

Band 47

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
der Universität Karlsruhe (TH)

**Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser –
Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre
Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren**

Thomas Glauner

Herausgeber
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2007

Thomas Glauner

Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 47

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Forschungsuniversität – gegründet 1825 Karlsruhe 2007

ISSN: 1612-118X

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH),
Forschungsuniversität – gegründet 1825

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de

<http://www.wasserchemie.uni-karlsruhe.de>

Titelbild: Eintrag von kosmetischen UV-Filtersubstanzen in Schwimmbeckenwasser,
HPLC-MS/MS-Chromatogramm kosmetischer UV-Filtersubstanzen, Ermittlung
der Dosis-Wirkungs-Beziehung von 17β -Estradiol im Yeast-Estrogen-Screen
(YES), Hohlfasermodul zur Filtration von Schwimmbeckenwasser
(Fotos: E. Karle, A. Heidt).

Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Geoökol. Thomas Glauner

aus Forbach

Tag des Kolloquiums: 30.04.2007
Referent: Prof. Dr. Dr. F. H. Frimmel
Korreferent: Prof. Dr. C. Syldatk

Vorwort

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe (TH) mit der Hilfe und Unterstützung zahlreicher Menschen, denen ich an dieser Stelle ganz herzlich danken möchte.

Herrn Prof. Fritz H. Frimmel danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit meine Dissertation am Lehrstuhl für Wasserchemie anzufertigen. Seine Offenheit gegenüber den eigenen Ideen und das Fördern und Fordern des Blicks über den Tellerrand, haben maßgeblich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus war die sehr gute instrumentelle Ausstattung des Instituts von unschätzbarem Wert.

Herrn Prof. Christoph Syldatk möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Sehr herzlich danken möchte ich Herrn Priv.-Doz. Christian Zwiener für zahlreiche intensive Diskussionen sowie für fachliche und persönliche Impulse die einen bedeutenden Beitrag zu dieser Arbeit geliefert haben.

Mein besonderer Dank gilt allen Kolleginnen und Kollegen, die durch ihre tatkräftige Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Im einzelnen bedanke ich mich bei Elly Karle (Probenahmen, HPLC- und IC-Analytik), Axel Heidt (Aufstellung von Pilotanlagen, THM-Analytik), Dr. Philip Hörsch und Sandra Baumann (mikrobiologische Untersuchungen), Dr. Margit Müller (YES-Assay), Reinhard Sembritzki (Metallanalytik), Ulrich Reichert (IC-Analytik), Dominik Bandare (AOX-Analytik), Gabi Kolliopoulos bzw. Mathias Weber (SED-UV/OCD-Messungen) und Dunja Haak (Software und EDV-Fragen).

Viele der angewandten Verfahren und Technologien wurden mir von engagierten Kollegen nähergebracht, denen ich dafür sehr herzlich danken möchte. Priv.-Doz. Christian Zwiener und Dr. Gerd Ohlenbusch danke ich für die Hilfe zur LC- und GC-MS, Dr. Andreas Gorenflo danke ich für die Einführung in die Handhabung der Membrananlagen. Darüber hinaus danke ich Dr. Philip Hörsch für die Überlassung des Oxidationsreaktors und Dr. Margit Müller für die kompetente Einführung in das Gebiet der Messung endokriner Wirkungen mit Hilfe des Yeast-Estrogen-Assays. Die modifizierten Hefen wurden dankenswerter Weise von John Sumpter, Brunel University, UK zur Verfügung gestellt.

Meinen Seminar- und Diplomarbeitern Daniela Rousova, Nils Perschnick, Heiko Hikl, Fabian Kunz, Günther Braun, Benjamin Dietrich und Markus Gehres möchte ich für ihre Mitarbeit danken. Jeder von ihnen hat auf seine eigene Art zur Entstehung dieser Arbeit und zu meiner persönlichen Entwicklung beigetragen. Darüber hinaus möchte ich meinen HiWis Benjamin Dietrich, Heike Hoffmann, Andreas Speck, Heiko Hikl, Sebastian Stahl, Samuel Seeger und Dara Velasquez für ihr sorgfältiges und fleißiges Arbeiten danken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Atmosphäre, die dazu beigetragen hat, dass ich mich stets wohl gefühlt habe. Danken möchte ich insbesondere Dr. Gudrun Abbt-Braun für die Unterstützung bei den unverzichtbaren organisatorischen Arbeiten und die Hilfestellung im institutionellen Alltag. Herrn Rafael Peschke danke ich für seine tatkräftige Unterstützung bei der LCMS-Analytik, durch die er mir Zeit verschaffte um diese Arbeit zu Papier zu bringen .Ein ganz besonderer Dank gilt meiner langjährigen Bürokollegin Elly Karle, die mir durch ihre heitere und erfrischende Art die Tiefs des Doktorandendaseins überstehen half.

Ein besonderes Dankeschön geht an Priv.-Doz. Christian Zwiener, Dr. Margit Müller, Angela Klüpfel und Benjamin Dietrich für ihre sorgfältigen und kritischen Korrekturen, die den vorliegenden Text um einiges aufgewertet haben.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsverbundvorhabens „Sicherheit von Schwimm- und Beckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“ angefertigt. Den Mitarbeitern im Projekt danke ich für die tatkräftige Unterstützung, die Bereitstellung von Schwimmbeckenwasser und die intensiven Diskussionen bei den Projektbesprechungen. Mein besonderer Dank gilt Dr. Petra Waldmann für die Charakterisierung der Extrakte von Schwimmbeckenwässern und Permeaten der Membranfiltration mit dem Comet-Assay.

Herrn Johannes Schmitz und Herrn Martin Fehrle vom Sport- und Bäderamt der Stadt Karlsruhe danke ich für die Erlaubnis zur Entnahme von Proben aus den Becken der verschiedenen städtischen Frei- und Hallenbäder und die Möglichkeit zur Aufstellung der Pilotanlagen zur Aufbereitung von Beckenwasser.

Ein Reisestipendium der Gordon Research Conferences (GRC) ermöglichte es, einen Teil der Ergebnisse bei der Gordon Research Conference „Drinking water disinfection by-products“ Mount Holyoke College, South Hadley, MA, USA im Jahr 2006 zu präsentieren.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Frau Susanne, die es im Verlauf meiner Studien- und Promotionszeit nicht immer leicht mit mir hatte, für ihre Geduld mit mir und für die Motivation diese Arbeit zu Papier zu bringen. Meinen Eltern Maria und Heinz Glauner danke ich für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung in den letzten 36 Jahren.

The great pleasure in life is doing what people say you cannot do.

Walter Bagehot (1826 – 1877)

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Stand des Wissens.....	3
2.1	Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser.....	3
2.1.1	Wichtige Begriffe der Schwimmbeckenwasseraufbereitung	3
2.1.2	Anforderungen an die Wasserbeschaffenheit	4
2.1.2.1	<i>Mikrobiologische Qualitätskriterien</i>	4
2.1.2.2	<i>Physikalische und chemische Qualitätskriterien</i>	6
2.1.3	Ermittlung der Wasserlast	7
2.1.4	Anerkannte Verfahrenskombinationen zur Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung	9
2.1.5	Wirkungsweise und Effizienz verschiedener Verfahrensstufen	11
2.1.5.1	<i>Flockungfiltration</i>	11
2.1.5.2	<i>Desinfektion</i>	12
2.1.5.3	<i>Oxidation mit Ozon</i>	14
2.1.5.4	<i>Adsorption an Aktivkohle</i>	18
2.1.6	Alternative Aufbereitungstechniken.....	19
2.1.6.1	<i>Membranfiltration</i>	19
2.1.6.2	<i>Photochemische Reaktionen</i>	21
2.1.6.3	<i>Advanced Oxidation Processes (AOP)</i>	22
2.2	Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser	24
2.2.1	Allgemeines.....	24
2.2.2	Einfluss des pH-Werts, der Temperatur und der Reaktionszeit	25
2.2.3	Füllwasserzusammensetzung und Chlordosis.....	26
2.2.4	Vorläuferverbindungen.....	29
2.2.4.1	<i>Natürliche organische Verbindungen</i>	29
2.2.4.2	<i>Körperbürtige Belastungsstoffe.....</i>	31
2.2.4.3	<i>Kosmetische UV-Filtersubstanzen als Beckenwasserverunreinigungen.....</i>	33
2.2.5	Exposition von Schwimmern gegenüber DNP	35
2.2.5.1	<i>Konzentrationen der DNP in Schwimmbeckenwasser.....</i>	35
2.2.5.2	<i>Aufnahmepfade für DNP</i>	37
2.2.5.3	<i>Gesundheitliche Beeinträchtigungen durch die DNP</i>	39
2.3	Analytische Verfahren zur DNP-Charakterisierung	41
2.3.1	Allgemeines.....	41
2.3.2	Indikatorparameter	41
2.3.3	Chemische Gruppen- und Summenparameter	42
2.3.4	Einzelstoffanalytik	44

2.3.5 Biologische Testsysteme	46
2.3.5.1 <i>Bestimmung gentoxischer Wirkungen</i>	46
2.3.5.2 <i>Bestimmung der endokrinen Aktivität von DNP</i>	47
3 Experimenteller Teil	51
3.1 Untersuchte Schwimmbäder	51
3.2 Analytische Methoden.....	52
3.2.1 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur	52
3.2.2 Freies Chlor und Gesamtchlor	53
3.2.3 Gelöstes Ozon	53
3.2.4 Gelöster organischer Kohlenstoff.....	54
3.2.5 Anionenchromatographie	54
3.2.6 Adsorbierbare, organisch gebundene Halogene (AOX).....	55
3.2.7 Trihalogenmethane (THM) und halogenierte Acetonitrile	55
3.2.8 AOX- und THM-Bildungspotenziale	56
3.2.9 UV/VIS-Spektroskopie	56
3.2.10 HPLC-UV-Analytik.....	57
3.2.11 HPLC-MS/MS-Analytik.....	57
3.2.11.1 <i>Bestimmung von Aldehyden und Glyoxalen nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH)</i>	58
3.2.11.2 <i>Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit weiteren Reagenzien</i>	58
3.2.11.3 <i>Bestimmung von UV-Filtersubstanzen</i>	59
3.2.11.4 <i>Charakterisierung unbekannter Reaktionsprodukte mit HPLC-MS/MS</i>	60
3.2.12 GC-MS-Analytik	60
3.2.13 Endokrine Aktivität von UV-Filtersubstanzen und ihrer Chlorungsprodukte.....	61
3.3 Modellreaktionen zur DNP-Bildung.....	62
3.3.1 Wiederholte Chlorung von Schwimmbeckenwasser	62
3.3.2 Chlorung von Filtersand	63
3.3.3 Chlorung von körperfürtigen Substanzen und NOM	63
3.3.4 Chlorung von UV-Filtersubstanzen	65
3.4 Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit Membranverfahren	65
3.4.1 Verwendete Membranen.....	65
3.4.2 Bestimmung der Trenngrenzen von Membranen.....	66
3.4.3 Laborversuche zur Ultra- und Nanofiltration	67
3.4.3.1 <i>Dead-End-Filtration mit Membranrührzellen</i>	67
3.4.3.2 <i>Fraktionierung von Schwimmbeckenwasser mit 2-stufiger Membranfiltration</i>	67

3.4.4	Pilotversuche zur Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser	69
3.5	Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit Oxidationsverfahren im Labormaßstab.....	70
3.6	Laborversuche zur Verfahrenskombination Membranfiltration – AOP	72
4	Ergebnisse und Diskussion	75
4.1	Nachweis ausgewählter Belastungsstoffe des Schwimmbeckenswassers	75
4.1.1	Bestimmung von Carbonylverbindungen	75
4.1.1.1	<i>Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH)</i>	75
4.1.1.2	<i>Derivatisierung mit O-Carboxymethylhydroxylamin (CMHA)</i>	81
4.1.1.3	<i>Derivatisierung mit O-(4-Nitrobenzyl)hydroxylamin (NBHA)</i>	88
4.1.2	Bestimmung ausgewählter UV-Filtersubstanzen	93
4.2	Charakterisierung der Belastungssituation in Freibädern anhand von Summenparametern.....	95
4.3	Belastung von Schwimmbeckenwässern mit ausgewählten Spurenverunreinigungen	97
4.3.1	Carbonylverbindungen als Belastungsstoffe in Schwimmbeckenwasser.....	97
4.3.2	Belastung von Schwimmbeckenwasser mit UV-Filtersubstanzen	102
4.3.2.1	<i>Vergleich verschiedener Beckenarten</i>	102
4.3.2.2	<i>Verlauf der UV-Filterkonzentrationen im Tages- und Wochengang.....</i>	105
4.3.2.3	<i>Verhalten von UV-Filtersubstanzen bei der Flockungsfiltration</i>	106
4.4	Zeitlicher Verlauf von Belastungseintrag und DNP-Bildung	107
4.5	Modellrechnung zum Eintrag und zur Elimination von Belastungsstoffen	110
4.5.1	Annahmen zur Modellentwicklung	110
4.5.2	Modellierung der DOC-Konzentration im Schwimmbeckenwasser.....	112
4.5.3	Validierung der Modellrechnungen mit DOC-Messungen	114
4.6	Modellreaktionen zur DNP-Bildung.....	118
4.6.1	Wiederholte Chlorung von Schwimmbeckenwasser	118
4.6.2	Chlorung von belastetem Filtersand	120
4.6.3	Chlorung körperfürbiger Stoffe und natürlicher, organischer Substanzen	122
4.6.4	DNP-Bildungspotenziale kosmetischer UV-Filtersubstanzen	127

4.6.5 Bildung chlorierter Reaktionsprodukte ausgewählter UV-Filtersubstanzen	130
4.6.5.1 <i>Bildung und Identifizierung von Reaktionsprodukten bei der Chlorung von BP3</i>	130
4.6.5.2 <i>Bildung und Identifizierung von Reaktionsprodukten bei der Chlorung von ODPABA</i>	140
4.6.5.3 <i>Bildung und Identifizierung von Reaktionsprodukten bei der Chlorung von BMDBM</i>	142
4.7 Elimination von Belastungsstoffen durch Membranverfahren	146
4.7.1 Pilotversuche zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser	146
4.7.2 Fraktionierung organischer Belastungsstoffe in Schwimmbeckenwasser durch Membranfiltration	150
4.7.2.1 <i>Trenngrenzenbestimmung der verwendeten Membranen</i>	150
4.7.2.2 <i>Charakterisierung der fraktionierten Beckenwässer</i>	152
4.8 Elimination von Belastungsstoffen durch Oxidationsverfahren.....	156
4.8.1 Charakterisierung des Laborreaktors.....	156
4.8.2 Charakterisierung der eingesetzten Schwimmbeckenwässer.....	157
4.8.3 Aufbereitungseffizienz der AOP im Vergleich zur Ozonung.....	157
4.8.4 Einfluss der Ozondosis und der Oxidationszeit auf die DNP-Elimination.....	159
4.9 Toxikologische Charakterisierung von ausgewählten Belastungsstoffen	162
4.9.1 Endokrine Aktivität von UV-Filtersubstanzen und ihrer Chlorungsprodukte.....	162
4.9.2 Gentoxikologische Charakterisierung von Schwimmbeckenwasserfraktionen.....	166
4.9.3 Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Aufbereitung	168
4.10 Alternative Aufbereitung zur Schwimmbeckenwasseraufbereitung	168
4.10.1 Verfahrenskombination Membranfiltration – AOP im Laborversuch	168
4.10.2 Verfahrensschema zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit Membranverfahren und AOP	171
5 Zusammenfassung.....	173
6 Ausblick	179
7 Literatur	181
8 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	197
8.1 Verwendete Symbole.....	197
8.2 Verwendete Akronyme	198

9	Abbildungsverzeichnis	201
10	Tabellenverzeichnis	207
11	Anhang	209

1 Einleitung und Problemstellung

Die öffentlichen Bäder zählen mit mehr als 250 Mio. Besuchern im Jahr zu den beliebtesten kulturellen Einrichtungen in Deutschland. Aus den hohen Besucherzahlen ergeben sich besondere Anforderungen an die Wasserqualität in den Schwimm- und Badebecken. Diesen Anforderungen wird im Infektionsschutzgesetz (IfSG) in der Fassung vom 20. Juli 2000 Rechnung getragen (DEUTSCHLAND 2000). Die Umsetzung der gesetzlichen Anforderungen in technische Regeln erfolgte in den fünf Teilen der DIN 19643, in denen die allgemeinen Anforderungen an das Beckenwasser sowie vier verschiedene Verfahrenskombinationen zur Aufbereitung festgelegt wurden (DIN 1997 A BIS c, DIN 1999, DIN 2000). Alle Aufbereitungskonzepte beinhalten eine Kreislaufführung des Beckenwassers, die Flockungfiltration zur Elimination gelöster organischer Wasserinhaltstoffe und die abschließende Desinfektion mit Chlor. Dabei ist zu beachten, dass auch im Beckenwasser eine Mindestkonzentration an freiem Chlor vorzuhalten ist, da jeder Badegast eine Vielzahl von z.T. pathogenen Mikroorganismen in das Beckenwasser einträgt. Neben den Mikroorganismen bringen die Badegäste eine Reihe weiterer Belastungsstoffe in Form von Schweiß, Urin, Haaren, Hautschuppen und Kosmetika in das Wasser ein. Auch das Füllwasser enthält organische Wasserinhaltstoffe (z.B. Huminstoffe), die zur Belastung des Wassers beitragen.

Aus der Reaktion dieser Belastungsstoffe mit dem gelösten Chlor, das dem Wasser zur Desinfektion zugegeben wird, entstehen Desinfektionsnebenprodukte (DNP), deren bekannteste Vertreter die Trihalogenmethane (THM) sind (AIKING ET AL. 1994, JUDD UND JEFFREY 1995, JUDD UND BLACK 2000, KIM ET AL. 2002). Daneben werden zahlreiche weitere Verbindungen wie z.B. die Halogenessigsäuren oder die halogenierten Acetonitrile und viele nicht näher charakterisierte Stoffe gebildet (SINGER 1994, WEINBERG 1999). Aus der Reaktion mit stickstoffhaltigen Substanzen entstehen die sog. Chloramine (EICHELSDÖRFER ET AL. 1975, ALOUNI UND SEUX 1988, SCULLY ET AL. 1988), deren Konzentration im Rahmen der täglichen Überwachung als gebundenes Chlor bestimmt werden muss, und Stickstofftrichlorid, das im Zusammenhang steht mit dem typischen Hallenbadgeruch und der Reizwirkung der Schwimmbadluft (STOTTMEISTER UND VOIGT 2006). Die weniger flüchtigen halogenierten DNP können in der Summe als an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) erfasst werden.

Die Überwachung der Beckenwasserqualität erfolgt anhand verschiedener hygienischer und physikalisch-chemischer Indikatorparameter, wie *Escherichia coli*, *Legionella spec.* und der Zahl der koloniebildenden Einheiten (KBE) sowie des Redoxpotenzials, des Gehalts an freiem und gebundenem Chlor und der Trihalogenmethane, für die in DIN 19643 Grenzwerte festgelegt wurden. Die Desinfektionsnebenprodukte können zur Entstehung von Hautreizzungen und Augenrötungen bei den Badegästen führen (EICHELSDÖRFER ET AL. 1975, WILDSOET UND CHISWELL 1989, ERDINGER ET AL. 1998) und stehen im Verdacht, die Entstehung von Asthma auszulösen bzw. zu beschleunigen (BERNARD ET AL. 2003, STOTTMEISTER UND VOIGT 2006). Deshalb ist man bemüht, die Konzentration dieser Stoffe im Schwimmbeckenwasser zu verringern.

Eine Minimierung der Desinfektionsnebenprodukte erfordert die Verringerung der durch den Badegast eingetragenen organischen Belastungsstoffe und die Eliminierung der unvermeidlich gebildeten halogenorganischen Verbindungen durch die Aufbereitung. Dazu ist die konventionelle Aufbereitung, die im wesentlichen auf einer Flockungfiltration beruht jedoch

nur in begrenztem Maße geeignet. Eine Einhaltung der Grenzwerte ist daher bei hohen Besucherzahlen häufig nur durch eine verstärkte Frischwasserzufuhr zu erreichen. Entsprechend DIN 19643 ist bei einer sehr starken Belastung des Schwimm- und Badebeckens eine zusätzliche Aufbereitung über eine Ozonung bzw. eine Adsorption an Aktivkohle vorzusehen. Der Großteil der öffentlichen Bäder, auch solche mit sehr hoher Beckenauslastung, verfügt jedoch lediglich über die einfache Aufbereitung ohne diese zusätzlichen Verfahrensschritte. In einer vor kurzem durchgeföhrten Befragung in 62 der 6500 Bäder in Deutschland zeigte sich darüber hinaus ein Sanierungsbedarf in etwa 50 % der öffentlichen Bäder (STAUDER UND BALDAUF 2004). Moderne Aufbereitungsmethoden wie Membranverfahren oder erweiterte Oxidationsverfahren (*advanced oxidation processes*, AOP), die z.T. in der Trinkwasseraufbereitung Anwendung finden, werden bislang noch nicht in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung eingesetzt.

Im Rahmen dieser Untersuchung sollte die Bedeutung der verschiedenen in das Beckenwasser eingetragenen Belastungsstoffe für die Bildung der DNP untersucht und bilanziert werden. Dabei sollten sowohl die im Füllwasser enthaltenen natürlichen organischen Stoffe als auch die von den Badegästen eingetragenen Substanzen im Rahmen von Modellexperimenten mit dem Desinfektionsmittel Chlor umgesetzt und die Tendenz zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten quantifiziert werden. Parallel dazu sollten in verschiedenen öffentlichen Bädern umfangreiche Messkampagnen zum Auftreten von Belastungsstoffen und Desinfektionsnebenprodukten im Beckenwasser und nach der Aufbereitung durchgeführt werden. Zur Bewertung der Modellreaktionen und der Belastung der Schwimmbeckenwässer kamen zusätzlich zu den bewährten Indikatorparametern der DIN 19643 weitere Messparameter zum Einsatz. Dazu gehörte z.B. die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (*dissolved organic carbon*, DOC), der Summe der an Aktivkohle adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX), verschiedener Einzelstoffe wie der polaren, multifunktionellen Carbonyle aber auch die Verwendung von biologischen Testsystemen wie dem Comet-Assay und dem *Yeast Estrogen Screen* (YES). Die gewonnenen Daten sollten dazu dienen, die Anforderungen an die Aufbereitungstechnik in den öffentlichen Bädern möglichst genau beschreiben zu können um diese zu optimieren. Als Alternativen zu den Verfahrenskombinationen der DIN 19643 sollten die Möglichkeiten und Grenzen der Membranverfahren und der erweiterten Oxidationsverfahren im direkten Vergleich zu einer konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung untersucht werden. Dies erfolgte anhand realer Schwimmbeckenwässer, im Laborversuch und im Pilotmaßstab in einem öffentlichen Freibad.

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse sollte schließlich eine Aufbereitungsanlage konzipiert werden, die den Anforderungen der Schwimmbeckenwasseraufbereitung ideal gerecht wird und nur zu einer minimalen Bildung gesundheitlich bedenklicher DNP bei vertretbaren Betriebskosten führt. Damit sollte das Ziel erreicht werden, durch den Mehrwert der Qualitätsverbesserung des Beckenwassers insgesamt zu einer Steigerung des Wohlbefindens der Badenden beizutragen, ohne dass es zum typischen Hallenbadgeruch und den häufig auftretenden Augenreizungen beim Schwimmbadbesuch kommt.

2 Stand des Wissens

2.1 Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser

Schwimmen und Baden gehört weltweit zu den beliebtesten Freizeitbeschäftigungen. In Deutschland zählen die öffentlichen Frei- und Hallenbäder in jedem Jahr über 250 Millionen Besucher (ERDINGER ET AL. 2004). Aus der gleichzeitigen Nutzung von Schwimmbecken durch viele Personen ergeben sich, insbesondere aus hygienischen Gesichtspunkten, besondere Anforderungen an die Wasserqualität. International besteht Übereinstimmung darin, dass Schwimmbeckenwasser desinfiziert werden muss. Darüber hinaus wird das Schwimm- und Badebeckenwasser im Allgemeinen in einem Nutzungs- und Aufbereitungskreislauf geführt. Daraus entsteht die Möglichkeit, dass es zu einer Anreicherung von Mikroorganismen oder Belastungsstoffen und ihren Reaktionsprodukten kommt (HOFMANN UND EICHELSDÖRFER 1995). Die Tendenz zur Bildung von Reaktionsprodukten ist aufgrund der erhöhten Wassertemperaturen in der Regel größer als bei der Aufbereitung von Trinkwasser. Im Gegensatz zu den Naturbadegewässern gibt es für den Bau und Betrieb von Schwimmbädern keine einheitliche europäische Regelung (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999). In Deutschland wird der Betrieb der öffentlichen Bäder durch §38 Abs. 2 des Infektionsschutzgesetzes vom 20. Juli 2000 geregelt (DEUTSCHLAND 2000). Für die Umsetzung gibt es nach wie vor keine bundesweit einheitliche gesetzliche Vorschrift, nachdem der „Schwimm- und Badebeckenwasserverordnung (SchwBadeV)“ im November 2002 die Zustimmung im Bundesrat verweigert wurde. Für die Beurteilung der Wasserqualität werden daher die Bestimmungen der DIN 19643 herangezogen (BRUMMEL 1989).

2.1.1 Wichtige Begriffe der Schwimmbeckenwasseraufbereitung

Der Begriff des **öffentlichen Schwimmbads** kennzeichnet Einrichtungen, die der Öffentlichkeit oder auch nur einem bestimmten Personenkreis (Hotelgäste, Vereine, Schulklassen) zum Schwimmen und Baden zugänglich sind. Das in einem künstlich angelegten Becken zur Verfügung gestellte Wasser wird als **Beckenwasser** bezeichnet und wird in der Regel in einem Aufbereitungszyklus aufbereitet. Dies geschieht, um die **Wasserlast**, d.h. die beim Gebrauch des Beckenwassers eingetragenen Verunreinigungen physikalisch-chemischer und biologischer Art zu entfernen. Die Erstbefüllung bzw. Nachfüllung einer Schwimmbadanlage erfolgt mit dem sog. **Füllwasser**, das Trinkwasserqualität aufweisen muss. Wasser, das aufgrund einer Störung des Beckenwasserspiegels aus dem Becken ausgetragen wird, bezeichnet man als **Schwallwasser**. Es gelangt zusammen mit dem **Überlaufwasser**, das im Rahmen der Beckendurchströmung aus dem Becken abfließt, in den **Schwallwasserspeicher**, der die Funktion eines Ausgleichsbehälters übernimmt. Das dort zwischengespeicherte Wasser wird der Aufbereitungsanlage zugeführt und wird als **Rohwasser** bezeichnet. Die Anlage zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser wird als **Verfahrenskombination** bezeichnet, da sie vom Rohwassereintritt bis zum Austritt des aufbereiteten Wassers, des sog. **Reinwassers** hinter der Desinfektionsstrecke eine Reihe von Verfahrensschritten umfasst. Zur Beurteilung der Wasserqualität wird dem Schwimmbecken kontinuierlich **Messwasser** entnommen und einer Redox- und Chlormessung zugeführt. Als

Schlammwasser wird schließlich das bei der Spülung der Flockungsfilter anfallende und in die Kanalisation abzuleitende Wasser bezeichnet (HERSCHMAN 1980).

2.1.2 Anforderungen an die Wasserbeschaffenheit

2.1.2.1 Mikrobiologische Qualitätskriterien

Von jedem Benutzer eines Schwimmbeckens werden durchschnittlich $2,3 \cdot 10^9$ bis $2,6 \cdot 10^9$ Mikroorganismen in das Wasser eingetragen, die teilweise pathogen sind und für die Entstehung von Infektionskrankheiten verantwortlich sein können (HÄSELBARTH 1988). Da es in der Bundesrepublik, im Gegensatz zu vielen anderen Ländern, kein Erfassungs- und Meldesystem für wasserbedingte Infektionen gibt, liegen aus Deutschland keine Informationen über die Ausbreitung von Infektionen im Zusammenhang mit Schwimmbadbussen vor (GORNIK ET AL. 2000, KRAMER ET AL. 2001).

In anderen Ländern, wie z.B. den USA und Großbritannien, wird offener über die Ausbrüche von Infektionskrankheiten durch Schwimmbadbeseuche berichtet, sofern ein Zusammenhang erkannt wird. Zwischen 1990 und 2000 gab es allein in den USA mindestens 150 Ausbrüche von Infektionskrankheiten mit mehreren Tausend Erkrankungsfällen, die mit dem Verschlucken von fäkal verunreinigtem Schwimmbeckenwasser in Verbindung standen (CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION 2005). Neben Durchfallerkrankungen traten im Zusammenhang mit der Nutzung von Schwimmbeckenwasser auch Haut-, Augen- und Mittelohrinfektionen auf (MARTINS ET AL. 1995). Verantwortlich für diese durch das Wasser übertragenen Erkrankungen sind Bakterien (*Shigella*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas*), Viren (Adenoviren, Hepatitis A, Noroviren, Echoviren) und Protozoen (*Giardia*, *Cryptosporidium*) (BULL ET AL. 1995, WHO 2000). Etwa ein Viertel aller Ausbrüche von Infektionskrankheiten im Zusammenhang mit der Nutzung von Schwimmbeckenwasser gehen auf Erreger zurück, die empfindlich auf Chlor reagieren (z.B. *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), und könnten durch eine ordnungsgemäß ausgeführte Desinfektion verhindert werden (BULL ET AL. 1995, CINPINISKI ET AL. 2003). Beispiele aus der Vergangenheit sind *Escherichia coli* O157:H7-Infektionen durch fäkale Verunreinigungen in einem schlecht desinfizierten Schwimmbecken eines Freizeitparks in Georgia, USA, mit 18 Krankheitsfällen (FRIEDMAN ET AL. 1999) und in einem nicht gechlorten Kinderplanschbecken in Schottland mit 2 Krankheitsfällen (BREWSTER ET AL. 1994). Während diese Erreger in Wasser ohne Chlorzugabe mehrere Tage überleben können, werden sie bei $\rho(\text{Cl}_2) = 0,5 \text{ mg/L}$ freiem Chlor innerhalb von 30 Sekunden um mehr als vier Größenordnungen reduziert (RICE ET AL. 1999, ZHAO ET AL. 2001). Auch die Übertragung von *Legionella pneumophila* über Schwimmbeckenwasser kann durch eine Desinfektion mit Chlor wirkungsvoll verhindert werden (LEONI ET AL. 2001). Demgegenüber sind *Mycobakterien*, die Auslöser von Hautgeschwüren und ernsthaften Lungenerkrankungen, resistenter gegenüber Chlor. *Mycobakterien* konnten im aufbereiteten Wasser verschiedener Schwimmbäder in Spanien nachgewiesen werden, wenn die Konzentration des freien Chlors $\rho(\text{Cl}_2) < 0,7 \text{ mg/L}$ waren (LEONI ET AL. 1999).

Im Zusammenhang mit der Nutzung von Schwimmbeckenwasser steht eine Reihe von Magen-Darm-Infektionen, die auf Cryptosporidien oder Giardien zurückgeführt werden können (EVERKA ET AL. 2001, STUART ET AL. 2003). Insbesondere die Dauerformen dieser

parasitischen Protozoen sind extrem chlorbeständig und können auch in ordnungsgemäß betriebenen Schwimmbecken mehrere Tage überleben. Im Modellversuch waren Cryptosporidium-Oocysten bei Anwesenheit von $\rho(\text{Cl}_2) = 2 \text{ mg/L}$ auch nach 3 Tagen noch infektiös gegenüber Mäusen. Für eine ausreichende Desinfektion war eine hohe Chlorexposition mit $c\cdot t$ -Werten (siehe Kapitel 2.1.5.2) von über $8640 \text{ mg}\cdot\text{min/L}$ erforderlich (CARPENTER ET AL. 1999). Für eine Ansteckung ist die Aufnahme weniger Cryptosporidium-Oocysten ausreichend, so dass bereits eine einzige fäkale Verunreinigung ein ganzes Schwimmbecken kontaminieren kann. In Folge einer Cryptosporidium-Kontamination des Wassers eines Schwimmbades in Ohio, USA, erkrankten gleichzeitig mehr als 700 Personen; in Nebraska, USA, erkrankten gleichzeitig 225 Besucher eines Schwimmbades (VEVERKA ET AL. 2001). Zusätzlich zur Resistenz der Cryptosporidium-Oocysten gegen viele Desinfektionsmittel, stellt ihre geringe Größe von 4 bis 6 μm eine Herausforderung für die konventionelle Flockungsfiltration bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung dar (CARPENTER ET AL. 1999).

Diese Beispiele verdeutlichen die Notwendigkeit, die hygienische Qualität von Schwimmbeckenwasser regelmäßig zu kontrollieren. In der Regel erfolgt die Überwachung anhand von suspendierten, überlebensfähigen Indikatororganismen. Als Indikatororganismen sind Mikroorganismen geeignet, die sich leicht kultivieren lassen, bereits häufiger in Schwimmbeckenwasser identifiziert worden sind, eine bekannte Resistenz gegenüber gängigen Desinfektionsverfahren aufweisen und potenziell pathogen sind bzw. mit pathogenen Mikroorganismen vergesellschaftet sind (IBARLUZEA ET AL. 1998). Aktuell werden dabei Mikroorganismen berücksichtigt, die auf fäkale Verunreinigungen zurückgehen oder üblicherweise in Mund und Nase oder auf der Haut angesiedelt sind (MARTINS ET AL. 1995). Die Überwachungswerte orientieren sich meistens an den Werten, die auch für Trinkwasser angewendet werden. International besteht Einigkeit darüber, als Indikatororganismen die Zahl keimbildender Einheiten, *Escherichia coli* und die coliformen Keime zu bestimmen. Zusätzlich werden in Deutschland *Pseudomonas aeruginosa* und *Legionella pneumophila* im Schwimmbeckenwasser bestimmt (DIN 1997 A). In anderen europäischen Ländern werden *Staphylococcus aureus*, ein Erreger von Hauteiterungen, und *Candida albicans* überwacht (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999). Beide Mikroorganismen sind resistent gegenüber höheren Chlorkonzentrationen, und es konnte eine Korrelation zwischen der Zahl der Badegäste und ihrem Auftreten im Schwimmbeckenwasser beobachtet werden (MARTINS ET AL. 1995). Bislang wird in keinem europäischen Land das Schwimmbeckenwasser auf Viren untersucht, obwohl es im Zusammenhang mit der Nutzung von Schwimmbecken eine Reihe von Virusinfektionen gab (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999). Auch die erhebliche Chlorresistenz der Cryptosporidium-Oocysten ist in keiner europäischen Regelung berücksichtigt (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999).

Beim Vergleich der dargestellten Beispiele mit der riesigen Zahl der öffentlichen Bäder weltweit wird deutlich, dass die regelmäßige Überwachung der hygienischen Qualität des Beckenwassers anhand von Indikatororganismen und die gängige Praxis der Desinfektion das Risiko der Ausbreitung von Infektionskrankheiten im Zusammenhang mit Schwimmab-besuchen wirkungsvoll minimiert. Dennoch weisen die Beispiele darauf hin, dass teilweise weitere Indikatororganismen für eine umfassende Beurteilung der hygienischen Qualität erforderlich wären. Darüber hinaus könnte die hygienische Sicherheit auch durch weitere bzw. alternative Aufbereitungsverfahren erhöht werden.

2.1.2.2 Physikalische und chemische Qualitätskriterien

Die Anforderungen an Schwimmbeckenwasser aus physikalisch-chemischer Sicht sind eng verknüpft mit den hygienischen Anforderungen an das Wasser. Durch die Zugabe eines oxidierenden Desinfektionsmittels soll das Schwimmbeckenwasser selbst desinfizierende Eigenschaften erhalten. In der Regel wird für die Desinfektion des Beckenwassers Chlor in seinen verschiedenen Speziesformen eingesetzt. Während DIN 19643 Konzentrationen an freiem Chlor von $\rho(\text{Cl}_2) = 0,3 \text{ mg/L}$ bis maximal $\rho(\text{Cl}_2) = 0,6 \text{ mg/L}$ fordert, existieren in anderen Ländern Vorschriften, die Konzentrationen von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ bis $\rho(\text{Cl}_2) = 5 \text{ mg/L}$ vorsehen (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999). Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, welcher Indikatororganismus für die Beurteilung der Desinfektionsleistung herangezogen wird. Im Rahmen der DIN 19643 ist es erforderlich, den relativ chlorempfindlichen Modellkeim *Pseudomonas aeruginosa* im Beckenwasser innerhalb von 30 Sekunden um 4 Größenordnungen zu reduzieren. Für weitere Mikroorganismen wie z.B. Fäkalstreptokokken, die in Deutschland nicht kontrolliert werden, wurde für eine erfolgreiche Desinfektion eine erforderliche Konzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 2,6 \text{ mg/L}$ extrapoliert (IBARLUZEA ET AL. 1998). Aufgrund verschiedener Einflussfaktoren, wie z.B. der Zahl der Badegäste, der Umgebung des Beckens und der Effizienz der Aufbereitung, kann eine Beurteilung der hygienischen Qualität des Wassers nicht alleine anhand der Konzentration des Desinfektionsmittels erfolgen (IBARLUZEA ET AL. 1998). Wegen der Oxidation verschiedener organischer und anorganischer Wasserinhaltsstoffe wird die Desinfektionskapazität des freien Chlors reduziert, so dass bei schlechter Wasserqualität für eine wirkungsvolle Desinfektion eine höhere Konzentration des Desinfektionsmittels erforderlich ist (CARLSON ET AL. 1968). Dieser Zusammenhang spiegelt sich im Redoxpotenzial wider, das als Summenparameter die Konzentration aller oxidierenden und reduzierenden Spezies im Wasser erfasst, und in Deutschland und Österreich kontinuierlich überwacht wird (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999). Dies gewährleistet indirekt die lückenlose Überwachung der hygienischen Beschaffenheit des Beckenwassers ohne Personalaufwand (CARLSON ET AL. 1968, BRUMMEL 1988).

Die Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser können in vier Gruppen eingeteilt werden: Mikroorganismen, suspendierte Stoffe, kolloidale Stoffe und gelöste Verbindungen (BRUMMEL 1988). Zur Quantifizierung der in das Beckenwasser eingetragenen Verunreinigungen ist in DIN 19643 die Überwachung der Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat vorgesehen (BRUMMEL 1988). Eine Beckenbenutzung ist mit dem Eintrag von Stoffen verbunden, der sich als Verbrauch von Oxidationsäquivalenten ausdrücken lässt und dem Verbrauch von 4 g KMnO₄ bzw. 1 g O₂ pro Badegast entspricht. Die Oxidierbarkeit erfasst als Summenparameter für alle oxidierbaren Substanzen insbesondere die Substanzen, die eine Reaktivität gegenüber dem Desinfektionsmittel Chlor aufweisen. Die Oxidierbarkeit des aufbereiteten Wassers sollte nach Möglichkeit niedriger sein als die des Füllwassers. Dies wird als Nachweis für eine einwandfreie chemisch-oxidative Wirksamkeit der Chlorung angesehen (BRUMMEL 1988).

Da die Desinfektion partikelgebundener Mikroorganismen deutlich langsamer erfolgt als die von suspendierten Organismen, soll das Beckenwasser frei von Trübstoffen sein. Auf eine Messung der Trübung kann jedoch verzichtet werden, wenn die Sichttiefe nicht einge-

schränkt ist. Dies entspricht Trübungswerten von weniger als 0,05 FTU (*formacin turbidity units*, Trübungseinheiten Formazin), was im Bereich der Nachweisgrenze üblicher Messgeräte liegt (GROHMANN 1995).

Auch für die Konzentration des Nitrats wurde ein Grenzwert festgelegt, der jedoch nicht toxikologisch begründet ist, sondern als Parameter für eine ausreichende Frischwasserzugabe angesehen werden kann (BRUMMEL 1988). Als Reaktionsprodukt der Chlorung wird im Schwimmbeckenwasser mehrmals täglich das gebundene Chlor bestimmt, das als Summenparameter für organische und anorganische Chloramine gilt. In regelmäßigen Abständen werden darüber hinaus die Trihalogenmethane bestimmt. In Deutschland sind Maximalwerte von ρ (geb. Cl₂) = 0,2 mg/L und ρ (THM) = 20 µg/L (als Chloroform) einzuhalten (DIN 1997 A). In anderen europäischen Ländern darf das gebundene Chlor Konzentrationen von bis zu 1 mg/L erreichen. Die Trihalogenmethane werden nur in Deutschland, Dänemark und der Schweiz reglementiert (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999). Durch eine ordnungsgemäße Beckenwasseraufbereitung nach DIN 19643 sollte die Einhaltung dieser Grenzwerte möglich sein. GROHMANN (1995) bezeichnet ρ (THM) = 4 µg/L und ρ (geb. Cl₂) = 0,03 mg/L als technisch unvermeidbare Restkonzentrationen.

Eine Minimierung der DNP kann über eine Minimierung der Chlordosis oder eine Entfernung der eingetragenen Belastungsstoffe erfolgen. Entsprechende Maßnahmen sind die Aufklärung der Badegäste über die Körperhygiene, eine Optimierung der vorhandenen Aufbereitungstechnik sowie die gründliche Reinigung der Becken und Beckenumläufe (DVGW 1997 B). Durch eine gründliche Körperreinigung können zwei Drittel der an der Haut anhaftenden Stoffe vor dem Eintrag in das Becken entfernt werden (CARLSON ET AL. 1968, STOTTMEISTER UND VOIGT 2006). Wenn diese Verfahren nicht zum Erfolg führen, können weitere verfahrenstechnische Änderungen wie z.B. eine Pulverkohledosierung, eine Aktivkohlefiltration oder eine Ozonung angezeigt sein. Die Einhaltung der Grenzwerte kann auch durch Verdünnung erfolgen. FEHRLE (1989) gibt an, dass der in DIN 19643 geforderte Wasseraustausch von 30 Litern pro Badegast bei den üblichen Aufbereitungsverfahren in der Praxis kaum ausreichend ist.

2.1.3 Ermittlung der Wasserlast

Die Beckenhydraulik, die Wasseraufbereitung und die Desinfektion bilden eine funktionelle Einheit, mit der ein stationärer Zustand zwischen Reinigung und Verunreinigung des Beckenwassers erreicht werden soll (EICHELDÖRFER UND JANDIK 1985). Dazu ist es erforderlich, dass dem Becken pro Badegast eine entsprechende Menge an aufbereitetem Wasser zugeführt wird (DIN 1997 A). Man geht davon aus, dass die Verfahrenskombination Flockung – Filtration – Chlorung bei einem Durchlauf durch die Aufbereitung eine Elimination von Stoffen bewirkt, die einer Menge von 2 g KMnO₄ pro m³ Wasser entspricht. Deshalb müssen dem Becken zur Erhaltung der Wasserqualität 2 m³ aufbereitetes Wasser pro Badegast zugesetzt werden. Bei hoher Effizienz der Aufbereitung, z.B. bei Verfahrenskombinationen mit einer zusätzlichen Aktivkohleabsorption oder Oxidationsstufe, kann der umgewälzte Volumenstrom reduziert werden. Die Aufbereitungsleistung der Verfahrenskombinationen geht über den Belastbarkeitsfaktor k_B in die Kalkulation des erforderlichen Volumenstroms ein (siehe Tab. 1 sowie Gl. 1).

$$Q = \frac{N_{NB}}{k_B} = \frac{A_B \cdot n_P}{a_P \cdot k_B} \quad (Gl. 1)$$

- mit:
- Q = Volumenstrom in m^3/h
 - N_{NB} = Nennbelastung in $1/\text{h}$
 - k_B = Belastbarkeitsfaktor in $1/\text{m}^3$
 - A_B = Wasserfläche des Beckens in m^2
 - n_P = Personen-Frequenz in $1/\text{h}$
 - a_P = Wasserfläche je Person in m^2

Die Wahl der Verfahrenskombination und die Berechnung des umzuwälzenden Volumenstroms beruht auf der Nutzungsart und Wasserfläche des Beckens sowie auf einer Abschätzung der zu erwartenden Wasserlast (HERSCHMAN 1980, DIN 1997 A). Als Wasserlast wird die mittlere stündliche Besucherbelastung in einem Becken bezeichnet, die u.a. aufgrund der eingetragenen Stoffe zu einem Verbrauch von Oxidationsäquivalenten führt. Die Abschätzung der zu erwartenden Besucherzahlen und ihrer Badegewohnheiten erfolgt aufgrund einer Mindestwasserfläche, die ein Badegast bei gemeinschaftlicher Nutzung eines Schwimmbeckens mit anderen Personen benötigt (DIN 1997 A). In Schwimmerbecken wird mit $4,5 \text{ m}^2$ pro Person und Stunde ein höherer Wert angesetzt als für Nichtschwimmerbecken mit $2,7 \text{ m}^2$ pro Person und Stunde. Aus dieser Empfehlung ergibt sich eine höchstzulässige Tagesbesucherzahl, die von der Annahme ausgeht, dass sich die Besucherzahl gleichmäßig über die gesamten Betriebsstunden verteilt (CARLSON ET AL. 1968). Die bei der Auslegung zugrunde gelegten Tagesbesucherzahlen werden in der Praxis teilweise überschritten, was zwangsläufig zu einer Überbelastung des Schwimmbades und zu einer Verschlechterung der Wasserqualität und der hygienischen Sicherheit innerhalb einer Umwälzperiode führt. In der Praxis wird jedoch trotzdem kein öffentliches Bad bei einer Überschreitung der höchstzulässigen Besucherzahl den Zutritt zu einem Schwimmbecken sperren. Am Beispiel eines der untersuchten Freibäder soll der Zusammenhang verdeutlicht werden:

Das untersuchte Freibad (OP_1, siehe Tab. 4) besitzt 3 Becken: Ein Schwimmerbecken mit einer Wasserfläche von 750 m^2 , ein Nichtschwimmerbecken mit einer Wasserfläche von 511 m^2 und ein Planschbecken mit einer Wasserfläche von 96 m^2 . Daraus errechnet sich eine zulässige Nennbelastung von insgesamt 407 Besuchern pro Stunde (siehe Tab. 1). HERSCHMANN (1980) geht davon aus, dass jeder Badegast während seines Schwimmbadaufenthalts im Durchschnitt zweimal ein Schwimmbecken aufsucht und dabei zweimal die volle Wasserlast einbringt. Bei einer Öffnungszeit von 10 Stunden sollten sich daher nicht mehr als 2035 Besucher pro Tag im Schwimmbad aufhalten. In der Regel lagen die Besucherzahlen dieses Freibads im Untersuchungszeitraum deutlich unter 2000 Besuchern pro Tag. Im Sommer 2003 wurde diese Zahl jedoch an mehreren Tagen zum Teil erheblich überschritten. Bereits bei geringeren Besucherzahlen kann es aufgrund einer ausgeprägten diurnalen Besucherverteilung zu kurzfristigen Überschreitungen der Nennbelastung in den Nachmittagsstunden kommen.

Tab. 1: Wasserflächen und zulässige Nennbelastungen der Becken in Freibad OP_1, berechnet nach (DIN 1997 A) und (HERSCHMAN 1980).

Becken	Wasserfläche in m ²	Personenbezogene Wasserfläche in m ² /h	Zulässige Nennbelastung in 1/h	Quelle
Schwimmerbecken	750	4,5	167	(DIN 1997 A)
Nichtschwimmer- becken	511	2,7	190	(DIN 1997 A)
Planschbecken	96	n.v.	50	(HERSCHMAN 1980)

n.v. = nicht verfügbar

2.1.4 Anerkannte Verfahrenskombinationen zur Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung

Die Notwendigkeit zur Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers ergibt sich einerseits aus dem kontinuierlichen Eintrag potenziell pathogener Mikroorganismen sowie organischer und anorganischer Stoffe durch die Badegäste, zum Anderen kann die Kreislaufführung des Wassers zu einer Akkumulation der Belastungsstoffe und ihrer Reaktionsprodukte mit dem Desinfektionsmittel Chlor führen. Eine effiziente Wasseraufbereitung soll abgetötete Mikroorganismen, eingetragene Belastungsstoffe und ihre Reaktionsprodukte möglichst vollständig aus dem Wasser entfernen, während mit dem Austausch ausreichender Wassermengen der Akkumulation von Stoffen entgegengewirkt werden soll.

Tab. 2: Zulässige Verfahrenskombinationen nach DIN 19643 und ihre Aufbereitungsleistung anhand der zulässigen Belastbarkeitsfaktoren.

DIN-Norm	Verfahrenskombination	Anzusetzender Belastbarkeitsfaktor in 1/m ³
DIN 19643 Teil 2 (1997)	Adsorption (opt.) - Flockung - Filtration - Chlorung	0,6
DIN 19643 Teil 3 (1997)	Flockung - Filtration- Ozonung - Sorptionsfiltration - Chlorung	0,5
DIN 19643 Teil 4 (1999)	Flockung - Ozonung - Mehrschichtfiltration - Chlorung	0,5
DIN 19643 Teil 5 (2000)	Flockung - Filtration - Adsorption an Aktivkornkohle - Chlorung	0,6

Aufgrund der fehlenden, bundesweit einheitlichen Gesetzesgrundlage über die Aufbereitung und Qualität von Schwimmbeckenwasser kommt der DIN 19643, die als anerkannte Regel der Technik für den Betrieb der öffentlichen Bäder gilt, große Bedeutung zu (DIN 1997 A BIS C, DIN 1999, DIN 2000). Derzeit umfasst die DIN 19643 fünf Teile. Teil 1 enthält die allgemeinen Anforderungen an den Bau und Betrieb der Bäder sowie an die Wasserqualität. Die Teile 2 bis 5 enthalten mögliche Kombinationen aus den Verfahrensstufen Flockung, Filtration, Oxidation, Adsorption an Aktivkohle und Desinfektion. Tab. 2 gibt einen Überblick über die in DIN 19643 genormten Verfahrenskombinationen und eine Abschätzung ihrer Aufbereitungsleistung anhand der anzusetzenden Belastbarkeitsfaktoren.

Die Beckenhydraulik hat die Aufgabe, für eine gleichmäßige Verteilung des Desinfektionsmittels im Becken und für eine schnelle Abfuhr von Belastungsstoffen zu sorgen. Diese Anforderung kann dadurch optimal erfüllt werden, dass das Becken mit Hilfe von Reinwasserdüsen am Beckenboden vertikal durchströmt und das Wasser vollständig über eine rund um das Becken angelegte Überlaufrinne abgeführt wird. Auch die Variante der horizontalen Durchströmung längs der Hauptausdehnung des Beckens entspricht der DIN 19643.

Einzelne Stoffe, insbesondere die Anionen Chlorid, Sulfat und Nitrat werden auch durch eine effiziente Aufbereitungsanlage nicht entfernt und reichern sich im Verlauf des Betriebs eines Schwimmbeckens im Wasser an. Durch den Austausch ausreichender Mengen an Beckenwasser gegen Füllwasser mit Trinkwasserqualität wird eine akzeptable Gleichgewichtskonzentration eingestellt. Die in DIN 19643 vorgesehene Menge von 30 Litern pro Badegast und Tag schließt den Wasseraustausch, der sich aus der Filterspülung ergibt, mit ein.

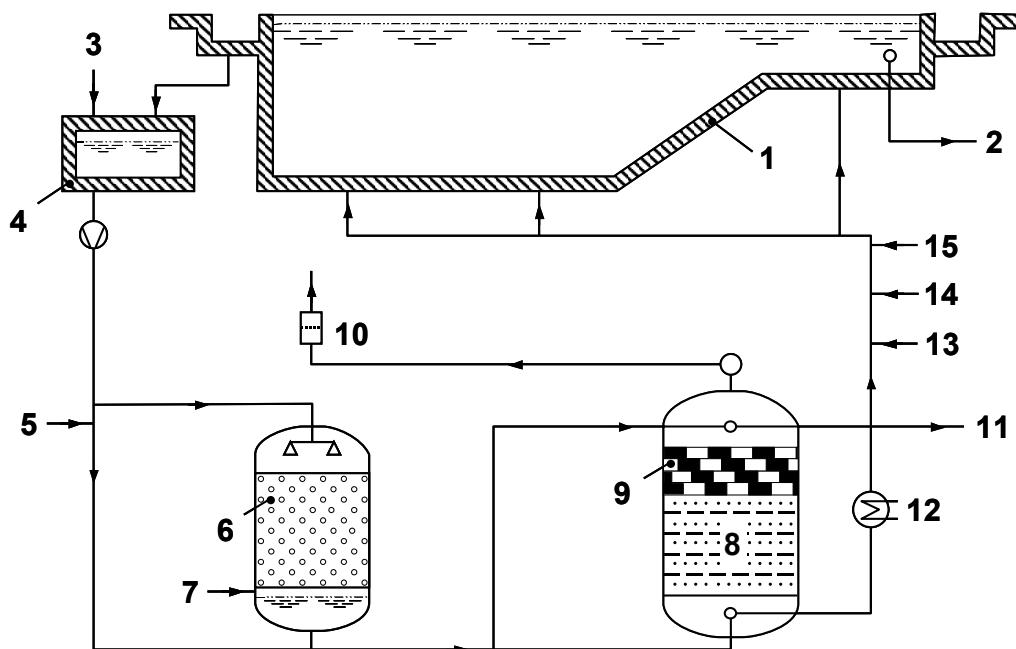


Abb. 1: Beispielhafte Darstellung der Schwimmbeckenwasseraufbereitung nach DIN 19643 Teil 4, Variante D mit der Verfahrenskombination Flockung – Ozonung – Mehrschichtfiltration – Chlorung. (1 Becken, 2 Messwasser, 3 Füllwasser, 4 Schwall- und Spülwasserspeicher, 5 Flockungsmittelzugabe, 6 Ozonreaktor mit Füllkörpern, 7 Ozon, 8 Sand, 9 Mischbett aus Bims und Aktivkohle, 10 Ozon-Abgasfilter, 11 Schlammwasser, 12 Wassererwärmung, 13 pH-Wert-Einstellung, 14 Einstellung der Säurekapazität, 15 Chlorzugabe)

Im Jahre 2000 erfolgte die Beckenwasseraufbereitung in über 95 % der öffentlichen Bäder in Deutschland konform mit den Verfahrenskombinationen der DIN 19643, Teil 2 bis 5 (STAUDER UND BALDAUF 2004). In etwa 80 % der Bäder wurde das Wasser durch Flockung – Filtration – Chlorung aufbereitet, wobei in der Regel auf die optionale Pulveraktivkohledosierung verzichtet werden konnte. Lediglich 16 % der Bäder verfügten über eine Verfahrenskombination mit zusätzlicher Oxidationsstufe mit Ozon (Verfahrensschema siehe Abb. 1), die laut PACIK UND RICE (1991) eine deutlich bessere Aufbereitungsleistung mit einer über 99 %igen Elimination der Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat bieten soll.

Nach den statistischen Erhebungen war der Betrieb der Aufbereitungsanlagen jedoch nicht in allen Fällen konform mit den Anforderungen der DIN 19643. Es ergaben sich z.B. Abweichungen bei der Wahl und Dosierung des Flockungsmittels, bei der Filter- und Rückspülgeschwindigkeit, bei der Kapazität der Chlorungsanlagen und bei der Beckenhydraulik. Aus diesen verfahrenstechnischen Abweichungen von der DIN 19643 resultierte aber nicht zwangsläufig eine Überschreitung der hygienischen und chemischen Qualitätskriterien (STAUDER UND BALDAUF 2004).

Etwa die Hälfte der erfassten Schwimmbecken wurden vor Inkrafttreten der DIN 19643 im Jahre 1984 erbaut, so dass sich aus wassertechnischer Sicht aktuell ein Sanierungsbedarf von 30 bis 50 % der öffentlichen Bäder ergibt (STAUDER UND BALDAUF 2004). Dennoch hat die Umsetzung der DIN 19643 dazu geführt, dass die Schwimmbeckenwasseraufbereitung in Deutschland im internationalen Vergleich einen hohen Standard erreicht hat (RIGAS ET AL. 1998, RICE 1999, SIMONIC 2003).

Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahrensstufen der Schwimmbeckenwasseraufbereitung und mögliche Alternativen diskutiert.

2.1.5 Wirkungsweise und Effizienz verschiedener Verfahrensstufen

2.1.5.1 Flockungfiltration

Durch die Flockung mit Eisen(III)- oder Aluminiumsalzen werden abgetötete Bakterien, suspendierte Feststoffe und kolloidal gelöste Verunreinigungen im Schwimmbeckenwasser entstabilisiert und geflockt (EICHELDÖRFER UND VON HARPE 1970). Darüber hinaus wird ortho-Phosphat gefällt, das sich zusammen mit den Eisen(III)- oder Aluminiumflocken bei der nachfolgenden Sand- oder Mehrschichtfiltration in den Kornzwischenräumen ablagert (GROHMANN 1995). Die Filtration erfolgt in offenen oder geschlossenen Schnellfiltern, die entweder mit Sand von vorgeschriebener Körnung oder mit Sand und einer Auflage von Anthrazit, Bims oder Koks gefüllt sind, für die ebenfalls bestimmte Korngrößengruppen einzuhalten sind (DIN 1997 B). Im Schwimmbeckenwasserkreislauf wird generell eine geringfügig höhere Filtergeschwindigkeit gewählt als bei der Trinkwasseraufbereitung, da Schmutzstoffe möglichst schnell aus dem Becken entfernt werden sollen. Man betreibt die Flockungfiltration daher nicht bei größtmöglicher Schmutzstoffelimination, sondern im Bereich der maximalen Frachtentnahme hinsichtlich der Parameter Oxidierbarkeit und gebundenes Chlor (GROHMANN 1995). In diesem Zusammenhang wird eine Filtergeschwindigkeit von 20 bis 30 m/h als optimal angesehen (BRUMMEL 1988, GROHMANN 1995). Aufgrund der starken Abhängigkeit der Löslichkeit der Aluminiumhydroxidflocken vom pH-Wert ist für eine optimale Flockung mit aluminiumhaltigen Flockungsmitteln ein pH-Wert

von 6,5 bis 7,2 einzuhalten, während bei der Verwendung von Eisensalzen keine so starke Abhängigkeit vom pH-Wert zu beobachten ist und pH-Werte bis 7,5 zulässig sind (BRUMMEL 1973, DIN 1997 B). Die Mindestdosis an Flockungsmittel beträgt $0,05 \text{ g/m}^3 \text{ Al}^{3+}$ bzw. $0,1 \text{ g/m}^3 \text{ Fe}^{3+}$ (DIN 1997 B). Im Gegensatz dazu werden bei der Flockungsfiltration zur Trinkwasser-aufbereitung aus Oberflächenwässern häufig Flockungsmitteldosen von 1 bis 2 g/m^3 verwendet um eine optimale Elimination natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe zu erreichen (GIMBEL 2004), bei der Flockung und Sedimentation sogar 30 bis $60 \text{ g/m}^3 \text{ Fe}^{3+}$ bzw. Al^{3+} (BOLTO ET AL. 2002). Abhängig von der Konzentration und Charakteristik der im Wasser gelösten organischen Stoffe können dabei bis zu 30 % des DOC (HELLER-GROSSMAN ET AL. 1993) und 20 bis 50 % der THM-Präkursoren entfernt werden (TAKEUCHI ET AL. 1991, CHAIKET ET AL. 2002). Durch die Flockung werden vor allem hydrophobe und hochmolekulare organische Stoffe aus dem Wasser entfernt (BOLTO ET AL. 2002, CHAIKET ET AL. 2002), allerdings werden teilweise auch polare Stoffe durch Mitfällung oder Adsorption an die Flocken eliminiert (MAIERSKI ET AL. 1982). Generell ist die Flockung bei Wässern mit niedriger DOC-Konzentration und geringer UV-Absorption jedoch keine effiziente Methode zur DOC-Entfernung (CHAIKET ET AL. 2002). Bei der Aufbereitung von Beckenwasser kann durch eine Flockung auch das Auftreten von organischen Stickstoffverbindungen weitgehend vermieden werden (BRUMMEL 1973).

Die Sand- und Mehrschichtfilter können auch eine Ursache von Problemen hinsichtlich der chemischen und hygienischen Qualität des Beckenwassers sein. So neigen schlecht gespülte Filter zu einer Verkeimung mit *Legionella pneumophila* (GROHMANN 1995). In den Anforderungen der DIN 19643 ist daher die Kontrolle von Legionellen im Filtrat vorgesehen und bringt immer wieder positive Befunde (DIN 1997 A, HOBBY ET AL. 2004). Schlecht rückgespülte Filter sind auch für die Bildung halogenorganischer Substanzen von Bedeutung (HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995, MANNSCHEID ET AL. 1995). Im Filterkörper werden organische Substanzen zurückgehalten, die in der Folge mit dem im Wasser gelösten Chlor reagieren können. In Abhängigkeit von der Filterbelastung wurden im Ablauf des Filters um 10 % erhöhte Konzentrationen chlororganischer Verbindungen im Vergleich zum Zulauf gemessen (MAIERSKI ET AL. 1982). Die AOX-Neubildung im Filter war negativ korreliert mit der Filterlaufzeit und dem Differenzdruck des Filters (ERDINGER UND SONNTAG 1990).

2.1.5.2 Desinfektion

Der Eintrag potentiell pathogener Mikroorganismen durch die Badegäste und aus der Umgebung des Beckens macht es erforderlich, dem Beckenwasser stets eine Mindestkonzentration eines oxidierenden Desinfektionsmittels zuzusetzen. Wenn auf eine Desinfektion verzichtet werden soll, müssen dem Schwimmbecken pro Badegast mindestens 40 m^3 aufbereitetes Wasser zugesetzt werden, damit die eingetragenen Bakterien unter die für eine Ansteckung erforderliche Infektionsdosis verdünnt werden (GROHMANN 1995). Demgegenüber können in den öffentlichen Bädern teilweise nur weniger als 2 m^3 Wasser pro Badegast zur Verfügung gestellt werden.

Die in DIN 19643 geforderte Abtötungsgeschwindigkeit wird nur von wenigen Desinfektionsmitteln erreicht. Daher sind für die Desinfektion der öffentlichen Bäder in Deutschland nur die verschiedenen Speziesformen des Chlors vorgesehen. Chlor ist ein starkes Oxidationsmittel, das die meisten Mikroorganismen effektiv abtötet. Darüber hinaus ist es kostengünstig und

relativ einfach anzuwenden (RICHARDSON 1998). Bei der Einleitung in Wasser hydrolysiert Chlor nahezu vollständig und bildet HOCl, eine schwache Säure mit einem pK_s -Wert von 7,5. Bei den im Schwimmbeckenwasser üblichen pH-Werten liegen sowohl HOCl, als auch die dissozierte Form OCl⁻ im Wasser vor. HOCl wirkt sehr viel stärker desinfizierend als das OCl⁻-Ion, da es als ungeladenes Molekül die Zellmembranen der Mikroorganismen leichter durchdringen kann. Daher hat der pH-Wert des Wassers einen deutlichen Einfluss auf die Desinfektionsleistung. Das Chlor wird dem Wasser kontinuierlich und automatisch gesteuert zugegeben. Die Chlorungsanlagen müssen in Hallenbädern eine Mindestkapazität an Chlor von 2 g/m³ und in Freibädern von 10 g/m³ aufweisen. Die Funktionsprüfung erfolgt sinnvoller Weise durch die kontinuierliche Messung und Aufzeichnung des Redoxpotenzials, der Konzentration des freien Chlors und des pH-Werts (DIN 1997 A).

Auch das zur Aufbereitung teilweise eingesetzte Ozon ist ein ausgezeichnetes Desinfektionsmittel und kann zur Desinfektion chlorresistenter Mikroorganismen wie z.B. Cryptosporidium-Oocysten beitragen (RICE 1985, RICHARDSON 1998, RICHARDSON ET AL. 1998). Der primäre Mechanismus der Desinfektion mit Ozon ist die Reaktion mit der DNA der Mikroorganismen. Da die aus Ozon gebildeten OH-Radikale bereits an der Zellwand bzw. auf dem Weg zum Zellkern abgefangen werden, wirkt nur das Ozonmolekül selbst desinfizierend (VON GUNTEN 2003 A). Aufgrund der toxischen Eigenschaften des Ozons und der geringen Löslichkeit im Wasser, wodurch nur geringe Restozonkonzentrationen erreicht werden (SINGER 1994), eignet sich Ozon nicht als alleiniges Desinfektionsmittel und wird nur in Kombination mit einer Chlordosierung angewendet (EICHELSDÖRFER UND JANDIK 1985). In anderen europäischen Ländern, wie z.B. in Spanien werden teilweise auch Silber- und Kupferionen zur Desinfektion verwendet. Sie weisen jedoch eine geringere Abtötungsgeschwindigkeit für Mikroorganismen auf und es sind deshalb Ionenkonzentrationen von mindestens $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 3,4 \text{ mg/L}$ für eine ausreichende Desinfektion erforderlich (IBARLUZEA ET AL. 1998). Chemikalien, die bei der Hydrolyse Chlor freisetzen, wie z.B. die Chlorisocyanursäure, haben eine hohe Verbreitung in Privatbädern. Daneben werden teilweise auch Peroxyessigsäuren eingesetzt (MONARCA ET AL. 2002).

Das $c \cdot t$ -Konzept dient dem Vergleich der Effizienz verschiedener Desinfektionsmittel und berücksichtigt die Exposition von Mikroorganismen gegenüber einer zeitabhängigen Konzentration des Desinfektionsmittels (SINGER 1994). Die Chick-Watson-Gleichung (Gl. 2) beschreibt den Zusammenhang, der die relative Abnahme wachstumsfähiger Mikroorganismen proportional zum Ausdruck $c^n \cdot t$ wiedergibt.

$$\ln\left(\frac{N_{\mu}}{N_{\mu,0}}\right) = -kc^n t \quad (\text{Gl. 2})$$

Hierbei ist: N_{μ} = Anzahl lebensfähiger Mikroorganismen zum Zeitpunkt t

$N_{\mu,0}$ = Anzahl lebensfähiger Mikroorganismen zum Zeitpunkt 0

k, n = empirische Konstanten

c = Konzentration des Desinfektionsmittels in mol/L

t = Zeit in s

Die Inaktivierung von Mikroorganismen folgt in der Regel einer Kinetik erster Ordnung, so dass in den meisten Fällen der Parameter n gleich eins ist. Die Konstante k ist spezifisch für

ein Desinfektionsmittel und die Abtötung bestimmter Mikroorganismen (VON GUNTEN 2003 A). Bei einer Ozonanwendung sind die niedrigsten $c \cdot t$ -Werte anzusetzen (SINGER 1994). Für die Abtötung von *E. coli*-Bakterien um drei Größenordnungen bei pH 7,0 und 23 °C ist für Chlor ein $c \cdot t$ -Wert von 0,09 mg·min/L und für Ozon ein Wert von 0,002 mg·min/L anzusetzen (TAYLOR ET AL. 2000). Das bedeutet, dass bei gleichen Massenkonzentrationen eine Desinfektion mit Chlor um Faktor 45 langsamer erfolgt als bei der Verwendung von Ozon.

Deutlich weniger effizient als bei suspendierten Mikroorganismen verläuft die Desinfektion bei Keimen, die sich aggregieren, mit Partikeln und Kolloiden assoziieren oder in einem Biofilm wachsen (RICE ET AL. 1999, GOERES ET AL. 2004). Selbst bei ausreichender Desinfektion wurde auf Oberflächen und im Sandfilter von Schwimmbädern ein Biofilmwachstum beobachtet (GOERES ET AL. 2004).

2.1.5.3 Oxidation mit Ozon

Viele gelöste organische Verunreinigungen im Schwimmbeckenwasser können durch starke Oxidationsmittel effizient eliminiert werden. Als Oxidationsmittel wirkt einerseits das Desinfektionsmittel Chlor (HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995), teilweise wird auch in einem zusätzlichen Aufbereitungsschritt Ozon dosiert. Ozon ist ein sehr selektives Oxidationsmittel, das bevorzugt mit organischen Stoffen reagiert, die in ihrem Molekülgerüst Stickstoff- oder Schwefelatome haben bzw. Doppelbindungssysteme oder aktivierte, aromatische Strukturen aufweisen (HOIGNÉ UND BADER 1983 A, KLEISER UND FRIMMEL 2000). Als Folge davon kann die UV-Absorption der behandelten Wässer um bis zu 70 % verringert werden (RICE 1985, BACKLUND 1994, KLEISER UND FRIMMEL 2000, CHAIKET ET AL. 2002, GALLARD UND VON GUNTEN 2002 A). Die selektive Oxidation ungesättigter Strukturen durch Ozon führt in der Regel auch zu einer Abnahme der DNP-Bildungspotenziale um 20 bis 60 %, da die Reaktionen von Chlor und Ozon an den selben Angriffsstellen erfolgen (BACKLUND 1994, KLEISER UND FRIMMEL 2000, CHAIKET ET AL. 2002, CHANG ET AL. 2002). Die Reaktivität ungesättigter Belastungsstoffe gegenüber Ozon ist zusätzlich abhängig von der Art der Substituenten. Halogen- und nitrosubstituierte Substanzen sind deaktiviert gegenüber einer Reaktion mit Ozon, während Hydroxy-, Methylalkohol- und Ketogruppen die Reaktivität erhöhen (HOIGNÉ UND BADER 1983 A, VON GUNTEN 2003 A). Bei ionisierbaren Substanzen wie Aminen, Aminosäuren und Phenolen wird die Reaktion häufig von kleinen Konzentrationen der deprotonierten Spezies dominiert und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem pH-Wert zu (HOIGNÉ UND BADER 1983 B). Bei halogenierten Phenolen wird die Reaktivität durch die Halogensubstituenten reduziert. Aufgrund der leichteren Dissoziation der Phenolgruppe zeigen halogensubstituierte und unsubstituierte Phenole bei gleichem pH-Wert jedoch häufig eine ähnliche Reaktivität (HOIGNÉ UND BADER 1983 B).

Bei der elektrophilen Addition des Ozons an Doppelbindungen nach dem Criegee-Mechanismus (Abb. 2) wird ein instabiles cyclisches Primärozonid gebildet, das zu einer Carbonylverbindung und einem Hydroxyhydroperoxid zerfällt. Durch Abspaltung von Wasserstoffperoxid aus dem Hydroxyhydroperoxid entsteht ebenfalls eine Carbonylverbindung (PAODE ET AL. 1997, VON GUNTEN 2003 A). Da viele Carbonylverbindungen wie z.B. Methylketone ebenfalls THM-Präkursoren darstellen, wird das THM-Bildungspotenzial durch eine Ozonung nicht in jedem Fall reduziert (ROOK 1976, HAAG UND HOIGNÉ 1983, JACANGELO ET AL. 1989, CHANG ET AL. 2002, GALLARD UND VON GUNTEN 2002 A, VON GUNTEN

2003 A). Erhöhte Konzentrationen an halogenierten Aldehyden und Ketonen lassen auf eine Halogenierung von Ozonungsnebenprodukten bei der nachfolgenden Chlorung schließen (RICHARDSON 1998, RICHARDSON ET AL. 1999).

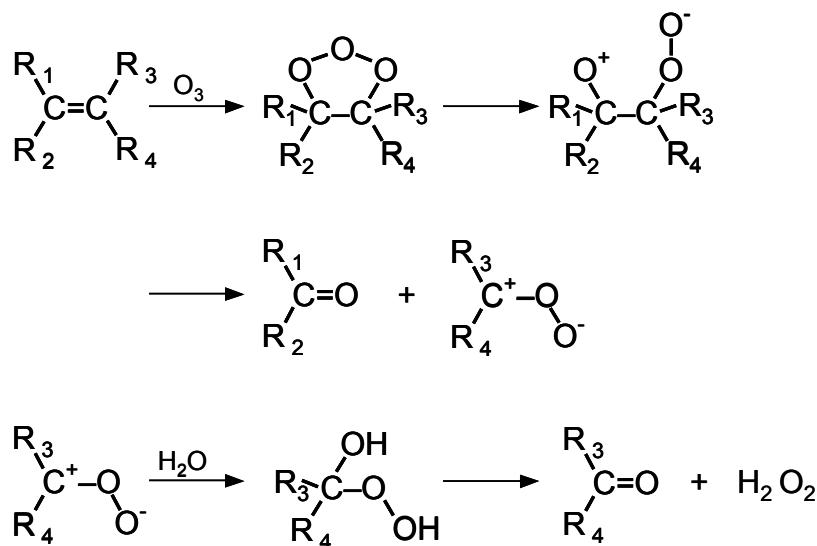


Abb. 2: Reaktionsschema von Olefinen mit Ozon nach dem Criegee-Mechanismus (verändert aus von GUNten (2003 A)).

Man geht davon aus, dass lediglich 40 % der Nebenprodukte, die bei der Ozonung gebildet werden, bekannt sind, wobei die wichtigsten Substanzgruppen die kurzkettigen Aldehyde, Aldo-, Keto-, Hydroxy- und Disäuren, Glyoxal, Methylglyoxal und Glyoxylsäure sind (JACANGELO ET AL. 1989, PAODE ET AL. 1997, WEINBERG 1999). Darunter sind aus gesundheitlicher Sicht vor allem die Aldehyde von Bedeutung (SINGER 1994). Bei höheren Ozondosierungen werden die Aldehyde zu Carbonsäuren oxidiert (PAODE ET AL. 1997). Die Ozonung führt jedoch nicht zur vollständigen Oxidation organischer Stoffe zu CO₂, so dass die DOC-Konzentration bei der Ozonung in der Regel nicht deutlich verringert wird (RICE 1985, KLEISER UND FRIMMEL 2000, CHAIKET ET AL. 2002). Bei vielen Verbindungen wird die Oxidationsstufe erhöht und es werden polare funktionelle Gruppen eingeführt. Zusätzlich kommt es zu einer Entstabilisierung organischer Kolloide, die nachfolgend ausgeflockt werden können (EICHELSDÖRFER UND JANDIK 1985, RICE 1985). Teilweise lassen sich die polaren, niedermolekularen Reaktionsprodukte jedoch weder durch Flockung noch durch Adsorption an Aktivkohle aus dem Wasser entfernen (MAIERSKI ET AL. 1982). Die Erhöhung der Oxidationsstufe und die selektive Reaktion des Ozons mit aktivierten Strukturen führt dazu, dass der Chlorbedarf für eine effiziente Desinfektion abnimmt und dass insgesamt weniger halogenorganische Nebenprodukte gebildet werden (RICHARDSON 1998). Lediglich die Konzentration der bromierten DNP kann zunehmen, da durch Ozon das im Wasser gelöste Bromid zu HOBr oxidiert wird, welches im Folgenden an Additions- und Substitutionsreaktionen mit der organischen Substanz beteiligt sein kann (RICHARDSON ET AL. 1999, von GUNten 2003 B). Die Oxidation des Bromids kann auch bewusst ausgenutzt werden, um Restozon zu eliminieren und ausreichende Mengen an HOBr zu erzeugen, welches dann als Desinfektionsmittel im Schwimmbeckenwasser dient (PACIK UND RICE 1991, BATALLER ET AL. 2000). Als unerwünschtes Nebenprodukt der Ozonung bromidhaltiger Wässer wird Bromat gebildet, das im Verdacht steht beim Menschen Krebs auszulösen (VON GUNten 2003 B).

Zu den Belastungsstoffen, die durch die Ozonung ganz oder teilweise entfernt werden, gehören auch organische und anorganische Chloramine. Die Ozonung kann daher zu einer Verminderung des Schwimmbadgeruchs und der Reizwirkung des Schwimmbeckenwassers führen (EICHELSDÖRFER UND JANDIK 1985, BATALLER ET AL. 2000). Während die Reaktion stickstofforganischer Verbindungen wie z.B. Aminosäuren mit aromatischen oder heterocyclischen Strukturelementen oder schwefelfunktionellen Gruppen im Allgemeinen sehr schnell abläuft, reagieren Ammonium und organische Ammoniumverbindungen unter den im Schwimmbeckenwasser herrschenden Bedingungen sehr langsam mit Ozon ($k = 20 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$) (HOIGNÉ UND BADER 1983 A, EICHELSDÖRFER UND JANDIK 1985). Ammonium kann jedoch durch eine kombinierte Reaktion von Chlor und Ozon eliminiert werden, indem das bei der Chlorung gebildete Monochloramin durch Ozon langsam unter der Bildung von molekularem Stickstoff, Nitrat und Chlorid oxidiert wird (HAAG UND HOIGNÉ 1983, EICHELSDÖRFER UND JANDIK 1985). Dichloramin reagiert noch erheblich langsamer mit Ozon, Alkylsubstituenten führen dagegen zu einer drastischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (HAAG UND HOIGNÉ 1983). Harnstoff reagiert mit Ozon ebenfalls sehr langsam ($k = 0,05 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$) und kann durch die Ozonung kaum eliminiert werden (HOIGNÉ UND BADER 1983 A). EICHELSDÖRFER UND VON HARPE (1970) beobachteten jedoch eine beschleunigte Reaktion bei Anwesenheit von Metallkationen, so dass eine Ozonung nach Zugabe des Flockungsmittels und vor der Flockenabtrennung vorteilhaft für eine Elimination organischer Stickstoffverbindungen sein könnte (DIN 2000).

Nur ein Teil des Ozons reagiert direkt mit den zu oxidierenden Belastungsstoffen, während sich ein großer Teil des Ozons vor der Reaktion zersetzt. Dabei entstehen hochreaktive, sekundäre Oxidationsmittel wie die OH-Radikale, die sehr schnell und unselektiv mit vielen Wasserinhaltsstoffen reagieren können (VON GUNTEN 2003 A). Sowohl die direkten Reaktionen des Ozons, als auch die Reaktionen der OH-Radikale führen zur Elimination von Belastungsstoffen. Bei den bei der Wasseraufbereitung üblichen pH-Werten von 7 bis 8 sind beide Reaktionspfade von ähnlicher Bedeutung (HOIGNÉ UND BADER 1983 A). Die OH-Radikale führen in einer Kettenreaktion auch zur beschleunigten Ozonzersetzung. Katalysiert wird die Zersetzung des Ozons durch die Anwesenheit von Hydroxidionen. Als Radikalfänger fungieren Carbonat- und Hydrogencarbonationen (HOIGNÉ UND BADER 1983 A). Für die Umsetzung einer Substanz mit Ozon sind die Konzentration des Ozons, die Konzentration der OH-Radikale und die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit Ozon und OH-Radikalen entscheidend (VON GUNTEN 2003 A). Die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten der OH-Radikalreaktionen können dazu verleiten, die Bedeutung der Radikalreaktionen zu überschätzen, obwohl die Konzentrationen der OH-Radikale im Wasser im allgemeinen gering sind. Das Verhältnis von OH-Radikalen zu Ozon beträgt maximal 10^{-7} bis 10^{-9} und ist nur bei den AOP (siehe Kapitel 2.1.6.3) größer als 10^{-7} (VON GUNTEN 2003 A).

Die direkte Oxidation des Ozons mit gelösten Belastungsstoffen erfolgt nach erster Ordnung hinsichtlich der Belastungsstoffe und nach erster Ordnung hinsichtlich des Ozons. Da technische Systeme jedoch mit nahezu konstanten Ozonkonzentrationen arbeiten, kann für die Beschreibung der Ozonung eine Kinetik pseudoerster Ordnung angewendet werden (HOIGNÉ UND BADER 1983 A, VON GUNTEN 2003 A). Innerhalb einer Reaktionszeit von 10 Minuten werden durch die direkte Wirkung des Ozons nur Substanzen eliminiert, die Geschwindigkeitskonstanten von über $100 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ aufweisen (HOIGNÉ UND BADER 1983 A). Für die Reaktion von Ozon mit Monochloramin wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $26 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ und für die Reaktion mit Chloroform von weniger als $0,1 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ermittelt.

(HAAG UND HOIGNÉ 1983). Die geringe Reaktivität lässt sich durch einen negativen induktiven Effekt erklären, der zu einer verringerten Elektronendichte am C-Atom führt. Die elektrophile Reaktion des Ozons wird dadurch so stark verlangsamt, dass sie kaum noch von Bedeutung ist (HOIGNÉ UND BADER 1983 A, VON GUNTEN 2003 A). Daher ist die Ozonung kein geeignetes Verfahren zur Entfernung von DNP, die bei der Chlorung gebildet werden (VON GUNTEN 2003 A).

MANNSCHOTT ET AL. (1995) beobachteten in Hallenbädern mit Ozonstufe dennoch einen Abbau neugebildeter AOX-Verbindungen. Dabei ist vor allem mit Reaktionen unter Beteiligung von OH-Radikalen zu rechnen, wie es z.B. für die Elimination von Parachlorphenol oder höher halogenierten, ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlorethen gezeigt wurde (VON GUNTEN 2003 A).

Die um 50 % geringeren AOX-Konzentrationen in Bädern mit Ozonstufe (MANNSCHOTT ET AL. 1995) resultieren sehr wahrscheinlich eher aus der selektiven Oxidation von frisch eingetragenen DNP-Präkursoren, als aus der Oxidation von halogenierten Belastungsstoffen. In weiteren Untersuchungen wurden durch die Anwendung einer Ozonung die Präkursoren mutagener Stoffe, welche bei der nachfolgenden Chlorung gebildet wurden, um mehr als 20 % reduziert (BACKLUND 1994, RICHARDSON 1998).

Die Ozonung wird entweder nach der Flockungfiltration mit einem nachgeschalteten Aktivkornkohlefilter oder nach der Dosierung des Flockungsmittels und vor der Flockenabtrennung mit einem nachgeschalteten Mehrschichtfilter betrieben (DIN 1997 c). Alle Verfahrensvarianten beinhalten eine nachgeschaltete Filtration über ein Aktivkohlefestbett, die das primäre Ziel verfolgt, das im Wasser gelöste Restozon zu reduzieren. Ozon ist toxisch für den Menschen und führt bei Anwesenheit im Wasser zu einem höheren Chlorverbrauch und der Entstehung von Chlorat (HAAG UND HOIGNÉ 1983).

Für die Ozonerzeugung sind nur Ozongeneratoren zulässig, die im Gasstrom, der dem Oxidationsreaktor zugeführt wird, eine Ozonkonzentration von mindestens 20 g/m³ erreichen können. Aufgrund der beschleunigten Ozonzersetzung bei höheren Temperaturen sind, abhängig von der Wassertemperatur, Ozondosen von 0,8 bis 1,5 g/m³ einzuhalten. Diese Ozondosen liegen in derselben Größenordnung wie sie auch in Wasserwerken zur Trinkwasseraufbereitung verwendet werden (CHAIKET ET AL. 2002). Es sollte eine Reaktionszeit von mindestens 3 Minuten eingehalten werden. Sie kann bei verschiedenen Verfahrensvarianten jedoch bis zu 10 Minuten betragen, was sich vorteilhaft auf die Elimination von organischen Wasserinhaltsstoffen auswirken kann (EICHELSDÖRFER UND JANDIK 1985, DIN 1999).

Als Aufbereitungsstufe im Schwimmbeckenwasserkreislauf hat die Ozonung zusätzlich zur Oxidation gelöster Wasserinhaltsstoffe die Aufgabe, Mikroorganismen abzutöten und Viren zu inaktivieren (DIN 1997 c, DIN 1999). Der zusätzlichen Desinfektionsleistung des Ozons und dem verringerten Chlorbedarf wird in DIN 19643 Rechnung getragen, indem beim Einsatz von Verfahrenskombinationen mit Ozonstufe die Mindestkonzentration an freiem Chlor im Schwimmbeckenwasser auf $\rho(\text{Cl}_2) = 0,2 \text{ mg/L}$ abgesenkt wurde (DIN 1997 c, DIN 1999).

2.1.5.4 Adsorption an Aktivkohle

Alle Verfahrenskombinationen, die eine Ozonung beinhalten, weisen als Verfahrensstufe zur Restozonvernichtung ein Aktivkornkohlefilter auf, das zusätzlich die Elimination gelöster Substanzen durch Adsorption bewirken soll (DIN 1997 B, DIN 1999). Daneben ist in DIN 19643 zur Adsorption gelöster Wasserinhaltsstoffe auch die Dosierung von Pulveraktivkohle (DIN 1997 B) oder die Filtration mit Aktivkornkohle vorgesehen (DIN 2000).

Pulveraktivkohle wird während der Badebetriebszeit unmittelbar vor dem Flockungsmittel zum Rohwasser zudosiert, und zusammen mit den Flocken auf dem Filter abgeschieden (HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995). Pro Kubikmeter Schwimmbeckenwasser werden 1 bis 3 g Aktivkohle eingesetzt, deren Siebfaktion zu mindestens 50 % aus Partikeln <0,045 mm bestehen sollte. Zusätzlich sollte die innere Oberfläche der Kohle über 900 m²/g betragen (DIN 1997 B). Durch die Dosierung von Pulveraktivkohle steht immer frische Kohle mit hoher Adsorptionskapazität zur Verfügung (HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995). Die Pulveraktivkohledosierung vor der Filteranlage kann zu einer deutlichen Verbesserung der Wasserqualität hinsichtlich der THM-Konzentrationen und der Konzentration des gebundenen Chlors führen (BELLAR ET AL. 1974, BRUMMEL 1988, HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995). Im Schwimmbeckenwasser können auf diese Weise THM-Konzentrationen von ρ (THM) < 10 µg/L erreicht werden (GROHMANN 1995, HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995). Die Dosierung von Pulveraktivkohle kann jedoch zu einer deutlichen Senkung des pH-Werts und zu einer Elimination des Restchlors im Wasser führen. Als Folge davon neigen die Filter häufig zu einer Verkeimung des Filterbetts (FEHRLE 1989, HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995). Ein weiteres Problem, das im Zusammenhang mit der Dosierung von Pulveraktivkohle steht, ist die mögliche Überschreitung der AOX-Schwellenwerte im Filterspülwasser, so dass eine direkte Einleitung in das Abwasser nicht möglich ist (BRUMMEL 1988, HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995).

Aktivkornkohlefilter werden über längere Zeit mit der selben Aktivkohle betrieben, so dass nicht immer frische Aktivkohleoberfläche für die Adsorption gelöster Substanzen zur Verfügung steht. Daher wird in der DIN 19643 auch eine spezifische Oberfläche der Kohle von mehr als 950 m²/g gefordert. Eine Regeneration der Oberfläche erfolgt oxidativ über die Spülung mit chlorhaltigem Filtrat oder durch das im Wasser gelöste Restozon. Bei Untersuchungen zur Adsorption von DNP an Aktivkornkohle bei der Trinkwasseraufbereitung war bei frischer Aktivkohle eine dauerhafte DOC-Elimination von 40 % und eine effiziente THM-Entfernung beobachtet worden (CAPAR UND YETIS 2002). In einer anderen Untersuchung vergingen bis zum Durchbruch niedermolekularer, chlorierter Verbindungen wie z.B. Chloroform jedoch nur 3 Wochen, obwohl höhermolekulare chlorierte Verbindungen und bromierte Substanzen deutlich länger zurückgehalten werden konnten (ROOK 1976, CANCHO ET AL. 1999). Darüber hinaus konnten halogenierte Essigsäuren, Acetonitrile, Aldehyde und Ketone durch ein Aktivkohlefilter effizient zurückgehalten werden (CANCHO ET AL. 1999). Teilweise wurde im Verlauf der Betriebszeit eines Aktivkornkohlefilters auch eine Verdrängung zuvor adsorbieter Verbindungen durch stärker adsorbierbare Substanzen beobachtet (ROOK 1976). Bei der Untersuchung von Aktivkornkohlefiltern, die bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung zur Ozonzerstörung eingesetzt wurden, konnte keine Verminderung halogenorganischer Verbindungen beobachtet werden (MANNSCHOTT ET AL. 1995).

2.1.6 Alternative Aufbereitungstechniken

Die Schwimmbeckenwasseraufbereitung hat seit der Umsetzung der DIN 19643 einen sehr hohen Standard erreicht. Entsprechende Aufbereitungsanlagen können bei ordnungsgemäßem Betrieb eine hohe hygienische Sicherheit gewährleisten. Gleichzeitig sind Chloroformkonzentrationen von $\rho(\text{THM}) < 10 \mu\text{g/L}$ und Konzentrationen des gebundenen Chlors von $\rho(\text{geb. Cl}_2) = 0,03 \text{ mg/L}$ erreichbar (GROHMANN 1995, ERDINGER ET AL. 2004). Trotzdem gibt es Zweifel daran, ob die Anforderungen an die Wasserqualität bei wesentlich erhöhter Belastung tatsächlich eingehalten werden können (BRUMMEL 1988). Die Optimierung der konventionellen Verfahrensstufen und die Integration alternativer Aufbereitungskonzepte zur Abtrennung oder oxidativen Entfernung partikulärer und gelöster Stoffe sowie alternative Desinfektionsmittel können in der Zukunft zu einer weiteren Verbesserung der Wasserqualität beitragen.

2.1.6.1 Membranfiltration

Als physikalisches Trennverfahren kann die Membranfiltration als Alternative zur Flockungfiltration im Beckenwasserkreislauf angewendet werden. In Abhängigkeit von der Trenngrenze der Membranen unterscheidet man zwischen Mikrofiltration (Porengröße $> 0,1 \mu\text{m}$), Ultrafiltration (UF; Porengröße 0,01 bis 0,1 μm), Nanofiltration (NF; Porengröße 0,001 bis 0,01 μm) und Umkehrosmose. Je nach Porengröße bzw. Trenngrenze lassen sich Substanzen bis in den molekularen Bereich abtrennen (PETERS 2004). Die Prozesse, die zur Stofftrennung mit Membranen führen, werden anhand verschiedener Modellvorstellungen beschrieben. Mikro- und Ultrafiltration werden im Allgemeinen mit dem Modell der Porenmembran beschrieben, während die Trennung bei Nanofiltration und Umkehrosmose eher mit dem Modell der Lösungs-Diffusions-Membran erklärt werden kann. Beim Modell der Porenmembran geht man von einer porösen, mit Kanälen durchzogenen Struktur der Membran aus, die zu einer Stofftrennung aufgrund von Siebeffekten führt. Im Gegensatz dazu wird die Membran beim Modell der Lösungs-Diffusions-Membran als homogene Trennschicht betrachtet. Ein Transport durch die Membran erfolgt nach dem Lösen der Stoffe in der Trennschicht, der Diffusion durch die Membran und dem Austritt auf der Permeatseite. Die Selektivität einer Membrane wird bei der Anwendung dieser Modellvorstellung von der unterschiedlichen Löslichkeit der Stoffe und ihrer jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeit in der Trennschicht bestimmt (PETERS 2004).

In der Regel werden für Ultra- und Nanofiltration asymmetrische Membranen mit einer Trennschicht geringer Dicke auf einem Trägermaterial verwendet, die aus vollsynthetischen Polymeren wie z.B. Polysulfon, Polyethersulfon, Polyamid oder Polypiperazin bestehen. Membranen, die zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser verwendet werden sollen, müssen eine Chlorbeständigkeit aufweisen, die bei stickstoffhaltigen Polymeren nicht gegeben ist (PETERS 2004). Die Triebkraft der Membranfiltration ist die transmembran Druckdifferenz, die mit abnehmender Porengröße zunimmt. Die Membranen sind in Membranmodulen angeordnet, die eine gute und gleichmäßige Überströmung bei großer Packungsdichte gewährleisten. Es lassen sich Module mit röhrenförmigen Membranen (z.B. Hohlfasermodule) und solche mit flächigen Membranen (z.B. Wickelmodule) unterscheiden (PETERS 2004). Die zu installierende Membranfläche hängt von der spezifischen Permeatleistung, der Betriebsweise und der Belastung des Wassers ab. Bei stark belasteten

Wässern wird in der Regel im Cross-Flow-Betrieb gearbeitet, um die Deckschichtbildung zu begrenzen. Eine Optimierung der Permeatausbeute erfordert den Dead-End-Betrieb mit einer effizienten Rückspülung (PETERS 2004). Während beim Dead-End-Betrieb Zufluss- und Permeatvolumenstrom gleich groß sind und das zu reinigende Wasser vertikal auf die Membran strömt, wird beim Cross-Flow-Betrieb mit einem Zuflussvolumenstrom gearbeitet, der deutlich größer ist als der abgezogene Permeatvolumenstrom. Das nicht durch die Membran durchtretende Wasser wird als Konzentrat abgezogen und teilweise in die Vorlage zurückgeführt. Der Rezirkulationsstrom erzeugt auf der Membranoberfläche eine Scherströmung, die einer Deckschichtbildung entgegenwirkt.

Für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser eignet sich insbesondere die Ultrafiltration, da eine Membran mit einer Porengröße von $< 0,01 \mu\text{m}$ eine zuverlässige Barriere für die Abtrennung kleinstter Partikel sowie von Bakterien und Viren darstellt (MÖLLER 2003, PETERS 2004). Pilotuntersuchungen zur Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser haben gezeigt, dass mit der Ultrafiltration insbesondere die hygienische Sicherheit verbessert werden konnte. Während im Filtrat der Flockungfiltration häufiger Legionellen nachzuweisen waren, wurden im Permeat der Ultrafiltration nie kultivierbare Keime nachgewiesen. Bei sehr geringen transmembranen Druckdifferenzen ließen sich hohe Flächenbelastungen von bis zu 160 L/(m² h) verwirklichen, so dass nur kleine Membranflächen erforderlich wären, was sich wiederum günstig auf Investitions- und Betriebskosten auswirken würde (HOBBY ET AL. 2004). Die Dosierung von Pulveraktivkohle in das Rohwasser wirkte sich nicht negativ auf die Filtration aus. Aufgrund geringer Kontaktzeiten von 3,5 Minuten war jedoch auch keine Elimination von gelösten organischen Substanzen oder gebundenem Chlor zu beobachten (HOBBY ET AL. 2004). Im Vergleich zur Flockungfiltration fiel ein erhöhter Spülwasserbedarf an, so dass höhere Kosten im Vergleich zur konventionellen Aufbereitung anfallen können (HOBBY ET AL. 2004). Aufgrund der kompakten Bauweise der Membrananlagen ergeben sich jedoch Einsparpotenziale im bautechnischen Bereich. Vor Ort ist zu optimieren, inwieweit sich Frischwasserzusatz, Flockungsmittel-, Aktivkohle- und Chlordosierung reduzieren lassen (PETERS 2004). Unter Umständen kann aufgrund der hohen Reinigungsleistung der Membranen auch eine Reduzierung des Kreislaufvolumenstroms der Beckenwasser-aufbereitung erfolgen. Um die erforderlichen Volumenströme im Schwimmbecken zu gewährleisten, wurde von PETERS (1994) ein Volumenstromsplitting vorgeschlagen.

Der größte Nachteil bei der Verwendung von Membranverfahren ist das Membranfouling durch organische Stoffe (SHON ET AL. 2005 A). Die Deckschichten auf den Membranen bewirken eine Erhöhung der Rückhalterate und wirken sich negativ auf die Leistung der Membrananlage aus (PETERS 2004). Eine Vorbehandlung des Wassers mit Flockungsmitteln oder Aktivkohle kann die Neigung des Membranfoulings verringern und zu einer Elimination gelöster Stoffe und organischer Kolloide beitragen. Durch die Flockung wurden 78 % des DOC und insbesondere hochmolekulare Substanzen entfernt (SHON ET AL. 2005 A). Bei der Ultrafiltration geklärter Abwässer konnte der Permeatfluss durch eine Vorbehandlung mit Pulveraktivkohle oder durch Flockung mit Eisen(III)chlorid von 33 L/(m²·h) auf über 100 L/(m²·h) erhöht werden. Auf den Permeatfluss bei der Nanofiltration hatte die Vorbehandlung keinen Einfluss (SHON ET AL. 2005 A, SHON ET AL. 2005 B).

Nanofiltration und Umkehrosmose sind geeignet, auch die im Beckenwasser gelösten Stoffe effizient zurückzuhalten. Bei Oberflächenwässern, die durch Nanofiltration aufbereitet wurden, war eine Verringerung der DNP-Bildungspotenziale in den Permeaten zu beobachten (CHELLAM UND KRASNER 2001). Bei einer Erhöhung der Permeatausbeute nahm

der Rückhalt der Präkursoren ab. Der Rückhalt von Belastungsstoffen korrelierte in der Regel mit ihrer Molmasse (KIMURA ET AL. 2003). Für die Abtrennung von polaren Stoffen ist jedoch häufig die Hydrophobizität und Ladung der Membrane von größerer Bedeutung als ihre Trenngrenze (PETERS 2004, SHON ET AL. 2005 A). Nanofiltrationsmembranen sind in der Regel negativ geladen (PETERS 2004). Bei Untersuchungen zum Rückhalt von DNP bei der Nanofiltration konnten halogenierte Essigsäuren zu über 90 % zurückgehalten werden obwohl ihre Molmasse kleiner war als die Trenngrenze der Membranen (KIMURA ET AL. 2003). Hydrophobe Stoffe können an Membranen adsorbieren, was teilweise zu einer Überschätzung des Langzeitrückhaltevermögens dieser Stoffe führen kann (KIMURA ET AL. 2003).

Die Aufbereitung von Filterrückspülwässern zu Betriebswasser oder zur Wiederverwendung als Füllwasser stellt derzeit den Schwerpunkt der Anwendung von Membranverfahren in Schwimmbädern dar, da sich so erhebliche Einsparungen erzielen lassen (MÖLLER 2003, PETERS 2004). Mittlerweile sind in Deutschland über hundert Anlagen zur Filterspülwasseraufbereitung mit Membranverfahren im Einsatz (PETERS 2004). In der Regel wird ein Multibarrierenkonzept aus Kombinationen verschiedener Aufbereitungsstufen wie Flockung und Sedimentation, Aktivkohle- und Sandfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration bzw. Umkehrosmose und Chlorung verfolgt, um keine Krankheitserreger und Belastungsstoffe in den Beckenwasserkreislauf zurückzuführen (HAGEN 2005). Auf diese Weise können 60 bis 80 % des Schlammwasseraufkommens wieder aufbereitet werden (MÖLLER 2003). Problematisch kann die Entsorgung des Konzentrats der Spülwasseraufbereitung sein, da hohe AOX-Konzentrationen zu erwarten sind (GANSLOSER 1996, MÖLLER 2003).

2.1.6.2 Photochemische Reaktionen

Bei der Aufbereitung von Trinkwasser verfolgt die UV-Bestrahlung in erster Linie den Zweck, eine Desinfektion des Wassers zu erreichen (SINGER 1994, NIKOLAOU ET AL. 1999). Bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung wird eine Desinfektionsleistung im Becken gefordert, die durch den alleinigen Einsatz von UV-Strahlern nicht zu erreichen ist. Daher verfolgt der Einsatz von Bestrahlungseinrichtungen im Schwimmbad eher den Zweck, zu einer Elimination von Desinfektionsnebenprodukten und ihrer Präkursoren beizutragen. Dies erfordert in der Regel jedoch einen hohen Energieeintrag bzw. lange Bestrahlungszeiten, und führt dazu, dass Bestrahlungseinrichtungen zu diesem Zweck nicht effizient eingesetzt werden können (BACKLUND 1994, KLEISER UND FRIMMEL 2000). Ein kommerzielles System zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser kombiniert Strahlungsquellen, die Infrarotstrahlung, sichtbares Licht und UV-Strahlung aussenden. Auf diese Weise soll die Desinfektionsleistung des Chlors erhöht und eine Elimination von Chloraminen erreicht werden. Für das Funktionieren der Anlage ist ein Restchlorgehalt im Wasser erforderlich. Bei der Anwendung im Teilstrom eines Hallenbades wurde das gebundene Chlor innerhalb von 48 Stunden um über 50 % eliminiert. Außerdem wurde die Trübung des Beckenwassers und der Hallenbadgeruch beseitigt (FEHRLE 1989). Bei der Bestrahlung von Hypochloritionen mit Wellenlängen um $\lambda = 350$ nm wird eine photolytische Spaltung in Chlor- und Sauerstoffradikale erreicht, die mit Wassermolekülen unter der Bildung von OH-Radikalen reagieren können (NOWELL UND CROSBY 1985). Die OH-Radikale können zur Elimination der Chloramine beitragen.

2.1.6.3 Advanced Oxidation Processes (AOP)

Bei der Ozonung entstehen aus der Selbstzerstörung des Ozons hochreaktive sekundäre Oxidationsmittel wie OH-Radikale, die organische Mikroverunreinigungen im Wasser erheblich schneller oxidieren können als das Ozon selbst (HOIGNÉ UND BADER 1983 A). In der Regel sind die Konzentrationen der OH-Radikale sehr klein (etwa 10^{-12} mol/L), so dass auch ihre Oxidationskapazität klein ist (VON GUNTEN 2003 A). Die Angabe der Konzentration der OH-Radikale erfolgt in Form des Konzentrationsverhältnisses von OH-Radikalen zu Ozon (R_c). Während die R_c -Werte bei der Ozonung 10^{-9} bis 10^{-7} betragen, werden bei den weitergehenden Oxidationsverfahren (AOP), bei denen die Bildung der OH-Radikale gezielt gefördert wird, R_c -Werte von $> 10^{-7}$ erreicht (VON GUNTEN 2003 A).

OH-Radikale haben ein höheres Redoxpotenzial als Ozon und reagieren daher schneller mit den meisten organischen Wasserinhaltsstoffen (KLEISER UND FRIMMEL 2000). Die wichtigsten Vorteile der AOP gegenüber der Ozonung sind die schnellere Reaktion, die Möglichkeit zur Oxidation ozonresistenter Substanzen und die Möglichkeit höhere Oxidationsmittelmengen zu dosieren ohne dass am Reaktorausgang ein Oxidationsmittelüberschuss vorliegt (VON GUNTEN 2003 A). Um eine Ozonung in ein AOP zu verwandeln, kann der pH-Wert angehoben oder die Reaktionszeit nach der Ozondosierung verlängert werden (KLEISER UND FRIMMEL 2000, VON GUNTEN 2003 A). Effizienter erfolgt die Bildung der OH-Radikale aber durch die zusätzliche Dosierung von Wasserstoffperoxid (Ozon/H₂O₂) oder durch den zusätzlichen Einsatz einer UV-Strahlungsquelle (Ozon/UV) (VON GUNTEN 2003 A). Weitere Möglichkeiten zur Erzeugung von OH-Radikalen sind z.B. die photolytische Spaltung von Wasserstoffperoxid durch UV-Strahlung (H₂O₂/UV), die Fenton-Reaktion (Fe²⁺/H₂O₂) und photokatalytische Verfahren (TiO₂/UV).

Die Dosierung von Wasserstoffperoxid bei der Ozonung ist die am häufigsten angewendete Verfahrensvariante. Die Reaktion des Ozons erfolgt mit der deprotonierten Spezies des Wasserstoffperoxids unter Bildung eines OH-Radikals und eines Superoxidradikals, das mit Ozon zu Sauerstoff und einem weiteren OH-Radikal reagiert (Abb. 3). Pro zersetzt Ozonmolekül wird ein OH-Radikal gebildet.

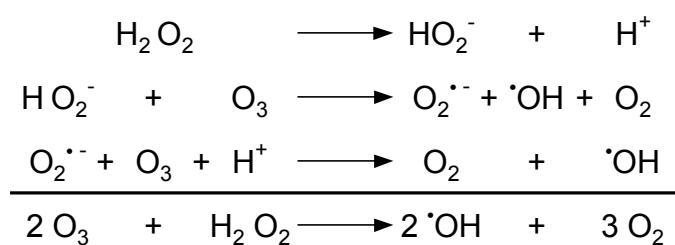


Abb. 3: Schema der Bildung von OH-Radikalen bei der Reaktion von Ozon mit Wasserstoffperoxid (aus FRIMMEL ET AL. (2000)).

Die beschleunigte Bildung von OH-Radikalen aus der Reaktion des Wasserstoffperoxids mit Ozon steht in Konkurrenz mit der direkten Reaktion des Ozons mit organischen Wasserinhaltsstoffen. Daneben werden die gebildeten OH-Radikale durch die Reaktion mit Wasserstoffperoxid und weiteren Radikalfängern wie z.B. Carbonat und Hydrogencarbonat, abgefangen (FRIMMEL ET AL. 2000, VON GUNTEN 2003 A). Daher steht nur ein geringer Anteil der gebildeten OH-Radikale zur Reaktion mit den zu oxidierenden Verunreinigungen zur Verfügung (VON GUNTEN 2003 A).

Im Gegensatz zum Ozon, das vor allem mit aktivierten Aromaten und ungesättigten aliphatischen Verbindungen reagiert, sind die Reaktionen der OH-Radikale sehr unselektiv. OH-Radikale reagieren mit der organischen Substanz durch Addition an Doppelbindungen, durch Wasserstoffabstraktion oder durch Elektronentransfer. Dabei entstehen C-zentrierte Radikale, die mit Sauerstoff zu organischen Peroxyradikalen reagieren und zur Bildung von Aldehyden, Ketonen oder CO₂ führen können (HOIGNÉ UND BADER 1983 A, HOIGNÉ UND BADER 1983 B). Daher wird bei der Oxidation von Oberflächenwässern mit AOP das AOX- und THM-Bildungspotenzial häufig nicht verringert, sondern teilweise sogar gesteigert. Dies kann auf die Bildung neuer Reaktionszentren durch die Einführung von Hydroxyl- und Carbonylfunktionen in die organische Substanz zurückgeführt werden (BACKLUND 1994, FRIMMEL ET AL. 2000). Bei hohen Oxidationsmitteldosen wurde eine Reduzierung der DNP-Bildungspotenziale beobachtet, die mit einer entsprechenden DOC-Elimination verbunden war (KLEISER UND FRIMMEL 2000). Mit zunehmendem Anteil radikalischer Reaktionen nahm die Reduzierung der Bildungspotenziale ab. Während die Ozonung das THM-Bildungspotenzial um 30 bis 40 % reduzierte, wurde es beim Wasserstoffperoxid/Ozon-Verfahren lediglich um 4 bis 25 % reduziert (KLEISER ET AL. 1999). Da bei Anwendung der AOP eine vergleichbare Elimination der THM- und AOX-Bildungspotenziale wie bei der Ozonung nur bei deutlich höheren Oxidationsmittelmengen erreicht werden kann, lassen sich die AOP nicht ökonomisch zur Elimination von DNP-Präkursoren einsetzen (KLEISER UND FRIMMEL 2000). BACKLUND (1994) beobachtete beim Einsatz des Ozon/UV-Verfahrens mit hohen Oxidationsmitteldosen jedoch eine effizientere Elimination der Präkursoren mutagener Stoffe als bei der Ozonung.

Die Dosierung von Wasserstoffperoxid in Kombination mit Ozon wurde von PACIK UND RICE (1991) im Rahmen der Untersuchungen zum *Hydrozon-Kompakt-Prozess* angewendet. Bei Betrachtung des Parameters Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat brachte die Dosierung jedoch keine Vorteile gegenüber anderen Verfahrenskombinationen.

Viele Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser, wie z.B. Harnstoff und Kreatinin, werden bei der Ozonung nur sehr langsam oxidiert. Bei längeren Kontaktzeiten zwischen Ozon und Schwimmbeckenwasser kann jedoch eine gesteigerte Elimination dieser Stoffe beobachtet werden (EICHELDÖRFER UND JANDIK 1985). Vermutlich erfolgt die Oxidation von Substanzen, die im Verlauf der Ozonung sehr langsam oxidiert werden, vor allem über OH-Radikalreaktionen, da die Gleichgewichtskonzentration der OH-Radikale in der zweiten Phase der Ozonung zunimmt (VON GUNTEN 2003 A).

