloacetic Acids,and Haloketones
Toxicology and Applied Pharmacology, 184,19-26, 2002