Im Schwimmbeckenwasser sind neben frisch eingetragenen Belastungsstoffen jedoch auch chlorierte Reaktionsprodukte enthalten, die teilweise bevorzugt durch OH-Radikalreaktionen eliminiert werden können. Im Vergleich zu den Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung mit Ozon (siehe Kapitel 2.1.5.3) liegen die Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion von Monochloramin und Chloroform mit OH-Radikalen mit $2,8 \cdot 10^9$ L/(mol s) (JOHNSON ET AL. 2002) bzw. $5,0 \cdot 10^7$ L/(mol s) (HAAG UND YAO 1992) um den Faktor 10^8 höher. Bereits im Beckenwasser gebildete DNP zeigen mit zunehmendem Grad der Halogenierung abnehmende Reaktivität gegenüber Ozon und OH-Radikalen. Dennoch können sie bei erhöhten R_c-Werten, wie sie bei den AOP vorliegen, zumindest teilweise eliminiert werden.

2.2 Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser

2.2.1 Allgemeines

Bei der Desinfektion können aus der Reaktion des Desinfektionsmittels mit organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen eine Vielzahl von Reaktionsprodukten entstehen, die als Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bezeichnet werden. Systematische Untersuchungen zur Bildung von DNP bei der Trinkwasseraufbereitung gehen bis ins Jahr 1974 zurück, als die Trihalogenmethane als Reaktionsprodukte des Chlors mit natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen identifiziert wurden (BELLAR ET AL. 1974, ROOK 1974). Im gleichen Jahr wurde im Rahmen epidemiologischer Untersuchungen ein Zusammenhang zwischen dem Gebrauch gechlorten Trinkwassers und der Entstehung von Krebserkrankungen hergestellt (SINGER 1994). Die Reaktionen des Chlors mit den organischen Wasserinhaltsstoffen umfassen elektrophile Additions- und Substitutionsreaktionen, sowie Radikalreaktionen, die zur Bildung halogenierter Verbindungen führen (LARSON UND ROCKWELL 1979, WEINBERG 1999). Etwa 90 % des eingesetzten Chlors werden jedoch bei Redoxreaktionen mit Wasserinhaltsstoffen zum Chlorid reduziert und es entstehen nichthalogenierte DNP höherer Oxidationsstufen (LAHL ET AL. 1981). Bis heute wurden mehrere hundert verschiedene Desinfektionsnebenprodukte in Trinkwasser identifiziert, wovon etwa zwei Drittel aller Verbindungen Halogenatome in ihren Strukturen aufweisen (RICHARDSON 1998, RICHARDSON 2002). In der Regel treten die Trihalogenmethane in den höchsten Konzentrationen auf, gefolgt von den halogenierten Essigsäuren, den halogenierten Acetonitrilen, Aldehyden und Ketonen (KRASNER ET AL. 1989, SINGER 1994). Die Summe aller bislang quantifizierten halogenorganischen DNP in gechlorten Trinkwasserproben umfasst 45 bis maximal 53 % des AOX. Das bedeutet, dass ein Großteil der halogenorganischen DNP nach wie vor nicht identifiziert werden konnte (CHRISTMAN ET AL. 1983, KRASNER ET AL. 1989, RECKHOW ET AL. 1990, SINGER 1994, WEINBERG 1999, RICHARDSON 2002, URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Bei der Chlorung wird auch eine Reihe nicht-halogenierter Säuren, Aldehyde und Ketone gebildet (KRASNER ET AL. 1989, SINGER 1994). In natürlichen Wässern sind Humin- und Fulvinsäuren die wichtigsten Vorläuferverbindungen der DNP (ROOK 1974, CHRISTMAN ET AL. 1983, OLIVER 1983, RECKHOW ET AL. 1990, GALLARD UND VON GUNTEN 2002 A, RICHARDSON 2002).

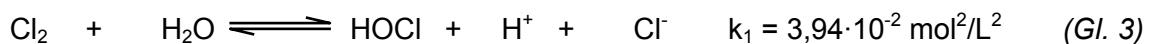
Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass auch bei der Desinfektion von Schwimmbeckenwasser halogenierte organische und anorganische DNP gebildet werden (BEECH ET AL. 1980, LAHL ET AL. 1981, MAIERSKI ET AL. 1982, ERDINGER UND SONNTAG 1990, AIKING ET AL. 1994, JUDD UND JEFFREY 1995, MANNSCHEIDT ET AL. 1995, THACKER UND NITNAWARE 2003). Zusätzlich zu den aquatischen Huminstoffen, die im Füllwasser enthalten sind, sind auch Stoffe, die von den Badegästen in das Beckenwasser eingetragen werden als DNP-Präkursoren zu berücksichtigen (HOFMANN UND EICHELSDÖRFER 1995, JUDD UND BLACK 2000, CHU UND NIEUWENHUISEN 2002, KIM ET AL. 2002, SAKKAS ET AL. 2003). Dazu zählen Haare, Hautschuppen, Schweiß, Speichel, Urin und verschiedene Kosmetika. ERDINGER ET AL. (2004) gehen davon aus, dass trotz der teilweise unterschiedlichen Ausgangsverbindungen bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser prinzipiell die gleichen Nebenprodukte gebildet werden wie im Trinkwasser, da zur Aufbereitung die selben Verfahren verwendet werden. Aufgrund des kontinuierlichen Eintrags von Belastungsstoffen durch die Badegäste, der wiederholten Dosierung von Chlor, der langen Verweilzeit des

Wassers im Schwimmbeckenkreislauf und den vergleichsweise hohen Temperaturen können insbesondere bei den polaren DNP aber erheblich höhere Konzentrationen als im Trinkwasser resultieren (BENOIT UND JACKSON 1987, JUDD UND BLACK 2000). Verschiedene Faktoren beeinflussen die Bildung der DNP bei der Chlorung, wie z.B. der pH-Wert, die Chlorkonzentration, die Wassertemperatur, die Eigenschaften und Konzentrationen der Wasserverunreinigungen, die Kontaktzeit mit dem Chlor und die Bromidkonzentration des Wassers (AMY ET AL. 1987, NIKOLAOU ET AL. 1999).

Neben den Trihalogenmethanen sind die anorganischen Chloraminverbindungen die wichtigsten Nebenprodukte bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung (EICHELDÖRFER ET AL. 1975, WILDOOT UND CHISWELL 1989, HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995). Als weitere anorganische Nebenprodukte können Chlorit, Chlorat und Bromat im Beckenwasser enthalten sein. Sie werden entweder mit dem Desinfektionsmittel in das Wasser eingetragen oder entstehen bei Reaktionen im Beckenwasser. BEECH ET AL. (1980) haben Chloratkonzentrationen von bis zu 16 mg/L im Schwimmbeckenwasser beobachtet. Bromat entsteht bei der Ozonung oder Chlorung von bromidhaltigem Beckenwasser (URBANSKY UND MAGNUSON 2002), bei der Anwesenheit von Iodid im Füllwasser kann auch Iodat gebildet werden (RICHARDSON UND TERNES 2005).

2.2.2 Einfluss des pH-Werts, der Temperatur und der Reaktionszeit

Chlor liegt im Wasser in drei verschiedenen Spezies vor (Gl. 3 und 4), deren Verteilung vom pH-Wert abhängig ist. Molekulares Chlor ist bei niedrigen pH-Werten die dominierende Spezies, im pH-Bereich zwischen 3 und 7 liegt fast ausschließlich das HOCl-Molekül vor und bei pH-Werten über 8 ist das Hypochlorit-Anion die dominierende Spezies.



Die Speziesverteilung hat Einfluss auf die Reaktionen des Chlors mit organischen Wasserinhaltsstoffen. Vor allem hat sie jedoch Einfluss auf die Desinfektionskapazität des Chlors. Man nimmt an, dass das HOCl-Molekül das wirksame Agens der Desinfektion ist, da es aufgrund fehlender Ladung besser durch Zellmembranen diffundieren kann, als z.B. OCl⁻ (GROHMANN 2002). Daher ist im Schwimmbeckenwasser ein pH-Wert von 6,5 bis 7,6 einzuhalten (DIN 1997 A).

Für die Reaktion mit der organischen Substanz ist sowohl die dominante Chlorspezies als auch der Protonierungsgrad der organischen Substanz von Bedeutung (JUDD UND BLACK 2000). An Additions- und Substitutionsreaktionen, die zu einer Halogenierung der organischen Substanz führen, ist primär das HOCl-Molekül als starkes Elektrophil beteiligt, (BOYCE UND HORNIG 1983, RECKHOW ET AL. 1990). Das Hypochlorit-Anion ist das stärkere Oxidationsmittel und wirkt weniger stark halogenierend (RECKHOW ET AL. 1990, SIGG UND STUMM 1996). Eine Aktivierung der organischen Substanz durch eine Oxidation ist jedoch von Bedeutung für nachfolgende Substitutionsreaktionen (LUONG ET AL. 1982). Bei der Chlorung werden die höchsten THM-Konzentrationen bei leicht alkalischen Bedingungen

gebildet, wenn das HOCl-Molekül als starkes Elektrophil gegenüber dem Hypochlorit-Anion überwiegt, und phenolische Strukturen bzw. Ketosäuren, die allgemein als Präkursoren der THM-Bildung angesehen werden, teilweise deprotoniert vorliegen (LARSON UND ROCKWELL 1979, BOYCE UND HORNIG 1983, RECKHOW ET AL. 1990, GALLARD UND VON GUNten 2002 A, GALLARD UND VON GUNten 2002 B, NIKOLAOU ET AL. 2004). Höhere pH-Werte begünstigen zusätzlich die hydrolytische Abspaltung trihalogenierter Acetylreste als Trihalogenmethane, während die gleichen Verbindungen bei tiefen pH-Werten zur Bildung von Trihalogenessigsäuren führen können (LUONG ET AL. 1982, RECKHOW ET AL. 1990, SINGER 1994, NIKOLAOU ET AL. 1999, ZHANG UND MINEAR 2002). Halogenierte Aldehyde und Ketone sind generell nur bei einem pH-Wert < 8 stabil (NIKOLAOU ET AL. 2004).

Zusätzlich hat die Reaktionszeit einen Einfluss auf die Bildung der DNP. Eine Steigerung der Reaktionszeit führt in der Regel zu einer gesteigerten Bildung von Trihalogenmethanen und halogenierten Essigsäuren (KIM ET AL. 2002, NIKOLAOU ET AL. 2004). Bei anderen DNP, die als reaktive Intermediate gebildet werden, wie z.B. halogenierte Acetonitrile und halogenierte Ketone, kann die Konzentration im Verlauf der Chlorung ein Maximum durchlaufen und danach wieder abnehmen (OLIVER 1983, SINGER 1994, KIM ET AL. 2002, NIKOLAOU ET AL. 2004). Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch ab. Innerhalb von 6 Stunden waren bei der Chlorung von Wässern mit hohen Gehalten natürlicher organischer Substanz (*natural organic matter*, NOM) bereits mehr als 70 % des nach 48 bzw. 168 Stunden beobachteten maximalen THM-Bildungspotenzials erreicht (POURMOGHADDAS UND STEVENS 1995).

Die organische Substanz im Schwimmbeckenwasser setzt sich zusammen aus einem Gemisch frisch eingetragener Stoffe und Substanzen die bereits mehrfach die Aufbereitungsanlage passiert haben. Die mehrfache Umsetzung der Stoffe mit Chlor führt zu einer Abnahme der Reaktivität. Aufgrund dieser Tatsache ist eine Korrelation zwischen der TOC-Konzentration (*total organic carbon*, TOC) und der Entstehung von DNP im Schwimmbeckenwasser nicht ohne weiteres möglich (BENOIT UND JACKSON 1987).

Auch die Wassertemperatur hat Einfluss auf die Bildung der DNP. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Chlorung von NOM sind entsprechend einer Arrhenius-Beziehung abhängig von der Temperatur. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt zwischen 10 und 37 kJ/mol (URANO ET AL. 1983, ADIN ET AL. 1991). Auch bei der Chlorung von substituierten Phenolen als Modellsubstanzen für NOM zeigte sich eine erhöhte THM-Bildung bei höheren Temperaturen (ÖZBELGE 2001). CHU UND NIEUWENHUISEN (2002) beobachteten bei der Chlorung von Schwimmbeckenwasser bei einer höheren Wassertemperatur eine erhöhte Bildung von THM. Der Einfluss der Temperatur ist insbesondere beim Vergleich von THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser und im Trinkwasser zu beachten.

2.2.3 Füllwasserzusammensetzung und Chlordosis

Von dem zur Desinfektion eingesetzten Chlor trägt nur ein kleiner Teil zur Inaktivierung von Mikroorganismen bei. Der größere Teil wird bei Reaktionen verbraucht, die zur Oxidation und Halogenierung von organischen Stoffen und zur Bildung von Chloraminen führen (LAHL ET AL. 1981). Daneben verursachen auch die Badegäste und im Freibad zusätzlich die Sonnenstrahlung einen erhöhten Chlorbedarf (LAHL ET AL. 1981). Die Einhaltung hygienisch

einwandfreier Verhältnisse kann eine Erhöhung der Chlordosis erforderlich machen, wenn durch den Eintrag von Belastungsstoffen die Konzentration des freien Chlors oder die Redoxspannung abnimmt. Das Ausmaß der Chlorzehrung ist abhängig von der Reaktivität der eingebrachten Belastungsstoffe, die um eine Reaktion mit dem Chlor konkurrieren (DVGW 1997 B).

Eine Steigerung der Chlordosis führt insgesamt zu einer verstärkten Bildung von DNP, einem Anstieg der Konzentration der halogenierten Essigsäuren im Vergleich zu den THM und zu einer Zunahme des Chlorierungsgrads der DNP (BELLAR ET AL. 1974, HELLER-GROSSMAN ET AL. 1993, SINGER 1994, RODRIGUEZ ET AL. 2004). Bei der Untersuchung verschiedener Schwimmbadwässer wurde bei einer geringfügigen Erhöhung der Chlorkonzentration um 0,1 bis 0,4 mg/L eine Steigerung der THM-Konzentration um 10 bis 12 % beobachtet (THACKER UND NITNAWARE 2003). Für die Gesamtausbeute an DNP war jedoch auch die DOC-Konzentration von Bedeutung (LUONG ET AL. 1982, SINGER 1994).

Bereits beim Vorliegen sehr kleiner Mengen an Bromid im Wasser wird durch Oxidation durch das im Wasser gelöste Chlor HOBr gebildet (LUONG ET AL. 1982, SINGER 1994), das in weiteren Reaktionen zur Bildung bromorganischer Verbindungen wie bromierten THM führen kann (JUDD UND JEFFREY 1995, POURMOGHADDAS UND STEVENS 1995). HOBr, das an Oxidationsreaktionen beteiligt ist, wird zum Bromid reduziert, welches erneut zum HOBr oxidiert werden kann (LUONG ET AL. 1982). Aufgrund der generell höheren Reaktionsgeschwindigkeit des HOBr-Moleküls, der erleichterten hydrolytischen Abspaltung bromierter Trihalogenacetylgruppen und der geringeren Flüchtigkeit bromierter DNP im Vergleich zu den entsprechenden chlorierten Verbindungen, entstehen unter dem Einfluss von Bromid generell höhere DNP-Konzentrationen (LUONG ET AL. 1982, HELLER-GROSSMAN ET AL. 1993, JUDD UND JEFFREY 1995). Das Substanzspektrum der THM und der halogenierten Essigsäuren und Acetonitrile verschiebt sich zu Gunsten der bromierten Spezies (KRASNER ET AL. 1989, SINGER 1994, NIKOLAOU ET AL. 1999). Dies ist insbesondere bei der Chlorung von Salzwasserpools und Solebädern zu beachten (BEECH ET AL. 1980, LAHL ET AL. 1981). Bromierte DNP sind insbesondere auch bei der Aufbereitung des Wassers mit Ozon zu berücksichtigen. Sowohl durch die direkte Reaktion des Ozons mit Bromid als auch durch die Reaktion mit OH-Radikalen entsteht HOBr, das zur Bildung bromorganischer DNP oder Bromat führen kann (VON GUNTEN 2003 B). Bei hohen Iodidkonzentrationen können in analoger Weise auch iodierte DNP gebildet werden, die im Verdacht stehen, erheblich stärker gentoxisch und cytotoxisch zu wirken als die vergleichbaren chlorierten und bromierten Verbindungen (VON GUNTEN 2003 B, RICHARDSON UND TERNES 2005).

In Anwesenheit von Ammonium oder organischen Aminen im Wasser werden bei der Chlorung mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit Mono-, Di- und Trichloramin gebildet, was zu einer Abnahme der Konzentration des freien Chlors führt (WILDSOET UND CHISWELL 1989, HUREIKI ET AL. 1994). Der Chlorierungsgrad der Chloramine ist abhängig vom pH-Wert und vom Chlor zu Ammoniumstickstoff-Verhältnis ($\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+ \text{-N}$) (WILDSOET UND CHISWELL 1989, JAFVERT UND VALENTINE 1992). Der Einfluss des $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ -Verhältnisses wird häufig in Form der sog. Knickpunktkurve (Abb. 4) dargestellt.

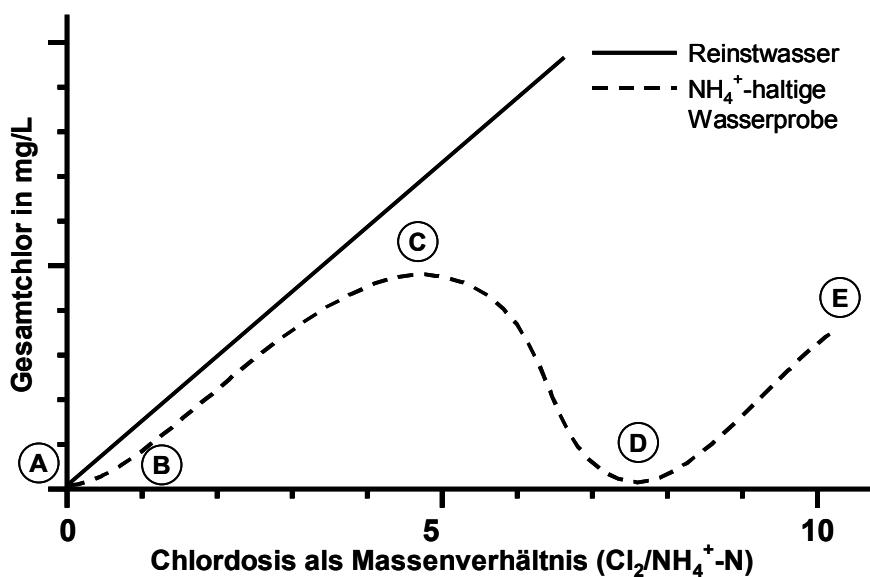


Abb. 4: Entwicklung der Chlorkonzentration bei der Chlorung von Reinstwasser und Ammonium enthaltendem Wasser. Bereich der Chloraminbildung (B bis C), Freisetzung von N₂ (C bis D) und Bereich des freien Chlors (D bis E). (aus GROHMANN (2002)), S. 626)

Dabei wird das Massenverhältnis von Cl₂/NH₄⁺-N gegen die Konzentration des freien und gebundenen Chlors aufgetragen. Bei Cl₂/NH₄⁺-N-Verhältnissen bis 5 liegt das Chlor hauptsächlich als Monochloramin vor. Die Konzentration des Dichloramins ist unter diesen Bedingungen sehr klein und kann als pseudostationär angesehen werden (OZEKIN ET AL. 1996). Bei diesem Cl₂/NH₄⁺-N-Verhältnis ist die weitere Reaktion sehr langsam, so dass Monochloramin über Stunden und Tage stabil ist (OZEKIN ET AL. 1996, VIKESLAND ET AL. 1996). Bei weiterer Chlorzugabe werden die Chloramine in einer basenkatalysierten, gekoppelten Reaktion (Gl. 5 und 6), der sogenannten Knickpunktchlorung, zu molekularem Stickstoff und zu geringen Mengen Nitrat oxidiert (DE LEER ET AL. 1990, VIKESLAND ET AL. 1996).



Bei Überschreitung des Knickpunkts (Punkt D in Abb. 4) verbleiben lediglich langsam reagierende, organische Chloramine und bei weiterer Chlorzugabe kann freies Chlor gemessen werden. Die Form der Knickpunktcurve und die Lage des Knickpunkts ist abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Reaktionszeit (JAFVERT UND VALENTINE 1992). Der pH-Wert beeinflusst auch die Zusammensetzung des gebundenen Chlors. Bei neutralem bis leicht basischem pH-Wert liegen über 90 % des gebundenen Chlors als Monochloramin vor (STUMM UND MORGAN 1998). Die Bildung der Chloramine hat Einfluss auf die Bildung halogenorganischer DNP, da die Reaktion mit Ammoniumstickstoff eine Konkurrenzreaktion zur THM-Bildung und die wichtigste Senke für das Chlor darstellt (NIKOLAOU ET AL. 1999, KIM ET AL. 2002, DUONG ET AL. 2003). Die Chloramine können an einer Reihe von weiteren Reaktionen beteiligt sein, ihre Reaktivität ist jedoch deutlich geringer als die des freien Chlors (DUONG ET AL. 2003). Bis zum Maximum der Knickpunktcurve (Abb. 4,

Punkt c) wird nur in geringem Umfang Chloroform gebildet, erst bei Annäherung an den Knickpunkt erfolgt eine nennenswerte THM-Bildung (LUONG ET AL. 1982, DUONG ET AL. 2003).

Aufgrund der hohen Konzentrationen von Ammonium bzw. organischen Aminen im menschlichen Urin und Schweiß ist die Bildung von Chloraminen gerade bei der Chlorung von Schwimmbeckenwasser von Bedeutung (EICHELDÖRFER UND VON HARPE 1970, LAHL ET AL. 1981, GUNKEL UND JESSEN 1986, JUDD UND BLACK 2000, JUDD UND BULLOCK 2003). Die Bildung der Chloramine im Schwimmbeckenwasser ist nicht erwünscht, da die Desinfektionskapazität durch die Bildung des Monochloramins verringert und eine erhöhte Chlordinierung erforderlich wird (RICHARDSON 1998, DUONG ET AL. 2003). Darüber hinaus führen die Chloramine und Stickstofftrichlorid zu Augenreizungen und sind für den typischen Schwimmbadgeruch verantwortlich (EICHELDÖRFER UND VON HARPE 1970, EICHELDÖRFER ET AL. 1975, LAHL ET AL. 1981). Außerdem gibt es Hinweise darauf, dass Stickstofftrichlorid der Auslöser für die Entstehung allergischen Asthmas bei Schwimmern ist (CARBONNELLE ET AL. 2002, THICKETT ET AL. 2002, BERNARD ET AL. 2003). Die Chloramine werden in der Summe als gebundenes Chlor mehrmals täglich im Schwimmbeckenwasser gemessen und sind mit einem Grenzwert von 0,2 mg/L belegt (DIN 1997 A).

2.2.4 Vorläuferverbindungen

Frühe Untersuchungen haben gezeigt, dass die THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser immer über den THM-Konzentrationen im Füllwasser lagen, und dass folglich eine Neubildung der THM im Beckenwasser erfolgt (BEECH ET AL. 1980, LAHL ET AL. 1981). Bei hohen TOC-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser bzw. bei hohen Besucherzahlen werden in der Regel auch hohe DNP-Konzentrationen gebildet (CHU UND NIEUWENHUIJSEN 2002). Als Vorläuferverbindungen für die Bildung der DNP kommen natürliche organische Substanzen (NOM) in Frage, die entweder im Füllwasser enthalten sind oder durch die Badegäste aus der Umgebung der Badebecken in das Wasser eingetragen werden. Von besonderer Bedeutung sind jedoch eine Vielzahl von organischen Stoffen, die an der Haut haften oder im Schweiß, Urin und Speichel enthalten sind (*materials of human origin*, MHO). Jeder Badegast gibt etwa 1 bis 1,5 g organische Substanzen an das Wasser ab (CARLSON UND HÄSSELBARTH 1972, HERSCHEMAN 1980). Während die Reaktivität der im Füllwasser enthaltenen NOM auf aktivierte aromatische Strukturelemente zurückgeht, beruht die Reaktivität vieler MHO auf organisch gebundenem Stickstoff.

2.2.4.1 Natürliche organische Verbindungen

In der Regel sind die Konzentrationen der natürlichen organischen Substanzen im Füllwasser deutlich geringer als die im Beckenwasser beobachteten TOC-Konzentrationen (CHU UND NIEUWENHUIJSEN 2002, THACKER UND NITNAWARE 2003). Da Huminstoffe jedoch ein erheblich höheres AOX- und THM-Bildungspotenzial aufweisen können als die meisten Schlüsselverbindungen aus menschlichem Urin und Schweiß, sind sie als DNP-Präkursoren im Schwimmbeckenwasser dennoch von Bedeutung (HOFMANN UND EICHELDÖRFER 1995, JUDD UND BLACK 2000, KIM ET AL. 2002). Die Struktur der organischen Substanz ist für die Bildung der DNP von entscheidender Bedeutung. Bevorzugte Angriffsstellen des Chlors innerhalb der Huminstoffe sind aromatische Strukturelemente, die durch Hydroxyl- oder

Aminogruppen aktiviert sind, β -Ketosäuren (z.B. Zitronensäure) und β -Diketone (LARSON UND ROCKWELL 1979, RECKHOW ET AL. 1990, GALLARD UND VON GUNten 2002 A). Dies zeigen die hohen DNP-Bildungspotenziale von NOM mit hohem Aromatenanteil und die Abnahme der UV-Absorption der organischen Substanz im Verlauf der Chlorung (RECKHOW ET AL. 1990, FRIMMEL ET AL. 2000, KORSHIN ET AL. 2000, NGUYEN ET AL. 2002). KORSHIN ET AL. (2000) konnten zeigen, dass die Abnahme der UV-Absorption bei 270 nm im Verlauf der Chlorung mit einer AOX-Bildung korreliert war. Die Abnahme der UV-Absorption ist jedoch nicht unbedingt mit einer Abnahme der Molekülgröße verbunden (ROOK 1976). Die bei der Chlorung von Huminstoffen entstehenden AOX-Konzentrationen sind um den Faktor 3 bis 10 höher als die gebildeten THM-Konzentrationen. Es wurden bis zu 220 µg AOX und 83 bis 132 µg THM (als Chloroform) pro Milligramm Kohlenstoff beobachtet (HELLER-GROSSMAN ET AL. 1993, POURMOGHADDAS UND STEVENS 1995). Bei einer ausreichenden Chlordosis nimmt die Chloroformbildung bis zu einer DOC-Konzentration von 250 mg/L linear zu (ROOK 1976). Die THM-Bildung entspricht einer Kinetik zweiter Ordnung, die abhängig ist von der DOC-Konzentration und der Chlordosis (ADIN ET AL. 1991, GALLARD UND VON GUNten 2002 A). Die THM-Bildung bei der Chlorung von NOM verläuft häufig in Form einer schnellen Reaktion innerhalb der ersten 3 Stunden, die etwa 30 % der gesamten THM-Bildung umfasst, und einer nachfolgenden, langsamen Bildung, die bis zu 3 Wochen anhalten kann (GALLARD UND VON GUNten 2002 A). Die schnelle THM-Bildung geht einher mit einer Abnahme der UV-Absorption und ist verbunden mit einer starken Chlorzehrung, die auf eine Substitution aktiver aromatischer Strukturelemente zurückgeführt werden kann (ADIN ET AL. 1991, GALLARD UND VON GUNten 2002 A). Entsprechend werden als Modellsubstanzen für NOM häufig Hydroxyaromaten verwendet, die eine hohe UV-Absorption und eine hohe Reaktivität gegenüber Chlor aufweisen (RECKHOW ET AL. 1990). Die THM-Bildung korreliert bei der Chlorung von 1,3-Dihydroxyaromaten mit der schnellen Kinetik, bei der Chlorung von Phenolen dagegen eher mit der langsamen Reaktionskinetik, die zu einer Zunahme der THM-Konzentration innerhalb von 50 Stunden führt (GALLARD UND VON GUNten 2002 A, GALLARD UND VON GUNten 2002 B). Zunächst werden einfach chlorierte Intermediate gebildet, die im weiteren Verlauf di- und trichloriert werden, bevor es zur Spaltung des aromatischen Rings kommt (RÜTTINGER UND THAMM 1996). Die THM-Ausbeute beim Resorcinol beträgt 0,79 mol pro mol Substanz (BOYCE UND HORNIG 1983), bei einer Chlorzehrung von 7 mol Chlor pro mol Substanz (ÖZBELGE 2001).

Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der THM-Bildung sind die oxidative Spaltung aromatischer Ringe und die Freisetzung des Chloroforms durch die hydrolytische Spaltung von trihalogenierten Acetylresten (URANO ET AL. 1983, ADIN ET AL. 1991, GALLARD UND VON GUNten 2002 B). Ein alternativer Mechanismus könnte die Ringöffnung nach Bildung eines dichlorierten Cyclohexadienons sein, die zur Bildung eines Dichlorketons führt, das im weiteren der Haloformreaktion unterliegt (BOYCE UND HORNIG 1983, RIOS ET AL. 2000). Dieser Mechanismus ist in Abb. 5 dargestellt. Zyklische Ketone zeigen eine höhere Reaktivität als langketige Ketone, da sie zwei Stellen mit labilen α -ständigen Wasserstoffen aufweisen, die chloriert oder hydrolysiert werden können (ROTHENBERG UND SASSON 1996).

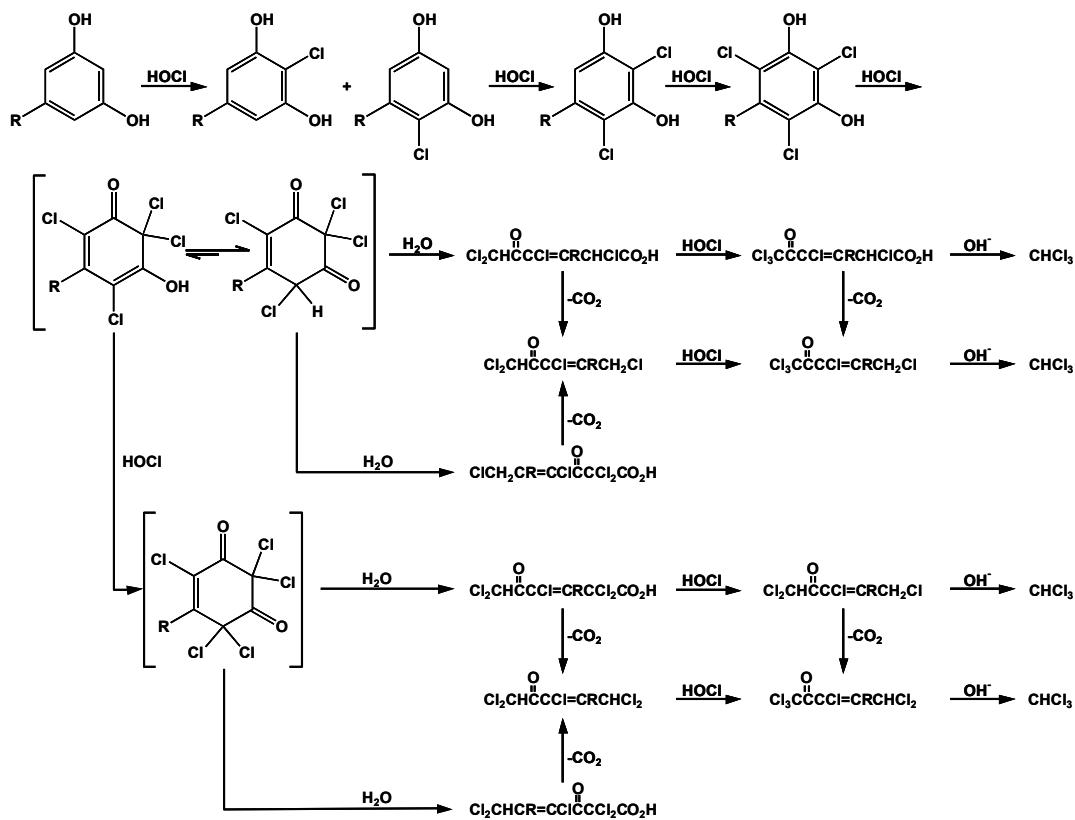


Abb. 5: Reaktionsschema für die Bildung von Chloroform bei der Chlorung von 1,3-Dihydroxyaromaten (vereinfacht nach BOYCE UND HORNIG (1983)).

Bei zusätzlicher Einwirkung von UV-Strahlung bei der Chlorung können auch aromatische Verbindungen, die durch elektronenziehende Gruppen deaktiviert sind, mit Chlor reagieren. Unter dem Einfluss von Sonnenlicht wurde die Oxidation und Chlorierung von Nitroaromaten und Benzoesäure beobachtet. Da die Reaktion bei der Anwesenheit von Radikalfängern gehemmt war, ist zu vermuten, dass OH-Radikale, die bei der photolytischen Spaltung von Hypochlorit entstehen, an der Aktivierung der Verbindungen beteiligt waren (NOWELL UND CROSBY 1985).

2.2.4.2 Körperbürtige Belastungsstoffe

Als körperbürtige Belastungsstoffe, die mit Chlor reagieren können, kommen alle Substanzen in Frage, die im Urin, Schweiß oder Speichel des Menschen enthalten sind, oder wie z.B. Haare oder Hautschuppen in partikulärer Form in Schwimmbecken eingetragen werden. Daneben sind z.B. auch kosmetische Substanzen von Bedeutung, die an der Haut oder den Haaren anhaften, und beim Schwimmen und Baden an das Wasser abgegeben werden oder direkt an der Haut reagieren und lösliche Reaktionsprodukte abgeben. MANNSCHOTT ET AL. (1995) sehen diese Verbindungen als primäre Quelle für die Bildung halogenorganischer Verbindungen an. BENOIT UND JACKSON (1987) konnten bei der Untersuchung verschiedener Whirlpools auch feststellen, dass das Material, das zum Schwimmbeckenbau verwendet wurde, Einfluss auf die THM-Konzentrationen im Wasser hatte ohne die TOC-Konzentration im Becken zu erhöhen. Eine Reaktion des Chlors kann auch an organischen Oberflächen wie Haut, Haaren oder an im Filter eingelagerten organischen Materialien erfolgen. Es wurden eine Reihe von Modelluntersuchungen zur DNP-Bildung bei der Chlorung angestellt, die sowohl bei der Reaktion der löslichen

Schlüsselverbindungen (u.a. Harnstoff, Kreatinin, Harnsäure, Zitronensäure, Hippursäure, Histidin; Strukturen siehe Tab. 24 im Anhang) als auch bei der Chlorung von Haaren, Hautschuppen, Urin, Schweiß und Speichel eine nennenswerte Konzentrationen der THM, der halogenierten Acetonitrile und Chloralhydrat ergaben (LAHL ET AL. 1981, CHAMBON ET AL. 1983, DE LEER ET AL. 1990, JUDD UND JEFFREY 1995, JUDD UND BLACK 2000, KIM ET AL. 2002, JUDD UND BULLOCK 2003).

Von besonderer Bedeutung sind im Schwimmbeckenwasser die Reaktionen des Chlors mit Harnstoff und organischen Stickstoffverbindungen biologischen Ursprungs, die zur Bildung von Stickstofftrichlorid und organischen N-Chloraminen führen, deren Identität, Bildungs-kinetik und Stabilität häufig nicht bekannt ist (ALOUINI UND SEUX 1988).

Bei der Chlorung organischer Stickstoffverbindungen wie Proteinen oder Aminosäuren sind Reaktionen sowohl am Stickstoff der Aminogruppe als auch am Kohlenstoffgerüst zu berücksichtigen (HUREIKI ET AL. 1994). Abhängig von der Ausgangsverbindung entstehen als Reaktionsprodukte neben organischen Mono- und Dichloraminen auch Aldehyde, halogenierte Säuren, Nitrile und Ketone (Abb. 6)

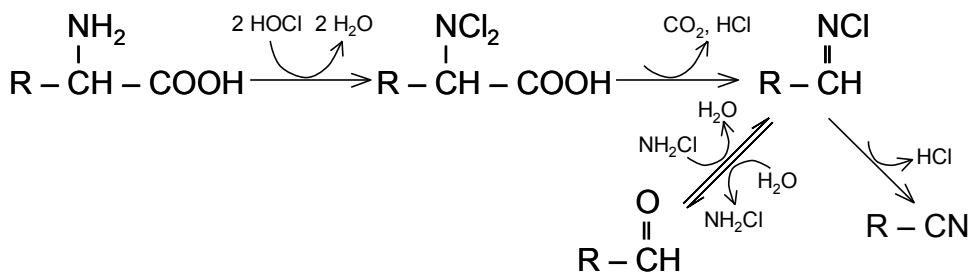


Abb. 6: Vereinfachtes Reaktionsschema der Chlorung von Aminosäuren (HUREIKI ET AL. 1994).

Aufgrund der möglichen Reaktion am Stickstoff verursachen Aminosäuren und Proteine einen hohen Chlorverbrauch; ihr AOX- und THM-Bildungspotenzial ist im allgemeinen jedoch vergleichsweise gering und stark abhängig von der Zusammensetzung der Seitenkette (-R) (HUREIKI ET AL. 1994, KNEPPER ET AL. 1997). Aminosäuren mit ungesättigten bzw. aromatischen Seitenketten oder schwefelhaltigen Substituenten führen zu einer hohen Chlorzehrung und zu einer starken AOX-Bildung. Demgegenüber tragen aliphatische Aminosäuren, wie z.B. Glycin und Glutaminsäure vor allem zur Bildung von THM, halogenierten Essigsäuren und halogenierten Acetonitrilen bei (RECKHOW ET AL. 1990, HUREIKI ET AL. 1994, KNEPPER ET AL. 1997). Bei Proteinen ist häufig ein linearer Zusammenhang zwischen der Chlorzehrung und der AOX-Bildung zu beobachten. Das AOX-Bildungspotenzial verschiedener Proteine beträgt zwischen 100 und 300 µg AOX pro Milligramm DOC, während das THM-Bildungspotenzial zwischen 17 und 53 µg pro Milligramm DOC beträgt, und damit nur etwa halb so groß wie bei den Huminstoffen ist (SCULLY ET AL. 1988). Die Amidbindung der Proteine ist stabil gegenüber einem Chlorangriff und nicht an der Bildung halogenorganischer Reaktionsprodukte beteiligt (SCULLY ET AL. 1988, HUREIKI ET AL. 1994).

Ein wichtiger Bestandteil von Urin und Schweiß ist Kreatinin (2-Imino-1-methyl-4-imidazolidinon), das daher auch als potenzieller Belastungsstoff im Schwimmbeckenwasser von Bedeutung ist. Ein Leistungsschwimmer gibt innerhalb einer Stunde Schwimmen mit dem Körperschweiß 2 bis 85 mg Kreatinin an das Schwimmbeckenwasser ab (TACHIKAWA ET

AL. 2005). Bei der Chlorung von Kreatinin entstehen innerhalb weniger Minuten durch elektrophile Substitution Mono- und Dichlorkreatinin. Diese Reaktionsprodukte können hydrolysieren und wieder Kreatinin bilden; sie können jedoch auch in weiteren Reaktionen mit Chlor unter Spaltung des Imidazolinrings Chlorkreatin und Trichloramin bilden (ALOUINI UND SEUX 1988, GOLASZEWSKI ET AL. 1988). Die Art der gebildeten Reaktionsprodukte ist abhängig von der Chlorkonzentration (TACHIKAWA ET AL. 2005). Im Schwimmbeckenwasser wurden verschiedene Reaktionsprodukte, u.a. auch stabile N-Chlorkreatinine, identifiziert (ALOUINI UND SEUX 1988, TACHIKAWA ET AL. 2005). Die N-Chlorkreatinine werden bei der Bestimmung des gebundenen Chlors mit erfasst (ALOUINI UND SEUX 1988).

Von noch größerer Bedeutung ist der Eintrag von Harnstoff in das Schwimmbeckenwasser. Harnstoff ist im Urin, im Körperschweiß und in den oberen Hautschichten in hohen Konzentrationen enthalten. Es wurde ein Gesamteintrag von 2,5 g Harnstoff pro Badegast abgeschätzt, der zu 60 % auf Körperschweiß, zu 32 % auf Urin und zu 8 % auf die Abwaschung von der Haut zurückgeht (STOTTMEISTER UND VOIGT 2006). Die Abschätzung des Urineintrags durch die Schwimmer reichen von 30 bis 160 mL pro Badegast (GUNKEL UND JESSEN 1986). Bei Leistungsschwimmern kann der Eintrag von Harnstoff mit dem Körperschweiß beträchtlich sein und 1,2 bis 1,5 g pro Stunde betragen (TACHIKAWA ET AL. 2005, STOTTMEISTER UND VOIGT 2006). Aufgrund der langsamen Reaktion des Harnstoffs mit Chlor bei den im Beckenwasser üblichen Chlorkonzentrationen kann es bei hohen Besucherbelastungen zu einer Anreicherung des Harnstoffs im Schwimmbeckenwasser kommen (EICHELDÖRFER UND VON HARPE 1970). Es wurden Harnstoffkonzentrationen von bis zu 2 mg/L im Beckenwasser gemessen (GUNKEL UND JESSEN 1986). In Slowenien gilt für Harnstoff im Beckenwasser ein Grenzwert von 1 mg/L (als Stickstoff) (SIMONIC 2003). Eine Reduzierung der Harnstoffkonzentration kann durch die Erhöhung der Frischwasserzufuhr oder eine Erhöhung der Chlorkonzentration erreicht werden (EICHELDÖRFER UND VON HARPE 1970).

Gelegentlich wurde auch die Nitratkonzentration im Schwimmbeckenwasser als Indikator für die Belastung des Schwimmbeckenwassers bzw. den Wasseraustausch verwendet, obwohl nur etwa 4 bis 28 % des eingetragenen Ammoniumstickstoffs durch das Chlor zum Nitrat oxidiert werden (BEECH ET AL. 1980, JUDD UND BULLOCK 2003).

2.2.4.3 Kosmetische UV-Filtersubstanzen als Beckenwasser-verunreinigungen

Als UV-Filtersubstanzen werden Stoffe bezeichnet, die aufgrund von Reflexion oder Absorption die Transmission von UV-Strahlung verringern (MEIJER UND LODÉN 1995, GRANGER UND BROWN 2001). Sie werden als aktive Inhaltsstoffe in Sonnenschutzprodukten eingesetzt, um die menschliche Haut vor den schädigenden Einflüssen des UV-Anteils der Sonnenstrahlung zu schützen (WALLNER 1993, SCHMIDT ET AL. 1998, SCALIA 2000, GRANGER UND BROWN 2001). Neben anorganischen Mikropigmenten umfassen die UV-Filtersubstanzen hauptsächlich organische Substanzen, die hochkonjugierte Systeme aufweisen und zur Absorption von UV-Strahlung befähigt sind (GRANGER UND BROWN 2001, STRAUB 2002). Abhängig von ihren Absorptionsspektren bieten sie Schutz vor der UVA- (320-400 nm) oder UVB-Strahlung (290-320 nm) der Sonne. Zu den häufigsten UVA-Filtern gehören Benzophenone und Dibenzoylmethane, zu den wichtigsten UVB-Filtern para-Aminobenzoesäurederivate (PABA), Salicylate, Campher- und Zimtsäurederivate (GASPARRO ET AL. 1998,

GRANGER UND BROWN 2001). Ein kombinierter UVA- und UVB-Schutz erfordert in der Regel die Kombination verschiedener UV-Filtersubstanzen. Der Anteil der einzelnen Substanzen hängt von der Formulierung als Creme, Öl, Milch oder Spray sowie den gewünschten Eigenschaften wie Lichtschutzfaktor, Wasserfestigkeit und UVA-Schutz ab. Produkte mit hohen Lichtschutzfaktoren enthalten häufig Kombinationen aus vier verschiedenen UV-Filtersubstanzen, die, bezogen auf die Einzelsubstanz, in Massenanteilen von bis zu 15 % enthalten sein können (RASTOGI UND JENSEN 1998). Sonnenschutzprodukte werden so formuliert, dass nur winzige Mengen der UV-Filter durch die Haut in den menschlichen Körper permeieren können (LIPPOLD UND HAGEDORN-LEWEKE 1995, POTARD ET AL. 1999, STRAUB 2002). Folglich verbleibt der größte Teil auf der Haut bzw. in den obersten Hautschichten und kann beim Schwimmen und Baden an das Schwimmbeckenwasser abgegeben werden. Beim Baden in öffentlichen Freibädern und natürlichen Gewässern gelangt ein Anteil von 25 bis 50 % der aufgetragenen lipophilen und 100 % der wasserlöslichen UV-Filter in das Badegewässer (STRAUB 2002, POIGER ET AL. 2004). Bei einer durchschnittlichen Applikation von 13 g Sonnenschutzprodukten pro Badegast lässt sich für eines der untersuchten Freibäder (OP_2, siehe Tab. 4) an einem Hochsommertag ein Verbrauch von 4 kg UV-Filtersubstanzen abschätzen, von denen unter Annahme einer 50 bis 100 %igen Abwaschung etwa 1 kg in die Schwimmbecken eingetragen werden. Damit lassen sich im Beckenwasser Konzentrationen für die verschiedenen UV-Filtersubstanzen von mehreren hundert Mikrogramm pro Liter abschätzen.

Von vielen UV-Filtersubstanzen ist bekannt, dass sie bei empfindlichen Menschen phototoxische Effekte und allergische Reaktionen auslösen können. Diese gehen häufig auf die Bildung von Degradationsprodukten unter dem Einfluss von Sonnenlicht zurück (GASPARRO ET AL. 1998, GRANGER UND BROWN 2001). Bei in vitro Tests führten die Degradationsprodukte des am häufigsten eingesetzten UVA-Filters Butylmethoxydibenzoylmethan (BMDBM) zu DNA-Strangbrüchen und Veränderungen in Proteinen (GASPARRO ET AL. 1998). Die Photoisomerisierung von 4-Methylbenzylidencampher (MBC) wurde auch in Umweltproben nachgewiesen (BUSER ET AL. 2005).

Einige UV-Filtersubstanzen besitzen endokrine Aktivität, d.h. sie greifen störend in das hormonelle System von Wirbeltieren ein. Sie können dabei bereits in Konzentrationen wirksam sein, die um Größenordnungen unter denen liegen, die konventionellen toxikologischen Sicherheitsbewertungen zugrunde liegen (WELSCH 1999, STRAUB 2002). Als Folge der hormonellen Wirkung verschiedener Xenoöstrogene, zu denen auch die UV-Filtersubstanzen gehören, wird die Zunahme gewisser Krebsarten in endokrin beeinflussten Geweben (z.B. der weiblichen Brust und des Hodens) vermutet (ROUTLEDGE UND SUMPTER 1996, SEIBERT 1996, MILLER ET AL. 2001). Die endokrine Aktivität verschiedener UV-Filtersubstanzen wurde erstmals im Jahre 2001 untersucht (SCHLUMPF ET AL. 2001). Dabei wurden ein in-vitro-Testsystem, das auf der Proliferation menschlicher Brustkrebszellen (MCF-7) beruht, und ein in-vivo-Testverfahren verwendet, bei dem das Uterusgewicht nicht geschlechtsreifer Ratten betrachtet wurde. Drei von sechs getesteten UV-Filtersubstanzen zeigten in beiden Testsystemen endokrine Aktivität. Zwei weitere Verbindungen waren lediglich im in vitro-Test endokrin wirksam. Im Vergleich zum 17β -Estradiol weisen die UV-Filtersubstanzen eine sehr schwache östrogene Wirkung auf. Ihre relative Potenz bezogen auf 17β -Estradiol reicht von $3,1 \cdot 10^{-6}$ für den UV-Filter Benzophenon-3 (BP3) bis $1,3 \cdot 10^{-6}$ für Homomenthylsalicylat (HMS) (SCHLUMPF ET AL. 2001). Die relative Potenz liegt damit aber im Bereich der endokrinen Aktivität weiterer Industriechemikalien wie z.B. der von Bisphenol A,

von Alkylphenolen und DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan), die ebenfalls als exogene Xenoöstrogene identifiziert wurden (SCHLUMPF ET AL. 2001). Die endokrine Aktivität der UV-Filtersubstanzen wurde seither in zahlreichen anderen Testsystemen bestätigt bzw. nachgewiesen (MILLER ET AL. 2001, SCHREURS ET AL. 2002, KUNZ ET AL. 2006). Eine Abschätzung der Gefährdung für den Menschen, die von der endokrinen Aktivität der UV-Filter ausgeht, ist aufgrund fehlender toxikokinetischer Untersuchungen derzeit nicht möglich (SCHLUMPF ET AL. 2001).

Es gibt Anhaltspunkte dafür, dass die UV-Filtersubstanzen reaktive Präkursoren für die Entstehung von Oxidations- und Desinfektionsnebenprodukten im Schwimmbeckenwasser darstellen. So wurde der Nachweis für die Entstehung von Chlorungsprodukten aus dem UV-Filter Benzophenon-3 bei der Desinfektion von Schwimmbeckenwasser erbracht (TAHER ET AL. 1994). Bei der Bestrahlung von Schwimmbeckenwasser mit Sonnenlicht wurden im Laborversuch neun verschiedene Chlorungs- und Photodegradationsprodukte des UV-Filters Octyl-dimethyl-p-aminobenzoësäure (ODPABA) identifiziert (SAKKAS ET AL. 2003). In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Veränderung der endokrinen Aktivität zu beachten. Im Verlauf einer Halogenierung kann bei Xenoestrogenen die endokrine Aktivität abnehmen, im Falle des Bisphenol A wurde jedoch eine Zunahme der endokrinen Aktivität bei der Desinfektion kontaminierten Rohwassers beobachtet (HU ET AL. 2002).

2.2.5 Exposition von Schwimmern gegenüber DNP

2.2.5.1 Konzentrationen der DNP in Schwimmbeckenwasser

Während über 300 Desinfektionsnebenprodukte identifiziert wurden, die bei der Chlorung von Trinkwasser entstehen können (RICHARDSON 1998), wurden für Schwimmbeckenwasser bislang hauptsächlich Daten zum Auftreten der Trihalogenmethane und der Chloramine erfasst (FANTUZZI ET AL. 2001). Da diese DNP als Indikatorparameter für die Entstehung weiterer toxischer Verbindungen bei der Desinfektion angesehen werden (JOVANOVIC ET AL. 1996), unterliegen sie in verschiedenen Ländern einer regelmäßigen Kontrolle durch die staatlichen Behörden (BOTZENHARDT UND PFEILSTICKER 1999).

Tab. 3 gibt einen Überblick über die THM-Konzentrationen, die im Rahmen verschiedener Untersuchungen im Schwimmbeckenwasser, in der darüber befindlichen Luft und im Blut von Schwimmern beobachtet wurden.

Beim Vergleich der THM-Konzentrationen im Wasser zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Untersuchungen. Diese sind mit der unterschiedlichen Aufbereitung, der wechselnden Belastung des Wassers mit organischen Belastungsstoffen und Konzentrationsunterschieden beim freien Chlor zu erklären. Ein deutlicher Unterschied besteht zwischen aktuellen Untersuchungen, die häufig geringere THM-Konzentrationen zeigen, und solchen, die vor 1994 durchgeführt wurden (LÉVESQUE ET AL. 2000). In Freibädern kann es aufgrund eines verstärkten Besucherandrangs zu Spitzenbelastungen und damit zu zeitweilig erhöhten THM-Konzentrationen kommen (JOVANOVIC ET AL. 1996).

Tab. 3: THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser, der darüber befindlichen Luft und im Blut von Schwimmern.

THM im Wasser (in µg/L)	THM in der Luft (in µg/m³)	THM im Blut (in µg/L)	Quelle
118 bzw. 156 657 (Meerwasser)			(BEECH ET AL. 1980)
56 bis 980, (MW ¹ 200)	10 bis 384, (MW ¹ 100)		(LAHL ET AL. 1981)
43 bis 665, (MW ¹ 220)			(CHAMBON ET AL. 1983)
70 bis 177, (MW ¹ 126)			(AGGAZZOTTI UND PREDIERI 1986)
32 bis 150, (MW ¹ 85)	87		(WEISEL UND SHEPARD 1994)
18 (IP) bzw. 24 (OP)			(AIKING ET AL. 1994)
17 bis 47, (MW ¹ 33)	66 bis 650, (MW ¹ 214)	0,1 bis 3, (MW ¹ 1,1)	(AGGAZZOTTI ET AL. 1995)
4 bis 30	8 bis 206	0,6 bis 5,2	(CAMMANN UND HÜBNER 1995)
0,1 bis 31			(MANNSCHOTT ET AL. 1995)
5,3 bis 32,5 (IP ²) 7,4 bis 207 (OP ³)	14,8 bis 192 (IP ²) 1,9 bis 14,5 (OP ³)	0,14 bis 1,17 (IP ²) 0,05 bis 0,75 (OP ³)	(JOVANOVIC ET AL. 1996)
71	149	2	(PLEIL UND LINDSTROM 1997)
21,2 bis 24,9	13 bis 121		(SCHWENDEMANN ET AL. 1997)
68 bzw. 73	148	1,8 bzw. 2,1	(LINDSTROM ET AL. 1997)
30	142		(MATTHIESSEN UND JENTSCH 1998)
18 bis 71	58		(FANTUZZI ET AL. 2001)
18 bis 80	100 bis 200		(LEVESQUE ET AL. 2000)
45 bis 212, (MW ¹ 121)			(CHU UND NIEUWENHUISEN 2002)
175 bis 355			(THACKER UND NITNAWARE 2003)
7 bis 25	80 bis 240	0,3 bis 1	(ERDINGER ET AL. 2004)

¹MW = arithmetischer Mittelwert; ²IP = Hallenbad (indoor pool); ³OP = Freibad (outdoor pool)

Es gibt wenige Untersuchungen zur AOX-Konzentration im Schwimmbeckenwasser. MANNSCHOTT ET AL. (1995) beobachteten im Mittel AOX-Konzentrationen von 97 µg/L in Hallenbädern und von 253 µg/L in Freibädern. Zwischen 19 und 67 % des AOX konnten durch die Quantifizierung von 12 halogenierten DNP zugeordnet werden. Neben den THM und den Chloraminen waren die wichtigsten DNP im Schwimmbeckenwasser die halogenierten Essigsäuren und Chloralhydrat. Bei Untersuchungen verschiedener Frei- und

Hallenbäder wurden bei THM-Konzentrationen von bis zu 35 µg/L, zwischen 0,5 und 104 µg/L Chloralhydrat und 2,3 bis 100 µg/L Trichloressigsäure beobachtet (MANNSCHOTT ET AL. 1995). Halogenierte Essigsäuren entstehen bei der Chlorung bevorzugt bei niedrigen pH-Werten, während bei hohen pH-Werten hauptsächlich THM gebildet werden (BULL ET AL. 1995). Die Konzentrationen der Di- und Trichloressigsäure im Schwimmbeckenwasser waren ähnlich wie die Konzentrationen der THM und betrugen bei einzelnen Freibädern bis über 180 µg/L (CLEMENS UND SCHÖLER 1992). KIM UND WEISEL (1998) beobachteten sogar Trichloressigsäurekonzentrationen von über 850 µg/L. Daneben wurden in Schwimmbeckenwasser 1,1-Di- und 1,1,1-Trichloraceton in Konzentrationen von 24 bis 32 µg/L gefunden (XU UND WEISEL 2003).

Das Schwimmbeckenwasser steht in Kontakt mit der über dem Becken befindlichen Luft, und ein Teil der flüchtigen DNP wird durch den Austausch mit der Atmosphäre aus dem Beckenwasser entfernt. Der Austausch flüchtiger DNP zwischen dem Schwimmbeckenwasser und der Luft kann mit dem Henry-Dalton-Gesetz beschrieben werden und ist dementsprechend abhängig von der Konzentration der DNP im Wasser, von der Temperatur und von der Henry-Konstante der jeweiligen Verbindung (LAHL ET AL. 1981, THACKER UND NITNAWARE 2003). BÄTJER ET AL. (1980) errechneten über das Henry-Dalton-Gesetz für ein Schwimmbecken mit einer Konzentration von ρ (THM) = 100 bis 470 µg/L im Beckenwasser das Ausgasen von 80 g Chloroform pro Tag. Daraus resultiert eine THM-Belastung der über dem Becken befindlichen Luft (siehe Tab. 3), die direkt über der Wasseroberfläche mehrere hundert Mikrogramm pro Kubikmeter Luft betragen kann, und mit zunehmender Höhe kontinuierlich abnimmt (LAHL ET AL. 1981). Daneben können in der Luft über einem Schwimmbecken 1,1-Di- und 1,1,1-Trichloraceton in Konzentrationen von 25 bis 54 µg/m³ (XU UND WEISEL 2005) und Trichloramin in Konzentrationen von 100 bis 1000 µg/m³ beobachtet werden (THICKETT ET AL. 2002, BERNARD ET AL. 2003). STOTTMEISTER UND VOIGT (2006) beobachteten in der Hallenbadluft Konzentrationen von 50 bis 18800 µg/m³. Eine gute Ventilation sorgt für eine rasche Verringerung der DNP-Konzentrationen in der Luft. Die Henry-Konstanten polarer DNP sind sehr klein, weshalb z.B. die halogenierten Essigsäuren in der Luft nur in Form von Aerosolen und in Konzentrationen von 4 bis 10 µg/m³ enthalten sind (XU UND WEISEL 2003). Die bromierten DNP besitzen kleinere Henry-Konstanten als die vergleichbaren chlorierten Verbindungen. Die Henry-Konstante beträgt z.B. für Chloroform $1,8 \cdot 10^{-4}$ m³·MPa/mol und für Bromoform $5,3 \cdot 10^{-5}$ m³·MPa/mol. Deshalb werden in der Luft generell geringere Konzentrationen der bromierten DNP gemessen (LAHL ET AL. 1981, MILES ET AL. 2002). Beckeneinbauten wie Rutschen oder Duschen und die Zahl der Schwimmer im Becken haben Einfluss auf die Freisetzung flüchtiger DNP, da sie durch verstärkte Turbulenz zu einem intensiveren Austausch mit der Atmosphäre beitragen (LAHL ET AL. 1981, SCHWENDEMANN ET AL. 1997, FANTUZZI ET AL. 2001, ERDINGER ET AL. 2004).

2.2.5.2 Aufnahmepfade für DNP

Beim Schwimmen und Baden sind die Besucher öffentlicher Bäder gegenüber den DNP im Schwimmbeckenwasser und, vor allem im Hallenbad, auch gegenüber den DNP in der Luft exponiert. Daher tragen prinzipiell die drei Aufnahmepfade Inhalation, Ingestion und dermale Absorption zur Gesamtexposition eines Schwimmers bei (AGGAZZOTTI ET AL. 1995, CHU UND NIEUWENHUIJSEN 2002). Eine Reihe von Untersuchungen wurden zur Aufnahme von THM beim Schwimmen und Baden durchgeführt. Dabei wurden die THM-Konzentrationen im Blut

oder in der Alveolarluft von Schwimmern vor und nach dem Schwimmen untersucht. Die Alveolarluft steht im dynamischen Gleichgewicht mit der THM-Konzentration im pulmonären Blut (PLEIL UND LINDSTROM 1997, XU UND WEISEL 2005). Einer Konzentration von 30 µg/m³ Chloroform in der Alveolarluft entsprechen etwa ρ (THM) = 1 µg/L im Blut (LÉVESQUE ET AL. 1994). Die Konzentration der THM im Blut repräsentiert die Gesamtexposition über alle Aufnahmepfade und Quellen (MILES ET AL. 2002). Typische Chloroformkonzentrationen im Blut von Schwimmern betragen 0,1 bis maximal 5,2 µg/L bei Leistungsschwimmern (AGGAZZOTTI ET AL. 1995, CAMMANN UND HÜBNER 1995). Die Chloroformkonzentrationen in der Alveolarluft betragen 14 bis maximal 376 µg/m³ bei Leistungsschwimmern (AGGAZZOTTI ET AL. 1995, LINDSTROM ET AL. 1997, LÉVESQUE ET AL. 2000). Sowohl die Konzentrationen im Blut als auch in der Alveolarluft waren abhängig von der THM-Konzentration in Luft und Wasser, der Expositionsduer, der Zahl der Schwimmer im Becken und der körperlichen Belastung (LÉVESQUE ET AL. 2000, FANTUZZI ET AL. 2001). AGGAZZOTTI ET AL. (1995) beobachteten darüber hinaus eine negative Korrelation mit dem Alter, was auf eine erleichterte THM-Aufnahme bei Kindern und Jugendlichen hinweist.

Durch eine Reihe von Messungen der THM-Konzentration in der Alveolarluft kann die Gesamtexposition, die Verteilung auf die verschiedenen Gewebe und die Kinetik der Elimination untersucht werden (PLEIL UND LINDSTROM 1997). Die Aufnahme von Chloroform erfolgt entsprechend einer Kinetik erster Ordnung schnell und vollständig und führt zu einer Gesamtexposition von 7 bis maximal 190 µg bei einer Stunde Schwimmen (JO ET AL. 1990, PLEIL UND LINDSTROM 1997, AGGAZZOTTI ET AL. 1998, CORLEY ET AL. 2000). Die Gesamtexposition gegenüber den THM beim Schwimmen ist um ein Vielfaches höher als die Exposition gegenüber allen weiteren häuslichen Quellen, wie z.B. dem Genuss von desinfiziertem Trinkwasser oder beim Duschen mit gechlortem Wasser (AIKING ET AL. 1994, WHITAKER ET AL. 2003). Die Elimination des Chloroforms erfolgt durch das Abatmen der unveränderten THM oder nach einer Metabolisierung in Leber und Niere mit dem Urin (AGGAZZOTTI ET AL. 1995). Abhängig vom Aufnahmepfad können die Zielorgane und die damit verbundene Toxizität variieren (WEISEL UND JO 1996, NIEUWENHUISEN ET AL. 2000). Beim Chloroform führt eine orale Aufnahme zur Exposition der Leber, während die inhalative und dermale Aufnahme zu einer verstärkten Belastung von Niere und Blase führt. Generell sind die Halbwertzeiten der THM im menschlichen Körper sehr kurz. Im Blut betragen sie etwa eine Minute, in stark durchbluteten Geweben wie der Leber etwa 10 Minuten und in weniger gut durchbluteten Geweben (z.B. Muskelgewebe) bis zu 3 Stunden (LINDSTROM ET AL. 1997, PLEIL UND LINDSTROM 1997). Bei der Untersuchung von Schwimmern war jedoch spätestens 24 Stunden nach der Exposition kein Chloroform im Blut mehr nachzuweisen (Cammann und HÜBNER 1995), so dass nicht mit einer Akkumulation der THM im menschlichen Körper zu rechnen ist (JOVANOVIC ET AL. 1996).

Über den dominanten Aufnahmepfad von DNP beim Schwimmen herrscht keine Einigkeit. Teilweise wird die dermale Aufnahme, teilweise die inhalative Aufnahme als dominant angesehen (FANTUZZI ET AL. 2001). Für eine primäre Exposition durch Inhalation sprechen die um den Faktor 4 bis 5 höheren THM-Konzentrationen im Blut von Schwimmern im Hallenbad im Vergleich zu Schwimmern im Freibad, obwohl die THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser des Freibads generell höher waren als im Hallenbad (JOVANOVIC ET AL. 1996). Außerdem korrelieren die THM-Konzentrationen im Blut und in der Alveolarluft von Schwimmern eng mit der Konzentration der THM in der Luft (JOVANOVIC ET AL. 1996, LÉVESQUE ET AL. 2000). Die verstärkte Exposition der Leistungsschwimmer kann mit einer

höheren Atemrate bei höherer Belastung erklärt werden (AGGAZZOTTI ET AL. 1998, CHU UND NIEUWENHUISEN 2002). Beim Vergleich der Exposition von Schwimmern mit und ohne Pressluftgeräten wurde die inhalative THM-Aufnahme auf 65 bis 80 % der Gesamtexposition abgeschätzt (LÉVESQUE ET AL. 1994, ERDINGER ET AL. 2004, GABRIO ET AL. 2005). Die dermale Aufnahme der THM ist abhängig von der Wassertemperatur und der körperlichen Belastung eines Schwimmers, da beides Einfluss auf die Hautdurchblutung hat (LÉVESQUE ET AL. 1994, CORLEY ET AL. 2000, ERDINGER ET AL. 2004). CHU UND NIEUWENHUISEN (2002) messen der dermalen THM-Aufnahme beim Schwimmen größere Bedeutung zu, da Schwimmer im Vergleich zu Personen, die sich am Beckenrand aufhielten, deutlich stärker exponiert waren. Dies war auch bei der Exposition von Schwimmbadpersonal zu beobachten (JOVANOVIC ET AL. 1996, FANTUZZI ET AL. 2001). Sehr wahrscheinlich kann die höhere Belastung aber auf die deutlich höheren THM-Konzentrationen unmittelbar über der Wasseroberfläche zurückgeführt werden, denen die Schwimmer ausgesetzt waren. Bei den THM ist die orale Aufnahme durch Verschlucken von Schwimmbeckenwasser von untergeordneter Bedeutung und kann auf etwa 5 µg pro Schwimmbadaufenthalt abgeschätzt werden. Aufgrund der größeren verschluckten Wassermenge und des geringen Körpergewichts werden Kinder über diesen Aufnahmepfad verstärkt exponiert. Bedeutung gewinnt dieser Aufnahmepfad bei den polaren DNP, wie z.B. bei den halogenierten Essigsäuren (KIM UND WEISEL 1998, WEISEL ET AL. 1999). Eine dermale Aufnahme der halogenierten Essigsäuren beim Schwimmen wurde beobachtet (KIM UND WEISEL 1998), eine inhalative Aufnahme erfolgt lediglich durch das Einatmen von Aerosolen (XU UND WEISEL 2003).

2.2.5.3 Gesundheitliche Beeinträchtigungen durch die DNP

Bei vielen Desinfektionsnebenprodukten, die bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung gebildet werden, handelt es sich um Substanzen, die eine akute oder chronische Toxizität aufweisen. Welche DNP im Einzelnen für die gesundheitsschädlichen Effekte verantwortlich sind, ist vielfach nicht bekannt (WEISEL ET AL. 1999). Für eine Bewertung des gesundheitlichen Risikos gilt es daher, die Gefahr von Infektionskrankheiten bei einer mangelhaften oder fehlenden Desinfektion gegen die toxischen Eigenschaften der DNP abzuwägen (TEUSCHLER UND SIMMONS 2003, SIMMONS ET AL. 2004). Prinzipiell dürfte das akute mikrobiologische Risiko größer einzuschätzen sein als das Gesundheitsrisiko aufgrund einer chronischen Exposition gegenüber den DNP (JOVANOVIC ET AL. 1996, NIKOLAOU ET AL. 1999).

Verschiedene DNP der Schwimmbeckenwasseraufbereitung verursachen schon nach kurzer Exposition Augen-, Haut- und Schleimhautreizzungen. Die Hautreizzungen äußern sich in Form von Juckreiz, leichten Hautrötungen und der Bildung von Pusteln oder Bläschen. Unter der Bezeichnung „Chlorschnupfen“ wird ein Anschwellen der Schleimhäute bezeichnet, die zu schnupfenähnlichen Symptomen führt (ERDINGER ET AL. 1998). Die Augenreizzungen reichen von leichten Sehbeeinträchtigungen über Hornhauterosionen bis hin zur Lyse von kleinen Blutgefäßen (HAAG UND GIESER 1983, WILDSOET UND CHISWELL 1989, ERDINGER ET AL. 1998). Verschiedentlich werden die Chloramine, insbesondere das Mono- und Trichloramin, für diese Effekte verantwortlich gemacht (EICHELDÖRFER ET AL. 1975, DVGW 1997 B, ERDINGER ET AL. 1998). An der Reizwirkung sind jedoch auch andere Stoffgruppen beteiligt, wie z.B. die α -Halogenketone, die als Intermediate bei der Haloformreaktion gebildet werden. ERDINGER ET AL. (1998) beobachteten bei vielen DNP eine Reizwirkung nur in Konzentrationen weit oberhalb derer, die in Schwimmbädern beobachtet worden waren. Trichlor- und

Tribromessigsäure waren im Test am stärksten reizend, bei einigen anderen Testsubstanzen konnte durch freies Chlor, evtl. durch die Bildung weiterer Reaktionsprodukte, die Wirkung verstärkt werden. Es wurde von ERDINGER ET AL. (1998) vermutet, dass sich die Reizwirkung der Vielzahl der DNP im Schwimmbeckenwasser addiert. Daneben haben auch der pH-Wert und die hypotonen Eigenschaften des Schwimmbeckenwassers Einfluss auf die Entstehung von Hornhauterosionen (WILDSOET UND CHISWELL 1989).

Obwohl die meisten DNP in Schwimmbeckenwasser in sehr niedrigen Konzentrationen auftreten, besteht z.B. bei den THM ein begründeter Verdacht auf kanzerogene Wirkung bei wiederholter Exposition (LAHL ET AL. 1981, DVGW 1997 B). Chloroform entfaltet seine Wirkung bei der Metabolisierung in der Leber, bei der als reaktiver Metabolit Phosgen gebildet wird (AGGAZZOTTI ET AL. 1995, LÉVESQUE ET AL. 2000). Die Bildung toxischer Metabolite steht im Zusammenhang mit der Schädigung von Zellen und der regenerativen Zellproliferation (BOORMAN ET AL. 1999). Die bromierten THM weisen eine stärkere Wirkung auf, da sie schneller aufgenommen und metabolisiert werden und darüber hinaus gentoxisches Potenzial besitzen (BULL ET AL. 1995). AIKING ET AL. (1994) beobachteten bei Leistungsschwimmern, die überwiegend im Hallenbad trainierten, erhöhte β 2-Mikroglobulinwerte, die auf eine Schädigung der Nieren hinweisen. Die Erhöhung der Werte war besonders ausgeprägt bei jugendlichen Sportlern und korrelierte mit der Gesamtexposition. Verschiedene weitere DNP, die auch bei der Schwimmbeckenwasser-aufbereitung gebildet werden, wie z.B. 1,1-Di- und 1,1,1-Trichloraceton oder die halogenierten Essigsäuren, besitzen mutagene bzw. kanzerogene Wirkung (BULL ET AL. 1995, BOORMAN ET AL. 1999, KARGALIOGLU ET AL. 2002, XU UND WEISEL 2003). Auch verschiedene Schwimmbeckenwasserextrakte entfalteten mutagene Wirkung im Ames-Test, für die eine klare Dosis-Wirkungsbeziehung bestand (HONER ET AL. 1980). HONER (1980) schloss aufgrund der mutagenen Wirkung dreier unterschiedlicher Extrakte auf mindestens drei verschiedene Substanzen bzw. Substanzgruppen mit mutagenen Eigenschaften.

Ein Zusammenhang zwischen der Entstehung von allergischem Asthma und der Exposition gegenüber DNP beim Schwimmen wurde von BERNARD ET AL. (2003) ermittelt. Exponierte Schulkinder wiesen eine erhöhte Konzentration von lungenspezifischen Proteinen im Blutserum auf, die auf eine Schädigung der Lungenalveolen zurückgingen. Der Grad der Schädigung korrelierte mit der Gesamtexposition und war bei jungen Sportlern besonders ausgeprägt (BERNARD ET AL. 2003). Durch hohe körperliche Aktivität wird die Schädigung intensiviert, da der Schadstoffumsatz durch die höhere Atemrate gesteigert wird und die Schadstoffe in tiefere Bereiche der Lunge gelangen können (WEISEL 2002). Gestützt werden diese Beobachtungen durch eine überdurchschnittliche Häufung von Asthmaerkrankungen bei Leistungsschwimmern (THICKETT ET AL. 2002) und bei Schwimmbadpersonal (NEMERY ET AL. 2002). Für die Entstehung von Atemwegserkrankungen wird in erster Linie Stickstoff-trichlorid verantwortlich gemacht (THICKETT ET AL. 2002, BERNARD ET AL. 2003), es könnten aber auch halogenierte Carbonylverbindungen daran beteiligt sein (WEISEL 2002).

Im Rahmen epidemiologischer Studien gab es Hinweise auf negative Auswirkungen der DNP auf Fortpflanzung und Entwicklung sowie auf weitere toxische Effekte, z.B. auf die Leber und das Immunsystem (TEUSCHLER UND SIMMONS 2003). Bei der Exposition schwangerer Frauen gegenüber Desinfektionsnebenprodukten, wie den THM, den halogenierten Essigsäuren und Acetonitrilen wurden vermehrt Fortpflanzungs- und Entwicklungsstörungen beim Embryo beobachtet (NIEUWENHUIJSEN ET AL. 2000, DODDS UND KING 2001). Die Schädigungen

reichten von Wachstumsstörungen, über Chromosomenanomalien, Entwicklungsfehlern des zentralen Nervensystems, der Atemwege, des Herzens und des Urogenitaltrakts bis hin zu Totgeburten.

2.3 Analytische Verfahren zur DNP-Charakterisierung

2.3.1 Allgemeines

Die Bildung von DNP bei der Chlorung von Trinkwasser oder Schwimmbeckenwasser geht von einem Gemisch der verschiedensten Ausgangsstoffe aus und erfolgt über ein komplexes Netzwerk von Additions-, Substitutions- und Oxidationsreaktionen (WEINBERG 1999). Bislang konnten nur etwa 50 % aller halogenorganischen DNP identifiziert werden und nur ein Bruchteil davon ist ausreichend toxikologisch charakterisiert. Die Bewertung aufbereiteter Wässer erfolgt daher über verschiedene chemische und toxikologische Summen- und Gruppenparameter, sowie über eine Quantifizierung von Einzelstoffen, die sich als Endprodukte der Chlorung als Indikatorparameter eignen (WEINBERG 1999).

Für eine Abschätzung der Gesundheitsgefährdung durch die DNP wurden in der Vergangenheit verschiedene DNP mit hohem Aufwand identifiziert und anschließend mit ebenso hohem Aufwand toxikologisch und pharmakologisch bewertet (RICHARDSON 2002, URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Im Mittelpunkt der toxikologischen Untersuchungen stand bislang häufig nur der Endpunkt Krebs (URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Neuere Ansätze konzentrieren sich auf die Fraktionierung von Wasserproben und die Anwendung von Screeningverfahren auf toxische oder kanzerogene Wirkung sowie auf Fortpflanzungsschäden. Die Fraktionen mit den größten Auswirkungen können im Folgenden zielgerichtet untersucht werden (RICHARDSON 2002, URBANSKY UND MAGNUSON 2002).

Bei der Anwendung alternativer Aufbereitungsverfahren wird in der Regel eine geringere Zahl halogenierter DNP und insbesondere eine niedrigere Konzentration der THM und halogenierten Essigsäuren gebildet (URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Daher ist zu prüfen, ob die Indikatorparameter und Charakterisierungsgrößen, die zur Bewertung der Chlorung eingesetzt werden, die Belastung im Beckenwasser bei alternativen Aufbereitungsverfahren noch ausreichend beschreiben oder ob weitere Beurteilungskriterien gefunden werden müssen (BOORMAN ET AL. 1999).

2.3.2 Indikatorparameter

Bei der Chlorung von Wasser entsteht eine Vielzahl von Verbindungen, die bislang nicht identifiziert wurden oder die sich im Einzelnen nicht quantifizieren lassen. Als eine wichtige Stoffgruppe entstehen jedoch immer chlorierte und bromierte THM, die bei der Chlorung natürlicher Wässer etwa 20 % des AOX umfassen und ein Endprodukt der Chlorung organischer Wasserinhaltsstoffe darstellen (URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Bei Anwesenheit der THM in einer gechlorten Wasserprobe ist daher immer auch vom Vorhandensein weiterer DNP auszugehen. Die THM werden allgemein als Indikatorparameter für das Vorhandensein von DNP in gechlorten Wässern verwendet (AIKING ET AL. 1994, RICHARDSON 1998, WEINBERG 1999). In der Regel werden die vier chlor- und bromhaltigen Trihalogenmethane in gechlorten Wasserproben quantifiziert und berechnet als Chloroformäquivalente angegeben. Die THM werden im Schwimmbeckenwasser regelmäßig überwacht

und es ist, wie im Trinkwasser, eine Maximalkonzentration von $\rho(\text{THM}) = 20 \mu\text{g/L}$ (als Chloroform) einzuhalten (DIN 1997 A). Bei der Untersuchung verschiedener Frei- und Hallenbäder wurde beobachtet, dass die THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser mit den AOX-Konzentrationen korrelierten, so dass eine Verwendung der THM als Indikatorparameter für die Gesamtheit der DNP wohl möglich ist (MANNSCHOTT ET AL. 1995). Ein weiteres Endprodukt der Chlorung sind die halogenierten Essigsäuren, die bei niedrigen pH-Werten bevorzugt gebildet werden. In den USA wurden daher für Trinkwasser neben den THM auch die halogenierten Essigsäuren mit einem Grenzwert versehen (RICHARDSON 1998, URBANSKY UND MAGNUSON 2002).

Parameter, für die Grenzwerte festgelegt wurden, müssen regelmäßig überwacht werden, so dass ihre Datenlage im Vergleich zu weiteren Stoffen, die nicht mit einem Grenzwert bedacht sind, deutlich besser ist (URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Im Rahmen vieler toxikologischer und epidemiologischer Studien werden verschiedene Wässer daher auf Basis der THM-Konzentrationen verglichen, obwohl eine ganze Reihe von DNP für negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit verantwortlich sein können.

2.3.3 Chemische Gruppen- und Summenparameter

Die Schwimmbeckenwasseraufbereitung und die Frischwasserzufuhr in den Beckenwasserkreislauf wird aufgrund der Überwachung des gebundenen Chlors im Beckenwasser gesteuert. Ermittelt wird die Konzentration des gebundenen Chlors durch die Bestimmung der Differenz zwischen Gesamtchlor und freiem Chlor. In der Summe wird die Konzentration des Chlors erfasst, das in organischen und anorganischen Aminen gebunden ist. Viele organische Chloramine sind unter den im Beckenwasser herrschenden pH-Werten und Chlorkonzentrationen stabil und können sich mit der Zeit anreichern. Darüber hinaus sind sie sehr wahrscheinlich für Augenreizungen und den typischen Schwimmbadgeruch verantwortlich.

Daneben sind die Oxidierbarkeit und das Redoxpotenzial wichtige Charakterisierungsgrößen der Schwimmbeckenwasserqualität. Ihre Verwendung beruht auf der Tatsache, dass reduzierende Belastungsstoffe die Desinfektionskapazität des Chlors vermindern. CARLSON ET AL. (1968) konnten einen Zusammenhang zwischen dem Redoxpotenzial des Beckenwassers und der Desinfektionsleistung gegenüber *E. coli* beobachten. Es wurde vermutet, dass ein Wachstum von Mikroorganismen bei hohen Redoxpotenzialen nicht möglich sei. Heute geht man davon aus, dass für eine Entfaltung der Wirkung eines Desinfektionsmittels zunächst alle reduzierenden Stoffe oxidiert sein müssen (GROHMANN 1995). In sauberem Wasser kann dies bei geringen Chlorkonzentrationen von $\rho(\text{Cl}_2) = 0,1 \text{ mg/L}$ erreicht werden, in hoch belastetem Wasser teilweise überhaupt nicht. Im Schwimmbeckenwasser, in dem Chlor als wichtigstes Oxidationsmittel dominiert, muss für eine ausreichende Desinfektionsleistung eine Redoxspannung von mindestens + 750 mV gegen eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode erreicht werden (GROHMANN 1995).

Große Bedeutung für die Bewertung der Effizienz verschiedener Aufbereitungsverfahren haben die Parameter TOC bzw. DOC, die AOX-Konzentration und das THM- und AOX-Bildungspotenzial.

Mit dem TOC wird die Gesamtkonzentration an organischen Kohlenstoffverbindungen im Wasser erfasst, die als potenzielle Reaktionspartner des Chlors zur Bildung von DNP führen können. Der TOC lässt sich weiter unterteilen in eine flüchtige, partikuläre und echt gelöste Fraktion. Die Unterteilung zwischen partikulärer und echt gelöster Fraktion (*dissolved organic carbon*, DOC) erfolgt methodisch durch Filtration der Proben mit einer Membran der Porengröße von 0,45 µm. Weil partikuläre Bestandteile durch Flockung und Filtration abgetrennt werden, entspricht der DOC im Trinkwasser und auch im Schwimmbeckenwasser über 95 % des TOC, so dass die Begriffe teilweise synonym verwendet werden (CHAIKET ET AL. 2002, URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Da die Bestimmung der Summe aller organischen Stoffe keine Aussage über ihre Reaktivität zulässt, wird bei der Chlorung natürlicher Wässer häufig die UV-Absorption als zusätzlicher Parameter verwendet. Aufgrund der für Schwimmbeckenwasser geforderten Transparenz hat die UV-Absorption untergeordnete Bedeutung. Es wird eine spektrale Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 436$ nm von < 0,5 1/m im Beckenwasser gefordert (DIN 1997 A). Alternativ kann die Reaktivität organischer Belastungsstoffe gegenüber Chlor durch die Bestimmung des maximalen THM- bzw. AOX-Bildungspotenzials ermittelt werden. Die Bildungspotenziale stehen nicht immer mit der tatsächlich gebildeten THM-Konzentration im Zusammenhang, sie geben aber die obere Grenze der Konzentrationen an, die nach der Zugabe von Chlor gebildet werden können. Die Bildungspotenziale können eine Aussage darüber liefern, wie hoch die Konzentration von DNP-Präkursoren im Wasser ist (AMY ET AL. 1987, KRASNER ET AL. 1989, CHAPRA ET AL. 1997).

Aufgrund der Vielzahl verschiedener halogenierter Verbindungen, die bei der Chlorung teilweise in verschwindend kleinen Konzentrationen gebildet werden, ist es nicht möglich, alle Substanzen einzeln zu erfassen. Eine Bewertung der Nebenproduktbildung bei der Chlorung wird durch die Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren, organisch gebundenen Halogene (AOX, im anglo-amerikanischen Schrifttum auch häufig als TOX, *total organically bound halogens*, bezeichnet) ermöglicht (RICHARDSON 1998). Dabei werden die DNP mit unterschiedlicher Molmasse, unterschiedlichem Chlorierungsgrad und unterschiedlicher Polarität in der Summe quantifiziert (FRIMMEL ET AL. 2000). Ein großer Anteil des AOX umfasst sehr polare Stoffe und Substanzen mit einer Molmasse von über 500 g/mol (RICHARDSON UND TERNES 2005). Bei einem pH-Wert unter drei werden aufgrund der hohen Reaktivität des molekularen Chlors gegenüber den NOM bevorzugt AOX-Verbindungen gebildet, während bei pH-Werten über 10 halogenierte Intermediate hydrolysiert werden, was zu einer Abnahme der AOX-Konzentration führt (URANO UND TAKEMASA 1986). Im Sinne des Wasserhaushaltsgesetzes gilt der AOX undifferenziert als Summenparameter für potenziell schädliche halogenierte Verbindungen (RÜTTINGER UND THAMM 1996). Trinkwasser mit hohen AOX-Konzentrationen führte bei oraler Exposition im Tierversuch zu negativen gesundheitlichen Auswirkungen (URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Es wurden aber bislang keine Grenzwerte für die AOX-Konzentration festgelegt, da diese häufig mit den THM-Konzentrationen im Trinkwasser korrelieren (POURMOGHADDAS UND STEVENS 1995). Als Ergänzung zur Bestimmung weiterer DNP und als Parameter für die Bewertung der Aufbereitungseffizienz hat die Ermittlung der AOX-Konzentration jedoch große Bedeutung (KRASNER ET AL. 1989, ERDINGER UND SONNTAG 1990, URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Im Gegensatz zur Oxidierbarkeit, die ein kurzfristiges Bild des Zustands der Aufbereitungsanlage gibt, kann die Bestimmung der AOX-Konzentration im

Schwimmbeckenwasser die Qualität der Aufbereitung über einen längeren Zeitraum wiedergeben (ERDINGER UND SONNTAG 1990).

2.3.4 Einzelstoffanalytik

Die Quantifizierung von Indikator- und Summenparametern kann wertvolle Hinweise liefern, in welchem Umfang DNP bei der Chlorung von Wässern gebildet werden. Es besteht jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration des AOX oder der THM mit der toxischen Wirkung der DNP. Dass auch Substanzen, die nur im Ultraspurenbereich im Wasser vorkommen, von Bedeutung sein können, zeigt das Beispiel MX (Mutagen X, 3-Chlor-4-dichlormethyl-5-hydroxy-[5H]-furan-2-on) und verschiedener weiterer halogenierter Furanone (URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Obwohl MX nur im Bereich weniger Nanogramm pro Liter im Trinkwasser nachzuweisen war (bis max. 50 ng/L), war es für 20 bis 50 % der gesamten Mutagenität der DNP vieler Trinkwässer verantwortlich (KRONBERG UND VARTIAINEN 1988, SINGER 1994).

Die Ermittlung kleinster Konzentrationen spezifischer DNP erfordert in der Regel die Anreicherung der DNP, die Isolierung aus dem Wasser und den Nachweis durch Kopplung chromatographischer Trennverfahren mit empfindlichen Detektoren. Zur Identifizierung der meisten der über 500 bekannten DNP hat hauptsächlich die Anwendung von Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion beigetragen (RICHARDSON 2002). Da das Spektrum möglicher Analyten bei der Gaschromatographie beschränkt ist, ist der Großteil der identifizierten DNP relativ leicht flüchtig, chemisch und thermisch stabil und wenig polar (WEINBERG 1999). Die Isolierung polarer DNP erfordert häufig eine Derivatisierung der Analyten in der wässrigen Phase, um sie in weniger polare Verbindungen mit höherer Molmasse zu überführen, die leichter extrahiert werden können. Daneben werden durch die Derivatisierung vielfach Strukturelemente eingeführt, die z.B. durch spezifische Fragmentierung bei der Massenspektrometrie (MS) die Sensitivität der Analytik erhöhen (WEINBERG UND GLAZE 1997, WEINBERG 1999, RICHARDSON 2002). Etablierte Derivatisierungsreaktionen für die Gaschromatographie sind u.a. die Überführung von Carbonsäuren in ihre Methylester, die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Pentafluorbenzylhydroxylamin (PFBHA) in die entsprechenden Oxime und die Silylierung von OH-Gruppen. Mehrere funktionelle Gruppen in einem Molekül erfordern in der Regel auch eine mehrfache Derivatisierung (WEINBERG UND GLAZE 1997). Die Nachteile der Derivatisierung sind die häufig langsamsten und unvollständigen Reaktionen, zusätzliche Aufarbeitungsschritte und die Bildung von Artefakten (WEINBERG 1999). Die Identifizierung unbekannter DNP erfordert in der Regel die Anwendung verschiedener spektroskopischer Verfahren, wobei die Massenspektrometrie von herausragender Bedeutung ist. Bei vielen DNP sind Informationen über die Molmasse einer Verbindung nur durch chemische Ionisierung zugänglich und die Massenspektren vieler nicht regulierter DNP sind in keiner Spektrenbibliothek zu finden (RICHARDSON ET AL. 1998). Die Interpretation der Massenspektren ist daher nach wie vor ein wichtiges Werkzeug für die Identifizierung unbekannter DNP. Daneben gewinnt hochauflösende Massenspektrometrie an Bedeutung, die eine empirische Formel der Verbindung und ihrer Fragmente liefern kann (RICHARDSON 2002).

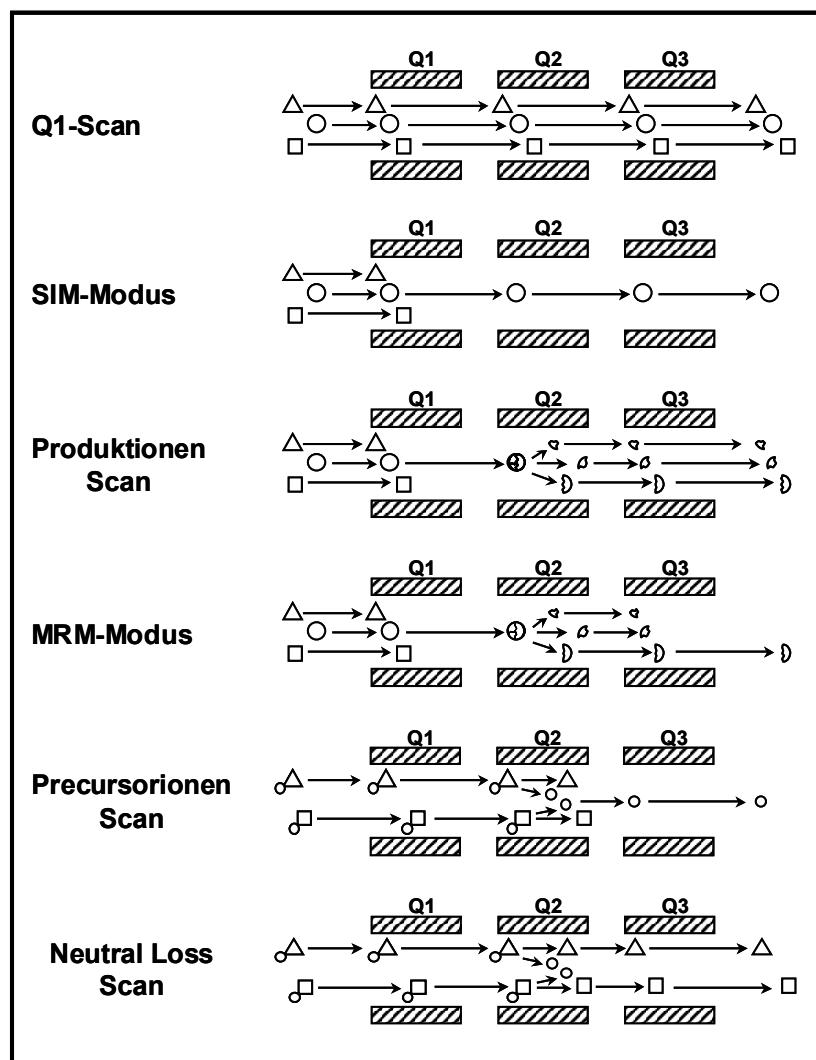


Abb. 7: Schematische Darstellung der wichtigsten Experimente bei der Tandemmassenspektrometrie (MS/MS). Die Symbole repräsentieren Ionen mit verschiedenen Masse zu Ladung-Verhältnissen, die kreisförmigen Anhängsel stehen für gleiche Strukturelemente. Die Quadrupole Q1 und Q3 agieren als Massenfilter, der Quadrupol Q2 als Kollisionszelle.

Die Anwendung der Gaschromatographie ist auf die DNP-Fraktion mit Molmassen unter 450 g/mol beschränkt. Ein beträchtlicher Teil der DNP hat jedoch eine Molmasse von über 1000 g/mol (RICHARDSON 2002). Man geht davon aus, dass ein Großteil der bislang nicht identifizierten DNP mit den traditionell angewandten analytischen Methoden nicht zugänglich ist (WEINBERG 1999). Eine Möglichkeit zur Identifizierung polarer und höhermolekularer DNP bietet die Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*, HPLC) mit Massenspektrometrie. Die Ionisierung der organischen Substanz erfolgt durch Elektrosprayionisierung (*electrospray ionization*, ESI) oder die chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI) (RICHARDSON 2002). Die ESI führt häufig zu sehr einfachen Massenspektren, die meistens von den Pseudomolekülien (z.B. $[M+H]^+$ bzw. $[M-H]^-$) dominiert werden (WEINBERG 1999). Durch die Anwendung von Tandemmassenspektometern (*Tandem in Space*) oder Ionenfallen (*Tandem in Time*) lassen sich durch kollisionsinduzierte Fragmentierung (*collisionally induced dissociation*, CID) zusätzlich Strukturinformationen

gewinnen. Abb. 7 fasst die wichtigsten Experimente bei der Tandemmassenspektrometrie (MS/MS) zusammen.

Im Q1-Scan kann der Massenbereich eines Massenfilters kontinuierlich verändert werden, um einen Überblick über ionisierbare Substanzen in einer Probe zu erhalten. Aufgrund der schonenden Ionisierung werden in der Regel nur die Molekülionen verschiedener Substanzen und keine Fragmentionen detektiert. Strukturinformationen der ionisierten Analyten lassen sich durch einen Produktionenscan erhalten, wenn ausgewählte Molekülionen durch die Kollision mit Gasmolekülen fragmentiert, und die Fragmentionen detektiert werden. Der SIM- (*selected ion monitoring*) und MRM-Modus (*multiple reaction monitoring*) sind die wichtigsten Verfahren für die selektive Quantifizierung von Spurenstoffen in komplexen Umweltproben, die auf die Detektion ausgewählter Molekül- oder Fragmentionen zurückgehen. Analyten, die einer gemeinsamen Stoffgruppe angehören und eine einheitliche Fragmentierung oder einen typischen Neutralverlust aufweisen, lassen sich mit dem *Precursorionenscan* oder dem *Neutral-Loss-Scan* gemeinsam detektieren.

Auch bei der HPLC-MS-Analytik kann die spezifische Derivatisierung funktioneller Gruppen zur Identifizierung von DNP beitragen. Die Derivatisierung erleichtert die Anreicherung und Extraktion, verbessert die chromatographische Trennung und hebt die Masse des Analyten in einen Massenbereich an, der weniger stark durch den chemischen Untergrund beeinflusst wird (ZWIENER ET AL. 2002). Außerdem liefert das Gruppenreagenz häufig diagnostische Fragmentionen, die eine selektive und sensitive Detektion der Substanzgruppe ermöglicht (WEINBERG 1999, RICHARDSON 2002). Ein Beispiel ist die Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH). Das Derivat wird leicht negativ ionisiert, lässt sich gut chromatographisch trennen und bildet diagnostische Fragmente (WEINBERG 1999). Zusätzliche funktionelle Gruppen erfordern bei der LC-MS keine weitere Derivatisierung.

2.3.5 Biologische Testsysteme

Abgesehen davon, dass die meisten DNP in aufbereiteten Wässern nach wie vor nicht identifiziert werden konnten, wurden bislang weniger als 20 der bekannten DNP ausreichend toxikologisch charakterisiert (RICHARDSON 2002, TEUSCHLER UND SIMMONS 2003, SIMMONS ET AL. 2004). Darüber hinaus ist über das pharmakokinetische Verhalten der DNP in einer Mischung wenig bekannt. Man verfolgt daher eine Strategie, bei der durch Toxizitätstests DNP-Fraktionen mit einer schädlichen Wirkung identifiziert und prioritär analysiert werden (RICHARDSON 2002).

Die Schadstoffwirkungen der DNP umfassen Gentoxizität, Immunotoxizität, Neurotoxizität und Reproduktionstoxizität. Darunter haben gentoxische Substanzen aufgrund ihrer biologischen Konsequenz, der möglichen Auslösung von Krebserkrankungen, besondere Bedeutung (GRUMMT ET AL. 2004).

2.3.5.1 Bestimmung gentoxischer Wirkungen

Zur zuverlässigen Erfassung und Identifizierung gentoxischer Noxen stehen verschiedene Testsysteme zur Verfügung. Man unterscheidet Indikator- und Mutationstests. Indikatortests

erfassen die Schädigung der molekularen Struktur der DNA, die in der Folge zu einer Mutation führen kann, während die Mutationstests bereits gebildete Mutationen erfassen. Als Summenparameter für die gentoxische Wirkung von DNP kann der Ames-Test angesehen werden, der nach DIN und ISO für die Wasseranalytik standardisiert wurde (GRUMMT ET AL. 2004). Er lässt sich als analytisches Werkzeug für die Beurteilung einer Wasserprobe anwenden (URBANSKY UND MAGNUSON 2002). Beim Ames-Test, oder *Salmonella typhimurium*-Rückmutationstest handelt es sich um einen echten Mutationstest. Als Testorganismen werden *Salmonella*-Stämme verwendet, die aufgrund von Erbgutveränderungen nicht ohne die Aminosäure Histidin wachsen können (*his⁻*-Phänotyp). Darüber hinaus wurde bei den Testorganismen durch Genmanipulation die Empfindlichkeit gegenüber gentoxischen Agensien erhöht. Sind gentoxische Substanzen im Medium vorhanden, so treten gehäuft Rückmutationen zum Wildtyp (*his⁺*-Phänotyp) auf, der auf Histidin-Minimalmedium wachsen kann. Die Zahl der Revertanten im Vergleich zu einer Kontrollprobe kann als Maß für die Gentoxizität einer Substanz angesehen werden (GRUMMT ET AL. 2004). Daraus lassen sich Informationen über die kanzerogene Wirkung der DNP eines aufbereiteten Wassers gewinnen, auch wenn die Informationen, die mit einem Bakterientest ermittelt wurden, nicht unmittelbar auf den Menschen zu übertragen sind (RICHARDSON 1998).

Einige Testsysteme verwenden zur Detektion gentoxischer Wirkungen auch eukaryotische Zellen. Ein Endpunkt, der in diesem Zusammenhang für die Detektion gentoxischer Substanzen verwendet wird, sind DNA-Strangbrüche, die zu einer Reduzierung der Länge der chromosomal DNA führen. Eines der Testverfahren, die Strangbrüche anzeigen, ist die Einzelzellgelelektrophorese, die auch Comet-Assay genannt wird (TICE ET AL. 2000, GRUMMT ET AL. 2004). Dabei werden Einzelzellen, die zuvor gegenüber den Testsubstanzen exponiert waren, auf Objektträgern in Agarosegel eingebettet und unter alkalischen Bedingungen und bei hohen Salzkonzentrationen lysiert. Dadurch wird die DNA freigesetzt, die anschließend im alkalischen Medium elektrophoretisch aufgetrennt und mit Fluoreszenzfarbstoffen angefärbt werden kann. Ungeschädigte DNA wandert im elektrischen Feld nicht, und bleibt kreisförmig im Kernbereich erhalten, während geschädigte DNA kometenartig in die Länge gezogen wird. Die Länge des Kometenschweifs und sein DNA-Gehalt ist abhängig vom Ausmaß der DNA-Schädigungen und kann mit Bildauswerteverfahren quantitativ gemessen werden (TICE ET AL. 2000).

2.3.5.2 Bestimmung der endokrinen Aktivität von DNP

Fortpflanzungs- und Entwicklungsprozesse werden wesentlich durch Hormone gesteuert, die in den weiblichen und männlichen Geschlechtsorganen produziert und mit dem Blut zu den entsprechenden Zielorganen transportiert werden. Man unterscheidet zwischen den männlichen Sexualhormonen, die als Androgene bezeichnet werden, und den weiblichen Hormonen, den Estrogenen und Gestagenen. Wichtige Estrogene sind Estron, 17β -Estradiol und Estriol. Für die biologische Wirkung der Hormone ist eine Bindung an einen intrazellulären, kerngebundenen Rezeptor erforderlich. Durch die Bindung eines Hormons, z.B. 17β -Estradiol, an den menschlichen Estrogenrezeptor (*human estrogen receptor*, hER), wird eine Dimerisierung und Konformationsänderung des Rezeptors ausgelöst. Nach dieser Veränderung bindet der Ligand-Rezeptor-Komplex mit hoher Affinität an eine bestimmte DNA-Sequenz, wodurch die Transkription bestimmter Gene und die Synthese der

entsprechenden Proteine ausgelöst wird. Verschiedene Chemikalien können störend in das Hormonsystem von Lebewesen eingreifen, und werden daher als endokrin wirksame Substanzen bezeichnet. Die direkte Wirkung endokrin wirksamer Substanzen erfolgt durch die Bindung an den entsprechenden Rezeptor, und führt zu einer Aktivierung (agonistische Wirkung) oder zu einer Blockierung gegenüber der Bindung des natürlichen Liganden (antagonistische Wirkung). Die meisten der über hundert endokrin wirksamen Chemikalien besitzen estrogene Wirkung. Auch einige UV-Filtersubstanzen, die als Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser von Bedeutung sein können, wurden als estrogen wirksame Substanzen identifiziert (MILLER ET AL. 2001, SCHLUMPF ET AL. 2001, HOLBECH ET AL. 2002, SCHREURS ET AL. 2002).

Zur Untersuchung und Quantifizierung der estrogenen Wirkung von Substanzen wurde eine Reihe von *in vivo*- und *in vitro*-Methoden entwickelt. Die meisten *in vitro*-Testverfahren beruhen auf der direkten Wirkung der Testsubstanzen mit dem menschlichen Estrogenrezeptor. Durch molekularbiologische Methoden lassen sich fremde Gene in Bakterien oder Hefezellen einschleusen um so z.B. estrogensensitive Zellen herzustellen. Die Zellen bilden dann den menschlichen Estrogenrezeptor aus. Bei den Reportergenassays wurde zusätzlich zu dem Gen, das den Estrogenrezeptor kodiert, noch ein sog. Reportergen in die Erbinformation eingebaut. Durch die Bindung estrogen wirksamer Substanzen an den Estrogenrezeptor wird die Expression des Reportergens ausgelöst, und ein bestimmtes Protein, z.B. β -Galaktosidase gebildet. Auf diesem Prinzip beruht der *Yeast Estrogen Screen* (YES) nach ROUTLEDGE UND SUMPTER (1996). Dem estrogensensitiven Hefestamm *Saccharomyces cerevisiae*, Stamm BJ1991 wurde eine Gensequenz eingebaut, welche den menschlichen Estrogenrezeptor (*hER α*) kodiert. Zusätzlich enthalten die Zellen ein Expressionsplasmid, welches die Bindungsstelle des Ligand-Rezeptor-Komplexes (*estrogen responsive element*, ERE), das Rezeptorgen Lac-Z und eine Promotorsequenz beinhaltet. Gelangt eine estrogen aktive Substanz in die Zelle, kann sie an den Estrogenrezeptor binden und diesen aktivieren. Der Ligand-Rezeptor-Komplex bindet an die Bindungsstelle am Expressionsplasmid und löst die Transkription des Lac-Z-Gens aus. Das Enzym β -Galaktosidase wird von der Zelle in das Medium ausgeschieden und kann dort durch die Umsetzung eines geeigneten Substrats, z.B. Chlorphenolrot- β -D-galaktopyranosid (CPRG) nachgewiesen werden. Das CPRG ist gelb gefärbt und ändert seine Farbe durch enzymatische Spaltung zu Galaktose und rot gefärbtem Chlorphenolrot (CPR). Der Umsatz des CPRG ist proportional zur Konzentration der β -Galaktosidase und kann durch eine Absorptionsmessung ($\lambda = 540$ nm) quantifiziert werden. Bei der semilogarithmischen Auftragung der Absorptionswerte gegen die Konzentration der Testsubstanzen ergeben sich sigmoide Dosis-Wirkungs-Kurven.

Der YES ist der in der Umweltanalytik am meisten eingesetzte Reportergenassay auf estrogene Wirkung, mit dem endokrin wirksame Einzelstoffe in einem weiten Konzentrationsbereich nachgewiesen werden können. Da dieser Test nicht zwischen Agonisten und Antagonisten unterscheiden kann, eignet er sich für ein Screening auf endokrin aktive Substanzen, eine Risikobewertung erfordert jedoch die Anwendung zusätzlicher Testsysteme .

Die Bewertung von Gemischen, die in einem Testverfahren eine additive Wirkung aufweisen, erfolgt relativ zu einer Vergleichssubstanz oder einem Vergleichsgemisch. Die ausgelöste Wirkung wird als relative Potenz, bezogen auf eine Indikatorsubstanz mit gleichem

Wirkmechanismus, angegeben (TEUSCHLER UND SIMMONS 2003). Biologische Testsysteme auf zellulärer Ebene können die Auswirkungen wiederholter Exposition gegenüber einer Vielzahl verschiedener Stoffe in niedriger Konzentration nicht berücksichtigen (TEUSCHLER UND SIMMONS 2003). Dies können nur epidemiologische Studien leisten, die ihrerseits jedoch nicht geeignet sind, sehr niedrige Risiken ausreichend genau zu erfassen (BULL ET AL. 1995).

3 Experimenteller Teil

3.1 Untersuchte Schwimmbäder

Im Rahmen der Untersuchungen wurden Wasserproben aus dem Beckenwasserkreislauf von elf verschiedenen Becken in sechs öffentlichen Bädern untersucht. Die Aufbereitungsverfahren der untersuchten Bäder sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Untersuchte Hallenbäder (indoor pool, IP) und Freibäder (outdoor pool, OP) mit den zugehörigen Becken, der Beckenhydraulik und den verwendeten Aufbereitungsverfahren.

Proben-kennung	Beckenart	Beckenhydraulik	Verfahrenskombination
IP_1	Lehrschwimmbecken	Horizontal	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlorgas)
IP_2	Mehrzweckbecken	Horizontal	Flockung – Filtration – Ozonung – Sorptionsfiltration – Chlorung (Natriumhypochlorit)
IP_3	Lehrschwimmbecken	Horizontal	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlorgas)
IP_4	Bewegungsbecken	Horizontal	Flockung – Filtration – Sorptionsfiltration – Chlorung (Chlorgas)
OP_1A	Schwimmerbecken	Horizontal mit Chlorzwischenimpfung	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlorgas)
OP_1B	Nichtschwimmerbecken	Horizontal	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlorgas)
OP_1C	Planschbecken	Horizontal	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlorgas)
OP_2A	Mehrzweckbecken	Horizontal mit Chlorzwischenimpfung	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlorgas)
OP_2B	Mehrzweckbecken	Vertikal	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlor / Chlordioxid)
OP_2C	Planschbecken	Horizontal	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlor / Chlordioxid)
OP_2D	Wellenbecken	Vertikal	Flockung – Filtration – Chlorung (Chlorgas)

Die beiden Hallenbäder IP_1 und IP_2 sowie die beiden untersuchten Freibäder befinden sich im Raum Karlsruhe. Die Wässer der Hallenbäder IP_3 und IP_4 wurden von den

Projektpartnern in dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsverbundvorhaben „Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“ in Heidelberg bzw. Köln zur Verfügung gestellt. Alle Bäder, mit Ausnahme von Freibad OP_2, verwenden das Trinkwasser aus dem jeweiligen Leitungsnetz als Füllwasser. Das Freibad OP_2 verwendet aufbereitetes Uferfiltrat des Rheins als Füllwasser.

Die Effizienz der Aufbereitung wurde mehrmals im Beckenwasserkreislauf von Hallenbad IP_2 und in den verschiedenen Beckenwasserkreisläufen in Freibad OP_2 untersucht. Aufgrund der konstant hohen Belastung der Becken und der gleichbleibenden Qualität des Füllwassers wurden für die Intensivbeprobungen die Becken von Freibad OP_1 ausgewählt. Die Aufbereitungstechnik dieses Freibads mit Längsdurchströmung der Becken und der Verfahrenskombination Flockung – Filtration – Chlorung gehört nicht zu den modernsten Verfahren der DIN 19643. Wie eine Erhebung von STAUDER UND BALDAUF (2004) gezeigt hat, kann sie jedoch als repräsentativ für die Aufbereitung der öffentlichen Bäder in Deutschland angesehen werden. In den Jahren 2001 bis 2003 wurden in den Becken von OP_1 mehrere Tages- und Wochenprofile der Belastung aufgenommen. Darüber hinaus wurden mehrfach mobile, kleintechnische Pilotanlagen zur Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser für einen Zeitraum von jeweils 3 Monaten im Teilstrom der Beckenwasseraufbereitung installiert. Die Aufbereitungsleistung wurde jeweils im Vergleich zur vorhandenen Aufbereitung charakterisiert. Größere Wasserproben (50 bis 300 L) für den Betrieb der Labor-Versuchsanlagen und die Fraktionierung von Schwimmbeckenwasser mit Membranverfahren wurden an Hochlasttagen in den Becken von Freibad OP_1 und Hallenbad IP_1 und IP_3 entnommen. Die Untersuchung der Beckenwasserqualität von Hallenbad IP_4 erfolgte anhand einzelner Stichproben.

Die Parameter Redoxpotenzial, Chlorkonzentration und pH-Wert wurden an den bädereigenen Anzeigen abgelesen. Die Parameter elektrische Leitfähigkeit, Wasser- und Lufttemperatur, pH-Wert, freies Chlor und Gesamtchlor wurden vor Ort gemessen. Für DOC-, AOX- und THM-Bestimmung sowie für die Bestimmung der AOX- und THM-Bildungspotenziale wurden Proben gezogen.

Im Ergebnisteil und den Anhängen werden alle Proben entsprechend Tab. 4 bezeichnet, die Probenbezeichnungen enthalten zusätzlich einen Anhang mit dem Datum der Probenahme. Wurden an einem Tag mehrere Proben entnommen (z.B. bei der Aufnahme von Tagesprofilen), so wird das Datum in chronologischer Reihenfolge um einen Kleinbuchstaben erweitert. Proben aus der Aufbereitung erhalten zusätzlich einen Anhang für Rohwasser (R), Filtrat (F), Filtrat des Aktivkohlefilters (AK), Permeat der Ultrafiltrationsanlage (P), Reinwasser (RW), Füllwasser (Fü) oder Spülwasser (S). Eine Probe mit der Bezeichnung OP_1B_030709_R wurde demzufolge am 9. Juli 2003 dem Rohwasser des Nichtschwimmerbeckens aus Freibad 1 entnommen.

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur

Der pH-Wert wurde mit dem Messgerät pH 325 und einer Einstabmesskette SenTix 20 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten (WTW) gemessen. Die Messung der elektrischen

Leitfähigkeit κ erfolgte mit dem Leitfähigkeitsmessgerät WTW LF 318 und dem Messsensor WTW TetraCon 325. Beide Messgeräte erlauben die gleichzeitige Messung der Temperatur. Die pH-Werte werden zusammen mit der jeweils gemessenen Temperatur angegeben während die elektrischen Leitfähigkeiten auf eine Referenztemperatur von 25 °C korrigiert wurden.

3.2.2 Freies Chlor und Gesamtchlor

Die Bestimmung der Konzentrationen von freiem Chlor und Gesamtchlor erfolgten mit einem Chlor-Küvettentest (Merck, Darmstadt) nach Reaktion mit N,N-Dipropyl-p-phenylenediamin, analog dem Verfahren nach DIN 38408 G4 (DIN 1984). Dazu wurden 5 mL der Wasserprobe, bei zu hohen Konzentrationen ggf. auch verdünnt, mit den entsprechenden Reagenzien versetzt. Die sich einstellende rote Färbung wurde nach einer Reaktionszeit von 1 bis 3 Minuten in Küvetten der Schichtdicke 2 cm mit einem Photometer (WTW Photo Lab S12) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 550$ nm vermessen. Die Bestimmung des Gesamtchlors erfolgte analog, es wurde jedoch zusätzlich Kaliumjodidlösung zur Freisetzung des gebundenen Chlors zu den Messlösungen zugegeben. Die Bestimmung des gebundenen Chlors erfolgte durch Differenzbildung aus den gemessenen Konzentrationen des Gesamtchlors und des freien Chlors. Die Kalibrierung erfolgte mit Jodid/Jodat-Kalibrierlösungen auf Basis von molekularem Iod (DIN 1984).

3.2.3 Gelöstes Ozon

Die Bestimmung der Konzentration des gelösten Ozons erfolgte durch photometrische Bestimmung der Entfärbung von Indigotrisulfonat nach DIN 38408 G3 (DIN 1993). Dazu wurden 10 mL einer phosphorsauren Kaliumindigotrisulfonat-Lösung (0,125 mmol/L) mit 5 bzw. 10 mL ozonhaltiger Probe versetzt und mit Reinstwasser (MilliQ, Millipore, Eschborn) auf 100 mL aufgefüllt. Die blau gefärbten Lösungen wurden in Küvetten der Schichtdicke 1 cm mit einem Photometer (Cary 50 Conc, Varian) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 600$ nm vermessen. Gelöstes Ozon führt zur Entfärbung des blau gefärbten Indigotrisulfonats, die proportional zur Ozonkonzentration in der Probe ist. Die Berechnung der Ozonkonzentration in der Probe erfolgte nach Gleichung 7. Als Referenzwert wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 600$ nm einer entsprechend verdünnten Indigotrisulfonatlösung verwendet.

$$\rho_{\text{Ozon}} = (A_{\lambda,0} - A_{\lambda}) \cdot f \cdot \frac{V_s}{l \cdot V_{\text{Ges}}} \quad (\text{Gl. 7})$$

ρ_{Ozon}	= Ozon-Massenkonzentration in mg/L
$A_{\lambda,0}$	= spektrale Absorption ($\lambda=600$ nm) der Indigo-Referenzlösung
A_{λ}	= spektrale Absorption ($\lambda=600$ nm) der Messprobe
f	= Kalibrierfaktor (= 2,4 mg·cm/L)
V_s	= Volumen der eingesetzten Probe
V_{Ges}	= Gesamtvolumen der Messprobe
l	= Schichtdicke der Küvette (in cm)

3.2.4 Gelöster organischer Kohlenstoff

Die Bestimmung der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen erfolgte abhängig von der Konzentration mit einem Shimadzu TOC-Analyzer (Modell TOC-V CSN) oder mit einem Sievers TOC-Analyzer (Modell 820 PMT).

Der Shimadzu TOC-Analyzer arbeitet nach dem thermischen Prinzip und eignet sich für Konzentrationen $\rho(\text{DOC}) > 1 \text{ mg/L}$. Die organischen Verbindungen werden im Sauerstoffstrom an einem Katalysator aus Platin bei 680°C zu Kohlendioxid verbrannt, das durch Infrarotspektrometrie quantifiziert wird.

Der Sievers TOC-Analyzer oxidiert die organischen Verbindungen auf nasschemischem Weg durch Zugabe von Ammoniumperoxodisulfat und Bestrahlung mit UV-Licht. Das gebildete CO_2 wird dabei in Form von HCO_3^- mit einer Leitfähigkeitsmesszelle quantifiziert. Dieses Verfahren eignet sich auch für kleine DOC-Konzentrationen von $\rho(\text{DOC}) < 1 \text{ mg/L}$. Bei beiden Verfahren werden anorganische Kohlenstoffverbindungen (gelöstes CO_2 und Carbonate) durch Ansäuern mit Phosphorsäure und einer Entgasung vor der Messung entfernt. Dabei gehen auch die leicht flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen zu einem großen Teil verloren.

Im Rahmen der vergleichenden Untersuchungen zur Schwimmbeckenwasseraufbereitung wurde größtenteils auf eine $0,45 \mu\text{m}$ -Filtration der Proben verzichtet, um auch den Einfluss kolloidal gelöster Verunreinigungen mit zu erfassen. Beim Vergleich der DOC- und TOC-Konzentrationen in verschiedenen Proben zeigte sich, dass immer über 90 % des TOC auf den gelösten Anteil zurückgingen. Die Messwerte werden daher im folgenden unabhängig davon, ob eine Filtration mit einer Porengröße von $0,45 \mu\text{m}$ erfolgte, als DOC bezeichnet.

Einzelne Proben wurden durch die Kopplung einer Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC) mit einer kontinuierlichen UV- und DOC-Detektion charakterisiert (SEC-UV-OCD). Bei dem Verfahren werden gelöste organische Stoffe mit einer gelchromatographischen Trennsäule (TSK-HW50S; Grom, Herrenberg) aufgrund von Größenausschlussprozessen und der Affinität der organischen Stoffe zum Säulenmaterial getrennt, und anschließend die UV- Absorption bei 254 nm und der DOC-Gehalt gemessen. Die Oxidation der gelösten organischen Substanz erfolgt dabei mit Hilfe von UV-Strahlung in einem Dünnfilmreaktor. Dieser besteht aus einem rotierenden Quarzglaszyylinder, der eine Hg-Niederdrucklampe enthält, und einem äußeren Glaszyylinder, der die Reaktorwand bildet. Die wässrige Probe befindet sich zwischen diesen beiden Zylindern und bildet unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft einen dünnen Film auf der Innenseite der Reaktorwand. Der dünne Flüssigkeitsfilm gewährleistet eine hohe Oxidationsausbeute. Das gebildete CO_2 wird durch Infrarotspektrometrie quantifiziert. Durch Ansäuerung der Probe und Begasung mit Stickstoff werden Carbonate bereits vor der Oxidation entfernt. Eine detaillierte Beschreibung des Systems ist bei HUBER UND FRIMMEL (1992) sowie HESSE ET AL. (1999) nachzulesen.

3.2.5 Anionenchromatographie

Die Quantifizierung der Anionen Chlorid, Sulfat und Nitrat erfolgte ionenchromatographisch mit einem Ionenchromatographen IC 690 (Metrohm, Herisau, Schweiz), die Detektion erfolgte über die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Messungen wurden nach dem Prinzip der Einsäulentechnik durchgeführt. Als Trennsäule diente eine

Anionenaustauschersäule Super-Sep (100 x 4,6 mm, 12 µm Partikelgröße, Metrohm, Herisau, Schweiz). Die Trennung erfolgte isokratisch bei einem Fluss von 1,25 mL/min, als Eluent wurde 2,5 mM Phthalsäure mit 5 % Acetonitril (pH-Wert 4,2) verwendet.

3.2.6 Adsorbierbare, organisch gebundene Halogene (AOX)

Die Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) erfolgte nach EN 1485 unter Verwendung der Schüttelmethode (DIN 1996). Dazu wurde die Probe zur Entfernung flüchtiger Verbindungen zunächst für 5 Minuten mit Stickstoff begast. Von dieser Probe wurden 100 mL Probe, bei zu hohen AOX-Konzentrationen ggf. auch verdünnt, in einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit 50 mg Pulveraktivkohle und 5 mL Nitratlösung (0,2 mol/L Natriumnitrat und 0,02 mol/L Salpetersäure) versetzt. Durch Zugabe von 5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure wurde ein pH-Wert < 2 eingestellt. Die Kolben wurden auf einem Laborschüttler bei 140 Hz mindestens 24 Stunden geschüttelt. Die Kohlesuspension wurde anschließend über eine Glasfritte mit 3 bar Überdruck filtriert und zur Entfernung von Chlorid mehrmals mit Nitratlösung (0,01 mol/L Natriumnitrat und 0,001 mol/L Salpetersäure) gewaschen. Zur Bestimmung der adsorbierten Halogenverbindungen wurde die Kohle mit einem Euroglas AOX-TOX-Analyzer (Modell ECS 1200) im Sauerstoffstrom bei 1000 °C verbrannt. Die Halogene bilden dabei Halogenwasserstoffsäuren (HX), die im Sauerstoffstrom transportiert werden. Die Detektion erfolgte über eine microcoulometrische Titration. Bei Einleitung der Halogenwasserstoffe in die Messzelle, in der sich ein Essigsäureelektrolyt mit einer Silberionenkonzentration von 10^{-7} mol/L befindet, fallen die schwerlöslichen Silberhalogenide von Chlor, Brom und Iod aus, wodurch sich die Silberkonzentration verringert. Dies bewirkt in der Messanordnung einer Silberelektrode zu einer Referenzelektrode eine Potenzialdifferenz. Das Microcoulometer induziert einen Elektrolysestrom, der zur Freisetzung von Silberionen an der Silberanode führt, bis die Potenzialdifferenz wieder ausgeglichen ist. Die zur Oxidation des Silbers erforderlichen Elektronen sind direkt proportional zur Zahl der Halogenatome in der Messzelle und werden zur Ermittlung der AOX-Konzentration in der Probe herangezogen.

3.2.7 Trihalogenmethane (THM) und halogenierte Acetonitrile

Die Bestimmung der Konzentration der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (Trihalogenmethane und halogenierte Acetonitrile) erfolgte entsprechend ISO 10301 (DIN 1997 D) durch Gaschromatographie und Elektroneneinfangdetektion (Chrompack CP 9000) nach der dynamischen Headspace-Methode. Dazu wurden 10 mL der Wasserprobe mit Stickstoff ausgeblasen, um die leichtflüchtigen Verbindungen in die Gasphase zu überführen. Der Gasstrom wurde anschließend durch eine Kapillare (0,1 m x 0,53 mm ID, Filmdicke 5 µm fused silica WCOT CP-Sil 13 CB, Varian, Darmstadt) geleitet, die auf -120 °C gekühlt wurde. Dabei wurden die Halogenkohlenwasserstoffe ausgefroren. Beim anschließenden Erhitzen auf 210 °C wurden sie wieder verflüchtigt und konnten schließlich auf einer gaschromatographischen Säule (25 m x 0,32 mm ID, Filmdicke 1,2 µm fused silica WCOT CP-Sil 13 CB, Varian, Darmstadt) getrennt werden. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet (Fließgeschwindigkeit 1 mL/min), und die Trennung erfolgte temperaturprogrammiert (2 min 40 °C, 1 °C/min bis 52 °C, 40 °C/min bis 172 °C, 2 min 172 °C). Die Detektion erfolgte mit einem Elektroneneinfangdetektor (*electron capture detector*, ECD), bei dem aus dem Trägergas

(N₂) durch β -Bestrahlung mit einer radioaktiven ⁶³Ni-Quelle Elektronen freigesetzt werden. Diese Elektronen werden als geringer Strom, dem sog. Referenzstrom, in einem externen Stromkreis gemessen. Befinden sich Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität (z.B. Halogenverbindungen) im Trägergasstrom, so können die Elektronen teilweise eingefangen werden. Es bilden sich negative Ionen und die Stromstärke verringert sich in Abhängigkeit von der Konzentration der elektroaffinen Komponente. Die Identifizierung der Analyten erfolgte über den Vergleich der Retentionszeiten mit Standardsubstanzen. Die Quantifizierung erfolgte über eine Kalibrierung. Die THM-Konzentrationen werden als Chloroform-Äquivalente angegeben.

Die Probenahme erfolgte in 40 mL Glasgefäßen mit Teflonseptum, die luftblasenfrei befüllt wurden. Zur Elimination des freien Chlors wurde bei der Probenahme stets eine überstöchiometrische Menge an Natriumthiosulfat zugegeben.

3.2.8 AOX- und THM-Bildungspotenziale

Die Ermittlung des maximalen AOX- und THM-Bildungspotenzials erfolgte nach DVGW Arbeitsblatt W 295 mit einer anfänglichen Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 20 \text{ mg/L}$ (DVGW 1997 A). Die Wasserproben wurden in braune Steilbrustflaschen mit einem Volumen von ca. 575 mL gefüllt und die zur Einstellung der benötigten Chlorkonzentration erforderliche Menge an Hypochloritlösung (Roth, Karlsruhe, ca. 12 % Chlor) zugegeben. In die Flaschen wurden Glasperlen gegeben, um beim Schütteln auf dem Laborschüttler mit einer Frequenz von 150 Hz eine ausreichende Durchmischung zu erreichen. Anschließend wurden die Flaschen verschlossen, wobei darauf geachtet wurde, dass keine Luftblasen in den Gefäßen verblieben. Nach der Reaktionszeit von 48 Stunden wurden die Restchlorgehalte bestimmt und die Chlorungsreaktion durch die überstöchiometrische Zugabe von Natriumthiosulfat gestoppt. Für die Bestimmung der Konzentrationen der Trihalogenmethane und der halogenierten Acetonitrile wurde ein 40 mL Glasgefäß mit Teflonseptum luftblasenfrei befüllt. Die Messung erfolgte gaschromatographisch entsprechend Kapitel 3.2.7, die Bestimmung der AOX-Konzentrationen erfolgte entsprechend Kapitel 3.2.6.

Die Kreislaufführung bei der Aufbereitung von Schwimmbadwasser führt dazu, dass das Wasser bereits vor der Desinfektionsstufe nennenswerte Konzentrationen an DNP enthält. Das spezifische DNP-Bildungspotenzial, d.h. die auf den DOC normierte zusätzliche DNP-Bildung, ist deshalb nicht geeignet die DNP-Konzentrationen im Reinwasser zu beschreiben. Die angegebenen AOX- und THM-Bildungspotenziale sind deshalb als integrale DNP-Bildungspotenziale aufzufassen, die neben der DNP-Bildung auch die vor der Desinfektion im Wasser enthaltenen DNP-Konzentrationen einschließen.

3.2.9 UV/VIS-Spektroskopie

Die Aufzeichnung von UV/VIS-Spektren sollte dazu beitragen Strukturveränderungen, die bei der Chlorung von UV-Filtersubstanzen auftraten, zu charakterisieren. Aus diesem Grund wurden bei allen Modelluntersuchungen zur Chlorung von UV-Filtersubstanzen mit einem Spektralphotometer Cary 50 (Varian, Darmstadt) in regelmäßigen Zeitabständen UV/VIS-Spektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 450 nm aufgezeichnet. Dazu wurden Lösungen der verschiedenen UV-Filtersubstanzen mit einer Konzentration von 1 bis 2 mg/L

in Reinstwasser (MilliQ, Millipore, Eschborn) bzw. in Reinstwasser und Methanol mit freiem Chlor in einer Konzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1$ bis 50 mg/L zur Reaktion gebracht, in eine Küvette mit einer Schichtdicke von einem Zentimeter gefüllt und vermessen. Die Untergrundkorrektur erfolgte gegen Reinstwasser.

3.2.10 HPLC-UV-Analytik

Zur Bestimmung von UV-Filtersubstanzen in den Modellexperimenten zu ihrer Chlorung und zur Charakterisierung ihrer Reaktionsprodukte wurde die Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Diodenarray-Detektion verwendet. Es kam ein HP 1100 Chromatographiesystem (Agilent, Waldbronn), bestehend aus quaternärer Pumpe, Vakuumturgaser, automatischem Probengeber, Säulenthalermostat und Diodenarray-Detektor zum Einsatz. Die Auf trennung der Analyten erfolgte auf einer Purospher Star RP-18e Säule (100 x 2,1 mm; 5 µm Partikelgröße, Merck, Darmstadt). Die Trennung erfolgte bei 25 °C bei einem Volumenstrom von 0,5 mL/min. Das Injektionsvolumen betrug 10 µL. Als Eluenten wurden Reinstwasser (A) und Acetonitril (B), jeweils mit 1 Vol.- % Essigsäure verwendet. Innerhalb von 15 Minuten wurde der Acetonitrilanteil von 30 % auf 80 % kontinuierlich erhöht; weitere 10 Minuten wurde isokratisch bei 80 % Acetonitril eluiert. Die Detektion der Analyten erfolgte bei einer Wellenlänge von 230 bzw. 300 nm. Die Quantifizierung erfolgte über Kalibrierungen, bei denen die Peakflächen gegen die Analytkonzentrationen aufgetragen wurden.

3.2.11 HPLC-MS/MS-Analytik

Zur Bestimmung von Spurenkonzentrationen verschiedener Analyten im Schwimmbeckenwasser wurde die Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion verwendet. Dazu wurde ein HP 1100 Chromatographiesystem (Agilent, Waldbronn), bestehend aus binärer Pumpe, Vakuumturgaser, automatischem Probengeber und Säulenthalermostat an ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (API 3000, Applied Biosystems / Sciex) gekoppelt. Die Ionisierung erfolgte über eine Electrospray-Ionenquelle (TurbolonSpray™, Applied Biosystems/Sciex) bzw. über eine APCI-Quelle. Die Entwicklung einer analytischen Methode wurde mit der Auswahl der Ionisationsquelle und der Optimierung der massenspektrometrischen Bedingungen begonnen. Dazu wurde eine Lösung der zu analysierenden Substanz dem Massenspektrometer mit einer konstanten Flussrate von 10 µL pro Minute bei Verwendung der ESI-Quelle bzw. 500 µL pro Minute bei Verwendung der APCI-Quelle zugeführt. Im Scan-Modus (Q1) wurde die Ionenmasse (m/z) ermittelt und die Spannungen für das Declustering, für die Beschleunigung der Ionen und für die elektronischen Linsen optimiert. Durch einen Produktionen-Scan (*product ion scan*; PIS) wurden die Massen (m/z) der Fragmentionen nach kollisionsinduzierter Fragmentierung bestimmt. In diesem Modus wurden im Folgenden die Kollisionsgasdichte und die Kollisionsenergie optimiert. Die optimierten Bedingungen fanden Eingang in eine MRM-Methode zur selektiven und sensitiven Quantifizierung der jeweiligen Analyten.

Die HPLC-Methode wurde unter Variation der Trennsäule, der mobilen Phase und des Gradientenprogramms optimiert. Da Pufferzusätze in den Eluenten eine Ursache für

Matrixeffekte bei der Ionisierung mit ESI sein können (ZWIENER UND FRIMMEL 2004), wurden Kompromisse bei der chromatographischen Trennung in Kauf genommen. Eine unzureichende chromatographische Trennung kann durch die massenselektive Detektion kompensiert werden.

Die Quantifizierung von Realproben erfolgte über 10-Punkt Kalibrierungen, bei denen die Flächenverhältnisse der Analyten über den Internen Standard gegen ihre Konzentrationsverhältnisse aufgetragen wurden.

3.2.11.1 Bestimmung von Aldehyden und Glyoxalen nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH)

Zur Bestimmung von Aldehyden und Glyoxalen als DNP der Schwimmbeckenwasser-aufbereitung wurde im Rahmen von Stichprobenuntersuchungen Beckenwasser mit einer 1 L Braunglas-Steilbrustflasche auf der dem Zulauf gegenüberliegenden Beckenseite entnommen und zur Elimination von Restchlor mit einer überstöchiometrischen Menge Ammoniumchlorid versetzt. Bis zur Messung bzw. Anreicherung wurden die Proben kühl und dunkel aufbewahrt. Zur Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) wurden 50 mL der Probe mit Salzsäure (1 mol/L) auf pH 2 angesäuert, und mit 500 µL einer DNPH-Lösung (6,7 mM) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei Raumtemperatur wurden die Proben mit LC-MS/MS vermessen oder durch Festphasenextraktion an Oasis HLB Kartuschen (200 mg Adsorbens, Waters, Milford, MA) angereichert. Zur Konditionierung wurden nacheinander 2 x 5 mL Methanol, 2 x 5 mL Acetonitril und 2 x 6 mL Reinstwasser auf die Kartusche aufgegeben. Dabei wurde das Sorbens zu keiner Zeit vollständig trocken gesaugt. Die Wasserprobe (25 bis 250 mL) wurde mit einer Flussrate von ca. 3 mL/min durch einen Teflonschlauch auf die Kartusche geführt. Die beladenen Kartuschen wurden mit 3 mL Reinstwasser gewaschen und im Stickstoffstrom für etwa 30 Minuten getrocknet. Die Elution erfolgte mit 10 mL Acetonitril. Nach dem Eindampfen des Lösemittels wurde der Rückstand in 1 mL Methanol-Wasser (50:50, v/v) aufgenommen, so dass Anreicherungsfaktoren von 25 bis 250 erreicht wurden. Höhere Anreicherungsfaktoren waren aufgrund der begrenzten Löslichkeit des DNPH nicht zu erreichen. Danach wurden die Proben mit HPLC-MS/MS quantifiziert. Die wichtigsten Messbedingungen für die Quantifizierung der DNPH-Derivate der ausgewählten Aldehyde und Glyoxale sind in Tab. 26 im Anhang zusammengefasst.

3.2.11.2 Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit weiteren Reagenzien

Es wurden weitere Derivatisierungsreagenzien auf Hydroxylaminbasis auf ihre Eignung zur Derivatisierung von Carbonylverbindungen als DNP der Schwimmbeckenwasseraufbereitung untersucht.

Zur Derivatisierung mit O-(Carboxymethyl)-hydroxylamin (CMHA, Fluka, Deisenhofen) wurden 50 mL der Probe mit 1 mL einer CMHA-Lösung (60 mM) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von > 10 Stunden bei Raumtemperatur wurden die Proben mit LC-MS/MS vermessen, oder durch Festphasenextraktion an LichrolutEN®-Kartuschen (200 mg

Adsorbens, Merck, Darmstadt) angereichert. Zur Konditionierung wurden nacheinander 2 x 5 mL Methanol, 2 x 5 mL Acetonitril und 2 x 5 mL Reinstwasser auf die Kartusche aufgegeben. Dabei wurde das Sorbens zu keiner Zeit vollständig trocken gesaugt. Die Wasserprobe (50 mL) wurde mit einer Flussrate von ca. 3 mL/min durch einen Teflon-schlauch auf die Kartusche geführt. Die beladenen Kartuschen wurden mit 3 mL Reinstwasser gewaschen und im Stickstoffstrom für etwa 30 Minuten getrocknet. Die Elution erfolgte mit 10 mL Acetonitril. Nach dem Eindampfen des Lösemittelgemisches wurde der Rückstand in 0,5 mL Acetonitril-Wasser (50:50, v/v) aufgenommen, so dass ein Anreicherungsfaktor von 100 erreicht wurde.

Zur Derivatisierung mit O-(4-Nitrobenzyl)-hydroxylamin (NBHA, Fluka, Deisenhofen) wurden 50 mL der Probe mit 1 mL einer NBHA-Lösung (50 mM) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von >6 Stunden bei Raumtemperatur wurden die Proben mit LC/MS vermesssen, oder durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Cyclohexan angereichert. Dazu wurden in einem 35 mL Glasvial mit Teflonseptum 20 mL der Lösung insgesamt 3 mal mit je 2 mL Cyclohexan versetzt und 5 Minuten kräftig geschüttelt. Nach der Phasenseparation wurde die organische Phase mit einer Pasteurpipette abgezogen. Anschließend wurden die Extrakte vereinigt und nach dem Eindampfen des Lösemittels in 1 mL Acetonitril-Wasser (50:50, v/v) aufgenommen, so dass ein Anreicherungsfaktor von 50 erreicht wurde.

Die wichtigsten Messbedingungen für die Bestimmung der CMHA- und NBHA-Derivate ausgewählter Carbonylverbindungen sind in Tab. 27 und 28 im Anhang zusammengefasst.

3.2.11.3 Bestimmung von UV-Filtersubstanzen

Zur Bestimmung der UV-Filtersubstanzen Benzophenon-3 (BP3), Phenylbenzimidazolsulfonsäure (PBS), Methylbenzylidencampher (MBC), Octocrylen (OCR), Octyl-dimethyl-p-aminobenzoësäure (ODPABA) und Octylmethoxycinnamat (OMC) wurde Beckenwasser mit einer 1 L Braunglas-Steilbrustflasche auf der dem Zulauf gegenüberliegenden Beckenseite bzw. aus verschiedenen Stationen der Aufbereitungsanlage entnommen und zur Elimination von Restchlor mit 0,3 mL einer Thiosulfatlösung der Konzentration 0,05 mol/L versetzt. Bis zur Messung bzw. Anreicherung wurden die Proben kühl und dunkel aufbewahrt. Im Labor wurden nach spätestens 24 Stunden 500 mL der Probe durch Festphasenextraktion an LichrolutEN® Kartuschen (200 mg Adsorbens, Merck, Darmstadt) angereichert. Zur Konditionierung wurden nacheinander 3 mL Ethylacetat, 2 x 3 mL Methanol und 2 x 4,5 mL Reinstwasser auf die Kartusche aufgegeben. Dabei wurde das Sorbens zu keiner Zeit vollständig trocken gesaugt. Die Wasserprobe wurde unmittelbar vor der Anreicherung mit HCl (1 mol/L) auf einen pH-Wert von 2 angesäuert und mit einer Flussrate von ca. 5 mL/min durch einen Teflonschlauch auf die Kartusche geführt. Die beladenen Kartuschen wurden mit 3 mL Reinstwasser gewaschen und im Stickstoffstrom für etwa 30 Minuten getrocknet. Die Elution erfolgte mit 5 mL Methanol und 5 mL Ethylacetat. Nach dem Eindampfen des Lösemittelgemisches wurde der Rückstand in 0,5 mL Methanol-Wasser (50:50, v/v) aufgenommen, dem 0,1 µmol/L 4-Fluor-4'-hydroxybenzophenon (FHPB) als interner Standard zugegeben wurde. Das Extrakt wurde in HPLC-Vials abgefüllt. Ein Teil des Extraks wurde mit FHPB-Lösung (0,1 µmol/L in Methanol und Wasser) um den Faktor 10 verdünnt, so dass von jeder Probe eine Anreicherung um den Faktor 100 und 1000 für die HPLC-Messung verfügbar war. Jede Anreicherung der Schwimmbeckenwasserproben

erfolgte als Doppelbestimmung. Danach wurden die Proben mit HPLC-MS/MS quantifiziert. Eine Zusammenstellung der untersuchten UV-Filtersubstanzen und des internen Standards sowie die wichtigsten Messbedingungen für die Quantifizierung der ausgewählten UV-Filtersubstanzen sind in den Tab. 23 und 25 im Anhang zusammengefasst.

3.2.11.4 Charakterisierung unbekannter Reaktionsprodukte mit HPLC-MS/MS

Nicht identifizierte Signale im Chromatogramm der HPLC-UV bzw. der HPLC-MS im Scan-Modus (Q1) oder Precursorionenscan (Prec), die auf Chlorungsprodukte der UV-Filtersubstanzen bzw. DNPH-Derivate zurückzuführen waren, wurden anhand der Massen ihrer Pseudomolekülionen $[M-H^+]$ bzw. $[M+H^+]^+$ und ihrer CID-Spektren charakterisiert. Aufgrund der Zuordnung charakteristischer Fragmentionen zu bestimmten Molekülstrukturen, durch den Vergleich der Retentionszeiten in der Umkehrphasen-Chromatographie (*reversed phase*, RP) und den Vergleich der CID-Spektren mit denen bekannter Substanzen wurde versucht, zu einer Identifizierung verschiedener Reaktionsprodukte und DNPH-Derivate zu kommen. Eine endgültige Identifizierung war bei vielen Reaktionsprodukten und Derivaten aufgrund nicht verfügbarer Referenzsubstanzen jedoch nicht möglich.

3.2.12 GC-MS-Analytik

Die Modellversuche zur Reaktion von UV-Filtersubstanzen mit Chlor wurden zusätzlich mit der Kopplung von Gaschromatographie (GC) und massenspektrometrischer Detektion (MS) charakterisiert. Dazu wurde ein GC/MS-System GCQ (Thermo Finnigan, Dreieich) mit getrennt temperierbarem Injektor OPTIC 2 (ATAS GL, Veldhofen, Niederlande) und einem automatischen Probengeber A 2000 SE (CTC-Analytics, Zwingen, Schweiz) verwendet. Es wurden 5 mL der jeweiligen Probe in ein Glasvial mit Teflonseptum überführt und dreimal je fünf Minuten mit 5 mL n-Hexan ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden vereinigt, im Stickstoffstrom auf ca. 0,5 mL eingeengt, mit wasserfreiem Natriumsulfat (über Nacht bei 300 °C getrocknet) versetzt und über Glaswolle abfiltriert. Die Aufgabe von 1 µL des Probenextrakts erfolgte im Splitless-Modus bei einer Temperatur von 60 °C. Anschließend wurde der Injektor mit 12 °C/min bis 260 °C aufgeheizt. Die Auftrennung der Analyten erfolgte auf einer VF-5MS-Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm, Varian, Darmstadt). Als Trägergas wurde Helium bei einer linearen Geschwindigkeit von 35 cm/s verwendet. Die Trennung erfolgte temperaturprogrammiert (5 min 60 °C, 20 °C/min bis 120 °C, 4 °C/min bis 160 °C, 16 °C/min bis 260 °C, 5 min 260 °C). Die Detektion erfolgte mit einer Quadrupol-Ionenfalle nach Elektronenstoß-Ionisierung (EI) mit 70 eV im Scan-Modus (m/z 50 bis 650 amu). Die Zuordnung der Signale im Totalionenstromchromatogramm erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten und EI-Spektren mit Referenzsubstanzen. Bei nicht identifizierten Signalen im Chromatogramm wurden die EI-Spektren mit einem Referenzspektrum aus einer Spektrenbibliothek verglichen.

3.2.13 Endokrine Aktivität von UV-Filtersubstanzen und ihrer Chlorungsprodukte

Der Testorganismus (*Saccharomyces cerevisiae* BJ 1991) wurde von John Sumpter, Brunel University, UK zur Verfügung gestellt. Die Durchführung des YES-Assay erfolgte entsprechend dem Verfahren von ROUTLEDGE UND SUMPTER (1996). Der Test wurde jedoch dahingehend verändert, dass die Durchführung nicht in Mikrotiterplatten, sondern in Kulturröhrchen erfolgte. Tab. 5 zeigt schematisch den Ablauf des YES, die genaue Zusammensetzung der verwendeten Medien ist in Tab. 29 im Anhang zu finden.

Tab. 5: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs beim YES nach ROUTLEDGE UND SUMPTER (1996).

1. Tag	24 h-Kultur bei 30 °C bis zu einer optischen Dichte (OD) von 1 inkubieren (gemessen bei $\lambda = 620$ nm)	
2. Tag		Vorbereitung der Testsubstanzen; Vorlage von 30 µL der Testlösungen in die Kulturröhrchen (3-fach Ansatz)
	Ansetzen des Assay-Mediums: Zugabe von 1 mL der 24 h-Kultur und 0,5 mL Chlorphenolrot- β -D-Galaktopyranosid-Lösung zum Kulturmedium	Zugabe des Assay-Mediums (2 mL) in die Testvials; Inkubation bei 32 °C über 72 h
3. Tag	Spektralphotometrische Absorptionsmessung bei $\lambda = 540$ (Chlorphenolrot) und bei $\lambda = 620$ nm (OD; Vitalität der Zellen)	

Für die 24 h-Kultur wurden 50 mL Kulturmedium mit 125 µL der Vorratskultur beimpft und bei 30 °C bis zu einer optischen Dichte von eins inkubiert (Messung bei $\lambda = 620$ nm). Durch Zugabe von 1 mL der 24 h-Kultur und 0,5 mL Chlorphenolrot- β -D-Galaktopyranosid-Lösung (ρ (CPRG) = 10 mg/L) zu 50 mL Kulturmedium wurde das sog. Assay-Medium hergestellt. 2 mL dieses Assay-Mediums wurden zusammen mit 30 µL ethanolischer Lösung der UV-Filtersubstanzen in sterile Kulturröhrchen gegeben und bei 32 °C über 72 Stunden inkubiert. Anschließend wurde die überstehende, klare Lösung (je nach endokriner Aktivität gelb bis rotviolett gefärbt) bei $\lambda = 540$ mit einem Cary 50 UV-Vis-Spektrometer (Varian, Palo Alto, USA) in einer Küvette der Schichtdicke 1 cm vermessen. Die Messlösung wurde anschließend zurück in das Kulturröhrchen gegeben und die sedimentierten Zellen wurden resuspendiert. Von der Zellsuspension wurde die optische Dichte bei $\lambda = 620$ nm gemessen. Als Positivkontrolle wurde 17β -Estradiol (E2) verwendet, als Negativkontrolle diente Reinstwasser sowie Ethanol. Für die UV-Filtersubstanzen und das Estradiol wurden komplett Verdünnungsreihen mit jeweils 8 Verdünnungsstufen im YES getestet. Die Konzentrationen im Test (nach Verdünnen der Testlösung mit dem Assay-Medium) lagen bei $4,1 \times 10^{-11}$ bis $8,2 \times 10^{-8}$ g/L für das 17β -Estradiol bzw. $9,0 \times 10^{-5}$ bis $2,1 \times 10^{-1}$ g/L für die UV-Filtersubstanzen. Die Konzentrationen der einzelnen Lösungen der Verdünnungsreihen sind

in Tab. 30 im Anhang zusammengestellt. Jede Konzentration der Testsubstanzen wurde im 3-fach Ansatz untersucht.

Die Angabe der Ergebnisse erfolgt als relative Potenz bezogen auf das 17β -Estradiol, die Umrechnung erfolgte nach Gleichung 8.

$$P_{rel} = \frac{EC_{50}(\text{Estradiol})}{EC_{50}(\text{UFiS})} \quad (\text{Gl. 8})$$

Die EC_{50} -Konzentrationen kennzeichnen das Konzentrationsniveau einer Substanz (in mol/L), bei der 50 % der maximalen Wirkung zu verzeichnen ist.

Um die endokrine Aktivität der gechlorten UV-Filtersubstanzen (UFiS) zu ermitteln, wurden die Reaktionslösungen durch Festphasenextraktion an LichrolutEN® (200 mg Kartuschen, Merck, Darmstadt) angereichert. Die Konditionierung der Kartuschen erfolgte mit 3 mL Ethylacetat, 2 x 3 ml Methanol und 2 x 4,5 mL Reinstwasser. Zur Anreicherung wurden jeweils 40 mL der Lösung mit einer Glaspipette direkt auf die Kartuschen aufgegeben. Die Elution erfolgte mit 3 mL Methanol und 3 mL Ethylacetat. Das Lösemittelgemisch wurde im Stickstoffstrom eingedampft und der Rückstand in 0,4 mL Ethanol aufgenommen, so dass ein Anreicherungsfaktor von 100 erreicht wurde. Die Konzentration der UV-Filtersubstanzen in den Extrakten wurde mit HPLC bestimmt, die Bestimmung der endokrinen Aktivität der Extrakte erfolgte mit dem YES. Die Wiederfindung der UV-Filtersubstanzen bei der Festphasenextraktion (*solid phase extraction*, SPE) wurde experimentell ermittelt und bei der quantitativen Auswertung berücksichtigt.

3.3 Modellreaktionen zur DNP-Bildung

Beim Schwimmen und Baden gibt der Mensch verschiedenste Stoffe an das Schwimmbeckenwasser ab. Dabei handelt es sich um partikuläres Material, wie Haare oder Hautschuppen, aber auch um gelöste Stoffe, die im Schweiß und Urin enthalten sind. Um den Einfluss dieser Stoffe auf die DNP-Bildung im Schwimmbeckenwasser zu untersuchen, wurden Modellexperimente angestellt. Die Chlorung der Belastungsstoffe erfolgte in Anlehnung an das DVGW-Arbeitsblatt W 295 zur Ermittlung von THM-Bildungspotenzialen mit einer Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ (DVGW 1997 A). Alle verwendeten Laborglasgeräte wurden vor ihrer Verwendung durch Reaktion mit verdünnter NaOCl-Lösung (12 h, $\rho(\text{Cl}_2) = 20 \text{ bis } 50 \text{ mg/L}$) chlorzehrungsfrei gemacht und bei 180 °C im Trockenschrank ausgeheizt.

3.3.1 Wiederholte Chlorung von Schwimmbeckenwasser

Um die DNP-Bildung bei mehrfacher Chlorung mit niedrigen Chlordosen mit der maximalen DNP-Bildung entsprechend DVGW-Arbeitsblatt W 295 zu vergleichen, wurde die Probe OP_1B_040803 luftblasenfrei in 48 chlorzehrungsfreie 35 mL Glasvials mit Teflonseptum abgefüllt. Die Probenvials wurden auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Um eine bessere Durchmischung zu erreichen, wurde den Vials eine Glaskugel zugegeben. Zu Beginn wurden alle 2 Stunden, später in größeren Zeitabständen bis zu einer Reaktionszeit von 6 Tagen, in einem Vial die Konzentration des freien und gebundenen Chlors bestimmt, und in 3 weiteren Vials durch Zugabe von 10 µL Natriumthiosulfatlösung (0,05 mol/L) das

freie Chlor für die Bestimmung der DOC-, AOX- und THM-Konzentration sowie für die Bestimmung der halogenierten Acetonitrile eliminiert. Wenn die Konzentration des freien Chlors aufgrund einer starken Chlorzehrung unter $\rho(\text{Cl}_2) = 0,3 \text{ mg/L}$ abgefallen war, wurde die Chlorkonzentration in allen verbleibenden Vials durch Zugabe einer entsprechenden Menge einer Natriumhypochloritlösung auf eine Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 0,6 \pm 0,1 \text{ mg/L}$ aufgestockt.

3.3.2 Chlorung von Filtersand

Nach dem Ende der Schwimmbadsaison 1999/2000 wurde aus dem Sandfilter von IP_2 ohne vorherige Filterspülung eine Filtersandprobe entnommen. Im Filtersand waren Hydroanthrazitanteile und verschiedene Belastungsstoffe (z.B. Haare) makroskopisch zu erkennen. Bis zur Ermittlung der DNP-Bildungspotenziale bei der Chlorung wurde die feuchte Probe bei -18 °C tiefgekühlt aufbewahrt.

Nach dem Auftauen wurde die Probe entsprechend DIN ISO 11464 (DIN 1994) bei 40 °C über 48 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden 500 Gramm der trockenen Probe mit einem automatischen Probenfraktionierer in 3 Stufen fraktioniert, so dass jeweils acht homogene Probenäquivalente von 64 g, 8 g und 1 g resultierten. Für die Chlorungsversuche wurde jeweils 1 g Probe in chlorzehrungsfreie 35 mL Glasvials mit Teflonseptum eingewogen. Die Vials wurden mit Chlorlösung mit einer Konzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ sowie $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ luftblasenfrei gefüllt und im Überkopfschüttler intensiv durchmischt. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wurde in einem Vial die Konzentration des freien und gebundenen Chlors bestimmt, und in 5 weiteren Vials durch Zugabe von 100 µL Natriumthiosulfatlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol/L}$) das freie Chlor für die Bestimmung der DOC-, AOX- und THM-Konzentration sowie für die Bestimmung der halogenierten Acetonitrile eliminiert. Um zwischen einer Freisetzung von adsorbierten Stoffen und einer Neubildung von DNP zu unterscheiden, wurden Proben angesetzt, bei denen 1 g Filtersand mit Reinstwasser bzw. mit Trinkwasser eluiert wurde. Nach 48 Stunden intensiver Durchmischung im Überkopfschüttler wurde die DOC- und AOX-Konzentration in den Proben ermittelt. Vor der Bestimmung der DOC- und AOX-Konzentrationen wurden alle Proben mit Filtern der Porengröße von 0,45 µm filtriert. Alle Chlorungs- und Elutionsversuche wurden im 4-fach Ansatz durchgeführt.

3.3.3 Chlorung von körperbürtigen Substanzen und NOM

Die wichtigsten organischen Inhaltsstoffe von menschlichem Schweiß und Urin sind entsprechend einer NASA-Studie (PUTNAM 1971) Harnstoff, Kreatinin, Histidin, Hippursäure, Harnsäure und Zitronensäure. Entsprechend der durchschnittlichen Zusammensetzung von Schweiß und Urin wurden diese Substanzen zusammen mit einigen wichtigen Mineralstoffen zu einem sog. *Body Fluid Analogue* (BFA) kombiniert, und von JUDD UND BLACK (2000) als Modellsubstanz für die Belastung von Schwimmbeckenwasser verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden die Substanzen einzeln und in der Mischung als BFA in Modellexperimenten gechlort. Zusätzlich wurde als Modellsubstanz für das im Füllwasser anzutreffende Spektrum natürlicher organischer Substanzen Wasser mit einem hohen Huminstoffgehalt aus einem Braunwassersee im Nordschwarzwald gechlort.

Zur Chlorung wurden braune Steilbrustflaschen mit einem Volumen von ca. 575 mL verwendet. Die Zugabe der Modellsubstanzen wurde so berechnet, dass bei der Chlorung eine DOC-Konzentration von etwa $\rho(\text{DOC}) = 1 \text{ mg/L}$ vorlag. Die Flaschen wurden mit Reinstwasser gefüllt und durch Zugabe einer entsprechenden Menge einer Natriumhypochloritlösung (12 % freies Chlor, Roth, Karlsruhe) wurde eine Konzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ eingestellt. Alle Chlorungsexperimente wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. Zusätzlich wurde entmineralisiertes Wasser als Kontrollprobe in entsprechender Weise gechlort. Um im Überkopfschüttler eine optimale Durchmischung zu erreichen, wurden den Flaschen einige Glaskugeln zugegeben. Auf eine pH-Werteinstellung wurde verzichtet, die pH-Werte wurden jedoch kontrolliert und lagen bei allen Experimenten zwischen 7,3 und 7,8 und damit im pH-Wertbereich von Schwimmbeckenwasser. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wurde das freie und gebundene Chlor gemessen und der Restchlorgehalt durch Zugabe von Natriumthiosulfat eliminiert. Anschließend wurden Proben für die Messung der Trihalogenmethane und der halogenierten Acetonitrile abgefüllt und die AOX- und DOC-Konzentration gemessen.

Zum Vergleich der DNP-Bildungspotenziale der Modellsubstanzen mit realen Belastungsstoffen wurden auch körperbürtige Substanzen wie Haare, Hautschuppen, Schweiß und Urin gechlort, die von einer männlichen Versuchsperson gewonnen wurden. Es wurde Haupthaar am Kopf entnommen und mit einer Schere in kurze Abschnitte unterteilt. Die Hautschuppen wurden mit einer Stahlklinge an einem zuvor gereinigten Abschnitt des Unterarms abgeschabt. Haarproben und Hautschuppen wurden vor ihrer Verwendung für 24 Stunden bei 60 °C getrocknet. Der Schweiß wurde gewonnen, indem eine etwa 20 x 30 cm große Plastikfolie mit Klebestreifen fest am Rücken des Probanden angebracht wurde. Nach 30 Minuten sportlicher Betätigung hatte sich ausreichend Schweiß in der Plastikfolie gesammelt. Die DOC-Konzentration der Urinprobe und des Körperschweißes betrug 6,7 g/L bzw. 3,2 g/L. Zur Chlorung wurden ebenfalls braune Steilbrustflaschen mit einem Volumen von ca. 575 mL verwendet. Die Zugabe der körperbürtigen Substanzen wurde so berechnet, dass etwa $\rho(\text{DOC}) = 5 \text{ mg/L}$ bzw. 6 mg/L Feststoff (bei Haaren und Hautschuppen) vorlagen (siehe Tab. 31 im Anhang). Die Flaschen wurden mit Trinkwasser aufgefüllt, das eine DOC-Konzentration von 0,58 mg/L aufwies, und mit einer entsprechenden Menge einer NaOCl-Lösung versetzt, um eine Konzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 6 \text{ mg/L}$ zu erreichen. Die Konzentrationen der Modellsubstanzen und des Chlors wurden gewählt, um die Ergebnisse mit den Untersuchungen von KIM ET AL. (2002) vergleichen zu können. Alle Chlorungsexperimente wurden im 4-fach Ansatz durchgeführt, zusätzlich wurde Trinkwasser als Kontrollprobe in entsprechender Weise gechlort. Nach einer Reaktionszeit von 24, 48, 72 und 120 Stunden wurde in jeweils einer Probe das freie und gebundene Chlor gemessen und anschließend der Restchlorgehalt durch Zugabe von Natriumthiosulfat eliminiert. Danach wurden Proben für die Messung der Trihalogenmethane und der halogenierten Acetonitrile abgefüllt und die AOX-Konzentration gemessen. Proben, die Haare oder Hautschuppen enthielten, wurden vor der Bestimmung der DOC- und AOX-Konzentrationen mit einer Porengröße von 0,45 µm filtriert. Aufgrund einer starken Chlorzehrung bei den Schweiß- und Urinproben wurde diesen Testansätzen nach 24, 48 und 72 Stunden zusätzlich NaOCl-Lösung zugegeben, um die Chlorkonzentration wieder auf $\rho(\text{Cl}_2) = 6 \text{ mg/L}$ zu erhöhen.

3.3.4 Chlorung von UV-Filtersubstanzen

Zur Chlorung von UV-Filtersubstanzen wurden braune Steilbrustflaschen mit einem Volumen von ca. 575 mL verwendet. Die UV-Filtersubstanzen wurden in einer Konzentration von 2 mg/L eingesetzt und mit einer entsprechenden Menge einer NaOCl-Lösung versetzt, um eine Konzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ zu erreichen. Aufgrund der begrenzten Wasserlöslichkeit der lipophilen UV-Filtersubstanzen wurden die Chlorungsexperimente dieser Substanzen in einer 5 bis 20 prozentigen Methanolösung durchgeführt. Alle Chlorungsexperimente wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. Zusätzlich wurde entmineralisiertes Wasser bzw. eine 20 prozentige Methanolösung als Kontrollprobe in entsprechender Weise gechlort. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wurde das freie und gebundene Chlor gemessen und der Restchlorgehalt durch Zugabe von Natriumthiosulfat eliminiert. Anschließend wurden Proben für die Messung der Trihalogenmethane und der halogenierten Acetonitrile abgefüllt und die AOX-Konzentration gemessen.

Die Bildung halogenierter Reaktionsprodukte und die Entwicklung der endokrinen Aktivität der UV-Filtersubstanzen wurde auch im zeitlichen Verlauf untersucht. Dazu wurden die UV-Filtersubstanzen im 4-fach Ansatz in lichtgeschützten 35 mL Glasvials mit Teflonseptum, die luftblasenfrei mit der Testlösung gefüllt wurden, gechlort. Der pH-Wert wurde mit Phosphatpuffer auf pH 6,5 eingestellt, die Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ bzw. $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ wurde durch Zugabe einer entsprechenden Menge einer Natriumhypochloritlösung (12 % freies Chlor, Roth, Karlsruhe) erreicht. Die UV-Filtersubstanzen wurden aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit in 5 bis 20 prozentiger Methanolösung gelöst. Die Chlorzehrung durch das Methanol wurde in Blindversuchen ermittelt und war insgesamt zu vernachlässigen. Nach verschiedenen Reaktionszeiten wurden die Restchlorgehalte bestimmt und mit einer äquivalenten Menge einer Natriumthiosulfatlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol/L}$) zerstört. Zur Charakterisierung der Proben wurde die AOX- und THM-Konzentrationen ermittelt. Darüber hinaus wurden die Restkonzentrationen der UV-Filtersubstanzen mit HPLC-UV ermittelt. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte ebenfalls mit HPLC-UV und darüber hinaus mit HPLC-MS/MS.

3.4 Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit Memranverfahren

3.4.1 Verwendete Membranen

Im Rahmen der Untersuchungen kamen insgesamt sechs verschiedene Membranen zum Einsatz. Bei den Laborexperimenten zur *Dead-End*-Filtration und für die Rührzellenversuche wurden vier Ultrafiltrationsmembranen (Ultradisc Amicon YM1, YM3, YM10 und Celgard P005F) und eine Nanofiltrationsmembran (NF200B, DOW-FilmTec) verwendet. Bei den Pilotversuchen zur kontinuierlichen Filtration von Schwimmbeckenwasser mit Ultrafiltration wurde ein Hohlfasermodul (MOLSEP FS 03-FC FUS 0181, Microdyn-Nadir) eingesetzt. Die wichtigsten Kenndaten der verwendeten Membranen sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Kenndaten der verwendeten Filtrationsmembranen.

Typ	UF	UF	UF	UF	UF	NF
Bezeichnung	FUS 0181	P005F	YM10	YM3	YM1	NF200B
Hersteller	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Ultracel Amicon	Ultracel Amicon	Ultracel Amicon	DOW FilmTec
MWCO ¹⁾	10 kDa	5 kDa	10 kDa	3 kDa	1kDa	0,2 kDa
Aktive Schicht	Polyether-sulfon ²⁾	Polyether-sulfon ²⁾	Cellulose-regenerat ²⁾	Cellulose-regenerat ²⁾	Cellulose-regenerat ²⁾	Poly-piperazin
Stützschicht						Polysulfon
pH-Bereich ¹⁾	1 bis 13	1 bis 13	3 bis 13	3 bis 13	3 bis 13	2 bis 10
max. Temperatur ¹⁾	98 °C	98 °C	121 °C	121 °C	121 °C	45 °C

¹⁾ Herstellerangaben²⁾ aktive Schicht aus gleichem Material wie Stützschicht

3.4.2 Bestimmung der Trenngrenzen von Membranen

Die Trenngrenzen und Porengrößenverteilungen der Membranen YM1 und NF200B wurden unter den Bedingungen der Fraktionierungsversuche ($T: 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p: 5\text{ bar}$) durch die Filtration von organischen Substanzen bekannter Molmasse ermittelt (CLEVELAND ET AL. 2002). Als Kalibrierstandards wurden Lösungen von Glycerin (116 g/mol), Maltose (361 g/mol), Raffinose (504 g/mol) und Polyethylenglykolen der Molmassen 200, 1550 und 6000 g/mol in Reinstwasser mit einer DOC-Konzentration von jeweils 5 mg/L verwendet. Die Kalibrierstandards wurden, beginnend mit der kleinsten Molmasse, nacheinander filtriert. Sofern der DOC-Rückhalt mehr als 10 % betrug, wurde die Filtrationsmembran gegen eine neue ausgetauscht. Danach wurde die nächste Kalibriersubstanz filtriert. Die Charakterisierung der Permeate erfolgte durch DOC-Messung. Ein Rückhalt von 90 % der organischen Substanz P_{90} (als DOC) wurde als nominelle Trenngrenze der Membran definiert und die Porengrößenverteilung der Membran wurde durch die Steigung der Trennkurve charakterisiert (LEE ET AL. 2002). Vor Beginn der Untersuchungen wurden alle verwendeten Filtrationsmembranen mit Reinstwasser gespült, bis keine DOC-Freisetzung mehr beobachtet werden konnte.

3.4.3 Laborversuche zur Ultra- und Nanofiltration

3.4.3.1 Dead-End-Filtration mit Membranrührzellen

Zur Durchführung der Filtrationsversuche wurden 25 L Beckenwasser in Glasflaschen direkt aus dem Schwimmbecken IP_1 entnommen. Es wurde auf eine Elimination des freien Chlors verzichtet, um die Membranfiltrationen nicht durch Natriumthiosulfat zu beeinflussen.

Alle Laborversuche zur Membranfiltration wurden mit Membranrührzellen (Amicon, Millipore) mit einem Volumen von 2 L und einer Filterfläche von $1,77 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ durchgeführt. Es wurden die Ultrafiltrationsmembranen YM1, YM10 (beide Ultracel Amicon) und P005F (Microdyn-Nadir) verwendet. Die Filtrationen erfolgten im Konzentrationsmodus bei einer Rührgeschwindigkeit von 150 U/min, einem Betriebsdruck von 5 bar und bei einer reduzierten Raumtemperatur von 12 °C. Es wurden jeweils 5 Liter der Probe IP_1_020301 in einem 20 L Edelstahlbehälter vorgelegt und mit Stickstoffgas (5.0 Qualität) ein Überdruck von 0,6 bar (YM10), 1,5 bar (P005F) bzw. 5,0 bar (YM1) eingestellt. Die Filtrationen wurden beendet, wenn ein Restvolumen von einem Liter als Konzentrat in der Rührzelle verblieben. Es wurde damit eine 5-fache Volumenreduzierung des Schwimmbeckenwassers erreicht.

3.4.3.2 Fraktionierung von Schwimmbeckenwasser mit 2-stufiger Membranfiltration

Zur Fraktionierung wurden jeweils 10 L Beckenwasser in Glasflaschen direkt aus dem Schwimmbecken entnommen. Bei der Probe IP_3_030317, deren Fraktionen nachfolgend auf gentoxische Wirkung untersucht wurden, wurde das freie Chlor durch Zugabe von Natriumthiosulfat gestoppt. Bei allen weiteren Proben wurde auf eine Zugabe von Natriumthiosulfat bei der Probenahme verzichtet, da zusätzlich das AOX- und THM-Bildungspotenzial ermittelt werden sollte. Bei Probe OP_1B_040803 erfolgte darüber hinaus eine weitergehende Charakterisierung mit SEC-UV-OCD. Als Basis für die Bilanzierung der einzelnen Fraktionen wurden im Rohwasser zusätzlich unmittelbar vor Beginn der Fraktionierung die DOC- und AOX-Konzentrationen sowie die AOX- und THM-Bildungspotenziale ermittelt.

Die Fraktionierung der Schwimmbeckenwässer wurde mit einer sequentiellen, 2-stufigen Membranfiltration durchgeführt. Das Fraktionierungsschema ist in Abb. 8 dargestellt. Die Methodik der Fraktionierung wurde an ein Verfahren zur Fraktionierung von Huminstoffen eines Moorsees mit einer mehrstufigen Ultrafiltration angelehnt (MÜLLER UND FRIMMEL 2002). Es kamen Membranrührzellen (Amicon, Millipore) mit einem Volumen von 2 L und einer Filterfläche von $1,77 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ zum Einsatz. Alle Membranfiltrationen wurden im Kühllabor bei einer Temperatur von 12 °C, einem Betriebsdruck von 5 bar und einer Rührgeschwindigkeit von 150 U/min durchgeführt. Zur Fraktionierung wurden die Ultrafiltrationsmembran YM1 (Ultracel Amicon) mit einer nominellen Trenngrenze von 1 kDa und die Nanofiltrationsmembran NF200B-400 (DOW-FilmTec) mit einer nominellen Trenngrenze von 0,2 kDa verwendet. Es wurden 6 L der jeweiligen Probe auf ein Restvolumen von ca. 0,1 L filtriert. Permeat und Konzentrat wurden mit Reinstwasser auf ein Endvolumen von 6 L verdünnt. Das verdünnte Konzentrat der Ultrafiltration wurde als Fraktion F1 gewonnen, das Permeat wurde in der nachfolgenden Nanofiltration analog behandelt. Das verdünnte Konzentrat der Nanofiltration wurde als Fraktion F2 und das

Permeat als Fraktion F3 gewonnen. Die Fraktionierung von Probe OP_1B_040803 erfolgte lediglich mit 5 L Volumen, das auf ein Restvolumen von ca. 0,25 L filtriert wurde. Dementsprechend wurden die Konzentrate und das Permeat lediglich auf ein Endvolumen von 5 L verdünnt.

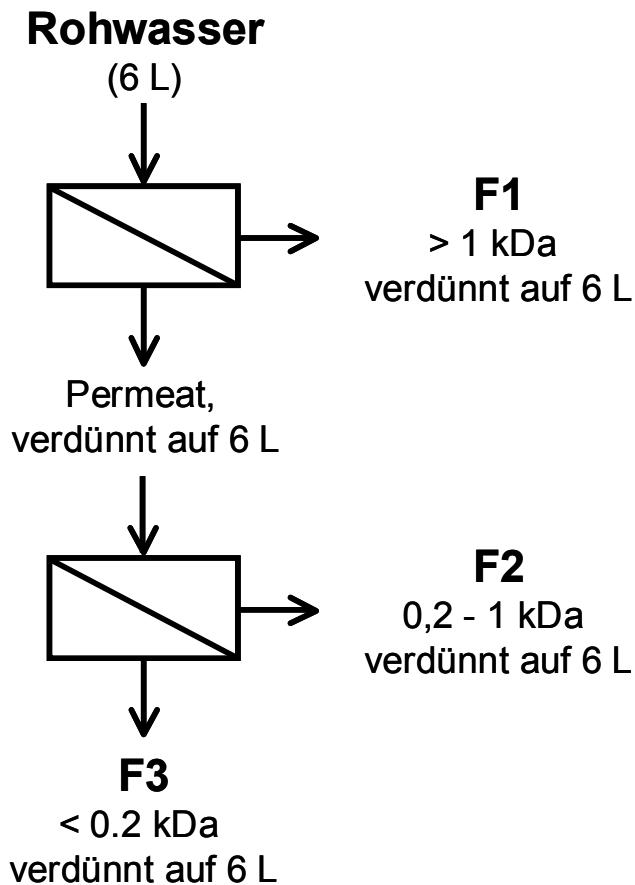


Abb. 8: Versuchsschema für die Fraktionierung von Schwimmbeckenwässern mit Membranverfahren. Chemisch bzw. mit dem Comet-Assay charakterisierte Proben sind fett gedruckt.

Die Fraktionen von Probe IP_3_030317 wurden durch Dr. Waldmann, AMMUG, Universität Mainz mit dem Comet-Assay auf gentoxische Wirkung untersucht. Hierfür wurden Lösemittelextrakte der einzelnen Fraktionen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Methyl-tert-butylether (MTBE) hergestellt (MAYER ET AL. 1994). Dazu wurde ein Liter Probe in lichtgeschützten Glasflaschen mit 200 g Natriumchlorid versetzt, das vor Gebrauch bei 220 °C für mindestens 12 Stunden ausgeheizt wurde. Anschließend wurden 25 mL MTBE zugegeben und die Probe wurde liegend auf einem Horizontalschüttler bei 250 U/min für 20 Minuten geschüttelt. Nach der Trennung der Phasen wurde die Lösemittelphase abgenommen und im Stickstoffstrom auf 100 µL eingeengt. Auf diese Weise wurde eine Anreicherung um den Faktor 10⁴ erreicht. Als Negativkontrolle wurde Reinstwasser analog aufgearbeitet. Alle Extraktionen erfolgten im 4-fach Ansatz. Die Durchführung des Comet-Assays erfolgte nach SINGH ET AL. (1988) mit 15 bzw. 30 µL des jeweiligen Extrakts auf 3 mL Zellkultur. Auf diese Weise wurde eine Anreicherung um den Faktor 50 bzw. 100 im Verlauf des gesamten Verfahrens erreicht. Die Vitalität der Zellen wurde mit einem Fluoresceindiacetat-Assay nach STRAUSS (1991) bestimmt.

3.4.4 Pilotversuche zur Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser

Bei der Durchführung der Pilotversuche zur Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser kam eine Ultrafiltrationsanlage im halbtechnischen Maßstab (CSM, Bretten) zum Einsatz. Der maximal zulässige Anlagendruck betrug 6 bar. Abb. 9 zeigt das Fließschema der verwendeten Anlage.

Zur Entfernung grober Verunreinigungen wurde das aufzubereitende Wasser zunächst über einen mechanischen Vorfilter der Maschenweite 25 µm geleitet. Bei den diskontinuierlichen Versuchen wurde das Rohwasser dem Umwälzbehälter entnommen, während bei kontinuierlicher Betriebsweise ein Teilstrom der konventionellen Schwimmbeckenwasser-aufbereitung vor bzw. nach der Flockungsmittelzugabe als Rohwasser verwendet wurde. Nach Druckerhöhung durch eine Kreiselpumpe wurde das Rohwasser dem Membranmodul zugeführt. Es wurde ein Hohlfasermodul MOLSEP FS03-FC FUS0181 (Microdyn-Nadir) mit einem Hohlfaserinnendurchmesser von 0,8 mm verwendet. Die Membranfläche betrug 1,5 m² und es konnte mit einer maximalen Überströmung des Membranmoduls von 3,6 m³/h gearbeitet werden. Weitere Einzelheiten zur Membran sind Tab. 6 zu entnehmen.

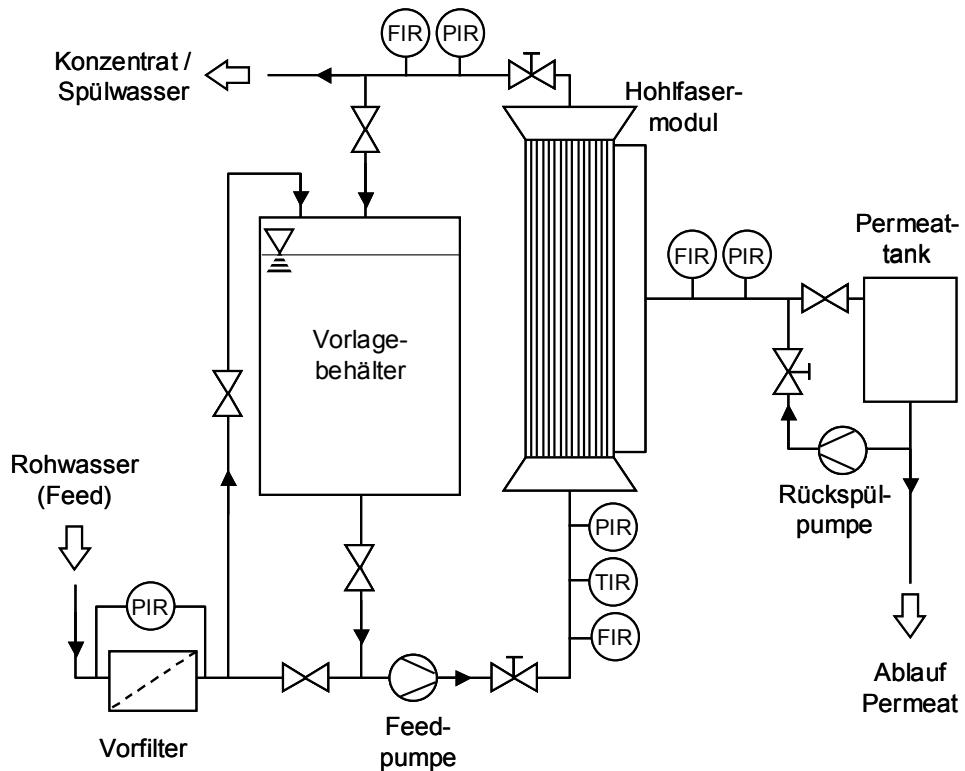


Abb. 9: Verfahrensschema der im Freibad OP_1 eingesetzten Ultrafiltrationsanlage (FIR = Messung und Registrierung des Volumenstroms; PIR = Messung und Registrierung des Drucks; TIR = Messung und Registrierung der Temperatur).

Es wurden Versuche im Cross-Flow- und im Dead-End-Betrieb durchgeführt. Dabei wurden Flächenbelastung, Rückspülzyklus und Rückspüldauer im Hinblick auf den Dauerbetrieb variiert. Die automatische Rückspülung erfolgte periodisch mit Permeat, welches im Permeattank zwischengespeichert wurde. Der Permeatvolumenstrom wurde von 70 L/h bis zum maximalen Wert von 250 L/h variiert. Vorversuche zur Ultrafiltration wurden mit Beckenwasser aus IP_2 durchgeführt, das unmittelbar aus dem Becken in einen Vorlagebehälter (300 L) gepumpt wurde. Die kontinuierliche Filtration von Schwimm-

beckenwasser im Beckenwasserkreislauf von OP_1B wurde im Dead-End-Betrieb bei einem transmembranen Druck von $\Delta p_{\text{Transm.}} = 1,3$ bar durchgeführt, bei dem eine mittlere Flächenbelastung von $150 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ resultierte.

Von Zeit zu Zeit wurde eine intensive Reinigung der Membran durchgeführt, bei der sukzessive Natriumhypochloritlösung ($\rho(\text{Cl}_2) = 100 \text{ mg/L}$), Zitronensäurelösung (1 %ig) und nochmals Natriumhypochloritlösung ($\rho(\text{Cl}_2) = 100 \text{ mg/L}$) für 5 Minuten im Cross-Flow-Betrieb mit maximaler Überströmung über das Modul geleitet wurden. Nach jedem Spülsschritt wurde die jeweilige Lösung noch 5 Minuten im Modul belassen, bevor die nächste Reinigungslösung eingespült wurde. Längere Stillstandsphasen der Anlage wurden überbrückt, indem das Membranmodul nach einer Intensivreinigung nach Vorgabe des Membranherstellers konserviert wurde. Dazu wurde das Modul mit einer Lösung aus 0,5 % Formaldehyd und 1 % Natriumhydrogensulfit in entmineralisiertem Wasser gefüllt. Bis zur nächsten Verwendung wurde das Modul bei Raumtemperatur und vor Licht geschützt gelagert.

Zur Überwachung der Anlagenfunktionen und zur Messwerterfassung waren induktive Messaufnehmer für Eingangs-, Permeat- und Konzentratvolumenstrom eingebaut. Darüber hinaus wurden der maximale und minimale Füllstand des Vorlagebehälters, der Differenzdruck über den Vorfilter, der Eingangsdruck am Membranmodul, der Permeatdruck und die Wassertemperatur beim Eintritt in das Membranmodul erfasst. Alle Drücke und Volumenströme sowie die Temperatur, der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit wurden mit einem elektronischen Datenschreiber (Memograph, Endress+Hauser, Nesselwang) aufgezeichnet und konnten mit der Software ReadWin®2000 (Endress+Hauser, Nesselwang) über ein Modem abgefragt werden.

3.5 Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit Oxidationsverfahren im Labormaßstab

Zur Oxidation von Schwimmbeckenwasser im Labor wurde ein Oxidationsreaktor verwendet, der neben der Ozonung die Möglichkeit bot, durch die Dosierung von Wasserstoffperoxid bzw. durch die Bestrahlung mit einer eingebauten UV-Lampe weitergehende Oxidationsverfahren (*advanced oxidation processes*, AOP) wie z.B. Ozon/ H_2O_2 und Ozon/UV durchzuführen und diese mit der einfachen Ozonung zu vergleichen. Das Fließbild des Reaktors ist in Abb. 10 dargestellt.

Der Reaktor hatte ein Gesamtvolumen von 2 L und bestand aus zwei miteinander verbundenen Reaktionssäulen aus Glas, von denen eine als Begasungssäule und die andere als Bestrahlungseinheit mit einer bestrahlten Schichtdicke von 1 cm diente. In die Begasungssäule war eine Rührwelle mit 3 Propellerrührblättern integriert, die bei einer Drehzahl von 350 U/min für eine vollständige Durchmischung des Reaktorinhalts sorgte und einen Volumenstrom von 1,6 L/min erzeugte. Die Strömung war dem Ozongaseintrag entgegengerichtet, so dass die im oberen Teil der Begasungssäule durch eine Glasfritte eingetragenen Gasblasen nach unten mitgezogen wurden und auf diese Weise die Kontaktzeit erhöht wurde. Die Ozonerzeugung erfolgte mit einem Ozongenerator (Ozomat COM, Anseros, Tübingen) aus getrockneter Luft oder Sauerstoff bei einem Gasvolumenstrom von 40 L/h. Der Ozoneintrag in die wässrige Phase wurde über die kontinuierliche Messung der Ozonkonzentration im Reaktorzustrom und -abgas mit Ozonmesszellen (6010

OME, Anseros, Tübingen) gemessen und mit Hilfe der Software LabTech (Laboratory Technologies Corp., Andover, MA, USA) kontinuierlich aufgezeichnet. Die Erzeugung der UV-Strahlung erfolgte mit einer 15 Watt Hg-Niederdrucklampe (TNN 15/32, Heraeus) mit einem Photonenfluss von $6,26 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s und einer Leistung von 2,93 W bei $\lambda = 254$ nm oder einer 150 W Hg-Mitteldrucklampe (TQ 150, Heraeus) mit einer Leistung von 6,2 W im UV-C-Bereich (HÖRSCH ET AL. 2003).

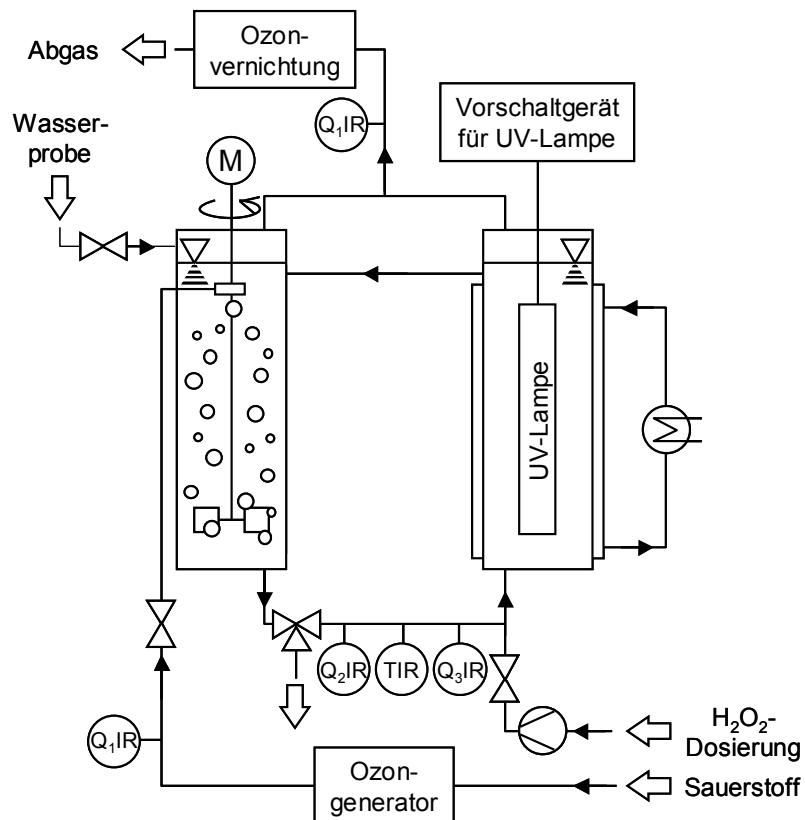


Abb. 10: Fließbild des Laborreaktors zur Oxidation von Schwimmbeckenwasser (TIR = Messung und Registrierung der Temperatur; QIR = Messung und Registrierung von Qualitätsparametern; Q₁ = Ozonkonzentration im Gas; Q₂ = elektrische Leitfähigkeit; Q₃ = pH-Wert).

Die Dosierung von H_2O_2 erfolgte im stöchiometrischen Verhältnis von 1 mol H_2O_2 zu 2 mol Ozon, d.h. es wurden 0,35 mg/L Wasserstoffperoxid pro 1 mg/L Ozon diskontinuierlich nach dem Ozoneintrag zugegeben. Alle Oxidationsexperimente wurden bei einer Temperatur von 15 °C durchgeführt. Die Abfuhr der Überschussenergie der UV-Lampe erfolgte mit Hilfe eines Kühlmantels um die Bestrahlungseinheit. Weitere Angaben zur Charakterisierung des Oxidationsreaktors sind bei HÖRSCH ET AL. (2003) nachzulesen.

Zur Durchführung der Oxidationsexperimente wurden jeweils 25 L Beckenwasser in Glasflaschen direkt aus dem Schwimmbecken IP_1 bzw. OP_1A entnommen. Auf eine Elimination des freien Chlors wurde verzichtet, um die Oxidation nicht durch Natriumthiosulfat zu beeinflussen. Als Basis für die Bilanzierung der Oxidationsleistung wurden im Rohwasser zusätzlich unmittelbar vor Beginn der Oxidationsexperimente die DOC- und AOX-Konzentrationen sowie die AOX- und THM-Bildungspotenziale ermittelt.

Zur Durchführung der Experimente wurden jeweils 2 Liter der Proben OP_1A_030910 bzw. IP_1_031015 in den Oxidationsreaktor gefüllt und auf 15 °C thermostatisiert. Bei Erreichen

der vollen Leistung des Ozongenerators wurde innerhalb der Begasungsphase ein O₂/O₃-Gasstrom mit einer Ozonkonzentration von 50 mg/L für eine Minute in den Reaktor eingeleitet. Anschließend wurde die Ozonzufuhr unterbrochen und eine Probe zur Bestimmung der Ozon-, AOX- und DOC-Konzentration sowie der AOX- und THM-Bildungspotenziale entnommen. Zu Beginn der folgenden Reaktionsphase wurde H₂O₂-Lösung zugegeben (Ozon/H₂O₂-Verfahren) bzw. die zuvor eingebrannte UV-Lampe in den Reaktor eingeführt (Ozon/UV-Verfahren). Nach einer Reaktionsphase von 3 sowie 10 Minuten, in der die Probe ohne weitere Ozonzufuhr im Reaktor umgewälzt wurde, wurde das Restozon gemessen und danach durch Zugabe von 5 mL einer Natriumsulfatlösung (1,8 g/L) eliminiert. In den Reaktionslösungen wurden die DOC- und AOX-Konzentrationen sowie die AOX- und THM-Bildungspotenziale bestimmt.

Bei den Experimenten zur UV-Bestrahlung wurde auf eine Begasung der Proben mit Ozon verzichtet, die Reaktionsphase wurde durch Einführung der eingebrannten UV-Lampe in den Oxidationsreaktor gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 3 sowie 10 Minuten wurde die Reaktion durch das Ausschalten der UV-Lampe beendet. In den Reaktionslösungen wurden die DOC- und AOX-Konzentrationen sowie die AOX- und THM-Bildungspotenziale bestimmt.

Zusätzlich wurden Experimente mit einem kontinuierlichen Eintrag von Ozon in den Oxidationsreaktor durchgeführt. Dazu wurden 2 Liter der Probe IP_1_020515 in den Oxidationsreaktor gefüllt und auf 15 °C thermostatisiert. Es wurde auf Basis der Ozongaskonzentrationen im Reaktorzustrom und -abgas, die mit Ozonmesszellen (Ozomat GM, Anseros) gemessen wurden, eine Ozondosis von 3 mg/L sowie 10 mg/L in der wässrigen Probe eingestellt. In der Regel wurde eine Ozondosis von 3 mg/L nach 5 Minuten und eine Ozondosis von 10 mg/L nach 20 Minuten Ozoneintrag erreicht. Nach Erreichen der Ozondosis wurde der Ozoneintrag unterbrochen und die Probe für weitere 10 Minuten im Reaktor umgewälzt. Bei den Experimenten zur Ozon/H₂O₂-Oxidation wurde vor Einleitung des O₂/O₃-Gasstroms eine entsprechende Menge H₂O₂-Lösung vorgelegt, um das stöchiometrische Verhältnis von 1 mol H₂O₂ zu 2 mol Ozon einzustellen. Bei den Experimenten zur Ozon/UV-Oxidation wurde unmittelbar vor Beginn des Ozoneintrags die zuvor eingebrannte UV-Lampe in den Reaktor eingeführt. In den Reaktionslösungen wurden die DOC- und AOX-Konzentrationen sowie die AOX- und THM-Bildungspotenziale bestimmt. Alle Reaktorexperimente wurden als Doppelbestimmung durchgeführt.

3.6 Laborversuche zur Verfahrenskombination Membranfiltration – AOP

Die Verfahrenskombination Membranfiltration – AOP wurde in einem diskontinuierlichen Laborexperiment untersucht. Dazu wurden 25 L Beckenwasser in Glasflaschen direkt aus dem Becken IP_1 entnommen, bei denen auf eine Zugabe von Natriumthiosulfat verzichtet wurde. Es wurden jeweils 10 Liter der Probe IP_1_031119 in einem 20 L Edelstahlbehälter vorgelegt und mit einer Ultrafiltrationsmembran YM1 (Ultracec Amicon) sowie einer Nanofiltrationsmembran NF200B-400 (DOW FilmTec) analog der in Kapitel 3.4.3.1 beschriebenen Versuche in Membranrührzellen bei einem Überdruck von 5,0 bar filtriert. Die Filtrationen wurden beendet, wenn ein Restvolumen von einem Liter als Konzentrat in der Rührzelle verblieb. Unmittelbar nach Abschluss des jeweiligen Filtrationsversuchs wurde das Permeat entsprechend des in Kapitel 3.5 beschriebenen Versuchsablaufs für die diskontinuierlichen

Reaktorexperimente in den Laborreaktor eingefüllt, und nach dem Ozon/H₂O₂-Verfahren bei einer Reaktionszeit von 10 Minuten oxidiert. Die Charakterisierung des Rohwassers, der Konzentrate und Permeate der Membranfiltration und der Proben nach der Oxidation erfolgte anhand der Parameter DOC und AOX sowie anhand der Bildungspotenziale für THM und AOX. Die Membranfiltrationen wurden als Einzel-, alle Oxidationsexperimente als Doppelbestimmungen durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Nachweis ausgewählter Belastungsstoffe des Schwimmbeckenwassers

4.1.1 Bestimmung von Carbonylverbindungen

Im Rahmen von Stichprobenuntersuchungen sollten in verschiedenen Beckenwässern und nach verschiedenen Aufbereitungsstufen Carbonylverbindungen als DNP der Schwimmbeckenwasseraufbereitung bestimmt werden. Die Carbonyle wurden ausgewählt, weil ihnen als Intermediaten der Haloformreaktion eine Schlüsselrolle bei der Umsetzung organischer Verbindungen mit Desinfektionsmitteln zukommt (BOYCE UND HORNIG 1983, LANGVIK UND HOLMBOM 1994). Von besonderem Interesse war dabei die Identifizierung von polaren, multifunktionellen Carbonylen. Es wurden verschiedene Analysenmethoden entwickelt, die auf einer Derivatisierung der Carbonylfunktion mit geeigneten Reagenzien und der Bestimmung der gebildeten Derivate mit HPLC-MS/MS beruhte. Durch die Derivatisierung sollten die Carbonyle gezielt verändert werden, um sie mit einem gemeinsamen Strukturlement zu versehen, das zu ähnlichen Eigenschaften bei der Ionisierung und der kollisionsinduzierten Fragmentierung (CID) führen sollte. Gemeinsame Fragmente für Carbonylverbindungen erlauben es, mit Hilfe von Precursor-Ionen-Experimenten in einer komplexen Probenmatrix gezielt nach Carbonylen zu suchen. Die Derivatisierung der Carbonylfunktion wurde mit verschiedenen Reagenzien auf Hydrazin- und Hydroxylaminbasis durchgeführt, von denen 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH), O-Carboxymethylhydroxylamin (CMHA) und O-(4-Nitrobenzyl)hydroxylamin (NBHA) die besten Ergebnisse zeigten.

4.1.1.1 Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH)

Bei der Derivatisierung von Carbonylen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in einer säurekatalysierten Gleichgewichtsreaktion die jeweiligen Hydrazone gebildet (Abb. 11).

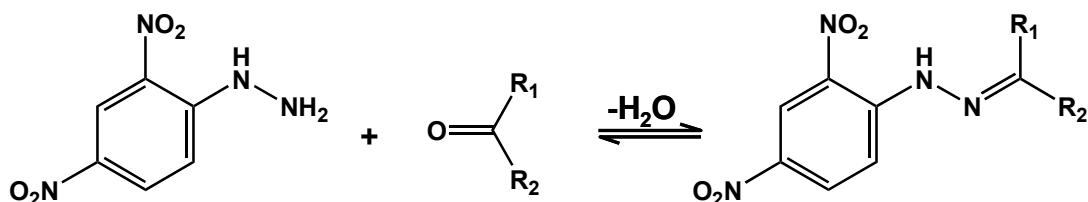


Abb. 11: Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (R_1 und R_2 repräsentieren organische Reste bzw. H-Atome).

Diese lassen sich leicht mit Festphasenextraktion (SPE) anreichern und können auf Umkehrphasenmaterialien mit guter Auflösung chromatographisch getrennt werden. Die Derivatisierung erfolgte bei Raumtemperatur durch Zugabe einer salzauren DNPH-Lösung zu einer Wasserprobe. Da die Umsetzung der Carbonyle mit DNPH auf einem Gleichgewicht beruht, ist die Derivatisierungsausbeute abhängig vom Verhältnis der jeweiligen Carbonylverbindung zum DNPH. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem 200-fachen molaren Überschuss an DNPH und einer Reaktionszeit von mehr als 12 Stunden von einer quantitativen Umsetzung der Carbonyle auszugehen war. Dicarbonylverbindungen wurden unter diesen Bedingungen zum überwiegenden Anteil doppelt derivatisiert. Die Hydrazone

wurden im Elektrospray-Prozess mit hoher Ausbeute als negative Molekülionen ($[M-H^+]$) ionisiert. Mit steigender Kettenlänge der Carbonylverbindungen wurde das Optimum für das *Declustering Potential* und die Kollisionsenergie bei höheren Werten erreicht, was auf eine höhere Stabilität der Derivate hinweist. Die höchsten Werte wurden beim Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone (Benzaldehyd-DNPH) beobachtet.

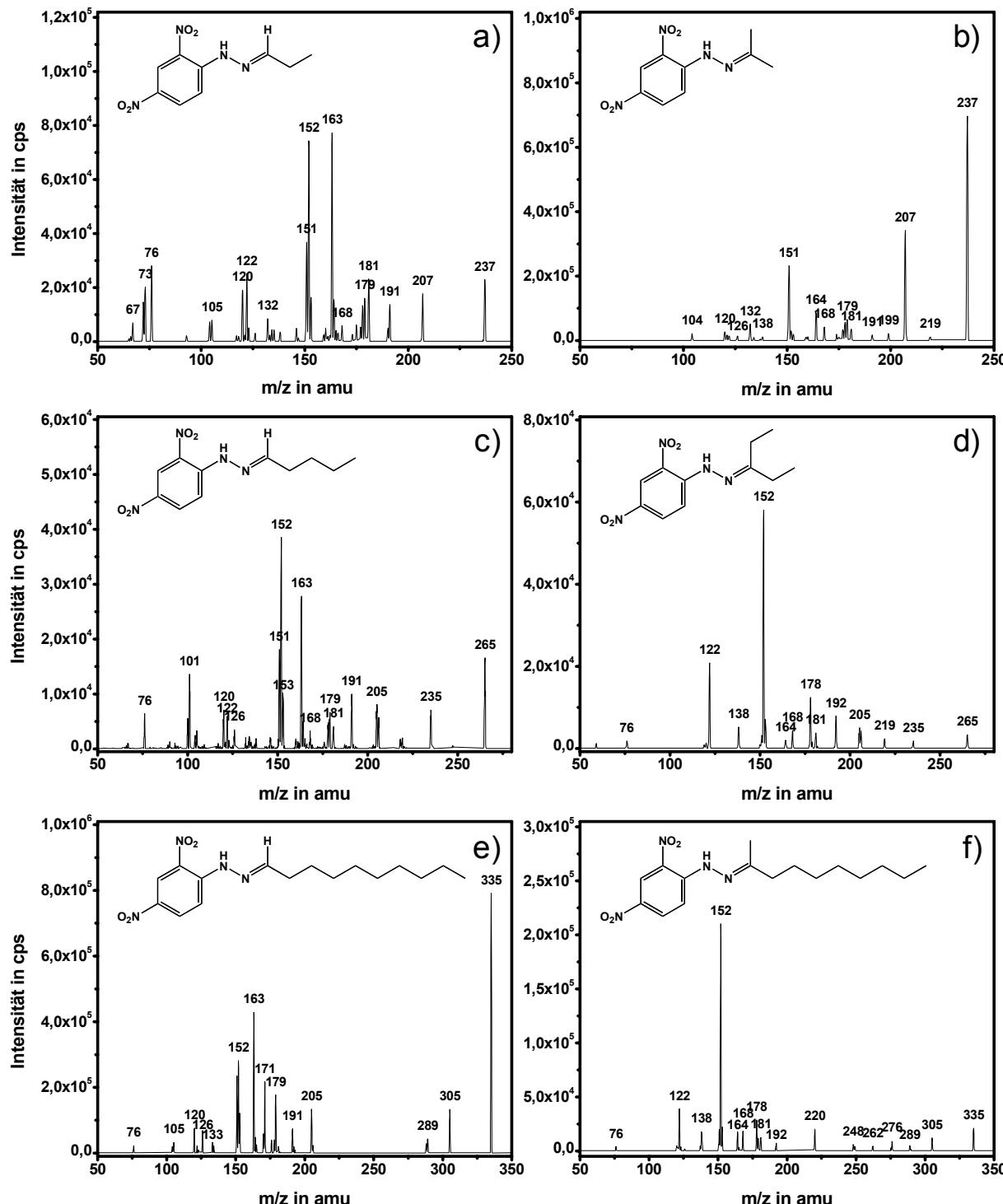


Abb. 12: CID-Spektren und Strukturen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von (a) Propanal, (b) Aceton, (c) Pentanal, (d) Pentanon, (e) Dekanal und (f) Dekanon.

Bei der kollisionsinduzierten Fragmentierung (CID) wurden fragmentreiche Massenspektren erhalten, die dominiert wurden von Fragmenten des 2,4-Dinitrophenylrestes. Die Abb. 12 und 13 zeigen die CID-Spektren für die Hydrazone verschiedener Carbonylverbindungen.

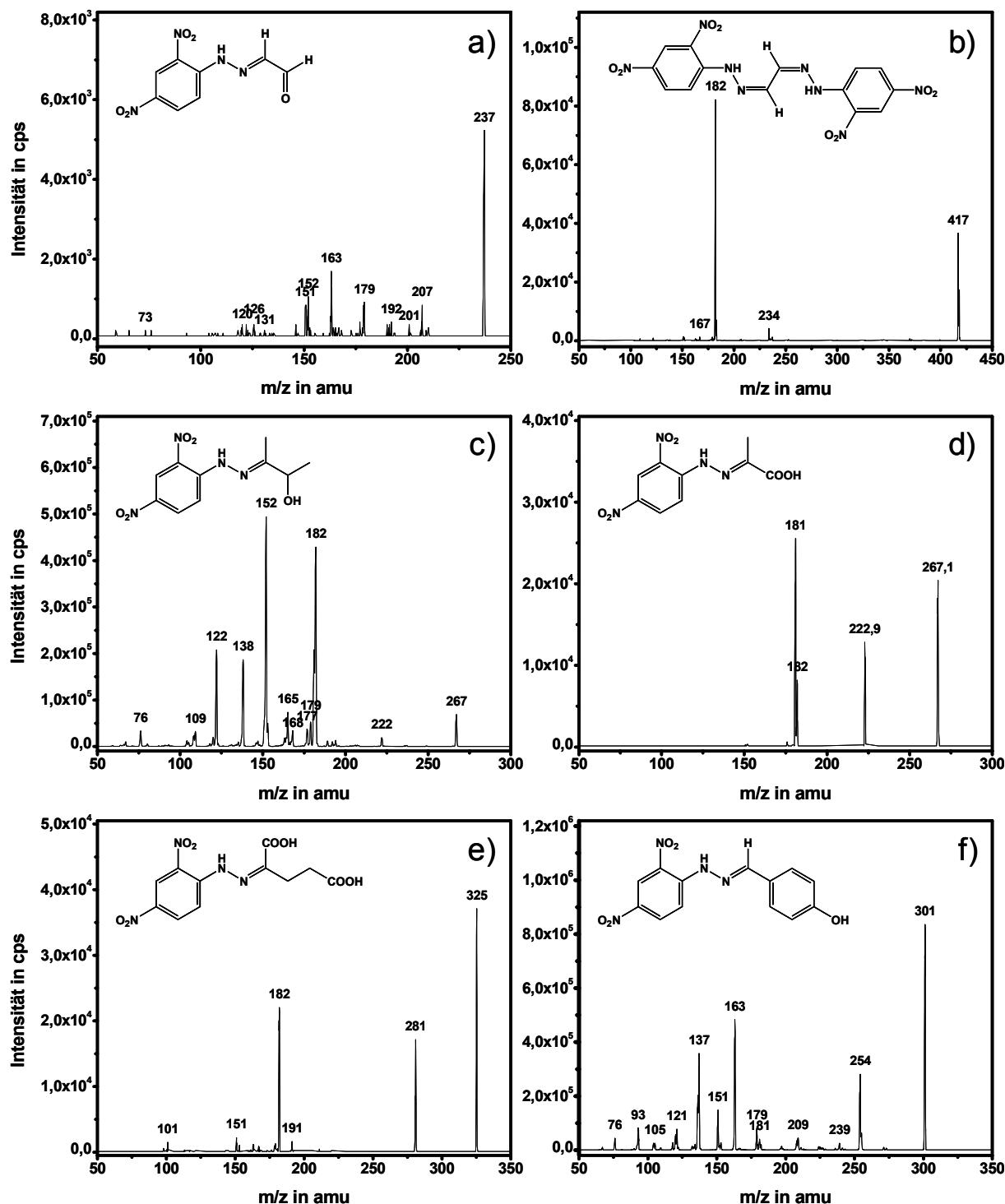


Abb. 13: CID-Spektren und Strukturen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von (a) Glyoxal, einfach derivatisiert, (b) Glyoxal, doppelt derivatisiert, (c) 3-Hydroxybutanon, (d) Brenztraubensäure, (e) Ketomalonsäure und (f) Benzaldehyd.

Typische Fragmentierungen für die meisten Carbonyle waren die Abspaltungen von 30 amu (NO) und 46 amu (NO_2). Daneben wurden für alle Aldehyde ein Fragment bei m/z 163 amu und für Aldehyde und Ketone ein gemeinsames Fragment bei m/z 152 amu beobachtet. Für

Hydroxycarbonyle, Oxosäuren und doppelt derivatisierte Dicarbonyle wurde statt dessen ein intensives Fragment bei m/z 182 amu beobachtet. Abgesehen davon wiesen Dicarbonyle generell sehr fragmentarme CID-Spektren auf. Obwohl die meisten dieser Fragmente ausschließlich auf das DNPH-Strukturelement zurückgingen, wurde die Fragmentierung maßgeblich durch die Struktur des Carbonyls beeinflusst. Dies erlaubte es, aus den CID-Spektren Strukturinformationen für Zwecke einer Identifizierung unbekannter Hydrazone zu gewinnen. Im Detail wurde die Fragmentierung der Dinitrophenylhydrazone von KÖLLIKER ET AL. (1998) untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie der von KÖLLIKER ET AL. verwendeten Ionenfalle und des Triple-Quadrupol-Massenspektrometers, das für diese Untersuchungen verwendet wurde, ergaben sich unterschiedliche Kollisionsbedingungen. Daraus resultieren auch unterschiedliche CID-Spektren. Während sich die Art der Fragmente nicht änderte, waren die Signalintensitäten der einzelnen Fragmente unterschiedlich und damit nicht unmittelbar vergleichbar. Abb. 14 zeigt ein allgemeines Fragmentierungsschema für die Dinitrophenylhydrazone verschiedener Verbindungsklassen.

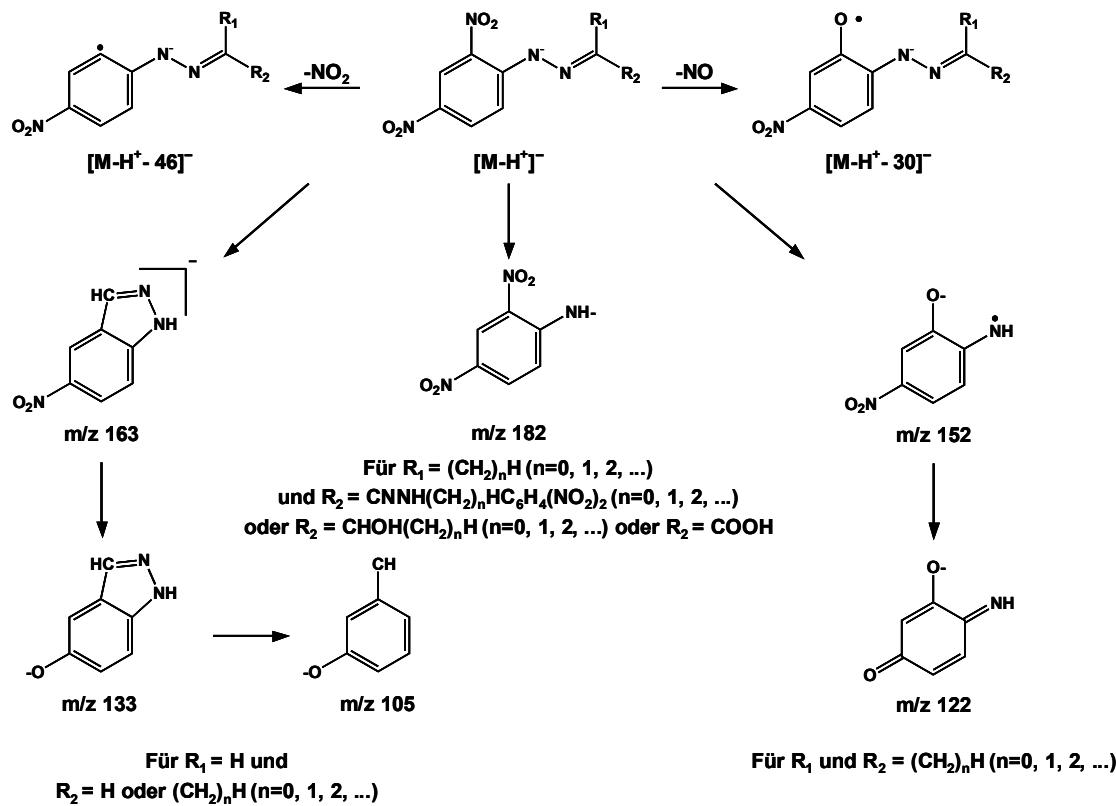


Abb. 14: Allgemeines Fragmentierungsschema für 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und Glyoxalen (verändert nach KÖLLIKER ET AL. (1998)).

Die intensiven, gruppenspezifischen Fragmente bei m/z 152 amu, m/z 163 amu und m/z 182 amu eignen sich für ein gruppenspezifisches Screening nach Aldehyden (m/z 163 amu), Ketonen (m/z 152 amu) und Dicarbonylen, Hydroxycarbonylen bzw. Oxsäuren (m/z 182 amu). Dabei wird der erste Quadrupol im Scan-Modus im Massenbereich der Molekülionen betrieben, während an der Kollisionszelle eine definierte Kollisionsspannung angelegt wurde und der dritte Quadrupol auf das jeweilige Fragment fixiert blieb. Die resultierenden Chromatogramme zeigen hauptsächlich Peaks für diese charakteristischen Substanzklassen. Die Anwendung auf verschiedene Beckenwasserproben ist in Kapitel 4.3.1 gezeigt.

Obwohl in allen untersuchten Schwimmbädern eine Desinfektion des Beckenwassers mit Chlorgas bzw. Hypochlorit erfolgte, war in keinem der Precursorionenexperimente ein Substanzpeak beobachtet worden, der aufgrund seines Isotopenmusters und seiner CID-Fragmentierung auf eine chlorierte Carbonylverbindung hindeutete (siehe Kapitel 4.3.1). Um zu überprüfen, ob diese Substanzgruppe möglicherweise nicht durch die Derivatisierungsreaktion erfasst wird, wurden verschiedene halogenierte Carbonyle wie z.B. Chloraceton, 1,1- und 1,3-Dichloraceton, 3-Chlorbutanon, 2-Chlorpentanon-3 als Modellsubstanzen mit DNPH umgesetzt, um die entstehenden Derivate mit Hilfe von HPLC-MS/MS-Untersuchungen näher zu charakterisieren. Abb. 15 zeigt die CID-Spektren der beiden Derivatisierungsprodukte von DNPH mit 1,1-Dichloraceton.

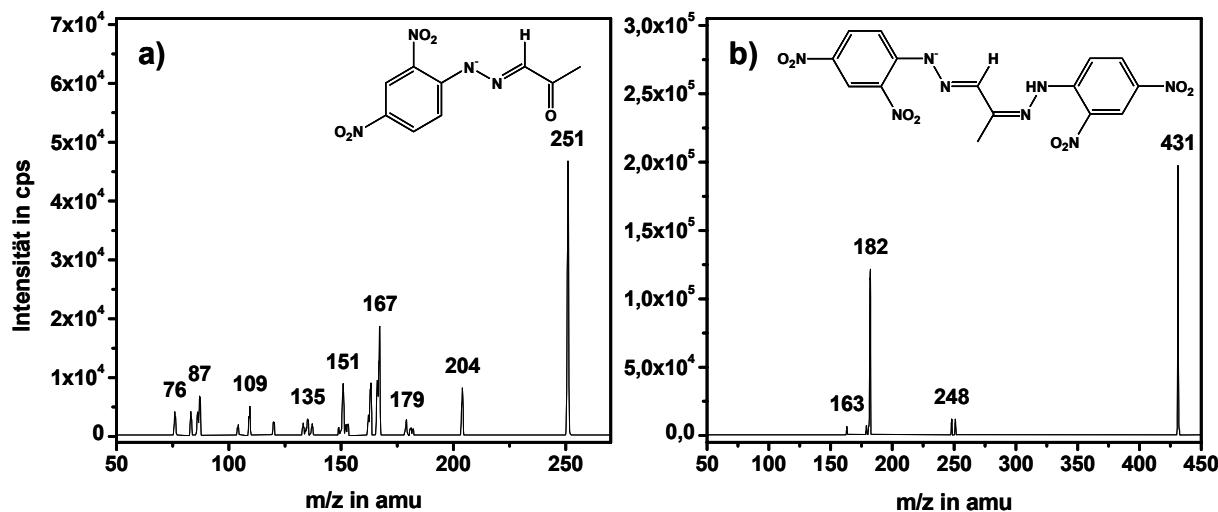


Abb. 15: CID-Spektren und Strukturen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von (a) 1,1-Dichloraceton, einfach derivatisiert durch Substitution der beiden Chloratome, (b) 1,1-Dichloraceton, doppelt derivatisiert.

Es zeigte sich, dass die bevorzugte Reaktion halogenierter Carbonyle mit DNPH die Substitution der Halogenatome durch DNPH war. Erst bei längeren Reaktionszeiten wurde auch die Carbonylfunktion unter Bildung eines Diderivats umgesetzt. Beim 1,3-Dichloraceton wurde darüber hinaus auch die Entstehung eines Triderivats mit m/z 629 beobachtet. Diese Nebenreaktion des DNPH mit halogenierten Carbonylen schränkt seine Verwendung auf die Quantifizierung einfacher Aldehyde und Ketone in Schwimmbeckenwasser ein, da die Reaktion mit Chlorcarbonylen zur Bildung von Derivaten führt, die identisch sind mit den DNPH-Derivaten der Dicarbonylverbindungen. Einige der im Schwimmbeckenwasser als Dicarbonylverbindungen identifizierte Verbindungen könnten daher auch auf das Auftreten halogenierter Carbonyle zurückzuführen sein.

Zur Quantifizierung von Aldehyden und Glyoxalen wurden die Kalibrierstandards analog zu den Proben mit DNPH derivatisiert. Abb. 16 zeigt das HPLC-MS-Chromatogramm eines Kalibrierstandards linearer Aldehyde mit einer Konzentration von jeweils 200 µg/L nach DNPH-Derivatisierung. Für die entsprechenden Hydrone wurde eine Basislinientrennung erreicht. Im Konzentrationsbereich von 0,5 bis über 100 µg/L wurden lineare Kalibrierfunktionen ermittelt. Die Bestimmungsgrenzen der HPLC-MS-Messung lagen abhängig von der Substanz zwischen 0,5 und 10 µg/L (siehe Tab. 32 im Anhang).

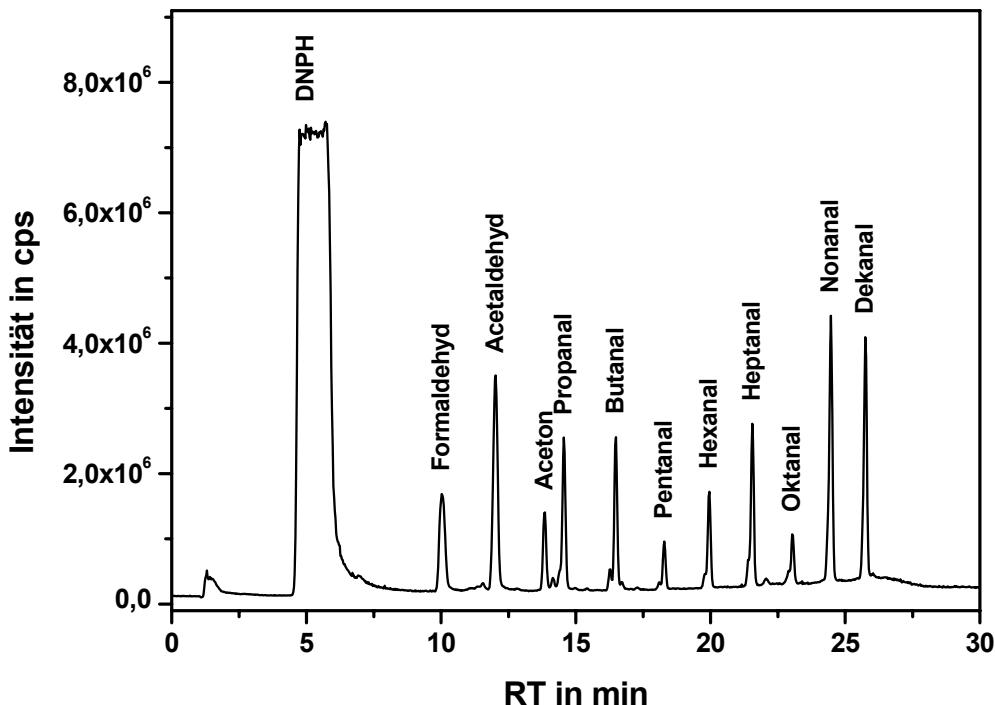


Abb. 16: Chromatogramm eines Kalibrierstandards für zehn aliphatische Aldehyde vom Formaldehyd bis zum Dekanal mit einer Konzentration von jeweils 200 µg/L im SIM-Modus.

Es zeigte sich, dass die DNPH-Methode für die Analytik von Aldehyden und Ketonen mit oder ohne weitere polare funktionelle Gruppen in Schwimmbeckenwasser geeignet ist. Hohe Derivatisierungsausbeuten und die leichte Ionisierbarkeit der Hydrazone zu negativen Molekülionen tragen dazu bei, dass niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erreicht werden können. Der angehängte DNPH-Rest erhöht die Molmassen der Carbonyle um rund 180 amu und verschiebt damit die Molekülionen bei der Massenspektrometrie in einen vergleichsweise rauscharmen Massenbereich. Außerdem trägt er dazu bei, dass die Hydrazone leicht über Festphasenextraktion aufkonzentriert und auf RP-Materialien chromatographisch getrennt werden können. Die CID-Spektren werden dominiert von Fragmenten des DNPH-Restes, die für ein substanzklassenspezifisches Screening verwendet werden können, da das Auftreten der jeweiligen Fragmente durch das zugrunde liegende Carbonyl maßgeblich bestimmt wird. Gleichzeitig schränkt das vorherrschende Auftreten der gemeinsamen Fragmente die Möglichkeiten zur Identifizierung unbekannter Carbonyle aber ein, da kaum Strukturinformationen aus den CID-Spektren gewonnen werden können. Limitiert wird die Methode jedoch vor allem durch das Auftreten von Nebenreaktionen mit ungesättigten Carbonylen (SCHULTE-LADBECK ET AL. 2001), mit Carbonsäuren (UCHIYAMA ET AL. 2004) und halogenierten Carbonylen. Die halogenierten Carbonyle werden dabei als Dicarbonyle erfasst, da die Substitution der Halogenatome durch das DNPH die bevorzugte Reaktion darstellt. Die Quantifizierung der Dicarbonylverbindungen im Schwimmbeckenwasser ergibt somit einen Summenwert für das Auftreten von Dioxoverbindungen und halogenierten Carbonylen.

4.1.1.2 Derivatisierung mit O-Carboxymethylhydroxylamin (CMHA)

Aufgrund der ausgeprägten Neigung der DNPH-Derivatisierung zur Bildung von Nebenreaktionsprodukten mit halogenierten Carbonylen war es das Ziel, ein alternatives Derivatisierungsreagenz zu finden, das in geringerem Ausmaß zu Nebenreaktionen neigt und die Anforderungen der HPLC-MS/MS-Analytik in idealer Weise erfüllt. Der Ausgangspunkt der Untersuchungen war dabei das Reagenz O-2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylhydroxylamin (PFBHA), das als Derivatisierungsreagenz für Carbonyle bei der GC-ECD- und GC-MS-Analytik Verwendung findet. Die Carbonyle werden durch die Reaktion mit dem PFBHA in die entsprechenden Oxime überführt. Aus der Literatur war bekannt, dass PFBHA auch für die Analytik halogenierter Carbonyle verwendet werden kann (TSAI UND QUE HEE 1999, WEINBERG ET AL. 2002). Deshalb war davon auszugehen, dass PFBHA mit halogenierten Carbonylen keine Nebenreaktionen durch Substitution der Halogenatome eingeht. Dies bestätigte sich in eigenen Untersuchungen. Aufgrund einer fehlenden ionisierbaren Gruppe war die Ionisierungsausbeute der PFB-Oxime jedoch sowohl bei der ESI als auch bei der APCI gering, was insgesamt zu einer sehr geringen Sensitivität der Methode führte. Andere Anforderungen wie z.B. das Auftreten gemeinsamer Fragmente bei der CID-Fragmentierung wurden jedoch in hohem Maße erfüllt. Deshalb wurden Untersuchungen zur Derivatisierung von Carbonylen mit weiteren hydroxylaminbasierten Reagenzien durchgeführt.

O-Carboxymethylhydroxylamin (CMHA) ist ein Reagenz, das für die Herstellung von Fluoreszenz- bzw. Lumineszenzlabeln in der Bioanalytik verwendet wird (JANSEN ET AL. 1985). CMHA kombiniert die Vorteile der Hydroxylaminfunktion mit einer Säuregruppe, die im Electrospray-Prozess leicht ionisiert werden kann. Die Derivatisierung von Carbonylen mit CMHA führt zu den entsprechenden O-Carboxymethyl-Oximen (siehe Abb. 17).

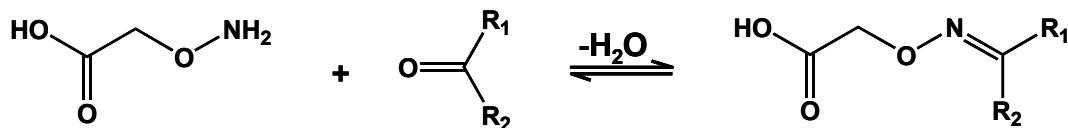


Abb. 17: Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit O-Carboxymethylhydroxylamin (CMHA) (R_1 und R_2 repräsentieren organische Reste bzw. H-Atome).

Die Derivatisierung verläuft in einer Gleichgewichtsreaktion, deren Lage durch das Verhältnis der Konzentrationen von CMHA zu Carbonyl beeinflusst werden kann. Es konnte festgestellt werden, dass ab einem 100-fachen molaren Überschuss an CMHA und einer Reaktionszeit von mehr als 6 Stunden von einer vollständigen Umsetzung der Carbonyle auszugehen war.

Die CM-Oxime wurden im Electrospray-Prozess mit hoher Ausbeute in die negativen Molekülionen ($[M-H^+]$) überführt. Bei der kollisionsinduzierten Fragmentierung an N₂-Molekülen wurden bei relativ niedrigen Kollisionsenergien aussagekräftige CID-Spektren erhalten. Abb. 18 zeigt die CID-Spektren für die CM-Oxime von Pentanal (a), 2-Pentanon (b) und 3-Pentanon (c).

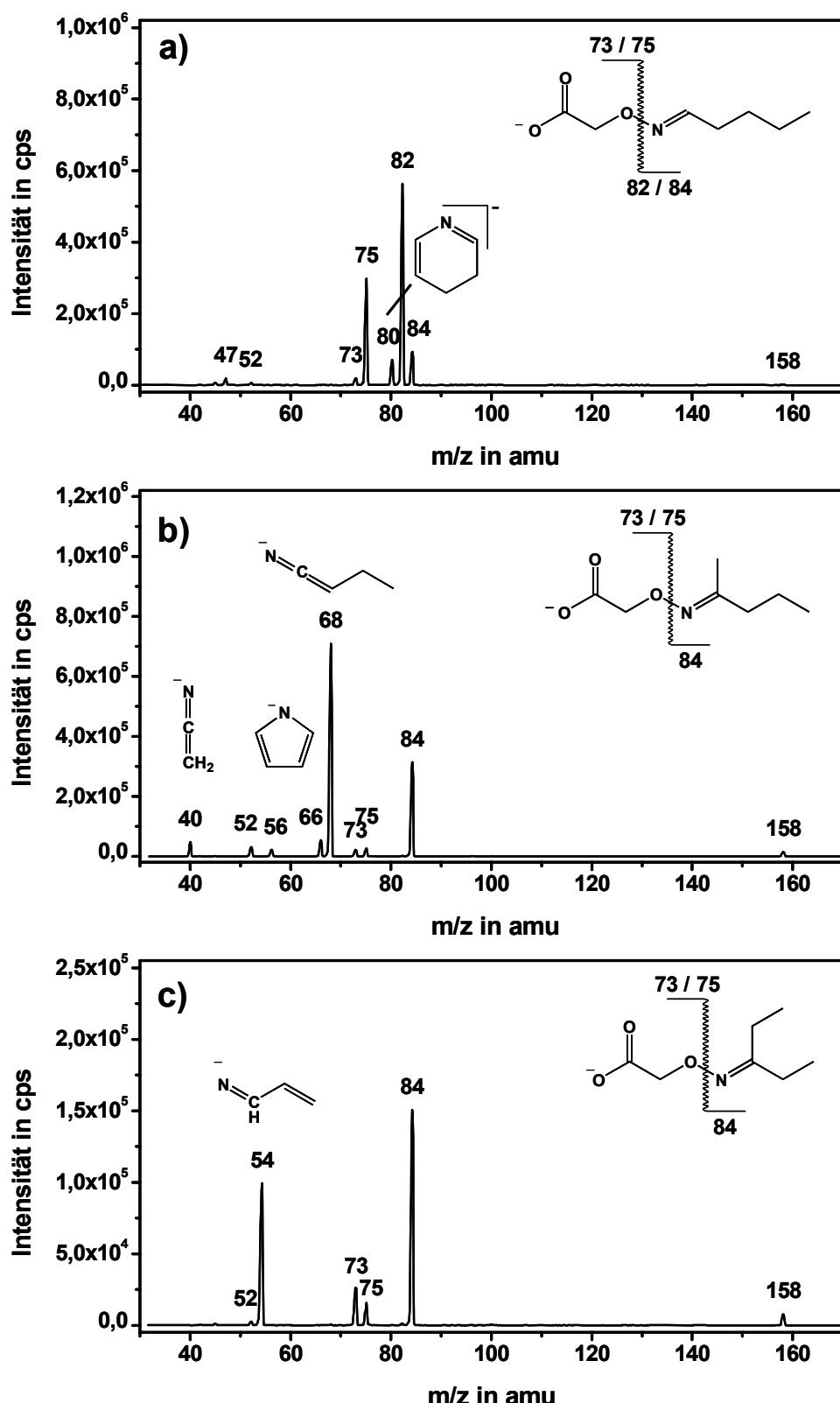


Abb. 18: CID-Spektren und Strukturen der O-Carboxymethyl-Oxime von (a) Pentanal, (b) 2-Pentanon und (c) 3-Pentanon.

Es ist zu erkennen, dass in allen Spektren die Fragmente m/z 73 und m/z 75 auftauchen, die auf gemeinsame Fragmente aller CM-Oxime zurückgehen und mit der Bildung von HCOCOO^- - bzw. $\text{HOCH}_2\text{COO}^-$ -Ionen erklärt werden können (siehe Abb. 19).

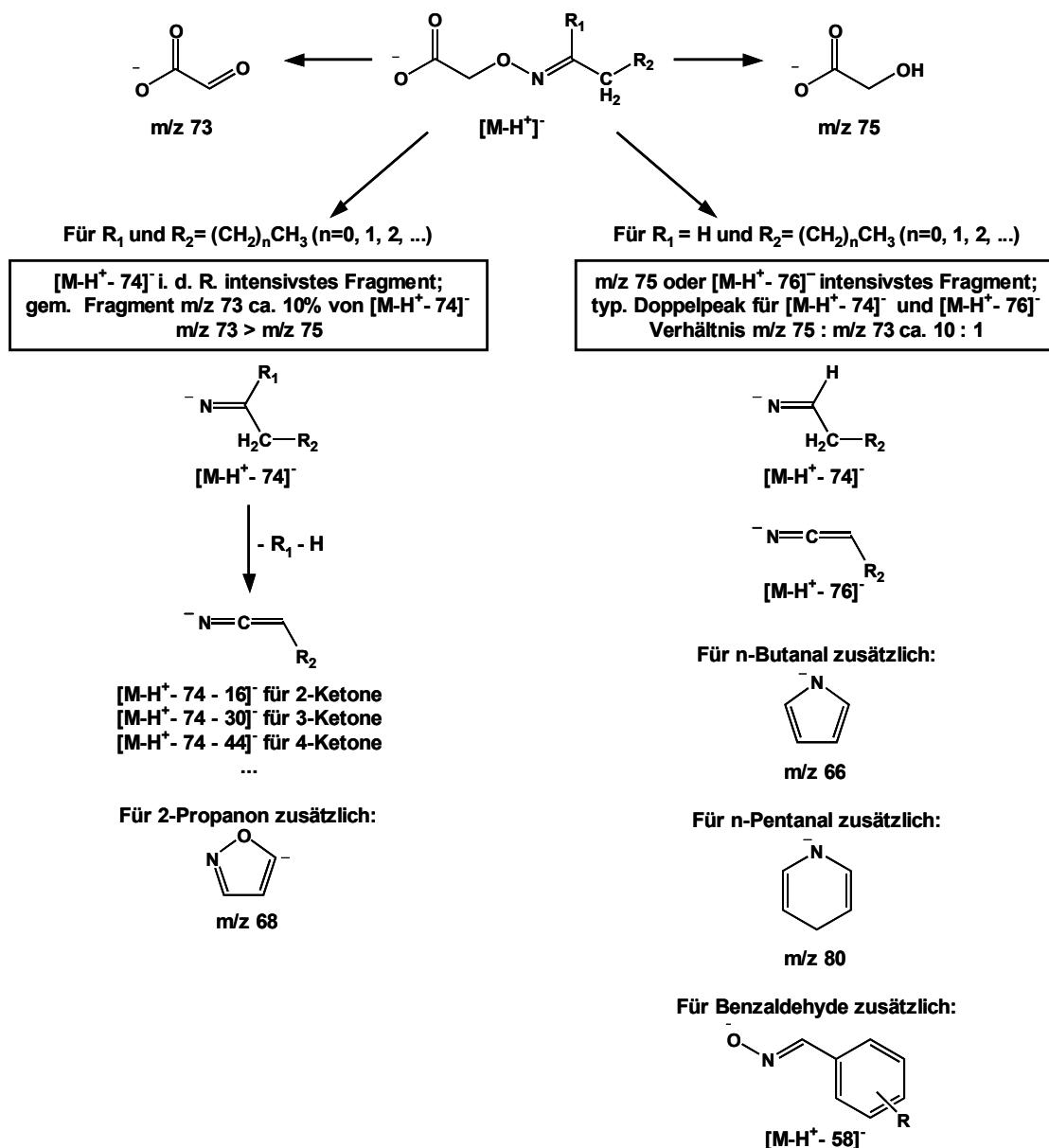


Abb. 19: Allgemeines Schema für die CID-Fragmentierung der CM-Oxime von Aldehyden und Ketonen.

Daneben zeigen alle Spektren ein intensives Fragment $[\text{M}-\text{H}^+ - 74]^-$ bei m/z 84, was auf das Imin-Ion $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHN}^-$ zurückzuführen ist. Beim Pentanal trat zusätzlich aufgrund einer Abspaltung von H_2 ein Fragment $[\text{M}-\text{H}^+ - 76]^-$ bei m/z 82 auf und bei den Ketonen konnten entsprechende Abspaltungen der Seitenketten beobachtet werden. Aus diesem Beispiel wird deutlich, dass die CM-Oxime der Carbonyle aussagekräftige CID-Spektren liefern, die sogar eine Unterscheidung isomerer Verbindungen zulassen und so auch eine Strukturermittlung unbekannter Verbindungen ermöglichen. Teilweise konnten sogar unterschiedliche Fragmentierungsmuster für die Stellungsisomere der CM-Oxime von Aldehyden beobachtet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Stabilität der Molekülionen der verschiedenen

Stellungsisomere wurden bei gleicher Kollisionsenergie unterschiedliche Verhältnisse der jeweiligen Fragmentionen erhalten.

Der Vergleich verschiedener CID-Spektren von Aldehyden und Ketonen führte zum allgemeinen Fragmentierungsschema für die CM-Oxime nicht substituierter Aldehyde und Ketone in Abb. 19. Der charakteristische Doppelpeak bei $[M-H^+ - 74]^-$ und $[M-H^+ - 76]^-$ bei den Aldehyden und die entsprechende Abspaltung der Alkylkette bei den Ketonen erlaubt die Identifizierung der Position der Carbonylfunktion innerhalb des Moleküls. In Kombination mit der Masse des Molekülionen bzw. der Masse des Fragments $[M-H^+ - 74]^-$ wird eine genaue Identifizierung der Struktur des Carbonyls möglich.

In Abb. 20 sind die CID-Spektren der Molekülionen $[M-H^+]$ von Chloraceton und 3-Chlorbutanon jeweils für das ^{35}Cl -Isotop (obere Spur) und das ^{37}Cl -Isotop (untere Spur) dargestellt. Beim Chloraceton stellten die beiden gemeinsamen Fragmente m/z 73 und m/z 75 die Hauptfragmente dar und es war keine HCl-Abspaltung im Spektrum zu erkennen. Daneben tauchten die Fragmente m/z 90 bzw. m/z 92 auf, die mit dem Imin-Ion der Masse $[M-H^+ - 74]^-$ erklärt werden konnten. Zusätzlich tauchte ein weiteres chloriertes Fragment bei m/z 93 bzw. m/z 95 auf, das auf eine Umlagerung des Molekülionen in der Gasphase und eine Fragmentierung mit der Summenformel $\text{CH}_2\text{CICOO}^-$ erklärt werden kann.

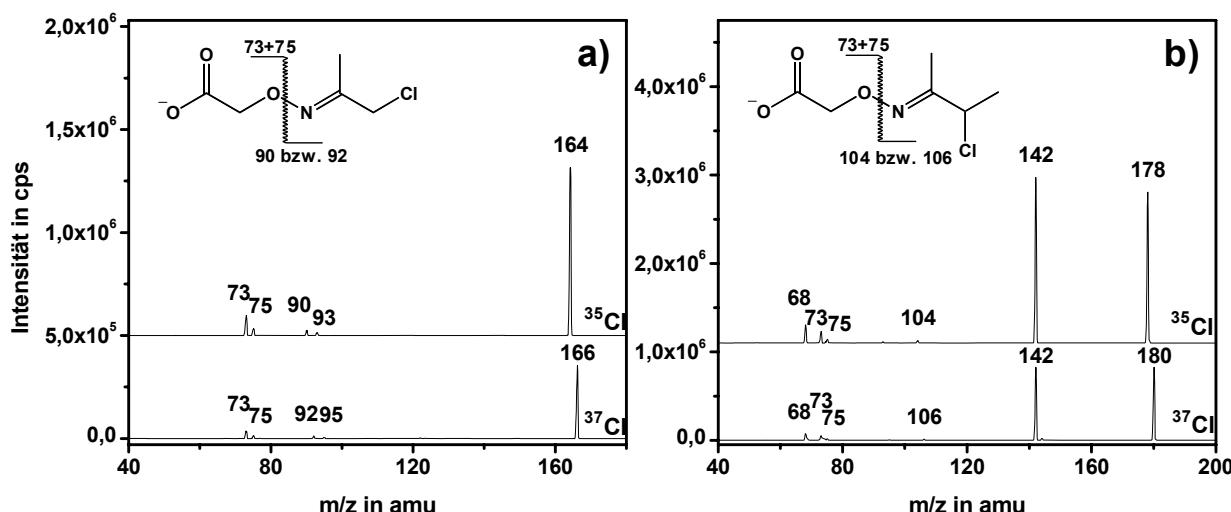


Abb. 20: CID-Spektren und Strukturen der O-Carboxymethyl-Oxime von (a) Chloraceton und (b) 3-Chlorbutanon.

Beim 3-Chlorbutanon war im CID-Spektrum zusätzlich zu den gemeinsamen Fragmenten m/z 73 und m/z 75 und dem Fragment $[M-H^+ - 74]^-$ bei m/z 104 bzw. m/z 106 eine Abspaltung von HCl zu beobachten, die als intensivstes Fragment im CID-Spektrum auftauchte. Das Fragment bei m/z 68 war in beiden Spektren vertreten und ist deshalb wahrscheinlich nicht chloriert. Es kann mit der Fragmentierung $[M-H^+-\text{HCl}-74]^-$ erklärt werden.

Abb. 21 zeigt die CID-Spektren für die CM-Oxime von Hydroxyaceton (a), 5-Hydroxypentanon (b) und von einfach und doppelt derivatisiertem Dimethylglyoxal (c bzw. d).

Anders als bei nicht substituierten Ketonen war beim Hydroxyaceton das Fragment m/z 75 am intensivsten. Daneben war im Spektrum lediglich das Fragment $[M-H^+ - 74]^-$ bei m/z 72 zu beobachten. Beim 5-Hydroxypentanon war das Fragment $[M-H^+ - 74]^-$ bei m/z 100 am intensivsten. Typisch für Ketone war das Auftreten des gemeinsamen Fragments m/z 73 mit

etwa 10 % der Intensität des Fragments $[M-H^+ - 74]^-$. Daneben war bei m/z 82 ein Fragment zu beobachten, das auf das Fragment m/z 100 und eine zusätzliche Wasserabspaltung zurückzuführen war. Ein weiteres Fragment bei m/z 57 kann durch die Abspaltung einer Hydroxypropylengruppe erklärt werden. Die Masse des Molekülions, die für Ketone typische Fragmentierung und die zusätzlichen Fragmente, die auf die OH-Gruppe hinweisen, erlauben auch bei den CM-Oximen von Hydroxycarbonylen die Identifizierung und die Zuordnung von Strukturelementen.

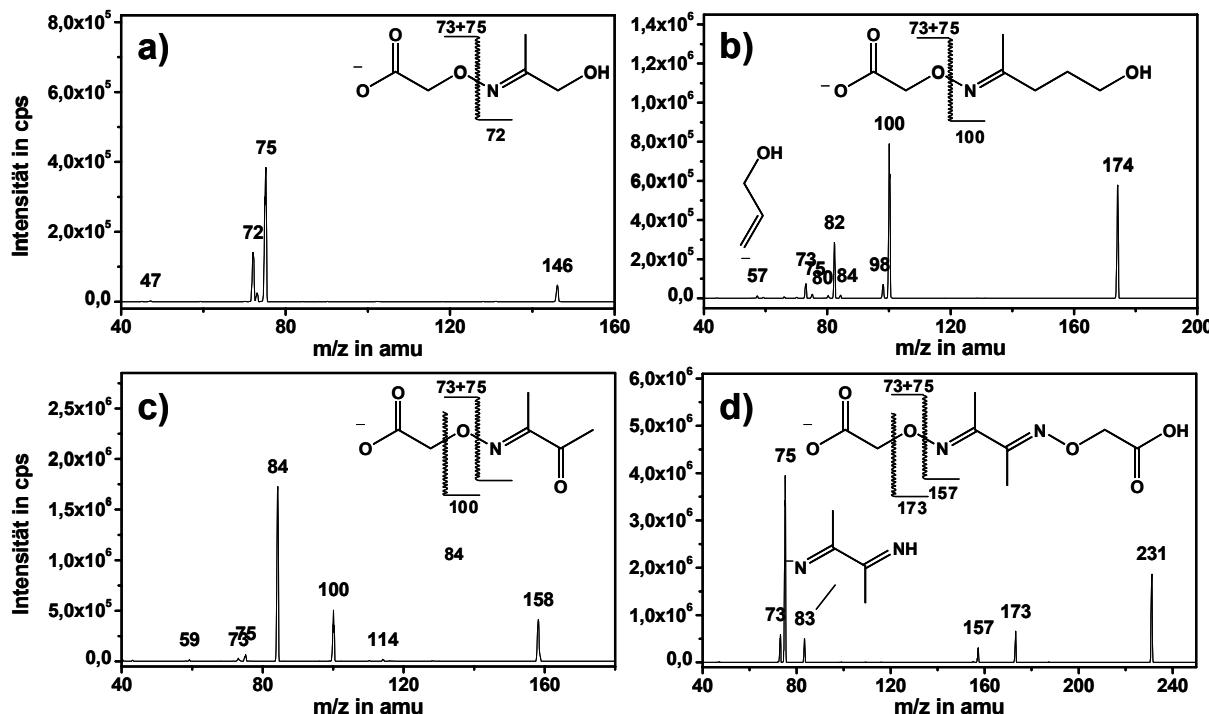


Abb. 21: CID-Spektren und Strukturen der O-Carboxymethyl-Oxime von (a) Hydroxyaceton, (b) Hydroxypentanon-2, (c) Dimethylglyoxal, einfach derivatisiert und (d) Dimethylglyoxal, doppelt derivatisiert.

Das einfach derivatisierte Dimethylglyoxal wies ebenfalls eine für Ketone typische Fragmentierung auf. Das Fragment $[M-H^+ - 74]^-$ bei m/z 84 amu stellte das intensivste Signal im Spektrum dar. Dagegen waren die gemeinsamen Fragmente bei m/z 73 und m/z 75 bei vergleichbarer Signalintensität insgesamt wenig bedeutend. Daneben wurde durch die Spaltung der C-O-Bindung des Oxims und die Abspaltung eines Acetylrests zusätzlich ein intensives Fragment $[M-H^+ - 58]^-$ bei m/z 100 gebildet, das nur bei den Glyoxalen beobachtet werden konnte. Die Abspaltung des Acetylrestes ist auch charakteristisch für das doppelt derivatisierte Dimethylglyoxal und führt zur Bildung des Fragments $[M-H^+ - 58]^-$ bei m/z 173. Das Fragment $[M-H^+ - 74]^-$ bei m/z 157 ist deutlich zu erkennen, wohingegen das gemeinsame Fragment m/z 75 das intensivste Fragment darstellt. Das Fragment m/z 83 kann durch die Abspaltung eines weiteren Acetylrestes vom Fragment m/z 157 erklärt werden.

Da bei den Glyoxalen bei Einhaltung der Mindestreaktionszeit von 6 Stunden in der Regel nur die doppelt derivatisierten CM-Oxime auftreten, kann das intensive Fragment m/z 75 für Screeninguntersuchungen auf Glyoxale in komplexen Proben wie z.B. Schwimmbeckenwässern verwendet werden.

Abb. 22 zeigt die Chromatogramme einer Mischung von Pentanal und 2-Pantanon nach Derivatisierung mit CMHA im MS/MS-Modus auf einer RP-18-Säule und bei verschiedenen Temperaturen.

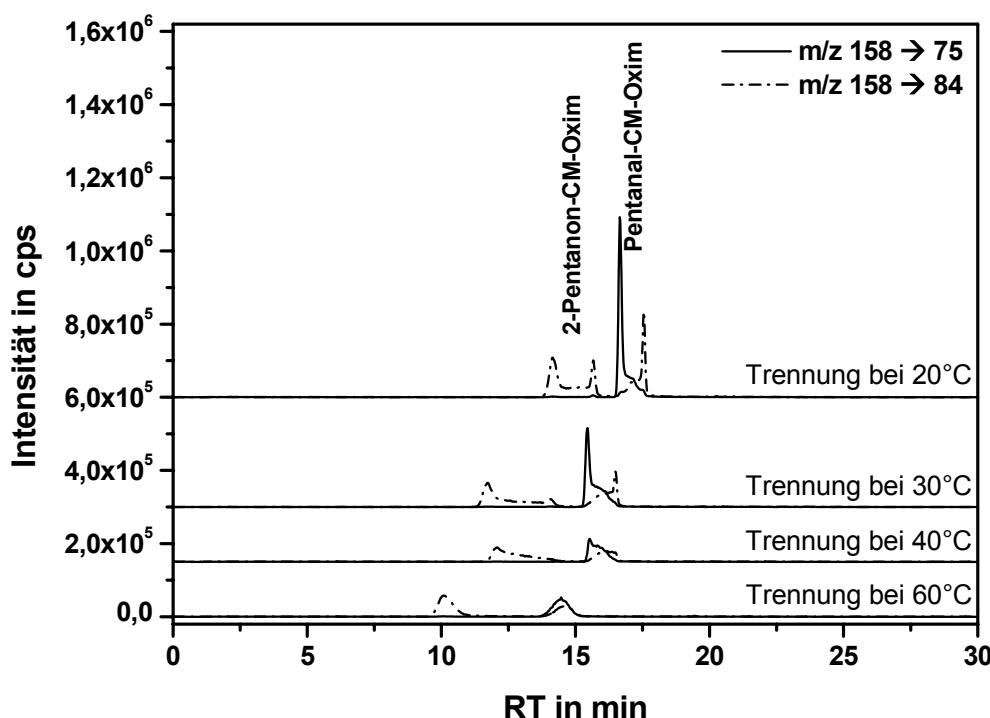


Abb. 22: *Chromatographische Trennung der Stellungsisomere der CM-Oxime von 2-Pantanon und Pentanal bei verschiedenen Temperaturen.*

Wie zuvor bereits erläutert weisen die beiden Stellungsisomere des Pentanal-CM-Oxims bei der CID-Fragmentierung ein unterschiedliches Verhältnis der beiden Fragmente m/z 75 und m/z 84 auf. Bei der Trennung bei 20 °C war deutlich zu erkennen, dass die beiden Isomere im Verlauf der Trennung ineinander übergingen. Das Ergebnis waren Doppelpeaks mit erhöhter Basislinie, die vor allem bei den CM-Oximen der kürzerkettigen Aldehyde und Ketone beobachtet wurden. Bei einer Erhöhung der Temperatur wurde der Prozess der Isomerisierung beschleunigt und die Doppelpeaks verschwanden zugunsten eines einzelnen, jedoch deutlich verbreiterten Signals mit erheblich geringerer Signalintensität, was zusätzlich auf eine Degradation der Analyten hinwies.

Die schlechte Chromatographierbarkeit limitiert die Anwendbarkeit der Methode, weil sich die chromatographischen Eigenschaften auch auf die Anreicherung der Proben mit Festphasenextraktion auswirkt. Es wurden insgesamt schlechte Wiederfindungsraten beobachtet. Abb. 23 zeigt die Anwendung der CMHA-Derivatisierung auf eine Beckenwasserprobe aus Hallenbad IP_1. Nach der Derivatisierung wurde die Probe durch SPE um den Faktor 100 angereichert und mit HPLC-MS selektiv auf nicht substituierte Aldehyde und Ketone untersucht. Es konnten im Beckenwasser anhand der Retentionszeiten, der Molekülionen und anhand der Fragmentierung die CM-Oxime von Pentanal, Hexanal, Oktanal und Dekanal identifiziert werden. Dabei handelt es sich um die gleichen Substanzen, die bei weiteren Untersuchungen mit der DNPH-Methode stets in den höchsten Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser beobachtet wurden (siehe Kapitel 4.3.1). Sie werden evtl. bei der

Desinfektion des Beckenwassers als Oxidationsprodukte ungesättigter Fettsäuren gebildet, die über kosmetische Produkte oder mit dem Hautfett eingetragen werden.

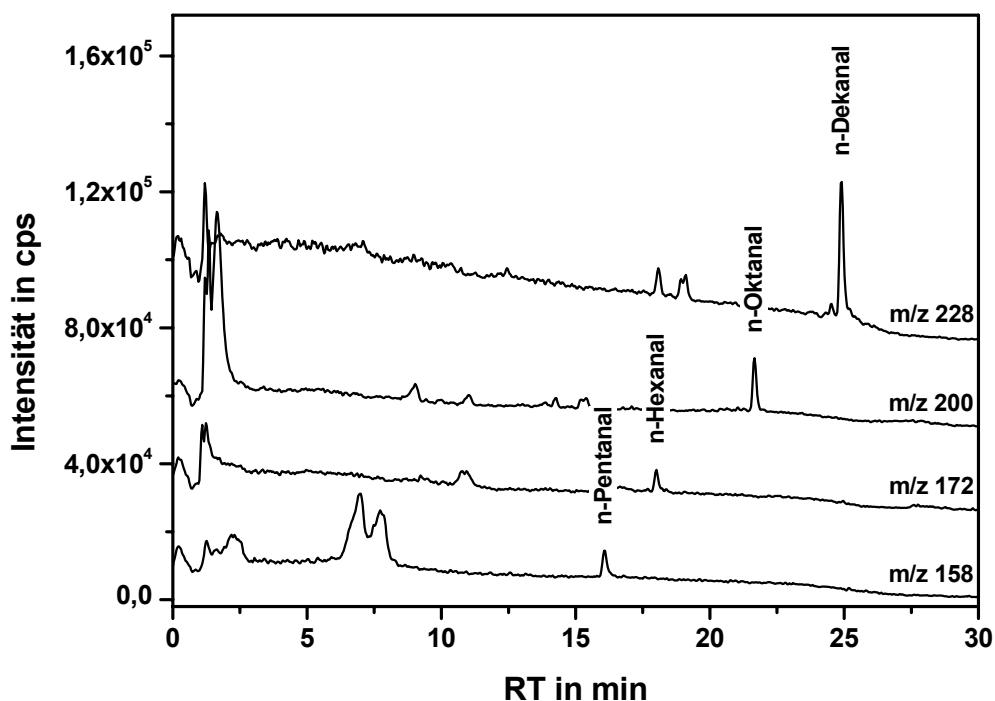


Abb. 23: SIM-Chromatogramme eines Festphasenextrakts einer mit CMHA derivatisierten Schwimmbeckenwasserprobe aus Hallenbad IP_1 (Anreicherungsfaktor 100).

Die Derivatisierung mit CMHA eignet sich zur Analyse von substituierten und nicht substituierten Carbonylen und Glyoxalen in Wasserproben. Bei der Reaktion mit chlorsubstituierten Carbonylen wurden keine auf das Chlor zurückzuführenden Nebenreaktionen beobachtet, so dass sich die Methode auch für die Anwendung in gechlorten Schwimmbeckenwässern eignet. Aufgrund der geringen Reaktivität des CMHA gegenüber Oxosäuren werden diese jedoch nicht erfasst. Die entstehenden Oxime werden bei der Electrospray-Ionisierung mit hoher Ausbeute in ihre negativen Molekülionen überführt. Der angehängte CMHA-Rest erhöht die Molmassen der Carbonyle um rund 70 amu. Damit werden einige der kürzerkettigen Aldehyde und Ketone weiterhin im Massenbereich bis 200 amu detektiert, der ein vergleichsweise hohes Rauschen aufweist. Bei der kollisionsinduzierten Fragmentierung werden aussagekräftige Spektren erhalten, die in den meisten Fällen Strukturinformationen liefern und Aussagen über die Position der Carbonylfunktion und weiterer Substituenten erlauben. Es treten in den CID-Spektren Fragmente auf, die allen Carbonylen gemeinsam sind, und die für ein Screening nach Carbonylen in unbekannten Proben geeignet sind. Die gemeinsamen Fragmente weisen jedoch in den meisten Fällen eine geringe Signalintensität auf, so dass die Empfindlichkeit der Screeninguntersuchungen sehr gering ist. Limitiert wird die Methode durch die schlechten chromatographischen Eigenschaften der CMHA-Derivate, die vor allem bei den kürzerkettigen Carbonylen durch die hohe Polarität der Analyten begründet werden kann. Es wurde zusätzlich eine Isomerisierung der CM-Oxime im Verlauf der chromatographischen Trennung beobachtet, die nicht durch die Optimierung der Derivatisierung oder durch gezielte Veränderung der chromatographischen Eigenschaften eliminiert werden konnte.

4.1.1.3 Derivatisierung mit O-(4-Nitrobenzyl)hydroxylamin (NBHA)

Als ein weiteres, auf Hydroxylamin basierendes Reagenz wurde O-(4-Nitrobenzyl)-hydroxylamin (NBHA) für die Derivatisierung von Carbonylen in Wasserproben untersucht. NBHA wird in der Bioanalytik als Reagenz für die Markierung von Aldehydfunktionen in geschädigter DNA verwendet und mittels monoklonaler Antikörper nachgewiesen (CHEN ET AL. 1992). NBHA wurde bereits für die Derivatisierung von Chloralhydrat in Trinkwasser und den Nachweis des entsprechenden Oxims mit HPLC und UV-Detektion verwendet (BRUZZONITI ET AL. 2001). Bei der Umsetzung von Carbonylen mit NBHA entstehenden die entsprechenden O-(4-Nitrobenzyl)-Oxime (siehe Abb. 24). Es war zu erwarten, dass aufgrund der Hydroxylaminfunktion keine Nebenreaktionen mit halogenierten Carbonylen auftreten würden.

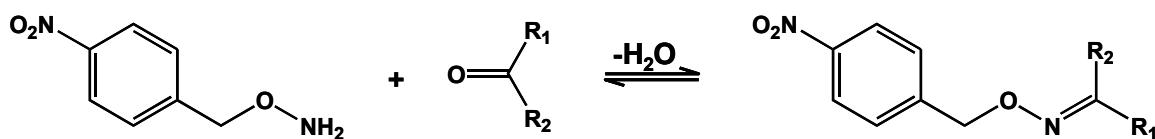


Abb. 24: Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit O-(4-Nitrobenzyl)hydroxylamin (NBHA) (R_1 und R_2 repräsentieren organische Reste bzw. H-Atome).

Die säurekatalysierte Gleichgewichtsreaktion, die zur Bildung der NB-Oxime führt, wird durch das Verhältnis der Konzentration von NBHA zu Carbonyl beeinflusst. Es wurde beobachtet, dass ab einem 50- bis 100-fachen molaren Überschuss an NBHA und einer Reaktionszeit von mehr als 6 Stunden bei Raumtemperatur von einer vollständigen Umsetzung der Carbonyle auszugehen war. Die Derivatisierungsausbeute war maximal bei Einhaltung eines pH-Wertbereichs zwischen 3 und 6.

Anders als die Derivate von CMHA und DNPH wurden die NB-Oxime im Electrospray-Prozess nicht ionisiert. Sie konnten jedoch mit APCI mit hoher Ionisierungsausbeute in ihre positiven Molekülionen $[\text{M}+\text{H}^+]^\ddagger$ überführt werden. Abb. 25 zeigt die CID-Spektren der NB-Oxime von Acetaldehyd (a), Aceton (b), Butanal (c), Butanon (d), Heptanal (e) und 4-Heptanon (f).

In allen CID-Spektren traten gemeinsame Fragmente bei m/z 106 bzw. m/z 107, bei m/z 136 und gelegentlich bei m/z 78 auf, die auf die Fragmente des NBHA-Restes zurückzuführen waren. Teilweise konnte auch eine HNO_2 -Abspaltung bei $[\text{M}+\text{H}^+ - 47]^\ddagger$ beobachtet werden. Daneben traten aber auch Fragmente auf, die auf den Carbonylrest zurückgingen, und die zu einer Strukturaufklärung beitragen können. Außer beim Acetaldehyd-NB-Oxim war im CID-Spektrum stets ein Fragment bei $[\text{M}+\text{H}^+ - 153]^\ddagger$ zu beobachten, das eine relativ geringe Signalintensität aufwies und auf das jeweilige Imin zurückzuführen war.

Bei den Aldehyden stellte immer das gemeinsame Fragment bei m/z 107 die intensivste Fragmentierung dar. In der Regel traten auch keine weiteren Fragmente auf. Dagegen war bei den Ketonen das Fragment bei m/z 106 intensiver als das Fragment bei m/z 107. Außer beim Aceton gab es bei den CID-Spektren aller Ketone zusätzlich ein Fragment, das mit der Abspaltung einer Seitenkette des Carbonyls erklärt werden konnte. Im Unterschied zu den CMHA-Derivaten wurde die Seitenkette jedoch in ihrer ungesättigten Form abgespalten, so dass 2-Ketone in der Regel nur eine Abspaltung der längeren Seitenkette zeigen.

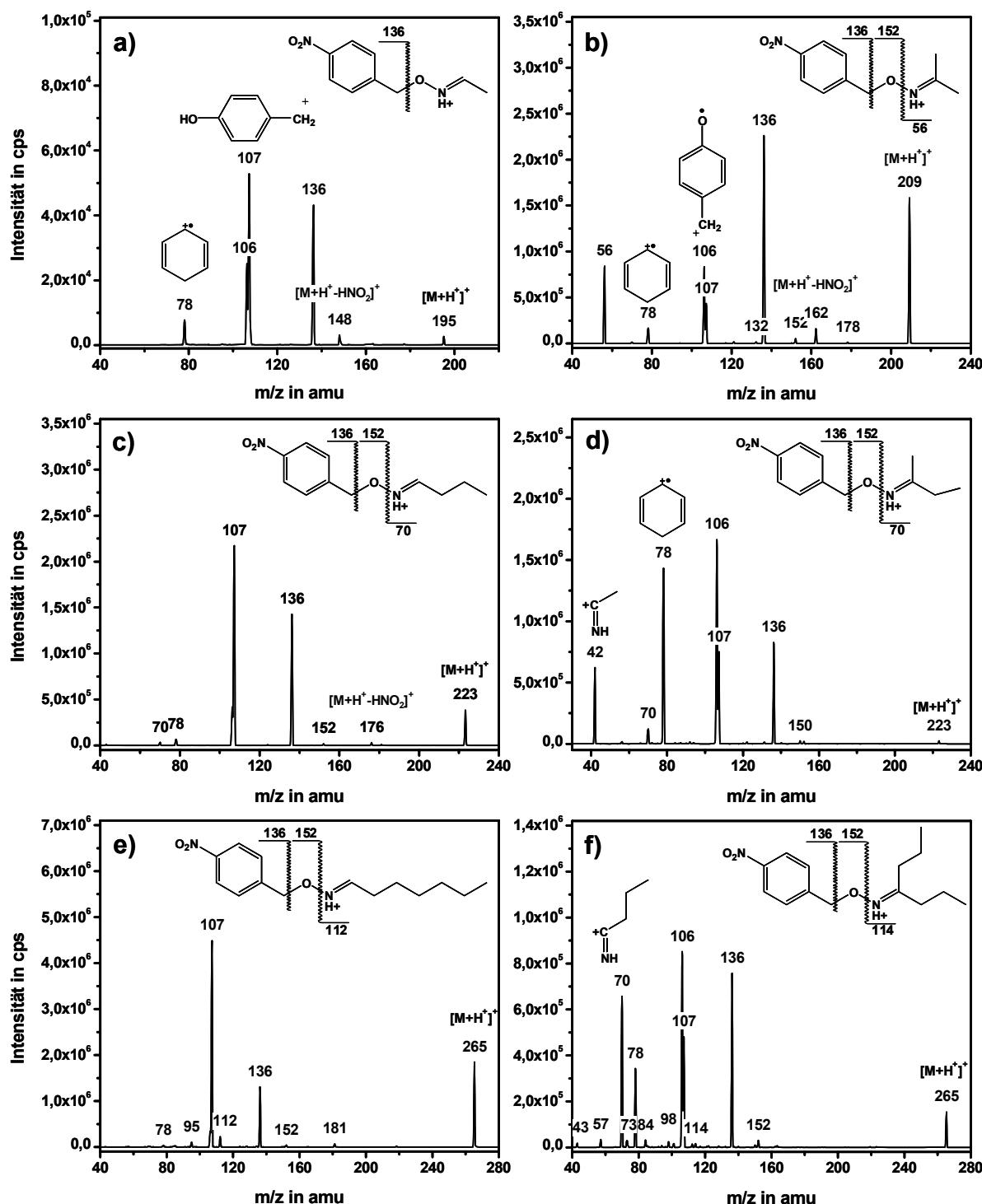


Abb. 25: CID-Spektren und Strukturen der O-(4-Nitrobenzyl)-Oxime von (a) Acetaldehyd, (b) Aceton, (c) Butanal, (d) Butanon, (e) Heptanal und (f) Heptanon.

Diese Beispiele machen deutlich, dass die NB-Oxime aussagekräftige CID-Spektren liefern, die aufgrund des positiven Molekülions und spezifischer Fragmente für Aldehyde und Ketone eine Ermittlung der Molmasse und der Stellung der Carbonylfunktion zulassen. Es werden intensive Fragmente bei m/z 106 bzw. 107 und bei m/z 136 gebildet, die auf die Fragmentierung des NBHA-Restes zurückgehen und für ein Screening nach Carbonylen in unbekannten Proben verwendet werden können. Bei der Variation der Kollisionsenergie

konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass bei hohen Kollisionsenergien die Bildung der gemeinsamen Fragmente begünstigt wird, während bei moderaten Werten für die Kollisionsenergie bevorzugt die Fragmente gebildet werden, die auf den Carbonylrest zurückgehen.

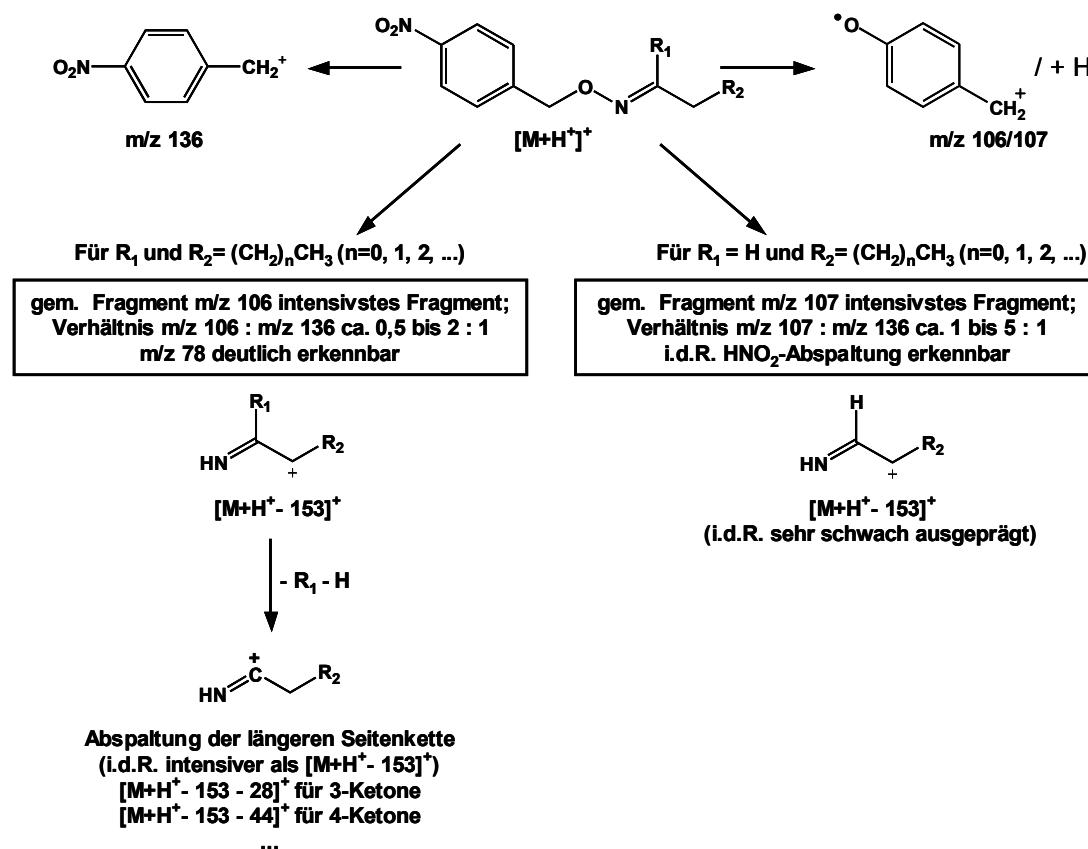


Abb. 26: Allgemeines Schema für die CID-Fragmentierung der NB-Oxime von Aldehyden und Ketonen.

Der Vergleich der aufgenommenen CID-Spektren von Aldehyden und Ketonen führte zu einem allgemeinen Fragmentierungsschema für die CM-Oxime nicht substituierter Aldehyde und Ketone, das in Abb. 26 dargestellt ist.

Die Derivatisierung halogenierter Carbonylverbindungen führte zur Entstehung der NB-Oxime aus der Umsetzung der Carbonylfunktion mit NBHA. Anhand des typischen Chlor-Isotopenmusters und anhand der HPLC-UV-Chromatogramme konnte gezeigt werden, dass keine zusätzlichen Derivate gebildet wurden, die auf eine Substitution der Halogene zurückgeführt werden können.

Abb. 27 zeigt die CID-Spektren von 3-Chlorbutanon und 1-Chlorpentanon-3. Beide CID-Spektren zeigen ein intensives gemeinsames Fragment bei m/z 136. In beiden Fällen war keine HCl-Abspaltung zu erkennen. Beim Chlorbutanon wurde ein intensives Fragment $[\text{M}+\text{H}^+-153]^+$ bei m/z 104 gebildet und es traten mit den Fragmenten m/z 42 und m/z 86 Fragmente auf, die auf die Lage der Carbonylfunktion und die Länge des chlorierten Carbonylrests hinweisen. Beim Chlorpentanon wurde ebenfalls ein intensives Fragment $[\text{M}+\text{H}^+-153]^+$ bei m/z 118 gebildet und es trat zusätzlich das chlorierte Fragment bei m/z 90 auf, das mit der Abspaltung einer Ethengruppe erklärt werden kann. Eine Abspaltung der halogenierten Seitenkette wurde nicht beobachtet.

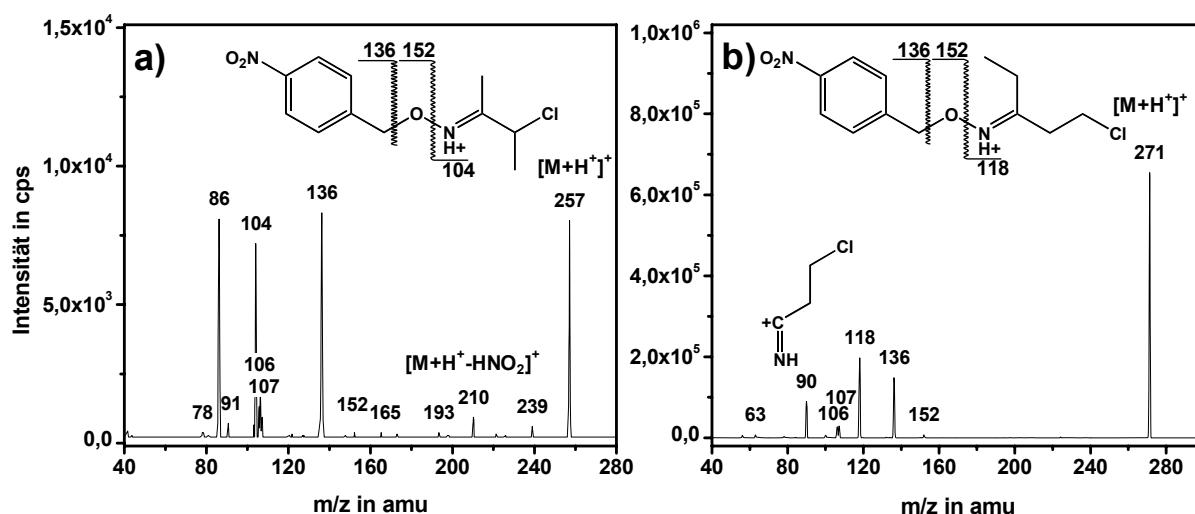


Abb. 27: CID-Spektren und Strukturen der O-(4-Nitrobenzyl)-Oxime von (a) 3-Chlorbutanon und (b) 1-Chlorpentanon-3.

Abb. 28 zeigt die CID-Spektren der NB-Oxime von Hydroxyaceton(a), Hydroxypentanon-2 (b), Benzaldehyd (c) und doppelt derivatisiertem Methylglyoxal (d).

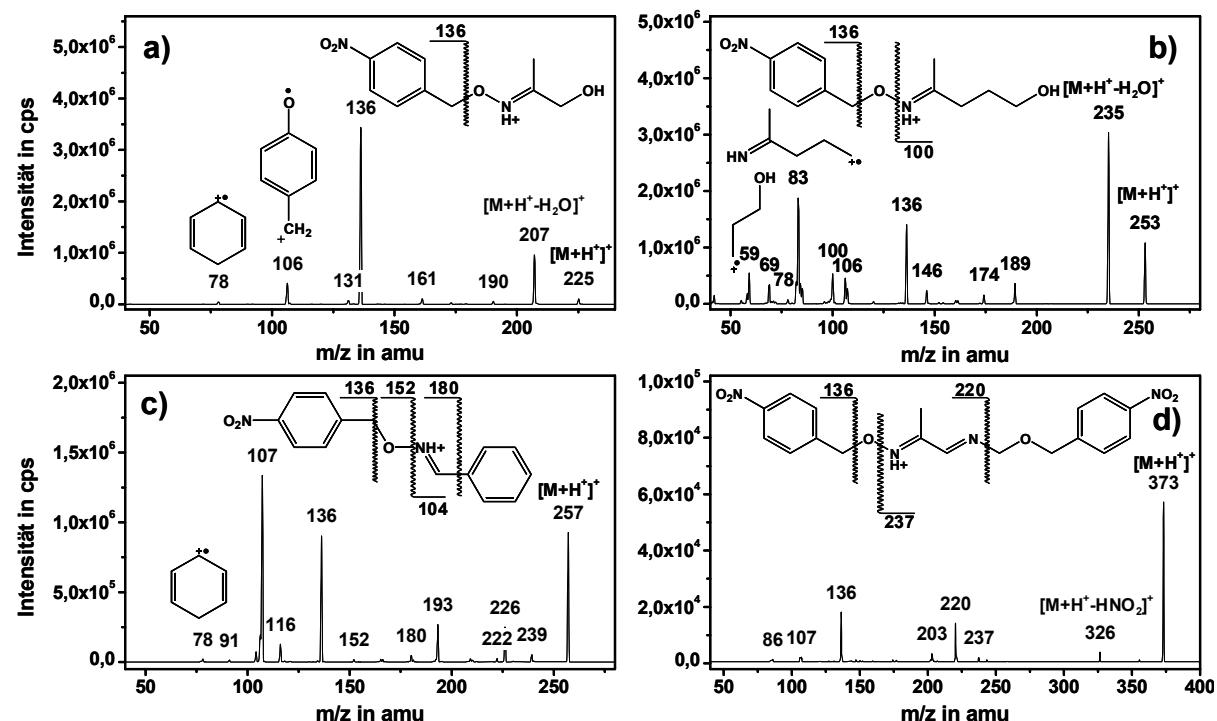


Abb. 28: CID-Spektren und Strukturen der O-(4-Nitrobenzyl)-Oxime von (a) Hydroxyaceton, (b) Hydroxypentanon-2, (c) Benzaldehyd und (d) Methylglyoxal, doppelt derivatisiert.

Beim Hydroxyaceton und beim Hydroxypentanon war ein intensives Fragment bei $[M+H^+-18]^+$ zu beobachten, das eine Wasserabspaltung erkennen ließ. Außerdem traten bei beiden Substanzen zusätzlich eine Wasser- und NO_2 -Abspaltung bei $[M+H^+-64]^+$ und die gemeinsamen Fragmente m/z 106 und m/z 136 auf. Daneben gab es beim Hydroxyaceton keine weiteren Fragmente, während beim Hydroxypentanon bei m/z 83 und m/z 59 Fragmente auftraten, die Aussagen über die Lage der Carbonylfunktion und die Länge der

hydroxylierten Seitenkette zuließen. Beim Benzaldehyd-NB-Oxim war, wie bei Aldehyden üblich, das gemeinsame Fragment bei m/z 107 am intensivsten und das Fragment $[M+H^+-153]^+$ bei m/z 104 nur sehr schwach zu erkennen. Das Fragment bei m/z 180 geht auf die Abspaltung des Phenylrestes zurück und wurde nur bei den Benzaldehyden beobachtet. Dies weist darauf hin, dass der Phenylrest leichter abgespalten wird als aliphatische Seitenketten. Daneben traten eine Reihe weiterer Fragmente auf, die nur durch die Spaltung eines der beiden aromatischen Ringe erklärt werden können. Bei der Umsetzung von Methylglyoxal mit NBHA wurde nur das Auftreten des doppelt derivatisierten NB-Oxims beobachtet. Im CID-Spektrum tauchten die gemeinsamen Fragmente m/z 107 und m/z 136 sowie die HNO_2 -Abspaltung bei m/z 326 auf. Daneben war das Fragment $[M+H^+-153]^+$ bei m/z 220 und zusätzlich ein Fragment $[M+H^+-136]^+$ bei m/z 237 zu beobachten, das auf die Spaltung einer C-O-Bindung zurückzuführen war.

Neben der guten Reaktivität des NBHA gegenüber Carbonylen und Chlorcarbonylen, der guten Ionisierung der NB-Oxime als positive Molekülionen im APCI-Prozess und der aussagekräftigen CID-Spektren zeichnen sich die NB-Oxime durch gute chromatographische Eigenschaften aus. Abb. 29 zeigt das Chromatogramm eines Kalibrierstandards für verschiedene Carbonyle mit einer Konzentration von je 100 µg/L als Summe der SIM-Massenspuren. Die NB-Oxime der Aldehyde und symmetrischer Ketone eluieren als einzelne Substanzpeaks, während asymmetrische Ketone als Doppelpeaks im Chromatogramm auftauchen, die in der Regel jedoch basisliniengetrennt werden können.

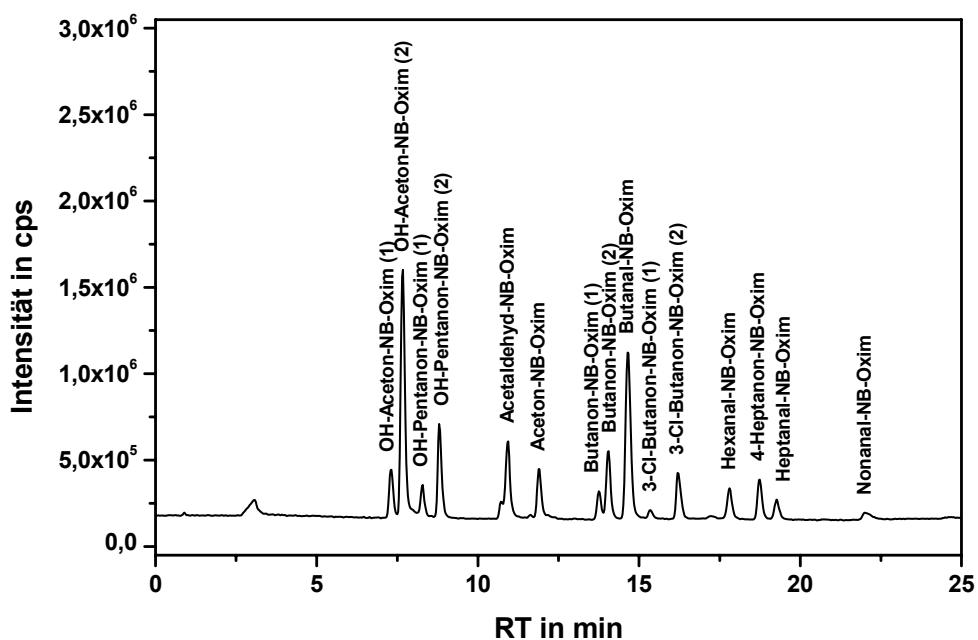


Abb. 29: SIM-Chromatogramm eines Carbonylgemisches nach Derivatisierung mit NBHA (Standardlösung, Konzentration 100 µg/L je Substanz).

Bei der Analyse von substituierten und nicht substituierten Carbonylen und Glyoxalen in Wasserproben durch die Derivatisierung mit NBHA kommt es nicht zu einer Entstehung von Nebenreaktionsprodukten, die auf eine Substitution von Halogenatomen zurückgehen. Deshalb ist die Methode auch für die Analytik von Carbonylen in gechlorten Schwimmbeckenwässern anzuwenden. Die entstehenden Oxime werden im APCI-Prozess in ihre positiven Molekülionen überführt, die bei der kollisionsinduzierten Fragmentierung

aussagekräftige Spektren liefern. In den meisten Fällen ermöglichen diese eine Identifizierung der den NB-Oximen zugrunde liegenden Carbonyle. Es treten Fragmente auf, die allen Carbonylen gemeinsam sind und auf den NBHA-Rest zurückgeführt werden können. Durch die Erhöhung der Kollisionsenergie kann die Entstehung der gemeinsamen Fragmente intensiviert werden, so dass ein Screening nach Carbonylen in unbekannten Proben durchgeführt werden kann.

4.1.2 Bestimmung ausgewählter UV-Filtersubstanzen

Für die simultane Bestimmung von sechs UV-Filtersubstanzen in Schwimmbeckenwasser wurde eine analytische Methode auf Basis der HPLC-ESI-MS/MS entwickelt. Die Electrosprayionisierung wurde ausgewählt, da mit dieser Ionisierungsart alle UFiS einer analytischen Bestimmung zugänglich gemacht werden konnten. Einzelne UFiS wurden jedoch mit chemischer Ionisierung unter Atmosphärendruck (APCI) mit höherer Ausbeute ionisiert. Mit Ausnahme des internen Standards (4-Fluor-4'-hydroxybenzophenon, FHPB) und 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (PBS) wurden alle UV-Filtersubstanzen als positive Molekülionen detektiert. Die Polarität des Massenspektrometers wurde deshalb von der Detektion negativer Ionen auf positiv umgestellt, nachdem diese beiden Substanzen von der Säule eluiert waren (nach 10 Minuten).

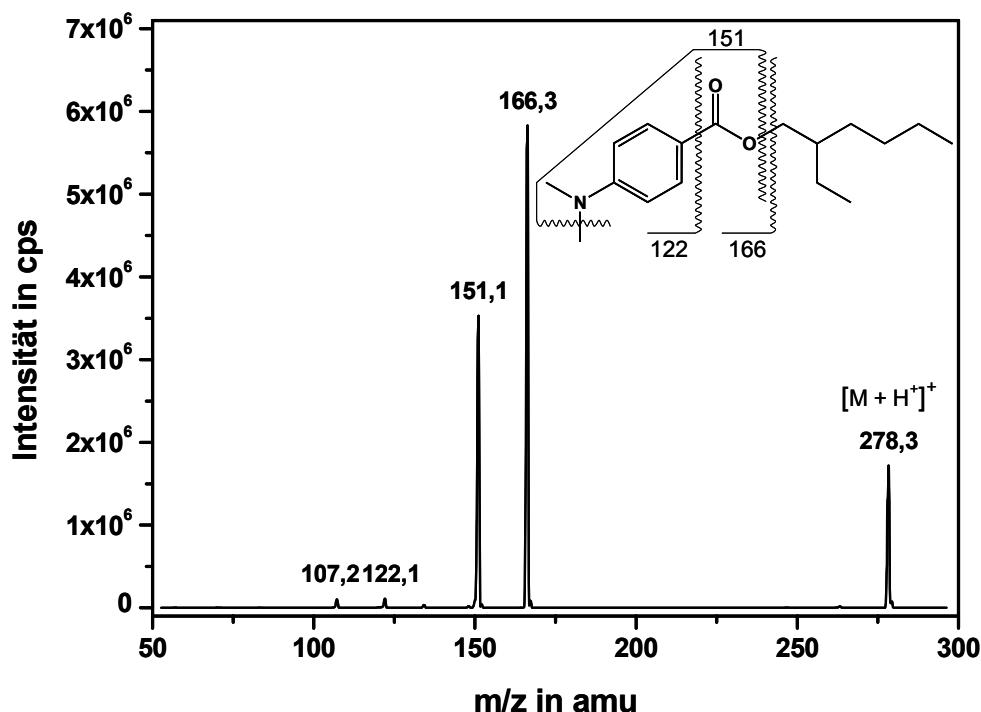


Abb. 30: *Fragmentspektrum von ODPABA nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.*

Von allen Substanzen konnten aussagekräftige CID-Spektren aufgenommen werden. Abb. 30 und 31 zeigen die CID-Spektren von ODPABA und BP3 im positiven Modus, sowie die Zuordnung der Fragmentierung zu den jeweiligen Strukturelementen. Weitere CID-Spektren der UV-Filtersubstanzen und des internen Standards im positiven bzw. negativen Modus finden sich in Abb. 92 bis 100 im Anhang.

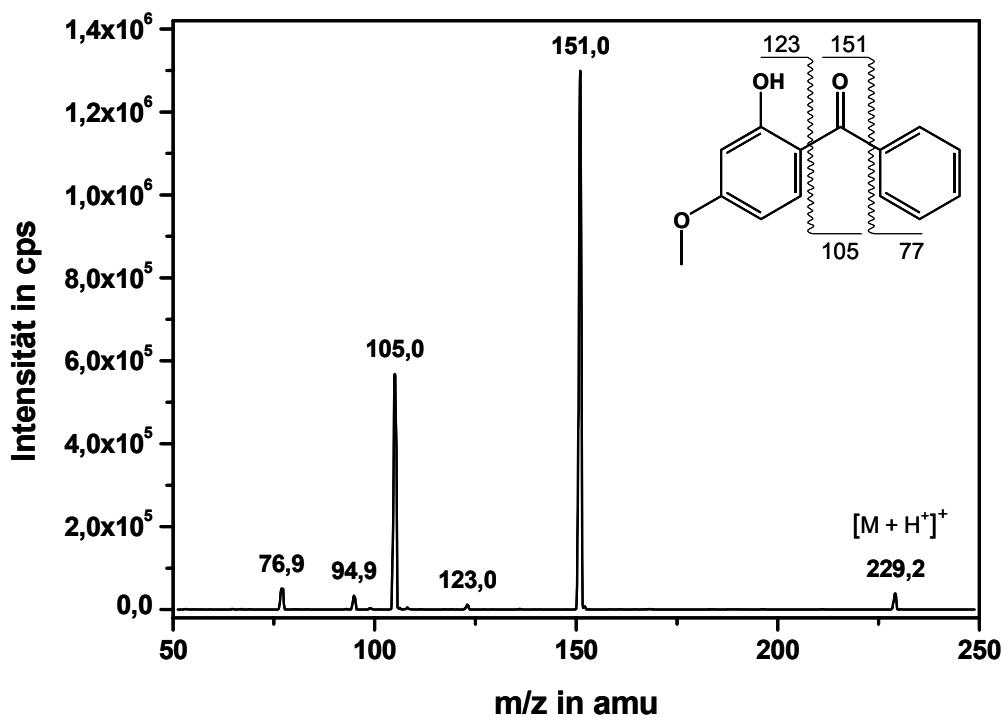


Abb. 31: *Fragmentspektrum von BP3 nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.*

Abb. 32 zeigt die Chromatogramme eines Kalibrierstandards der Konzentration 0,1 µmol/L für OMC, PBS, ODPABA bzw. 0,2 µmol/L für BP3, OCR und 0,5 µmol/L für MBC, sowie für den SPE-Extrakt der Probe eines Freibads (OP_1A_030816).

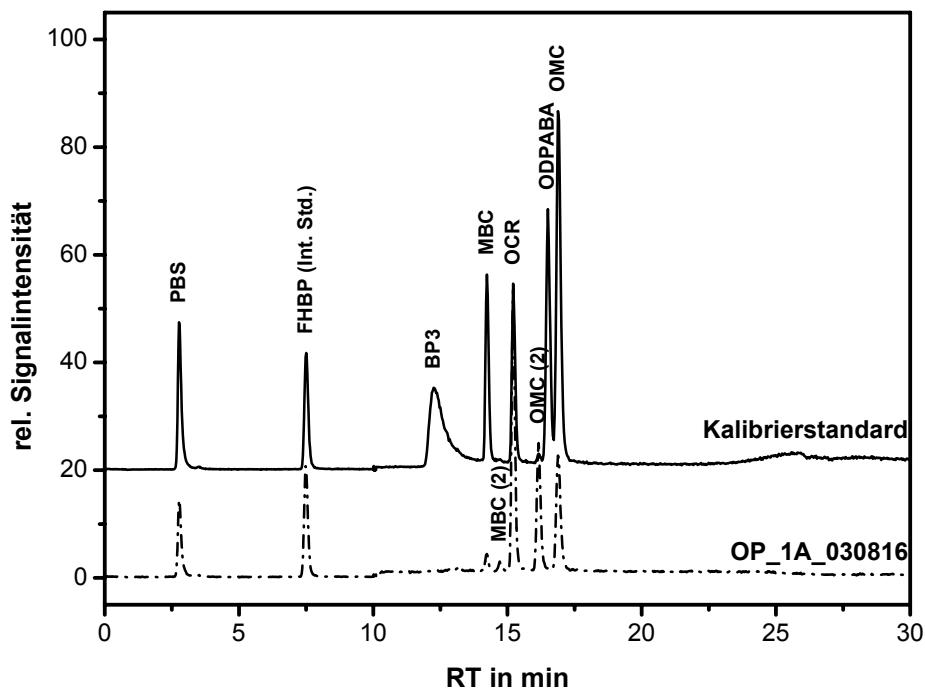


Abb. 32: *Chromatogramme eines Kalibrierstandards der Konzentration 0,1 µmol/L für OMC, PBS, ODPABA; 0,2 µmol/L für BP3, OCR und 0,5 µmol/L für MBC, sowie einer Beckenwasserprobe aus Freibad OP_1.*

Während im Kalibrierstandard für die beiden UV-Filter MBC und OMC jeweils nur ein Substanzpeak zu erkennen war, tauchten in der Beckenwasserprobe für beide Substanzen zwei Isomerenpeaks auf. Die Photoisomerisierung des MBC aus Sonnenschutzprodukten wurde von (BUSER ET AL. 2005) auch in Wasserproben aus verschiedenen Umweltkompartimenten und im Ablauf von Kläranlagen beobachtet. Die chromatographische Trennung war vollständig, lediglich für das BP3 war ein deutliches Tailing zu erkennen. Ursprünglich sollte auch der UVA-Filter BMDBM im Beckenwasser bestimmt werden. Unter den angewandten chromatographischen Bedingungen eluierte BMDBM jedoch als breiter Peak, der nicht quantitativ ausgewertet werden konnte. Die starke Peakverbreiterung kann mit einer Komplexbildung mit Metallionen auf der Trennsäule erklärt werden, zu der β -Diketone wie BMDBM aufgrund ihrer Keto-Enol-Tautomerie neigen (WALLNER 1993).

Die kalibrierten Konzentrationsbereiche, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sowie die Achsenabschnitte und Steigungen der zur Quantifizierung verwendeten Kalibriergeraden sind in Tab. 33 im Anhang dargestellt. In Tab. 34 im Anhang finden sich die Wiederfindungen der UFIS bei der Festphasenextraktion auf LichrolutEN®-Material bei einem pH-Wert von 2.

4.2 Charakterisierung der Belastungssituation in Freibädern anhand von Summenparametern

Zur Charakterisierung der Belastung des Beckenwassers wurden in den Freibädern OP_1 und OP_2 zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Parameter DOC, AOX, THM und das gebundene Chlor in Beziehung zu den Besucherzahlen gesetzt wurden. Tab. 7 fasst die Messergebnisse aller Untersuchungen und die zugehörigen Besucherzahlen zusammen.

Tab. 7: Statistik der Besucher- und Belastungsdynamik im Freibad OP_1 und OP_2 im Rahmen einer intensiven Beprobung an 66 Tagen.

	Besucher pro Tag	DOC (in mg/L; n = 128)	AOX (in μ g/L; n = 119)	THM (in μ g/L; n = 125)	Geb. Chlor (in mg/L; n = 102)
Mittelwert	990	1,5	202	45	0,10
Median	526	1,2	202	44	0,08
Min.	0	0,3	43	5	0,01
Max.	7902	4,6	451	125	0,28

Es zeigte sich, dass die untersuchten Parameter DOC, AOX, THM und gebundenes Chlor geeignet sind, die Belastung von Schwimmbeckenwasser abzubilden. Witterungsbedingt variierten die Besucherzahlen dabei von null bis zu mehreren tausend. Eine Lufttemperatur von 25 °C war dabei als Schwellenwert zu betrachten, ab der mit einem erhöhten Besucher-aufkommen zu rechnen war. Gekoppelt an die Besucherzahlen zeigte auch die Konzentration der organischen Belastung und der DNP eine extreme Dynamik. Während die DOC-Konzentration Maximalwerte von bis zu 5 mg/L aufwies, lagen die kleinsten beobachteten

DOC-Konzentrationen mit 0,3 mg/L deutlich unter der DOC-Konzentration des Füllwassers von 0,7 mg/L. Dies zeigt, dass der Großteil der organischen Belastung im Beckenwasser von den Badegästen eingetragen wurde. Es zeigt aber auch, dass die Schwimmbeckenwasser-aufbereitung in der Lage war, einen Teil der natürlichen organischen Inhaltsstoffe des Füllwassers zu eliminieren.

Obwohl die Gesamtbesucherzahlen im Freibad nicht streng mit der DOC-Konzentration im Beckenwasser der einzelnen Becken oder der Bildung halogenierter DNP korrelierte (siehe Abb. 90 im Anhang), war bei hohen Besucherzahlen in allen Becken generell eine höhere organische Belastung zu beobachten. Die Korrelation der THM und der AOX-Verbindungen mit dem DOC war deutlich besser, was die Schlussfolgerung zulässt, dass im laufenden Betrieb eines Schwimmbades die anthropogen eingetragenen Belastungsstoffe die wichtigsten Präkursoren der DNP im Beckenwasser darstellen. Die beste Korrelation wurde zwischen der THM- und der AOX-Konzentration beobachtet. Dies zeigt einerseits, dass die AOX-Verbindungen Intermediate der THM-Bildung darstellen können, andererseits zeigt dieses Ergebnis auch, dass sich die Ermittlung der THM-Konzentration auch im Schwimmbeckenwasser als Indikatorparameter für das Auftreten von DNP eignet.

DIN 19643 lässt für Freibäder, sofern es die Einhaltung hygienisch einwandfreier Verhältnisse erfordert, eine zeitweilige Überschreitung einer THM-Konzentration von 20 µg/L zu, die aufgrund der besseren Durchlüftung im Vergleich zu den Hallenbädern allgemein akzeptiert wird (DVGW 1997 B). Bei einer durchschnittlichen Besucherauslastung ist aber eine Einhaltung dieses Grenzwerts anzustreben. Die mittleren THM-Konzentrationen lagen mit 45 µg/L um den Faktor zwei höher als nach DIN 19643 zulässig. Die maximal gemessenen THM-Konzentrationen überstiegen die Anforderungen der DIN 19643 sogar um über 100 µg/L. Demgegenüber zeigte der Parameter gebundenes Chlor eine erheblich weniger stark ausgeprägte Dynamik und die in DIN 19643 genannten Maximalwerte von 0,2 mg/L wurden nur selten überschritten. Das gebundene Chlor wurde vom Betriebspersonal der öffentlichen Bäder mehrmals am Tag gemessen und als Steuergröße für die Aufbereitungsanlage und die Frischwasserzufuhr verwendet. Die Zusammenstellung der Ergebnisse in Tab. 8 zeigt jedoch, dass bei Einhaltung der Grenzwerte für das gebundene Chlor nicht automatisch eine Einhaltung der THM-Grenzwerte erreicht werden konnte.

Aus allen in den Freibädern OP_1 und OP_2 durchgeföhrten Untersuchungen wurde außerdem ein mittlerer spezifischer, d.h. auf einen Badegast normierter DOC-Eintrag berechnet. Dieser spezifische DOC-Eintrag wird als Besuchergleichwert entsprechend dem Einwohnergleichwert der Abwasserbelastung bezeichnet. Bei der Berechnung wurden extrem niedrige (<100 Besucher pro Tag) und extrem hohe Besucherzahlen (>2500 Besucher pro Tag) nicht berücksichtigt. Darüber hinaus wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass jeder Besucher im Verlauf des Aufenthalts im Schwimmbad das Schwimmer- und Nichtschwimmerbecken einmal aufsucht. Unter Berücksichtigung von 81 Proben wurde ein durchschnittlicher DOC-Eintrag von 1,09 g pro Badegast ermittelt. Der Eintrag organischer Verbindungen lag damit in einer ähnlichen Größenordnung wie der von (CARLSON UND HÄSSELBARTH 1972) angegebene Wert von 1,1 g pro Badegast. Die mit dem DOC-Eintrag verbundene AOX-Bildung von 0,18 g pro Badegast war um etwa eine Größenordnung niedriger als der DOC-Eintrag.

4.3 Belastung von Schwimmbeckenwässern mit ausgewählten Spurenverunreinigungen

4.3.1 Carbonylverbindungen als Belastungsstoffe in Schwimmbeckenwasser

Im Rahmen verschiedener Stichprobenuntersuchungen wurde mit der DNPH-Methode (siehe Kapitel 4.1.1.1) die Konzentration von Aldehyden und Dicarbonylverbindungen im Beckenwasser von Hallenbad IP_4 und der Freibäder OP_1 und OP_2 sowie in den zugehörigen Füllwässern ermittelt. Darüber hinaus wurde in Hallenbad IP_4 das Filtrat des Sandfilters und das Permeat einer Ultrafiltrationsanlage (Trengrenze der Membran 150 kDa) auf Carbonyle untersucht.

Tab. 8 fasst die Ergebnisse der Untersuchungen zusammen. Es ist zu erkennen, dass in allen Bädern sehr hohe Konzentrationen an Acetaldehyd auftraten, wobei kein deutlicher Unterschied zwischen einem hoch belasteten Hallenbad und einem hoch belasteten Freibad zu erkennen war. Daneben wurden in den meisten Fällen alle untersuchten Aldehyde sowie Glyoxal und Dimethylglyoxal in Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenzen gefunden. Lediglich Methylglyoxal wurde in keiner der Wasserproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,8 µg/L nachgewiesen.

Auffällig waren in allen Bädern die hohen Konzentrationen der Dicarbonylverbindungen und in den Beckenwässern aus Freibad OP_2 zusätzlich die relativ hohen Konzentrationen der langkettigen Aldehyde (C₈ bis C₉). Dies kann evtl. durch den Eintrag kosmetischer Produkte in das Beckenwasser erklärt werden, da diese teilweise Lipide mit ungesättigten Fettsäuren enthalten, welche bei der Chlorung zur Freisetzung von Aldehyden führen könnten.

Tab. 8: Konzentrationsbereiche linearer Aldehyde und Dicarbonylverbindungen (in µg/L) in den Beckenwässern von IP_4, OP_1 und OP_2.

Probe	Acetaldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal
IP_4						
Füllwasser	3,40	0,13	0,10	< 0,06	0,10	0,05
Rohwasser	24,7 - 80,0	0,19 - 0,82	0,6 - 2,7	0,9 - 4,3	0,11 - 0,19	0,06 - 0,07
Filtrat	12,4 - 14,3	0,16 - 0,44	0,37 - 0,46	0,70 - 0,72	< 0,07	< 0,04
UF-Permeat	20,3 - 62,7	0,2 - 1,2	0,5 - 1,7	1,0 - 2,3	< 0,07 - 0,13	< 0,04 - 0,05
OP_1						
Füllwasser	2,71	0,06	0,16	< 0,06	< 0,07	< 0,04
OP_1A	29,80	0,29	0,69	1,25	0,08	0,04
OP_1B	18,4 - 36,5	0,29 - 0,44	0,4 - 1,0	0,5 - 1,8	0,09 - 0,21	0,06 - 0,25
OP_2						
Füllwasser	6,29	0,23	0,17	0,06	0,08	0,06
OP_2A	11,2 - 70,4	0,3 - 1,2	0,2 - 1,4	0,5 - 2,8	< 0,07 - 0,47	< 0,04 - 0,17
OP_2B	9,2 - 50	0,18 - 0,92	0,2 - 1,3	0,5 - 1,9	< 0,07 - 0,27	< 0,04 - 0,13
OP_2C	32,2 - 70,2	0,47 - 0,64	0,7 - 1,9	1,4 - 2,2	< 0,07 - 0,39	< 0,04 - 0,13
OP_2D	17,3 - 62,7	0,24 - 1,2	0,3 - 2,5	0,6 - 4,7	< 0,07 - 1,3	< 0,04 - 0,47

(Fortsetzung Tab. 8)

Probe	Oktanal	Nonanal	Dekanal	Glyoxal	Dimethylglyoxal
IP_4					
Füllwasser	0,49	0,18	0,19	1,3	0,51
Rohwasser	0,3 - 1,1	< 0,07 - 0,39	< 0,15 - 0,57	1,1 - 2,1	2,3 - 4,9
Filtrat	< 0,22 - 0,27	< 0,07	< 0,15	0,9 - 1,3	1,9 - 2,9
UF-Permeat	< 0,22 - 0,45	< 0,07 - 0,08	< 0,15	1,1 - 1,4	2,1 - 4,7
OP_1					
Füllwasser	0,73	0,25	0,38	1,2	0,48
OP_1A	0,36	0,09	0,19	5,4	12,8
OP_1B	0,25 - 0,74	0,15 - 0,22	< 0,15 - 0,33	4,2 - 6,1	7,7 - 15,2
OP_2					
Füllwasser	0,93	0,27	0,45	1,39	0,72
OP_2A	< 0,22 - 2,9	< 0,07 - 1,1	< 0,15 - 1,6	2,8 - 5,8	4,7 - 11,9
OP_2B	< 0,22 - 2,0	< 0,07 - 0,70	< 0,15 - 1,2	1,6 - 4,9	2,4 - 10,3
OP_2C	< 0,22 - 1,2	0,11 - 0,56	< 0,15 - 0,53	4,0 - 4,9	7,9 - 12,5
OP_2D	< 0,22 - 7,4	< 0,07 - 2,5	< 0,15 - 3,3	5,4 - 6,3	9,4 - 14,6

In den meisten Fällen waren die Beckenwässer deutlich höher belastet als die jeweiligen Füllwässer, so dass von einem Eintrag von Carbonylen in das Beckenwasser oder einer Entstehung von Carbonylverbindungen bei der Chlorung auszugehen war. Beim Vergleich des Beckenwassers aus Hallenbad IP_4 mit dem aufbereiteten Wasser nach verschiedenen Aufbereitungsstufen zeigte sich, dass die Flockungfiltration zu einer deutlichen Verringerung der Konzentrationen an Carbonylen führte, während durch die Ultrafiltration in der Regel keine Elimination erreicht werden konnte.

Ein wichtiges Ziel war die Identifizierung von polaren, multifunktionellen Carbonylen im Schwimmbeckenwasser. Mit Hilfe der beobachteten gruppenspezifischen Fragmentierung (siehe Kapitel 4.1.1.1) war es mit Hilfe von Precursor-Ionen-Experimenten möglich, derivatisierte Beckenwasserproben spezifisch auf Aldehyde (m/z 163 amu), Ketone (m/z 152 amu) und Dicarbonyle, Hydroxycarbonyle bzw. Oxsäuren (m/z 182 amu) zu untersuchen.

Die Abb. 33 und 34 zeigen die Precursor-Ionen-Experimente m/z 152, m/z 163 und m/z 182 für OP_2A_010815, OP_2D_010815 und IP_4_010813 und die jeweiligen Füllwässer nach Derivatisierung und SPE-Anreicherung um den Faktor 50. Den Peaks in den Chromatogrammen wurden die Massen der jeweiligen Precursorionen zugeordnet.

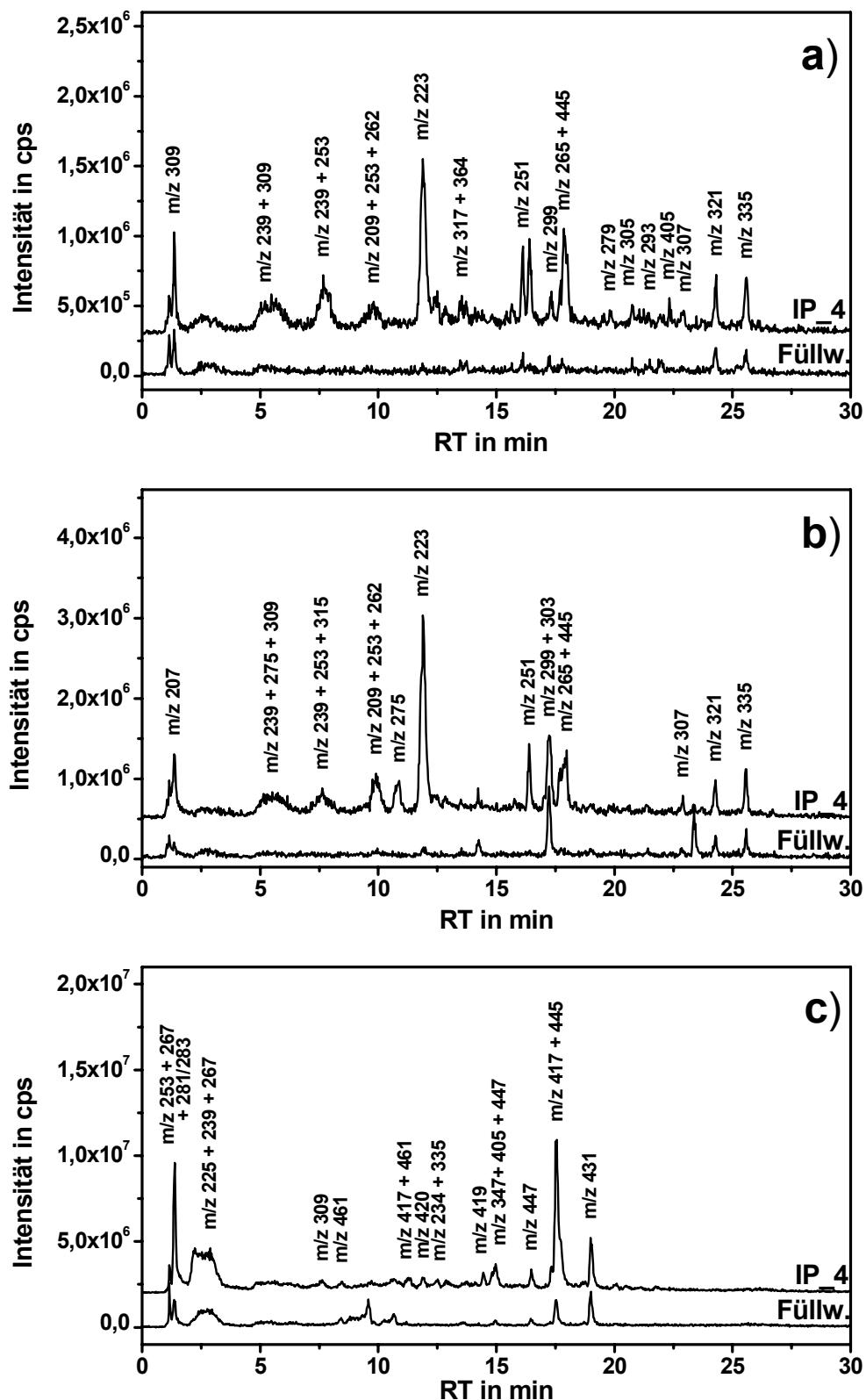


Abb. 33: Precursor-Ionen-Experimente m/z 152 (a), m/z 163 (b) und m/z 182 (c) für IP_4_010813 und das entsprechende Füllwasser nach Derivatisierung und SPE-Anreicherung um den Faktor 50. Den Peaks wurden die Massen der jeweiligen Precursorionen zugeordnet.

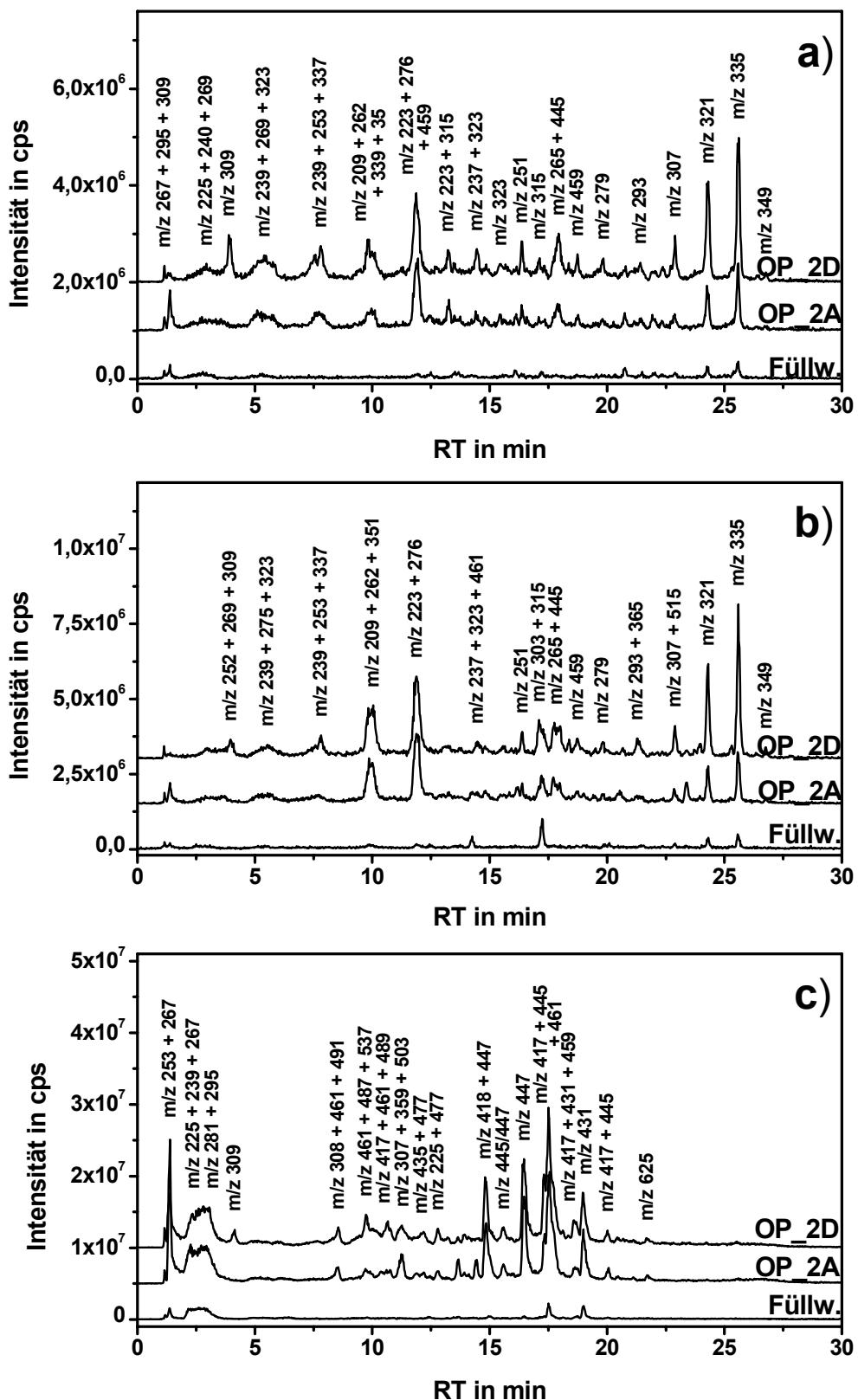


Abb. 34: Precursor-Ionen-Experimente m/z 152 (a), m/z 163 (b) und m/z 182 (c) für OP_2A+D_010815 und das entsprechende Füllwasser nach Derivatisierung und SPE-Anreicherung um den Faktor 50. Den Peaks wurden die Massen der jeweiligen Precursorionen zugeordnet.

Ausgehend von diesen Chromatogrammen wurde folgender Ablauf gewählt, um zu einer Identifizierung der Carbonyle zu gelangen:

Zunächst wurden die den Substanzpeaks zugrunde liegenden Massen ermittelt, die in erster Linie auf die Molekülionen zurückzuführen waren. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit auf das Auftreten von Isotopenmustern und geradzahligen m/z gerichtet, was Hinweise auf zusätzliche Chlor bzw. Stickstoffatome im Molekülgerüst ermöglichte. Aus der Kombination von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen und unter Berücksichtigung der funktionellen Gruppen, die sich aus dem Auftreten der gruppenspezifischen Fragmente ergaben, wurde eine Summenformel ermittelt und mit der Elutionsreihenfolge der verschiedenen Verbindungsklassen verglichen.

Weitere strukturelle Hinweise wurden aus den CID-Spektren erhalten. Oxosäuren zeigten z.B. neben dem Fragment m/z 182 einen intensiven Neutralverlust von 44 amu aufgrund der Abspaltung von CO₂ (siehe Abb. 13 d und e). Darüber hinaus wiesen nur Aldehyde und Ketone mit einer Kettenlänge von mehr als vier C-Atomen Fragmente bei m/z 205 amu und m/z 220 amu auf.

Beim Vergleich der Chromatogramme der Schwimmbeckenwässer mit den jeweiligen Füllwässern war zu erkennen, dass in den Schwimmbeckenwässern eine Reihe von Carbonylverbindungen auftraten, die in den Füllwässern nicht oder nur in geringen Konzentrationen enthalten waren. Dies weist darauf hin, dass ein Eintrag von Carbonylverbindungen durch die Badegäste in das Beckenwasser erfolgt, oder dass die Reaktion des zur Desinfektion eingesetzten Chlors mit eingetragenen Belastungsstoffen zu einer Entstehung von Carbonylverbindungen führt.

Sowohl anhand der Zahl an Substanzpeaks in den Chromatogrammen der Precursorionenexperimente als auch anhand der Signalintensitäten war zu erkennen, dass das Wasser der Becken aus dem Freibad höher belastet war als das Beckenwasser aus dem Hallenbad. Die größte Zahl an Substanzpeaks war im Precursorionenchromatogramm für das Fragment m/z 152 in der Probe OP_2D_010815 zu erkennen. Dies kann damit erklärt werden, dass dieses Fragment sowohl bei Aldehyden als auch bei Ketonen gebildet wird, und dass an jenem Tag mit 7902 Besuchern im gesamten Freibad ein sehr hoher Belastungseintrag erfolgte. Beim Vergleich dieses Chromatogramms mit dem Precursorionenchromatogramm m/z 163 zeigte sich, dass eine große Anzahl von Substanzpeaks mit dem Auftreten einer Serie von aliphatischen Aldehyden ausgehend vom Formaldehyd bis hin zum Undekanal (m/z 209+n·14 für n=0,1,2, bis 10) erklärt werden kann.

Aus den Precursorionenchromatogrammen mit m/z 182 wurden Hinweise auf eine Reihe von Dicarbonylen und Carbonylverbindungen mit zusätzlichen Hydroxy- und Säurefunktionen erhalten. Dies führte zu einer Aufstellung möglicher Strukturen polarer Carbonyle mit mehreren funktionellen Gruppen (siehe Tab. 9), die teilweise durch den Vergleich der Retentionszeiten und CID-Spektren mit den Hydrazonen der jeweiligen Referenzsubstanzen verifiziert werden konnten. Aufgrund der unterschiedlichen möglichen Positionen der Hydroxy-, Säure- und Carbonylfunktionen ist dabei jedoch eine große Anzahl von Isomeren zu berücksichtigen.

Tab. 9: Zuordnung von Substanzpeaks anhand der charakteristischen Fragmente aus Abb. 33 und 34 zu Verbindungsklassen und Summenformeln (bei mit * gekennzeichneten Substanzen steht der Vergleich mit Referenzsubstanzen aus; RT = Retentionszeit).

[M-H ⁺]-Ion des DNPH-Derivats	Kohlenstoffatome	RT in min	Fragmentation m/z 152	Fragmentation m/z 163	Fragmentation m/z 182
<i>Carbonsäuren</i>					
225	1	2,19	OP_2A+D		IP_4, OP_2A+D
239	2	2,78			IP_4, OP_2A+D
267	4	5,91			OP_2A+D
309*	7	7,17	IP_4		IP_4
<i>Oxocarbonsäuren</i>					
253	2	1,34			IP_4, OP_2D
267	3	1,36	OP_2A+D		IP_4, OP_2A+D
281*	4	1,36			IP_4
295*	5	1,12	OP_2A		
309*	6	1,39	IP_4, OP_2A	IP_4, OP_2A	
<i>Hydroxycarbonyle</i>					
239	2	5,71 / 7,81	IP_4, OP_2A+D	IP_4, OP_2A+D	
253	3	7,84 / 9,84	IP_4, OP_2A+D	IP_4, OP_2A+D	
267	4	8,24 / 9,16			IP_4
269	3	5,12	OP_2A+D		
281	5	9,82 / 11,14			
295	6	12,98			
323*	8	5,39 / 14,47	OP_2A+D		OP_2D
337*	9	7,80	OP_2A+D		OP_2D
339*	8	9,81	OP_2D		
351*	10	10,03	OP_2D		
<i>Hydroxydicarbonyle</i>					
447*	3	14,98 / 16,48			IP_4, OP_2A+D
461*	4	10,66 / 17,51			OP_2A+D
489*	6	10,66			OP_2A+D
491*	5	8,55			OP_2A+D
<i>Dicarbonyle</i>					
417	2	17,56 / 20,02			IP_4, OP_2A+D
431	3	18,99			IP_4, OP_2A+D
445	4	17,76 / 20,02	IP_4, OP_2A+D		IP_4, OP_2A+D
459	5	11,87 / 18,74	OP_2A+D		OP_2A+D
477*	7	12,79 / 14,80			OP_2A+D

4.3.2 Belastung von Schwimmbeckenwasser mit UV-Filtersubstanzen

4.3.2.1 Vergleich verschiedener Beckenarten

Die drei Becken des Freibads OP_1 wurden im August 2003 intensiv auf ihre Belastung mit UFiS untersucht. In diesem Zeitraum herrschten über einen Zeitraum von mehreren Wochen hochsommerliche Temperaturen von über 30 °C und es wurden durchschnittlich 2150 Badegäste pro Tag gezählt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden Tages- und Wochenprofile

der UV-Filterkonzentrationen aufgenommen und mit der DOC-, AOX- und THM-Konzentration verglichen. Darüber hinaus wurde die Eliminierung der UFiS im Verlauf der Schwimmbeckenwasseraufbereitung untersucht.

Von den sechs untersuchten UFiS konnten fünf Substanzen häufiger im Beckenwasser der drei Becken von Freibad OP_1 quantifiziert werden. Lediglich ODPABA, ein UV-Filter, der aufgrund der Auslösung phototoxischer Effekte in den letzten Jahren seltener in Sonnenschutzprodukten eingesetzt wurde, konnte in keinem Beckenwasserextrakt nachgewiesen werden.

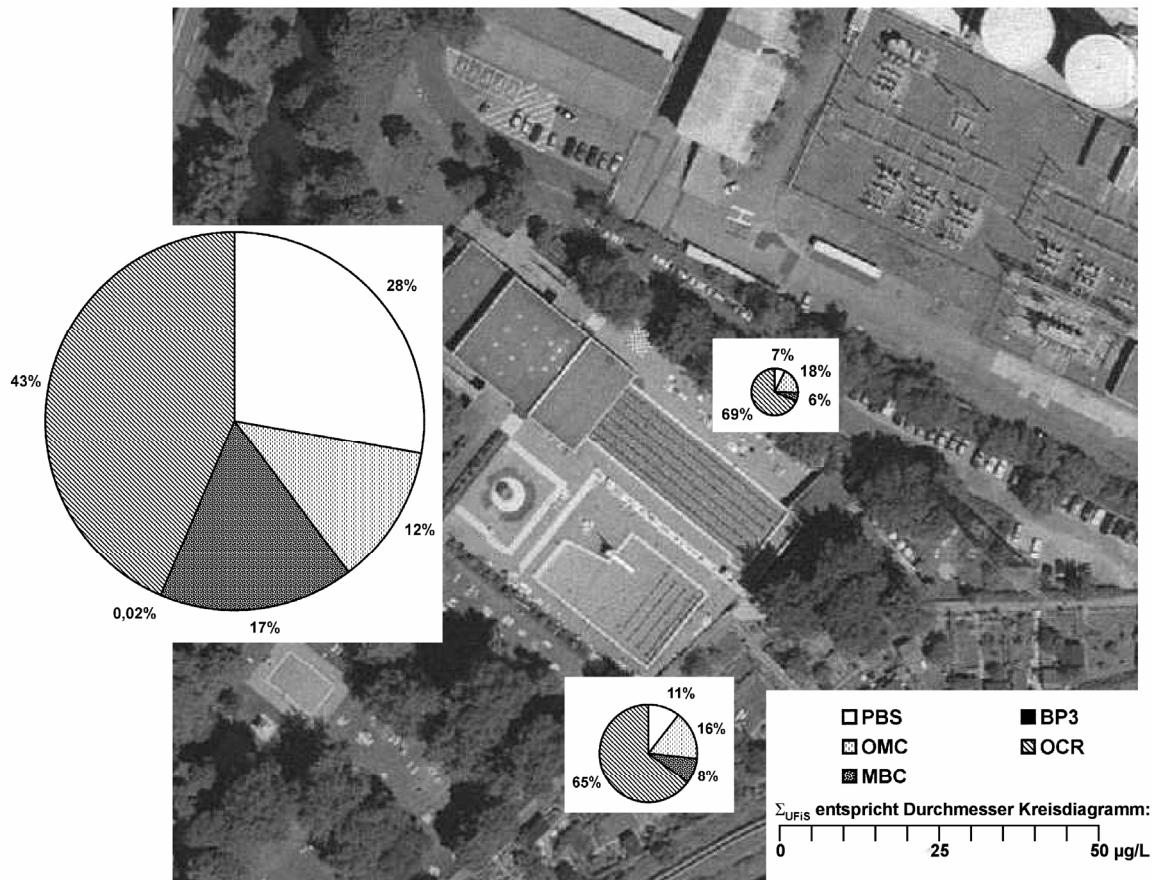


Abb. 35: Darstellung der mittleren Konzentration der UV-Filter in den Becken von Freibad OP_1 (<http://geodaten.karlsruhe.de/stadtplan/>). Der Durchmesser der Kreisdiagramme entspricht der Summe der 5 untersuchten UV-Filter in µg/L (Planschbecken 59,1 µg/L; Nichtschwimmerbecken 15,4 µg/L; Schwimmerbecken 7,2 µg/L).

Abb. 35 zeigt die Konzentration der UFiS in den drei Becken von Freibad OP_1 als Mittelwert von fünf individuellen Probenahmen im Verlauf eines Tagesprofils im August 2003. Die Durchmesser der Kreisdiagramme entsprechen der Summe der UFiS, die Kreissegmente zeigen den Anteil der einzelnen UV-Filter. Das Planschbecken wies die höchsten Konzentrationen an UV-Filtern auf, die in der Summe bei 59,1 µg/L lagen. Damit waren sie um Faktor vier höher als die Konzentrationen im Nichtschwimmerbecken und um Faktor 8,5 höher als die Konzentrationen im Schwimmerbecken. Dies kann durch die starke Nutzung des Planschbeckens bei einem relativ kleinen Beckenwasservolumen erklärt werden. In allen Becken war OCR der dominierende UV-Filter mit Konzentrationen von bis zu 42 µg/L im Planschbecken. Im Planschbecken und im Nichtschwimmerbecken, die hauptsächlich durch

Kinder genutzt werden, wurde PBS in Konzentrationen von bis zu 26,5 µg/L gemessen, während dieser UV-Filter im Schwimmerbecken nur eine geringe Bedeutung hatte.

In einer Untersuchung von GIOKAS ET AL. (2002) wurden die beiden UV-Filtersubstanzen BP3 und ODPABA im Schwimmbeckenwasser zweier Becken in einem griechischen Freibad und im Ablauf der Duschen am Beckenrand untersucht. Dabei wurde BP3 in Konzentrationen von 2,4 bzw. 3,3 µg/L im Beckenwasser und in Konzentrationen von 9,9 bzw. 8,2 µg/L im Duschablauf bestimmt. ODPABA war nur im Nichtschwimmerbecken in einer Konzentration von 2,1 µg/L und im Duschablauf in Konzentrationen von 6,2 bzw. 5,3 µg/L nachzuweisen. Interessanterweise waren die Konzentrationen der beiden untersuchten UV-Filtersubstanzen im Duschablauf höher als im Beckenwasser. Die gemessenen Konzentrationen lagen in der selben Größenordnung wie in der hier durchgeführten Untersuchung. ODPABA wurde in keiner Probe aus Freibad OP_1 nachgewiesen, während BP3 in 39 von 79 Proben nachgewiesen werden konnte. Die höchste nachgewiesene BP3-Konzentration betrug jedoch lediglich 0,2 µg/L.

Tab. 10: Vergleich der in den Becken ermittelten Mengen der UV-Filter mit den auf Basis der Besucherzahlen (n = 2341) abgeschätzten Mengen.

UFiS	Schwimmer-becken in g	Nichtschwimmer-becken in g	Planschbecken in g	Summe gemessen in g	Summe kalkuliert ¹ in g
PBS	0,89	1,28	0,66	2,83	157
BP3	n.n.	n.n.	< 0,01	0,01	125
OCR	8,53	7,80	1,03	17,36	248
MBC	0,73	1,00	0,40	2,13	236
OMC	2,28	1,90	0,28	4,46	364
Σ	12,43	11,98	2,38	26,79	1379

¹Kalkulation der eingetragenen UFiS entsprechend POIGER ET AL. (2004)

²n.n. = nicht nachgewiesen.

Bilanziert man die Gesamtmasse der UV-Filter im Becken (siehe Tab. 10), so zeigt sich, dass im Schwimmerbecken und Nichtschwimmerbecken mit durchschnittlich 12,4 g bzw. 12 g ähnliche Substanzmassen enthalten waren. Obwohl im Beckenwasser des Kinderbeckens die höchsten Konzentrationen an UV-Filtern gemessen wurden, enthielt das Becken aufgrund des deutlich geringeren Wasservolumens lediglich eine Masse von 2,4 g UV-Filter. Das veränderte Substanzspektrum im Planschbecken im Vergleich zum Schwimmer- und Nichtschwimmerbecken deutet auf einen unterschiedlichen Umgang mit Sonnenschutzprodukten bei Erwachsenen und Kindern hin. Insbesondere der hohe Anteil an PBS und der Nachweis von BP3 im Planschbecken deutet auf die verstärkte Nutzung sprühbarer Formulierungen bei Kindern hin.

Der Vergleich der tatsächlich im Beckenwasser gemessenen Konzentrationen an UV-Filtersubstanzen mit den abgeschätzten Eintragsmengen zeigt, dass die Abschätzung etwa

50 mal höher lag als die Kalkulation der Eintragsmengen aufgrund der gemessenen Konzentrationen. Ein Grund dafür könnte sein, dass die in das Beckenwasser eingetragenen Mengen deutlich geringer waren als abgeschätzt, da beim Duschen vor dem Betreten der Becken ein großer Teil der UV-Filter abgewaschen wurde. Dies wird durch die Untersuchungen von GIOKAS ET AL. (2002) gestützt. Außerdem gibt es Vorgänge, die zu einer Reduzierung der UV-Filterkonzentration im Beckenwasser beitragen. In diesem Zusammenhang sind die Beckenwasseraufbereitung und Reaktionen der UV-Filtersubstanzen im Beckenwasser zu nennen. Dazu gehören Reaktionen mit dem zur Desinfektion eingesetzten Chlor, die zur Entstehung von DNP führen können, sowie photochemische Reaktionen.

4.3.2.2 Verlauf der UV-Filterkonzentrationen im Tages- und Wochengang

Abb. 36 zeigt den Verlauf der Konzentration der UFiS im Schwimmerbecken des Freibads OP_1 im Verlauf eines Tages im August 2003, an dem 2341 Besucher im Bad anzutreffen waren.

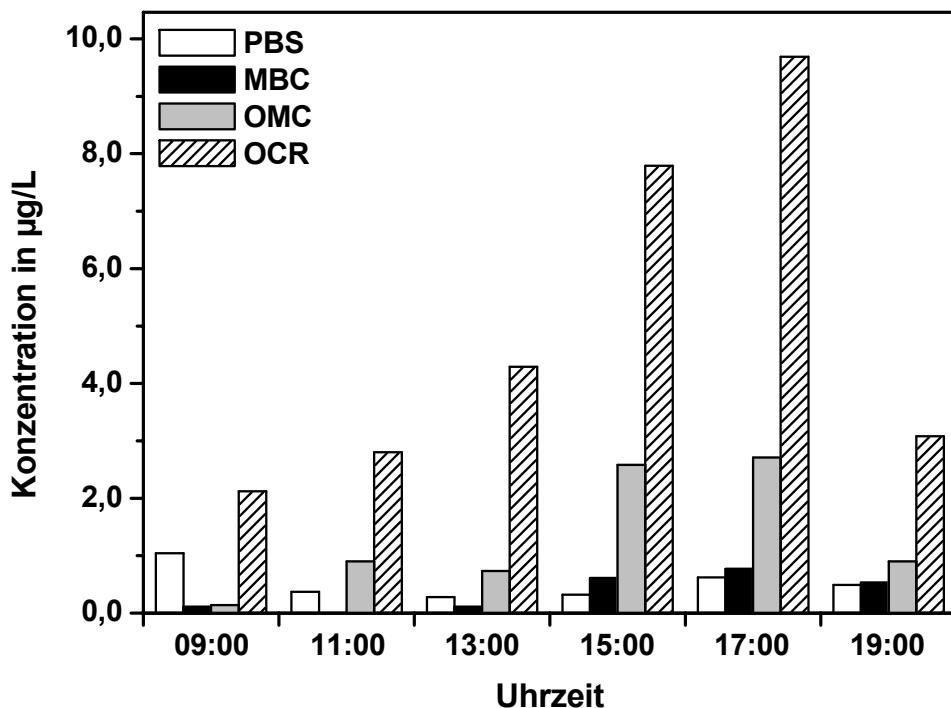


Abb. 36: Konzentration der UV-Filtersubstanzen im Becken OP_1A im Verlauf eines Tages mit 2341 Besuchern.

Die UV-Filtersubstanzen PBS und OCR waren bereits zu Betriebsbeginn in den Becken in einer Konzentration von 1 bzw. 2,1 µg/L enthalten, was auf eine unvollständige Elimination der UV-Filter durch die Aufbereitungsanlage hinweist. Im weiteren Tagesverlauf war ein deutlicher Anstieg der Konzentration aller UV-Filter mit Ausnahme von PBS zu erkennen. Um 17:00 Uhr wurde für MBC, OMC und OCR das Konzentrationsmaximum erreicht. Danach nahmen die UV-Filterkonzentrationen relativ schnell wieder auf Konzentrationen wie zu Beginn des Badebetriebs ab. Ein Grund für die schnelle Abnahme können die lipophilen

Eigenschaften der meisten UV-Filtersubstanzen sein. Diese führen zu einer Anreicherung der UV-Filter in der oberflächennahen Wasserschicht, so dass sie rasch aus dem Becken in das Schwallwasser ausgetragen werden. Die lipophilen UV-Filter könnten darüber hinaus durch die Flockungfiltration effektiv aus dem Rohwasser entfernt werden. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, dass die Konzentration des wasserlöslichen UV-Filters PBS gegen Betriebsschluss und über Nacht sehr viel weniger stark abnahm. PBS war auch am darauffolgenden Tag in erhöhten Konzentrationen von 0,3 µg/L im Beckenwasser messbar. Auch in den anderen Becken war eine deutliche Abhängigkeit der Konzentration der UV-Filter von der Tageszeit zu beobachten. Die maximale Belastung wurde in den verschiedenen Becken jedoch zu unterschiedlichen Zeitpunkten erreicht. Im Planschbecken und Nichtschwimmerbecken wurden die höchsten UV-Filterkonzentrationen gegen 15:00 Uhr gemessen.

Insgesamt wurden die Konzentrationsprofile in allen Becken durch eine starke Frischwasserzugabe überprägt. Dies war an einer Abnahme der Belastungsparameter AOX, DOC und THM, aber auch an der Abnahme der Anionenkonzentrationen, der Wasser-temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit im Beckenwasser zu erkennen. Die höchsten DOC-Werte von 4,4 mg/L wurden im Planschbecken gemessen, obwohl das Becken zu Betriebsbeginn mit Wasser aus dem Nichtschwimmerbecken frisch gefüllt worden war. Im Tagesverlauf wurde damit ein DOC-Anstieg um 2,6 mg/L beobachtet. Die höchsten AOX- und THM-Konzentrationen wurden dagegen mit 396 µg/L bzw. 96 µg/L im Schwimmerbecken gemessen.

Im Verlauf von 16 Tagen wurde das Becken OP_1A täglich beprobt (Daten siehe Tab. 35 im Anhang). Dabei zeigte sich, dass sich die Konzentrationen der UV-Filtersubstanzen PBS, OMC und OCR im Beckenwasser sehr gut mit den Besucherzahlen korrelieren ließen. Die höchsten Konzentrationen wurden immer für den UV-Filter OCR gemessen. In geringen Konzentrationen wurden immer wieder auch MBC und BP3 im Beckenwasser nachgewiesen.

4.3.2.3 Verhalten von UV-Filtersubstanzen bei der Flockungfiltration

Aufgrund der starken tageszeitlichen Veränderungen der Konzentration der UV-Filtersubstanzen im Beckenwasser war es im Rahmen von Stichprobenuntersuchungen nicht möglich, eine Elimination der UFiS bei der Flockungfiltration zu ermitteln. Deshalb sollte eine Untersuchung des Filterspülwassers zeigen, ob die UV-Filtersubstanzen im Verlauf einer Filterlaufzeit im Filterbett angereichert werden. Dazu wurden das zur Filterspülung verwendete Rohwasser und das vor der Spülung aus dem Filter abgelassene Wasser untersucht. Außerdem wurden Rückspülwasserproben zu Beginn und am Ende des Spülvorgangs untersucht (Abb. 37).

MBC konnte weder im Rohwasser, das zur Filterspülung verwendet wurde, noch in den Rückspülwasserproben nachgewiesen werden. Alle anderen UV-Filtersubstanzen mit Ausnahme von PBS waren im Ablauf des Sandfilters in erhöhter Konzentration enthalten. Dies weist auf einen Durchbruch des Filters hin, in dessen Verlauf die abgelagerten UV-Filtersubstanzen mobilisiert und aus dem Filter ausgetragen wurden.

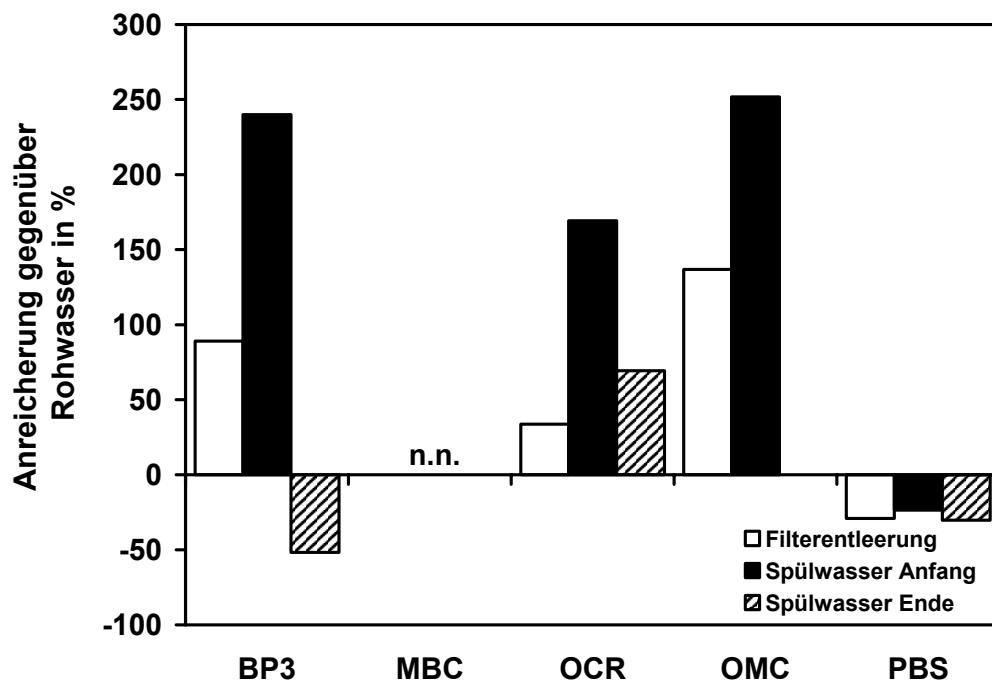


Abb. 37: Konzentration der UV-Filtersubstanzen im Filterrückspülwasser. Die Daten wurden normiert auf das zur Filterspülung verwendete Rohwasser.

Die Filterspülung gliederte sich in zwei Abschnitte, die alle zur Bestimmung der UV-Filtersubstanzen beprobt wurden. Zunächst wurde das im Filter verbliebene Wasser abgelassen (Filterentleerung). Im Anschluss daran wurde durch eine Spülung mit einem Wasser-Luft-Gemisch eine Fluidisierung des Filterbetts erreicht, so dass abgelagerte Schmutzstoffe von den Filtermaterialien abgelöst wurden. Es wurde zu Beginn und am Ende des Spülvorgangs eine Probe des Rückspülwassers entnommen.

Die Rückspülung führte zu einer effizienten Mobilisierung der im Filterkörper abgelagerten UV-Filtersubstanzen, die als Folge davon in deutlich erhöhten Konzentrationen im Rückspülwasser auftraten. Am höchsten war die Konzentration des OCR mit 2,5 µg/L im Vergleich zum Rohwasser mit 0,9 µg/L. Am Ende der Filterspülung entsprachen die Konzentrationen der meisten UV-Filtersubstanzen im Rückspülwasser wieder der Konzentration im Rohwasser. Lediglich die OCR-Konzentration im Rückspülwasser war auch am Ende der Spülzeit noch erhöht. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt könnte darin liegen, dass OMC und BP3 vor allem an Schmutzpartikel und Eisenflocken gebunden waren, die verstärkt zu Beginn der Filterspülung ausgetragen wurden, während OCR evtl. an das Filterbett gebunden vorlag, und durch langsame Desorptionsprozesse freigesetzt und ausgetragen wurde. Beim PBS war zu allen Zeiten eine geringere Konzentration im Ablauf des Sandfilters gemessen worden als im zur Filterspülung verwendeten Rohwasser. Die Ursache war vermutlich die irreversible Adsorption von PBS an die suspendierten Schmutzpartikel und Eisenflocken, die deshalb bei der Analyse nicht erfasst wurden.

4.4 Zeitlicher Verlauf von Belastungseintrag und DNP-Bildung

Die Besucherzahlen im Freibad sind sehr stark abhängig von der Witterung und von der Tageszeit. Abb. 38 zeigt die tageszeitliche Verteilung der Besucher in Freibad OP_1 an

einem typischen Hochsommertag im August 2001. Die aktuellen Besucherzahlen im Bad wurden durch die Zählung der Besucher an den Ein- und Ausgängen ermittelt. Das Maximum der Besucher wurde am frühen Nachmittag zwischen 13 und 16 Uhr erreicht, danach nahmen die Zahlen relativ schnell wieder ab.

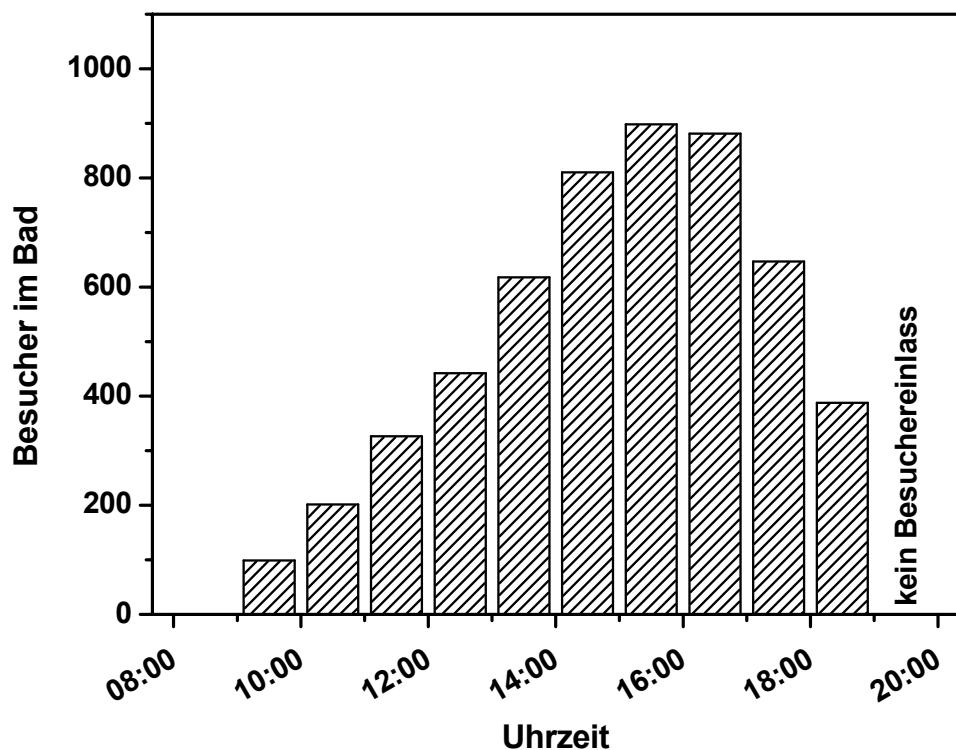


Abb. 38: Tagesprofil der Badbesucher in Freibad OP_1 an einem Hochsommertag im Jahr 2001 ($n_{Ges} = 1740$).

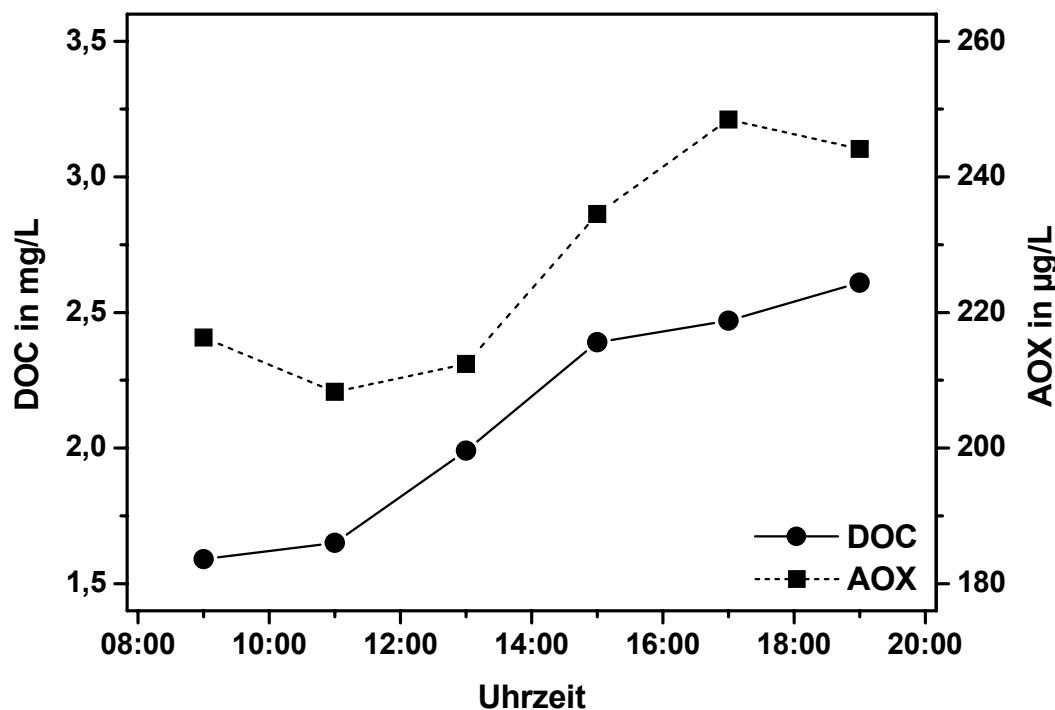


Abb. 39: Tagesprofil der DOC- und AOX-Belastung im Beckenwasser von OP_1B bei $n_{Ges}=2341$ Besucher.

Beim Vergleich der Besucherverteilung mit einem typischen Tagesprofil der DOC- und AOX-Belastung (Abb. 39), war zu erkennen, dass die größte Zunahme an Belastungsstoffen (gemessen als DOC) in der Zeit des maximalen Besucheraufkommens erfolgte. Im weiteren Verlauf des Tagesprofils war zu beobachten, dass die DOC-Kurve zwar etwas flacher wurde, dass durch die Schwimmbeckenwasseraufbereitung im Tagesverlauf jedoch insgesamt keine Verringerung der DOC-Konzentration im Beckenwasser erreicht werden konnte. Beim Vergleich der DOC- und AOX-Kurven zeigte sich, dass die Bildung der AOX-Verbindungen um etwa 4 Stunden zeitlich verzögert zum DOC-Eintrag erfolgte. Eine weitere Probenahme vor Betriebsbeginn am darauffolgenden Morgen zeigte, dass die kontinuierliche Aufbereitung des Schwimmbeckens innerhalb von 14 Stunden und damit verbunden 2,9 Aufbereitungszyklen zu einer Reduzierung der DOC- und AOX-Konzentrationen um lediglich 19 % bzw. 2 % führte.

Aufgrund dieser Beobachtungen war zu erwarten, dass es im Verlauf einer längeren Schönwetterperiode mit vielen Badegästen zu einer Anreicherung der Belastungsstoffe und der DNP im Schwimmbeckenwasser kommen kann. Abb. 40 zeigt die Belastung des Nichtschwimmerbeckens in OP_1 und die zugehörigen Besucherzahlen im Verlauf einer Woche im Sommer 2001. Die Konzentrationen der verschiedenen Belastungsparameter wurden jeweils auf die höchsten im Untersuchungszeitraum beobachteten Konzentrationen normiert und als Prozentwerte angegeben. Am Beginn der Woche endete eine längere Phase schlechten Wetters und es folgten drei Tage mit hochsommerlichen Temperaturen, an denen jeweils weit über 1000 Besucher gezählt wurden. Danach verschlechterte sich das Wetter wieder und die Besucherzahlen gingen deutlich zurück.

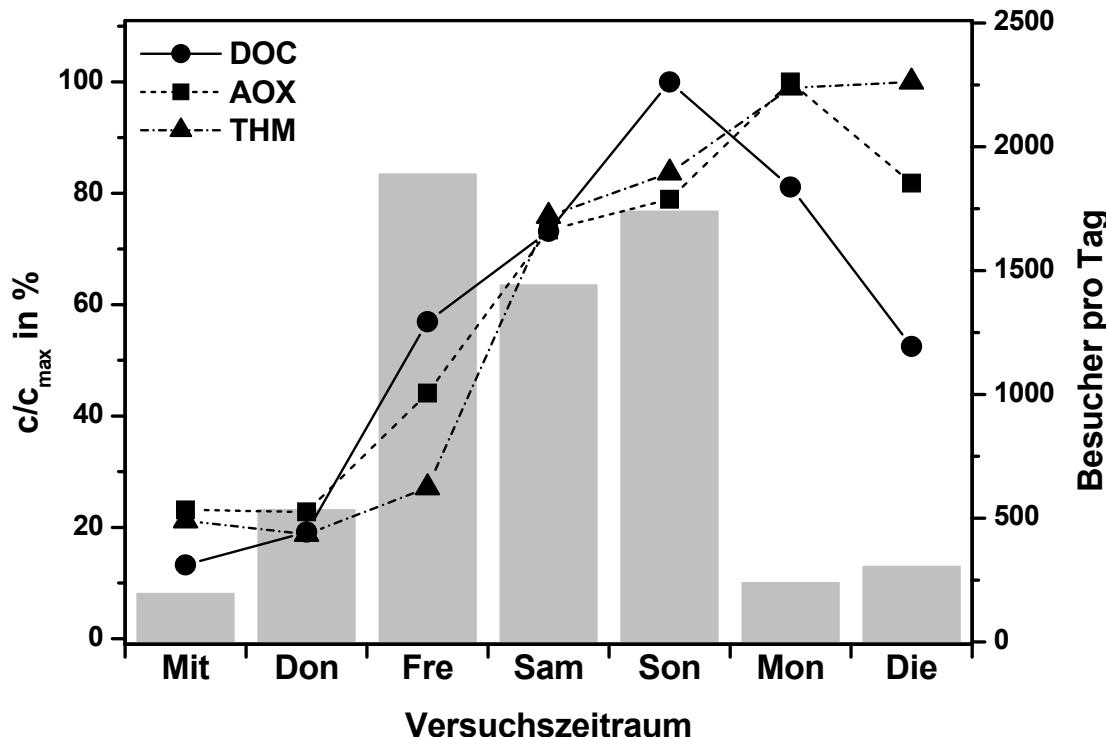


Abb. 40: Wochenprofil der DOC-, AOX- und THM-Belastung im Beckenwasser von OP_1B. Die Besucherzahlen sind als graue Balken hinterlegt.

Es ist zu erkennen, dass bei einem Anstieg der Besucherzahlen auch die DOC-Konzentration unmittelbar anstieg. Die DOC-Konzentration erreichte am dritten Belastungs-

tag ihr Maximum und nahm danach wieder ab. Demgegenüber verlief der Anstieg der AOX-Konzentration flacher und die maximale Konzentration wurde erst 24 Stunden nach dem DOC-Maximum erreicht. Der Anstieg der THM-Konzentration verlief noch flacher und das Maximum wurde erst am Ende des Untersuchungszeitraums, an einem Tag mit insgesamt relativ geringer Besucherzahl, erreicht.

Die beobachtete, stark zeitversetzt verlaufende Bildung der THM erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Haloformen über eine Reihe von halogenierten Reaktionszwischenstufen aus den eingetragenen Belastungsstoffen gebildet werden. Diese Intermediate können als AOX-Verbindungen gemessen werden. Als Vorläuferverbindungen der THM kommen dabei nicht nur aktivierte aromatische Verbindungen und β -Hydroxyketone in Frage, sondern auch eine Reihe weiterer Verbindungen wie z.B. Phenole oder Huminstoffe, die in der Literatur als Präkursoren für eine langsame THM-Bildung genannt werden. Da die THM-Bildung im Schwimmbeckenwasser mehrere Stunden und Tage erfordert, in denen das Wasser mehrfach im Beckenwasserkreislauf umgewälzt wird, kann das Becken und die Aufbereitungsanlage als ein Reaktor zur Bildung von Chlorungsnebenprodukten angesehen werden. Dabei ist insbesondere die kontinuierliche Chlordosierung und der Sandfilter als Speicherort und Reaktionsraum von Bedeutung. Die Rolle des Sandfilters auf die Bildung von DNP wird in Kapitel 4.6.2 näher erläutert und die Betrachtung des Beckens als Reaktor wird eingehend in Kapitel 4.5 diskutiert.

In fast allen durchgeföhrten Untersuchungen war die zeitversetzt ablaufende Bildung der DNP zu beobachten, obwohl der Trend vor allem in länger andauernden Phasen schönen Wetters durch den Zusatz von Frischwasser überlagert wurde, mit dem das Betriebspersonal der öffentlichen Bäder einer Akkumulation von Belastungsstoffen entgegenwirkte.

4.5 Modellrechnung zum Eintrag und zur Elimination von Belastungsstoffen

Mit Hilfe eines einfachen theoretischen Modells sollten die im Beckenwasser zu erwartenden DOC-Konzentrationen auf Basis der Volumenströme, der Elimination von Belastungsstoffen bei der Aufbereitung und dem DOC-Eintrag durch die Badegäste berechnet werden. Die Variation dieser drei Parameter sollte zeigen, wie sich unterschiedliche Aufbereitungsleistungen langfristig auf die Qualität des Beckenwassers auswirken können.

4.5.1 Annahmen zur Modellentwicklung

Das Schwimmbecken und die zugehörige Aufbereitung kann als Reaktor aufgefasst werden, bei dem durch die Schwimmbeckenwasseraufbereitung und die Reaktion mit dem zur Desinfektion eingesetzten Chlor eine Elimination der Belastungsstoffe erreicht wird.

Die bei der Kreislaufführung des Schwimmbeckenwassers auftretenden Stoff- und Volumenströme können näherungsweise durch die Bilanzgleichung für einen Kreislaufreaktor beschrieben werden. Vernachlässigt man dabei den Frischwasserzusatz (Abb. 41), so wird das Rücklaufverhältnis unendlich, es erfolgt eine totale Rückvermischung und es gilt die Bilanzgleichung für den idealen Satzreaktor (Gleichung 9).

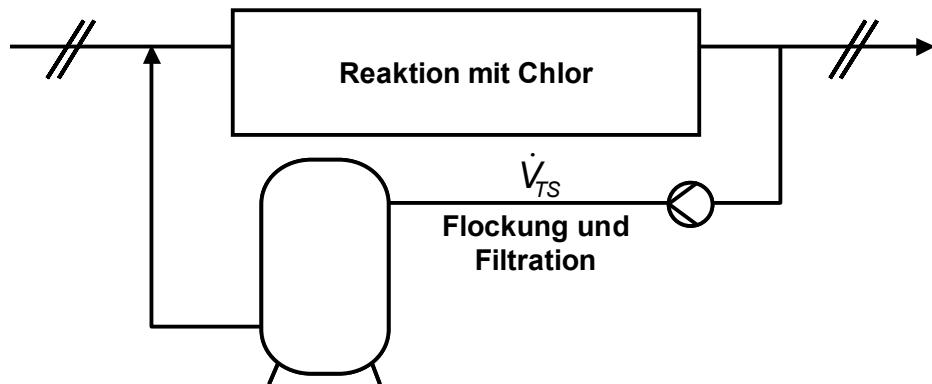


Abb. 41: Modellhafte Betrachtung des Schwimmbeckens und der Aufbereitungsanlage als Kreislaufreaktor mit unendlichem Rücklaufverhältnis.

$$\frac{dm_{DOC}}{dt} = M_{DOC} \cdot V_{ges} \cdot r_{DOC} \quad (\text{Gl. 9})$$

- mit:
- m_{DOC} : Masse der org. Belastungsstoffe, in kg
 - M_{DOC} : Molmasse der org. Belastungsstoffe, in g/mol
 - V_{ges} : Gesamtvolumen des Systems Becken und Aufbereitung, in m^3
 - r_{DOC} : volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit, in $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

Betrachtet man die Oxidation der organischen Stoffe und die Flockungfiltration integral als Reaktion, die zu einer Verringerung der DOC-Konzentration im Beckenwasser führt, so kann man vereinfacht das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz einer Reaktion erster Ordnung anwenden (Gleichung 10):

$$r_{DOC} = -k \cdot c_{DOC} \quad (\text{Gl. 10})$$

- mit:
- k : Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, in $1/\text{s}$
 - c_{DOC} : Konzentration der Belastungsstoffe, in mol/m^3

Wird in Gleichung 9 die Masse als Konzentration ausgedrückt, so ergibt sich mit Gleichung 9 folgende Lösung der Differenzialgleichung (Gleichung 11):

$$C_{DOC} = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{Gl. 11})$$

- mit:
- C_0 : Anfangskonzentration der Belastungsstoffe, in mol/m^3

Die prozentuale Verringerung der Belastungsstoffe bei einem Durchlauf durch die Aufbereitungsanlage kann als Umsatz X_{DOC} betrachtet werden, wodurch sich die Geschwindigkeitskonstante k ausdrücken lässt als (Gleichung 12):

$$k = \dot{V}_{TS} / V_{ges} \cdot X_{DOC} \quad (\text{Gl. 12})$$

- mit:
- \dot{V}_{TS} : Volumenstrom des aufbereiteten Teilstroms, in m^3/s
 - X_{DOC} : DOC-Elimination in einem Durchlauf durch die Aufbereitungsanlage

In Gleichung 12 lassen sich nun verschiedene Werte für den DOC-Umsatz (X_{DOC}) und für die Aufbereitungsteilströme einsetzen, um für ein beliebiges Schwimmbecken verschiedene Aufbereitungsszenarien zu modellieren. Sinnvolle Werte für den DOC-Umsatz liegen

zwischen 0,05 und 0,6. Diese Größenordnung wurde in den Real- und Laboruntersuchungen für die konventionelle Flockungfiltration (0,05 bis 0,25; siehe Kapitel 4.7.1) einerseits und die Nanofiltration mit einer nominellen Trenngrenze von 0,2 kDa und nachgeschalteter weitergehender Oxidation (0,5 bis 0,6; siehe Kapitel 4.10.1) andererseits beobachtet.

4.5.2 Modellierung der DOC-Konzentration im Schwimmbeckenwasser

Die folgenden Modellrechnungen wurden auf Grundlage der Betriebsdaten des Nichtschwimmerbeckens aus Freibad OP_1 angestellt. Bei einem Gesamtvolumen von 780 m³ und einem Volumenstrom von 160 m³/h durch die Aufbereitungsanlage ergibt sich eine Umwälzung des gesamten Wasservolumens nach 4,9 Stunden.

Abb. 42 zeigt die Abnahme der DOC-Konzentration im Becken bei verschiedenen Werten für den DOC-Umsatz. Dabei wurde als Startkonzentration die in OP_1 maximal gemessene DOC-Konzentration von 4,6 mg/L angenommen.

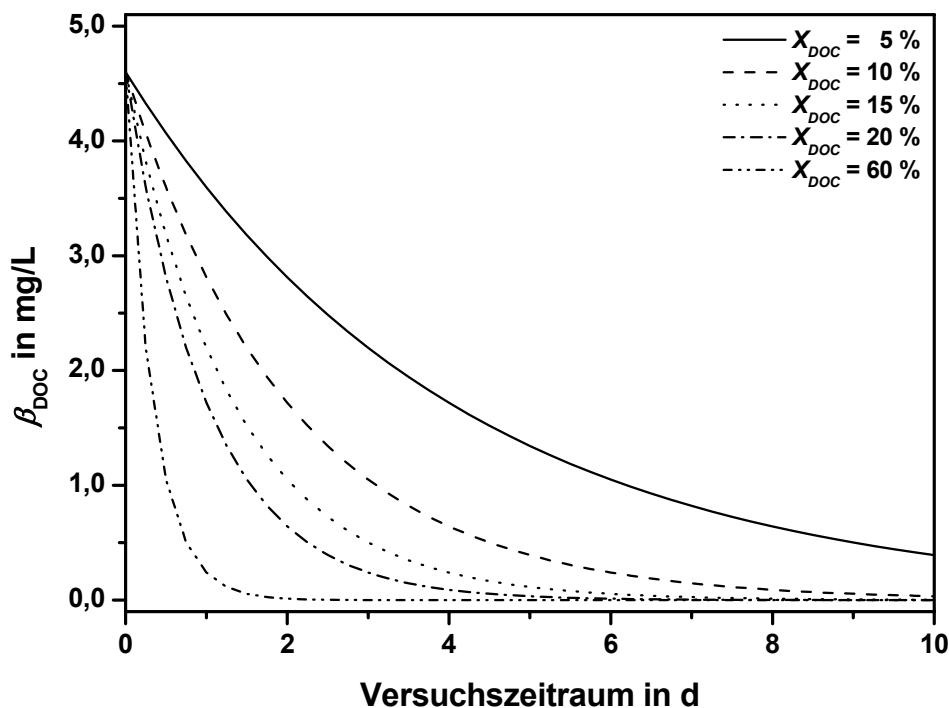


Abb. 42: Modellierung der DOC-Konzentration bei verschiedenen Annahmewerten für den DOC-Umsatz ohne weiteren DOC-Eintrag.

Es wurde zunächst kein weiterer DOC-Eintrag berücksichtigt, wie es bei der Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers über Nacht der Fall ist. Im Verlauf der 14 Stunden ohne Badebetrieb wird das Wasser 2,9 mal durch die Aufbereitungsanlage geleitet. Wird der DOC bei einem Durchlauf um 10 % verringert, wie es für eine Flockungfiltration bei frisch rückgespülten Sandfiltern beobachtet werden konnte, so ergibt sich bis Betriebsbeginn am nächsten morgen eine DOC-Elimination von insgesamt 25 %. Es zeigt sich, dass die Elimination der Belastungsstoffe durch die Schwimmbeckenwasseraufbereitung mehrere Tage in Anspruch nehmen kann. Werden lediglich 5 % des DOC bei einem Durchgang durch

die Aufbereitungsanlage eliminiert, so wird die DOC-Konzentration des Füllwassers von 0,5 mg/L erst nach neun Tagen erreicht. Selbst bei einer Aufbereitungsleistung von 20 % beim Durchlauf durch die Aufbereitung dauert es noch drei Tage, bis diese DOC-Konzentration erreicht wird. Um am folgenden Tag bei Betriebsbeginn die DOC-Konzentration des Füllwassers zu erreichen, wäre ein DOC-Umsatz von 60 % erforderlich, der jedoch nur durch eine sehr aufwändige Aufbereitung, z.B. durch Nanofiltration und nachgeschaltete Oxidation mit AOP erreicht werden kann.

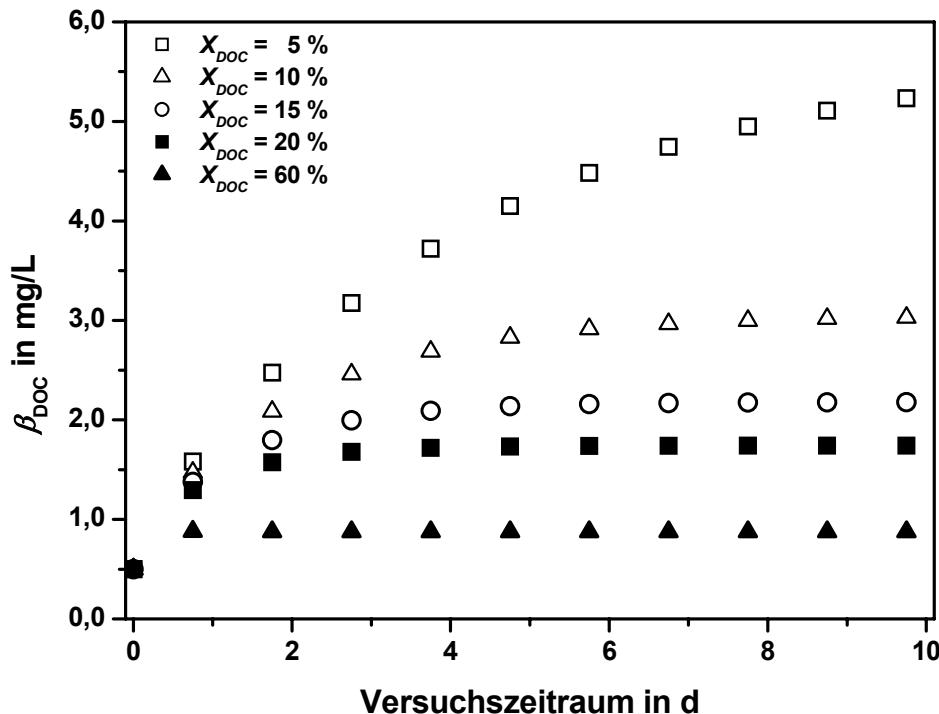


Abb. 43: Modellierung der DOC-Konzentration um 18 Uhr bei einem DOC-Eintrag durch täglich 1000 Besucher und einem Besuchergleichwert von 1,035 g pro Badegast bei Annahme verschiedener Aufbereitungsleistungen.

Dass DOC-Konzentrationen von 4 mg/L und mehr nur in Hochsommerperioden nach mehreren Betriebstagen mit mehreren tausend Besuchern erreicht werden können, verdeutlicht Abb. 43. Dabei wurden ausgehend von der DOC-Konzentration des Füllwassers 10 Betriebstage kalkuliert, an denen jeweils 1000 Besucher das Nichtschwimmerbecken nutzten. Anhand der Besucherverteilung (Abb. 38) erfolgte die Berechnung der pro Stunde durchschnittlich im Bad befindlichen Besucher (siehe Tab. 36 im Anhang). Die auf diese Weise kalkulierten Besucherzahlen wurden mit dem Besuchergleichwert (siehe Kap. 4.2) multipliziert, und es ergab sich daraus die Masse an DOC, die zwischen 9 und 19 Uhr jeweils zur Stundenmitte in die Rechnung einbezogen wurde.

Ausgehend von der DOC-Belastung des Füllwassers von 0,5 mg/L steigt die DOC-Belastung des Beckenwassers bei allen Aufbereitungsszenarien im Verlauf des beobachteten Zeitraums an. Während sich bei einer Aufbereitungsleistung von 10 % im Verlauf eines Filterdurchlaufs nach 8 Tagen eine DOC-Konzentration von konstant 3 mg/L einstellen würde, könnte die Steady-State-Konzentration bei einer Aufbereitungsleistung von 60 % bereits nach einem Tag bei einer DOC-Konzentration von 0,9 mg/L erreicht werden. Eine Aufbereitungsleistung von 5 % würde über den beobachteten Zeitraum hinaus zu einer

Zunahme der DOC-Konzentration im Beckenwasser führen und ist infolge dessen für eine so geartete Beckenauslastung nicht geeignet. Bei einer Aufbereitung, die einen DOC-Umsatz von 20 bis 25 % im Verlauf eines Aufbereitungszyklus leistet, kann es längerfristig nicht zu einer Anreicherung der Belastungsstoffe kommen. Ein DOC-Umsatz in dieser Größenordnung kann z.B. durch die Aufbereitung eines Teilstroms von 30 % über eine Nanofiltration oder eine Oxidation mit weitergehenden Oxidationsverfahren erreicht werden.

4.5.3 Validierung der Modellrechnungen mit DOC-Messungen

Zur Validierung des Modells wurden zwei Zeiträume ausgewählt, um die mit dem Modell errechneten DOC-Konzentrationen im Beckenwasser mit den real gemessenen DOC-Konzentrationen zu vergleichen. Es handelt sich dabei zum einen um den Zeitraum im Sommer 2001, der in Kapitel 4.4 als Wochenprofil dargestellt wurde, zum anderen um das Tagesprofil im Sommer 2003 (siehe Kapitel 4.4).

Abb. 44 zeigt den Vergleich der berechneten DOC-Konzentrationen mit den real gemessenen Werten für das Tagesprofil.

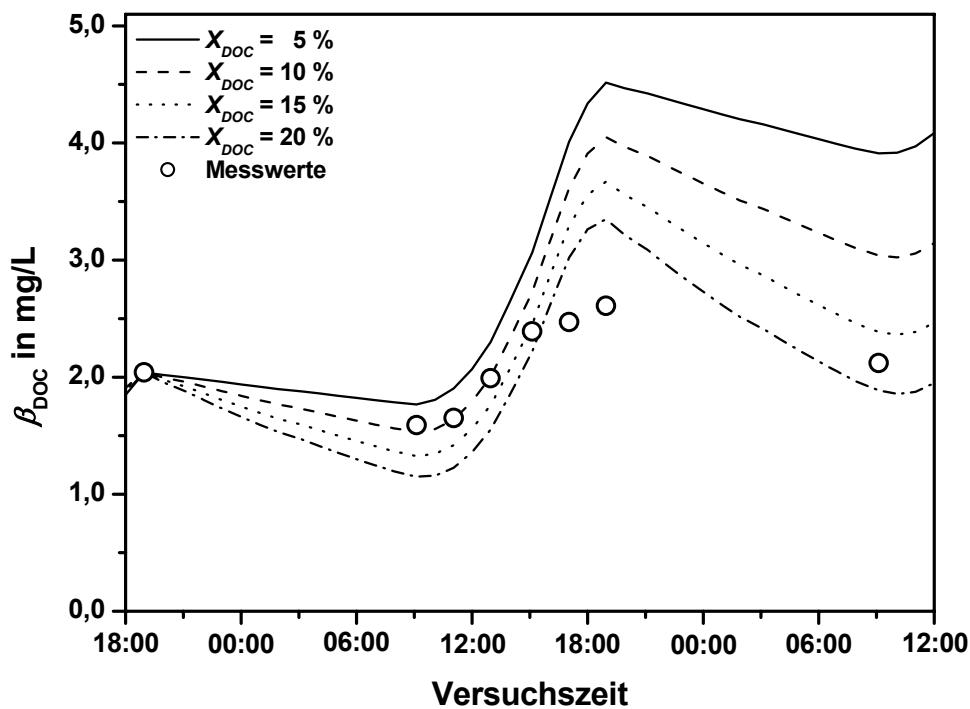


Abb. 44: Modellierung der DOC-Konzentration im Verlauf eines Tagesprofils bei Annahme von verschiedenen Eliminationsraten bei der Aufbereitung. Die DOC-Messwerte sind als Punkte hinterlegt.

Im Modell wurde der erste Messwert durch die Wahl geeigneter Startbedingungen (DOC-Konzentration) für die verschiedenen DOC-Eliminationen angepasst, so dass Modelldaten und erster Messwert übereinstimmten. Man kann in den Modelldaten über die Betriebsstunden einen sigmoiden Anstieg der DOC-Konzentration erkennen, der sich aus dem stündlichen Eintrag organischer Belastungsstoffe ergibt. Nach Betriebsschluss folgt der Verlauf der durch Gleichung 11 beschriebenen exponentiellen Abnahme. Die real gemessenen Konzentrationen folgen zu Beginn den Modelldaten für eine Elimination von

10 %. Im Ansatz ist ein sigmoider Anstieg der DOC-Konzentration zu erkennen, der nach einer Versuchszeit von 39 Stunden jedoch durch das Modell stark überschätzt wird. Die Abnahme der DOC-Konzentration im Zeitraum von 43 bis 57 Stunden korreliert am ehesten mit einer Elimination von 5 %. Eine Erklärung für die Abweichung der Modellwerte von den real gemessenen Konzentrationen könnte ein starker Frischwasserzusatz sein.

Im Rahmen einer Verdünnungsrechnung wurde ein enorm hoher Frischwasserzusatz von insgesamt 310 m³ bzw. 50 m³/h berechnet, der erforderlich wäre, um die Abweichung des letzten Messpunktes um 9:00 Uhr von den berechneten DOC-Konzentrationen zu erklären. Diese Abschätzung setzt aber die vollständige Einmischung des Frischwassers in das Beckenwasser voraus. Da der Frischwasserzusatz aber mit dem Reinwasser erfolgt und eine komplette Umwälzung des Beckenvolumens 4,9 Stunden erfordert, ist das Beckenwasser in der Regel mit Frischwasser angereichert, so dass die Verdünnungsrechnung zu einer Überschätzung des Frischwasserzusatzes führt.

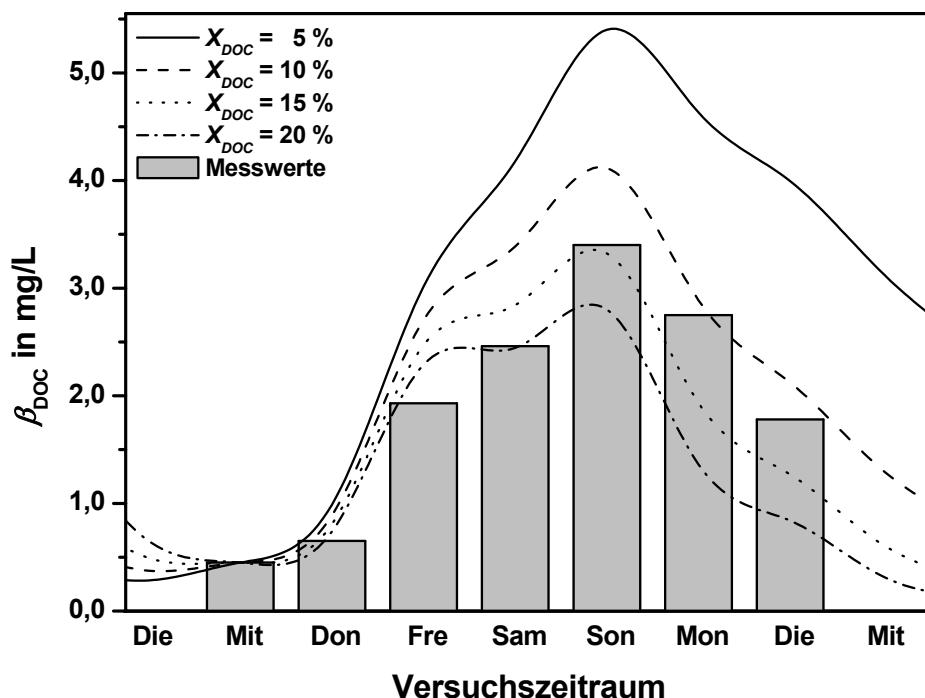


Abb. 45: Modellierung der DOC-Konzentration im Verlauf des Wochenprofils bei Annahme von verschiedenen Eliminationsraten bei der Aufbereitung. Die DOC-Messwerte sind als graue Balken hinterlegt.

Wie bereits in Kapitel 4.4 diskutiert, war der im Wochenprofil dargestellte Zeitraum gekennzeichnet durch wenige hochsommerliche Tage innerhalb einer Schlechtwetterperiode. Aufgrund der relativ guten Wasserqualität war es, abgesehen von den regelmäßigen Filterspülungen, vermutlich nicht notwendig große Mengen Frischwasser zum Beckenwasser zuzusetzen. Daher wurde dieser Zeitraum für eine Validierung der Modellrechnung verwendet. Abb. 45 zeigt den Verlauf der DOC-Konzentration anhand der Modelldaten für eine angenommene Elimination von 5, 10, 15 und 20 % sowie anhand der real gemessenen DOC-Konzentrationen (grau hinterlegt). Der DOC-Eintrag wurde genau wie in der vorangegangenen Berechnung über die Besucherzahlen, die tageszeitliche Verteilung und den Besuchergleichwert stündlich in das Modell einbezogen. Der erste Messwert wurde

durch die Wahl geeigneter Startbedingungen (DOC-Konzentration) für die verschiedenen Eliminationen angepasst.

Der Verlauf der real gemessenen DOC-Konzentrationen ließ sich sehr gut mit den Modelldaten abbilden. Deutlich war bei den Modelldaten und den Messwerten der starke Anstieg der DOC-Konzentrationen am 4. Tag (Freitag) zu erkennen. Das Maximum wurde sowohl bei den Messwerten als auch im Modell am 6. Tag erreicht und nahm dann langsam wieder ab. Die Modelldaten mit einer angenommenen Elimination von 10 bis 15 % bilden die Wirklichkeit am besten ab, obwohl die prognostizierten Konzentrationen am 4. und 5. Tag die tatsächlichen Konzentrationen teilweise überschritten. Aufgrund der hohen Besucherzahlen wurden die Sandfilter in diesem Zeitraum täglich gespült, wodurch ein Teil des Beckenwassers durch Frischwasser ersetzt wurde. Dies kann die Überschätzung der DOC-Konzentrationen teilweise erklären.

Wichtige Einflussgrößen für die Entwicklung der DOC-Konzentration im Schwimmbeckenwasser sind die DOC-Ausgangskonzentration, der DOC-Eintrag pro Badegast und die DOC-Elimination im Verlauf eines Aufbereitungszyklus. Im Rahmen einer Optimierung mit der Fehlerquadratmethode wurden Werte für diese drei Parameter gesucht, bei denen die durch Messung gefundenen Werte und die Modellwerte in dem Sinne möglichst wenig abweichen, dass

$$F = \sum_{v=1}^N [\rho_{DOC_v} - C_{DOC_v}]^2 \quad (Gl. 13)$$

mit: F : Fehlerquadratsumme, in mg^2/L^2

ρ_{DOC} : DOC-Messwert im Schwimmbeckenwasser (um 18 Uhr), in mg/L

C_{DOC} : DOC-Konzentration aus Modellrechnung (um 18 Uhr), in mg/L

minimal wird (BRONSTEIN ET AL. 1993).

Abb. 46 zeigt das auf diese Weise optimierte Modell im Vergleich zu den real gemessenen Konzentrationen (als graue Balken hinterlegt). Die beste Übereinstimmung der Modellwerte mit den gemessenen Konzentrationen ergab sich bei einer DOC-Startkonzentration von 0,48 mg/L und einer DOC-Elimination über die Aufbereitung von 9,95 %. Diese beiden Werte korrelieren sehr gut mit den beobachteten DOC-Konzentrationen und ermittelten Eliminationen bei der Flockungfiltration. Eine Abweichung ergab sich bei der Optimierung des DOC-Eintrags pro Badegast. Während die Kalkulation des Besuchergleichwerts aus den Messwerten zu einem Eintrag von 1,09 g pro Badegast führte (siehe Kapitel 4.2), ergab sich durch die Anpassung des Modells ein DOC-Eintrag von 0,795 g pro Person. Dieser Wert liegt jedoch innerhalb des Schwankungsbereichs der Messwerte, die zur Kalkulation des Besuchergleichwerts in dieser Untersuchung verwendet wurden und in einer ähnlichen Größenordnung wie die in der Literatur genannten Werte (CARLSON ET AL. 1968, CARLSON UND HÄSSELBARTH 1972, HERSCHEMAN 1980).

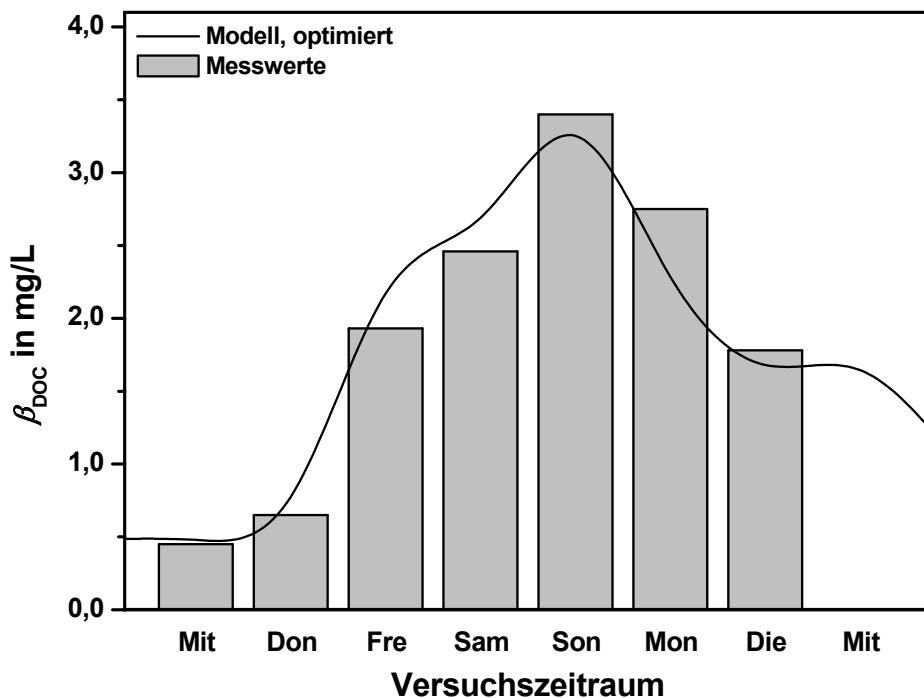


Abb. 46: Optimiertes Modell zur Abschätzung der DOC-Konzentrationen im Verlauf des Wochenprofils bei einer optimierten Elimination von 10 %. Die DOC-Messwerte sind als graue Balken hinterlegt.

Insgesamt ließ sich der Verlauf der DOC-Konzentrationen durch die Modellrechnungen sehr gut abbilden. Obwohl ein relativ einfaches Modell angewendet wurde, waren die Abweichungen zu den real gemessenen DOC-Konzentrationen gering. Im Mittel wurden die Konzentrationen durch das Modell eher überschätzt, was sich durch den Zusatz von Frischwasser im Realbetrieb und durch einen tendenziell zu hohen Besuchergleichwert erklären lässt. Außerdem stellt die Annahme eines konstanten DOC-Umsatzes eine Vereinfachung dar, die weder eine Veränderung der Charakteristik der organischen Belastungsstoffe, z.B. durch die Chlorung oder durch eine Fraktionierung als Folge der Flockung und Filtration, noch eine abnehmende Effizienz der Aufbereitung durch die Beladung des Filters berücksichtigt. Beide Effekte führen in der Regel zu einer geringer werdenden DOC-Elimination und sind besonders ausgeprägt bei hohen Aufbereitungsleistungen und fehlendem DOC-Eintrag. Da die Aufbereitung im Schwimmbad in der Regel einen DOC-Umsatz von 0,05 bis maximal 0,2 aufweist, die Filter regelmäßig gespült werden und täglich neu Belastungsstoffe eingetragen werden, ist diese Vereinfachung jedoch zulässig.

Das verwendete Modell ist dazu geeignet, die zu erwartende DOC-Belastung abzuschätzen. Damit lässt sich auch die Basis für ein frühzeitiges Steuern der Aufbereitung legen, so dass die Konzentration der Belastungsstoffe im Beckenwasser durch geeignete Maßnahmen wie vorgezogene Filterspülungen, einen erhöhten Frischwasserzusatz oder den Einsatz weitergehender Aufbereitungsverfahren vermindert werden kann. Auf diese Weise kann einem hohen Besucheraufkommen und einer damit einhergehenden erhöhten DNP-Bildung gegengesteuert werden. Insbesondere vor dem Hintergrund der zeitlich verzögerten DNP-Bildung (gemessen an den Parametern AOX und THM) besteht damit eine Möglichkeit, das Schwimmbeckenwasser auch in Hochlastphasen qualitativ hochwertig zu halten.

4.6 Modellreaktionen zur DNP-Bildung

4.6.1 Wiederholte Chlorung von Schwimmbeckenwasser

Eine Methode zur Abschätzung der bei der Chlorung eines Rohwassers maximal auftretenden DNP-Konzentrationen, ist die Bestimmung des DNP-Bildungspotenzials. Dabei wird das Wasser einmalig mit einer hohen Chlordosis von 20 mg/L umgesetzt. Dies entspricht allerdings nicht der Praxis der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser. Bei dieser werden in jedem Aufbereitungszyklus geringe Mengen an Chlor zugesetzt. Aufgrund der Kreislaufführung des Wassers wiederholt sich dieser Vorgang im Verlauf eines Tages jedoch mehrmals.

Um das maximale DNP-Bildungspotenzial eines Schwimmbeckenwassers mit der DNP-Bildung zu vergleichen, die bei einer mehrfachen Umsetzung mit geringen Chlor-konzentrationen resultiert, wurde die Probe OP_1B_040803 im Verlauf von sechs Tagen wiederholt mit HOCl-Lösung auf eine Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 0,6 \text{ mg/L}$ aufgestockt.

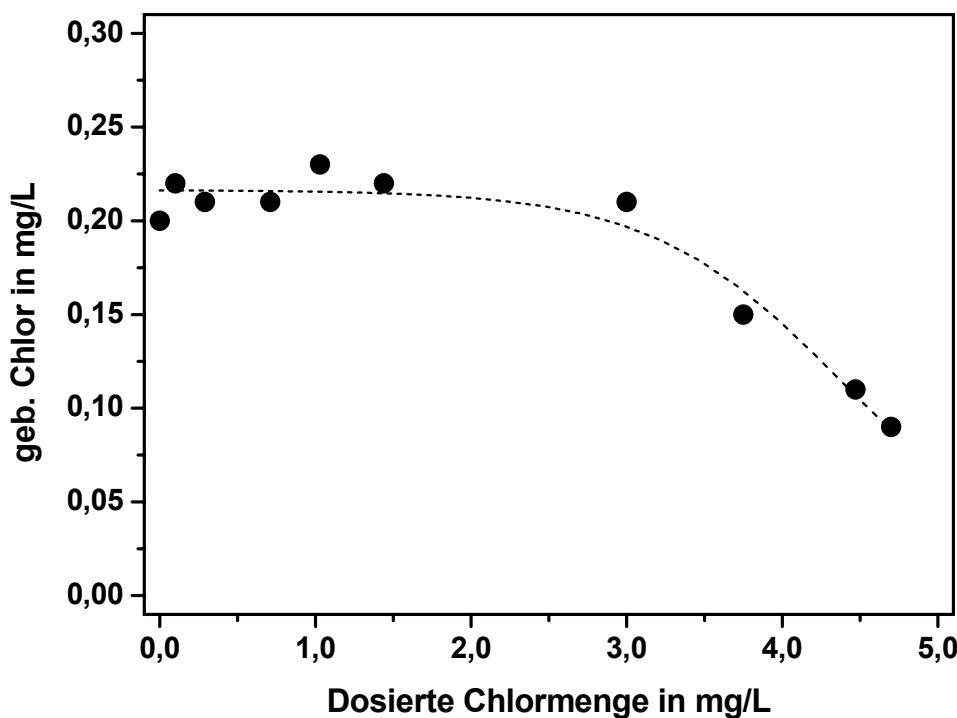


Abb. 47: Konzentration des gebundenen Chlors im Verlauf der Chlorung der Probe OP_1B_040803, aufgetragen gegen die insgesamt dosierte Chlormenge. Die Konzentration des freien Chlors wurde im Verlauf des Experiments zwischen $\rho(\text{Cl}_2) = 0,1 \text{ mg/L}$ und $\rho(\text{Cl}_2) = 0,7 \text{ mg/L}$ konstant gehalten.

In Abb. 47 ist die Konzentration des gebundenen Chlors gegenüber der eingesetzten Chlordosis dargestellt. Im Verlauf der ersten 72 Stunden bzw. unterhalb einer Chlordosis von 3 mg/L, blieb die Konzentration des gebundenen Chlors konstant bei 0,2 mg/L und nahm danach mit zunehmender Chlorzugabe linear ab. Der Grund dafür ist in der Elimination der Chloramine im Rahmen einer Knickpunktchlorung zu sehen (vgl. Gl. 5 und Gl. 6). Bis zu einer Chlordosis von 3 mg/L blieb auch die DOC-Konzentration konstant bei 3,5 mg/L. Bei höheren Chlormengen nahm die DOC-Konzentration ab und blieb im weiteren Verlauf der Reaktion konstant bei 2,7 mg/L. Die Abnahme der DOC-Konzentration um 25 % im Verlauf

der Untersuchungen kann auf die Oxidation organischer Verbindungen durch das zugesetzte Chlor zurückgeführt werden. Eine Elimination organischer Belastungsstoffe durch die Oxidation mit Chlor war im Rahmen von Modellexperimenten auch von JUDD UND BLACK (2000) bzw. von JUDD UND BULLOCK (2003) beobachtet worden.

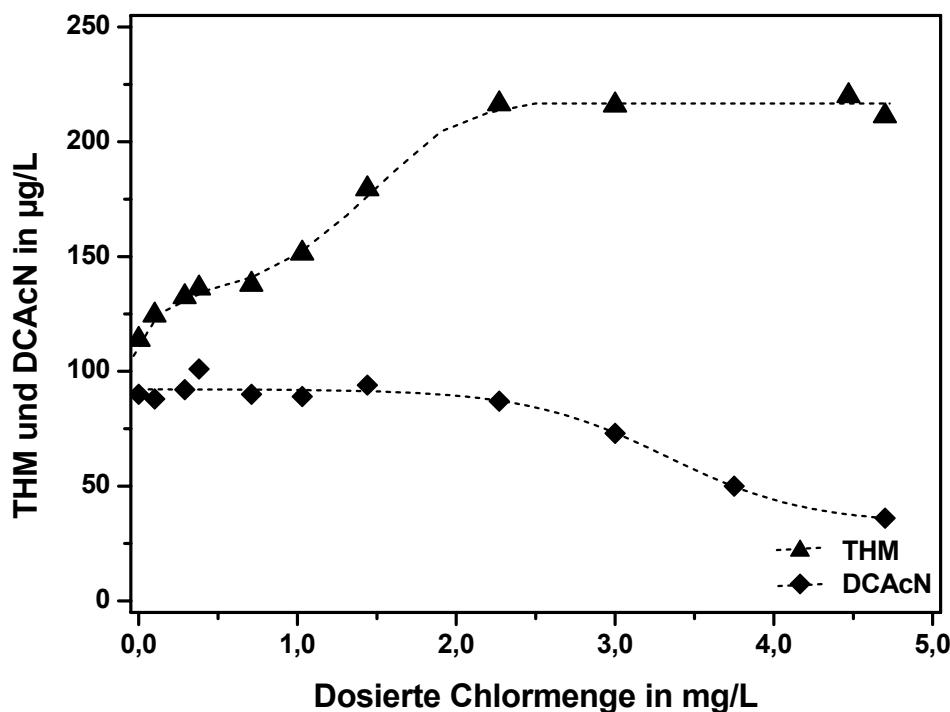


Abb. 48: Konzentration der Trihalogenmethane (als Chloroform) und des Dichloracetonitrils im Verlauf der Chlorung der Probe OP_1B_040803, aufgetragen gegen die insgesamt dosierte Chlormenge. Die Konzentration des freien Chlors wurde im Verlauf des Experiments zwischen $\rho(\text{Cl}_2) = 0,1 \text{ mg/L}$ und $\rho(\text{Cl}_2) = 0,7 \text{ mg/L}$ konstant gehalten.

Abb. 48 zeigt die Konzentration der Trihalogenmethane und des Dichloracetonitrils im Verlauf der Chlorungsexperimente. Bei den THM war mit steigender Chlordosis bzw. längerer Reaktionszeit zunächst ein linearer Anstieg der Konzentration von 114 µg/L auf etwa 220 µg/L zu beobachten. Ab einer Chlordosis von 2,3 mg/L Chlor und einer Reaktionszeit von 48 Stunden erfolgte dann keine weitere THM-Bildung mehr. Der Vergleich dieser THM-Konzentrationen mit dem THM-Bildungspotenzial von 227 µg/L zeigte, dass die wiederholte Chlorung eines Schwimmbeckenwassers im Verlauf der Aufbereitung zu einer ähnlichen THM-Bildung führte wie eine einmalige Chlorung mit hohen Chlorkonzentrationen. Demzufolge ist das maximale THM-Bildungspotenzial sehr gut geeignet, um die zu erwartende THM-Bildung im Schwimmbeckenwasser bei gegebener Verschmutzung des Wassers abzuschätzen. Die beobachtete THM-Bildung lag jedoch um etwa den Faktor zwei über den in Beckenwasserproben üblicherweise beobachteten THM-Konzentrationen. Der Grund dafür dürfte der im Freibad herrschende intensive Gas austausch mit der Atmosphäre sein, der zu einer Elimination der THM aus dem Beckenwasser führt.

Demgegenüber nahm die Konzentration des Dichloracetonitrils im Verlauf der Chlorung von 90 µg/L auf 35 µg/L ab. Die Dichloracetonitrilkonzentration, die im Zusammenhang mit dem THM-Bildungspotenzial ermittelt wurde, lag sogar bei nur 9 µg/L. Das Dichloracetonitril stellt

demzufolge ein Zwischenprodukt der Chlorung dar, das bei höheren Chlordosen bzw. längeren Reaktionszeiten weiter umgesetzt wird. Dichloracetonitril eignet sich deshalb nicht als Qualitätsparameter für das Beckenwasser, da es im Verlauf der Chlorung leichter eliminiert wird als der Großteil der DNP.

Die AOX-Konzentration nahm bei der Chlorung von 260 µg/L in der Beckenwasserprobe auf durchschnittlich 290 µg/L zu. Diese Konzentration wurde bereits nach einer Reaktionszeit von wenigen Stunden beobachtet. Ähnliche AOX-Konzentrationen wurden bei einer einmaligen Chlorung über 48 Stunden mit einer anfänglichen Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 20 \text{ mg/L}$ im Rahmen der Bestimmung des maximalen AOX-Bildungspotenzials erhalten. Im Rahmen zahlreicher Probenahmen in den untersuchten Bädern wurde die gute Übereinstimmung der maximalen AOX-Bildungspotenziale mit den AOX-Konzentrationen im Beckenwasser bestätigt. Lediglich an Tagen mit sehr hohem Besucheraufkommen lag die maximale AOX-Bildung höher als die AOX-Konzentration im Beckenwasser. Daraus lässt sich ableiten, dass sich das maximale AOX-Bildungspotenzial zur Abschätzung der unter Normalbedingungen im Verlauf mehrerer Aufbereitungszyklen zu erwartenden DNP-Bildung im Schwimmbeckenwasser eignet. Die häufig beobachtete, exakte Übereinstimmung kann damit erklärt werden, dass bei den AOX-Verbindungen im Gegensatz zu den THM nur in geringem Maße von einer Elimination durch den Gasaustausch mit der Atmosphäre auszugehen ist.

Die wiederholte Chlorung im Verlauf der Schwimmbeckenwasseraufbereitung kann zu einer Elimination von Stoffen führen, die durch Chlor oxidiert werden. Dazu gehören etwa 25 % der gelösten organischen Verbindungen, die im Verlauf der Chlorung teilweise mineralisiert werden, sowie die Chloramine. Bei der wiederholten Chlorung mit geringen Chlordosen entstehen ähnliche THM-Konzentrationen, wie bei einer einmaligen Chlorung mit einem deutlichen Überschuss an freiem Chlor. Einzelne DNP, wie z.B. die halogenierten Acetonitrile, entstehen als Zwischenprodukte der Chlorung und werden im weiteren Verlauf der Reaktion durch die oxidative Wirkung des Chlors weiter umgesetzt und dadurch wieder eliminiert.

4.6.2 Chlorung von belastetem Filtersand

Um den Einfluss beladener Sandfilter auf die Freisetzung organischer Stoffe in das Schwimmbeckenwasser und die daraus entstehende DNP-Bildung abzuschätzen, wurde in Batchexperimenten beladener Filtersand mit Reinstwasser, Trinkwasser und Chlorlösungen verschiedener Konzentrationen umgesetzt. Dabei wurde bei einem Feststoff zu Flüssigkeitsverhältnis von 25 bis 37 g/L gearbeitet. Abb. 49 zeigt die Freisetzung organischer Stoffe (als DOC) und DNP (als AOX) bzw. die entsprechenden, bei der zusätzlichen Chlorung gebildeten DNP.

Unabhängig vom Chlorgehalt des zur Elution verwendeten Wassers wurde bei der Verwendung von Reinstwasser eine DOC-Freisetzung von 0,35 mg/g Filtersand beobachtet. Die DOC-Freisetzung bei Verwendung von Karlsruher Trinkwasser war mit 0,24 mg/g Filtersand rund 30 % niedriger. Bei der Elution mit Reinstwasser wurden vom beladenen Filtersand 1,2 µg/g AOX freigesetzt, bei der Elution mit dem höher mineralisierten Trinkwasser mit 0,9 µg/g wiederum etwa 30 % weniger. Im Verlauf einer 48 Stunden andauernden Chlorung mit einer Ausgangskonzentration an freiem Chlor von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ wurden zusätzlich

weitere $0,6 \mu\text{g/g}$ AOX gebildet, bei einer Ausgangskonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ wurden zusätzlich $1,2 \mu\text{g/g}$ AOX gebildet. Die THM-Bildung bei der Chlorung war mit $0,03$ bzw. $0,09 \mu\text{g/g}$ Filtermaterial gering.

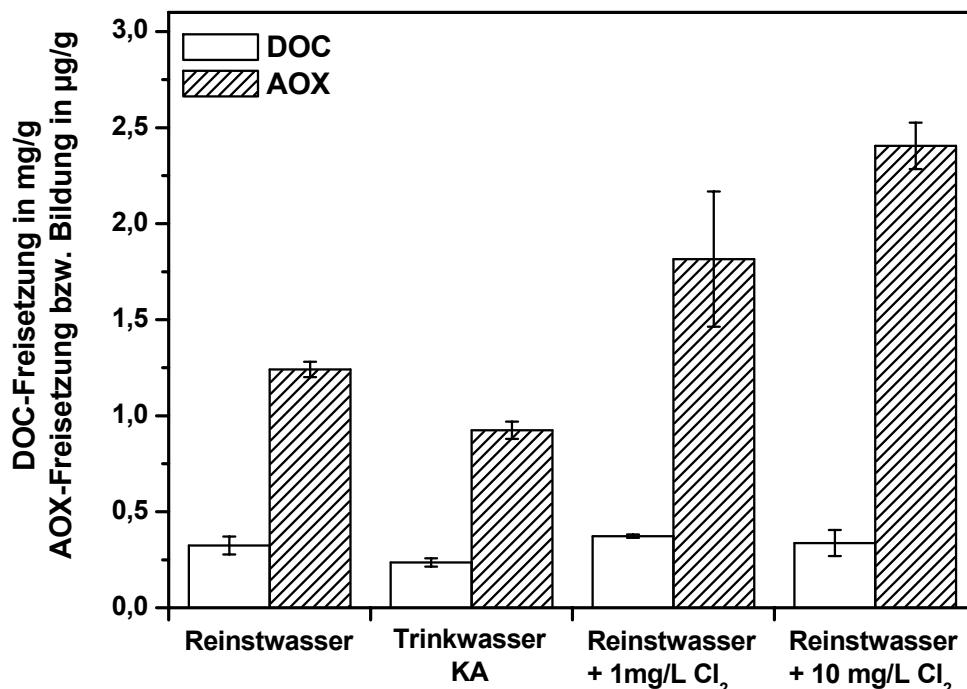


Abb. 49: *DOC- und AOX-Freisetzung bzw. Bildung aus beladenem Filtersand aus dem Hallenbad IP_2 bei Batchversuchen mit Reinstwasser, Trinkwasser und verschiedenen konzentrierten Chlorlösungen bezogen auf die Einwaage an Filtersand.*

Ein geschlossener Sandfilter mit einem Füllvolumen von $7,4 \text{ m}^3$, wie er z.B. für die Aufbereitung des Nichtschwimmerbeckens in Freibad OP_1 eingesetzt wird, enthält rund $11,8$ Tonnen Filtersand mit einer durchschnittlichen Schüttichte von $1,6 \text{ g/cm}^3$. Mit den ermittelten Freisetzungsraten und einem angenommenen Beckenvolumen von 780 m^3 , würde die 48-stündige Umwälzung des Beckenwassers über ein gleichmäßig beladenes Sandfilter dieser Größe zu einer Erhöhung der DOC-Konzentration um $3,6 \text{ mg/L}$ führen. Damit verbunden wäre bei einer Desinfektion des Beckenwassers mit einer Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ eine Erhöhung der AOX-Konzentration um $9,1 \mu\text{g/L}$ und eine Erhöhung der THM-Konzentration um $0,5 \mu\text{g/L}$. Da die untersuchte Filtersandprobe aus den obersten Schichten des Sandfilters entnommen wurde, die besonders stark mit Belastungsstoffen angereichert sind, stellen die abgeschätzten Konzentrationen ein Worst-Case-Szenario dar. Während die abgeschätzte DOC-Freisetzung aus einem beladenen Filter mit $3,6 \text{ mg/L}$ wahrscheinlich zu hoch waren, lagen die Werte für die DNP-Bildung aus den im Filter festgelegten Stoffen in einer realistischen Größenordnung. Bei Untersuchungen von ERDINGER UND SONNTAG (1990) wurde im Ablauf eines beladenen Sandfilters eine um 10 bis max. $50 \mu\text{g/L}$ höhere AOX-Konzentration gemessen als im Zulauf des Filters.

4.6.3 Chlorung körperbürtiger Stoffe und natürlicher, organischer Substanzen

Beim Schwimmen und Baden gibt der Mensch verschiedenste Stoffe an das Schwimmbeckenwasser ab. Dabei handelt es sich um partikuläres Material wie Haare oder Hautschuppen, aber auch um gelöste Stoffe, die im Schweiß und Urin enthalten sind. Um den Einfluss dieser körperbürtigen Substanzen (*materials of human origin*, MHO) auf die DNP-Bildung im Schwimmbeckenwasser zu untersuchen, wurden in Modellexperimenten sowohl partikuläre Substanzen wie Hautschuppen und Haare als auch lösliche Kontaminanten wie Schweiß und Urin gechlort. Abb. 50 zeigt die Chlorzehrung im Verlauf der Reaktion mit den MHO. Es war ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der partikulären und gelösten Belastungsstoffen zu erkennen. Bei der Chlorung von Urin und Schweiß war es im Verlauf der Reaktion mehrfach erforderlich Chlor nachzudosieren. Nach einer Reaktionszeit von 120 Stunden betrug die Chlorzehrung jeweils etwa 22 mg/L bzw. 3,7 mg Cl₂ pro Milligramm DOC. Demgegenüber war die Chlorzehrung bei der Chlorung von Haut und Haaren (Einwaage jeweils 5,6 mg/L) mit 5,8 mg/L bzw. 3,8 mg/L nur geringfügig höher als bei der Kontrollprobe (Karlsruher Trinkwasser) mit einer Chlorzehrung von 2,7 mg/L.

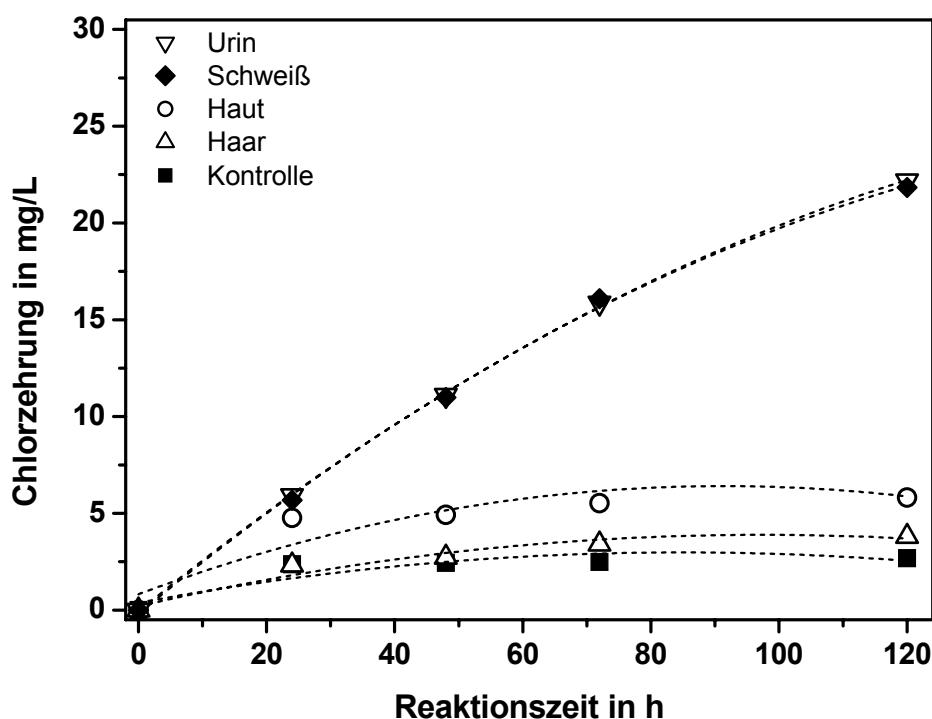


Abb. 50: Chlorzehrung im Verlauf der Modellexperimente zur Chlorung körperbürtiger Substanzen.

Die Messung der DOC-Konzentrationen zeigte, dass die partikulären Substanzen nur in sehr geringem Maße lösliche organische Stoffe an das Wasser abgaben. Lediglich bei den Untersuchungen mit Hautschuppen konnte im Vergleich zur Kontrollprobe eine Freisetzung von $\rho(\text{DOC}) = 0,3 \text{ mg/L}$ beobachtet werden, die über den gesamten Untersuchungszeitraum konstant blieb. Bei den Experimenten zur Chlorung von Urin und Schweiß war die DOC-Konzentration zu Beginn des Versuchs auf 5 mg/L eingestellt worden. Im Verlauf der Chlorung von Schweiß kam es zu keiner nennenswerten Abnahme der DOC-Konzentration,

während die DOC-Konzentration bei der Chlorung von Urin bereits nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden um 15 % abgenommen hatte (Abb. 91 im Anhang).

Aufgrund der geringen Chlor-Zehrung und der gleichbleibenden DOC-Konzentrationen war im Verlauf der Reaktion der partikulären Belastungsstoffe eine geringe DNP-Bildung zu erwarten. Demgegenüber sollten die gelösten Substanzen einen größeren Anteil an der DNP-Bildung haben. Abb. 51 zeigt den Vergleich der AOX- und THM-Potenziale bei der Chlorung der verschiedenen körperbürtigen Substanzen nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden.

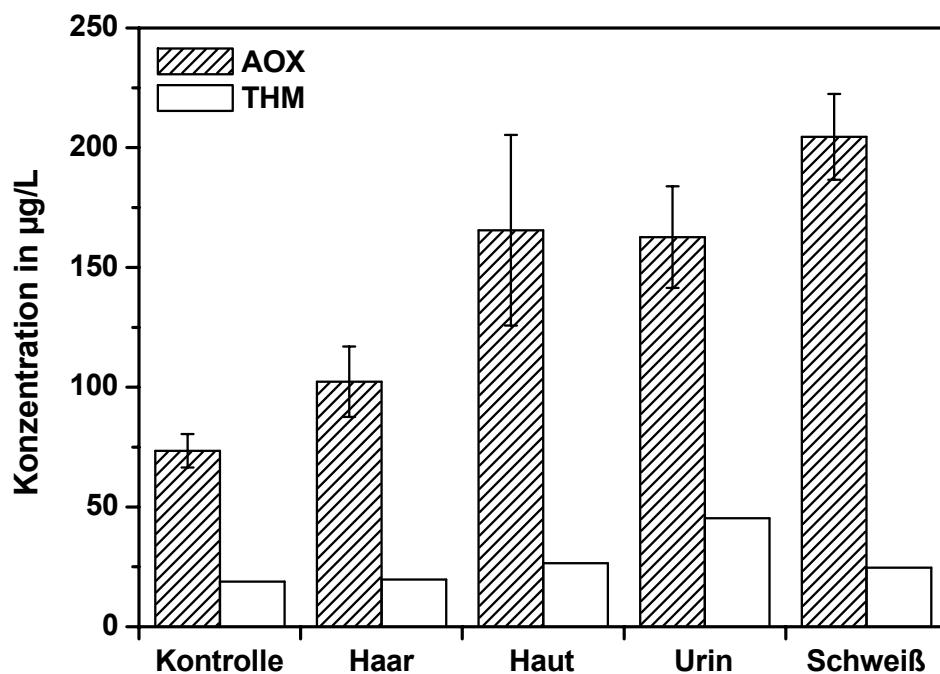


Abb. 51: AOX- und THM-Bildung bei der Chlorung körperbürtiger Substanzen nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden (bei Haaren und Haut Einwaage jeweils 5,6 mg/L; bei Urin und Schweiß ρ (DOC) = 6 mg/L).

Während das THM-Bildungspotenzial bei der Chlorung von Urin am höchsten war, war die AOX-Bildung bei der Chlorung von Schweiß um etwa 20 % höher. Die Chlorung der Hautschuppen führte zu einer sehr hohen AOX-Bildung, die mit 166 µg/L bei einer Einwaage von 6 mg Hautschuppen pro Liter trotz einer sehr geringen DOC-Freisetzung und Chlorzehrung ähnlich hoch war wie bei der Chlorung von Urin. Bei der Chlorung von Schweiß wurden offensichtlich teilweise stabile Intermediate gebildet, die nicht in jedem Fall zu THM weiterreagierten. Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit von 48 auf 120 Stunden führte die Chlorung von Urin zu einem ähnlich hohen AOX-Bildungspotenzial wie die Chlorung von Schweiß.

Für eine Bildung von gebundenem Chlor oder halogenierten Acetonitrilen ist das Vorhandensein stickstoffhaltiger Präkursoren erforderlich, was bei allen untersuchten Substraten gegeben war. Tab. 11 zeigt die Konzentrationen von gebundenem Chlor und Dichloracetonitril bei der Chlorung der verschiedenen Substrate.

Wiederum zeigten die gelösten Verbindungen ein höheres Bildungspotenzial als die partikulären Substanzen. Im Hinblick auf die im Freibad beobachteten Werte für das

gebundene Chlor, ist sehr wahrscheinlich Urin als wichtigste Belastungsquelle zu nennen. Bei einer DOC-Konzentration von 4 mg/L wurde eine Konzentration von 0,5 mg/L gebundenes Chlor beobachtet. Alle weiteren untersuchten Verbindungen zeigten keine ausgeprägte Bildung von gebundenem Chlor. Auch die Bildung von Dichloracetonitril war beim Urin mit 17 µg/L am höchsten. Haut bildete 10 µg/L Dichloracetonitril, Schweiß lediglich 8 µg/L. Diese Konzentrationen liegen deutlich unter den im Freibad beobachteten Konzentrationen. Konzentrationen von $\rho(\text{CHCl}_2\text{CN}) > 50 \mu\text{g/L}$, die teilweise im Schwimmbeckenwasser beobachtet wurden, können nur durch einen kombinierten Eintrag von Urin, Haut und Schweiß oder eine weitere bislang nicht identifizierte Eintragsquelle von N-Verbindungen in das Schwimmbeckenwasser erklärt werden.

Tab. 11: Mittelwerte und Standardabweichungen für gebundenes Chlor und Dichloracetonitril bei der Chlorung körperfüriger Substanzen (n = 4).

Probe	Geb. Chlor in mg/L	Dichloracetonitril in µg/L
Kontrolle	0,1 ± 0,1	0,9 ± 0,2
Haar	0,2 ± 0,1	1,7 ± 0,4
Haut	0,2 ± 0,0	9,9 ± 1,4
Urin	0,5 ± 0,1	17,3 ± 1,2
Schweiß	0,1 ± 0,0	7,5 ± 1,0

Urin, Haare und Hautschuppen wurden bereits in Untersuchungen von KIM ET AL. (2002) auf ihre DNP-Bildung bei der Chlorung von Schwimmbeckenwasser untersucht. Dabei wurde unter anderem auch das THM-Bildungspotenzial nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden untersucht. Aufgrund der Diversität des Probenmaterials war mit einer erheblichen Schwankungsbreite der THM-Bildungspotenziale zu rechnen. Bei der Chlorung von Urin wurde jedoch eine gute Übereinstimmung der spezifischen THM-Bildung beobachtet. KIM ET AL. (2002) beobachteten eine THM-Bildung von 10,8 µg/mg C, während in der vorliegenden Untersuchung eine THM-Bildung von 9,9 µg/mg C ermittelt wurde. Auch bei der Chlorung von Haaren und Haut wurde bezogen auf die Einwaage in beiden Untersuchungen eine ähnliche THM-Bildung ermittelt. Das spezifische THM-Bildungspotenzial war in der Untersuchung von KIM ET AL. (2002) aufgrund einer größeren DOC-Freisetzung jedoch wesentlich geringer. Eine Ursache für die unterschiedliche Freisetzung gelöster Verbindungen aus dem partikulären Material könnten Unterschiede in der Körperhygiene der Versuchspersonen sein.

In weiteren Chlorungsexperimenten wurden die wichtigsten Inhaltsstoffe im Schweiß und Urin einzeln und in der Mischung auf ihr DNP-Bildungspotenzial untersucht. Als Untersuchungsgegenstand diente synthetischer Urin, der auf Basis einer NASA-Studie (PUTNAM 1971) erstmals von JUDD UND JEFFREY (1995) zur Simulation einer Schwimmbeckenwasserverunreinigung verwendet wurde, und in der vorliegenden Untersuchung um den

Faktor 10^{-5} entsprechend einem Eintrag von 200 mL Urin oder Schweiß pro Badegast in 2 m³ Schwimmbeckenwasser verdünnt wurde.

Tab. 12 zeigt die AOX- und THM-Bildungspotenziale für die verschiedenen organischen Stickstoff- und Kohlenstoffquellen in Urin und in Schweiß. Eine Bildung von halogenierten Acetonitrilen wurde bei keinem der Stoffe beobachtet.

Tab. 12: Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale (formation potential, FP) der Inhaltsstoffe des Body-Fluid-Analogs (BFA).

Modellsubstanz	Spez. THM-FP (in µg/mg C)	Spez. AOX-FP (in µg/mg C)
Harnstoff	3,0 ± 0,5	4,0 ± 2,6
Kreatinin	3,6 ± 0,4	8,0 ± 7,1
Histidin	45,3 ± 2,4	227 ± 15
Hippursäure	3,2 ± 0,1	3,2 ± 1,6
Harnsäure	2,0 ± 0,0	15,4 ± 5,0
Zitronensäure	32,8 ± 0,6	7,4 ± 2,2
BFA	18,7 ± 0,0	23,0 ± 3,4

Mit Ausnahme der Zitronensäure, die als β -Ketosäure eine hohe Reaktivität gegenüber Chlor aufweist, enthalten alle weiteren untersuchten Verbindungen reaktive Stickstoffatome in ihrer Molekülstruktur. Außer bei der Hippursäure und in geringerem Maße beim Kreatinin war bei allen Modellsubstanzen eine starke Chlorzehrung beobachtet worden. Beim Kreatinin wurde darüber hinaus eine hohe Konzentration des gebundenen Chlors von 2,6 mg/L gemessen, was auf die Bildung stabiler N-ChlorkreatininDerivate zurückzuführen ist (TACHIKAWA ET AL. 2005). Zitronensäure und Histidin wiesen ein hohes spezifisches THM-Bildungspotenzial von 32,8 µg/mg C bzw. 45,3 µg/mg C auf, während die anderen Verbindungen mit 2 bis 4 µg/mg C nur in geringem Maße zur THM-Bildung im Schwimmbeckenwasser beitragen können. Eine starke AOX-Bildung war nur beim Histidin zu beobachten, das ein AOX-Bildungspotenzial von 227 µg/mg C aufwies. Die Struktur des Histidins beinhaltet neben einer freien Aminogruppe einen Imidazolring, der gegenüber einer elektrophilen Substitution durch Chlor aktiviert ist. Deshalb könnte nach der Chlorung von Histidin zusätzlich zum N-Chlorhistidin auch 2-Chlorhistidin als Reaktionsprodukt auftreten und für die hohen AOX-Konzentrationen verantwortlich sein. Da beim Eintrag von Urin oder Schweiß etwa 10 % des gelösten organischen Kohlenstoffs auf Histidin zurückgeführt werden können, könnte Histidin auch für einen großen Teil der durch die körperfürigen Substanzen verursachten AOX-Bildung im Schwimmbeckenwasser verantwortlich sein.

Über den Eintrag von Urin und Schweiß in das Schwimmbeckenwasser gibt es unterschiedliche Angaben in der Literatur. Sie reichen von einem durchschnittlichen Eintrag von 50 mL Urin und 200 mL Schweiß pro Badegast (JUDD UND BLACK 2000) bis zu 160 mL Urin (GUNKEL UND JESSEN 1986) und 950 mL Schweiß pro Badegast und Stunde bei

Leistungsschwimmern (TACHIKAWA ET AL. 2005). Setzt man die jeweils höheren Eintragsmengen für eine Abschätzung der DNP-Bildung an (160 mL Urin und 950 mL Schweiß), so kann im Beckenwasser von Freibad OP_1 bei 1000 Besuchern pro Tag eine THM-Bildung von 12 µg/L und eine AOX-Bildung von 67 µg/L durch den Eintrag von Schweiß und Urin erklärt werden. Dies entspricht 27 % der durchschnittlichen THM-Konzentration und rund 33 % der durchschnittlichen AOX-Konzentration im Beckenwasser. Bei der Verwendung von 25 mL BFA als ein Besucheräquivalent, was eher den geringeren Eintragsmengen an Urin und Schweiß entspricht, resultiert bei 1000 Besuchern im Beckenwasser von Freibad OP_1 eine THM-Bildung von 2 µg/L und eine AOX-Bildung von 49 µg/L. Die Ergebnisse zeigen, dass BFA eine Möglichkeit darstellt, die Belastung im Beckenwasser durch gelöste Stoffe zu simulieren. Die ermittelte AOX- und THM-Bildung lag im Rahmen der für den Eintrag von Urin und Schweiß angegebenen Schwankungsbreite. Es wurden allerdings bei der Chlorung von BFA etwas geringere THM-Konzentrationen ermittelt als bei der Chlorung von Urin und Schweiß.

Tab. 13: Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale der natürlichen organischen Substanz verschiedener Füllwässer und eines Braunwassarsees (Hohlohsee).

Modellsubstanz	Spez. THM-FP (in µg/mg C)	Spez. AOX-FP (in µg/mg C)
Füllwasser IP_1, IP_2 und OP_1	35,7 ± 3,7	128 ± 3
Füllwasser IP_4	44,9 ± 1,3	119 ± 7
Hohlohsee ¹⁾	133 ± 3	193 ± 16

¹⁾Hochmoorsee im Nordschwarzwald

Auch die als Füllwässer verwendeten Trinkwässer enthalten organische Stoffe, die mit Chlor reagieren können und zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten beitragen. Tab. 13 zeigt die DNP-Bildungspotenziale für zwei verschiedene Füllwässer und für Wasser eines Hochmoorsees, das als Modellsubstanz für natürliche organische Substanzen verwendet wurde. Mit einem THM-Bildungspotenzial von 36 bis 45 µg/mg C liegt die durch das Füllwasser bedingte THM-Bildung im Bereich der THM-Bildung durch reaktive, körperfürchtige Komponenten. Das AOX-Bildungspotenzial liegt mit 120 bis 130 µg/mg C deutlich über der AOX-Bildung durch die körperfürchtigen Substanzen, lediglich das Histidin weist ein höheres AOX-Bildungspotenzial auf. Das Füllwasser trägt damit zu einem nicht unerheblichen Teil der DNP-Bildung in den öffentlichen Bädern bei. KIM ET AL. (2002) zeigten in Modellexperimenten, dass die THM-Bildung, die auf die natürlichen organischen Substanzen des Füllwassers zurückgeht, durch den Eintrag von körperfürchtigen Substanzen um über 30 % reduziert wurde. Durch den Eintrag stickstoffhaltiger Substanzen wurde eine verstärkte Chlorzehrung beobachtet, die zur Bildung wenig reaktiver Chloramine führte. Dass natürliche organische Stoffe zu einer nennenswerten DNP-Belastung im Schwimmbeckenwasser führen, zeigten auch JUDD UND BULLOCK (2003), die in einem Modellschwimmbad eine Mischung der BFA-Komponenten als Modell für die Belastung durch Badegäste und Huminsäure als Modell für den Schmutzeintrag von Freiflächen verwendeten. Die THM-Bildung durch die Huminsäure war etwa acht Mal höher als die THM-Bildung bei der Dosierung der BFA-Mischung. Huminstoffe weisen einen hohen Anteil aromatischer

Strukturbestandteile auf, die bevorzugt mit Chlor reagieren können. Bei der Chlorung von Wasser aus dem Hohlohsee wurde sowohl für das THM- als auch für das AOX-Bildungspotenzial ein deutlich höherer Wert ermittelt als für die beiden untersuchten Füllwässer. Das Wasser aus dem Hohlohsee markiert die in Füllwässern maximal zu erwartenden DNP-Bildungspotenziale.

Bezogen auf den DOC-Gehalt der Füllwässer und ihr THM- und AOX-Bildungspotenzial waren die Füllwässer von IP_1, IP_2 und OP_1 für eine THM-Konzentration von maximal 21 µg/L und eine AOX-Konzentration von maximal 75 µg/L verantwortlich. Damit kann die Hälfte der THM- und ein Drittel der AOX-Konzentration im Beckenwasser des Freibads OP_1 erklärt werden. Im Hallenbad IP_4 kann eine THM-Konzentration von maximal 84 µg/L und eine AOX-Konzentration von maximal 223 µg/L durch das Füllwasser erklärt werden. Tatsächlich lag die durchschnittliche THM-Konzentration im Rohwasser jedoch nur bei 15 µg/L und die mittlere AOX-Konzentration bei 190 µg/L. Im Gegensatz zu den Proben aus dem Freibad OP_1 war das AOX- und THM-Bildungspotenzial der Proben aus dem Hallenbad IP_4 immer deutlich höher als die gemessenen THM- und AOX-Konzentrationen. Dies weist darauf hin, dass die DNP-Bildung im Hallenbad durch die Chlordosis limitiert war oder dass im Freibad durch die Sonneneinstrahlung eine intensivere Chlorierung der Präkursoren erfolgte.

4.6.4 DNP-Bildungspotenziale kosmetischer UV-Filtersubstanzen

UV-Filtersubstanzen (UFiS) kommen in nennenswerten Konzentrationen in kosmetischen Sonnenschutzprodukten vor und können daher insbesondere in Freibädern als DNP-Präkursoren von Bedeutung sein. Alle UFiS enthalten aromatische Molekülbestandteile in ihren Strukturen. Diese können bevorzugt mit dem Chlor im Beckenwasser reagieren (Strukturen siehe Tab. 23 im Anhang).

Tab. 14: Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale der UV-Filtersubstanzen.

Modellsubstanz	Spez. THM-FP (in µg/mg C)	Spez. AOX-FP (in µg/mg C)
BMDBM	296 ± 15	82,7 ± 8,8
BP3	74,3 ± 12,7	195 ± 7
MBC	15,4 ± 1,4	< 1,0
OCR	80,2 ± 3,6	8,3 ± 2,7
ODPABA	63,3 ± 1,5	118 ± 9
OMC	19,6 ± 0,5	5,3 ± 2,1
PBS	2,3 ± 0,1	2,7 ± 2,7

Tab. 14 zeigt die spezifischen AOX- und THM-Bildungspotenziale verschiedener UV-Filtersubstanzen. Hohe THM-Bildungspotenziale weisen der UVA-Filter BMDBM und die

UVB-Filter BP3, OCR und ODPABA auf. Eine hohe AOX-Bildung war bei BMDBM, BP3 und ODPABA zu beobachten. Die DNP-Bildungspotenziale dieser UV-Filter liegen um den Faktor 2 bis 10 über denen der körperbürtigen Substanzen und der natürlichen organischen Substanzen in den untersuchten Füllwassern. Lediglich die Huminstoffe im Wasser des Hohlohsees weisen ein ähnlich hohes DNP-Bildungspotenzial auf. Die UVB-Filter MBC, OMC und PBS zeigten eine sehr geringe Reaktivität gegenüber Chlor, und nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden wurden nur niedrige DNP-Konzentrationen gemessen.

Die THM-Bildungspotenziale der UV-Filtersubstanzen BMDBM, BP3, OCR und ODPABA lassen sich mit den Bildungspotenzialen von verschiedenen substituierten Phenolen vergleichen, die z.T. als Modellsubstanzen für NOM verwendet werden (GALLARD UND VON GUNTEL 2002 b). Dabei zeigt sich, dass die THM-Bildungspotenziale der UV-Filtersubstanzen mit 63 bis 296 µg/mg C ähnlich hoch sind wie beim Phenol (182 µg/mg C) und bei ortho- bzw. para-substituierten Phenolen (33,2 bis 166 µg/mg C). Demgegenüber weisen doppelt aktivierte Aromaten wie 1,3-Dihydroxybenzol mit 1575 µg/mg C ein um den Faktor 5 bis 20 höheres THM-Bildungspotenzial auf als die UV-Filtersubstanzen.

Entsprechend einer Abschätzung über den Eintrag von UV-Filtersubstanzen in Badegewässer von POIGER ET AL. (2004), die auf Grundlage einer Marktübersicht von Sonnenschutzprodukten und einer Besucherbefragung in öffentlichen Badeanstalten in der Schweiz erhoben wurden, lässt sich auch der Eintrag von UV-Filtersubstanzen in das Freibad OP_1 abschätzen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass 87 % der Badegäste Sonnenschutzprodukte verwenden, und etwa die Hälfte der Badenden auch mehrfach während eines Badetages Sonnenschutzprodukte auftragen. Ferner wurde angenommen, dass bei jeder Anwendung im Durchschnitt 10 g des Sonnenschutzmittels aufgetragen werden. Von den lipophilen UV-Filtern werden im Verlauf eines Beckenaufenthalts etwa 50 % abgewaschen, während bei den wasserlöslichen UV-Filtern von einer 100 %igen Abwaschung auszugehen ist. Die folgende Abschätzung berücksichtigt den direkten Eintrag der UV-Filter in die Becken von Freibad OP_1, wobei von einem gleichmäßigen Eintrag in alle Becken ausgegangen wurde. Eine Eintragsminderung durch Abduschen vor dem Betreten der Becken wurde nicht berücksichtigt.

Tab. 15 fasst die durchschnittliche Zusammensetzung der Sonnenschutzprodukte, die im Verlauf eines Betriebstages an das Beckenwasser abgegebenen Mengen und die daraus resultierenden THM- und AOX-Konzentrationen zusammen.

Bei 1000 Badegästen pro Tag können für das Freibad OP_1 alleine durch die eingetragenen UV-Filtersubstanzen eine THM-Bildung von 12,9 µg/L und eine AOX-Bildung von 5,6 µg/L erklärt werden. Dies entspricht rund 25 % der durchschnittlichen THM-Bildung im Beckenwasser des untersuchten Freibads. Demgegenüber kann die AOX-Bildung nur zu einem sehr kleinen Teil durch den Eintrag von UV-Filtersubstanzen und die Reaktion mit Chlor erklärt werden. Einer durchschnittlichen AOX-Konzentration in den untersuchten Beckenwasserproben von 202 µg/L steht eine AOX-Bildung durch die UV-Filtersubstanzen von lediglich 5,6 µg/L gegenüber.

Setzt man die im Rahmen dieser Untersuchungen gemessenen UV-Filterkonzentrationen (siehe Kapitel 4.3.2.1) als Basis für eine Kalkulation der daraus zu erwartenden DNP-Konzentrationen an, so resultiert eine THM- und AOX-Bildung von unter einem Mikrogramm pro Liter. Es ist jedoch davon auszugehen, dass durch die Reaktion der UV-Filter mit dem Chlor eine Minderung der UV-Filterkonzentrationen im Beckenwasser erfolgt und deshalb die

gemessenen Werte niedriger waren als der tatsächliche Eintrag. Zur Korrektur kann OCR als nicht reaktiver UV-Filter herangezogen werden. Basierend auf der gemessenen OCR-Konzentration und der durchschnittlichen Zusammensetzung der Sonnenschutzprodukte (POIGER ET AL. 2004) kann ein Eintrag von 14,1 g BMDBM, 8,8 g BP3 und 2,2 g ODPABA abgeschätzt werden, der zu einer DNP-Bildung von ρ (THM) = 2 µg/L und ρ (AOX) = 1 µg/L führen würde. Die Abschätzung der DNP-Bildung ergibt nach beiden Methoden deutlich geringere Werte als auf Basis der kalkulierten Eintragsmengen berechnet.

Tab. 15: Durchschnittliche Zusammensetzung der applizierten Sonnenschutzprodukte (nach POIGER ET AL. (2004)) und Abschätzung der UV-Filterkonzentrationen sowie der daraus maximal gebildeten DNP im Beckenwasser von Freibad OP_1 bei 1000 Besuchern pro Tag.

UV-Filter	UFI S-Gehalt in Sonnenschutzprodukten in %)	Applizierte Menge an UFI S in mg/Person	Max. in das Beckenwasser eingetragene UFI S in g	Abschätzung der UFI S- Konzentration im Beckenwasser ¹ in µg/L	Abschätzung der THM-Bildung ² in µg/L	Abschätzung der AOX-Bildung ³ in µg/L
BMDBM	1,3	169	85	33	7,6	2,1
BP3	0,8	107	54	21	1,2	3,0
MBC	1,5	202	101	40	0,5	< 0,1
OCR	1,6	212	106	42	2,7	0,3
ODPABA	0,2	2,6	1,3	1	< 0,1	< 0,1
OMC	2,4	311	156	61	0,9	0,2
PBS	0,5	67	67	26	< 0,1	< 0,1
Summe	8,3	1071	570	224	12,9	5,6

¹Kalkulation der eingetragenen UFI S entsprechend POIGER ET AL. (2004).

²Auf Basis der kalkulierten UFI S-Konzentrationen und des ermittelten max. THM-Bildungspotenzials

³Auf Basis der kalkulierten UFI S-Konzentrationen und des ermittelten max. AOX-Bildungspotenzials

4.6.5 Bildung chlorierter Reaktionsprodukte ausgewählter UV-Filtersubstanzen

Die drei UV-Filtersubstanzen BP3, BMDBM und ODPABA konnten in den Beckenwässern im Freibad OP_1 nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen quantifiziert werden, obwohl insbesondere für BMDBM von einem sehr hohen Eintrag auszugehen war. Berücksichtigt man darüber hinaus, dass für diese drei Substanzen ein sehr hohes DNP-Bildungspotenzial ermittelt wurde, so lässt sich schlussfolgern, dass die UV-Filtersubstanzen bei einem Eintrag in das Schwimmbecken sehr schnell mit dem im Wasser gelösten Chlor reagieren. Deshalb wurden weitere Modelluntersuchungen durchgeführt, bei denen die Bildung von Chlorungsprodukten bei unterschiedlichen Chlorkonzentrationen und unterschiedlichen Reaktionszeiten beobachtet wurde. Zur Identifizierung der Chlorungsprodukte kamen HPLC-ESI-MS/MS und GC-EI-ITD-MS zum Einsatz. Darüber hinaus wurde die Chlorungsreaktion durch die Aufzeichnung von UV-Spektren dokumentiert.

4.6.5.1 Bildung und Identifizierung von Reaktionsprodukten bei der Chlorung von BP3

Abb. 52 zeigt die Veränderung der UV-Absorptionsspektren bei der Reaktion einer BP3-Lösung ($\rho(\text{BP3}) = 10 \text{ mg/L}$ in 10 % Methanol) mit Chlor in unterschiedlichen Konzentrationen.

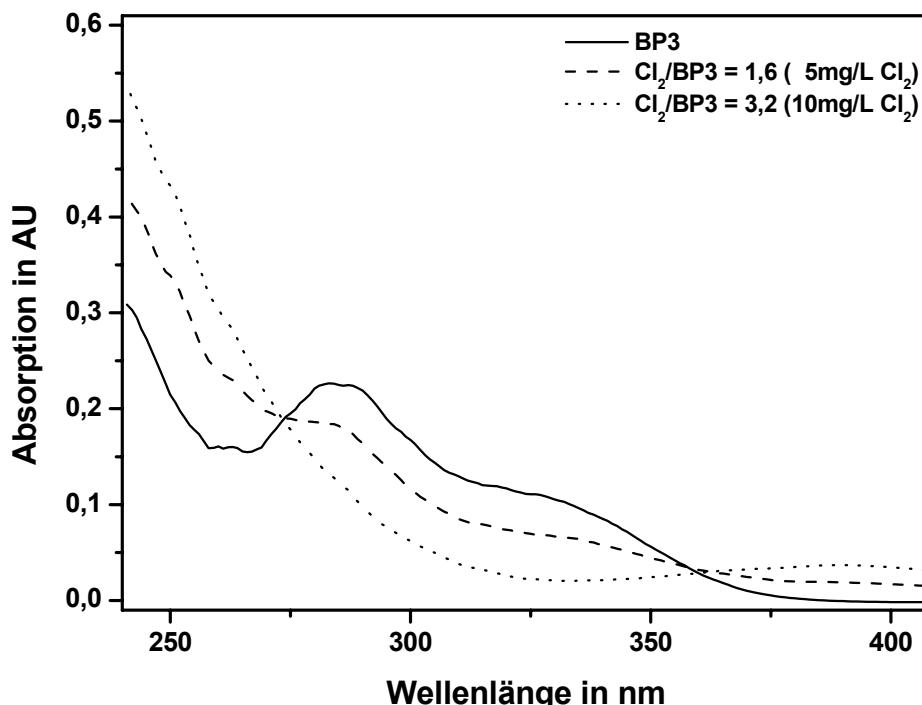


Abb. 52: Absorptionsspektren einer BP3-Lösung bei der Reaktion mit Chlor in unterschiedlichen Konzentrationen nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten.

BP3 zeigte ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 240 und 290 nm. Zwischen 310 und 340 nm zeichnete sich darüber hinaus eine Schulter ab, und bei Wellenlängen über 380 nm war keine Absorption mehr zu beobachten. Die Reaktion mit Chlor führte zu einer Verringerung der Gesamtabsoption. Die Reduzierung der Absorption war besonders

ausgeprägt im Wellenlängenbereich zwischen 275 und 365 nm, während die Absorption oberhalb von 365 nm leicht und unterhalb von 275 nm stark zunahm.

Ausgehend vom Verlauf der UV-Spektren und der beobachteten AOX- und THM-Bildung war mit der Entstehung unterschiedlicher Reaktionsprodukte bei der Chlorung zu rechnen. Abb. 53 zeigt die HPLC-UV- und HPLC-MS-Chromatogramme einer BP3-Lösung vor und nach Reaktion mit Chlor in unterschiedlichen $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnissen (molar).

Schon bei einer geringen Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1,4 \text{ mg/L}$, was einem molaren Verhältnis von $\text{Cl}_2/\text{BP3} = 1$ entspricht, waren nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten zwei zusätzliche Substanzpeaks zu beobachten und die Fläche des BP3-Peaks war deutlich kleiner geworden. Bei einem $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis von zwei ($\rho(\text{Cl}_2) = 2,8 \text{ mg/L}$) war fast ausschließlich der Peak bei 22,5 Minuten zu beobachten und bei einem Verhältnis von $\text{Cl}_2/\text{BP3} = 5$ ($\rho(\text{Cl}_2) = 7,0 \text{ mg/L}$) traten mehrere weitere Peaks auf, während die zuvor beobachteten Signale teilweise wieder abnahmen. Die UV-Spektren, die bei den jeweiligen Retentionszeiten zu beobachten waren, sind in Abb. 104 bis 109 im Anhang dargestellt.

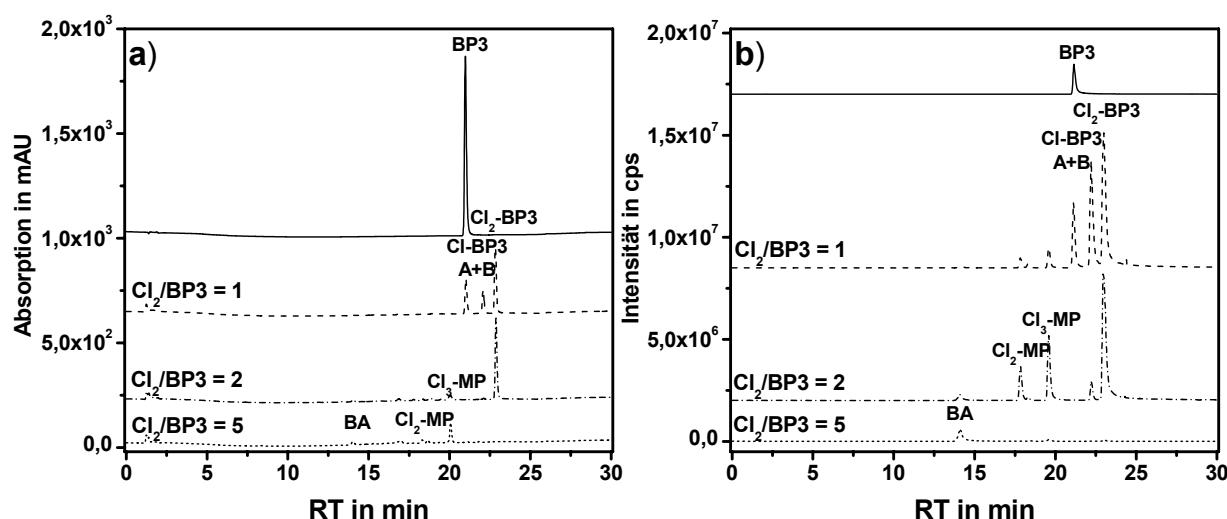


Abb. 53: HPLC-UV- (a) und HPLC-MS- (b) Chromatogramme einer BP3-Lösung ($\rho(\text{BP3}) = 10 \text{ mg/L}$ in 10 % Methanol) vor und nach Reaktion mit Chlor ($\text{Cl-BP3 A+B} = 3\text{- und }5\text{-Chlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon}$; $\text{Cl}_2\text{-BP3} = 3,5\text{-Dichlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon}$; $\text{Cl}_2\text{-MP} = 2,4\text{- und }2,6\text{-Dichlor-3-methoxyphenol}$; $\text{Cl}_3\text{-MP} = 2,4,6\text{-Trichlor-3-methoxyphenol}$; BA = Benzoesäure).

Durch LC-ESI-MS-Messungen im positiven und negativen Scan-Modus konnten den im HPLC-UV-Chromatogramm beobachteten Peaks Molmassen zugeordnet werden, die in nachfolgenden Messungen durch die Aufzeichnung von Produktionescans näher charakterisiert wurden. Verschiedene Substanzpeaks konnten anhand der Molmasse und der CID-Spektren mit hoher Wahrscheinlichkeit identifiziert werden. Die eindeutige Identifizierung anhand eines Retentionszeit- und Spektrenvergleichs mit Referenzsubstanzen steht bei den meisten Produkten jedoch aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit noch aus.

Abb. 54 zeigt das CID-Spektrum für Substanzen bei einer Retentionszeit von 21,1 bzw. 22,2 Minuten. Beide Peaks wiesen die selbe Molmasse und ein identisches CID-Spektrum auf.

Aufgrund der Masse des Molekülions, des typischen Chlor-Isotopenmusters und des Fragmentspektrums wurde die Substanz als einfach chloriertes BP3 identifiziert. Für diese Substanz sind zwei Stellungsisomere zu berücksichtigen, die sich in ihrer Retentionszeit, nicht aber in ihrem CID-Spektrum unterscheiden. Aufgrund der Aktivierung der 3- und 5-Position durch die OH- und Methoxygruppe sind diese Produkte besonders wahrscheinlich. Entsprechende Produkte wurden auch von TAHER ET AL. (1994) im Rahmen von Modellexperimenten und GC/MS-Messungen beobachtet, wobei das 5-Chlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon im Modellversuch in höheren Konzentrationen gebildet wurde. Aus diesem Grund wurde dem kleineren Peak bei 21,1 min im HPLC-Chromatogramm das 3-Chlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon zugeordnet, während der größere Substanzpeak bei 22,2 min als 5-Chlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon identifiziert wurde.

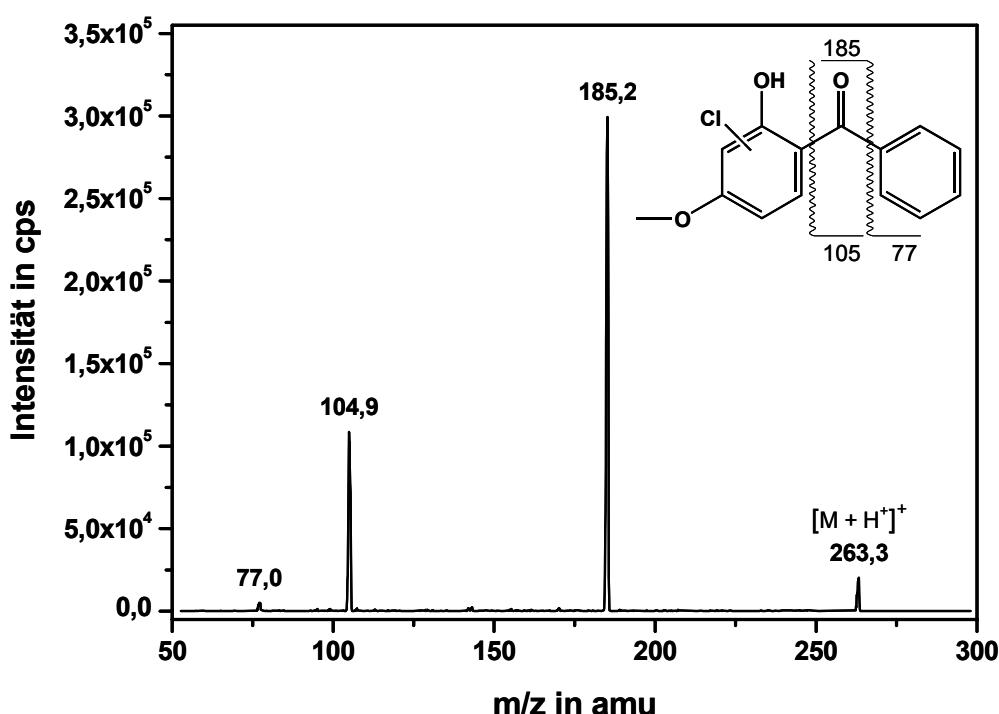


Abb. 54: Fragmentspektrum der beiden einfach chlorierten BP3-Derivate nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.

Daneben wurde von TAHER ET AL. (1994) auch das 3,5-Dichlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon als Reaktionsprodukt des BP3 mit Chlor beobachtet. Anhand der Masse des Molekülions und des Isotopenmusters konnte dieser Substanz in Abb. 53 a und b der Peak bei 23,0 Minuten zugeordnet werden. Abb. 55 zeigt das zugehörige CID-Spektrum dieser Substanz.

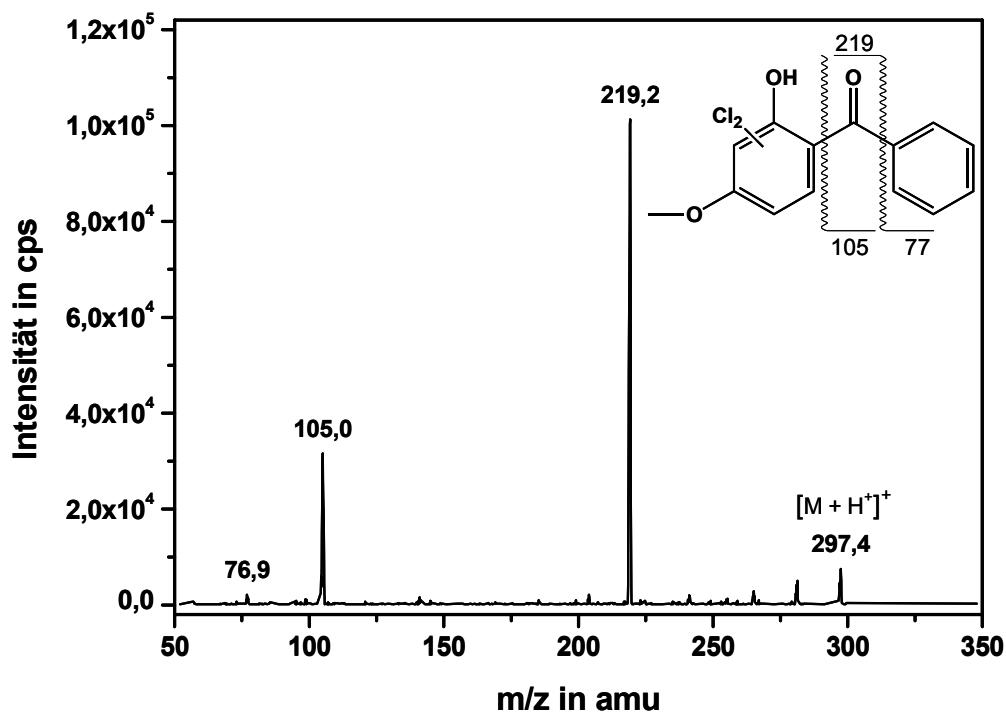


Abb. 55: Fragmentspektrum des doppelt chlorierten BP3-Derivats nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.

Aufgrund der charakteristischen Fragmente m/z 105 bzw. 77 und des Isotopenmusters des Fragments mit m/z 219 kann auf eine doppelte Substitution des Methoxyphenolrings geschlossen werden.

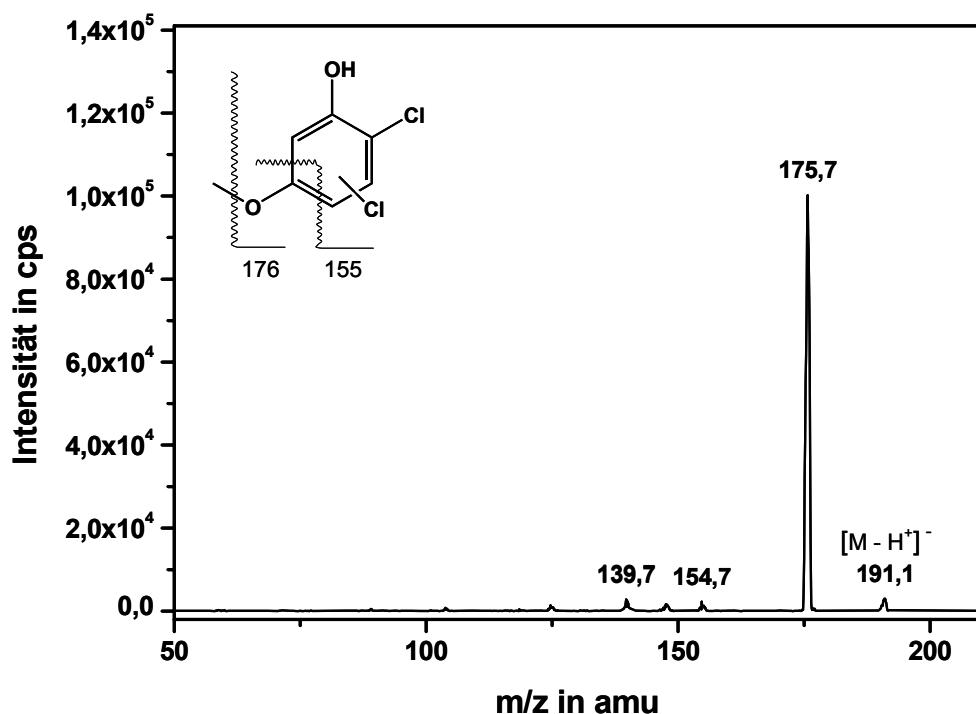


Abb. 56: Fragmentspektrum eines als 2,4- oder 2,6-Dichlor-3-methoxyphenol identifizierten Reaktionsprodukts von BP3 nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.

Zusätzlich zu den von TAHER ET AL. (1994) beobachteten Reaktionsprodukten traten im HPLC-Chromatogramm weitere Reaktionsprodukte auf, die teilweise durch die Interpretation der CID-Spektren identifiziert werden konnten. Abb. 56 und 57 zeigen die CID-Spektren der Substanzpeaks bei einer Retentionszeit von 17,8 bzw. 19,6 Minuten.

Beide Substanzen wurden nur im negativen Modus ionisiert. Aufgrund der fragmentarmen CID-Spektren im negativen Modus war eine Identifizierung dieser Substanzen lediglich anhand der Massen ihrer Molekülionen möglich. Die im CID-Spektrum beobachteten Abspaltungen von CH_3 und CO bzw. von CH_3CO wurden auch in den negativen CID-Spektren für das einfache und doppelt chlorierte BP3 beobachtet (siehe Abb. 101 und 102 im Anhang). Dies weist darauf hin, dass es sich bei den beiden Substanzen um Produkte handelt, die durch eine Abspaltung des chlorierten Methoxyphenolrings entstanden. Die Substanz bei einer Retentionszeit von 17,8 Minuten weist sowohl für das Molekülion als auch für das Hauptfragment das für doppelt chlorierte Verbindungen typische Isotopenmuster auf. Aufgrund dieser Hinweise wurde die Substanz als 2,4- bzw. 2,6-Dichlor-3-methoxyphenol identifiziert. Die Substanz bei einer Retentionszeit von 19,6 Minuten weist für das Molekülion und das Hauptfragment das für dreifach chlorierte Verbindungen typische Isotopenmuster auf und wurde folglich als 2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol identifiziert. Das 2,4,6-Trichlormethoxyphenol wurde zusätzlich auch im GC/MS-Chromatogramm nachgewiesen (siehe Abb. 103 im Anhang) und durch den Vergleich des EI-Spektrums mit einem Referenzspektrum aus einer MS-Spektrenbibliothek mit hoher Wahrscheinlichkeit identifiziert.

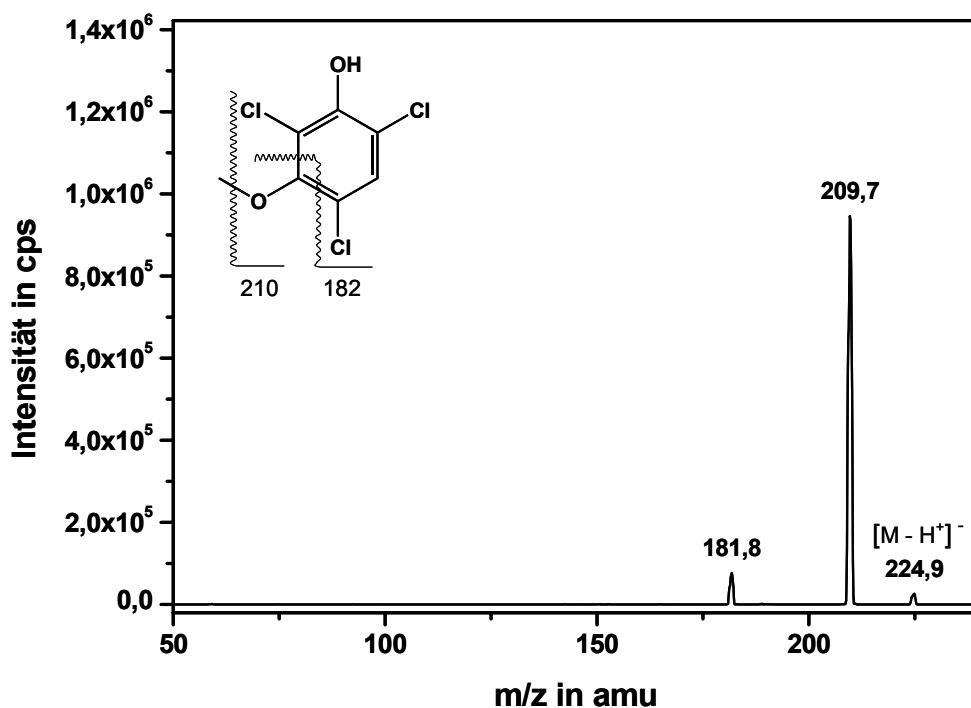


Abb. 57: Fragmentspektrum eines als 2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol identifizierten Reaktionsprodukts von BP3 nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.

Die Bildung der halogenierten Methoxyphenole kann durch eine Addition von HOCl an das Enol und eine nachfolgende Hydrolyse erklärt werden. Entsprechend des Reaktionsschemas in Abb. 58 sollte als weiteres Produkt Benzoesäure gebildet werden.

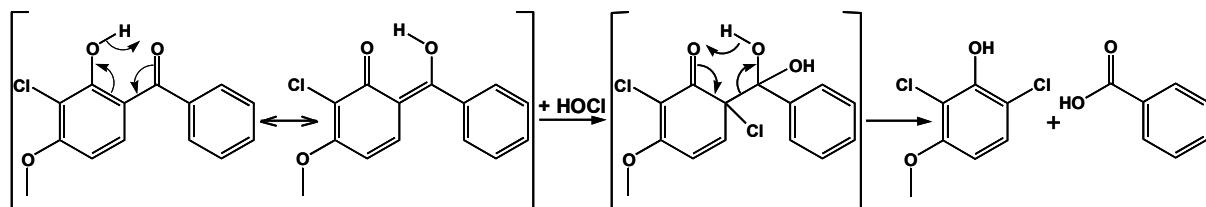


Abb. 58: *Addition von HOCl an das chlorierte BP3 und nachfolgende hydrolytische Spaltung zum Dichlormethoxyphenol und zur Benzoesäure.*

Abb. 59 zeigt das CID-Spektrum der Substanz bei einer Retentionszeit von 14,0 Minuten im Chromatogramm (Abb. 53 a und b). Anhand der Masse des Molekülions und der für Carbonsäuren typischen CO₂-Abspaltung konnte diese Substanz als Benzoesäure identifiziert werden. Dies wurde durch einen Vergleich der Retentionszeit und des CID-Spektrums mit der entsprechenden Referenzsubstanz bestätigt.

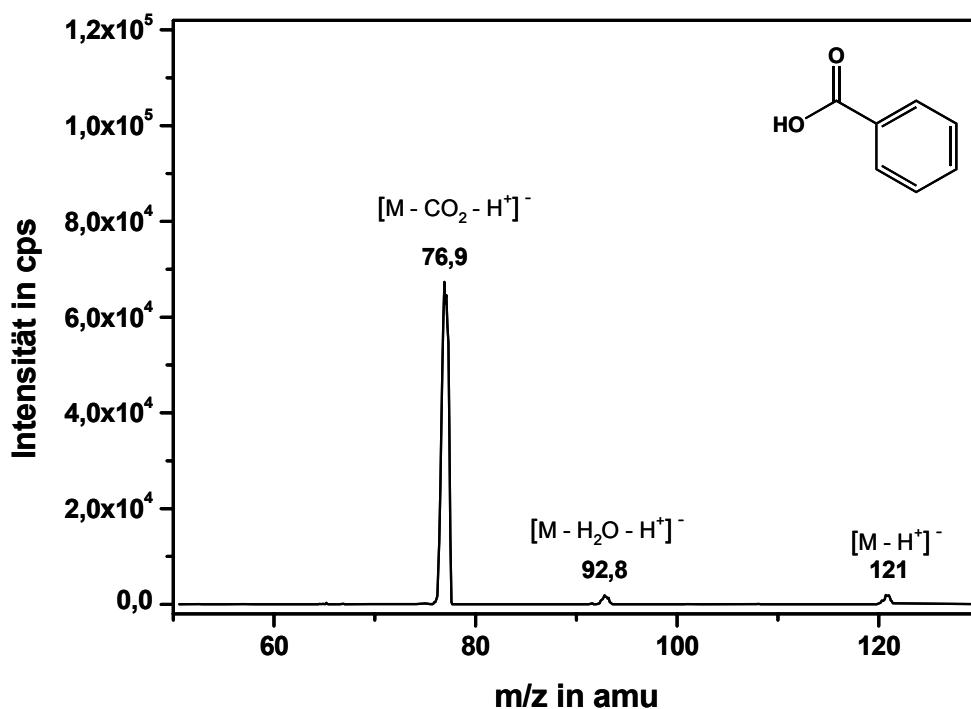


Abb. 59: *Fragmentspektrum eines als Benzoesäure identifizierten Reaktionsprodukts von BP3 nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.*

Abb. 60 zeigt ein Schema zum Ablauf der Reaktion über die einfach bzw. doppelt chlorierten Produkte zum Di- und Trichlormethoxyphenol und zur Benzoesäure.

Während die Benzoesäure in den Versuchen ein relativ stabiles Intermediat darstellte, war für die halogenierten Methoxyphenole eine Weiterreaktion zum Chloroform entsprechend der von BOYCE UND HORNIG (1983) für Hydroxyphenole postulierten Reaktionsabfolge zu erwarten (siehe Abb. 5).

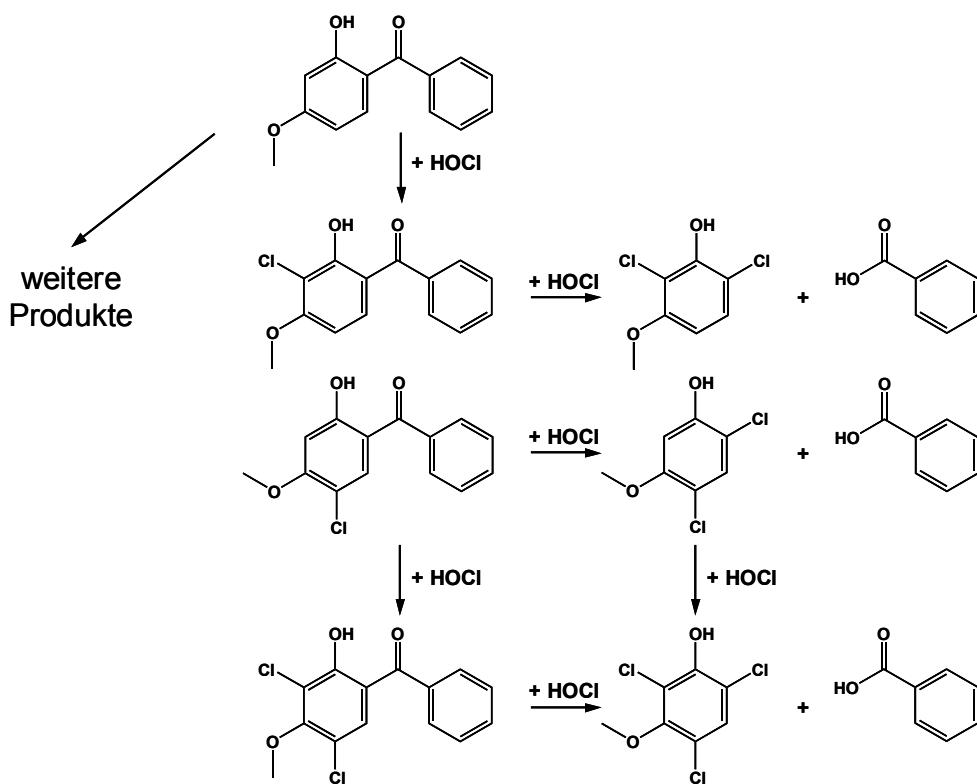


Abb. 60: Reaktionen von BP3 bei der Chlorung von Modelllösungen mit unterschiedlichen Chlorkonzentrationen.

Als weitere Reaktionsprodukte wurden anhand der Molmassen und der Fragmentierungsmuster Chlorhydroxy- und Dichlorhydroxy-BP3 identifiziert (Fragmentierungsmuster siehe Abb. 101 und 102 im Anhang), sowie die Entstehung eines weiteren, nicht näher charakterisierten Produktes beobachtet. Für das Produkt war kein Chlorisotopenmuster zu beobachten, so dass davon auszugehen ist, dass mehrere Oxidationsschritte unter Integration von Sauerstoff in das Molekülgerüst stattgefunden haben. Das Fragmentierungsmuster (Abb. 61) weist weiterhin darauf hin, dass die Grundstruktur des BP3 erhalten blieb, und dass ein Ring weiterhin unsubstituiert vorliegt (Fragment m/z 77). Das Fehlen des Fragments m/z 105 weist jedoch darauf hin, dass eine Veränderung an der Phenon-Gruppe erfolgt ist. Das intensive Fragment m/z 121 könnte mit einem Benzoesäure-Strukturelement erklärt werden. Eine mögliche Struktur ist in das CID-Spektrum in Abb. 61 eingezeichnet. Die genaue Zuordnung einer Strukturformel erfordert jedoch die Anwendung weiterer spektroskopischer Methoden.

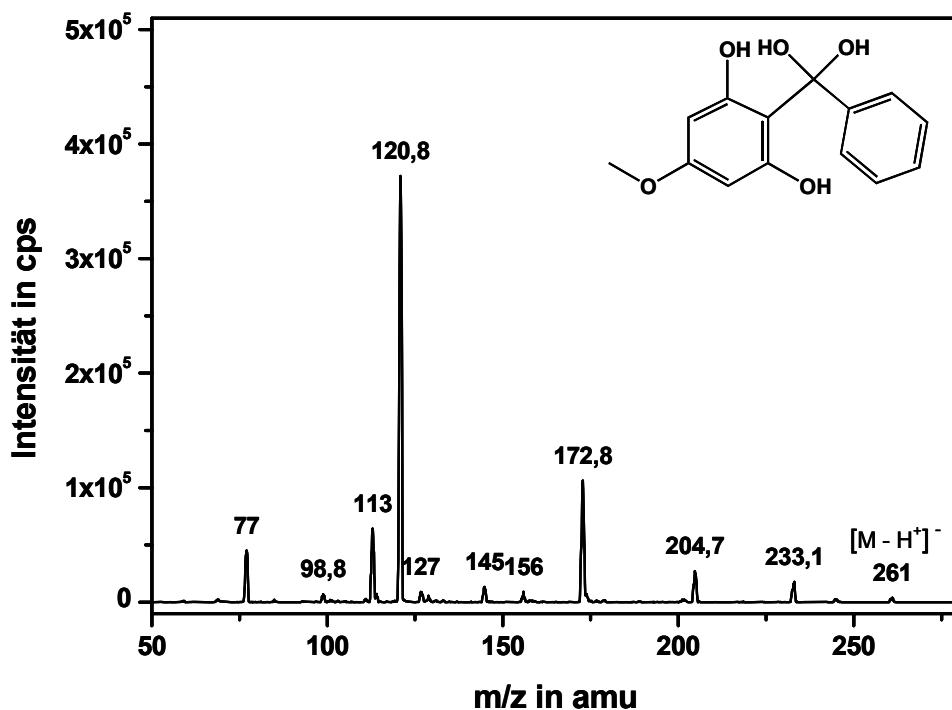


Abb. 61: Fragmentspektrum eines nicht-chlorierten BP3-Derivats (Unbekannt 1) nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.

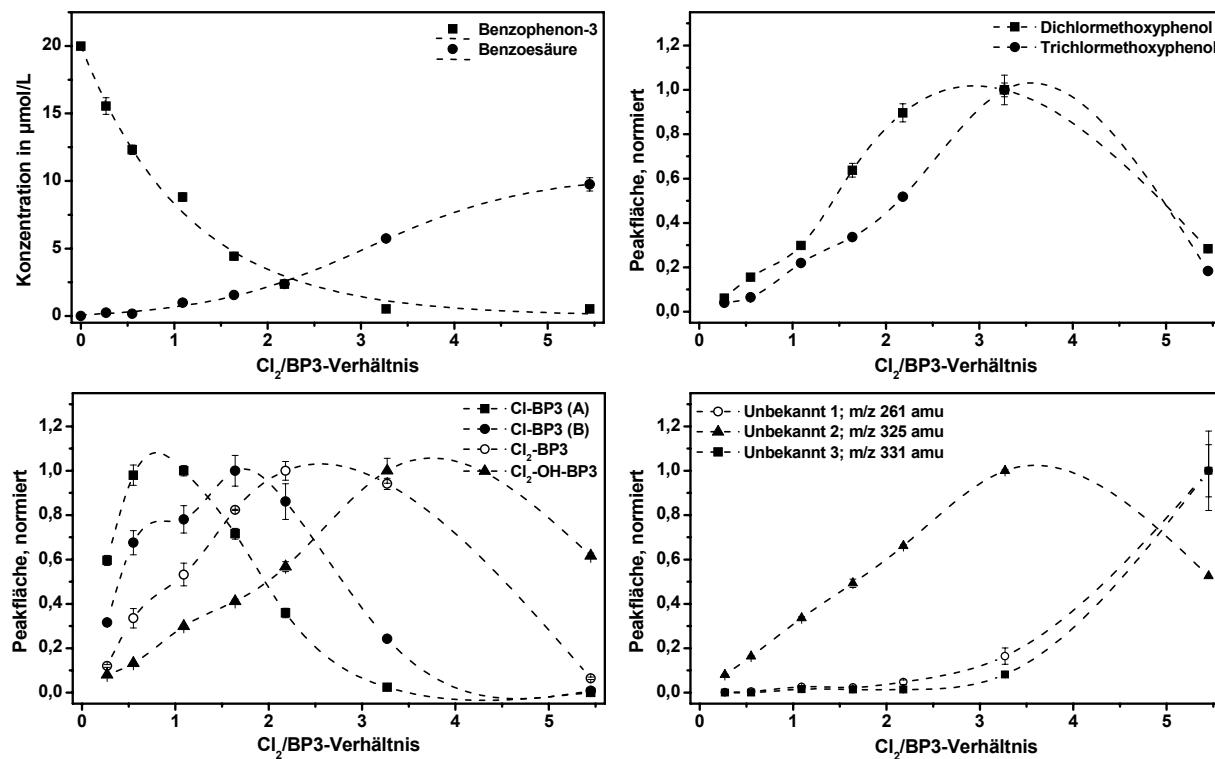


Abb. 62: Reaktionsverlauf bei der Chlorung von ρ (BP3) = 10 mg/L mit unterschiedlichen Chlorkonzentrationen.

In Abb. 62 ist die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte bei der Chlorung von BP3 in Abhängigkeit verschiedener stöchiometrischer $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnisse dargestellt. BP3 und

Benzoësäure wurden in den Reaktionslösungen über eine Kalibrierung quantifiziert, alle anderen Produkte wurden auf die größten Peakflächen normiert dargestellt.

Es war eine rasche Abnahme des BP3 bei steigender Chlordosis zu beobachten. Ab einem $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis > 3 war kein BP3 mehr nachzuweisen. Demgegenüber zeigten die meisten Reaktionsprodukte mit Ausnahme der Benzoësäure und der beiden unbekannten Verbindungen 2 und 3 Reaktionsverläufe mit einem Maximum, das typisch ist für Intermediate einer Reaktion. Etwa 50 % des BP3 führten zur Bildung von Benzoësäure, die bei den Untersuchungsbedingungen ein stabiles Endprodukt darstellte. Erwartungsgemäß wurden die niedriger halogenierten Reaktionsprodukte bei einem geringeren $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis gebildet als die doppelt und dreifach chlorierten Intermediate. Die Abbildungen zeigen den Mittelwert aus zwei unabhängigen Messungen der gleichen Probe im Abstand von mehreren Stunden. Im Allgemeinen war dabei lediglich die übliche Messwertschwankung der LC-MS/MS-Messung beobachtet worden. Bei den beiden halogenierten Methoxyphenolen und den beiden unbekannten Verbindungen 1 und 2 lagen die Messwerte der zweiten Messung jedoch signifikant niedriger als bei der ersten Messung. Deshalb wurde ein weiteres Chlorungsexperiment mit einem $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis von 2,2 durchgeführt und die Bildung der Reaktionsprodukte im Verlauf mehrerer Stunden beobachtet (Abb. 63).

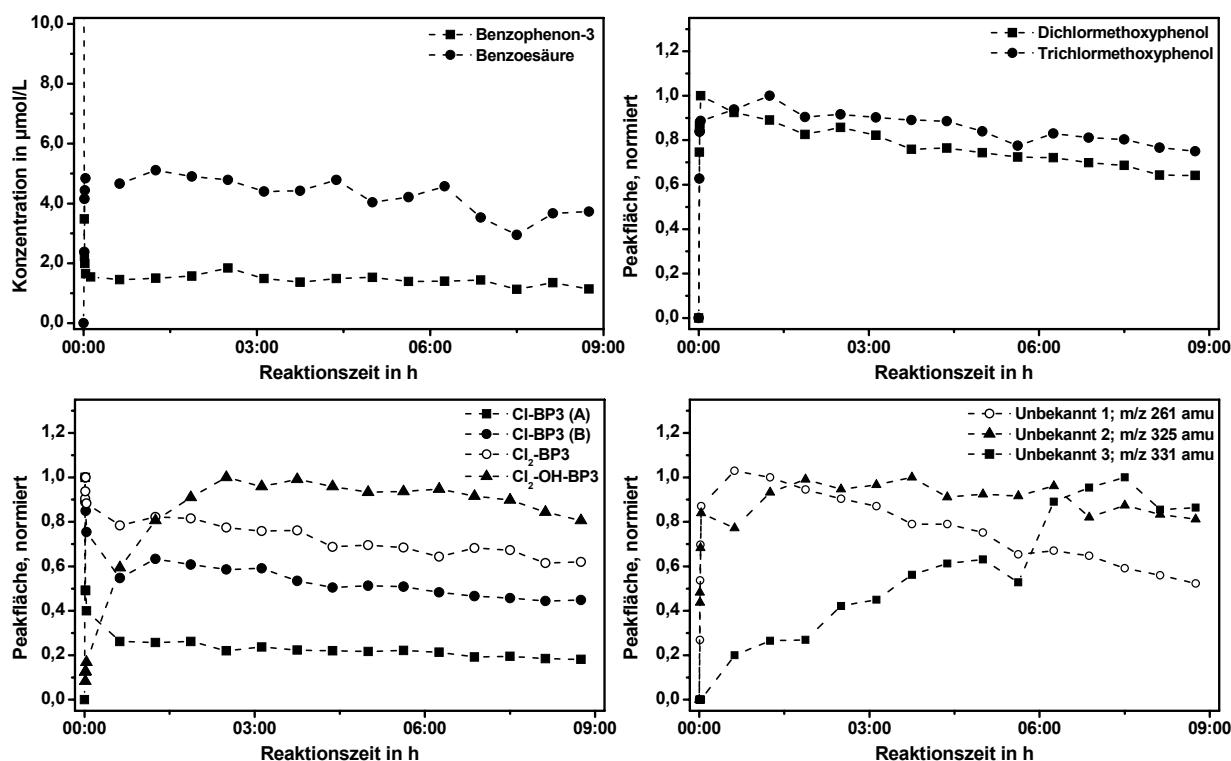


Abb. 63: Reaktionsverlauf bei der Chlorung von ρ (BP3) = 10 mg/L mit einem $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis von 2,2.

Bereits nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten waren nur noch etwa 25 % der Anfangskonzentration an BP3 zu beobachten, während die Benzoësäure rasch auf 5 $\mu\text{mol}/\text{L}$ anstieg, was einem Umsatz von 25 % des BP3 entsprach. Parallel mit der Benzoësäure erfolgte auch die Bildung der meisten anderen Reaktionsprodukte innerhalb weniger Minuten und blieb dann über einen längeren Zeitraum konstant. Lediglich das Dichlorhydroxybenzophenon und die unbekannte Verbindung 3 zeigten eine langsamere Bildung. Dem

gegenüber nahm die unbekannte Verbindung 1 im Verlauf der Chlorung stärker ab als die anderen Reaktionsprodukte.

Das einfach und das doppelt chlorierte BP3 wurden innerhalb weniger Sekunden gebildet und nahmen danach langsam wieder ab. Im weiteren Verlauf der Reaktion blieben die Konzentrationen des einfach chlorierten BP3 bei 60 bzw. 20 % der maximal erreichten Konzentration und die Konzentration des doppelt chlorierten BP3 blieb auf etwa 80 % der maximal gebildeten Konzentration konstant. Bei einem weiteren Experiment mit einem deutlich höheren $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis von 16,3 (siehe Abb. 64) war nach 10 Minuten kein BP3 mehr zu beobachten, und nach 2 Stunden war auch das einfach chlorierte BP3 nicht mehr nachzuweisen. Demgegenüber nahm das doppelt chlorierte BP3 bis zum Ende des Versuchszeitraums von 2 Stunden zu.

Parallel zu den LC-MS/MS-Messungen wurde auch das AOX- und THM-Bildungspotenzial des BP3 bei der Chlorung mit verschiedenen Chlorkonzentrationen und bei verschiedenen Reaktionszeiten untersucht. Dabei zeigte sich beim BP3 sowohl bei $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ als auch bei $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ eine schnelle AOX- und THM-Bildung. Während im Verlauf der Reaktion bei beiden Chlorkonzentrationen annähernd gleiche AOX-Konzentrationen von 200 $\mu\text{g/L}$ gebildet wurden, war die THM-Bildung bei einer Chlordosis von 10 mg/L mit 80 $\mu\text{g/L}$ signifikant höher als bei einer Chlordosis von 1 mg/L, bei der nur etwa $\rho(\text{THM}) = 10 \mu\text{g/L}$ gebildet wurden (Abb. 65). Bei der höheren Chlordosis war selbst nach der maximalen Reaktionszeit von 144 Stunden noch freies Chlor nachzuweisen, wohingegen bei einer Chlordosis von 1 mg/L das freie Chlor vollständig gezehrt wurde, was auch eine durch das Chlor limitierte THM-Bildung beinhaltete.

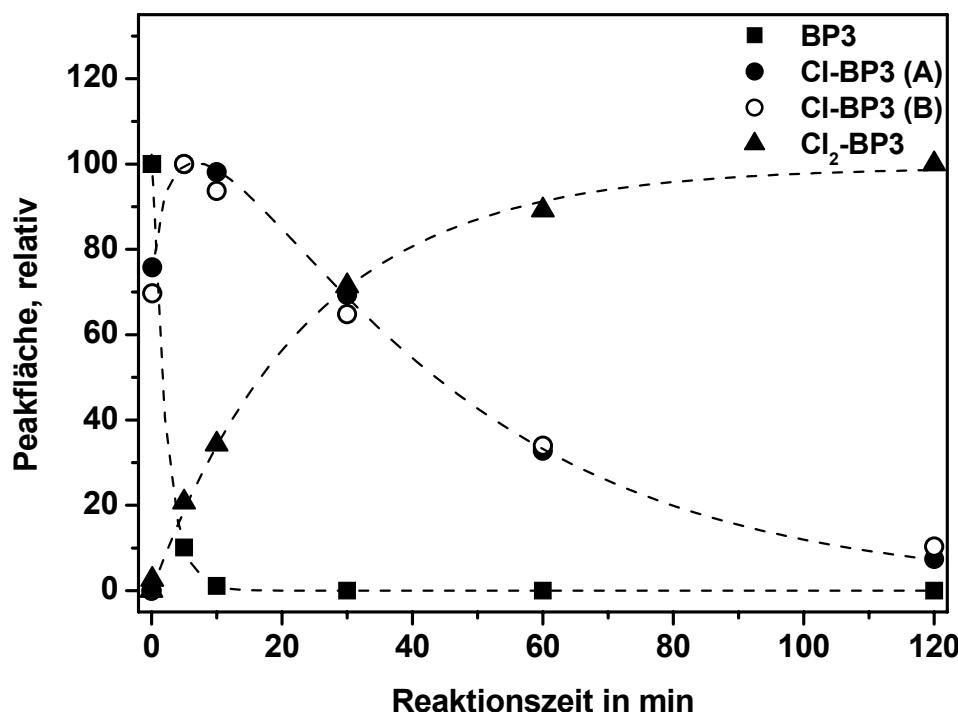


Abb. 64: Reaktionsverlauf bei der Chlorung von $\rho(\text{BP3}) = 10 \text{ mg/L}$ mit einem $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis von 16,3.

Die maximale THM-Bildung aus BP3 wurde nach einer Reaktionszeit von 144 Stunden beobachtet. Die ermittelte THM-Konzentration lag etwa 30 % über dem nach DVGW-Arbeitsblatt W295 ermittelten maximalen THM-Bildungspotenzial.

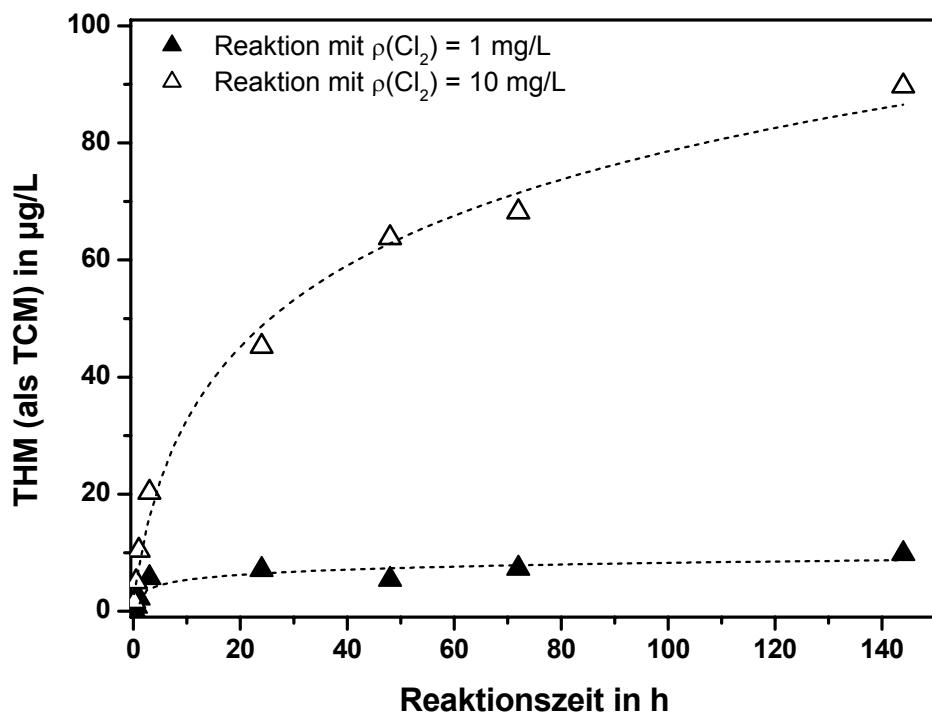


Abb. 65: THM-Bildung bei der Reaktion von BP3 ($c(\text{Cl}_2) = 4,4 \mu\text{mol/L}$) mit $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ bzw. $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$.

4.6.5.2 Bildung und Identifizierung von Reaktionsprodukten bei der Chlorung von ODPABA

Auch mit der UV-Filtersubstanz ODPABA wurden Chlorungsexperimente durchgeführt. Abb. 66 zeigt die Absorptionsspektren von ODPABA ($\rho(\text{ODPABA}) = 2 \text{ mg/L}$ in 20 % Methanol) nach Zugabe verschiedener Chlorkonzentrationen.

Im Wellenlängenbereich zwischen 290 und 330 nm nahm die UV-Absorption signifikant ab, während unter 290 nm eine deutliche, und über 330 nm eine leichte Zunahme der UV-Absorption beobachtet wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass zumindest teilweise Intermediate gebildet wurden, die aromatische Strukturelemente aufweisen. In HPLC-MS/MS-Untersuchungen wurde ein Reaktionsprodukt beobachtet, das anhand der Molmasse und des Isotopenmusters als einfach chloriertes ODPABA identifiziert wurde. Abb. 62 zeigt das CID-Spektrum der Substanz im positiven Modus und die Zuordnung der Fragmentierung zu verschiedenen Strukturelementen. Alle beobachteten Fragmente weisen ein Chlorisotopenmuster auf und können mit dem para-Dimethylaminobenzoesäurering in Verbindung gebracht werden, so dass von einer Chlorsubstitution am aromatischen Ring auszugehen ist. Mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgt die Chlorierung in ortho-Stellung zur Dimethylamingruppe, da diese Position aufgrund des Substituenteneffekts aktiviert wird.

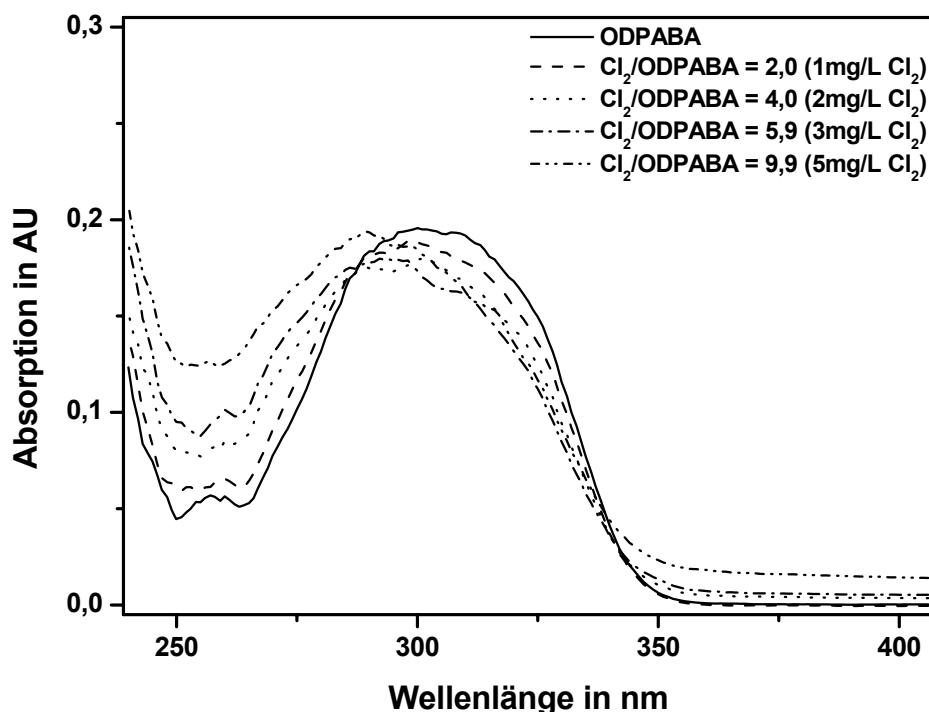


Abb. 66: Absorptionsspektren einer ODPABA-Lösung bei der Reaktion mit Chlor in unterschiedlichen Konzentrationen nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten.

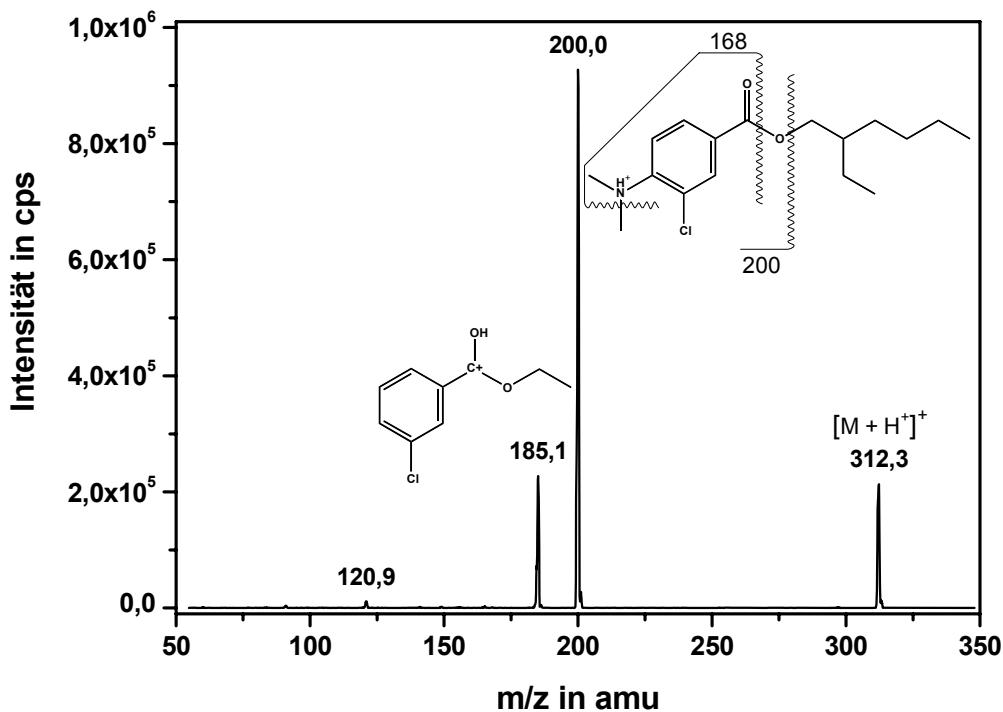


Abb. 67: Fragmentspektrum des chlorsubstituierten ODPABA-Derivats nach kollisions-induzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.

Weitere Reaktionsprodukte wurden nicht beobachtet, obwohl das hohe THM-Bildungspotenzial eine Weiterreaktion über verschiedene weitere Zwischenprodukte erwarten lässt. In Untersuchungen von SAKKAS ET AL. (2003) zur Photochlorierung dieses UV-Filters in gechlorten Wässern, wurde das einfach chlorierte ODPABA nicht beobachtet.

Es wurde jedoch das dichlorierte Produkt und verschiedene weitere Produkte in GC/MS-Messungen nachgewiesen, die in Folge von Hydroxylierungen bzw. der Demethylierung der Dimethylamino-Gruppe gebildet wurden. Inwieweit diese Produkte auf den zusätzlichen Einfluss der UV-Strahlung der Sonne oder die Bildung von Artefakten bei der GC/MS-Messung zurückgehen, bleibt zu untersuchen.

Abb. 68 zeigt den Verlauf der Reaktion von ODPABA ($\rho(\text{ODPABA}) = 2 \text{ mg/L}$) mit einem $\text{Cl}_2/\text{ODPABA}$ -Verhältnis von vier. Innerhalb weniger Sekunden nach der Chlorzugabe wurde das einfach chlorierte Produkt gebildet und nach etwa 10 Minuten blieb die Konzentration des Produkts konstant. Bereits nach 30 Minuten waren nur noch geringe ODPABA-Konzentrationen zu beobachten. Der nicht-symmetrische Verlauf der Bildung des Chlorungsprodukts und der Abnahme des ODPABA weisen auf die Entstehung weiterer Produkte hin.

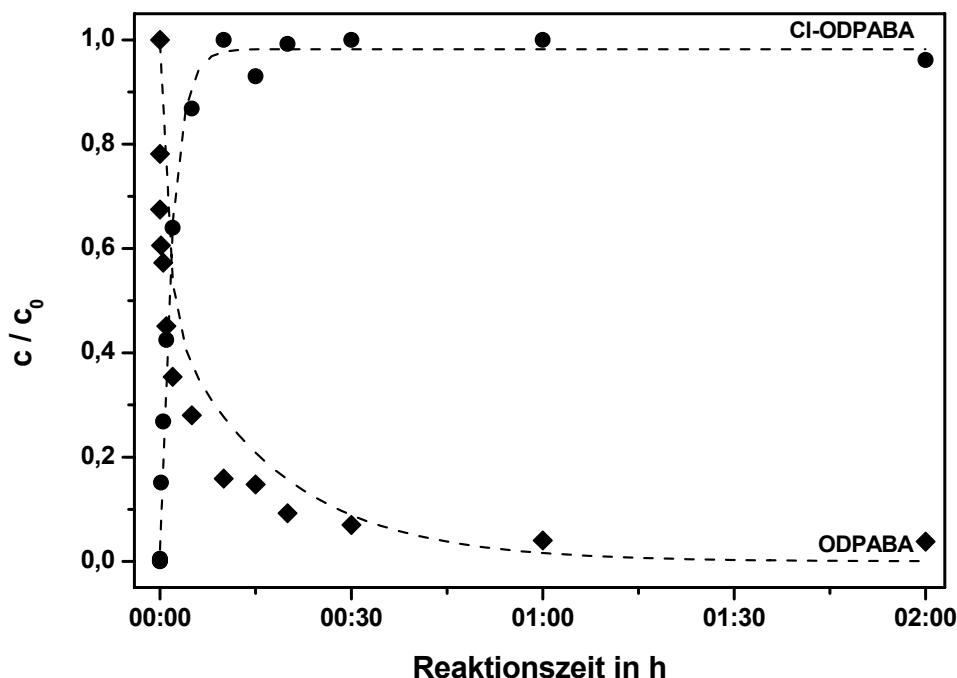


Abb. 68: Reaktionsverlauf bei der Chlorung von ODPABA mit einem $\text{Cl}_2/\text{ODPABA}$ -Verhältnis von vier (Cl-ODPABA als Peakflächenverhältnis dargestellt).

4.6.5.3 Bildung und Identifizierung von Reaktionsprodukten bei der Chlorung von BMDBM

Abb. 69 zeigt das Absorptionsspektrum einer Lösung mit $\rho(\text{BMDBM}) = 2 \text{ mg/L}$ in 20 % Methanol im Verlauf der Reaktion mit unterschiedlichen Chlorkonzentrationen.

Es war eine signifikante Abnahme der UV-Absorption im Bereich von 320 bis 400 nm zu beobachten, wohingegen die Absorption unterhalb von 320 nm im Verlauf der Reaktion deutlich zunahm. Auch beim BMDBM war folglich mit der Bildung halogenierter Reaktionsprodukte zu rechnen, die eine aromatische Grundstruktur aufweisen. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes bei 370 nm weist außerdem darauf hin, dass die Dibenzoylmethanstruktur zunächst im wesentlichen aufrecht erhalten blieb.

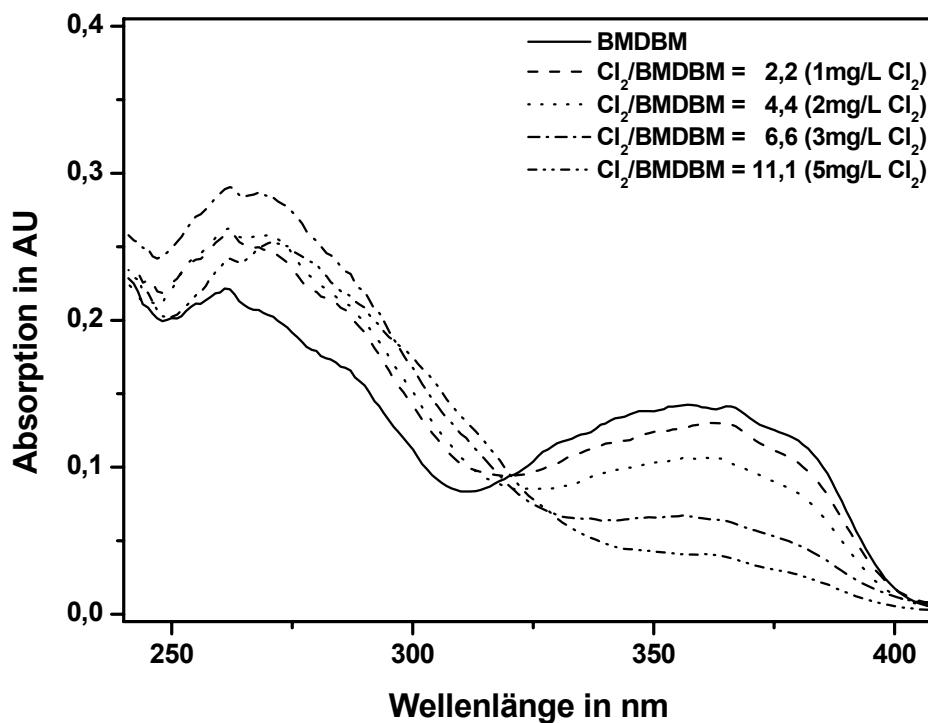


Abb. 69: Absorptionsspektren einer BMDBM-Lösung bei der Reaktion mit Chlor in unterschiedlichen Konzentrationen nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten.

In den HPLC-MS/MS-Untersuchungen wurden zwei chlorierte Reaktionsprodukte beobachtet, die anhand der Molmasse und des Isotopenmusters als einfach und doppelt chloriertes BMDBM identifiziert wurden. Abb. 70 zeigt das CID-Spektrum dieses Produkts mit einer möglichen Anordnung der beiden Chlorsubstituenten.

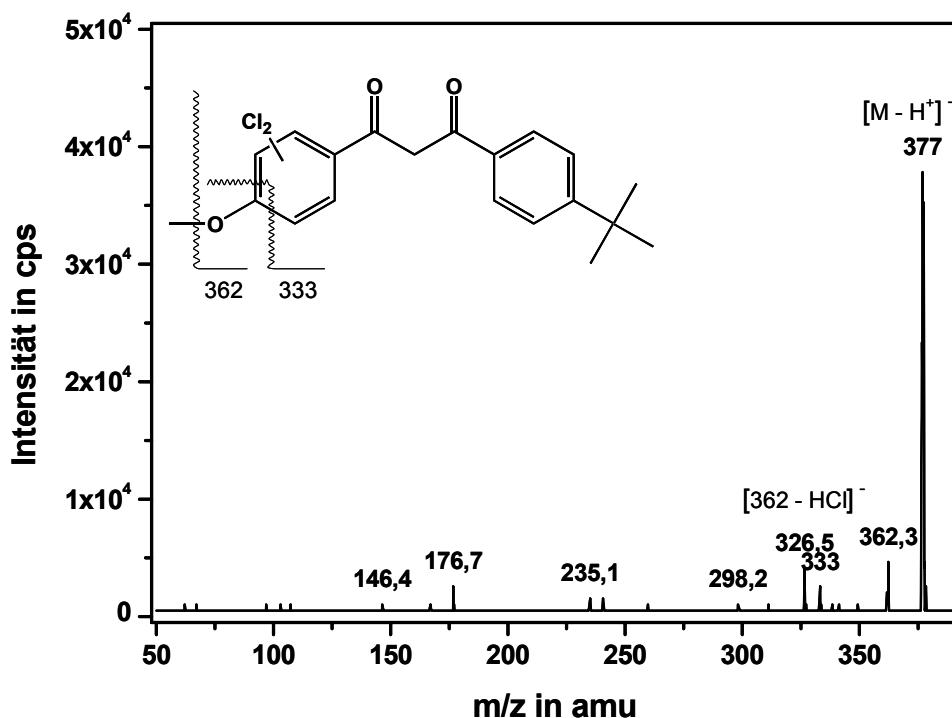


Abb. 70: Fragmentspektrum des doppelt chlorierten BMDBM-Derivats nach kollisions-induzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.

Eine nähere Charakterisierung der Reaktionsprodukte war aufgrund der wenig aussagekräftigen CID-Spektren im negativen Modus nicht möglich.

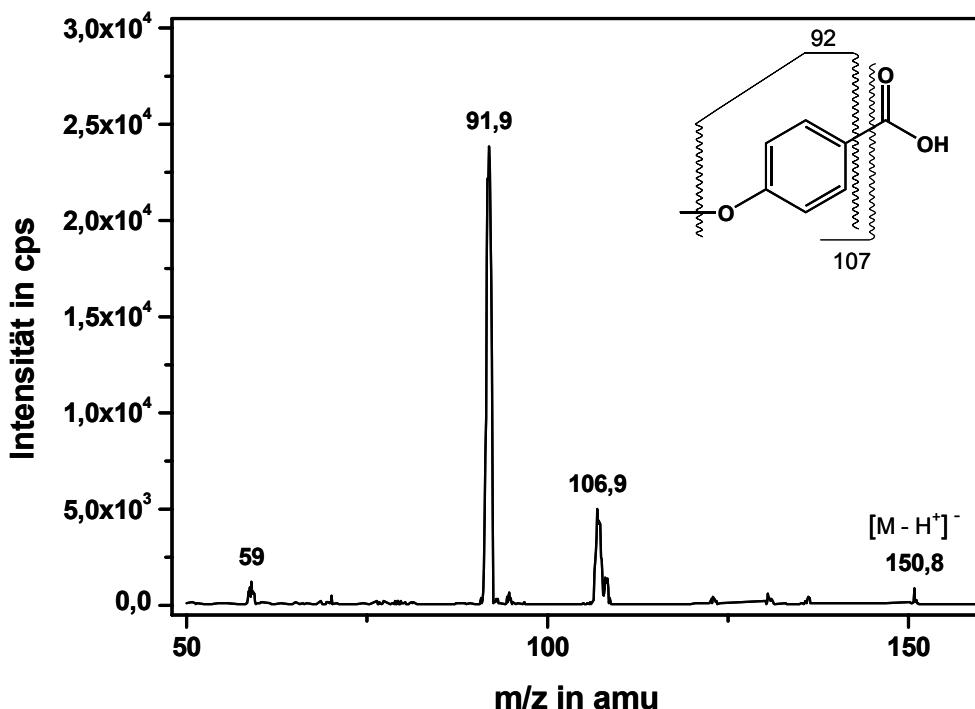


Abb. 71: *Fragmentspektrum des als 4-Methoxybenzoesäure identifizierten Produkts nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.*

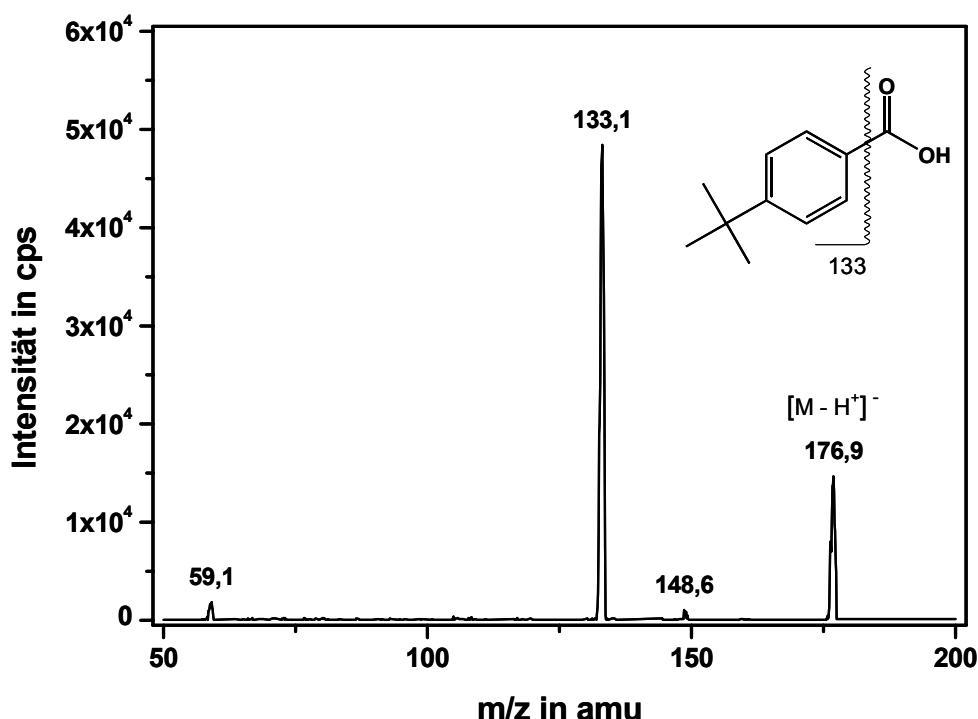


Abb. 72: *Fragmentspektrum des als 4-tert-Butylbenzoesäure identifizierten Produkts nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (CID) bei einer Kollisionsenergie von 30 eV.*

Darüber hinaus wurden zwei weitere Reaktionsprodukte beobachtet, die auf eine hydrolytische Spaltung der Dibenzoylstruktur zurückgehen könnten. Die Abb. 71 und 72 zeigen die CID-Spektren der als 4-Methoxybenzoësäure (*p*-Anissäure) bzw. 4-tert-Butylbenzoësäure identifizierten Reaktionsprodukte.

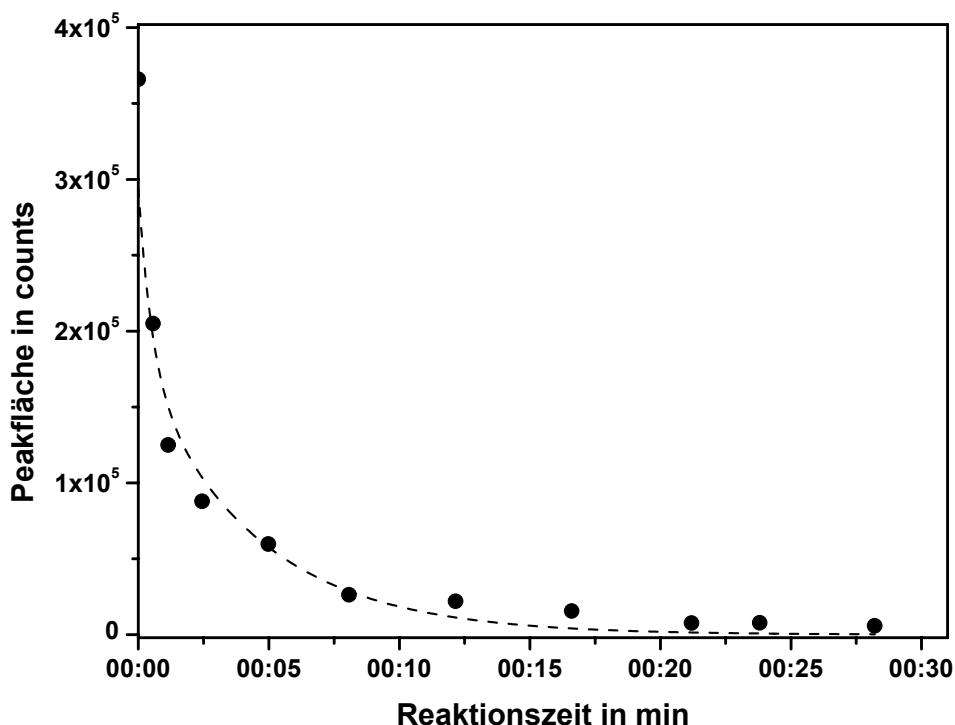


Abb. 73: Reaktionsverlauf bei der Chlorung von BMDBM mit einer Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$.

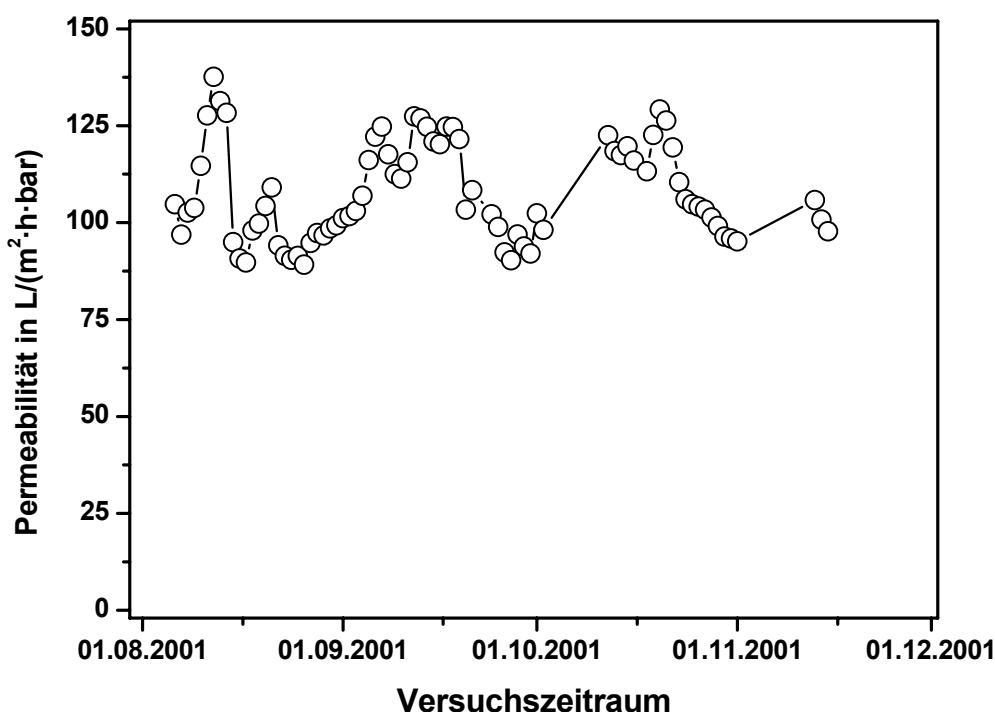
Die Bildung dieser Produkte könnte analog der beim BP3 beobachteten Addition von HOCl an das Enol erfolgt sein. Es konnte jedoch weder die Bildung von 1-Chlor-*p*-methoxyacetophenon noch die Bildung von 1-Chlor-*p*-tertbutylacetophenon beobachtet werden, obwohl diese als weitere Reaktionsprodukte im Verlauf der Reaktion zu erwarten waren.

Aufgrund der sehr geringen Empfindlichkeit bei der Messung der beobachteten Reaktionsprodukte, die auf eine Signalsuppression aufgrund des Zusatzes von Tetrahydrofuran (THF) in den Eluenten zurückging, war es nicht möglich, die Abnahme des BMDBM und die Bildung der Produkte gleichzeitig zu dokumentieren. In Abb. 73 ist daher lediglich die Elimination des BMDBM ($\rho(\text{BMDBM}) = 2 \text{ mg/L}$ in 20 % Methanol) bei der Reaktion mit $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ dargestellt. Selbst bei dem sehr geringen Cl₂/BMDBM-Verhältnis von 2,2 konnte eine komplette Elimination des BMDBM innerhalb von 20 Minuten beobachtet werden.

4.7 Elimination von Belastungsstoffen durch Membranverfahren

4.7.1 Pilotversuche zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser

Im Verlauf von zwei 3-monatigen Versuchskampagnen wurde eine Ultrafiltrationsanlage im By-Pass der Aufbereitungsanlage des Schwimmerbeckens in Freibad OP_1 installiert. Das eingebaute Hohlfasermodul hatte eine Trenngrenze (*molecular weight cut off, MWCO*) von 10 kDa. Die Ultrafiltration wurde zeitweise mit einer Dosierung von Flockungsmittel, zeitweise ohne Flockungsmittelzusatz und unter Variation der Flächenbelastung zwischen 50 L/(m²·h) bis maximal 150 L/(m²·h) betrieben. Zusätzlich wurden auch das Rückspülintervall und die Rückspüldauer variiert. Abb. 74 zeigt den Verlauf der Permeabilität im Verlauf aller im Jahr 2001 durchgeföhrten Versuche.



dass die Permeabilität, vermutlich aufgrund von Biofouling im Verlauf der Stillstandsphase, auf durchschnittlich $61 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ zurückgegangen war. Durch wiederholte Reinigung des Moduls mit Zitronensäure und Natriumhypochlorit konnte die Permeabilität lediglich auf $80 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ erhöht werden. Es kann daher gefolgert werden, dass aus dem normalen Betrieb der Ultrafiltrationsanlage im Schwimmbad keine Probleme hinsichtlich der Standfestigkeit der Membran entstehen. Um die Permeabilität der Membran zu erhalten, sollte das Modul auch in Stillstandsphasen der Aufbereitungsanlage mit einer verdünnten Chlorlösung permanent durchspült werden.

Die Aufbereitungsleistung der Ultrafiltrationsanlage wurde anhand der Belastungsparameter DOC, AOX, THM und gebundenes Chlor im Vergleich zur konventionellen Flockungfiltration beurteilt. Darüber hinaus wurde die Trübung gemessen. Anhand mehrerer Stichproben wurde die hygienische Qualität des Permeats im Vergleich zum Rohwasser und dem Ablauf des Sandfilters beurteilt. Zusätzlich wurde auch das Rückspülwasser der Ultrafiltrationsanlage untersucht.

Es zeigte sich, dass die Desinfektion mit Chlor eine Verkeimung des Schwimmbeckenwassers wirkungsvoll verhinderte. In keiner der untersuchten Proben wurden *Escherichia coli* oder *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen. Allerdings traten im Rohwasser und im Filtrat des Sandfilters teilweise Keimzahlen (bei 36°C) von bis zu 10 KBE/mL auf. Im Permeat der Ultrafiltrationsanlage wurden nach Einstellung eines kontinuierlichen Betriebs nie koloniebildende Bakterien beobachtet. Der Einsatz der Ultrafiltration mit der Membran als mechanische Barriere für Mikroorganismen führt demzufolge zu einer Erhöhung der hygienischen Sicherheit und ist im Sinne eines Multibarrierenkonzepts eine sinnvolle Alternative zur klassisch eingesetzten Sandfiltration.

Tab. 16: Mittelwerte und Standardabweichungen der Parameter DOC, AOX, THM, gebundenes Chlor und Trübung beim Vergleich der Ultrafiltration mit der Flockungfiltration.

	Rohwasser	Ablaufkonzentrationen	
		Sandfilter	Ultrafiltration
DOC in mg/L (n = 34)	$1,6 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,9$	$1,5 \pm 0,8$
AOX in µg/L (n = 23)	166 ± 88	163 ± 92	170 ± 89
THM in µg/L (n = 32)	45 ± 37	42 ± 38	43 ± 35
Geb. Chlor in mg/L (n = 22)	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
Trübung in FTU (n = 8)	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,4$	$0,1 \pm 0,0$

In Tab. 16 sind die mittleren Konzentrationen von Belastungsstoffen und DNP im Rohwasser und im Ablauf der Flockungfiltration und Membranfiltration für einen Zeitraum von knapp 3

Wochen zusammengefasst. Sowohl im Zulauf als auch in den Abläufen des Sandfilters und der Ultrafiltrationsanlage variierten die Belastungsparameter stark, was auf das sehr unterschiedliche Besucheraufkommen im Untersuchungszeitraum zurückzuführen war. Es war jedoch zu erkennen, dass im Mittel weder durch die Flockungfiltration noch durch die Ultrafiltration die Konzentrationen von DOC, AOX, THM und gebundenem Chlor wesentlich verringert wurden. Demgegenüber waren die Trübungswerte für das Permeat immer deutlich niedriger als im Rohwasser. Die Flockungfiltration konnte die Trübung des Rohwassers teilweise verringern, in etwa 50 % der untersuchten Proben lag die Trübung im Filtrat jedoch deutlich über der Trübung des Rohwassers. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich auch hinsichtlich des Parameters DOC. Bei frisch rückgespülten Sandfiltern konnte im Filtrat eine Reduzierung der DOC-Konzentrationen beobachtet werden, während bei langen Filterlaufzeiten teilweise Belastungsstoffe ausgespült wurden. Bei den in Tab. 16 gezeigten Werten handelt es sich um Mittelwerte für eine Reihe von Stichprobenuntersuchungen, die alle Rückspülzustände des Sandfilters und der Ultrafiltrationsmembrane umfassen.

In Abb. 75 ist der DOC-Rückhalt für verschiedene Betriebszustände der UF-Anlage und verschiedene Besucherzahlen im Vergleich zur Flockungfiltration dargestellt. Die Untersuchungen zur Ultrafiltration im Cross-Flow-Betrieb wurden bei durchschnittlich 900 Besuchern pro Tag durchgeführt. Man kann erkennen, dass die Ultrafiltration und die konventionelle Flockungfiltration zu ähnlichen DOC-Rückhalten von maximal 25 % führten. Dabei wirkte sich eine Dosierung von Flockungsmittel nicht positiv auf den Rückhalt bei der Ultrafiltration (Cross-Flow-Betrieb) aus. Da die Dosierung von Flockungsmitteln in erster Linie zu einer Entstabilisierung von Kolloiden und zu deren Koagulation führen soll, ist anzunehmen, dass die Kolloide bei der Ultrafiltration durch die Membran wirkungsvoll zurückgehalten werden. Eine Flockung gelöster Stoffe erfolgte demnach nicht.

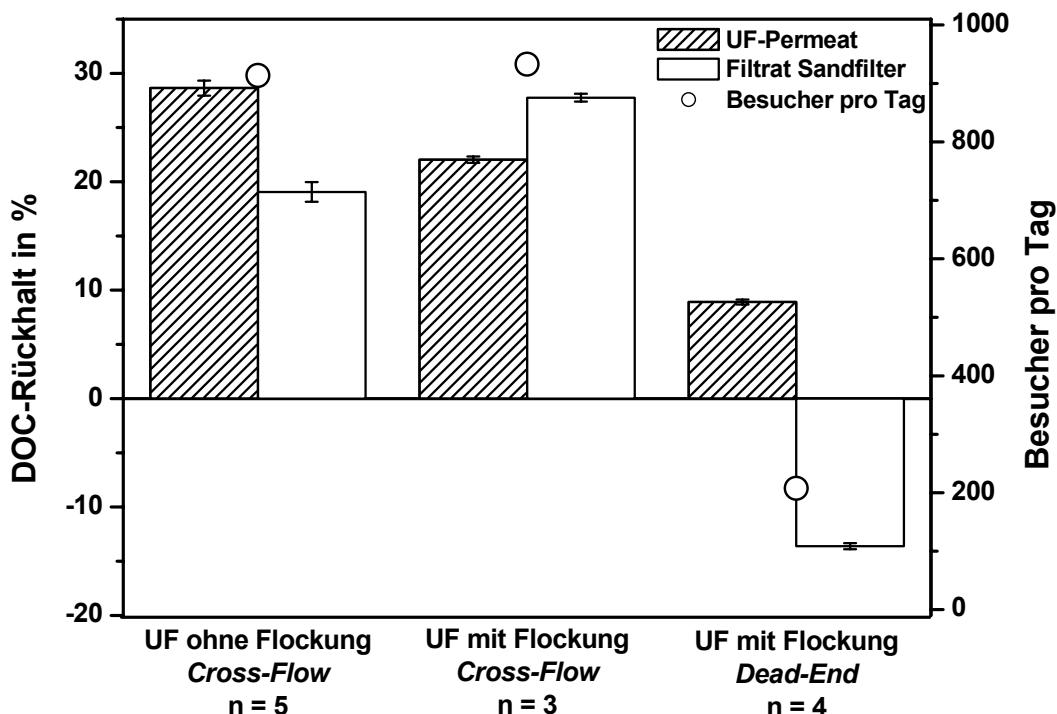


Abb. 75: DOC-Rückhalt für verschiedene Betriebszustände der UF-Anlage und verschiedene Besucherzahlen, jeweils im Vergleich zur Flockungfiltration.

Die Untersuchungen zur Dead-End-Filtration wurden bei deutlich geringeren Besucherzahlen unmittelbar im Anschluss an eine Schönwetterphase durchgeführt. Bei durchschnittlich 200 Besuchern pro Tag ging der DOC-Rückhalt der UF-Anlage auf durchschnittlich 16 % zurück. Der geringere Rückhalt war dabei sehr wahrscheinlich auf die niedrigeren Besucherzahlen zurückzuführen, da Cross-Flow- und Dead-End-Betrieb in verschiedenen weiteren Untersuchungen (nicht dargestellt) stets zu ähnlichen DOC-Rückhalten führten. Daraus lässt sich ableiten, dass frisch eingetragene Belastungsstoffe durch die Ultrafiltration teilweise abgetrennt werden konnten, während Substanzen, die sich schon länger im Beckenwasser-Kreislauf befanden, durch die Membran permeieren konnten und nicht abgetrennt wurden. Beim Sandfilter war in diesem Zeitraum sogar eine DOC-Freisetzung zu beobachten, die auf zuvor im Filterbett abgelagerte Substanzen zurückgeführt werden konnte. Diese Untersuchung zeigt, dass die Eliminationsleistung der Flockungsfiltration stark vom Rückspülzustand des Sandfilters abhängt, während bei der Ultrafiltration aufgrund des kurzen Rückspülintervalls und des geringeren Filtervolumens eine Akkumulation von Schmutzstoffen und ihre nachfolgende Freisetzung nicht zu befürchten ist.

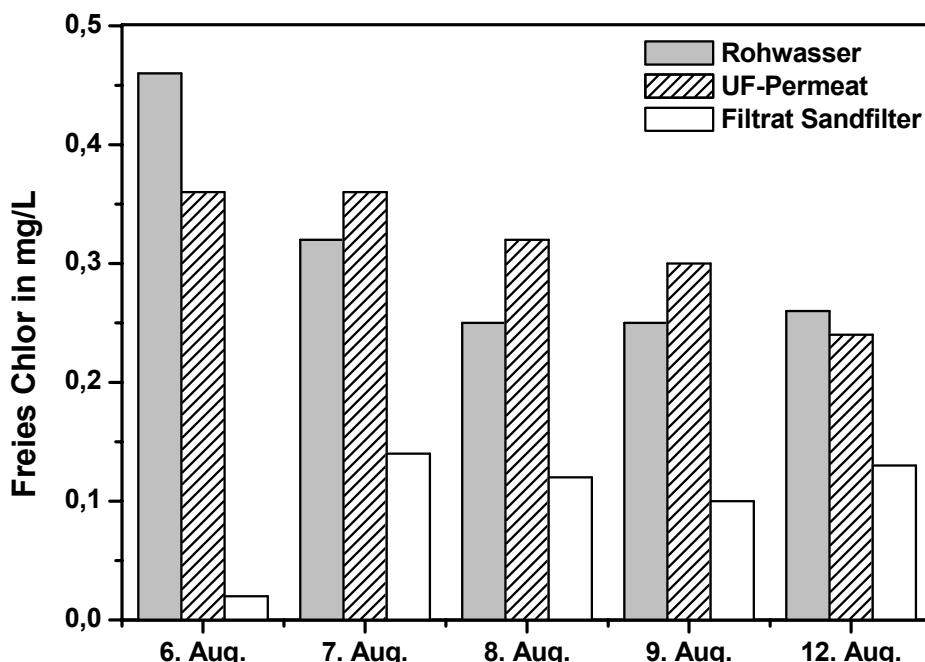


Abb. 76: *Freies Chlor im Rohwasser, im Permeat der Membranfiltration und im Filtrat des Sandfilters vom Schwimmerbecken im Freibad OP_1.*

Abb. 76 zeigt die Konzentration des freien Chlors im Rohwasser, im Permeat der UF-Anlage und im Filtrat des Sandfilters über eine Woche im August 2001. Die Restchlorkonzentration im Rohwasser lag zwischen $\rho(\text{Cl}_2) = 0,2 \text{ mg/L}$ und $\rho(\text{Cl}_2) = 0,5 \text{ mg/L}$ und damit nur geringfügig unter den in der DIN 19643 für die Aufbereitungskombination Flockung – Filtration – Chlorung geforderten Werten. Nach Passage des Sandfilters war die Konzentration des freien Chlors deutlich reduziert, sie betrug lediglich 28 % der Rohwasserkonzentration, teilweise konnte im Ablauf des Sandfilters kein freies Chlor mehr gemessen werden. Die durchschnittliche Konzentration des freien Chlors im Permeat der UF-Anlage lag dagegen bei durchschnittlich 82 % der Konzentration im Rohwasser. Die Sandfiltration führte demnach zu einer starken Zehrung des freien Chlors im Schwimmbeckenwasser. Um die in der DIN 19643 für das Reinwasser geforderte Konzentration an freiem Chlor einzuhalten

müssen dem Wasser nach dem Sandfilter daher höhere Mengen an Chlor zudosiert werden. Eine Chlorzehrung wird durch die Reaktion des Chlors mit organischen oder anorganischen Stoffen verursacht. Diese Reaktion führt wiederum zu einer Bildung von DNP, so dass in der Summe bei der konventionellen Aufbereitung aufgrund der im Verlauf eines Betriebstages eingesetzten größeren Chlormengen generell mit einer stärkeren Bildung von Desinfektionsnebenprodukten zu rechnen ist als bei der Anwendung der Ultrafiltration.

Die Ultrafiltrationsanlage zeigte eine gleichmäßige Verringerung der Trübungswerte des Rohwassers. Hinsichtlich dieses Parameters und der Eliminierung koloniebildender Bakterien war sie der untersuchten Flockungfiltration überlegen. In Bezug auf die übrigen Belastungsparameter zeigten die Ultrafiltration und die Flockungfiltration vergleichbare Rückhalte, die stark durch die Belastungsschwankungen im Rohwasser geprägt waren. Bei den vergleichenden Untersuchungen zur Ultrafiltration im Dead-End- und Cross-Flow-Betrieb sowie beim Betrieb mit und ohne Flockungsmittel lag die Aufbereitungsleistung in der gleichen Größenordnung. Das Gleiche galt für die Entwicklung der Permeabilität. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass aufgrund der höheren Permeatausbeute eine Ultrafiltration im Dead-End-Betrieb mit der maximal möglichen Flächenbelastung betrieben werden sollte.

4.7.2 Fraktionierung organischer Belastungsstoffe in Schwimmbeckenwasser durch Membranfiltration

Laboruntersuchungen zur Membranfiltration von Schwimmbeckenwasser sollten zeigen, welche Trenngrenzen der Membran für eine Abtrennung der DNP und ihrer Präkursoren grundsätzlich erforderlich sind. Dazu wurden zunächst Vorversuche mit Membranen der Trenngrenze 1, 5 und 10 kDa (siehe Tab. 6) durchgeführt. Diese zeigten, dass für eine nennenswerte DOC- und AOX-Elimination Trenngrenzen von kleiner 1 kDa erforderlich waren (Abb. 112 und 113 im Anhang). Anhand der DOC-Messungen von Rohwasser und Permeat wurde deutlich, dass lediglich 16 % der organischen Stoffe eine Molmasse über 1 kDa aufwiesen.

Im Folgenden wurden Untersuchungen zur Fraktionierung verschiedener Schwimmbeckenwässer mit einer 2-stufigen Membranfiltration durchgeführt, um zu einer eingehenden Charakterisierung der Molmassenverteilung der Belastungsstoffe, ihrer physikalisch-chemischen und toxikologischen Eigenschaften zu gelangen.

4.7.2.1 Trenngrenzenbestimmung der verwendeten Membranen

Eine wichtige Voraussetzung zur Bewertung der erhaltenen Fraktionen ist die genaue Kenntnis der Trenngrenzen und der Porengrößenverteilung der verwendeten Membranen unter den gewählten Versuchsbedingungen. Abb. 77 zeigt die Trenngrenzen der beiden verwendeten Membranen auf Basis einer Molmassenkalibrierung. Ein Rückhalt von 90 % der organischen Substanz P_{90} (als DOC) wird nach LEE ET AL. (2002) als nominelle Trenngrenze der Membran definiert. Die Porengrößenverteilung der Membran bestimmt die Steigung der Trennkurve.

Für beide Membranen wurde eine nominelle Trenngrenze ermittelt, die mit 0,2 kDa für die Nanofiltrationsmembran (NF 0,2 kDa) und mit 1 kDa für die Ultrafiltrationsmembran (UF 1,0 kDa) sehr gut mit den Herstellerangaben übereinstimmte. Während die Trennkurve für die NF-Membran steil ansteigt und damit eine enge Porengrößenverteilung anzeigt, verläuft die Trennkurve der UF-Membran deutlich flacher. Dies weist auf eine breitere effektive Porengrößenverteilung hin und lässt den Schluss zu, dass auch die organischen Belastungsstoffe in Fraktion F1 (siehe Abb. 8) eine breite Molmassenverteilung aufweisen werden.

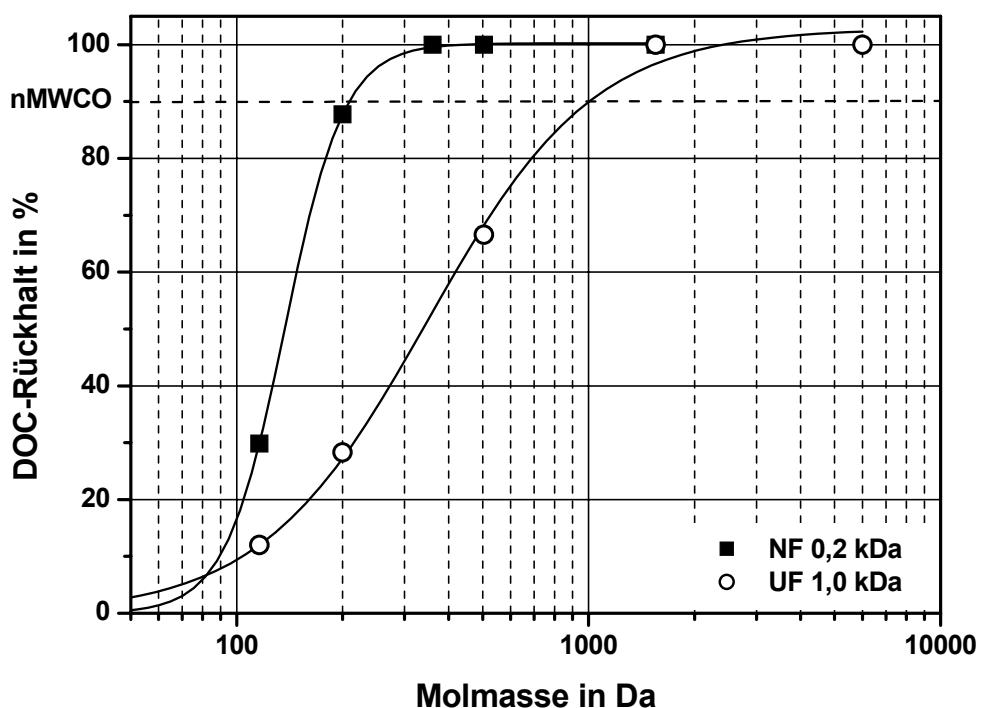


Abb. 77: Trenngrenzen der verwendeten Filtrationsmembranen auf Basis einer Molmassenkalibrierung mit organischen Standardsubstanzen.

In Tab. 17 sind die Flächenbelastung, die Permeabilität und die Filtrationsdauer für die einzelnen Stufen der Fraktionierungsexperimente zusammengefasst.

Während die Flächenbelastung und die Permeabilität der UF-Stufe bei allen Proben ähnlich war, wies die NF-Stufe bei Probe IP_3_030317 mit 1,4 L/(h·m²·bar) eine um etwa 30 % geringere Permeabilität auf als bei den Proben aus dem Freibad. Dem entsprechend war im Vergleich zu den anderen Proben eine um 35 % längere Filtrationsdauer zu beobachten. Da man davon ausgehen kann, dass Partikel und Mikroorganismen bereits durch die UF-Stufe abgetrennt wurden, ist die Verringerung der Permeabilität auf eine deutlich erhöhte Konzentration an Substanzen in Fraktion F2 (siehe Tab. 18) zurückzuführen, die zu einer Konzentrationspolarisation bzw. zu einem Membranfouling führten. Die Untersuchung der Fraktionen mit LC-UV-OCD zeigte für Fraktion F2 im Bereich des Permeationsvolumens eine ausgeprägte UV-Absorption bei einer gleichzeitig deutlich verringerten Oxidationskapazität. Die Ursache dafür lag in der Zugabe von Natriumthiosulfat zum Rohwasser, das durch die Fraktionierung in Fraktion F2 konzentriert wurde. Sehr wahrscheinlich war nicht die Molekülgröße des Thiosulfats ($M = 112,12 \text{ g/mol}$) für den Rückhalt verantwortlich sondern die abstoßende Wirkung der negativ geladenen Oberfläche der NF-Membran.

Tab. 17: Charakteristik der Membranen anhand der Flächenbelastung, der Permeabilität und der Filtrationsdauer im Verlauf der Fraktionierungsexperimente.

		IP_3_030317	OP_1A_030709	OP_1A_030806	OP_1B_040803 *	MW
Flächenbelastung in L/(m ² ·h)	UF 1,0 kDa	12,5	11,7	13,8	14,4	12,7 ± 0,9
	NF 0,2 kDa	7,2	9,3	9,9	11,5	8,8 ± 1,2
Permeabilität in L/(m ² ·h·bar)	UF 1,0 kDa	2,5	2,4	2,8	2,9	2,5 ± 0,2
	NF 0,2 kDa	1,4	1,9	2,0	2,3	1,8 ± 0,2
Filtrationsdauer in h	UF 1,0 kDa	26,8	25,8	22,1	18,8	-
	NF 0,2 kDa	46,0	35,7	32,6	23,4	-

* lediglich 5 L Probe auf ein Restvolumen von 0,25 L filtriert.

4.7.2.2 Charakterisierung der fraktionierten Beckenwässer

Die Belastung der 4 untersuchten Proben und ihrer Fraktionen mit organischen Substanzen (als DOC) und Desinfektionsnebenprodukten (als AOX und THM) sowie der AOX- und THM-Bildungspotenziale ist in Tab. 18 zusammengefasst.

Aufgrund der sehr hohen Besucherzahlen bei der Probenahme lagen sowohl die DOC- als auch die DNP-Konzentrationen der Probe OP_1B_040803 deutlich über den Konzentrationen, die bei den anderen Untersuchungen ermittelt wurden. Für einen Vergleich der untersuchten Becken wurden deshalb die Proben aus dem Jahr 2003 herangezogen, da bei diesen Proben eine ähnliche DOC-Belastung in den beiden untersuchten Schwimmbecken zu beobachten war. Trotz ähnlicher DOC-Konzentrationen waren Unterschiede bei den DNP-Konzentrationen zu beobachten. Während die Hallenbad-Probe IP_3_030317 die höchste AOX-Konzentration aufwies, war die THM-Konzentration deutlich geringer als bei den Freibad-Proben OP_1A_030709 und OP_1A_030806. Vergleicht man die beiden Proben aus dem Freibad, so zeigt sich auch hier ein deutlicher Einfluss der Besucherzahlen, die bei Probe OP_1A_030806 deutlich höher waren. Neben einer höheren DOC-Belastung war bei dieser Probe auch das AOX-Bildungspotenzial erhöht. Bei der zusätzlichen Chlorung mit $\rho(\text{Cl}_2) = 20 \text{ mg/L}$ Chlor stieg die AOX-Konzentration um weitere 44 µg/L an, während bei Probe OP_1A_030709 keine weitere AOX-Bildung zu beobachten war. Die THM-Konzentration nach der zusätzlichen Chlorung war für beide Proben um 46 bzw. 88 µg/L erhöht. Dies zeigt den Einfluss frisch eingetragener organischer Belastungsstoffe auf die DNP-Bildung. Frisch eingetragene Stoffe reagieren relativ schnell zu halogenierten Produkten, die als AOX-Verbindungen gemessen werden, während eine Transformation zu den THM erheblich mehr Zeit erfordert, da in der Regel mehrere Zwischenstufen durchlaufen werden (siehe Kapitel 4.4).

Tab. 18 zeigt auch die DOC, AOX und THM-Konzentrationen sowie die Bildungspotenziale für AOX und THM im Verlauf der Fraktionierungen. Bei allen Untersuchungen lag die Wiederfindung für den DOC bei 80 bis 115 % und für den AOX bei 60 bis 113 % im Vergleich zum Rohwasser. Für die Trihalogenmethane wurde keine Wiederfindungsrate bestimmt, da für die Fraktionierung ein offenes System verwendet wurde.

Tab. 18: Charakterisierung der untersuchten Schwimmbeckenwässer und ihrer Fraktionen (F1 bis F3) anhand der Parameter DOC, AOX, THM, THM-FP und AOX-FP.

Probe	Datum	Besucher	DOC in mg/L	AOX in µg/L	AOX-FP in µg/L	THM (als TCM) in µg/L	THM-FP (als TCM) in µg/L
IP_3_030317	17.03.03	n.v.*					
Beckenwasser			1,7	235 ± 15	n.a.**	21	n.a.**
F1			0,2	41 ± 4	n.a.**	n.n.***	n.a.**
F2			0,7	99 ± 6	n.a.**	n.n.***	n.a.**
F3			0,4	80 ± 5	n.a.**	2	n.a.**
OP_1A_030709	09.07.03	818					
Beckenwasser			1,6	177 ± 22	175 ± 4	35	81
F1			0,5	11 ± 1	47 ± 12	n.n.***	15
F2			0,6	106 ± 1	74 ± 1	1,2	28
F3			0,7	70 ± 1	82 ± 6	7,0	35
OP_1A_030806	06.08.03	2341					
Beckenwasser			2,0	161 ± 4	205 ± 6	47	135
F1			0,5	17 ± 1	40 ± 2	1	21
F2			0,8	33 ± 1	96 ± 1	2	65
F3			1,0	46 ± 6	133 ± 4	9	147
OP_1B_040803	03.08.04	n.v.*					
Beckenwasser			3,6	313 ± 6	294 ± 5	129	227
F1			0,6	50 ± 1	42 ± 1	6	24
F2			1,5	117 ± 1	93 ± 1	8	49
F3			1,4	188 ± 22	99 ± 5	42	75

* n.v. = nicht verfügbar; ** n.a. = nicht analysiert; ***n.n. = nicht nachgewiesen

Die Bilanz der AOX-Bildungspotenziale in den Fraktionen im Vergleich zum jeweiligen Rohwasser lag zwischen 80 und 131 %. Die AOX-Bildungspotenziale der Rohwässer mit Ausnahme von Probe OP_1A_030806 stimmten sehr gut mit den im Beckenwasser gemessenen AOX-Konzentrationen überein (siehe Kapitel 4.6.1). Unterschiede gab es zwischen den AOX-Konzentrationen in den einzelnen Fraktionen und den zugehörigen AOX-

Bildungspotenzialen. Dabei war jedoch kein einheitliches Verhalten zu erkennen. Während bei den Proben OP_1A_030709 und OP_1A_030806 die AOX-Bildungspotenziale von F1 und F3 deutlich höher waren als die AOX-Konzentrationen, waren die AOX-Bildungspotenziale aller Fraktionen von Probe OP_1B_040803 niedriger als die zugehörigen AOX-Konzentrationen. Demgegenüber nahm das THM-Bildungspotential in allen fraktionierten Beckenwässern mit abnehmender Molekülgröße von F1 bis F3 kontinuierlich zu. Substanzen mit geringerer Molekülgröße wurden demnach bei der Chlorung leichter in THM überführt als die höhermolekularen.

Abb. 78 zeigt die Größenausschlusschromatogramme des Rohwassers und der Fraktionen von Probe OP_1B_040803.

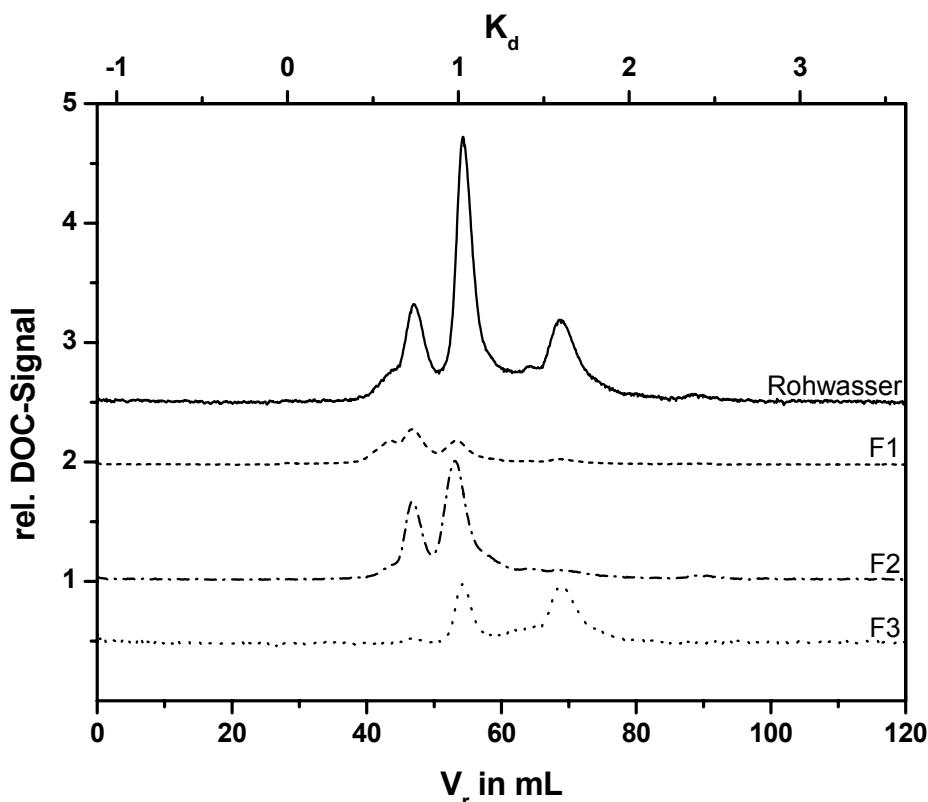


Abb. 78: SEC-OCD-Chromatogramm des Rohwassers und der Fraktionen von Probe OP_1B_040803 (V_r = Elutionsvolumen; K_d = Verteilungskoeffizient).

Das Chromatogramm des Rohwassers zeigt drei deutliche Signale, wobei das Maximum im Bereich des Permeationsvolumens bei $V_r = 54,2$ mL eluierte. Bemerkenswert war, dass kein Signal im Bereich des Ausschlussvolumens ($V_r = 28$ mL) beobachtet wurde was zeigt, dass die organische Substanz im Schwimmbeckenwasser von Stoffen mit niedriger Molmasse dominiert wurde. Dieses Ergebnis wird gestützt von den Ergebnissen zur Membranfraktionierung (siehe Tab. 18). Anhand der Chromatogramme der drei Fraktionen F1, F2 und F3 wird deutlich, dass durch die 2-stufige Membranfiltration tatsächlich eine Fraktionierung erreicht werden konnte. Von F1 nach F3 war eine Verschiebung zu größeren Elutionsvolumina, also zu kleineren Molmassen zu beobachten. Ein Teil der Substanzen eluierte jedoch mit Verteilungskoeffizienten $K_d > 1$, was darauf hindeutet, dass die Trennung der organischen Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser nicht alleine aufgrund des Größenausschlusses erfolgte, sondern zusätzlich aufgrund von Wechselwirkungen der gelösten organischen Substanz mit dem Säulenmaterial.

Die Elutionsvolumina, die für die Substanzen im Schwimmbeckenwasser ermittelt wurden, lagen insgesamt über denen, die typischerweise für Huminstoffe beobachtet werden. Das zeigt, dass der Großteil der gelösten Substanz im Schwimmbeckenwasser eine andere Molekülgrößenverteilung und Struktur aufweist als Huminstoffe, die einen wesentlichen Teil des DOC des Füllwassers ausmachen.

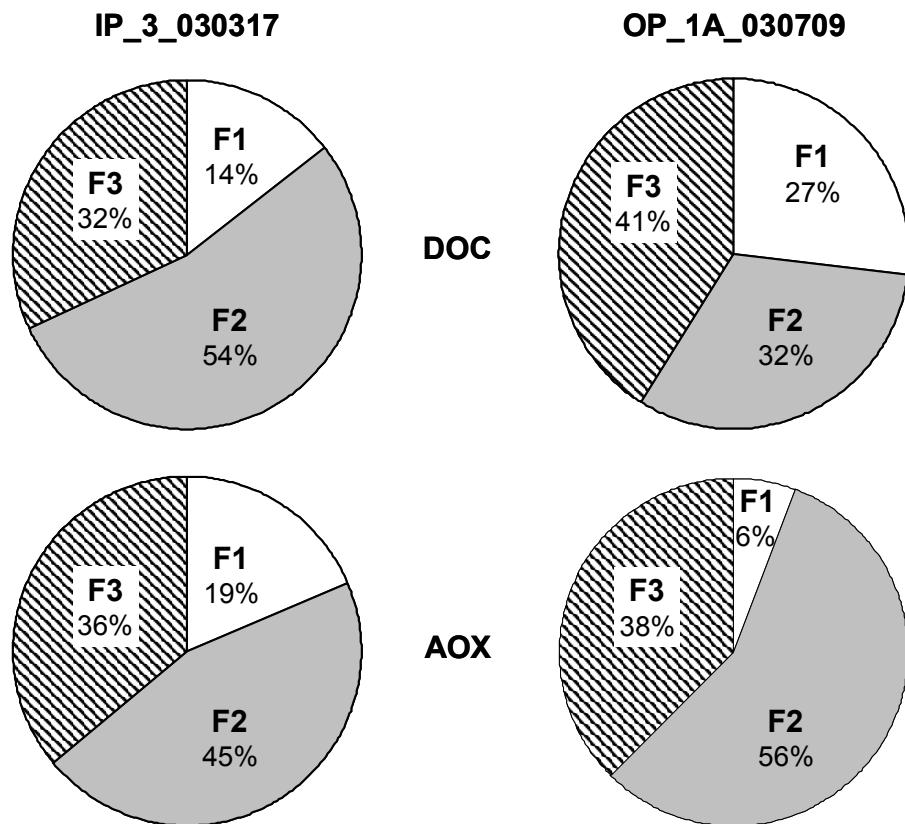


Abb. 79: Verteilung der Parameter DOC und AOX in den Fraktionen F1, F2 und F3 der Proben IP_3_030317 und OP_1A_030709. Die Wiederfindung für IP_3_030317 lag bei 76 % für DOC und 93 % für AOX, für OP_1A_030709 bei 111 % für DOC und 105 % für AOX.

Abb. 79 zeigt den Vergleich der Fraktionen von IP_3_030317 und OP_1A_030709 anhand der Parameter DOC und AOX. Mit 54 % des DOC war der größte Teil der organischen Verbindungen von Probe IP_3_030317 in Fraktion F2 enthalten, während die AOX-Verbindungen gleichmäßig auf die Fraktionen F2 und F3 verteilt vorlagen. Die höhermolekulare Fraktion F1 enthielt lediglich 18 % des AOX. Der Anteil des AOX in Fraktion F1 der Probe aus dem Freibad war mit 6 % noch deutlich geringer als in der Probe aus dem Hallenbad. Es zeigte sich auch, dass der Anteil der durch die Badegäste eingetragenen Verbindungen im wesentlichen in Fraktion F2 und F3 zu finden war, da die DOC-Konzentration dieser Fraktionen bei höheren Besucherzahlen anstiegen. In Fraktion F1 nahm die DOC-Konzentration mit steigenden Besucherzahlen nicht zu und es ist daher davon auszugehen, dass diese Fraktion im untersuchten Freibad hauptsächlich durch den DOC des Füllwassers beeinflusst wurde.

4.8 Elimination von Belastungsstoffen durch Oxidationsverfahren

Oxidationsverfahren stellen neben der Membranfiltration eine weitere Möglichkeit zur Elimination von Belastungsstoffen im Schwimmbeckenwasser dar. Insbesondere weitergehende Oxidationsverfahren können aufgrund der hohen Oxidationsleistung und der schnellen Reaktionskinetik Vorteile gegenüber der konventionell angewandten Ozonung erbringen. Deshalb wurden in Modellversuchen reale Schwimmbeckenwässer mit weitergehenden Oxidationsverfahren behandelt.

4.8.1 Charakterisierung des Laborreaktors

Die Charakterisierung des Oxidationsreaktors erfolgte zum einen aufgrund der Bilanzierung der eingetragenen Ozongasmenge, zum anderen anhand der gemessenen Ozonkonzentration im Reaktor. Abb. 80 zeigt die Ozongaskonzentration im Reaktorzustrom und -abgas sowie die berechnete und aktuell gemessene Ozonkonzentration in der Lösung.

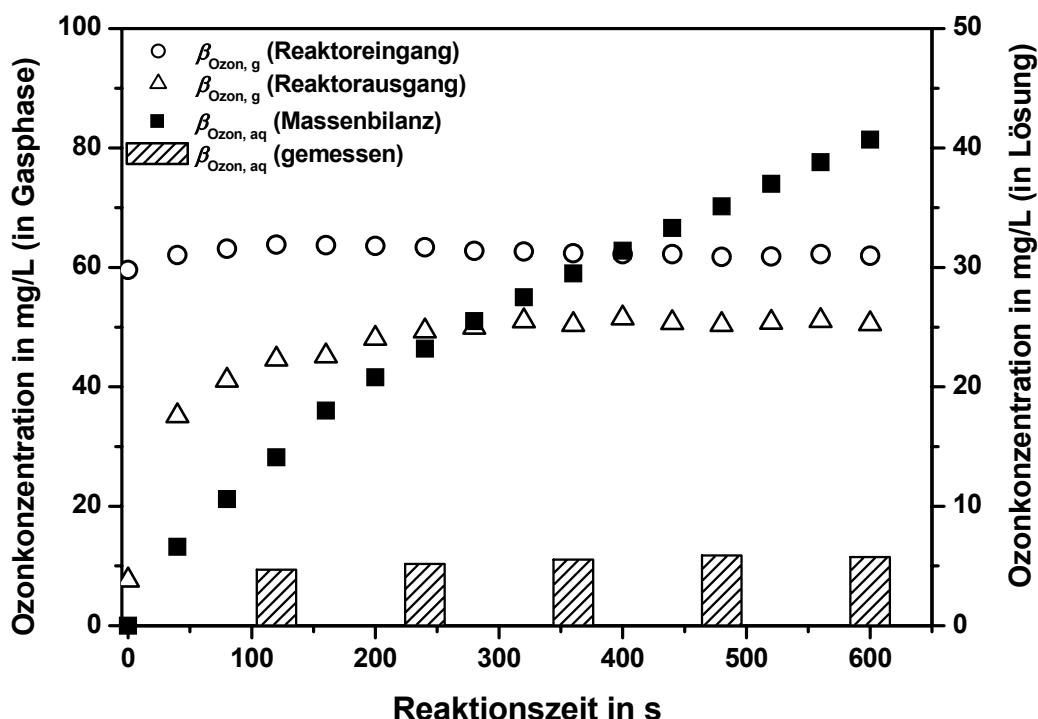


Abb. 80: Ozon-Gaskonzentration im Reaktorzustrom (\circ) und -abgas (Δ), dargestellt auf der Primärachse (links), sowie berechnete (\blacksquare) und gemessene Ozonkonzentration (Balken) in der Lösung, dargestellt auf der Sekundärachse (rechts) im Verlauf der Ozonung von Reinstwasser.

Bei voller Leistung des Ozongenerators und einem Gasvolumenstrom von 40 L/h, wurde im Zustrom zum Reaktor (Wasservolumen 2 L), nach einer kurzen Anfahrphase, eine Ozongaskonzentration von $\rho(\text{O}_3) = 63 \text{ mg/L}$ erreicht. Im Abgas wurden nach ca. 4 Minuten eine Ozonkonzentration von $\rho(\text{O}_3) = 51 \text{ mg/L}$ gemessen, die bis zum Ende des Untersuchungszeitraums konstant blieb. Die eingetragene Ozondosis berechnete sich damit auf 35 mg/min, was zu konstant ansteigenden Ozonkonzentrationen in der Lösung führen sollte. Der Vergleich der kalkulierten Ozonkonzentration in der Lösung mit der nach der

Indigomethode gemessenen Konzentration ergab jedoch, dass bereits nach kurzer Zeit eine Ozonkonzentration von $\rho(\text{O}_3) = 6 \text{ mg/L}$ erreicht wurde, die im Folgenden konstant blieb. Dies zeigt, dass es eine konstante Ozonzehrung gab, die sich auf Reaktionen an der Glasfritte, an den Metallteilen im Reaktor und auf die Selbstzerstörung des Ozons in wässriger Lösung zurückführen ließ. Im stationären Zustand, d.h. nach einem längeren Betrieb des Oxidationsreaktors, war die Ozonzehrung gleich dem Ozoneintrag von 35 mg/min.

4.8.2 Charakterisierung der eingesetzten Schwimmbeckenwässer

Tab. 19 zeigt anhand der Parameter DOC, AOX und THM, sowie der Bildungspotenziale für AOX und THM die Belastung der Schwimmbeckenwässer, die für die Oxidationsexperimente verwendet wurden.

Tab. 19: Charakterisierung der untersuchten Schwimmbeckenwässer anhand der Parameter DOC, AOX, THM und der AOX- und THM-Bildungspotenziale.

Probe	Datum	DOC in mg/L	AOX in µg/L	AOX-FP in µg/L	THM in µg/L	THM-FP in µg/L
IP_1_031015	15.10.03	1,4	353	332	49	100
IP_1_031119	19.11.03	1,2	276	237	39	97
IP_1_020515	15.05.02	1,3	220	232	44	51

Die Proben aus dem Hallenbad IP1 wurden jeweils unmittelbar nach Ende des Schwimmunterrichts einer Grundschule aus dem Becken des Lehrschwimmbeckens entnommen und wiesen gemessen am DOC eine ähnliche Belastung an organischen Stoffen auf. Die AOX-Konzentration von Probe IP_1_031015 war deutlich höher als in Probe IP_1_031119 und in Probe IP_1_020515. Bei einer zusätzlichen Chlorung wurde keine weitere AOX-Bildung beobachtet, wohingegen das THM-Bildungspotenzial bei IP_1_031015 und IP_1_031119 um 100 bis 150 % über der jeweiligen THM-Konzentration lag. Dies kann daran liegen, dass die Zeit zwischen dem Eintrag von Belastungsstoffen und der Probenahme für die Halogenierung reaktiver Bindungsstellen und damit für die AOX-Bildung ausreichend war, dass die Reaktionszeit jedoch nicht ausreichte, um Trihalogenmethane freizusetzen.

4.8.3 Aufbereitungseffizienz der AOP im Vergleich zur Ozonung

Abb. 81 zeigt einen Vergleich der untersuchten Oxidationsverfahren hinsichtlich der AOX- und DOC-Elimination von Probe IP_1_031015 bei einer Reaktionszeit von 10 Minuten.

Es ist zu erkennen, dass weder durch die Ozonung noch durch die UV-Bestrahlung eine nennenswerte Verringerung der DOC-Konzentration im Wasser erreicht werden konnte. Durch photochemischen Abbau konnte die AOX-Konzentration um 7 % verringert werden, während die Ozonung eine Verringerung der AOX-Konzentration um 3 % erreichte. Nach der

UV-Bestrahlung zeigte das Wasser ein um 9 % geringeres AOX-Bildungspotenzial und die Ozonung erbrachte in diesem Zusammenhang eine Verringerung um 12 %. Die auf OH-Radikalen basierenden AOP (O_3 / H_2O_2 und O_3 / UV) zeigten eine deutlich höhere DOC-Elimination von 11 % für das Ozon/UV- und 21 % für das Peroxon-Verfahren. Noch höher war die Elimination der AOX-Konzentration, die 27 % für das Ozon/UV- und 33 % für das Peroxon-Verfahren betrug. Das mit Ozon/UV behandelte Wasser zeigte ein um 19 % reduziertes AOX-Bildungspotenzial, das Peroxon-Verfahren reduzierte das AOX-Bildungspotenzial um 17 %. Während die AOP im Vergleich zur Ozonung und UV-Bestrahlung Vorteile hinsichtlich der Eliminierung der AOX-Verbindungen und ihrer Präkursoren zeigten, hatte die Ozonung Vorteile bezüglich des THM-Bildungspotenzials. Nach der Ozonung war das maximale THM-Bildungspotenzial geringer als die THM-Konzentration im Originalwasser.

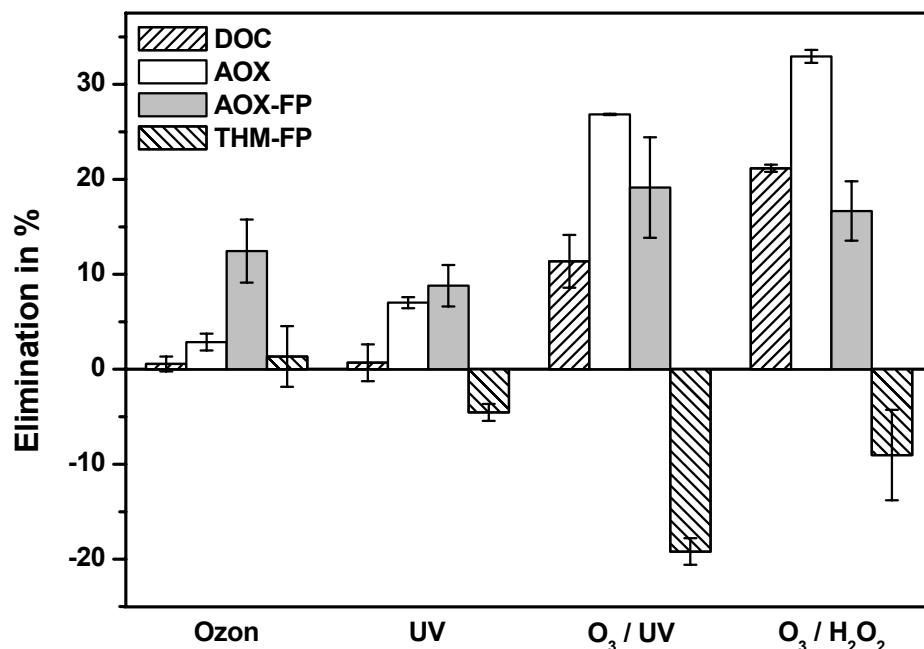


Abb. 81: Vergleich der Ozonung und UV-Bestrahlung mit den weitergehenden Oxidationsverfahren Ozon/UV und Ozon/ H_2O_2 hinsichtlich der Elimination verschiedener Desinfektionsnebenprodukte und ihrer Präkursoren in Schwimmbeckenwasser.

Demgegenüber führten die AOP zu einem maximalen THM-Bildungspotenzial, das über der im Becken gemessenen THM-Konzentration und sogar über dem THM-Bildungspotenzial des Rohwassers lag. Dies kann damit erklärt werden, dass Ozon selektiv Doppelbindungssysteme angreift, die auch primär die Angriffsstellen der Halogenierung darstellen. Demgegenüber führt die Oxidation mit den AOP zu einer Reduzierung der Molmasse sowie zu einer Aktivierung der Präkursoren, z.B. durch die Einführung von phenolischen OH-Gruppen, so dass sie für einen Angriff des Chlors aktiviert werden.

4.8.4 Einfluss der Ozondosis und der Oxidationszeit auf die DNP-Elimination

Abb. 82 zeigt den Einfluss verschiedener Reaktionszeiten auf die Elimination von AOX und DOC bei der Oxidation von Probe IP_1_031015 mit Ozon, Ozon/H₂O₂ und Ozon/UV.

Es zeigte sich, dass die ohnehin geringen Eliminationsraten der Ozonung bei einer Reduzierung der Reaktionszeit auf 3 Minuten noch weiter verringert wurden, so dass nach 3 Minuten weder eine DOC- noch eine AOX-Elimination zu beobachten war. Das Peroxon-Verfahren zeigte sowohl für 3 als auch für 10 Minuten Reaktionszeit eine DOC-Elimination von 21 % und eine AOX-Elimination von 33 % gegenüber dem Rohwasser. Beim Ozon/UV-Verfahren betrug die DOC-Elimination 11 %, sowohl bei 3 als auch bei 10 Minuten Versuchsdauer. Demgegenüber führte die längere Reaktionszeit zu einer geringfügig höheren AOX-Elimination von 27 % im Vergleich zu 22 % bei 3 Minuten Reaktionszeit. Die Ursache dafür dürfte der zusätzliche Eintrag von Strahlungsenergie sein, der zu einer zusätzlichen Erzeugung von OH-Radikalen führen kann.

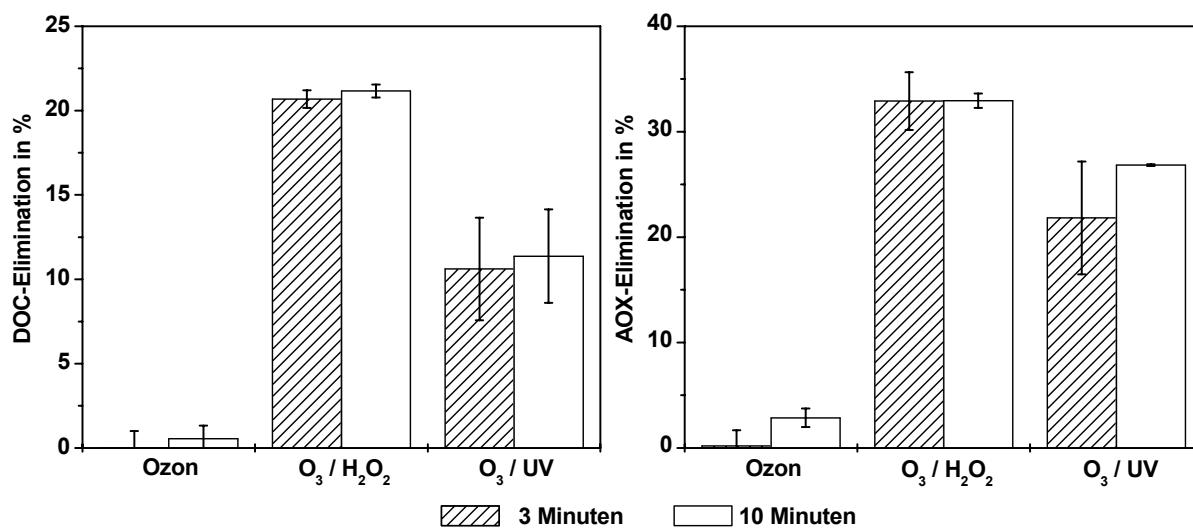


Abb. 82: Einfluss der Kontaktzeit von Oxidationsmittel und Schwimmbeckenwasser bei der Ozonung und den weitergehenden Oxidationsverfahren hinsichtlich der Elimination von DOC und AOX.

Wie erwartet, zeigte eine verlängerte Oxidationszeit lediglich für die Ozonung eine effizientere Elimination der DNP und ihrer Präkursoren. Für die Ozonung wäre eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit wünschenswert, da EICHELDÖRFER UND JANDIK (1985) über eine wesentliche Steigerung der Elimination von Belastungsstoffen im Schwimmbeckenwasser durch eine Ozonung über 20 Minuten und länger berichteten. Demgegenüber ist eine Reaktionszeit von 3 Minuten für die AOP als ausreichend zu bezeichnen. Die Ursache der effizienteren Eliminierung der DNP und ihrer Präkursoren durch AOP im Vergleich zur Ozonung liegt in der weniger selektiven Reaktion der Hydroxylradikale bei gleichzeitig erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit (VON GUNTEN 2003 A). Vor diesem Hintergrund ist das Ozon/H₂O₂-Verfahren als vielversprechende Verfahrensstufe für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung anzusehen. Dieses Verfahren ist besonders auch deshalb attraktiv, weil bestehende Anlagen zur Ozonung in den öffentlichen Bädern relativ leicht mit einer H₂O₂-Dosierung nachgerüstet werden können.

In weiteren Experimenten wurde die Elimination von Belastungsstoffen im Schwimmbeckenwasser durch die Ozonung, das Ozon/ H_2O_2 - und das Ozon/UV-Verfahren bei einem kontinuierlichen Eintrag von Ozon verglichen. Dabei wurde im gesamten Verlauf der Reaktion Ozon eingetragen, bis in der zu oxidierenden Probe eine Ozondosis von 3 mg/L bzw. 10 mg/L erreicht wurde. Diese errechnete sich mit Hilfe einer Massenbilanz aus Reaktorzustrom und -abgas.

Bei der geringeren Ozondosis von 3 mg/L wurde weder für die Ozonung noch für die beiden weitergehenden Oxidationsverfahren eine DOC-Elimination beobachtet. Demgegenüber führte die Oxidation mit der höheren Ozondosis bei der Ozonung und beim Ozon/ H_2O_2 -Verfahren zu einer DOC-Elimination von 15 % und beim Ozon/UV-Verfahren von 32 % im Vergleich zum Rohwasser (siehe Abb. 84). Durch die Oxidation wurden auch die Eigenschaften der organischen Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser verändert. Abb. 83 zeigt die SEC-OCD-Chromatogramme der Beckenwasserprobe IP_1_020515 vor und nach Oxidation mit Ozon, Ozon/ H_2O_2 und Ozon/UV.

Im Verlauf der Oxidationen wurden vor allem die Fraktionen A und E eliminiert, während die Peakflächen der Fraktionen B und C tendenziell zunahmen. Die beiden weitergehenden Oxidationsverfahren führten zu einer nahezu vollständigen Elimination von Fraktion A. Beim Ozon/UV-Verfahren wurde darüber hinaus auch die Peakfläche von Fraktion C um etwa 20 % verringert. Fraktion A enthält vor allem höhermolekulare Substanzen, während die Fraktionen B und C polare Substanzen mit geringerer Molmasse wie Carbonyle oder organische Säuren umfassen. Fraktion E enthält Substanzen, die aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial stark retardiert werden. Eine Substanz, die in diesem Elutionsbereich auftritt ist z.B. Harnstoff.

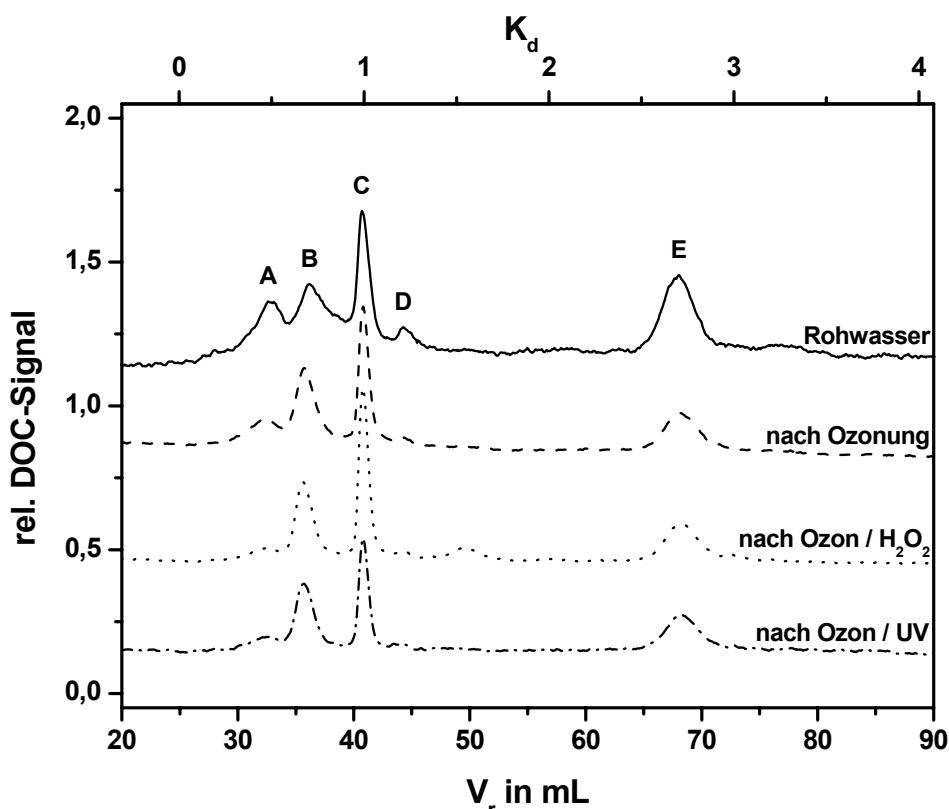


Abb. 83: SEC-OCD-Chromatogramme der Beckenwasserprobe IP_1_020515 vor und nach Oxidation mit Ozon, Ozon / H_2O_2 und Ozon / UV ($\rho(O_3) = 10\text{ mg/L}$).

Durch die Oxidation wurden auch die DNP-Gehalte im Schwimmbeckenwasser verringert. Abb. 84 zeigt neben der DOC-Konzentration auch die Konzentration der AOX-Verbindungen in Probe IP_1_020515 im Verlauf der verschiedenen Oxidationsverfahren im Vergleich zum Rohwasser.

Sowohl die Ozonung als auch die weitergehenden Oxidationsverfahren führten zu einer signifikanten Verringerung der AOX-Konzentration im Vergleich zum Rohwasser. Die Ozonung erreichte bei einer Ozondosis von 3 mg/L eine AOX-Elimination von 37 % und bei einer Ozondosis von 10 mg/L eine Elimination von 59 %. Im Vergleich dazu waren die beiden weitergehenden Oxidationsverfahren deutlich effizienter und führten zu einer Elimination von bis zu 52 % bei der geringen Ozondosis von 3 mg/L und von bis zu 72 % bei der hohen Ozondosis von 10 mg/L. Das Ozon/H₂O₂-Verfahren zeigte dabei generell die höheren Eliminationsraten.

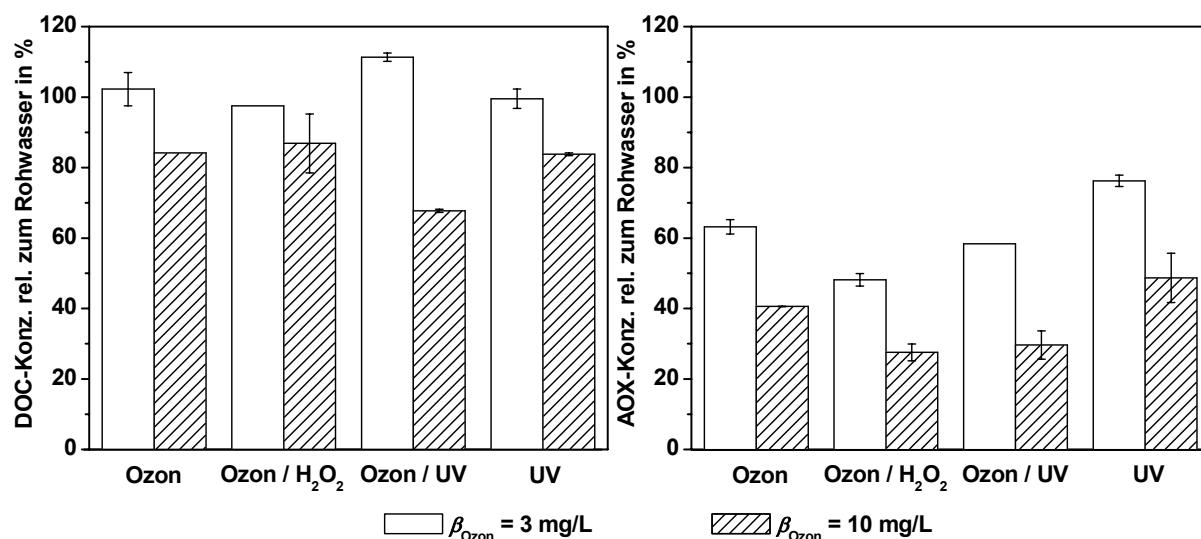


Abb. 84: DOC- und AOX-Konzentration von IP_1_020515 nach der Oxidation mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen und Oxidationsverfahren im Vergleich zum Rohwasser. Die mit UV bezeichneten Säulen zeigen die Konzentrationen nach alleiniger UV-Bestrahlung für 3 bzw. 10 Minuten.

Die beobachtete DOC- und AOX-Elimination bei der Ozonung und beim Ozon/UV-Verfahren mit kontinuierlichem Ozoneintrag war deutlich höher als bei den Untersuchungen, bei denen das Schwimmbeckenwasser lediglich mit Ozon gesättigt wurde. Dies ist einerseits mit der höheren Ozondosis zu erklären, andererseits aber vor allem mit der deutlich verlängerten Reaktionszeit von bis zu 30 Minuten. Die verlängerte Reaktionszeit begünstigte insbesondere das Ozon/UV-Verfahren, da hierbei zusätzliche Bestrahlungsenergie eingetragen wurde. Dies konnte durch die UV-Bestrahlung des Schwimmbeckenwassers für einen Zeitraum von 10 Minuten ohne zusätzlichen Ozoneintrag bestätigt werden. Dabei wurden eine DOC-Elimination von 12 % und eine AOX-Elimination von 51 % beobachtet.

Bei Schwimmbeckenwässern, die im Kreislauf geführt und ständig zur Desinfektion mit Chlor versetzt werden, muss die Neubildung halogenierter DNP nach der Oxidation berücksichtigt werden. Wie in Kapitel 4.6.1 gezeigt wurde, liefert das AOX- und THM-Bildungspotenzial dabei einen guten Anhaltspunkt für die zu erwartenden DNP-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser.

Abb. 85 zeigt die AOX- und THM-Bildung für IP_1_020515 nach der Oxidation mit Ozon, Ozon/H₂O₂ und Ozon/UV im Vergleich zum jeweiligen Rohwasser.

Für die Beckenwasserprobe aus dem Hallenbad war die AOX-Bildung nach der Ozonung um 17 %, und nach den weitergehenden Oxidationsverfahren sogar um 45 % niedriger als in der Originalprobe. Die THM-Bildung wurde im Vergleich zum Rohwasser durch die Ozonung um 25 % und durch das Ozon/UV-Verfahren um 10 % erhöht. Demgegenüber führte das Ozon/H₂O₂-Verfahren zu einer Verringerung um 17 %. Dies steht teilweise im Gegensatz zu Untersuchungen von KLEISER UND FRIMMEL (2000) die bei der Oxidation von DOC-reichen Rohwässern für die Trinkwasseraufbereitung erhöhte AOX- und THM-Bildungspotenziale nach den weitergehenden Oxidationsverfahren beobachteten, während die Ozonung im Allgemeinen eine Verringerung der DNP-Bildung bewirkte. Neben Strukturunterschieden zwischen den untersuchten organischen Substanzen könnte eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse die hohe Elimination der halogenierten DNP durch das Ozon/H₂O₂-Verfahren sein, die trotz der Neubildung von DNP-Präkursoren im Verlauf der Oxidation netto zu einer Abnahme der DNP-Konzentration nach einer folgenden Chlorung führt.

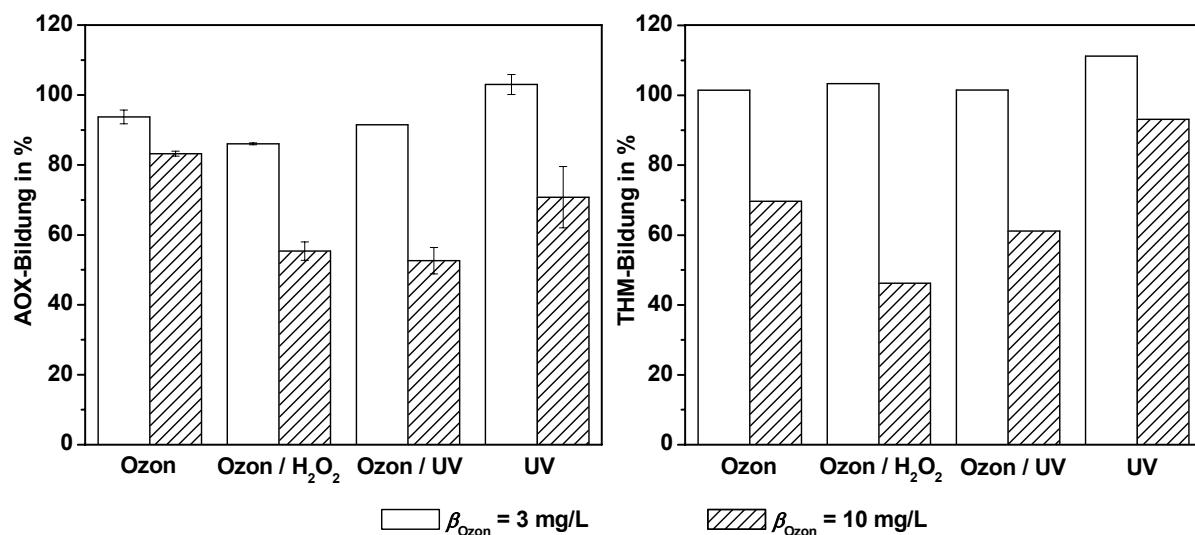


Abb. 85: AOX- und THM-Bildung für IP_1_020515 nach der Oxidation mit Ozon, Ozon/H₂O₂ und Ozon/UV sowie alleiniger UV-Bestrahlung für 3 bzw. 10 Minuten im Vergleich zum jeweiligen Rohwasser.

4.9 Toxikologische Charakterisierung von ausgewählten Belastungsstoffen

4.9.1 Endokrine Aktivität von UV-Filtersubstanzen und ihrer Chlorungsprodukte

Für einige der untersuchten UV-Filtersubstanzen war in der Literatur in verschiedenen Testsystemen eine endokrine Aktivität beschrieben worden. Um zu einem Vergleich der verschiedenen Testsysteme zu kommen, wurden Dosis-Wirkungs-Beziehungen im Hefezellassay (*Yeast estrogen screen, YES*) nach ROUTLEDGE UND SUMPTER (1996)

aufgenommen. Abb. 86 zeigt die Dosis-Wirkungs-Beziehungen von BP3, MBC und OMC sowie von Estradiol, das als Positivkontrolle eingesetzt wurde.

Die Dosis-Wirkungs-Beziehungen aller UV-Filtersubstanzen und des Estradiols zeigten den typischen sigmoiden Kurvenverlauf. Ab einer gewissen Schwellenkonzentration stieg die Wirkung im Test bis zu einer maximalen Wirkung an, die auch bei weiterer Konzentrationserhöhung nicht überschritten wurde. Beim BP3 ergab sich ein submaximaler Kurvenverlauf, d.h. die Wirkung im Test nahm nach Erreichen der maximalen Wirkung wieder ab, da die Testsubstanz in der hohen Konzentration toxisch auf die Testorganismen wirkte.

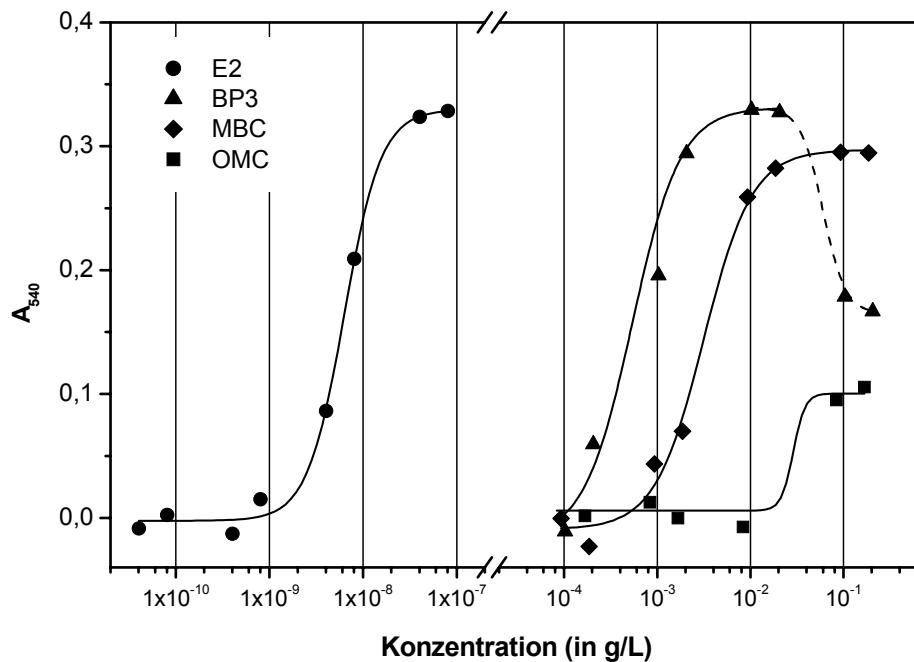


Abb. 86: Dosis-Wirkungs-Beziehungen von Estradiol (E2) und den untersuchten UV-Filtersubstanzen im Hefezell-Assay nach ROUTLEDGE UND SUMPTER (1996).

Ein Vergleich der Wirkung endokriner Substanzen in verschiedenen Testsystemen erfolgt anhand der EC₅₀-Werte, d.h. der Konzentration einer Substanz, die im Test 50 % der maximalen Wirkung auslöste. Für alle UV-Filter und das Estradiol lagen Daten für ein *in vitro*-Testsystem auf Basis humaner Brustkrebszelllinien (MCF-7) vor. Für BP3 und Estradiol waren zusätzlich Daten eines Hefezell-Assays verfügbar. Tab. 20 zeigt den Vergleich der EC₅₀-Werte der UFiS und der relativen endokrinen Potenz bezogen auf das Estradiol (siehe Gl. 8), die Aussagen über das Ausmaß der estrogenen Aktivität einer Substanz zulässt.

Die relativen Potenzen der Xenoestrogene können bei der Verwendung verschiedener Testsysteme durchaus unterschiedlich sein, da sowohl die Aufnahme der Testsubstanzen in den Testorganismus als auch die intrazellulären Prozesse bei Hefen und z.B. Säugetierzellen deutliche Unterschiede zeigen.

Beim Vergleich der ermittelten Werte (siehe Tab. 20) mit den verfügbaren Literaturdaten zeigte sich, dass für das Estradiol mit dem verwendeten Hefezell-Assay ähnliche Empfindlichkeiten erreicht werden konnten. Demgegenüber war die Empfindlichkeit im verwendeten Hefezelltest für das BP3 um etwa eine Größenordnung niedriger als in den Studien von ROUTLEDGE UND SUMPTER (1996) sowie von MILLER ET AL. (1996). Der Vergleich

des verwendeten Hefezell-Assays mit dem MCF-7 Test zeigte, dass das verwendete Testsystem für alle Substanzen eine um ein bis zwei Größenordnungen geringere Empfindlichkeit aufwies. Lediglich für das BP3 waren die EC₅₀-Werte ähnlich. Dies führt zu unterschiedlichen relativen Potenzen, da sowohl die EC₅₀-Werte für die UV-Filtersubstanzen als auch für das Estradiol als Referenz in die Berechnung eingehen. Im verwendeten Testsystem lagen die relativen Potenzen der UV-Filter generell unter den Potenzen im MCF-7-Test, während die EC₅₀-Werte für das BP3 im Hefezell-Assay gut mit den Literaturdaten korrelierten.

Tab. 20: Vergleich der erhaltenen Messwerte mit entsprechenden Messwerten aus der Literatur (Berechnung der relativen Potenz nach Gleichung 8).

Test substanz	EC₅₀-Werte			Rel. Potenz	
	YES ¹⁾ in mol/L	MCF-7 ²⁾ in mol/L	YES ^{3,4)} in mol/L	YES ¹⁾	MCF-7 ²⁾
Estradiol	2x10 ⁻¹¹	1,2x10 ⁻¹²	2x10 ⁻¹¹	1	1
BP3	3x10 ⁻⁶	3,7x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁷	1/150 000	1/3 000 000
MBC	1x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁶		1/500 000	1/2 500 000
OMC	2x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻⁶		1/10 000 000	1/2 000 000

¹⁾eigene Messwerte; ²⁾SCHLUMPF ET AL. (2001) und (2002);

³⁾ROUTLEDGE AND SUMPTER (1996); ⁴⁾MILLER ET AL. (2001)

Abb. 87 zeigt die endokrine Aktivität der Extrakte aus der Chlorung von BP3 (4,4 µmol/L) nach verschiedenen Reaktionszeiten mit einer Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$. Dies entsprach einem stöchiometrischen Cl₂/BP3-Verhältnis von 3,25. Gleichzeitig sind in Abb. 87 die gemessene BP3-Konzentration in den Lösungen und die der Restkonzentration entsprechende endokrine Aktivität dargestellt.

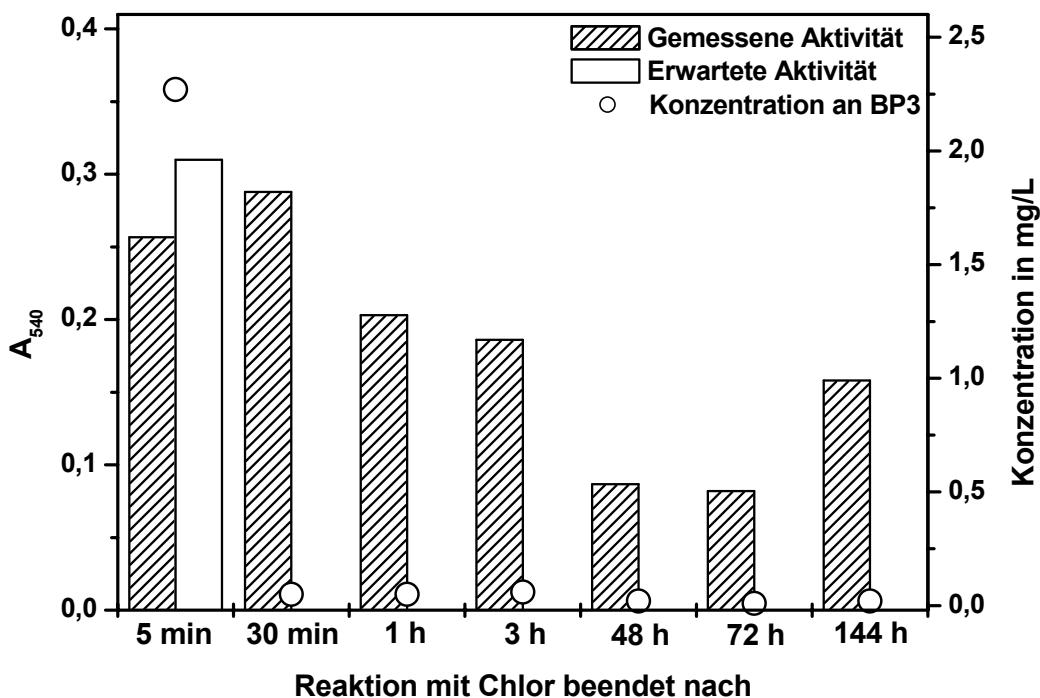


Abb. 87: Vergleich der estrogenen Aktivität der Extrakte aus der Chlorung von BP3 bei einer Chlorkonzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ mit der erwarteten Wirkung bei der gemessenen BP3-Konzentration.

Entsprechend der eingesetzten BP3-Konzentration und der eingesetzten Extraktmenge sollte im Testmedium eine Konzentration von etwa $\rho(\text{BP3}) = 2 \text{ mg/L}$ resultieren. Diese Konzentration wurde jedoch nur bei einer Reaktionsdauer von 5 Minuten beobachtet. Bei allen anderen Extrakten war die BP3-Konzentration aufgrund der auftretenden Chlorierung deutlich niedriger. Gegen Ende des Versuchs war in den Extrakten kein BP3 mehr nachweisbar. Entsprechend sollte eine endokrine Aktivität lediglich in der 5-Minuten-Probe zu beobachten sein, da alle anderen BP3-Konzentrationen mit $\rho(\text{BP3}) < 0,05 \text{ mg/L}$ in der Testlösung unter der Wirkschwelle von $\rho(\text{BP3}) = 0,09 \text{ mg/L}$ lagen. Demgegenüber wurde bei allen untersuchten Lösungen eine deutliche estrogene Aktivität beobachtet, die bei der 30-Minuten-Probe sogar über der Aktivität des BP3 lag. Im weiteren Verlauf der Reaktion nahm die endokrine Aktivität wieder ab. Die erhöhte endokrine Aktivität ist daher wahrscheinlich auf Intermediate der Chlorung zurückzuführen, die im Vergleich zum BP3 stärker endokrin wirken, im Verlauf der Reaktion aber wieder eliminiert werden.

Ein akut toxisches Verhalten dieser Intermediate auf die Testorganismen war nicht zu beobachten, die optischen Dichten der Testlösungen waren zu jedem Zeitpunkt vergleichbar mit den OD-Werten der Testlösungen der entsprechenden BP3-Konzentrationen.

Da bei Xenoestrogenen mit phenolischer Grundstruktur sowohl die Anordnung der Substituenten als auch die Elektronenverteilung im aromatischen Ring eine wichtige Rolle für die Bindung an den Estrogenrezeptor spielt, ist es prinzipiell schwierig, eine endokrine Wirkung einer Testsubstanz alleine aus ihrer chemischen Struktur abzuleiten. Arbeiten von MILLER ET AL. (2001) haben gezeigt, dass bei Substanzen mit gleichem Grundgerüst die Einführung von Chlorsubstituenten an bestimmten Stellen im aromatischen System die endokrine Aktivität gegenüber den entsprechenden Ausgangsverbindungen erhöhte. Als ein Beispiel dafür kann Thymol dienen. Während Thymol nicht endokrin aktiv wirkte, zeigt

Chlorthymol eine endokrine Aktivität im Hefezell-Assay (TABATA ET AL. 2003). Für eine Rezeptorbindung scheint auch die Molmasse von Bedeutung zu sein, wobei Substanzen der Molmasse 200 bis 250 g/mol besondere Affinität zum Estrogenrezeptor zeigten (MILLER ET AL. 2001). Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Chlorung des Bisphenol A erhalten. Bei der Chlorung von Bisphenol A-Lösungen wurde zunächst ein Anstieg der endokrinen Aktivität im Hefezell-Assay beobachtet, die nach einer bestimmten Reaktionszeit dann wieder abnahm (HU ET AL. 2002).

Übertragen auf die Chlorung des BP3 bedeutet das, dass insbesondere das einfach chlorierte BP3 und die halogenierten Methoxyphenole als potenziell endokrin wirkende Verbindungen in Frage kommen. Die Konzentrationen dieser Verbindungen entwickelten sich bei den Modellexperimenten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (siehe Abb. 63 und 64) ähnlich wie die endokrine Aktivität in Abb. 87. Da in den Untersuchungen zum Auftreten der UV-Filtersubstanzen im Schwimmbeckenwasser im Freibad OP_1 insgesamt sehr niedrige Konzentrationen an BP3 beobachtet wurden und die endokrine Aktivität bei der Chlorung mit einem Überschuss an Chlor sehr schnell abnahm, entsteht aus der Bildung der halogenierten Reaktionsprodukte der UV-Filtersubstanzen im Schwimmbeckenwasser kein erhöhtes gesundheitliches Risiko für die Badegäste.

Nach der Reaktion des BP3 ($c(BP3) = 4,4 \mu\text{mol/L}$) mit Chlor bei einer Konzentration von $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mg/L}$ war nahezu keine endokrine Wirkung zu beobachten. Lediglich das Extrakt der BP3-Lösung nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten zeigte eine schwache endokrine Aktivität, die jedoch um den Faktor 40 unter der geringsten Aktivität bei dem Versuch mit $\rho(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mg/L}$ Chlor lag. Dies steht in Einklang mit den bei hohen $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnissen beobachteten Reaktionsprodukten (siehe Kapitel 4.6.5.1). Bei einer Chlorung von BP3 mit einem $\text{Cl}_2/\text{BP3}$ -Verhältnis von 32,5 ist nur in geringem Maße von einer Bildung des einfach chlorierten BP3 auszugehen.

Die UV-Filter OMC und MBC lagen nach der Reaktion mit Chlor nahezu unverändert vor und führten nur zu einer geringen DNP-Bildung im Rahmen der Modellreaktionen. Entsprechend war davon auszugehen, dass die Extrakte der Reaktionslösungen eine endokrine Aktivität aufweisen, die der Konzentration der UV-Filtersubstanz in der Testlösung entspricht. In allen durchgeföhrten Untersuchungen wurde diese Vermutung bestätigt. Durch die Reaktion mit Chlor kam es weder zu einer Erhöhung noch zu einer Abschwächung der endokrinen Wirkung der UV-Filtersubstanzen.

4.9.2 Gentoxikologische Charakterisierung von Schwimmbeckenwasserfraktionen

Einige der DNP, die bei der Desinfektion von Trinkwasser gebildet werden, wurden als potenzielle Kanzerogene eingestuft. HONER ET AL. (1980) konnten darüber hinaus auch zeigen, dass verschiedene Schwimmbeckenwasserextrakte eine mutagene Wirkung aufwiesen. Im Rahmen dieser Untersuchung sollte gezeigt werden, ob auch in den untersuchten Bädern gentoxische Substanzen nachweisbar waren und ob sich diese durch eine Membranfiltration eliminieren lassen. Im Rahmen von Voruntersuchungen (durchgeführt von Dr. Waldmann, AMMUG, Universität Mainz) konnte gezeigt werden, dass Beckenwasserextrakte aus Hallenbad IP_3 immer wieder gentoxische Effekte im Comet-Assay (Einzelzellgelelektrophorese) auslösten. Deshalb wurden die im Rahmen der 2-stufigen

Membranfiltration angefertigten Fraktionen der Probe IP_3_030317 mit MTBE extrahiert und mit Hilfe des Comet-Assays auf ihre gentoxische Wirkung untersucht (Messungen durchgeführt von Dr. Waldmann, AMMUG, Universität Mainz).

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 21 zusammengefasst. In Fraktion F1 (Molmasse > 1 kDa) wurden keinerlei gentoxische Effekte beobachtet, wohingegen sich in Fraktion F2 (Molmasse 0,2 bis 1 kDa) bei der höher eingesetzten Extraktmenge ein signifikant positiver Effekt feststellen ließ. In Fraktion F3 (Molmasse < 0,2 kDa) wurde für beide eingesetzten Extraktmengen ein signifikant positiver Effekt festgestellt, der darüber hinaus eine Konzentrationsabhängigkeit zeigte. Die Fraktion F3 umfasste lediglich 32 % aller organischen Verbindungen (gemessen als DOC) und 36 % aller AOX-Verbindungen der Beckenwasserprobe.

Tab. 21: Messung der gentoxischen Aktivität der 3 Fraktionen von Probe IP_3_030317 auf Basis des Comet-Assay nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit MTBE (Messungen durchgeführt von Dr. Waldmann, AMMUG, Universität Mainz).

		Tailmoment
Negativkontrolle (15 µL MTBE/3 mL Medium)		2,4
Negativkontrolle (30 µL MTBE/3 mL Medium)		3,9
MTBE-Extrakt von F1 (> 1 kDa)		
Anreicherungsfaktor 50 (15 µL MTBE/3 mL Medium)		1,1
Anreicherungsfaktor 100 (30 µL MTBE/3 mL Medium)		1,8
MTBE-Extrakt von F2 (0,2 – 1 kDa)		
Anreicherungsfaktor 50 (15 µL MTBE/3 mL Medium)		6,6
Anreicherungsfaktor 100 (30 µL MTBE/3 mL Medium)		11,2*
MTBE-Extrakt von F3 (< 0,2 kDa)		
Anreicherungsfaktor 50 (15 µL MTBE/3 mL Medium)		10,5*
Anreicherungsfaktor 100 (30 µL MTBE/3 mL Medium)		33,3*

* Signifikant mit P < 0,05; Vitalität der untersuchten Zellen generell über 90 %.

Die für eine gentoxische Wirkung in Frage kommenden Substanzen müssen neben einer niedrigen Molmasse eine geringe Flüchtigkeit aufweisen, da sie bei der länger währenden Membranfiltration in einem offenen System nicht verloren gingen. Darüber hinaus können nur solche Substanzen eine Wirkung ausgelöst haben, die mit MTBE extrahiert werden konnten.

Eine Risikobewertung setzt eine Identifizierung der für die gentoxische Wirkung verantwortlichen Substanzen und ihrer Wirkmechanismen voraus. Dies konnte in den untersuchten Extraktten aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Beckenwasserprobe nicht erbracht werden. Dennoch kann die Messung der Gentoxizität Hinweise auf die potentielle Wirkung der DNP geben und das Spektrum der chemisch-physikalischen Messparameter sinnvoll erweitern. In diesem Zusammenhang kann sie dazu beitragen, die Aufbereitungstechnik weiter zu optimieren. Als ein weiteres Ergebnis der Untersuchung konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz der Membrantechnik zwar die meisten der organischen Belastungsstoffe und DNP im Schwimmbeckenwasser zurückgehalten wurden, dass der Großteil der gentoxischen Verbindungen die Membran jedoch ungehindert passieren konnte.

4.9.3 Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Aufbereitung

Die Reaktion von Belastungsstoffen mit dem zur Desinfektion eingesetzten Chlor kann zu Produkten führen, die in biologischen Testsystemen endokrine oder gentoxische Wirkungen auslösen.

Bei der Chlorung des schwach endokrin wirkenden UV-Filters BP3 wurden Reaktionsprodukte gebildet, die ebenfalls eine schwache endokrinen Wirkung aufwiesen. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei den endokrin wirkenden Reaktionsprodukten um die beiden Isomere des monochlorierten BP3. Im Modellversuch nahm die endokrinen Wirkung in gleichem Maße ab wie die monochlorierten Reaktionsprodukte. Aufgrund der geringen Konzentration der endokrin wirkenden UV-Filter im Beckenwasser und der schnellen Reaktion zu nicht endokrin wirkenden, weiteren Reaktionsprodukten ist aufgrund dieser Belastungsstoffe im Beckenwasser nicht mit einer endokrinen Wirkung zu rechnen. Allerdings könnte die Reaktion des Chlors im Beckenwasser mit den UV-Filtern in den oberen Hautschichten evtl. zu einer nennenswerten Exposition der Badegäste führen.

Bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser kann es zur Bildung gentoxisch wirkender DNP kommen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass in Hallenbad IP_3 vor allem solche Substanzen gentoxische Wirkungen hatten, die (1) eine Molmasse von weniger als 0,2 kDa aufwiesen, (2) relativ schwer flüchtig waren und sich (3) mit MTBE extrahieren ließen. Für die Aufbereitung dieses Wassers bedeutet das, dass lediglich weitergehende Aufbereitungsverfahren wie Oxidation oder Adsorption an Aktivkohle eine Elimination solcher Stoffe bewirken können. Die Untersuchung eines Beckenwassers auf seine gentoxische Wirkung mit Hilfe des *Comet-Assay* kann das Spektrum der Untersuchung der Schwimmbeckenwasserqualität sinnvoll erweitern.

4.10 Alternative Aufbereitung zur Schwimmbeckenwasser-aufbereitung

4.10.1 Verfahrenskombination Membranfiltration – AOP im Laborversuch

Eine Möglichkeit zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit alternativen Technologien ist die Kombination von Membranverfahren und weitergehenden Oxidationsverfahren. Abb. 88 zeigt die Elimination verschiedener Belastungsparameter bei der Aufbereitung eines

Schwimmbeckenwassers aus dem Hallenbad IP_1 durch die Verfahrenskombinationen UF mit einer Trenngrenze von 1 kDa bzw. NF mit einer Trenngrenze von 0,2 kDa mit dem O₃/H₂O₂-Verfahren im Laborversuch. Die Beiträge der Membranfiltration sind weiß hinterlegt, die Beiträge der Oxidation sind schraffiert dargestellt.

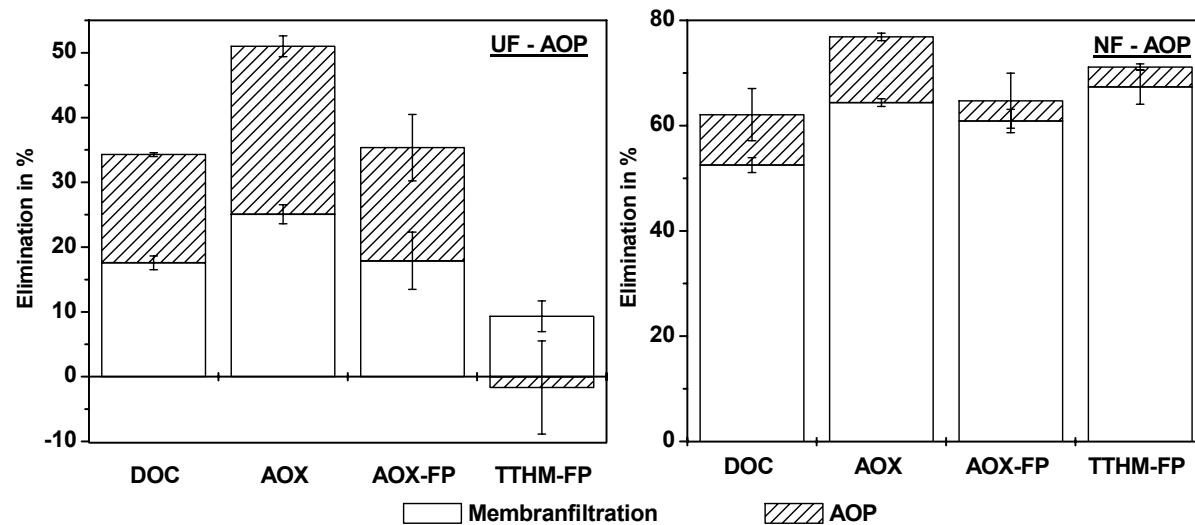


Abb. 88: Elimination von Desinfektionsnebenprodukten und ihrer Präkursoren durch die Verfahrenskombination Membranfiltration – Ozon/H₂O₂ (Trenngrenze UF 1 kDa; Trenngrenze NF 0,2 kDa). Eine negative Elimination des THM-Bildungspotenzials weist auf eine Neubildung von THM-Präkursoren im Verlauf der Oxidation hin.

Durch die Ultrafiltration mit einer Trenngrenze von 1 kDa konnten 18 % des DOC und 25 % des AOX zurückgehalten werden. Das AOX-Bildungspotenzial wurde im Vergleich zum Rohwasser um 18 % verringert und das THM-Bildungspotenzial nahm um 10 % ab. Die Parameter DOC, AOX und das AOX-Bildungspotenzial wurden durch eine nachfolgende Oxidation des UF-Permeats mit dem Peroxon-Verfahren weiter verringert, so dass für die Verfahrenskombination eine Elimination von 34 % des DOC, 51 % des AOX und 35 % des AOX-Bildungspotenzials ermittelt wurde. Die Oxidation führte zu keiner weiteren Verringerung des THM-Bildungspotenzials. Es wurde eine im Vergleich zum Permeat leicht erhöhte THM-Bildung beobachtet, die in der Summe jedoch unterhalb derer des Rohwassers lag.

Die Nanofiltration eliminierte bereits 53 % der DOC- und sogar 64 % der AOX-Konzentration. Darüber hinaus wurde im Permeat im Vergleich zum Rohwasser das AOX-Bildungspotenzial um 61 % und das THM-Bildungspotenzial um 67 % verringert. Die nachfolgende oxidative Behandlung des Permeats mit dem Peroxon-Verfahren führte zu einer geringfügig besseren Elimination der Belastungsparameter. Die Gesamtelimination der Verfahrenskombination NF – AOP betrug 63 % des DOC und 77 % der AOX-Verbindungen. Im behandelten Wasser wurden nur 35 % des AOX-Bildungspotenzials des Rohwassers beobachtet. Das THM-Bildungspotenzial betrug lediglich 29 % des Bildungspotenzials im Rohwasser.

Im Gegensatz zur Oxidation des UF-Permeats führte die Oxidation des NF-Permeats zu einer weiteren Verringerung des THM-Bildungspotenzials. Während bei der Oxidation des UF-Permeats aus den im Wasser enthaltenen Kohlenstoffverbindungen niedermolekulare Verbindungen gebildet wurden, die THM-Präkursoren darstellen, wurden bereits durch die NF ein Großteil der Belastungsstoffe, die zu einer THM-Bildung beitragen, aus dem Wasser

entfernt. Die verbleibenden THM-Präkursoren konnten durch die Oxidation effektiver eliminiert werden. Daher stellt eine Elimination der hochmolekularen Matrix vor einer Oxidation einen sinnvollen Verfahrensschritt dar.

Durch die Membranfiltration wurde in erster Linie eine Elimination hochmolekularer Verbindungen erreicht. Man kann daher die Eliminationsleistung des Peroxon-Verfahrens auf der Basis der Molmasse der Belastungsstoffe vergleichen. Während im Beckenwasser Verbindungen mit den unterschiedlichsten Molmassen enthalten waren, enthielten die Permeate der UF und NF lediglich Belastungsstoffe mit einer Molmasse von weniger als 1 kDa bzw. 0,2 kDa. In jedem Falle führte die Membranfiltration zu einer deutlichen Verringerung der organischen Belastung des untersuchten Schwimmbeckenwassers. Da bei allen Untersuchungen die eingesetzten Ozon- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen konstant gehalten wurden, nahm das O₃/DOC-Verhältnis von 2,5 für die Oxidation des Originalwassers, auf 3,7 für die Oxidation des UF-Permeats und schließlich auf 7,0 für die Oxidation des NF-Permeats zu. Es war daher zu erwarten, dass beim höchsten O₃/DOC-Verhältnis auch die höchste Elimination der Belastungsparameter resultierte. Auf der anderen Seite ist jedoch auch die unterschiedliche Charakteristik des DOC im UF- und NF-Permeat zu beachten, die zu einer deutlich veränderten Oxidierbarkeit führen kann.

Tab. 22 zeigt die Eliminationsleistung des Peroxon-Verfahrens anhand der Belastungsparameter DOC und AOX sowie anhand des AOX- und THM-Bildungspotenzials auf Basis der Molekülgrößenverteilung.

Tab. 22: *Elimination von DOC und AOX sowie der AOX- und THM-Bildungspotenziale durch die Oxidation mit Ozon/H₂O₂ in Abhängigkeit von der Molekülgrößenverteilung der Belastungsstoffe.*

	Beckenwasser	F1	F2
DOC	21,2 ± 1,6 %	21,9 ± 1,1 %	13,3 ± 5,7 %
AOX	32,9 ± 0,9 %	35,7 ± 0,1 %	47,0 ± 2,3 %
AOX-FP	16,7 ± 3,2 %	21,2 ± 5,0 %	10,1 ± 11,5 %
THM-FP*	- 9,0 ± 3,8 %	- 3,5 ± 3,3 %	11,7 ± 2,4 %

*eine negative Elimination weist auf ein höheres THM-FP im Vergleich zum Rohwasser hin.

Durch die Oxidation wurden im Rohwasser und in der Fraktion < 1 kDa 21 % des DOC eliminiert, während in der Fraktion F2 (< 0,2 kDa) lediglich 13 % eliminiert wurden. Im Gegensatz dazu nahm die AOX-Elimination mit abnehmender Molekülgröße und steigendem O₃/DOC-Verhältnis von 33 % im Rohwasser auf 47 % in der Fraktion F2 zu. Das AOX-Bildungspotenzial zeigte ein inkonsistentes Verhalten. Die höchste Elimination wurde mit 21 % in Fraktion F1 erreicht, während in der Originalprobe lediglich 17 % und in Fraktion F2 sogar nur 10 % eliminiert wurden. Man kann deshalb davon ausgehen, dass ein Großteil der AOX-Präkursoren eine Molmasse zwischen 0,2 und 1 kDa aufweisen. Geht man davon aus,

dass eine Oxidation in der Regel zu einer Verringerung der Molekülgröße führt, so werden aus den hochmolekularen Verbindungen teilweise neue Präkursoren gebildet, während die Oxidation der mittleren und kleinen Molekülgrößen dazu führt, dass bei einer nachfolgenden Chlorung keine chlorierten Verbindungen mehr gebildet werden.

Die kleinen Molekülgrößen stellen Präkursoren für eine THM-Bildung dar. Dies kann anhand des THM-Bildungspotenzials belegt werden. Während die Oxidation des Beckenwassers eine Erhöhung des THM-Bildungspotenzials um 9 % verursachte, konnte bei einer Oxidation des UF-Permeats lediglich eine Erhöhung des THM-Bildungspotenzials um 4 % beobachtet werden. Im Permeat der NF wurde das THM-Bildungspotenzial durch die Oxidation sogar um 12 % verringert. Die Oxidation kann zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Molekülgerüst führen, was die Reaktivität der Belastungsstoffe gegenüber Chlor deutlich erhöht. Darüber hinaus kann die Oxidation hochmolekularer Verbindungen zu einer Bildung niedermolekularer Verbindungen führen, die in der Folge vor allem als THM-Präkursoren von Bedeutung sind.

4.10.2 Verfahrensschema zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit Membranverfahren und AOP

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit einer Ultrafiltration der Porengröße 0,1 µm im Dead-End-Betrieb die hygienische Sicherheit gegenüber der klassischen Flockungfiltration deutlich verbessern kann (Kapitel 4.7.1). Darüber hinaus konnten durch Nanofiltration mit einer Trenngrenze von 0,2 kDa ein Großteil der organischen Belastungsstoffe und DNP aus dem Beckenwasser entfernt werden (Kapitel 4.7.2). Teilweise wurden jedoch auch im Permeat der Nanofiltration noch genotoxische Effekte gemessen (Kapitel 4.9.2). Deshalb sollte zusätzlich eine Oxidation nachgeschaltet werden, die aufgrund der schnellen und effizienten Elimination von Belastungsstoffen und DNP mit weitergehenden Oxidationsverfahren besonders effizient ist (Kapitel 4.8). Die Kombination von Nanofiltration und Ozon/H₂O₂-Oxidation war in der Lage über 60 % der Belastungsstoffe und über 75 % der DNP im Schwimmbeckenwasser zu eliminieren. Im Rahmen der Modellrechnung (Kapitel 4.5) wurde gezeigt, dass auch bei hohen Besucherzahlen eine Belastungselimination von 25 % im Verlauf eines Durchgangs durch die Aufbereitungsanlage ausreichend war, um eine Anreicherung von Schmutzstoffen im Schwimmbeckenwasser wirkungsvoll zu verhindern. Dies kann auch durch eine effiziente Aufbereitung eines Teilstroms der Beckenwasseraufbereitung verwirklicht werden.

Abb. 89 zeigt ein mögliches Verfahrensschema einer Schwimmbeckenwasseraufbereitung auf der Basis von Membranfiltration und AOP. Der gesamte Umwälzvolumenstrom wird durch eine Ultrafiltration im Dead-End-Betrieb mit einer Porengröße von 0,1 µm filtriert, was eine effiziente Abtrennung von organischen und anorganischen Kolloiden sowie Mikroorganismen erlaubt. Bei Bedarf können auch Flockungsmittel eingemischt werden um die Leistungsfähigkeit des Membranmoduls zu erhöhen. Das Permeat der Ultrafiltration wird nach einer pH-Wert- und Säurekapazitätseinstellung mit Chlor versetzt und dem Becken zugeleitet. Bei hohen Besucherzahlen kann ein variabler Teilstrom des UF-Permeats mit einer Kombination aus Nanofiltration im Cross-Flow-Betrieb und Ozon/H₂O₂-Oxidation aufbereitet werden. Der Oxidation nachgeschaltet ist ein Aktivkohlefestbett, das die Elimination von Restozon und die Adsorption nicht eliminerter DNP bewirken soll. Das behandelte

Wasser wird vor der pH-Wert-Regulierung mit dem UF-Permeat vereinigt und dem Becken zugeführt. Die Steuerung des Teilstroms kann über das in Kapitel 4.5 vorgestellte Modell und die jeweils aktuellen Besucherzahlen erfolgen. Bei einer Aufbereitungseffizienz von 60 % Elimination in der Teilstrombehandlung wäre ein Teilstrom von etwa 30 % des Gesamtvolumenstroms ausreichend, um das geforderte Aufbereitungsziel einer 25 %igen Elimination gelöster Belastungsstoffe zu erreichen. Die gezeigte Konzeption beinhaltet eine größtmögliche Flexibilität, die durch ein der Besucherzahl angepasstes Betriebsprogramm gewährleistet wird.

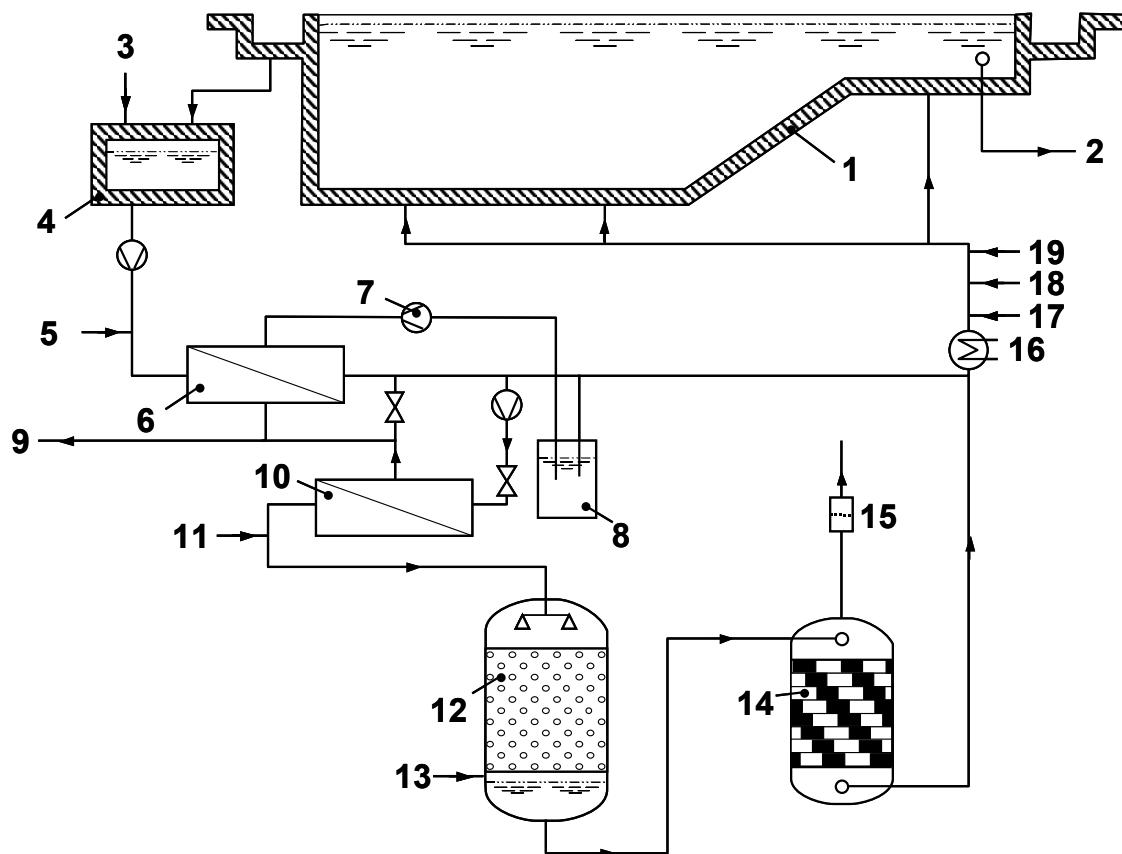


Abb. 89: Alternative Schwimmbeckenwasseraufbereitung mit der Verfahrenskombination Flockung (optional) – Ultrafiltration – Nanofiltration (Teilstrom) – Ozon/ H_2O_2 (Teilstrom) – Sorptionsfiltration (Teilstrom) – Chlorung. (1 Becken, 2 Messwasser, 3 Füllwasser, 4 Schwall- und Spülwasserspeicher, 5 Flockungsmittelzugabe (optional), 6 Dead-End Ultrafiltrationsmodul, 7 Rückspülpumpe, 8 Rückspülbehälter, 9 Schlammwasser, 10 Cross-Flow Nanofiltrationsmodul, 11 H_2O_2 -Dosierung, 12 Oxidationsreaktor mit Füllkörpern, 13 Ozon, 14 Mischbett aus Bims und Aktivkohle, 15 Ozon-Abgasfilter, 16 Wassererwärmung, 17 pH-Wert-Einstellung, 18 Einstellung der Säurekapazität, 19 Chlorzugabe)

5 Zusammenfassung

Das Schwimmen und Baden gehört nicht nur zu den beliebtesten Freizeitbeschäftigungen, es hat auch einen hohen gesundheitsfördernden Wert, sowohl im Hinblick auf die körperliche als auch auf die psychische Gesundheit des Menschen. In diesem Zusammenhang ist eine Grundvoraussetzung, dass mögliche negative Begleiterscheinungen beim Besuch der öffentlichen Schwimmbäder verhindert werden. International besteht Einigkeit darüber, dass hygienische Risiken, die sich aus der Nutzung der Schwimmbecken durch eine Vielzahl von Badegästen ergeben, durch eine Desinfektion verringert werden müssen. Zur Desinfektion wird meistens Chlor in seinen unterschiedlichen Speziesformen verwendet, da Chlor einerseits eine hohe Abtötungsgeschwindigkeit aufweist und andererseits durch die Chlorung das Wasser selbst desinfizierende Eigenschaften erhält. Andererseits kann die Reaktion des Desinfektionsmittels mit organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen zur Bildung so genannter Desinfektionsnebenprodukte (DNP) führen, die teilweise die Schleimhäute reizen, giftige Eigenschaften aufweisen oder den typischen Hallenbadgeruch verursachen. Daher besteht ein großes öffentliches Interesse daran, diese Stoffe im Schwimmbeckenwasser zu minimieren ohne auf die hygienische Sicherheit durch die Chlorung des Beckenwassers zu verzichten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Grundlagen erarbeitet werden, die zur Verringerung der DNP im Schwimmbeckenwasser erforderlich sind. Dazu waren umfangreiche Erhebungen in verschiedenen Frei- und Hallenbädern, Modellexperimente zur DNP-Bildung bei der Chlorung verschiedener Belastungsstoffe, sowie Labor- und Pilotversuche mit alternativen Aufbereitungsverfahren wie der Membranfiltration und weitergehenden Oxidationsverfahren (*advanced oxidation processes*, AOP) notwendig. Mit Hilfe einer möglichst einfachen modellhaften Beschreibung eines Schwimmbeckens sollte die für einen verantwortungsvollen Schwimmbadbetrieb erforderliche Aufbereitung abgeschätzt werden.

Die zur Bewertung der Schwimmbeckenwasserqualität üblicherweise angewandten physikalisch-chemischen Parameter waren um weitere Messparameter zu ergänzen, die evtl. zur Identifizierung besonderer relevanter DNP beitragen können. Dazu wurden Analysenmethoden auf Basis der Flüssigkeitschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion erarbeitet und biologische Testverfahren zum Nachweis endokriner und genotoxischer Effekte auf gechlorte Modellverbindungen sowie auf die Permeate der Membranfiltration angewandt. Die Ergebnisse sollten in ein Aufbereitungskonzept münden, das als Alternative zu den konventionellen Verfahren der DIN 19643 angesehen werden kann, und eine maximale Eliminierung von Belastungsstoffen sowie eine konsequente Verbesserung der Wasserqualität zum Ziel hat.

Belastungssituation

Bei zahlreichen Untersuchungen in verschiedenen Frei- und Hallenbädern, die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass die Wasserqualität insbesondere in den Freibädern durch eine sehr hohe Variabilität gekennzeichnet war, die auf die wechselnden Besucherzahlen zurückgeführt werden konnte. Bei einem beobachteten Eintrag gelöster Belastungsstoffe von durchschnittlich einem Gramm Kohlenstoff pro Badegast war in Phasen hoher Auslastung eine Akkumulation von Belastungsstoffen im Beckenwasser beobachtet worden. Während die Konzentration des gelösten organischen

Kohlenstoffs (*dissolved organic carbon*, DOC) unmittelbar mit den Besucherzahlen anstieg, war für die DNP ein zeitlich verzögerter Anstieg zu beobachten, der sich auch über Tage mit geringerer Auslastung fortsetzte. Dies zeigt, dass die konventionelle Aufbereitung durch die maximal auftretenden Besucherzahlen deutlich überfordert war. Nicht selten wurden im Beckenwasser die Trihalogenmethane (THM) in Konzentrationen von über 40 µg/L bestimmt und es wurde eine Konzentration der an Aktivkohle adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) von mehr als 200 µg/L beobachtet. Messungen der maximalen DNP-Bildungspotentiale zeigten häufig Werte, die im gleichen Konzentrationsbereich lagen, wie die bereits im Schwimmbeckenwasser vorhandenen DNP-Konzentrationen. Aus dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass die im Beckenwasser enthaltenen Substanzen, die unter den gegebenen Bedingungen mit Chlor reagieren konnten, bereits vollständig abreagiert waren. Deshalb können die DNP-Bildungspotenziale einen guten Anhaltspunkt für die zu erwartenden DNP-Konzentrationen bei mehrmaliger Chlorung auch mit niedrigen Chlorkonzentrationen liefern.

Im Rahmen einer Modellrechnung, bei der das Schwimmbecken und die zugehörige Aufbereitung als Kreislaufreaktor mit unendlichem Rücklaufverhältnis definiert wurde, konnte der Eintrag von Belastungsstoffen durch die Badegäste und die Elimination der Substanzen im Rahmen der Beckenwasseraufbereitung hinreichend genau beschrieben werden. Die Variation verschiedener Parameter zeigte, dass bei einer mittleren Beckenauslastung eine Elimination von mindestens 25 % der Belastungsstoffe über die Aufbereitungsanlage erforderlich war, damit keine längerfristige Anreicherung von Belastungsstoffen im Beckenwasser erfolgte.

Analytik von Carbonylverbindungen

Spezielle Untersuchungen wurden zum Auftreten von Aldehyden, Ketonen und multifunktionellen Carbonylverbindungen im Schwimmbeckenwasser durchgeführt. Diese Verbindungsklasse wurde ausgewählt, weil sie als Intermediate der Haloformreaktion und aufgrund ihrer toxischen Effekte von besonderer Bedeutung sind. Zur Analyse wurden die Carbonyle in der Wasserprobe durch den Zusatz eines Derivatisierungsreagenzes auf Basis von Hydrazin- bzw. Hydroxylaminverbindungen umgesetzt und mit Flüssigkeitschromatographie und Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS) bestimmt. Die Derivatisierung hatte dabei den Zweck, die Carbonyle selektiv zu markieren, die HPLC-Trennung und Festphasen-Anreicherung (*solid phase extraction*, SPE) zu verbessern und die Ionisierung mit Elektrospray oder chemischer Ionisierung unter Atmosphärendruck (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI) zu ermöglichen. Zusätzlich werden die Carbonyle durch die Derivatisierungsreagenzien in einen höheren und damit rauschärmeren Massenbereich gehoben. Die besten Ergebnisse wurden mit den Reagenzien 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH), O-(Carboxymethyl)-hydroxylamin (CMHA) und O-(4-Nitrobenzyl)-hydroxylamin (NBHA) erzielt, obwohl alle Reagenzien gewisse Limitierungen aufweisen.

Bei der Anwendung der DNPH-Methode auf Schwimmbeckenwasser wurden Nebenreaktionen mit halogenierten Carbonylen beobachtet, die zuvor nicht in der Literatur beschrieben worden waren. Zusätzlich erschwerte das Fehlen substanzspezifischer Fragmente in den Massenspektren nach kollisionsinduzierter Fragmentierung (*collisionally induced dissociation*, CID) die Identifizierung unbekannter Verbindungen. Demgegenüber waren bei der Derivatisierung mit CMHA und NBHA keine Nebenreaktionen beobachtet

worden. Die Fragmentierung der CMHA-Derivate führte zu aussagekräftigen CID-Spektren, die in vielen Fällen eine exakte Identifizierung der den Derivaten zu Grunde liegenden Carbonyle ermöglichte. Begrenzend wirkte sich die geringe Nachweisempfindlichkeit der Methode aus. Im Hinblick auf die Empfindlichkeit und die Aussagekraft der CID-Spektren stellt die NBHA-Methode den besten Kompromiss für die Analytik von Carbonylen in Schwimmbeckenwasser dar. Allerdings erfordert die Methode eine Ionisierung der Derivate mit APCI.

Durch die DNPH-Derivatisierung konnten sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden, welche die Identifizierung und Quantifizierung einer Reihe von Carbonylen im Schwimmbeckenwasser ermöglichen. Die höchsten Konzentrationen wurden für Acetaldehyd und die Dicarbonyle Glyoxal und 2,3-Butandion beobachtet. Auffallend waren jedoch auch die relativ hohen Konzentrationen der längerkettigen Aldehyde mit fünf bis zehn C-Atomen, die mit dem Eintrag und der Reaktion kosmetischer Produkte in das Beckenwasser erklärt werden können.

Modellexperimente mit Belastungsstoffen

In Modellexperimenten wurde der Beitrag der im Füllwasser enthaltenen natürlichen organischen Substanzen und der durch die Badegäste eingetragenen Belastungsstoffe zur DNP-Bildung untersucht. Dazu kamen sowohl reale Füllwässer und Belastungsstoffe als auch lösliche Schlüsselverbindungen aus Urin, Schweiß und Kosmetika sowie Huminstoffe zum Einsatz. Anhand einer Bilanzrechnung zeigte sich, dass bei mittlerer Besucherbelastung etwa ein Drittel der DNP im Schwimmbeckenwasser aus den im Füllwasser gelösten organischen Stoffen gebildet werden, während zwei Drittel auf eingetragene Verunreinigungen zurückgehen. Eine besonders hohe THM-Bildung war bei Huminstoffen, Histidin und Zitronensäure zu beobachten; besonders hohe AOX-Bildungspotenziale wiesen Histidin und Huminstoffe auf. Als eine Substanzgruppe mit sehr hohen DNP-Bildungspotenzialen wurden die kosmetischen UV-Filtersubstanzen identifiziert, die in nennenswerten Mengen in das Schwimmbeckenwasser von Freibädern eingetragen werden. Etwa 10 % der beobachteten THM-Bildung können auf die sieben untersuchten UV-Filter zurückgeführt werden. Zum Nachweis der UV-Filter und ihrer Reaktionsprodukte im Schwimmbeckenwasser wurde eine analytische Methode auf Basis der HPLC-MS/MS entwickelt. Damit konnten einige der untersuchten Substanzen erstmals im Beckenwasser eines Freibads in Konzentrationen von bis zu 60 µg/L nachgewiesen werden. Im Rahmen von Laborexperimenten wurden verschiedene Reaktionsprodukte der Chlorung der UV-Filter identifiziert und erstmals beschrieben. Verschiedene UV-Filter lösen endokrine Wirkungen bei Organismen aus. Mit Hilfe eines Screening-Tests auf der Basis rekombinanter Hefezellen, die den menschlichen Estrogenrezeptor ausbilden, konnte in Folge der Chlorung des UV-Filters Benzophenon-3 eine Verstärkung der endokrinen Wirkung beobachtet werden.

Aufbereitungsverfahren

In Untersuchungen im Freibad und in Modelluntersuchungen zur Chlorung von beladenem Filtersand aus einem Hallenbad wurde der Sandfilter als DNP produzierender Reaktor identifiziert, in dem Chlor und abgelagerte Belastungsstoffe verstärkt reagieren können. In der Folge kann es zur Freisetzung gelöster Stoffe und zur zusätzlichen Bildung von DNP

kommen, so dass eine Erhöhung der THM-Konzentration im Wasser von bis zu 10 µg/L resultieren kann.

Membranverfahren sind eine mögliche Alternative zu den herkömmlichen Filtern und wurden in diesem Zusammenhang intensiv untersucht. Im Rahmen von Pilotversuchen zur Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser im kontinuierlichen Betrieb wurde ein ähnlicher Rückhalt an Belastungsstoffen wie bei der Flockung und Filtration beobachtet. Es resultierte jedoch aufgrund der Funktion der Membrane als mechanische Barriere für Partikel und Bakterien mit einer Größe von über 0,01 µm eine deutlich verbesserte hygienische Sicherheit. Durch eine periodische Rückspülung der Membran mit Permeat konnte eine hohe Permeabilität langfristig aufrecht erhalten werden. Lediglich längere Stillstandzeiten wirkten sich negativ auf die Performance der Anlage aus. Der Rückhalt war dabei unabhängig von der Belastung des Beckenwassers. Im Gegensatz zum Sandfilter wurde in keinem Fall eine Freisetzung von Belastungsstoffen beobachtet. Bei der Passage durch die Membran wurden lediglich 25 % des im Wasser gelösten Chlors reduziert, während im Ablauf des Sandfilters kaum freies Chlor nachzuweisen war. Daraus ergibt sich ein Einsparpotenzial hinsichtlich des einzusetzenden Chlors was sich günstig auf die Betriebskosten einer Membran-aufbereitung auswirken könnte.

Im Rahmen einer zweistufigen Membranfiltration im Labor wurde gezeigt, dass ein Rückhalt gelöster Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser eine Nanofiltration des Beckenwassers erforderlich macht. Über 80 % der Belastungsstoffe im Wasser aus dem Frei- und Hallenbad wiesen Molekülgrößen unter 1 kDa auf. Immerhin 40 % der Stoffe waren noch kleiner als 0,2 kDa. Zusätzlich zu der üblichen physikalisch-chemischen Charakterisierung wurden die erhaltenen Fraktionen mit Methyl-*tert*-Butylether extrahiert und mit dem *Comet-Assay* auf gentoxische Wirkungen untersucht. Erstmals wurden damit gentoxische Wirkungen mit der Molekülgröße der Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser in Beziehung gesetzt. Es zeigte sich, dass die Gentoxizität auf die Fraktion kleiner 0,2 kDa beschränkt war und somit auch durch Nanofiltration nicht eliminiert werden konnte.

Eine Lösung für dieses Problem können Oxidationsverfahren bieten. In diesem Zusammenhang wurden Laborexperimente zur Oxidation von Schwimmbeckenwasser und der erhaltenen Permeate aus der Ultra- und Nanofiltration mit weitergehenden Oxidationsverfahren durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Elimination von DNP im Schwimmbeckenwasser sehr wahrscheinlich überwiegend auf OH-Radikalmechanismen beruht. Die AOP waren der Ozonung im Hinblick auf die Elimination, die erforderliche Reaktionszeit und die daraus resultierenden notwendigen Reaktorgrößen deutlich überlegen. Teilweise wurde bei der Oxidation mit AOP eine Neubildung von DNP-Präkursoren beobachtet. Aufgrund der höheren Elimination der im Wasser enthaltenen DNP resultierte jedoch trotz der neu gebildeten Präkursoren netto eine Verringerung der DNP-Bildung bei der folgenden Chlorung. Die überragende Elimination der Belastungsstoffe mit dem Ozon/H₂O₂-Verfahren und die relativ einfache Nachrüstung vorhandener Ozonungsanlagen prädestiniert dieses Verfahren für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung.

Auf Basis der Daten dieser Untersuchungen wurde eine Verfahrenskombination erarbeitet (Abb. 89), die zu einer deutlichen Verbesserung der Schwimmbeckenwasserqualität führen kann. Die Aufbereitung des gesamten Umwälzvolumens, das jedoch gegenüber den Forderungen der DIN 19643 ggf. reduziert werden kann, erfolgt durch eine Ultrafiltration im Dead-End-Betrieb mit einer Porengröße von 0,01 µm, die eine wirkungsvolle mechanische

Barriere für Mikroorganismen darstellt. Abhängig von der Beckenauslastung wird ein variabler Teilstrom des UF-Permeats mit einer Kombination aus Nanofiltration im Cross-Flow-Betrieb und Ozon/H₂O₂-Verfahren aufbereitet. Diese Kombination ermöglichte im Laborversuch eine Elimination von über 80 % der DNP im Schwimmbeckenwasser. Der Oxidation nachgeschaltet ist ein Aktivkohlefestbett, das die Elimination von Restozon bzw. -wasserstoffperoxid und die Adsorption nicht elimiinierter DNP bewirken soll. Das behandelte Wasser wird mit dem UF-Permeat vereinigt, mit Chlor versetzt und dem Becken zugeführt.

Die vorgestellte Verfahrenskombination auf Basis der Membranfiltration und AOP kann das geforderte Aufbereitungsziel einer 25 %igen Elimination gelöster Belastungsstoffe durch Nanofiltration und AOP in einem Teilstrom von weniger als 30 % erreichen. Die Anwendung des vorgestellten Modells erlaubt darüber hinaus die bedarfsgerechte Regulierung der Größe dieses Teilstroms unter Berücksichtigung der aktuell im Bad befindlichen Besucherzahlen.

In Anbetracht der knappen Haushaltslage werden viele Kommunen ihre Bäder weiterhin mit der konventionellen Aufbereitung betreiben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen jedoch Wege auf, die auch unter diesen Rahmenbedingungen die Wasserqualität noch verbessern können.

Aufgrund der Beobachtung, dass der Eintrag von Belastungsstoffen und die Bildung der DNP zeitlich versetzt ablaufen, sollten Filterspülungen grundsätzlich am Ende eines Betriebstages durchgeführt werden, damit die im Filter retardierten Belastungsstoffe möglichst wenig Zeit zur Reaktion mit dem Chlor haben. Ferner sollten die Badegäste über die Bedeutung der gründlichen Körperreinigung und der Durchwatebecken informiert werden. Die strikte Einhaltung der zulässigen Wasserlast durch die Begrenzung der Besucherzahlen ist eine weitere Maßnahme, die zu einer besseren Wasserqualität beitragen kann, auch wenn bei Annäherung an diese Besucherzahlen bereits von einer Akkumulation von Belastungsstoffen im Beckenwasser auszugehen ist.

6 Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich eine Reihe von Fragestellungen, die in weiteren Untersuchungen zu klären sind:

- Das Betriebspersonal der Bäder reagiert in vielen Fällen auf eine Überschreitung des Grenzwertes an gebundenem Chlor mit einer erhöhten Füllwasserzufuhr. In Anbetracht der relativ hohen THM-Bildungspotenziale in den Füllwässern ist diese Praxis jedoch kritisch zu sehen. Es stellt sich die Frage, ob eine geeignete Vorbehandlung des Füllwassers, z.B. durch eine Ozonung die THM-Konzentrationen im Beckenwasser verringern könnten.
- Aufgrund des großen Umwälzvolumenstroms in den untersuchten Bädern war es bislang nicht möglich einen kompletten Aufbereitungszyklus mit alternativen Aufbereitungsverfahren zu behandeln. Die Untersuchung der Wasserqualität im Verlauf eines Langzeitversuchs im technischen Maßstab wäre ein lohnendes Ziel weiterer Untersuchungen.
- Die vorgestellte Modellbetrachtung berücksichtigt keinen Wasseraustausch, obwohl dieser in der Praxis ein wichtiges Instrument zur Aufrechterhaltung einer guten Wasserqualität darstellt. Die Integration eines Verdünnungsterms in die Modellbetrachtung und die Validierung des Modells mit zeitlich besser aufgelösten DOC-Messungen ist ein weiteres interessantes Arbeitsziel.
- Die kombinierte Anwendung der entwickelten Methoden zur Bestimmung multifunktioneller Carbonyle in Schwimmbeckenwasser und der Vergleich der Beckenwässer nach verschiedenen Aufbereitungskombinationen ist eine außerordentlich interessante Aufgabe, da halogenierte Carbonyle eine Schlüsselfunktion als Intermediate der Haloformreaktion darstellen könnten, was bislang nicht verifiziert wurde.
- Die Bildung von DNP im Freibad könnte in starkem Ausmaß von der UV-Strahlung der Sonne beeinflusst werden. Neben dem erhöhten Chlorbedarf können Radikalreaktionen zu höheren DNP-Konzentrationen und zusätzlichen Verbindungen beitragen. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs bieten sich die UV-Filter als Modellsubstanzen an, da sie sowohl über aromatische als auch über aliphatische Strukturelemente verfügen, die teilweise durch weitere Substituenten aktiviert sind. Der Vergleich der im Rahmen dieser Untersuchung beobachteten Reaktionsprodukte mit solchen, die unter gezieltem Einsatz von UV-Strahlung erhalten wurden können zu einem tieferen Verständnis der zu erwartenden Reaktionen beitragen.
- Die Untersuchung der endokrinen Aktivität des gechlorten Benzophenon-3 im Rahmen dieser Arbeit besitzt den Charakter eines Vorversuchs. Die Durchführung der Reaktion in größerem Maßstab, die Isolierung der gebildeten Reaktionsprodukte und die Aufnahme kompletter Dosis-Wirkungs-Beziehungen sind eine Grundvoraussetzung für eine Bewertung der endokrinen Aktivität und steht noch aus.
- Erstmals wurde in dieser Arbeit eine gentoxische Wirkung im Schwimmbeckenwasser mit einem Molekulargewicht in Verbindung gebracht. In Kombination mit den Eigenschaften, die zu einer Extrahierbarkeit mit MTBE beitragen, kann das zu erwartende Stoffspektrum deutlich eingegrenzt werden. Eine Identifizierung der für die Gentoxizität verantwortlichen Substanzen wäre dabei von großem Interesse.

7 Literatur

- ADIN, A., KATZHENDLER, J., ALKASLASSY, D. AND RAV-ACHA, C. (1991): Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: A kinetic model. *Water Res* **25** (7): 797-805.
- AGGAZZOTTI, G. AND PREDIERI, G. (1986): Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy: Levels of VHO in drinking waters, surface waters and swimming pools. *Water Res* **20** (8): 959-963.
- AGGAZZOTTI, G., FANTUZZI, G., RIGHI, E. AND PREDIERI, G. (1995): Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools. *J Chromatogr A* **710** (1): 181-190.
- AGGAZZOTTI, G., FANTUZZI, G., RIGHI, E. AND PREDIERI, G. (1998): Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Sci Total Environ* **217** (1): 155-164.
- AIKING, H., VAN ACKER, M. B., SCHOLTEN, R. J. P. M., FEENSTRA, J. F. AND VALKENBURG, H. A. (1994): Swimming pool chlorination: a health hazard? *Toxicol Lett* **72**: 375-380.
- ALOUINI, Z. AND SEUX, R. (1988): Kinetics and mechanisms of hypochlorite oxidation of creatinine. *Water Res* **22** (12): 1519-1526.
- AMY, G. L., CHADIK, P. A. AND CHOWDHURY, Z. K. (1987): Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. *J Am Water Works Ass* **79** (7): 89-97.
- BACKLUND, P. (1994): Destruction of natural mutagen and trihalomethane precursors in water by ozonation, UV-irradiation, and photolytic ozonation. *Environ Int* **20** (1): 113-120.
- BATALLER, M., VELIZ, E., PÉREZ-REY, R., FERNÁNDEZ, L. A., GUTIERREZ, M. AND MÁRQUEZ, A. (2000): Ozon swimming pool water treatment under tropical conditions. *Ozone-Sci Eng* **22**: 677-682.
- BÄTJER, K., CETINKAYA, M., VAN DÜSZELN, J., GABEL, B., LAHL, U., STACHEL, B. AND THIEMANN, W. (1980): Chloroform emission into urban atmosphere. *Chemosphere* **9**: 311-316.
- BEECH, J. A., DIAZ, R., ORDAZ, C. AND PALOMEQUE, B. (1980): Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water. *Am J Publ Health* **70** (1): 79-82.
- BELLAR, J. A., LICHTENBERG, J. J. AND KRONER, R. C. (1974): The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *J Am Water Works Ass* **66**: 703-706.
- BENOIT, F. M. AND JACKSON, R. (1987): Trihalomethane formation in whirlpool spas. *Water Res* **21** (3): 353-357.
- BERNARD, A., CARBONNELLE, S., MICHEL, O., HIGUET, S., DE BURBURE, C., BUCHET, J.-P., HERMANS, C., DUMONT, X. AND DOYLE, I. (2003): Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools. *Occup Environ Med* **60** (6): 385-394.
- BOLTO, B., DIXON, D., ELDRIDGE, R. AND KING, S. (2002): Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. *Water Res* **36** (20): 5066-5073.
- BOORMAN, G. A., DELLARCO, V., DUNNICK, J. K., CHAPIN, R. E., HUNTER, S., HAUCHMAN, F., GARDNER, M. C. AND SILLIS, R. C. (1999): Drinking water disinfection byproducts: Review and approach to toxicity evaluation. *Environ Health Persp* **107** (Suppl 1): 207-217.

- BOTZENHARDT, K. UND PFEILSTICKER, K. K. (1999): Vergleich europäischer Bestimmungen zur Schwimmbeckenhygiene. *Gesundheitsw* **61**: 424-429.
- BOYCE, S. D. AND HORNIG, J. F. (1983): Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid. *Environ Sci Technol* **17** (4): 202-211.
- BREWSTER, D. H., BROWNE, M. I., ROBERTSON, D., HOUGHTON, G. L., BIMSON, J. AND SHARP, J. C. M. (1994): An outbreak of *Escherichia coli* O157 associated with a children's paddling pool. *Epidemiol Infect* **112**: 441-447.
- BRONSTEIN, I. N., SEMENDJAJEW, K. A., MUSIOL, G. UND MÜHLIG, H. (1993): Taschenbuch der Mathematik. Harri Deutsch Verlag, Frankfurt a. M.: 848.
- BRUMMEL, F. (1973): Die Chemie des Schwimmbeckenwassers. *Arch Badew* **26**: 200-203.
- BRUMMEL, F. (1988): Schwimmbeckenwasseraufbereitung: Entwicklung - Status - Zukunft. *bbr - Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau* **39** (11): 473-478.
- BRUMMEL, F. (1989): Die Überwachung des Schwimmebeckenswassers nach §11 Bundes-Seuchengesetz. *Arch Badew* **42** (6): 291-296.
- BRUZZONITI, M. C., MENTASTI, E., SARZANINI, C. AND TARASCO, E. (2001): Liquid chromatographic methods for chloral hydrate determination. *J Chromatogr A* **920** (1-2): 283-289.
- BULL, R. J., BIRNBAUM, L. S., CANTOR, K. P., ROSE, J. B., BUTTERWORTH, B. E., PEGRAM, R. AND TUOMISTO, J. (1995): Water chlorination: Essential process or cancer hazard? *Fund Appl Toxicol* **28**: 155-166.
- BUSER, H.-R., MÜLLER, M. D., BALMER, M. E., POIGER, T. AND BÜRGE, I. J. (2005): Stereoisomer composition of the chiral UV filter 4-methylbenzylidene camphor in environmental samples. *Environ Sci Technol* **39** (9): 3013-3019.
- CAMMANN, K. AND HÜBNER, K. (1995): Trihalomethane concentrations in swimmers and bath attendants' blood and urine after swimming or working in indoor swimming pools. *Arch Environ Health* **50** (1): 61-65.
- CANCHO, B., VENTURA, F. AND GALCERAN, M. T. (1999): Behavior of halogenated disinfection by-products in the water treatment plant of Barcelona, Spain. *B Environ Contam Tox* **63**: 610-617.
- CAPAR, G. AND YETIS, Ü. (2002): Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. *Water Res* **36**: 1379-1384.
- CARBONNELLE, S., FRANCAUX, M., DOYLE, I., DUMONT, X., DE BURBURE, C., MOREL, G. AND BERNARD, A. (2002): Changes in serum pneumoproteins caused by short-term exposures to nitrogen trichloride in indoor chlorinated swimming pools. *Biomarkers* **7** (6): 464-478.
- CARLSON, S., HÄSSELBARTH, U. UND MECKE, P. (1968): Die Erfassung der desinfizierenden Wirkung gechlorter Schwimmbeckenwasser durch Bestimmung des Redoxpotentials. *Arch Hyg* **152** (4): 306-320.
- CARLSON, S. UND HÄSSELBARTH, U. (1972): Reinigungs und Desinfektionsprozesse bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung. *Arch Badew* **25** (9): 543-535.

- CARPENTER, C., FAYER, R., TROUT, J., AND BEACH, M. J. (1999): Chlorine disinfection of recreational water for *Cryptosporidium parvum*. *Emerg Infect Dis* **5** (4): 579-584.
- CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (2005): Cryptosporidiosis surveillance - United States 1999-2002 and Giardiasis surveillance - United States 1998-2002. In: Surveillance Summaries, January 28, 2005. *Morbid Mortal Weekly Rep* **54** (SS-1): 1-16.
- CHAIKET, T., SINGER, P. C., MILES, A., MORAN, M., AND PALLOTTA, C. (2002): Effectiveness of coagulation, ozonation and biofiltration in controlling DBPs. *J Am Water Works Ass* **94** (12): 81-95.
- CHAMBON, P., TAVEAU, M., MORIN, M., CHAMBON, R., AND VIAL, J. (1983): Survey of trihalomethane levels in Rhône-Alps water supplies. Estimates on the formation of chloroform in wastewater treatment plants and swimming pools. *Water Res* **17** (1): 65-69.
- CHANG, C.-N., MA, Y.-S., AND ZING, F.-F. (2002): Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation. *Chemosphere* **46**: 21-30.
- CHAPRA, S. C., CANALE, R. P., AND AMY, G. L. (1997): Empirical models for disinfection by-products in lakes and reservoirs. *J Environ Eng - ASCE* **123** (7): 714-715.
- CHELLAM, S. AND KRASNER, S. W. (2001): Disinfection byproduct relationships and speciation in chlorinated nanofiltered waters. *Environ Sci Technol* **35** (19): 3988-3999.
- CHEN, B. X., KUBO, K., IDE, H., ERLANGER, B. F., WALLACE, S. S., AND KOW, Y. W. (1992): Properties of monoclonal antibody for the detection of abasic sites, a common DNA lesion. *Mutat Res* **273** (3): 253-261.
- CHRISTMAN, R. F., NORWOOD, D. L., MILLINGTON, D. S., JOHNSON, J. D., AND STEVENS, A. A. (1983): Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. *Environ Sci Technol* **17**: 625-628.
- CHU, H. AND NIEUWENHUIJSEN, M. (2002): Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools. *Occup Environ Med* **59**: 243-247.
- CINPINISKI, D., BIBLER, B., KEBABJIAN, R., GEORGESEN, R., KISHEL, P., FINKENBINDER, D., BLOOMENRADER, N., OTTO, C., BEACH, M. J., ROBERTS, J., DAY, K., AND BAUER, K. (2003): Surveillance data from swimming pool inspections - selected states and counties, United States, May - September 2002. *Morbid Mortal Weekly Rep* **52** (22): 513-516.
- CLEMENS, M. UND SCHÖLER, H. F. (1992): Halogenorganische Verbindungen in Schwimmbeckenwasser. *Zbl Hyg Umweltmed* **193**: 91-98.
- CLEVELAND, C. T., SEACORD, T. F., AND ZANDER, A. K. (2002): Standardized membrane pore size characterization by polyethylene glycol rejection. *J Environ Eng - ASCE* **128** (5): 399-407.
- CORLEY, R. A., GORDON, S. M. AND WALLACE, L. A. (2000): Physiologically based pharmacokinetic modelling of temperature-dependant dermal absorption of chloroform by humans following bath water exposures. *Toxicol Sci* **53**: 13-23.
- DE LEER, W. B., ERKELENS, C. AND DE GALAN, L. (1990): The influence of organic nitrogen compounds on the production of organochlorine compounds in the chlorination of humic material. *Water Chlorin* **6**: 763-781.

DEUTSCHLAND (2000): Infektionsschutzgesetz (IfSG) Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen - i. d. Fassung vom 20.07.2000. *Bundesgesetzbl Teil 1* **33**: 1045-1077.

DIN 38408-4 (1984): Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) Teil 4: Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 38408-3 (1993): Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) Teil 3: Bestimmung von Ozon. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN ISO 11464 (1994): Bodenbeschaffenheit - Probenvorbereitung für physikalisch-chemische Untersuchungen. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 1485 (1996): Bestimmung adsorbierbarer, organisch gebundener Halogene (AOX). DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 19643-1 (1997 A): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 19643-2 (1997 B): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 2: Verfahrenskombination: Adsorption - Flockung - Filtration - Chlorung. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 19643-3 (1997 C): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 3: Verfahrenskombination: Flockung - Filtration- Ozonung - Sorptionsfiltration - Chlorung. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN ISO 10301 (1997 D): Leichtflüchtige Bestandteile (Gruppe F) Teil 4: Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe - Gaschromatographische Verfahren. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 19643-4 (1999): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 4: Verfahrenskombination: Flockung - Ozonung - Mehrschichtfiltration - Chlorung. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 19643-5 (2000): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 5: Verfahrenskombination: Flockung - Filtration - Adsorption an Aktivkornkohle - Chlorung. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DODDS, L. AND KING, W. D. (2001): Relation between trihalomethane compounds and birth defects. *Occup Environ Med* **58** (7): 443-446.

DUONG, H. A., BERG, M., HOANG, M. H., PHAM, H. V., GALLARD, H., GIGER, W., AND VON GUNTEL, U. (2003): Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam. *Water Res* **37**: 3242-3252.

- DVGW (1997 A): Ermittlung von Trihalogenmethanbildungspotentialen von Trink-, Schwimmbecken- und Badebeckenwässern. DVGW-Arbeitsblatt W 295, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn.
- DVGW (1997 B): Neue Anforderungen an Qualität und Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. *Wasser-Information* **50** (50): 1-4.
- EICHELSDÖRFER, D. UND VON HARPE, T. (1970): Einwirkung von Ozon auf Harnstoff im Hinblick auf die Badewasseraufbereitung. *Vom Wasser* **37**: 73-81.
- EICHELSDÖRFER, D., SLOVAK, J., DIRNAGL, K. UND SCHMID, K. (1975): Zur Reizwirkung (Konjunktivitis) von Chlor und Chloraminen im Schwimmbeckenwasser. *Vom Wasser* **45**: 17-28.
- EICHELSDÖRFER, D. AND JANDIK, J. (1985): Long contact time ozonation for swimming pool water treatment. *Ozone-Sci Eng* **7**: 93-106.
- ERDINGER, L. UND SONNTAG, H.-G. (1990): Schwerflüchtige halogenorganische Verbindungen als Nebenprodukte der Schwimmbadwasseraufbereitung. *Forum Städte-Hygiene* **41**: 185-188.
- ERDINGER, L., KIRSCH, F. UND SONNTAG, H.-G. (1998): Irritierende Wirkung von Nebenprodukten der Schwimmbadwasserdesinfektion. *Zbl Hyg Umweltmed* **200**: 491-503.
- ERDINGER, L., KÜHN, K. P., KIRSCH, F., FELDHUES, R., FRÖBEL, T., NOHYNEK, B., AND GABRIO, T. (2004): Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools. *Int J Hyg Environ Health* **207**: 571-575.
- FANTUZZI, G., RIGHI, E., PREDIERI, G., CEPELLI, G., GOBBA, F. AND AGGAZZOTTI, G. (2001): Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *The Science of the Total Environment* **264** 257-265.
- FEHRLE, M. (1989): Zusatzaufbereitungsgeräte für Badewasser. *Arch Badew* **42** (3): 3-7.
- FRIEDMAN, M. S., ROELS, T., KOEHLER, J. E., FELDMAN, L., BIBB, W. F., AND BLAKE, P. (1999): Escherichia coli O157:H7 outbreak associated with an improperly chlorinated swimming pool. *Clin Infect Dis* **29** (2): 298-303.
- FRIMMEL, F. H., HESSE, S., AND KLEISER, G. (2000): Technology-related characterization of hydrophilic disinfection by-products in aqueous samples. IN: BARRETT, S. E., KRASNER, S. W., AND AMY, G. L. (Eds.): Natural organic matter and disinfection by-products - characterization and control in drinking water. American Chemical Society, *ACS Symposium Series* **761**, Washington DC: 84-95.
- GABRIO, T., KÜHN, K. P., FRÖBEL, T., KIRSCH, F., NOHYNEK, B. UND ERDINGER, L. (2005): Untersuchung der Belastung von Tauchern mit Trihalogenmethanen zur Abklärung ihres Aufnahmepfades. *Arch Badew* **58** (3): 160-164.
- GALLARD, H. AND VON GUNTEN, U. (2002 A): Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Res* **36**: 65-74.
- GALLARD, H. AND VON GUNTEN, U. (2002 B): Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform. *Environ Sci Technol* **36** (5): 884-890.
- GANSLOSER, G. (1996): Entsorgungsprobleme im Zusammenhang mit dem Betrieb von Badewasseraufbereitungsanlagen. *Arch Badew* **49** (3): 120-121.

- GASPARRO, F. P., MITCHNICK, M., AND NASH, J. F. (1998): A review of suncreen safety and efficacy. *Photochem Photobiol* **68** (3): 243-256.
- GIMBEL, R. (2004): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. Hrsg.: DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. Oldenbourg Verlag, München; Wien: 439.
- GIOKAS, D. L., SAKKAS, V. A., ALBANIS, T. A., KARAYANNIS, M. I., AND LAMBROPOULOU, D. A. (2002): Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* **967**: 243-253.
- GOERES, D., PALYS, T., SANDEL, B., AND GEIGER, J. (2004): Evaluation of disinfectant efficacy against biofilm and suspended bacteria in a laboratory swimming pool model. *Wat Res* **38** (13): 3103-3109.
- GOLASZEWSKI, G., CLEMENT, M., AND SEUX, R. (1988): Influence of isocyanuric acid on the reactivity of chlorine with creatinine in swimming pool water. *J Franc Hydrol* **19** (2): 179-190.
- GORNIK, V., BEHRINGER, K. UND EXNER, M. (2000): Erster Giardiasisaustrich im Zusammenhang mit kontaminiertem Trinkwasser in Deutschland. *Bundesgesundheitsbl* **44** (4): 351-357.
- GRANGER, L. K. AND BROWN, P. R. (2001): The chemistry and HPLC analysis of chemical sunscreen and cosmetics. *J Liq Chromatogr* **24** (19): 2895-2924.
- GROHMANN, A. (1995): Zur Frage der technischen unvermeidbaren Restkonzentrationen von Trihalomethanen und Choraminen im Schwimm- und Badebeckenwasser. *Bundesgesundheitsbl* **10**: 380-385.
- GROHMANN, A. (2002): Desinfektion von Trinkwasser. In: GROHMANN, A., HÖLL, K. (EDS.): Wasser: Nutzung im Kreislauf ; Hygiene, Analyse und Bewertung. 8. Aufl. Walter de Gruyter Verlag, Berlin: 619-634.
- GRUMMT, T., HANSEN, P.-D., RETTBERG, P., WALDMANN, P. UND ZIPPERLE, J. (2004): Unerwünschte Wirkungen im Gewässer - Gentoxizität als prioritärer Messparameter. *Chem unserer Zeit* **38**: 248-257.
- GUNKEL, K. UND JESSEN, H.-J. (1986): Untersuchungen über den Harnstoffeintrag in das Badewasser. *Acta hydrochim hydrobiol* **14** (5): 451-461.
- HAAG, J. R. AND GIESER, R. G. (1983): Effects of swimming pool water on the cornea. *J Am Med Assoc* **249**: 2507-2508.
- HAAG, W. R. AND HOIGNÉ, J. (1983): Ozonation of water containing chlorine or chloramines. *Water Res* **17** (10): 1397-1402.
- HAAG, W. R. AND YAO, C. C. D. (1992): Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci Technol* **26** (5): 1005-1013.
- HAGEN, K. (2005): Die neue DIN 19645 zur Betriebswasseraufbereitung. *Arch Badew* **58** (10): 565-573.
- HÄSSELBARTH, U. (1988): Die Desinfektion von Schwimmbeckenwasser und ihre Auswirkung. *Gesundheitsw* **50**: 360-362.

- HELLER-GROSSMAN, L., MANKA, J., LIMONI-RELIS, B. AND REBHUN, M. (1993): Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide rich lake water. *Water Res* **27**: 1323-1331.
- HERSCHMAN, W. (1980): Aufbereitung von Schwimmbadwasser. Krammer Verlag, Düsseldorf: 269.
- HESSE, S., KLEISER, G., AND FRIMMEL, F. H. (1999): Characterization of refractory organic substances (ROS) in water treatment. *Water Sci Technol* **40**: 1-7.
- HOBBY, R., HAGMEYER, G., LANGE, B. UND GIMBEL, R. (2004): Einsatz einer Ultrafiltrationsanlage im Pilotmaßstab zur Schwimmbadwasseraufbereitung. *GWF Wasser Abwasser* **145** (10): 700-704.
- HOFMANN, O. UND EICHELDÖRFER, D. (1995): Spezielle Aspekte der Pulveraktivkohleanwendung bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung. *bbr - Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau* **46** (9): 33-40.
- HOIGNÉ, J. AND BADER, H. (1983 A): Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. Non dissociating organic compounds. *Water Res* **17**: 173-183.
- HOIGNÉ, J. AND BADER, H. (1983 B): Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II. Dissociating organic compounds. *Water Res* **17**: 185-194.
- HOLBECH, H., NORUM, U., KORSGAARD, B., AND BJORREGAARD, P. (2002): The chemical UV-filter 3-benzylidene camphor causes an estrogenic effect in an in vivo fish assay. *Pharmacol Toxicol* **91**: 204-208.
- HONER, W. G., ASHWOOD-SMITH, M. J., AND WARBY, C. (1980): Mutagenic activity of swimming-pool water. *Mutat Res* **78**: 137-144.
- HÖRSCH, P., WÖRZ, A. UND FRIMMEL, F. H. (2003): Konstruktion eines Reaktors für erweiterte Oxidationsverfahren in der Abwasserbehandlung. *GWF Wasser Abwasser* **144** (1): 57-65.
- HU, J.-Y., AIZAWA, T., AND OOKUBO, S. (2002): Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. *Environ Sci Technol* **36**: 1980-1987.
- HUBER, S. A. AND FRIMMEL, F. H. (1992): A liquid chromatographic system with multi detection fot the direct analysis of hydrophilic organic compounds in natural waters. *Fresen J Anal Chem* **342**: 198-200.
- HUREIKI, L., CROUÉ, J. P., AND LEGUBE, B. (1994): Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Res* **28** (12): 2521-2531.
- IBARLUZEA, J., MORENO, B., ZIGORRAGA, C., CASTILLA, T., MARTINEZ, M., AND SANTAMARIA, J. (1998): Determinants of the microbiological water quality of indoor swimming-pools in relation to disinfection. *Water Res* **32** (3): 865-871.
- JACANGELO, J. G., PATANIA, N. L., REAGAN, K. M., AIETA, E. M., KRASNER, S. W., AND MCGUIRE, M. C. (1989): Ozonation: assessing its role in the formation and control of disinfection by-products. *J Am Water Works Ass* **81**: 74-84.
- JAFVERT, C. T. AND VALENTINE, R. L. (1992): Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environ Sci Technol* **26** (3): 577-586.

- JANSEN, E. H. J. M., VAN DEN ZOMER, R. H., BERG, G., BOTH-MIEDEMA, R., ENKLAAR-WILLEMSSEN, C., AND STEPHANY, R. W. (1985): Combination of high-performance liquid chromatography and chemiluminescent immunochemical detection of hormonal anabolics and their metabolites. *Anal Chim Acta* **170**: 21-27.
- JO, W. K., WEISEL, C. P., AND LIOY, P. J. (1990): Chloroform exposure and the health risk associated with multiple uses of chlorinated tap water. *Risk Analysis* **10** (4): 581-585.
- JOHNSON, H. D., COOPER, W. J., MEZYK, S. P., AND BARTELS, D. M. (2002): Free radical reactions of monochloramine and hydroxylamine in aqueous solution. *Radiat Phys Chem* **65**: 317-326.
- JOVANOVIC, S., WALLNER, T. UND GABRIO, T. (1996): Haloform-Belastung des Badewassers, der Luft und von Schwimmern und Schwimmmeistern in Frei- und Hallenbädern. *Arch Badew* **3**: 105-109.
- JUDD, S. AND JEFFREY, J. (1995): Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. *Water Res* **29** (4): 1203-1206.
- JUDD, S. J. AND BLACK, S. H. (2000): Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance. *Water Res* **34** (5): 1611-1619.
- JUDD, S. AND BULLOCK, G. (2003): The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere* **51**: 869-879.
- KARGALIOGLU, Y., McMILLAN, B. J., MINEAR, R. A., AND PLEWA, M. J. (2002): Analysis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in *Salmonella typhimurium*. *Teratogen Carcin Mut* **22**: 113-128.
- KIM, H. AND WEISEL, C. P. (1998): Dermal absorption of dichloro- and trichloroacetic acids from chlorinated water. *J Expo Anal Environ Epidemiol* **8** (4): 555-575.
- KIM, H., SHIM, J., AND LEE, S. (2002): Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere* **46** (1): 123-130.
- KIMURA, K., AMY, G. L., DREWES, J. E., HEBERER, T., KIM, T.-U., AND WATANABE, Y. (2003): Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *J Membrane Sci* **227**: 113-121.
- KLEISER, G., SCHMIT, G. UND FRIMMEL, F. H. (1999): Verinderung des Bildungspotentials für Desinfektionsnebenprodukte. *GWF Wasser Abwasser* **140** (6): 396-403.
- KLEISER, G. AND FRIMMEL, F. H. (2000): Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) - differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. *Sci Total Environ* **256**: 1-9.
- KNEPPER, T. P., SCHÖNSEE, I., GLOCKER, M. O., PETERSEN, U., DRIEMLER, J. UND HABERER, K. (1997): Untersuchung zum Einfluß des DOC auf die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten. *Vom Wasser* **88**: 329-350.
- KÖLLIKER, S., OEHME, M., AND DYE, C. (1998): Structure elucidation of 2,4-dinitrophenyl-hydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC/MS and multiple MS/MS using atmospheric chemical ionization in the negative ion mode. *Anal Chem* **70** (9): 1979-1985.

- KORSHIN, G. V., BENJAMIN, M. M., AND XIAO, H.-B. (2000): Interactions of chlorine with natural organic matter and formation of intermediates: evidence by differential spectroscopy. *Acta hydrochim hydrobiol* **28** (7): 378-384.
- KRAMER, M. H., QUADE, G., HARTEMANN, P., AND EXNER, M. (2001): Waterborne diseases in Europe - 1986-1996. *J Am Water Works Ass* **93** (1): 48-53.
- KRASNER, S. W., MCGUIRE, M. C., JACANGELO, J. G., PATANIA, N. L., REAGAN, K. M., AND AIETA, E. M. (1989): The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *J Am Water Works Ass* **81** (8): 41-53.
- KRONBERG, L. AND VARTIAINEN, T. (1988): Ames mutagenicity and concentration of the strong mutagen 3-chloro-(4-dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and of its geometric isomere E-2-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxo-butenoic acid in chlorine treated tap waters. *Mutat Res* **206**: 177-182.
- KUNZ, P. Y., GALICIA, H. F., AND FENT, K. (2006): Comparison of *in vitro* and *in vivo* estrogenic activity of UV filters in fish. *Toxicol Sci* **90** (2): 349-361.
- LAHL, U., BÄTJER, K., VON DÜSZELN, J., GABEL, B., STACHEL, B., AND THIEMANN, W. (1981): Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection. *Water Res* **15** (7): 803-814.
- LANGVIK, V.-A. AND HOLMBOM, B. (1994): Formation of mutagenic organic by-products and AOX by chlorination of fractions of humic water. *Water Res* **28** (3): 553-557.
- LARSON, R. A. AND ROCKWELL, A. L. (1979): Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ Sci Technol* **13** (3): 325-329.
- LEE, S., PARK, G., AMY, G. L., HONG, S.-K., MOON, S.-H., LEE, D.-H., AND CHO, J. (2002): Determination of membrane pore size distribution using the fractional rejection of nonionic and charged macromolecules. *J Membrane Sci* **201** (1-2): 191-201.
- LEONI, E., LEGNANI, P. P., MUCCI, M. T., AND PIRANI, R. (1999): Prevalence of mycobacteria in a swimming pool environment. *J Appl Microbiol* **87** (5): 683-688.
- LEONI, E., LEGNANI, P. P., BUCCI SABATTINI, M. A., AND RIGHI, F. (2001): Prevalence of *Legionella spp.* in swimming pool environment. *Water Res* **35** (15): 3749-3753.
- LÉVESQUE, B., AYOTTE, P., LEBLANC, A., DEWAILLY, É., PRUD'HOMME, D., LAVOIE, R., ALLAIRE, S., AND LEVALLOIS, P. (1994): Evaluation of dermal and respiratory chloroform exposure in humans. *Environ Health Persp* **102** (12): 1082-1087.
- LÉVESQUE, B., AYOTTE, P., TARDIF, R., CHAREST-TARDIF, G., DEWAILLY, É., PRUD'HOMME, D., GINGRAS, G., ALLAIRE, S., AND LAVOIE, R. (2000): Evaluation of the health risk associated with exposure of chloroform in indoor swimming pools. *J Toxicol Environ Health* **61**: 225-243.
- LINDSTROM, A. B., PLEIL, J. D., AND BERKOFF, D. C. (1997): Alveolar breath sampling and analysis to assess trihalomethane exposures during competitive swimming training. *Environ Health Persp* **105** (6): 636-643.
- LIPPOLD, B. C. AND HAGEDORN-LEWEKE, U. (1995): Absorption of sunscreen and other compounds through human skin in-vivo: derivation of a method to predict maximum fluxes. *Pharmaceut Res* **12** (9): 1354-1360.

- LUONG, T. V., PETERS, C. J., AND PERRY, R. (1982): Influence of bromide and ammonia upon the formation of trihalomethanes under water-treatment conditions. *Environ Sci Technol* **16** (8): 473-479.
- MAIERSKI, H., EICHELSDÖRFER, D. UND QUENTIN, K.-E. (1982): Organische Halogenverbindungen im Schwimmbeckenwasser III. Mitteilung: Differenzierte Summenbestimmung des Chlors flüchtiger und nichtflüchtiger chlororganischer Verbindungen. *Z Wasser Abwasser Forsch* **15** (6): 292-295.
- MANNSCHOTT, P., ERDINGER, L. UND SONNTAG, H.-G. (1995): Bestimmung halogenorganischer Verbindungen aus Schwimmbadwasser. *Zbl Hyg Umweltmed* **197**: 516-533.
- MARTINS, M. T., SATO, M. I. Z., ALVES, M. N., STOPPE, N. C., PRADO, V. M., AND SANCHEZ, P. S. (1995): Assessment of microbiological quality for swimming pools in South America. *Water Res* **29** (10): 2417-2420.
- MATTHIESSEN, A. UND JENTSCH, F. (1998): Trihalogenmethane in Hallenbädern mit Meerwasser- und Sole-Becken. *Arch Badew* **51** (3): 117-131.
- MAYER, P., PETERSEN, U., KNEPPER, T. P. UND HABERER, K. (1994): Entwicklung einer Methode zur Anreicherung und gaschromatographischen Bestimmung von Desinfektionsnebenprodukten aus Trinkwasser. *Vom Wasser* **83**: 341-355.
- MEIJER, J. AND LODÉN, M. (1995): Stability analysis of three UV-Filters using HPLC. *J Liq Chromatogr* **18** (9): 1821-1832.
- MILES, A. M., SINGER, P. C., ASHLEY, D. L., LYNBERG, M. C., MENDOLA, P., LANGLOIS, P. H., AND NUCKOLS, J. R. (2002): Comparison of trihalomethanes in tap water and blood. *Environ Sci Technol* **36** (8): 1692-1698.
- MILLER, D., WHEALS, B. B., BERESFORD, N., AND SUMPTER, J. P. (2001): Estrogenic Activity of Phenolic Additives Determined by an In Vitro Yeast Bioassay. *Environ Health Persp* **109** (2): 133-138.
- MÖLLER, E. (2003): Schlammwasser zu Betriebswasser. *Arch Badew* **56** (8): 408-414.
- MONARCA, S., RICHARDSON, S. D., FERETTI, D., GROTTOLI, M., THRUSTON, A. D., ZANI, C., NAVAZIO, G., RAGAZZO, P., ZERBINI, I., AND ALBERTI, A. (2002): Mutagenicity and disinfection by-products in surface drinking water disinfected with peracetic acid. *Environ Toxicol Chem* **21** (2): 309-318.
- MÜLLER, M. B. AND FRIMMEL, F. H. (2002): A new concept for the fractionation of DOM as a basis for its combined chemical and biological characterization. *Water Res* **36** (10): 2643-2655.
- NEMERY, B., HOET, P. H. M., AND NOWAK, D. (2002): Indoor swimming pools, water chlorination and respiratory health. *Eur Respir J* **19**: 790-793.
- NGUYEN, M.-L., BAKER, L. A., AND WESTERHOFF, P. (2002): DOC and DBP precursors in western US watersheds and reservoirs. *J Am Water Works Ass* **94** (5): 98-112.
- NIEUWENHUIJSEN, M. J., TOLEDANO, M. B., EATON, N. E., FAWELL, J., AND ELLIOT, P. (2000): Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occup Environ Med* **57** (2): 73-85.

- NIKOLAOU, A. D., KOSTOPOULOU, M. N., AND LEKKAS, T. D. (1999): Organic by-products of drinking water chlorination. *Global Nest: The Int J* **1** (3): 143-156.
- NIKOLAOU, A. D., GOLFINOPOULOS, S. K., ARHONDITSIS, G. B., KOLOVOYOIANNIS, V., AND LEKKAS, T. D. (2004): Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality. *Chemosphere* **55** (3): 409-420.
- NOWELL, L. H. AND CROSBY, D. G. (1985): Photodegradation of water pollutants in chlorinated water. IN: JOLLEY, R. L. (ED.): Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects. Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI: 1055-1062.
- OLIVER, B. G. (1983): Dihaloacetonitriles in Drinking Water: Algae and Fulvic Acid as Precursors. *Environ Sci Technol* **17** (2): 80-83.
- ÖZBELGE, T. A. (2001): A study for chloroform formation in chlorination of resorcinol. *Turk. J. Eng Environ Sci* **25**: 289-298.
- OZEKIN, K., VALENTINE, R. L., AND VIKESLAND, P. J. (1996): Modeling the decomposition of disinfecting residuals of chloramine. IN: MINEAR, R. A., AMY, G. L. (Eds.): Water disinfection and natural organic matter: characterization and control. American Chemical Society, ACS Symposium Series **649**, Chicago, Illinois: 115-125.
- PACIK, D. AND RICE, R. G. (1991): The Hydrazon-Kompakt process - A new method for treatment and disinfection of swimming pool and bathing water. *Ozone-Sci Eng* **13** (1): 63-90.
- PAODE, R., AMY, G. L., KRASNER, S. W., SUMMERS, R. S., AND RICE, E. W. (1997): Formation and removal of aldehydes and BOM. *J Am Water Works Ass* **89** (6): 79-93.
- PETERS, T. (2004): Membranverfahren - Möglichkeiten und Grenzen für die Schwimmbeckenwasser-Aufbereitung. *Arch Badew* **57** (3): 144-153.
- PLEIL, J. D. AND LINDSTROM, A. B. (1997): Exhaled human breath measurement method for assessing exposure to halogenated volatile organic compounds. *Clin Chem* **43** (5): 723-730.
- POIGER, T., BUSER, H.-R., BALMER, M. E., BERGQVIST, P.-A., AND MÜLLER, M. D. (2004): Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere* **55**: 951-963.
- POTARD, G., LAUGEL, C., BAILLET, A., SCHAEFER, H., AND MARTY, J.-P. (1999): Quantitative HPLC analysis of sunscreens and caffeine during in vitro percutaneous penetration studies. *Int J Pharmaceut* **189**: 249-260.
- POURMOGHADDAS, H. AND STEVENS, A. A. (1995): Relationship between trihalomethanes and halogenic acids with total organic halogen during chlorination. *Water Res* **29** (9): 2059-2062.
- PUTNAM, D. F. (1971): Composition and concentrative properties of human urine. NASA Contractor Report, CR-1802.
- RASTOGI, S. AND JENSEN, G. (1998): Identification of UV filters in sunscreen products by high-performance liquid chromatography-diode-array detection. *J Chromatogr A* **828**: 311-316.
- RECKHOW, D. A., SINGER, P. C., AND MALCOLM, R. L. (1990): Chlorination of humic materials: by-product formation and chemical interpretations. *Environ Sci Technol* **24** (11): 1655-1664.

- RICE, R. G. (1985): Preozonation in drinking water treatment: nondisinfection applications of ozone. IN: JOLLEY, R. L. (ED.): Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects. Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI: 1215-1227.
- RICE, R. G. (1999): Ozone in the United States of America - state of the art. *Ozone-Sci Eng* **21**: 99-118.
- RICE, E. W., CLARK, R. M., AND JOHNSON, C. H. (1999): Chlorine inactivation of *Escherichia coli* O157:H7. *Emerg Infect Dis* **5** (3): 461-463.
- RICHARDSON, S. D. (1998): Drinking water disinfection by-products. IN: MEYERS, R. A. (ED.): The encyclopedia of environmental analysis and remediation. Vol. 3. Wiley, New York: 1398-1420.
- RICHARDSON, S. D., THRUSTON, A. D. J., CAUGHRAN, T. V., COLLETTE, T. W., PATTERSON, K. S., AND LYKINS, B. W. J. (1998): Chemical by-products of chlorine and alternative disinfectants. *Food Technol* **52** (4): 58-61.
- RICHARDSON, S. D., THRUSTON, A. D. J., CAUGHRAN, T. V., CHEN, P. H., COLLETTE, T. W., FLOYD, T. L., SCHENK, K. M., LYKINS, B. W. J., SUN, G.-R., AND MAJETICH, G. (1999): Identification of new drinking water disinfection byproducts formed in the presence of bromide. *Environ Sci Technol* **33** (19): 3378-3383.
- RICHARDSON, S. D. (2002): The role of GC-MS and LC-MS in the discovery of drinking water disinfection by-products. *J Environ Monit* **4**: 1-9.
- RICHARDSON, S. D. AND TERNES, T. A. (2005): Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Anal Chem* **77** (12): 3807-3838.
- RIGAS, F., MAVRIDOU, A., AND ZACHAROPOULOS, A. (1998): Water quality of swimming pools in Athens area. *Int J Environ Health Res* **8**: 253-260.
- RIOS, R. V. R. A., DA ROCHA, L. L., VIEIRA, T. G., LAGO, R. M., AND AUGUSTI, R. (2000): On-Line monitoring by membrane introduction mass spectrometry of chlorination of organics in water. mechanistic and kinetic aspects of chloroform formation. *J Mass Spectrom* **35**: 618-624.
- RODRIGUEZ, M. J., SÉRODES, J.-B., AND LEVALLOIS, P. (2004): Behaviour of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Res* **38**: 4367-4382.
- ROOK, J. J. (1974): Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatm Examin* **23**: 351-357.
- ROOK, J. J. (1976): Haloforms in drinking water. *J Am Water Works Ass* **68** (3): 168-172.
- ROTHENBERG, G. AND SASSON, Y. (1996): Extending the haloform reaction to non-methylketones: Oxidative cleavage of cycloalkanones to dicarboxylic acids using sodium hypochlorite under phase transfer catalysis conditions. *Tetrahedron* **52** (43): 13641-13648.
- ROUTLEDGE, E. J. AND SUMPTER, J. P. (1996): Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environ Toxicol Chem* **15** (3): 241-248.
- RÜTTINGER, H.-H. UND THAMM, R. (1996): Untersuchung zur AOX-Neubildung in Wasser durch oxidierende Desinfektionsmittel. *J Seifen Öle Fette Wachse* **122** (15): 10541060.

- SAKKAS, V., GIOKAS, D., LAMBROPOULOU, D., AND ALBANIS, T. (2003): Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid - Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water. *J Chromatogr A* **1016** (2): 211-222.
- SCALIA, S. (2000): Determination of sunscreen agents in cosmetic products by supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* **870**: 199-205.
- SCHLUMPF, M., COTTON, B., CONSCIENCE, M., HALLER, V., STEINMANN, B., AND LICHTENSTEIGER, W. (2001): In-vitro and in-vivo estrogenicity of UV screens. *Environ Health Persp* **109** (3): 239-244.
- SCHMIDT, T., RING, J., AND ABECK, D. (1998): Photoallergic contact dermatitis due to combined UVB (4-methylbenzylidene camphor / octyl methoxycinnamate) and UVA (benzophenone-3 / butyl methoxydibenzoylmethane) absorber sensitization. *Dermatology* **196**: 354-357.
- SCHREURS, R., LANSER, P., SEINEN, W., AND VAN DER BURG, B. (2002): Estrogenic activity of UV filters determined by an in vitro reporter gene assay and an in-vivo transgenic zebrafish assay. *Arch Toxicol* **76** (5-6): 257-261.
- SCHULTE-LADBECK, R., LINDAHL, R., LEVIN, J.-O., AND KARST, U. (2001): Characterization of chemical interferences in the determination of unsaturated aldehydes using aromatic hydrazine reagents and liquid chromatography. *J Environ Monit* **3**: 306-310.
- SCHWENDEMANN, T., AILINGER, B. UND KOLB, M. (1997): Bestimmung von Trihalogenmethanen (THM) in der Luft von Hallen- und Freibädern. *GWF Wasser Abwasser* **138** (2): 90-93.
- SCULLY, F. E. J., HOWELL, G. D., KRAVITZ, R., JEWELL, J. T., HAHN, V., AND SPEED, M. (1988): Proteins in natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water disinfection. *Environ Sci Technol* **22** (5): 537-542.
- SEIBERT, H. (1996): Störungen der Entwicklung und Funktion des männlichen Reproduktionssystems. *Z Umweltchem Ökotox* **8** (5): 275-284.
- SHON, H. K., VIGNESWARAN, S., BEN AIM, R., NGO, H. H., KIM, S., AND CHO, J. (2005 A): Influence of flocculation and adsorption as pretreatment on the fouling of ultrafiltration and nanofiltration membranes: application with biologically treated sewage effluent. *Environ Sci Technol* **39** (10): 3864-3871.
- SHON, H. K., VIGNESWARAN, S., NGO, H. H., AND AIM, R. B. (2005 B): Is semi-flocculation effective as pretreatment to ultrafiltration in wastewater treatment? *Water Res* **39**: 147-153.
- SIGG, L. UND STUMM, W. (1996): Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. 4. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart: 498.
- SIMMONS, J. E., TEUSCHLER, L. K., GENNINGS, C., F., S. T., RICHARDSON, S. D., MILTNER, R. J., NAROTSKY, M. G., SCHENCK, K. D., SIDNEY HUNTER III, E., HERTZBERG, R. C., AND RICE, G. (2004): Component-based and whole-mixture techniques for addressing the toxicity of drinking-water disinfection by-product mixtures. *J Toxicol Environ Health A* **67**: 741-754.
- SIMONIC, M. (2003): Bathing water conditioning. *Acta Chim Slov* **50**: 587-591.
- SINGER, P. C. (1994): Control of disinfection by-products in drinking water. *J Environ Eng - ASCE* **120** (4): 727-744.

- SINGH, N. P., MCCOY, M. T., TICE, R. R., AND SCHNEIDER, E. L. (1988): A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells. *Exp Cell Res* **175**: 184-191.
- STAUDER, S. UND BALDAUF, G. (2004): Erfassung und Bewertung der gegenwärtig eingesetzten Technologien. *Arch Badew* **57** (1): 36-40.
- STOTTMEISTER, E. UND VOIGT, K. (2006): Trichloramin in der Hallenbadluft. *Arch Badew* **59** (3): 158-162.
- STRAUB, J. O. (2002): Concentrations of the UV filter ethylhexyl methoxycinnamate in the aquatic compartment: a comparsion of modelled concentrations for swiss surface waters with empirical monitoring data. *Toxicol Lett* **131**: 29-37.
- STRAUSS, G. H. S. (1991): Non-random cell killing in cryopreservation: implication for performance of the battery of leukocyte tests (BLT). I. toxic and immunotoxic effects. *Mutat Res* **252**: 1-15.
- STUART, J. M., ORR, H. J., WARBURTON, F. G., JEYAKANTH, S., PUGH, C., MORRIS, I., SARANGI, J., AND NICHOLS, G. (2003): Risk factors for sporadic giardiasis: a case-control study in southwestern England. *Emerg Infect Dis* **9** (2): 229-233.
- STUMM, W. AND MORGAN, J. J. (1998): Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley, New York: 1022.
- TABATA, A., MIYAMOTO, N., OHNISHI, Y., ITOH, M., YAMADA, T., KAMEL, T., AND MAGARA, Y. (2003): The effects of chlorination of estrogenic chemicals on the level of serum vitellogenin of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Water Sci Technol* **47** (9): 51-57.
- TACHIKAWA, M., ABURADA, T., TEZUKA, M., AND SAWAMURA, R. (2005): Occurrence and production of chloramines in the chlorination of creatinine in aqueous solution. *Water Res* **39**: 371-379.
- TAHER, B., SCHLEUSENER, A. UND BALTES, W. (1994): Einwirkung von gechlortem Wasser auf den (UV-A-Filter) Oxybenzon in kosmetischen Mitteln. *Dt Lebensm Rundsch* **90** (2): 35-38.
- TAKEUCHI, Y., SUZUKI, Y., KOIZUMI, A., AND SOEDA, N. (1991): Removal of trihalomethane precursors from river and lake water by activated carbon adsorption. *Water Sci Technol* **23**: 1687-1694.
- TAYLOR, R. H., FALKINHAM, J. O., NORTON, C. D., AND LEACHEVALLIER, M. W. (2000): Chlorine, chloramine, chlorine dioxide, and ozone susceptibility of *Mycobacterium avium*. *Appl Environ Microbiol* **66** (4): 1702-1705.
- TEUSCHLER, L. K. AND SIMMONS, J. E. (2003): Approaching DBP toxicity as a mixtures problem. *J Am Water Works Ass* **95** (6): 131-140.
- THACKER, N. AND NITNAWARE, V. (2003): Factors influencing formation of Trihalomethanes in swimming pool water. *B Environ Contam Toxicol* **71**: 633-640.
- THICKETT, K. M., MCCOACH, J. S., GERBER, J. M., SADHRA, S., AND BURGE, P. S. (2002): Occupational asthma caused by chloramines in indoor swimming-pool air. *Eur Respir J* **19** (5): 827-832.
- TICE, R. R., AGURELL, E., ANDERSON, D., BURLINSON, B., HARTMANN, A., KOBAYASHI, H., MIYAMAE, Y., ROJAS, E., RYU, J.-C., AND SASAKI, Y. F. (2000): Single cell gel/comet assay:

- guidelines for in-vitro and in-vivo genetic toxicology testing. *Environ Mol Mutagen* **35** (3): 206-221.
- TSAI, S.-W. AND QUE HEE, S. S. (1999): A new passive sampler for regulated workplace aldehydes. *Appl Occup Environ Hyg* **14**: 255-262.
- UCHIYAMA, S., MATSUSHIMA, E., AOYAGI, S., AND ANDO, M. (2004): Simultaneous determination of C1-C4 carboxylic acids and aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica gel and high-performance liquid chromatography. *Anal Chem* **76** (19): 5849-5854.
- URANO, K., WADA, H., AND TAKEMASA, T. (1983): Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water. *Water Res* **17** (12): 1797-1802.
- URANO, K. AND TAKEMASA, T. (1986): Formation equation of halogenated organic compounds when water is chlorinated. *Water Res* **20** (12): 1555-1560.
- URBANSKY, E. T. AND MAGNUSON, M. L. (2002): Analyzing drinking water for disinfection byproducts. *Anal Chem* **74** (9): 260 A-267 A.
- VEVERKA, F., SHAPIRO, N., PARISH, M. K., YORK, S., BECKER, W., SMITH, F., ALLENWORTH, C., BAKER, T., IWEN, P., AND SAFRANEK, T. (2001): Protracted outbreaks of cryptosporidiosis associated with swimming pool use - Ohio and Nebraska, 2000. *Morbid Mortal Weekly Rep* **50** (20): 406-410.
- VIKESLAND, P. J., VALENTINE, R. L., AND OZEKIN, K. (1996): Application of product studies in the elucidation of chloramine reaction pathways. IN: MINEAR, R. A., AMY, G. L. (EDS.): Water disinfection and natural organic matter: characterization and control. American Chemical Society, ACS Symposium Series **649**, Chicago, Illinois: 105-114.
- VON GUNTEN, U. (2003 A): Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res* **37**: 1443-1467.
- VON GUNTEN, U. (2003 B): Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res* **37**: 1469-1487.
- WALLNER, P. (1993): Zur HPLC-Analyse von UV-A- und UV-B-Filtern in kosmetischen Mitteln. *Dt Lebensm Rundsch* **89** (12): 375-379.
- WEINBERG, H. S. AND GLAZE, W. H. (1997): A unified approach to the analysis of polar organic by-products of oxidation in aqueous matrices. *Water Res* **31** (7): 1555-1572.
- WEINBERG, H. (1999): Disinfection by-products in drinking water: The analytical challenge. *Anal Chem* **4** (12): 801-808A.
- WEINBERG, H. S., KRASNER, S. W., RICHARDSON, S. D., AND THRUSTON, A. D. J. (2002): The occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: Results of a nationwide DBP occurrence study. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA: 460.
- WEISEL, C. P. AND SHEPARD (1994): Chloroform exposure and the body burden associated with swimming in chlorinated pools. IN: WANG, R. G. M. (ED.): Water contamination and health: integration of exposure assessment, toxicology, and risk assessment. *Environmental Science Pollution Control Series* **9**. Marcel Dekker, New York: 135-148.

- WEISEL, C. P. AND JO, W. K. (1996): Ingestion, inhalation, and dermal exposures to chloroform and trichloroethene from tap water. *Environ Health Persp* **104** (1): 48-51.
- WEISEL, C. P., KIM, H., HALTMEIER, P., AND KLOTZ, J. B. (1999): Exposure estimates to disinfection by-products of chlorinated drinking water. *Environ Health Persp* **107** (2): 103-110.
- WEISEL, C. P. (2002): Assessing exposure to air toxics relative to asthma. *Environ Health Persp* **110** (Suppl. 4): 527-537.
- WELSCH, F. (1999): Hormonähnlich wirkende Stoffe in der Umwelt. *Mitt. GDCh Fachgruppe Umweltchem Oekotoxikol* **6** (1): 4-6.
- WHITAKER, H. J., NIEUWENHUIJSEN, M. J., AND BEST, N. G. (2003): The relationship between water concentrations and individual uptake of chloroform: a simulation study. *Environ Health Persp* **111** (5): 688-694.
- WHO (2006): Guidelines for safe recreational waters. Volume 2 - Swimming pools, spas and similar recreational-water environments. WHO Press, World Health Organization, Genf, CH: 118. (http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/bathing/srwe2full.pdf; 17. Juli 2006).
- WILDSOET, C. F. AND CHISWELL, B. (1989): The causes of eye irritation in swimming pools. *Water Sci Technol* **21** (2): 241-244.
- XU, X. AND WEISEL, C. P. (2003): Inhalation exposure to haloacetic acids and haloketones during showering. *Environ Sci Technol* **37** (3): 569-576.
- XU, X. AND WEISEL, C. P. (2005): Human respiratory uptake of chloroform and haloketones during showering. *J Expo Anal Environ Epidemiol* **15** (1): 6-16.
- ZHANG, X. AND MINEAR, R. A. (2002): Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water. *Water Res* **36**: 3665-3673.
- ZHAO, T., DOYLE, M. P., ZHAO, P., BLAKE, P., AND WU, F.-M. (2001): Chlorine inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in water. *J Food Protect* **64** (10): 1607-1609.
- ZWIENER, C., GLAUNER, T., AND FRIMMEL, F. H. (2002): Method optimization for the determination of compounds in disinfected water by DNPH derivatization and LC-ESI-MS-MS. *Anal Bioanal Chem* **372**: 615-621.
- ZWIENER, C. AND FRIMMEL, F. H. (2004): LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment - a critical review Part I: Instrumentation and general aspects of analysis and detection. *Anal Bioanal Chem* **378**: 851-861.

8 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

8.1 Verwendete Symbole

A_λ	Spektrale Absorption bei Wellenlänge λ
A_B	Wasserfläche des Beckens in m^2
a_P	Wasserfläche je Person in m^2
c	Konzentration in mol/L
C	Berechnete Massenkonzentration in mg/L
EC_{50}	Konzentration bei 50 % der maximalen estrogenen Wirkung im YES
f	Kalibrierfaktor
F	Fehlerquadratsumme
k_B	Belastbarkeitsfaktor in $1/m^3$
k	Geschwindigkeitskonstante
K_d	Verteilungskoeffizient
l	Schichtdicke in cm
m_{DOC}	Masse der organischen Belastungsstoffe in g
M_{DOC}	Molmasse der organischen Belastungsstoffe in g/mol
N_μ	Anzahl lebensfähiger Mikroorganismen
N_{NB}	Nennbelastung in 1/h
n_P	Personenfrequenz in 1/h
P_{90}	90 %iger Rückhalt bei der Membranfiltration
P_{rel}	relative estrogene Potenz einer Substanz im Vergleich zu Estradiol
Q	Volumenstrom in m^3/h
ρ	Massenkonzentration in g/L bzw. mg/L
r_{DOC}	volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit in mol/($m^3 \cdot s$)
R_c	Konzentrationsverhältnis von OH Radikalen zu Ozon
t	Zeit in s
V	Volumen in L
\dot{V}	Volumenstrom in m^3/h
V_r	Elutionsvolumen
X	Umsatz

8.2 Verwendete Akronyme

AK	Aktivkohlefilter
AOP	<i>Advanced oxidation processes</i> (weitergehende Oxidationsverfahren)
AOX	Absorbierbare organisch gebundene Halogene
APCI	<i>Atmospheric pressure chemical ionization</i> (chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck)
BA	<i>Benzoic acid</i> (Benzoësäure)
BFA	<i>Body Fluid Analogue</i>
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMDBM	Butylmethoxydibenzoylmethan
BP3	Benzophenon-3
CAS	<i>Chemical abstracts service</i>
CID	<i>Collisionally induced dissociation</i> (kollisionsinduzierte Fragmentierung)
Cl ₂ -BP3	3,5-Dichlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon
Cl ₂ -MP	2,4- bzw. 2,6-Dichlor-3-methoxyphenol
Cl ₃ -MP	2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol
Cl-BP3	3- bzw. 5-Chlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon
CI-ODPABA	3-Chlor-N,N-dimethyl-4-aminobenzoësäure-2-ethylhexylester
CMHA	Carboxymethylhydroxylamin
CPR	Chlorphenolrot
CPRG	Chlorphenolrot- β -D-galaktopyranosid
DDT	Dichlordiphenyl-trichlorethan
DNP	Desinfektionsnebenprodukt(e)
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
DOC	<i>dissolved organic carbon</i> (gelöster organischer Kohlenstoff)
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
E2	Estradiol
ECD	<i>Electron capture detector</i> (Elektroneneinfangdetektor)
EI	Elektronenstoßionisierung
EN	Euronorm
ERE	<i>estrogen responsive element</i>
ESI	Elektrospray-Ionisierung
F	Filtrat
FHBP	4-Fluor-4'-hydroxybenzophenon

FIR	Messung und Registrierung des Volumenstroms
FP	<i>Formation potential</i> (Bildungspotential)
FTU	<i>Formacin turbidity units</i> (Trübungseinheiten Formazin)
Fü	Füllwasser
GC	Gaschromatographie
hER	<i>human estrogen receptor</i> (menschlicher Estrogen-Rezeptor)
HMS	Homomenthylsalicylat
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> , Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HX	Halogenwasserstoffsäuren
IfSG	Infektionsschutzgesetz
IP	Indoorpool (Hallenbad)
KBE	koloniebildende Einheit
MBC	Methylbezylidencampher
MCF-7	menschliche Brustkrebszelllinie
MHO	<i>Materials of human origin</i> (anthropogene Belastungsstoffe)
MRM	<i>Multiple Reaction Monitoring</i>
MS	Massenspektrometrie
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MW	arithmetischer Mittelwert
MWCO	<i>molecular weight cut off</i> (Trenngrenze der Membran)
MX	Mutagen X (3-Chlor-4-dichlormethyl-5-hydroxy-[5H]-furan-2-on)
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachgewiesen
n.v.	nicht verfügbar
NBHA	Nitrobenzylhydroxylamin
NF	Nanofiltration
NOM	<i>natural organic matter</i> (natürliche organische Substanz)
OCR	Octocrylen
OD	optische Dichte
ODPABA	Octyl-dimethyl-p-aminobenzoësäure
OMC	Octylmethoxycinnamat
OP	<i>Outdoorpool</i> (Freibad)

P	Permeat der Ultrafiltrationsanlage
PABA	Paraaminobezoësäurederivate
PBS	Phenylbenzylidensulfonsäure
PFBHA	Pentafluorbenzylhydroxylamin
PIR	Messung und Registrierung des Drucks
PIS	Productionenscan
Prec	Precursorionenscan
Q1	MS-Experiment unter Beteiligung von Quadrupol 1
QIR	Messung und Registrierung von Qualitätsparametern
R	Rohwasser
RP	<i>Reversed Phase</i> (Umkehrphase)
RT	Retentionszeit
RW	Reinwasser
S	Spülwasser
SEC	<i>Size exclusion chromatography</i> (Größenausschlusschromatographie)
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
SPE	Solid phase extraction (Festphasenextraction)
THF	Tetrahydrofuran
THM	Trihalogenmethane
TIR	Messung und Registrierung der Temperatur
TOC	<i>total organic carbon</i> (gesamter organischer Kohlenstoff)
UF	Ultrafiltration
UFIS	UV-Filtersubstanzen
UV	Ultraviolett-Strahlung
VIS	Sichtbares Licht
YES	<i>Yeast Estrogen Screen</i> (rekombinanter Hefezell-Assay)

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	<i>Beispielhafte Darstellung der Schwimmbeckenwasseraufbereitung nach DIN 19643 Teil 4, Variante D</i>	10
Abb. 2:	<i>Reaktionsschema von Olefinen mit Ozon nach dem Criegee-Mechanismus.</i>	15
Abb. 3:	<i>Schema der Bildung von OH-Radikalen bei der Reaktion von Ozon mit Wasserstoffperoxid.</i>	22
Abb. 4:	<i>Entwicklung der Chlorkonzentration bei der Chlorung von Reinstwasser und Ammonium enthaltendem Wasser</i>	28
Abb. 5:	<i>Reaktionsschema für die Bildung von Chloroform bei der Chlorung von 1,3-Dihydroxyaromaten</i>	31
Abb. 6:	<i>Vereinfachtes Reaktionsschema der Chlorung von Aminosäuren.</i>	32
Abb. 7:	<i>Schematische Darstellung der wichtigsten Experimente bei der Tandemmassenspektrometrie.</i>	45
Abb. 8:	<i>Versuchsschema für die Fraktionierung von Schwimmbeckenwässern mit Membranverfahren.</i>	68
Abb. 9:	<i>Verfahrensschema der im Freibad OP_1 eingesetzten Ultrafiltrationsanlage</i>	69
Abb. 10:	<i>Fließbild des Laborreaktors zur Oxidation von Schwimmbeckenwasser.</i>	71
Abb. 11:	<i>Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin</i>	75
Abb. 12:	<i>CID-Spektren und Strukturen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Propanal, Aceton, Pentanal, Pentanon, Dekanal und Dekanon.</i>	76
Abb. 13:	<i>CID-Spektren und Strukturen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Glyoxal, einfach derivatisiert, Glyoxal, doppelt derivatisiert, 3-Hydroxybutanon, Brenztraubensäure, Ketomalonsäure und Benzaldehyd.</i>	77
Abb. 14:	<i>Allgemeines Fragmentierungsschema für 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und Glyoxalen</i>	78
Abb. 15:	<i>CID-Spektren und Strukturen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von 1,1-Dichloraceton, einfach derivatisiert durch Substitution der beiden Chloratome, 1,1-Dichloraceton, doppelt derivatisiert.</i>	79
Abb. 16:	<i>Chromatogramm eines Kalibrierstandards für zehn aliphatische Aldehyde</i>	80
Abb. 17:	<i>Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit O-Carboxymethylhydroxylamin (CMHA)</i>	81
Abb. 18:	<i>CID-Spektren und Strukturen der O-Carboxymethyl-Oxime von Pentanal, 2-Pantanone und 3-Pantanone.</i>	82

Abb. 19:	Allgemeines Schema für die CID-Fragmentierung der CM-Oxime von Aldehyden und Ketonen.....	83
Abb. 20:	CID-Spektren und Strukturen der O-Carboxymethyl-Oxime von Chloraceton und 3-Chlorbutanon.....	84
Abb. 21:	CID-Spektren und Strukturen der O-Carboxymethyl-Oxime von Hydroxyaceton, Hydroxypentanon-2, Dimethylglyoxal, einfach derivatisiert und Dimethylglyoxal, doppelt derivatisiert.	85
Abb. 22:	Chromatographische Trennung der Stellungsisomere der CM-Oxime von 2-Pantan und Pentanal bei verschiedenen Temperaturen.....	86
Abb. 23:	SIM-Chromatogramme eines Festphasenextrakts einer mit CMHA derivatisierten Schwimmbeckenwasserprobe aus Hallenbad IP_1.....	87
Abb. 24:	Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit O-(4-Nitrobenzyl)-hydroxylamin (NBHA).....	88
Abb. 25:	CID-Spektren und Strukturen der O-(4-Nitrobenzyl)-Oxime von Acetaldehyd, Aceton, Butanal, Butanon, Heptanal und Heptanon.....	89
Abb. 26:	Allgemeines Schema für die CID-Fragmentierung der NB-Oxime von Aldehyden und Ketonen.....	90
Abb. 27:	CID-Spektren und Strukturen der O-(4-Nitrobenzyl)-Oxime von 3-Chlorbutanon und 1-Chlorpentanon-3.....	91
Abb. 28:	CID-Spektren und Strukturen der O-(4-Nitrobenzyl)-Oxime von Hydroxyaceton, Hydroxypentanon-2, Benzaldehyd und Methylglyoxal, doppelt derivatisiert.....	91
Abb. 29:	SIM-Chromatogramm eines Carbonylgemisches nach Derivatisierung mit NBHA	92
Abb. 30:	CID-Spektrum von ODPABA.....	93
Abb. 31:	CID-Spektrum von BP3.....	94
Abb. 32:	Chromatogramme eines Kalibrierstandards für OMC, PBS, ODPABA, BP3, OCR und MBC sowie einer Beckenwasserprobe aus Freibad OP_1.....	94
Abb. 33:	Precursor-Ionen-Experimente m/z 152, m/z 163 und m/z 182 für IP_4_010813 und das entsprechende Füllwasser.....	99
Abb. 34:	Precursor-Ionen-Experimente m/z 152, m/z 163 und m/z 182 für OP_2A+D_010815 und das entsprechende Füllwasser	100
Abb. 35:	Darstellung der mittleren Konzentration der UV-Filter in den Becken von Freibad OP_1	103
Abb. 36:	Konzentration der UV-Filtersubstanzen im Becken OP_1A im Verlauf eines Tages mit 2341 Besuchern.....	105
Abb. 37:	Konzentration der UV-Filtersubstanzen im Filterrückspülwasser.....	107

Abb. 38:	Tagesprofil der Badbesucher in Freibad OP_1 an einem Hochsommertag im Jahr 2001	108
Abb. 39:	Tagesprofil der DOC- und AOX-Belastung im Beckenwasser von OP_1B.....	108
Abb. 40:	Wochenprofil der DOC-, AOX- und THM-Belastung im Beckenwasser von OP_1B.....	109
Abb. 41:	Modellhafte Betrachtung des Schwimmbeckens und der Aufbereitungsanlage als Kreislaufreaktor mit unendlichem Rücklaufverhältnis.....	111
Abb. 42:	Modellierung der DOC-Konzentration bei verschiedenen Annahmewerten für den DOC-Umsatz ohne DOC-Eintrag.....	112
Abb. 43:	Modellierung der DOC-Konzentration bei einem DOC-Eintrag durch 1000 Besucher bei Annahme verschiedener Aufbereitungsleistungen.....	113
Abb. 44:	Modellierung der DOC-Konzentration im Verlauf eines Tagesprofils bei Annahme von verschiedenen Eliminationsraten bei der Aufbereitung.....	114
Abb. 45:	Modellierung der DOC-Konzentration im Verlauf des Wochenprofils bei Annahme von verschiedenen Eliminationsraten bei der Aufbereitung.....	115
Abb. 46:	Optimiertes Modell zur Abschätzung der DOC-Konzentrationen im Verlauf des Wochenprofils.	117
Abb. 47:	Konzentration des gebundenen Chlors im Verlauf der Chlorung der Probe OP_1B_040803.....	118
Abb. 48:	Konzentration der Trihalogenmethane (als Chloroform) und des Dichloracetonitrils im Verlauf der Chlorung der Probe OP_1B_040803.....	119
Abb. 49:	DOC- und AOX-Freisetzung bzw. Bildung aus beladenem Filtersand aus Hallenbad IP_2.....	121
Abb. 50:	Chlorzehrung im Verlauf der Modellexperimente zur Chlorung körperbürtiger Substanzen.....	122
Abb. 51:	AOX- und THM-Bildung bei der Chlorung körperbürtiger Substanzen	123
Abb. 52:	Absorptionsspektren einer BP3-Lösung bei der Reaktion mit Chlor in unterschiedlichen Konzentrationen	130
Abb. 53:	HPLC-UV- und HPLC-MS- Chromatogramme einer BP3-Lösung vor und nach Reaktion mit Chlor.....	131
Abb. 54:	CID-Spektrum der beiden einfach chlorierten BP3-Derivate.....	132
Abb. 55:	CID-Spektrum des doppelt chlorierten BP3-Derivats.....	133
Abb. 56:	CID-Spektrum eines als 2,4- bzw. 2,6-Dichlor-3-methoxyphenol identifizierten Reaktionsprodukts von BP3.....	133

Abb. 57:	CID-Spektrum eines als 2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol identifizierten Reaktionsprodukts von BP3.....	134
Abb. 58:	Addition von HOCl an das chlorierte BP3 und hydrolytische Spaltung zu Dichlormethoxyphenol und Benzoesäure.....	135
Abb. 59:	CID-Spektrum eines als Benzoesäure identifizierten Reaktionsprodukts von BP3.....	135
Abb. 60:	Reaktionen von BP3 bei der Chlorung von Modelllösungen mit unterschiedlichen Chlorkonzentrationen.....	136
Abb. 61:	CID-Spektrum eines nicht-chlorierten BP3-Derivats (Unbekannt 1)	137
Abb. 62:	Reaktionsverlauf bei der Chlorung von ρ (BP3) = 10 mg/L mit unterschiedlichen Chlorkonzentrationen.....	137
Abb. 63:	Reaktionsverlauf bei der Chlorung von ρ (BP3) = 10 mg/L mit einem Cl ₂ /BP3-Verhältnis von 2,2.....	138
Abb. 64:	Reaktionsverlauf bei der Chlorung von ρ (BP3) = 10 mg/L mit einem Cl ₂ /BP3-Verhältnis von 16,3.....	139
Abb. 65:	THM-Bildung bei der Reaktion von BP3 mit Chlor.....	140
Abb. 66:	Absorptionsspektren einer ODPABA-Lösung bei der Reaktion mit Chlor.....	141
Abb. 67:	CID-Spektrum des chlorsubstituierten ODPABA-Derivats	141
Abb. 68:	Reaktionsverlauf bei der Chlorung von ODPABA mit einem Cl ₂ /ODPABA-Verhältnis von vier.....	142
Abb. 69:	Absorptionsspektren einer BMDBM-Lösung bei der Reaktion mit Chlor.....	143
Abb. 70:	CID-Spektrum des doppelt chlorierten BMDBM-Derivats	143
Abb. 71:	CID-Spektrum des als 4-Methoxybenzoesäure identifizierten Produkts	144
Abb. 72:	CID-Spektrum des als 4-tert-Butylbenzoesäure identifizierten Produkts	144
Abb. 73:	Reaktionsverlauf bei der Chlorung von BMDBM.....	145
Abb. 74:	Permeabilität der UF-Membrane im Verlauf der Pilotversuche.....	146
Abb. 75:	DOC-Rückhalt für verschiedene Betriebszustände der UF-Anlage	148
Abb. 76:	Freies Chlor im Rohwasser, im Permeat der Membranfiltration und im Filtrat des Sandfilters vom Schwimmerbecken in Freibad OP_1.....	149
Abb. 77:	Trenngrenzen der verwendeten Filtrationsmembranen	151
Abb. 78:	SEC-OCD-Chromatogramm des Rohwassers und der Fraktionen von Probe OP_1B_040803.....	154
Abb. 79:	Verteilung der Parameter DOC und AOX in den Fraktionen F1, F2 und F3 der Proben IP_3_030317 und OP_1A_030709	155

Abb. 80:	Ozon-Gaskonzentration im Reaktorzustrom und -abgas sowie Ozonkonzentration in der Lösung bei der Ozonung von Reinstwasser	156
Abb. 81:	Elimination von DNP und ihrer Präkursoren in Schwimmbeckenwasser bei der Ozonung, UV-Bestrahlung und den weitergehenden Oxidationsverfahren Ozon/UV und Ozon/H ₂ O ₂	158
Abb. 82:	Einfluss der Kontaktzeit bei der Ozonung und den weitergehenden Oxidationsverfahren	159
Abb. 83:	SEC-OCD-Chromatogramme der Probe IP_1_020515 vor und nach Oxidation mit Ozon, Ozon / H ₂ O ₂ und Ozon /UV	160
Abb. 84:	DOC- und AOX-Konzentration von IP_1_020515 nach der Oxidation mit Ozon und AOP	161
Abb. 85:	AOX- und THM-Bildung für IP_1_020515 nach der Oxidation mit Ozon, Ozon/H ₂ O ₂ und Ozon/UV	162
Abb. 86:	Dosis-Wirkungs-Beziehungen von Estradiol und den untersuchten UV-Filtersubstanzen im Hefezell-Assay	163
Abb. 87:	Estogene Aktivität der Extrakte aus der Chlorung von BP3.....	165
Abb. 88:	Elimination von Desinfektionsnebenprodukten und ihrer Präkursoren durch die Verfahrenskombination Membranfiltration – Ozon/H ₂ O ₂	169
Abb. 89:	Alternative Schwimmbeckenwasseraufbereitung mit der Verfahrenskombination Flockung (optional) – Ultrafiltration – Nanofiltration (Teilstrom) – Ozon/H ₂ O ₂ (Teilstrom) – Sorptionsfiltration (Teilstrom) – Chlorung.....	172

Abbildungen im Anhang:

Abb. 90:	Korrelation der organischen Belastungsstoffe in den untersuchten Proben aus dem Freibad mit den Besucherzahlen	221
Abb. 91:	Abnahme der DOC-Konzentration im Verlauf der Modellexperimente zur Chlorung körperbürtiger Substanzen	222
Abb. 92:	CID-Spektrum von FHBP im negativen Ionenmodus	222
Abb. 93:	CID-Spektrum von BP3 im negativen Ionenmodus	223
Abb. 94:	CID-Spektrum von PBS im negativen Ionenmodus	223
Abb. 95:	CID-Spektrum von OMC im positiven Ionenmodus	224
Abb. 96:	CID-Spektrum von MBC im positiven Ionenmodus	224
Abb. 97:	CID-Spektrum von OCR im positiven Ionenmodus	225
Abb. 98:	CID-Spektrum von OCR im negativen Ionenmodus	225
Abb. 99:	CID-Spektrum von BMDBM im positiven Ionenmodus	226
Abb. 100:	CID-Spektrum von BMDBM im negativen Ionenmodus	226

Abb. 101:	CID-Spektrum von Chlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon im negativen Ionenmodus.....	227
Abb. 102:	CID-Spektrum von Dichlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon im negativen Ionenmodus.....	227
Abb. 103:	EI-MS-Spektrum des als 2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol identifizierten BP3-Reaktionsprodukts	228
Abb. 104:	UV-Spektrum von Benzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm.....	228
Abb. 105:	UV-Spektrum von Chlorbenzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm	229
Abb. 106:	UV-Spektrum von Chlorbenzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm	229
Abb. 107:	UV-Spektrum von Dichlorbenzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm	230
Abb. 108:	UV-Spektrum von 2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol im HPLC-UV-Chromatogramm	230
Abb. 109:	UV-Spektrum von Benzoesäure im HPLC-UV-Chromatogramm.....	231
Abb. 110:	Absorptionsspektrum von PBS bei der Reaktion mit Chlor.....	231
Abb. 111:	Absorptionsspektrum von OMC bei der Reaktion mit Chlor.....	232
Abb. 112:	DOC-Konzentration in Rohwasser, Permeat und Konzentrat bei den Laborversuchen zur Membranfiltration.....	232
Abb. 113:	AOX-Konzentration in Rohwasser, Permeat und Konzentrat bei den Laborversuchen zur Membranfiltration.....	233

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	<i>Wasserflächen und zulässige Nennbelastungen der Becken in Freibad OP_1</i>	9
Tab. 2:	<i>Zulässige Verfahrenskombinationen nach DIN 19643 und ihre Aufbereitungsleistung</i>	9
Tab. 3:	<i>THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser, der darüber befindlichen Luft und im Blut von Schwimmern</i>	36
Tab. 4:	<i>Untersuchte Hallenbäder und Freibäder mit den zugehörigen Becken, der Beckenhydraulik und den verwendeten Aufbereitungsverfahren</i>	51
Tab. 5:	<i>Schematische Darstellung des Versuchsablaufs beim YES</i>	61
Tab. 6:	<i>Kenndaten der verwendeten Filtrationsmembranen</i>	66
Tab. 7:	<i>Besucher- und Belastungsdynamik im Freibad OP_1 und OP_2</i>	95
Tab. 8:	<i>Konzentrationsbereiche linearer Aldehyde und Dicarbonylverbindungen in den Beckenwässern von IP_4, OP_1 und OP_2</i>	97
Tab. 9:	<i>Zuordnung von Substanzpeaks anhand der charakteristischen Fragmente zu Verbindungsklassen und Summenformeln</i>	102
Tab. 10:	<i>Vergleich der in den Becken ermittelten Mengen der UV-Filter mit den auf Basis der Besucherzahlen abgeschätzten Mengen</i>	104
Tab. 11:	<i>Mittelwerte und Standardabweichungen für gebundenes Chlor und Dichloracetonitril bei der Chlorung körpereigener Substanzen</i>	124
Tab. 12:	<i>Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale der Inhaltsstoffe des Body-Fluid-Analogs (BFA)</i>	125
Tab. 13:	<i>Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale der natürlichen organischen Substanz verschiedener Füllwässer und eines Braunwassersees</i>	126
Tab. 14:	<i>Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale der UV-Filtersubstanzen</i>	127
Tab. 15:	<i>Abschätzung der UV-Filterkonzentrationen sowie der daraus gebildeten DNP im Beckenwasser von Freibad OP_1</i>	129
Tab. 16:	<i>Vergleich der Ultrafiltration mit der Flockungfiltration anhand der Parameter DOC, AOX, THM, gebundenes Chlor und Trübung</i>	147
Tab. 17:	<i>Flächenbelastung, Permeabilität und Filtrationsdauer bei der Fraktionierung von Schwimmbeckenwasser</i>	152
Tab. 18:	<i>Charakterisierung der untersuchten Schwimmbeckenwässer und ihrer Fraktionen anhand der Parameter DOC, AOX, THM, THM-FP und AOX-FP</i>	153

Tab. 19:	Charakterisierung der untersuchten Schwimmbeckenwässer anhand der Parameter DOC, AOX, THM und der AOX- und THM-Bildungspotenziale	157
Tab. 20:	Vergleich der gemessenen endokrinen Aktivität von UV-Filter-substanzen mit Literaturwerten.....	164
Tab. 21:	Gentoxische Aktivität der 3 Fraktionen von Probe IP_3_030317 auf Basis des Comet-Assay.....	167
Tab. 22:	Elimination von DOC und AOX sowie der AOX- und THM-Bildungspotenziale durch die Oxidation mit Ozon/H ₂ O ₂	170

Tabellen im Anhang:

Tab. 23:	Zusammenstellung der untersuchten UFiS und des Internen Standards.....	209
Tab. 24:	Zusammenstellung der organischen Inhaltsstoffe des Body-Fluid-Analogues (BFA).....	210
Tab. 25:	HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der UV-Filtersubstanzen in Schwimmbeckenwasser.	211
Tab. 26:	HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der DNPH-Derivate von Aldehyden und Glyoxalen in Schwimmbeckenwasser.	212
Tab. 27:	HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der CMHA-Derivate von ausgewählten Carbonylverbindungen.	213
Tab. 28:	HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der NBHA-Derivate von Aldehyden und Glyoxalen in Schwimmbeckenwasser.	214
Tab. 29:	Zusammensetzung der Medien des YES.....	215
Tab. 30:	Verdünnungsreihen des Estradiols und der Äquivalentkonzentrationen der UV-Filtersubstanzen im YES.	216
Tab. 31:	Einwaagen und Konzentrationen bei den Modellversuchen zur Chlorung von BFA-Komponenten und MHO.....	217
Tab. 32:	Konzentrationsbereiche, Kalibrierparameter, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Carbonylanalytik.....	217
Tab. 33:	Konzentrationsbereiche, Kalibrierparameter, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der UV-Filteranalytik.....	218
Tab. 34:	Wiederfindungsraten der UFiS auf Lichrolut EN®-Material.....	218
Tab. 35:	Konzentration der UV-Filtersubstanzen in Becken OP_1A im Verlauf mehrerer Wochen im Sommer 2003.	219
Tab. 36:	Kalkulierte Besucherzahlen im Becken pro Stunde auf Basis der Besucherverteilung und der Besucherzahlen pro Tag im Verlauf einer Woche	220

11 Anhang

Tab. 23: Zusammenstellung der untersuchten UFiS und des Internen Standards.

Substanz	Struktur	Molmasse in g/mol	CAS-Nummer, Bezugsquelle
4-Fluor-4'-hydroxybenzophenon (FHPB) (Interner Standard, IS)		216,21	25913-05-7 Sigma-Aldrich, Deisenhofen
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (Benzophenon-3, BP3)		228,24	131-57-7 Merck, Darmstadt
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (PBS)		274,29	27503-81-7 Merck, Darmstadt
3-(4-Methylbenzyliden)campher (MBC)		254,37	38102-62-4 Merck, Darmstadt
2-Cyano-3,3-diphenyl-2-propansäure-2-ethylhexylester (Octocrylen, OCR)		361,48	6197-30-4 Merck, Darmstadt
N,N-Dimethyl-4-amino-benzoësäure-2-ethylhexylester (Ethylhexyldimethyl-PABA, ODPABA)		277,41	21245-02-3 Merck, Darmstadt
p-Methoxizimtsäure-2-ethylhexylester (Ethylhexylmethoxycinnamat, OMC)		290,41	83834-59-7 Merck, Darmstadt
1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-propandion (Butylmethoxydibenzoylmethan (BMDBM))		310,39	70356-09-1 Merck, Darmstadt

Tab. 24: Zusammenstellung der organischen Inhaltsstoffe des Body-Fluid-Analogues (BFA).

Substanz	Struktur	Molmasse in g/mol	CAS-Nummer, Bezugsquelle
Harnstoff		60,06	57-13-6 Merck, Darmstadt
Kreatinin		113,12	60-27-5 Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Harnsäure		168,11	69-93-2 Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Hippursäure		179,18	495-69-2 Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Zitronensäure		192,12	77-92-9 Merck, Darmstadt
Histidin		155,16	71-00-1 Sigma-Aldrich, Taufkirchen

Tab. 25: HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der UV-Filtersubstanzen in Schwimmbeckenwasser.

HPLC	Säule:	Purospher STAR RP-18e, 125 x 2 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$ (Merck, Darmstadt)
	Eluenten:	A: 0,1 Vol.- % Essigsäure B: 0,1 Vol.- % Essigsäure in Methanol
	Fluss:	0,3 mL/min
	Injektionsvolumen:	50 μL
	Gradientenprogramm:	in 10 min von 50 % B auf 90 % B 8 min isokratisch bei 90 % B in 4 min von 90 % B auf 100 % B 5 min isokratisch bei 100 % B in 3 min von 100 % B auf 50 % B Post-Time: 5 min bei 50 % B
ESI	Ionisierungsspannung	+ 5000 V bzw. – 5000 V
	Zerstäubergasfluss	1,48 L/min
	Turbo-Gasfluss	7 L/min
	Gastemperatur	450 °C
	Curtainingasfluss	1,73 L/min
MS/MS	Kollisionsgasdichte	$2,19 \cdot 10^{17} \text{ N}_2\text{-Moleküle cm}^{-2}$
	Periode 1:	10 Minuten im negativen Modus
	Periode 2:	20 Minuten im positiven Modus
	Massenübergänge:	FHBP (IS) [M-H] ⁻ 215,0 → 92,1; 95,0; 187,2 PBS [M-H] ⁻ 273,0 → 193,2; 80,2; 115,1 OMC [M+H] ⁺ 291,3 → 161,2; 179,2; 133,2 BP3 [M+H] ⁺ 229,3 → 151,0; 77,1; 105,0 BMDBM [M+H] ⁺ 311,3 → 135,2; 161,3; 77,0 MBC [M+H] ⁺ 255,4 → 105,1; 171,3; 90,8 OCR [M+H] ⁺ 362,4 → 250,2; 232,2; 105,1 ODPABA [M+H] ⁺ 278,3 → 151,1; 166,2; 134,2

Die massenspezifischen Parameter Declustering Potential (DP), Focusing Potential (FP), Entrance Potential (EP), Kollisionsenergie (CE) und Collision Cell Exit Potential (CXP) wurden für jeden Massenübergang optimiert.

Tab. 26: HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der DNPH-Derivate von Aldehyden und Glyoxalen in Schwimmbeckenwasser.

HPLC	Säule:	Xterra™ MS RP-18, 150 x 2,1 mm , d _P = 5 µm (Waters, Milford, MA, USA)
	Eluenten:	A: 1 mM NH ₄ -Acetat B: 1 mM NH ₄ -Acetat in Acetonitril
	Fluss:	0,3 mL/min
	Injektionsvolumen:	50 µL
	Gradientenprogramm:	in 25 min von 30 % B auf 100 % B 5 min isokratisch bei 100 % B Post-Time: 5 min bei 30 % B
ESI	Ionisierungsspannung	- 5000 V
	Zerstäubergasfluss	1,31 L/min
	Turbo-Gasfluss	6 L/min
	Gastemperatur	450 °C
	Curtainingasfluss	0,95 L/min
MS/MS	Kollisionsgasdichte	2,19 x 10 ¹⁷ N ₂ -Moleküle cm ⁻²
	Massenübergänge:	4-Fluorbenzaldehyd-DNPH (IS) [M-H ⁺] 303,1 → 163,2; 256,0 Formaldehyd-DNPH [M-H ⁺] 208,9 → 150,9; 163,1 Acetaldehyd-DNPH [M-H ⁺] 223,0 → 150,9; 193,2 Propanal-DNPH [M-H ⁺] 237,0 → 163,1; 206,8 Butanal-DNPH [M-H ⁺] 251,1 → 163,1; 221,0 Pentanal-DNPH [M-H ⁺] 265,1 → 163,1; 234,8 Hexanal-DNPH [M-H ⁺] 279,1 → 163,1; 249,0 Heptanal-DNPH [M-H ⁺] 293,2 → 163,1; 263,2 Oktanal-DNPH [M-H ⁺] 307,1 → 163,1; 277,0 Nonanal-DNPH [M-H ⁺] 321,0 → 163,1; 291,1 Dekanal-DNPH [M-H ⁺] 335,2 → 163,1; 305,1 Glyoxalal-DNPH ₂ [M-H ⁺] 417,1 → 182,0; 234,0 Methylglyoxal-DNPH ₂ [M-H ⁺] 431,0 → 182,0; 248,0 Dimethylglyoxal-DNPH ₂ [M-H ⁺] 445,2 → 182,0

Die massenspezifischen Parameter Declustering Potential (DP), Focusing Potential (FP), Entrance Potential (EP), Kollisionsenergie (CE) und Collision Cell Exit Potential (CXP) wurden für jeden Massenübergang optimiert.

Tab. 27: HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der CMHA-Derivate von ausgewählten Carbonylverbindungen.

HPLC	Säule:	Purospher STAR RP-18e, 125 x 2 mm, $d_P = 5 \mu\text{m}$ (Merck, Darmstadt)
	Eluenten:	A: 0,05 Vol.- % Essigsäure B: 0,05 Vol.- % Essigsäure in Acetonitril
	Fluss:	0,3 mL/min
	Injektionsvolumen:	10 μL
	Gradientenprogramm:	in 25 min von 5 % B auf 100 % B 5 min isokratisch bei 100 % B Post-Time: 5 min bei 5 % B
ESI	Ionisierungsspannung	- 4500 V
	Zerstäuber-gasfluss	1,48 L/min
	Turbo-Gasfluss	6 L/min
	Gastemperatur	450 °C
	Curtainingasfluss	1,25 L/min
MS/MS	Kollisionsgasdichte	$2,19 \times 10^{17} \text{ N}_2\text{-Moleküle/cm}^2$
	Massenübergänge:	Acetaldehyd-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 116,0 → 75,2; 40,1; 42,1 Propanal-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 130,1 → 75,1; 56,4; 54,3 Butanal-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 144,0 → 68,1; 75,2; 70,1 Pentanal-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 158,2 → 84,3; 82,2; 74,9 Heptanal-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 186,3 → 112,2; 110,3; 74,9 Nonanal-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 214,2 → 75,0; 138,3; 140,3 2-Benzaldehyd-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 178,0 → 75,2; 104,2; 120,1 Aceton-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 130,1 → 56,4; 40,2; 73,1 Butanon-2-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 144,0 → 70,1; 54,3; 73,1 Heptanon-4-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 186,2 → 112,2; 72,9; 68,0 OH-Aceton-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 146,1 → 75,2; 72,1; 73,1 OH-Pantan-2-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 174,0 → 100,1; 82,3; 73,1 Chloraceton-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 164,0 → 73,1; 90,2; 75,2 Chlorbutanon-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 178,0 → 142,2; 73,1; 68,0 Chlorpentanon-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 192,3 → 73,1; 156,2; 82,0 1,1-Dichloraceton-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 198,0 → 163,2; 161,0 1,3-Dichloraceton-CMHA: $[\text{M}-\text{H}^+]$ 198,0 → 163,1; 161,1; 118,0 Glyoxalal-CMHA ₂ : $[\text{M}-\text{H}^+]$ 203,0 → 75,2; 83,4; 127,2 Methylglyoxal-CMHA ₂ : $[\text{M}-\text{H}^+]$ 217,0 → 75,2; 141,2; 83,3 Dimethylglyoxal-CMHA ₂ : $[\text{M}-\text{H}^+]$ 231,0 → 75,2; 173,2; 83,4 Pentandion-CMHA ₂ : $[\text{M}-\text{H}^+]$ 245,0 → 75,2; 169,2; 130,2

Die massenspezifischen Parameter Declustering Potential (DP), Focusing Potential (FP), Entrance Potential (EP), Kollisionsenergie (CE) und Collision Cell Exit Potential (CXP) wurden für jeden Massenübergang optimiert.

Tab. 28: HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der NBHA-Derivate von Aldehyden und Glyoxalen in Schwimmbeckenwasser.

HPLC	Säule:	Purospher STAR RP-18e, 125 x 2 mm, $d_P = 5 \mu\text{m}$ (Merck, Darmstadt)																																		
	Eluenten:	A: 0,05 Vol.- % Essigsäure B: 0,05 Vol.- % Essigsäure in Acetonitril																																		
	Fluss:	0,5 mL/min																																		
	Injektionsvolumen:	20 μL																																		
	Gradientenprogramm:	in 25 min von 20 % B auf 100 % B 5 min isokratisch bei 100 % B Post-Time: 5 min bei 20 % B																																		
APCI	Nebulizer-current	5,0 A																																		
	Auxiliary-gasfluss	1,04 L/min																																		
	Zerstäuber-gasdruck	0,55 MPa																																		
	Gastemperatur	450 °C																																		
	Curtaingasfluss	1,44 L/min																																		
MS/MS	Kollisionsgasdichte	$2,19 \times 10^{17} \text{ N}_2\text{-Moleküle/cm}^2$																																		
	Massenübergänge:	<table> <tbody> <tr> <td>Acetaldehyd-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 195,2 → 107,2; 136,3; 106,3</td> </tr> <tr> <td>Butanal-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 223,1 → 107,3; 136,2; 78,0</td> </tr> <tr> <td>Hexanal-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 251,2 → 107,3; 136,2; 98,0</td> </tr> <tr> <td>Heptanal-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 265,1 → 107,3; 136,2; 112,2</td> </tr> <tr> <td>Nonanal-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 293,4 → 107,3; 136,2; 78,1</td> </tr> <tr> <td>2-Benzaldehyd-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 257,2 → 107,2; 136,2; 193,2</td> </tr> <tr> <td>Aceton-NBHA</td> <td>$[\text{M}-\text{H}^+]^+$ 209,1 → 136,2; 106,2; 56,3</td> </tr> <tr> <td>Butanon-2-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 223,1 → 106,2; 78,1; 42,0</td> </tr> <tr> <td>Heptanon-4-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 265,1 → 106,2; 136,3; 78,0</td> </tr> <tr> <td>OH-Aceton-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 225,1 → 136,2; 207,1; 106,3</td> </tr> <tr> <td>OH-Pantan-2-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 253,3 → 235,2; 83,1; 136,2</td> </tr> <tr> <td>Chlorbutanon-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 257,1 → 136,3; 86,2; 104,1</td> </tr> <tr> <td>Chlorpentanon-NBHA</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 271,1 → 118,0; 136,2; 90,0</td> </tr> <tr> <td>Glyoxalal-NBHA₂</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 359,1 → 136,2; 106,2; 78,0</td> </tr> <tr> <td>Methylglyoxal-NBHA₂</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 373,1 → 136,3; 220,3; 326,5</td> </tr> <tr> <td>Dimethylglyoxal-NBHA₂</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 387,4 → 136,4; 234,2; 163,4</td> </tr> <tr> <td>Pentandion-NBHA₂</td> <td>$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 401,4 → 136,3; 97,0; 106,3</td> </tr> </tbody> </table>	Acetaldehyd-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 195,2 → 107,2; 136,3; 106,3	Butanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 223,1 → 107,3; 136,2; 78,0	Hexanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 251,2 → 107,3; 136,2; 98,0	Heptanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 265,1 → 107,3; 136,2; 112,2	Nonanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 293,4 → 107,3; 136,2; 78,1	2-Benzaldehyd-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 257,2 → 107,2; 136,2; 193,2	Aceton-NBHA	$[\text{M}-\text{H}^+]^+$ 209,1 → 136,2; 106,2; 56,3	Butanon-2-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 223,1 → 106,2; 78,1; 42,0	Heptanon-4-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 265,1 → 106,2; 136,3; 78,0	OH-Aceton-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 225,1 → 136,2; 207,1; 106,3	OH-Pantan-2-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 253,3 → 235,2; 83,1; 136,2	Chlorbutanon-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 257,1 → 136,3; 86,2; 104,1	Chlorpentanon-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 271,1 → 118,0; 136,2; 90,0	Glyoxalal-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 359,1 → 136,2; 106,2; 78,0	Methylglyoxal-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 373,1 → 136,3; 220,3; 326,5	Dimethylglyoxal-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 387,4 → 136,4; 234,2; 163,4	Pentandion-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 401,4 → 136,3; 97,0; 106,3
Acetaldehyd-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 195,2 → 107,2; 136,3; 106,3																																			
Butanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 223,1 → 107,3; 136,2; 78,0																																			
Hexanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 251,2 → 107,3; 136,2; 98,0																																			
Heptanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 265,1 → 107,3; 136,2; 112,2																																			
Nonanal-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 293,4 → 107,3; 136,2; 78,1																																			
2-Benzaldehyd-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 257,2 → 107,2; 136,2; 193,2																																			
Aceton-NBHA	$[\text{M}-\text{H}^+]^+$ 209,1 → 136,2; 106,2; 56,3																																			
Butanon-2-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 223,1 → 106,2; 78,1; 42,0																																			
Heptanon-4-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 265,1 → 106,2; 136,3; 78,0																																			
OH-Aceton-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 225,1 → 136,2; 207,1; 106,3																																			
OH-Pantan-2-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 253,3 → 235,2; 83,1; 136,2																																			
Chlorbutanon-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 257,1 → 136,3; 86,2; 104,1																																			
Chlorpentanon-NBHA	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 271,1 → 118,0; 136,2; 90,0																																			
Glyoxalal-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 359,1 → 136,2; 106,2; 78,0																																			
Methylglyoxal-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 373,1 → 136,3; 220,3; 326,5																																			
Dimethylglyoxal-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 387,4 → 136,4; 234,2; 163,4																																			
Pentandion-NBHA ₂	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$ 401,4 → 136,3; 97,0; 106,3																																			

Die massenspezifischen Parameter Declustering Potential (DP), Focusing Potential (FP), Entrance Potential (EP), Kollisionsenergie (CE) und Collision Cell Exit Potential (CXP) wurden für jeden Massenübergang optimiert.

Tab. 29: Zusammensetzung der Medien des YES-Assays nach Routledge and Sumpster (1996).

Minimal Medium	KH ₂ PO ₄ (NH ₄)SO ₄ KOH MgSO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung (0,8 g/L) L-Leucin L-Histidin Adenin L-Aarginin-HCl L-Methionin L-Tyrosin L-Isoleucin L-Lysin-HCl L-Phenylalanin Glutaminsäure L-Valin L-Serin	13,61 g 1,98 g 4,2 g 0,2 g 1 mL 50 mg 50 mg 50 mg 20 mg 20 mg 30 mg 30 mg 30 mg 25 mg 100 mg 150 mg 375 mg
----------------	--	--

Die Substanzen wurden mit Reinstwasser unter Röhren und Erhitzen auf 100 °C vollständig gelöst und auf 1 L aufgefüllt. Anschließend wurde die Lösung portioniert (je 45 mL) und durch Autoklavieren konserviert.

D(+)-Glucose-Lösung	200 g/L in Reinstwasser
---------------------	-------------------------

L-Asparaginsäure-Lösung	4 g/L in Reinstwasser
-------------------------	-----------------------

L-Threonin-Lösung	24 g/L in Reinstwasser
-------------------	------------------------

Die Lösungen wurden durch Autoklavieren konserviert, die L-Threonin-Lösung wurde bis zur Verwendung bei 4°C aufbewahrt.

CuSO ₄ -Lösung	20 mmol/L in Reinstwasser
---------------------------	---------------------------

Die Lösung wurde in der Sterilbank sterilfiltriert (0,2 µm, Millex GS, Millipore, Eschborn), in autoklavierte Kunststoffröhren abgefüllt und bis zur Verwendung bei 4°C aufbewahrt.

Vitamin-Lösung	Thiamin Pyridoxin Pantothensäure Inositol Biotin-Lösung (20 mg/L)	1 mg 1 mg 1 mg 5 mg 2,5 mL
----------------	---	--

Die Substanzen wurden in 22,5 mL Reinstwasser gelöst, in der Sterilbank sterilfiltriert (0,2 µm, Millex GS, Millipore, Eschborn), in autoklavierte Kunststoffröhren abgefüllt und bis zur Verwendung bei 4 °C aufbewahrt.

Chlorphenolrot-β-D-	10 g/L in Reinstwasser
---------------------	------------------------

Galaktopyranosid-Lösung	
-------------------------	--

Die Lösung wurde in steriles Reinstwasser angesetzt und bis zur Verwendung bei 4 °C aufbewahrt.

Nährmedium	Minimal Medium Glucose-Lösung Asparaginsäure-Lösung Vitamin-Lösung Threonin-Lösung CuSO ₄ -Lösung	45 mL 5 mL 1,25 mL 0,5 mL 0,4 mL 0,125 mL
------------	---	--

Das Nährmedium wurde unmittelbar vor Gebrauch steril hergestellt.

Assay-Medium	Nährmedium CPRG-Lösung	45 mL 0,5 mL
--------------	---------------------------	-----------------

Das Assay-Medium wurde unmittelbar vor Gebrauch steril hergestellt.

Tab. 30: Verdünnungsreihen des Estradiols und der Äquivalentkonzentrationen der UV-Filtersubstanzen im YES-Assay.

Testsubstanz	Konzentration in Ethanol (= Testlösung)	Konzentration im Test (30 µL Testlösung + 2 mL Indikatorlösung)
	in g/L	in g/L
17β-Estradiol	2,724 x 10 ⁻⁹	4,086 x 10 ⁻¹¹
	5,448 x 10 ⁻⁹	8,172 x 10 ⁻¹¹
	2,724 x 10 ⁻⁸	4,086 x 10 ⁻¹⁰
	5,448 x 10 ⁻⁸	8,172 x 10 ⁻¹⁰
	2,724 x 10 ⁻⁷	4,086 x 10 ⁻⁹
	5,448 x 10 ⁻⁷	8,172 x 10 ⁻⁹
	2,724 x 10 ⁻⁶	4,086 x 10 ⁻⁸
	5,448 x 10 ⁻⁶	8,172 x 10 ⁻⁸
BP3	6,978 x 10 ⁻³	1,047 x 10 ⁻⁴
	1,396 x 10 ⁻²	2,093 x 10 ⁻⁴
	6,978 x 10 ⁻²	1,047 x 10 ⁻³
	1,396 x 10 ⁻¹	2,093 x 10 ⁻³
	6,978 x 10 ⁻¹	1,047 x 10 ⁻²
	1,396 x 10 ⁰	2,093 x 10 ⁻²
	6,978 x 10 ⁰	1,047 x 10 ⁻¹
	1,396 x 10 ¹	2,093 x 10 ⁻¹
MBC	6,297 x 10 ⁻³	9,446 x 10 ⁻⁵
	1,259 x 10 ⁻²	1,889 x 10 ⁻⁴
	6,297 x 10 ⁻²	9,446 x 10 ⁻⁴
	1,259 x 10 ⁻¹	1,889 x 10 ⁻³
	6,297 x 10 ⁻¹	9,446 x 10 ⁻³
	1,259 x 10 ⁰	1,889 x 10 ⁻²
	6,297 x 10 ⁰	9,446 x 10 ⁻²
	1,259 x 10 ¹	1,889 x 10 ⁻¹
OMC	5,641 x 10 ⁻³	8,462 x 10 ⁻⁵
	1,128 x 10 ⁻²	1,692 x 10 ⁻⁴
	5,641 x 10 ⁻²	8,462 x 10 ⁻⁴
	1,128 x 10 ⁻¹	1,692 x 10 ⁻³
	5,641 x 10 ⁻¹	8,462 x 10 ⁻³
	1,128 x 10 ⁰	1,692 x 10 ⁻²
	5,641 x 10 ⁰	8,462 x 10 ⁻²
	1,128 x 10 ¹	1,692 x 10 ⁻¹

Tab. 31: Einwaagen und Konzentrationen bei den Modellversuchen zur Chlorung von BFA-Komponenten und MHO.

Modellsubstanz	Konzentration in mg/L	DOC-Konzentration (berechnet) in mg/L	Chlordosis in mg/L
Harnstoff	0,20	1,0	10,0
Kreatinin	0,44	1,1	10,0
Histidin	0,47	1,2	10,0
Hippursäure	0,55	1,4	10,0
Harnsäure	0,037	1,1	10,0
Zitronensäure	0,39	1,2	10,0
BFA	n.b.	1,2	10,0
Hohlohssee	n.b.	2,0	10,0
Haar	6,0 ± 0,0	n.b.	6,0
Haut	6,0 ± 0,0	n.b.	6,0
Urin	0,75	5,6	6,0 bis 22,2
Schweiß	1,56	5,6	6,0 bis 22,1

Tab. 32: Konzentrationsbereiche der Kalibrierstandards, Kalibrierparameter, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Carbonylanalytik nach DNPH-Derivatisierung mit HPLC-MS/MS.

DNPH-Derivat	Kalibrier- bereich in µg/L	Steigung	Achsen- abschnitt	Korrelations- koeffizient	Nachweis- grenze in µg/L	Bestimmungs- grenze in µg/L
Acetaldehyd	0,1 bis 8,8	$4,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	0,999	0,2	0,7
Propanal	0,1 bis 11,6	$1,6 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	0,999	0,2	0,6
Butanal	0,1 bis 14,4	$1,3 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^5$	0,998	0,2	0,9
Pentanal	0,1 bis 8,6	$5,9 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^4$	0,997	0,2	0,7
Hexanal	0,1 bis 10,0	$1,1 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	0,998	0,2	0,9
Heptanal	0,1 bis 11,4	$1,7 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	0,999	0,1	0,5
Oktanal	0,1 bis 12,8	$3,5 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$	0,995	0,8	2,7
Nonanal	0,1 bis 10,7	$2,8 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	0,999	0,3	0,9
Dekanal	0,1 bis 11,7	$2,3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	0,997	0,5	1,2
Glyoxal	4 bis 40	$1,2 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^6$	0,993	2,4	8,4
MGX	2 bis 20	$1,4 \cdot 10^6$	$9,1 \cdot 10^6$	0,955	3,1	10,1
DMGX	1 bis 10	$3,1 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	0,994	0,6	2,0

Tab. 33: Konzentrationsbereiche der Kalibrierstandards, Kalibrierparameter, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der UV-Filteranalytik mit HPLC-MS/MS ($c(FHBP)=0,1 \mu\text{mol/L}$).

UV-Filter	Kalibrier- bereich in $\mu\text{g/L}$	Steigung	Achsen- abschnitt	Korrelations- koeffizient	Nachweis- grenze in $\mu\text{g/L}$	Bestimmungs- grenze in $\mu\text{g/L}$
BP3	0,5 bis 45,7	2,22	0,18	0,95	0,9	3,2
MBC	1,3 bis 127	0,39	0,11	0,97	1,3	2,5
ODPABA	0,3 bis 27,7	4,01	0,27	0,96	0,7	5,5
OCR	0,7 bis 72,3	2,03	0,22	0,92	0,4	1,1
OMC	0,3 bis 29,0	2,40	0,76	0,93	1,0	2,5
PBS	0,3 bis 27,4	1,34	0,02	0,99	1,7	2,4

Tab. 34: Wiederfindungsraten der UFiS auf Lichrolut EN®-Material bei einem pH-Wert von 2 ($n=4$).

UV-Filtersubstanz	Wiederfindungsrate bei pH 2
BP3	70 ± 4 %
MBC	61 ± 5 %
ODPABA	69 ± 4 %
OCR	63 ± 3 %
OMC	30 ± 3 %
PBS	83 ± 12 %

Tab. 35: Konzentration der UV-Filtersubstanzen im Becken OP_1A im Verlauf mehrerer Wochen im Sommer 2003.

	Besucher pro Tag	BP3 in µg/L	MBC in µg/L	OCR in µg/L	OMC in µg/L	PBS in µg/L
OP_1A_030813	1827	n.n.	1,46	11,90	3,50	1,05
OP_1A_030814	647	n.n.	0,08	3,48	0,56	0,07
OP_1A_030815	456	n.n.	n.n.	2,72	0,19	0,02
OP_1A_030816	648	n.n.	0,06	1,33	0,31	0,15
OP_1A_030817	836	n.n.	0,39	3,17	0,43	0,18
OP_1A_030818	440	n.n.	n.n.	1,59	0,05	0,05
OP_1A_030819	551	n.n.	0,01	1,71	0,12	0,02
OP_1A_030820	431	0,20	0,11	0,73	0,22	0,07
OP_1A_030821	727	0,01	0,02	1,15	0,38	0,02
OP_1A_030822	889	0,02	0,47	1,95	1,28	0,40
OP_1A_030823	1049	0,04	1,92	1,47	0,99	0,52
OP_1A_030824	1214	0,03	0,36	2,57	0,88	0,15
OP_1A_030825	736	0,04	0,04	1,13	0,50	0,08
OP_1A_030826	1048	0,03	0,36	1,71	1,33	0,05
OP_1A_030827	716	0,02	0,27	1,26	0,65	0,16
OP_1A_030828	517	0,04	0,07	1,25	0,17	0,03
OP_1A_030829	192	0,01	n.n.	0,56	0,03	n.n.

Tab. 36: Kalkulierte Besucherzahlen im Becken pro Stunde auf Basis der Besucherverteilung und der Besucherzahlen pro Tag im Verlauf des Wochenprofils.

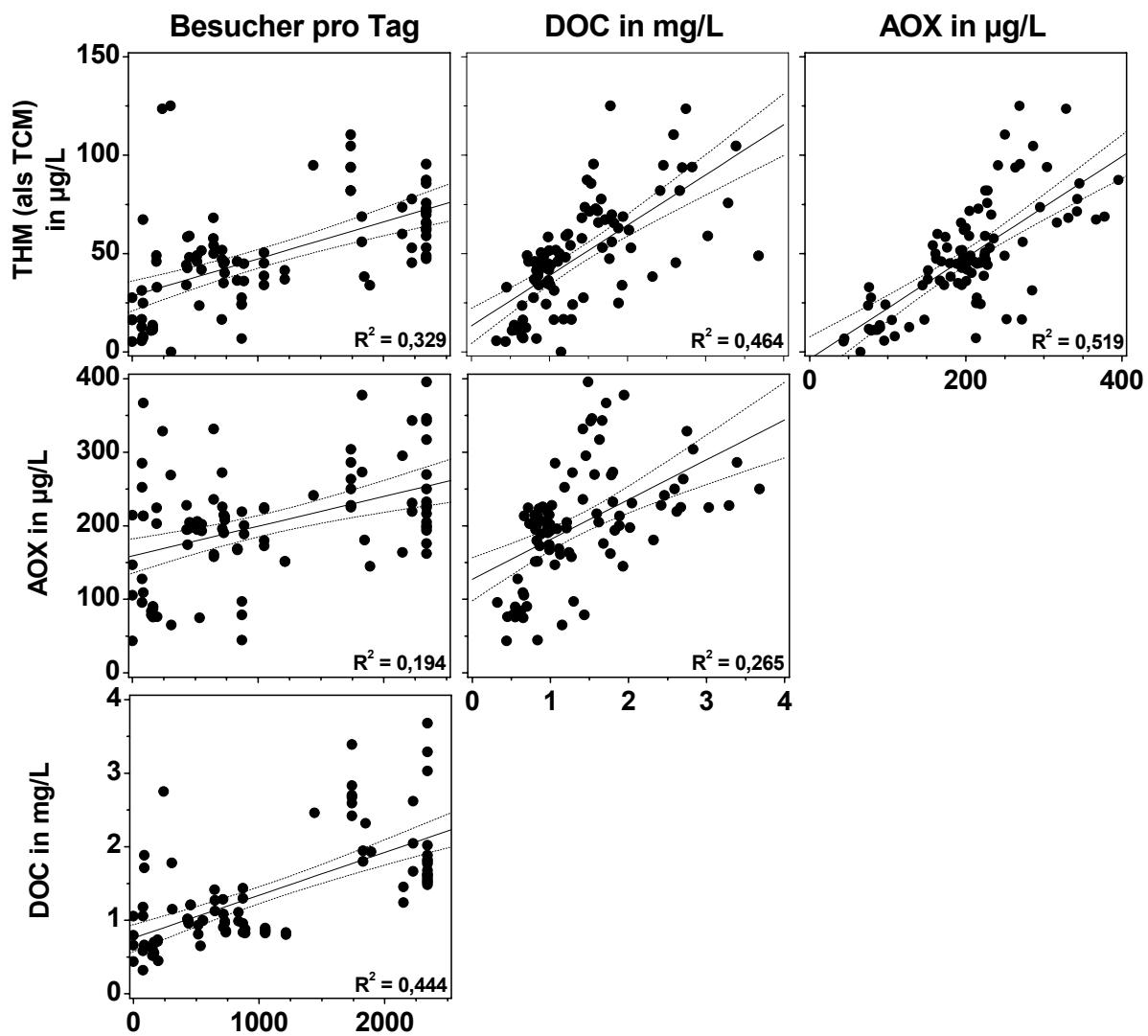


Abb. 90: Korrelation der organischen Belastungsstoffe in den untersuchten Proben aus dem Freibad mit den jeweiligen Besucherzahlen ($n=92$).

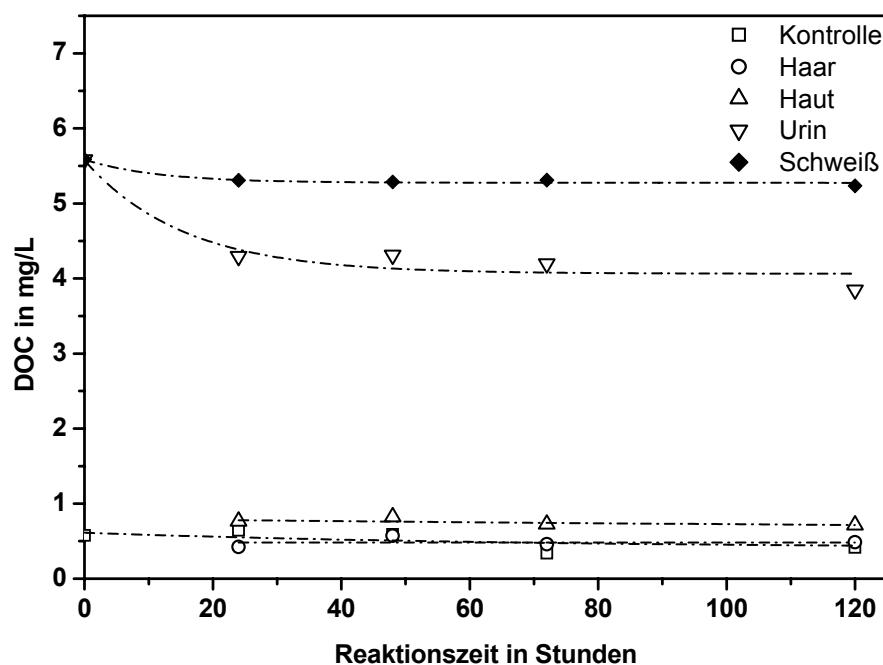


Abb. 91: Abnahme der DOC-Konzentration im Verlauf der Modellexperimente zur Chlorung körperbürtiger Substanzen.

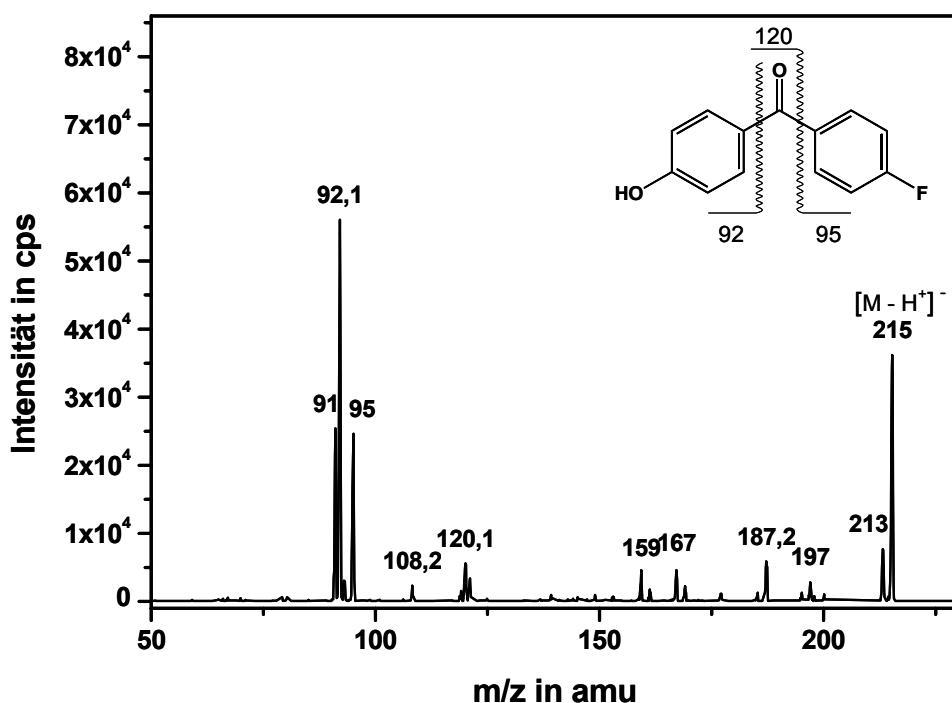


Abb. 92: CID-Spektrum von FHPB im negativen Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

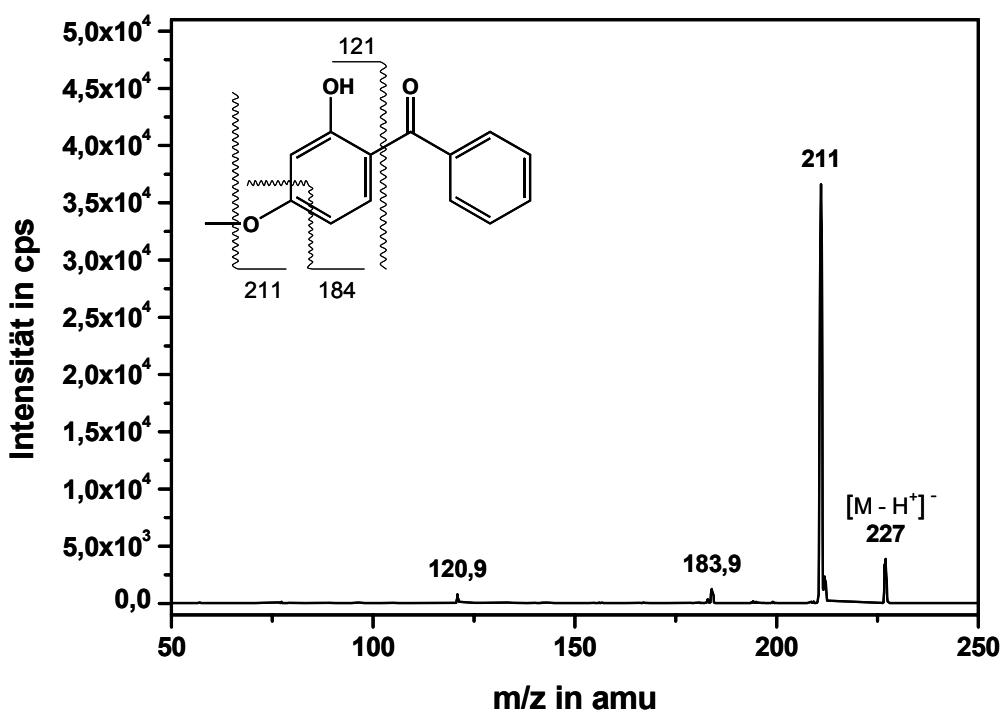


Abb. 93: CID-Spektrum von BP3 im negativen Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

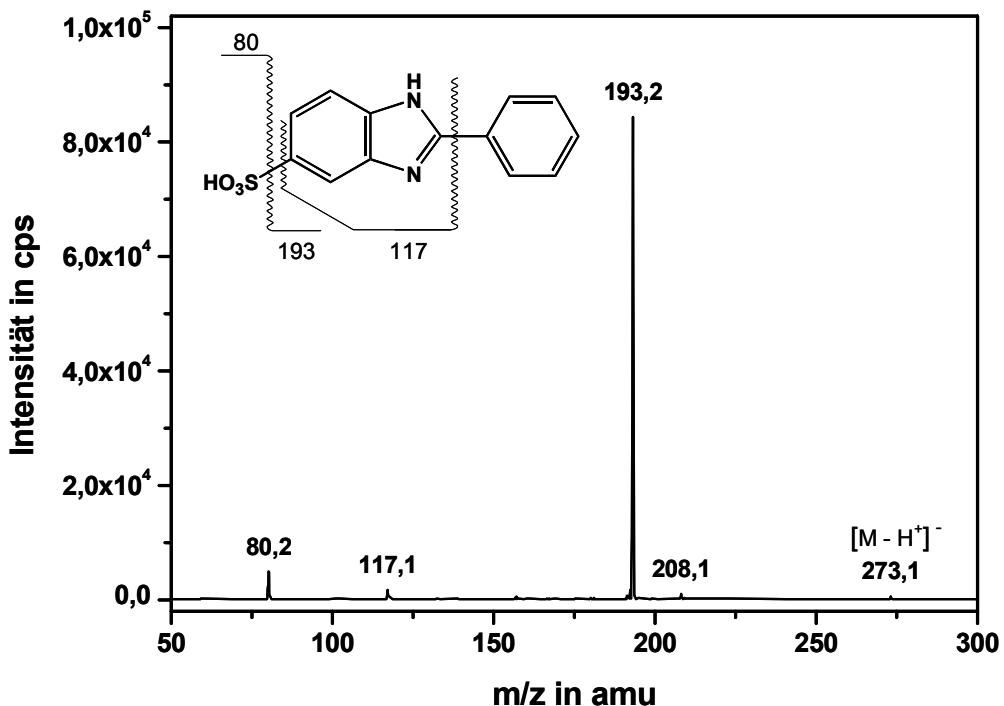


Abb. 94: CID-Spektrum von PBS im negativen Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

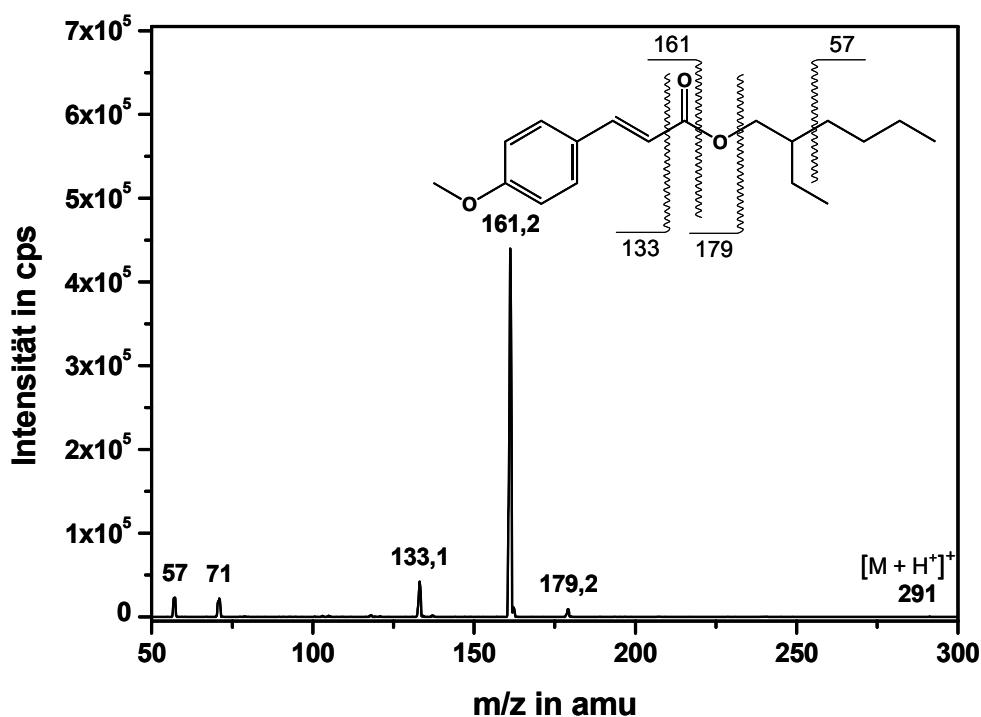


Abb. 95: CID-Spektrum von OMC im positiven Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

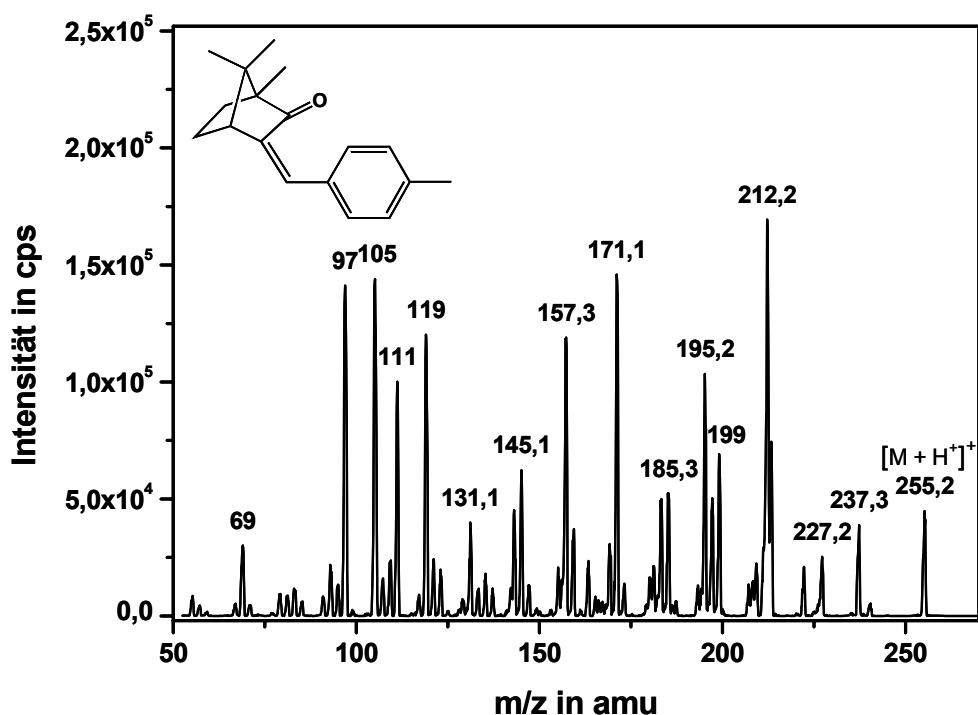


Abb. 96: CID-Spektrum von MBC im positiven Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

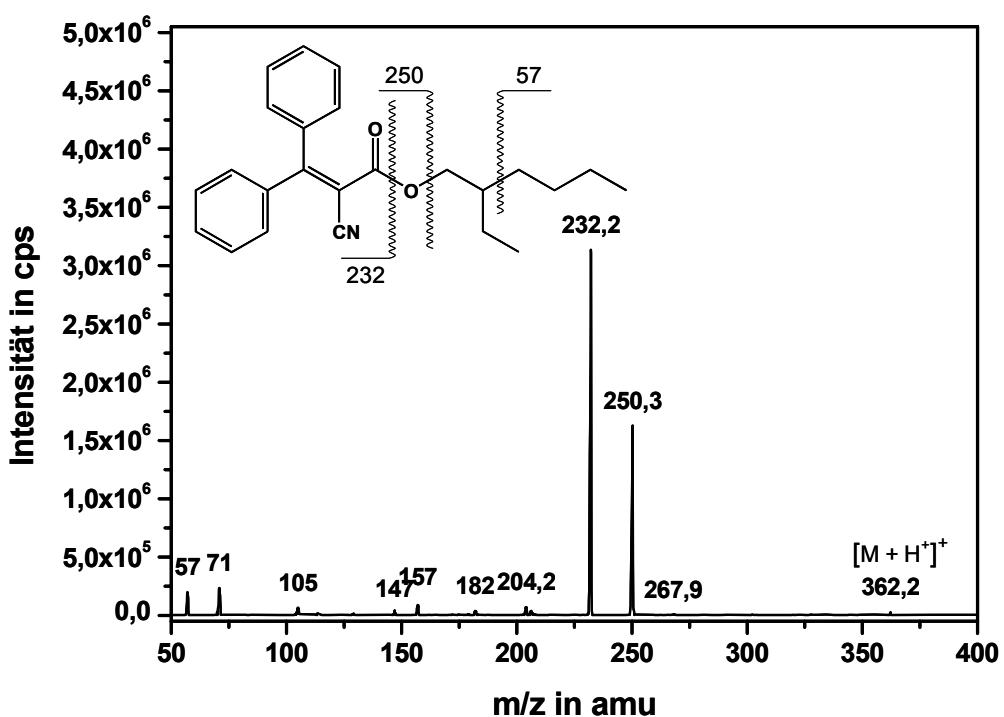


Abb. 97: CID-Spektrum von OCR im positiven Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

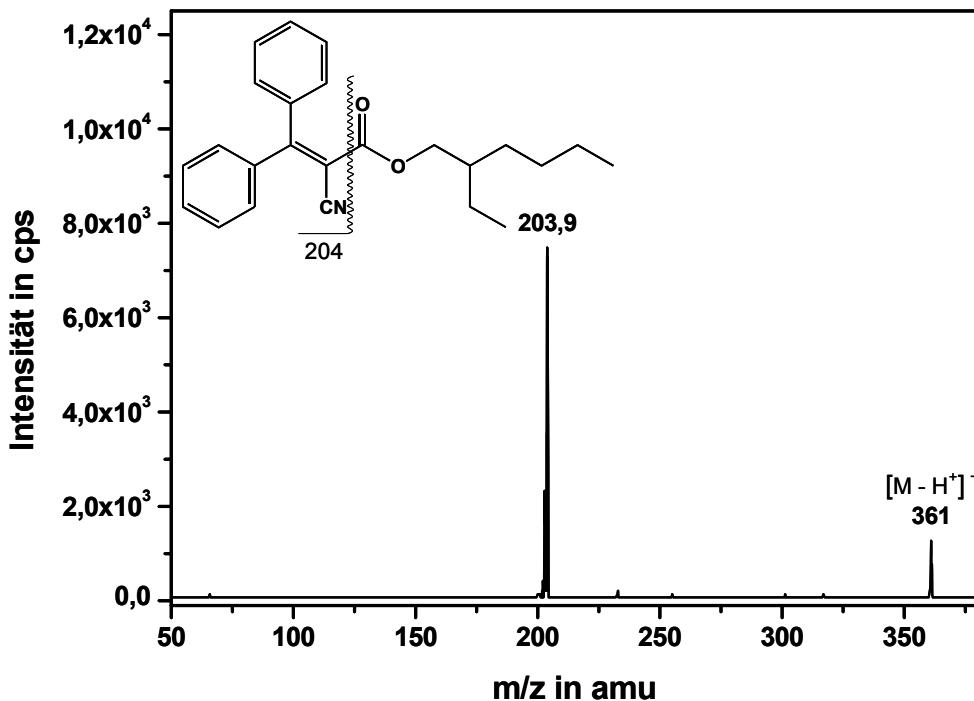


Abb. 98: CID-Spektrum von OCR im negativen Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

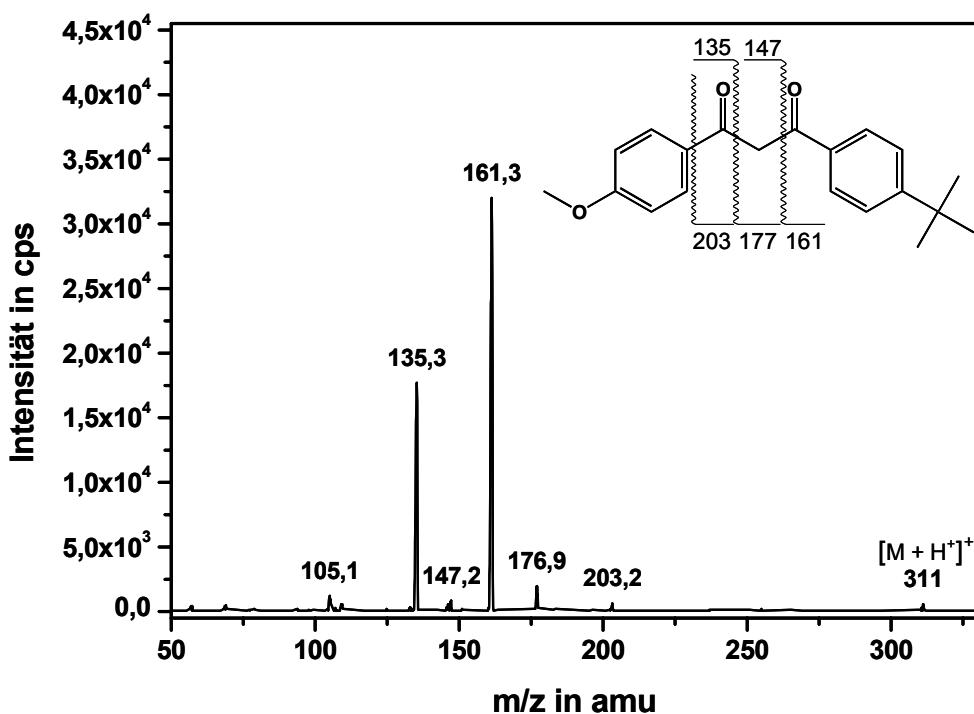


Abb. 99: CID-Spektrum von BMDBM im positiven Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

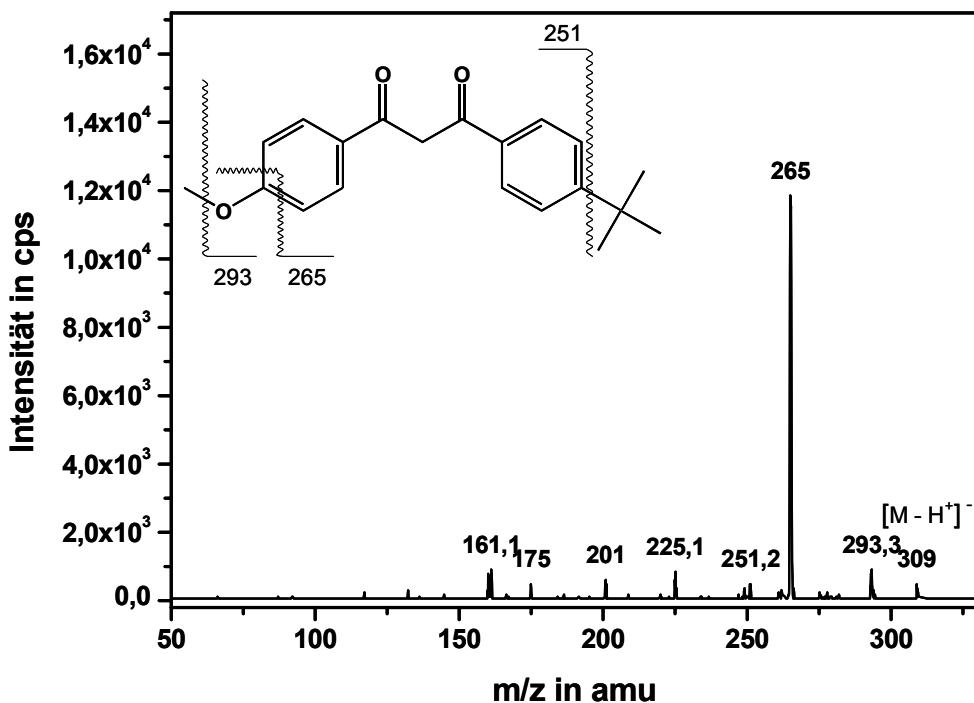


Abb. 100: CID-Spektrum von BMDBM im negativen Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

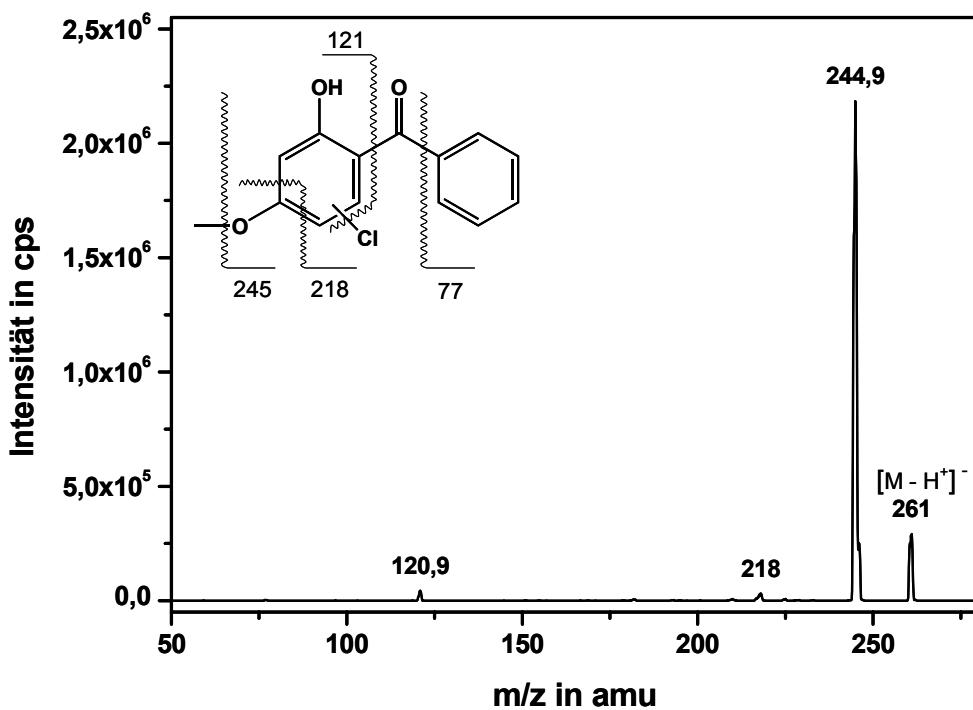


Abb. 101: CID-Spektrum von Chlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon im negativen Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

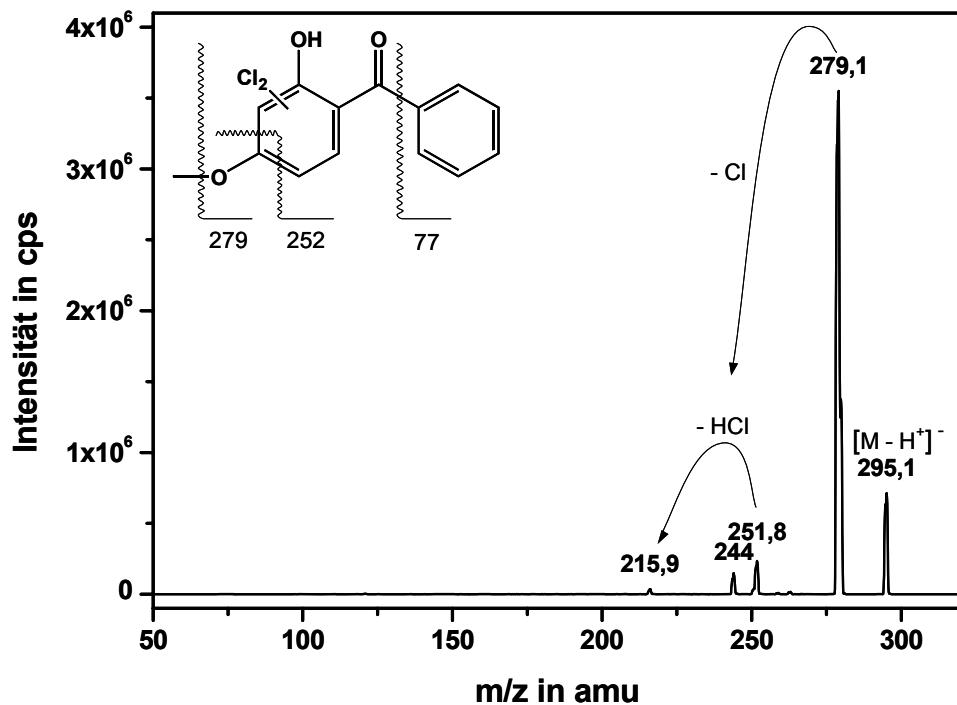


Abb. 102: CID-Spektrum von Dichlor-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon im negativen Ionenmodus bei einer Kollisionsspannung von 30 V.

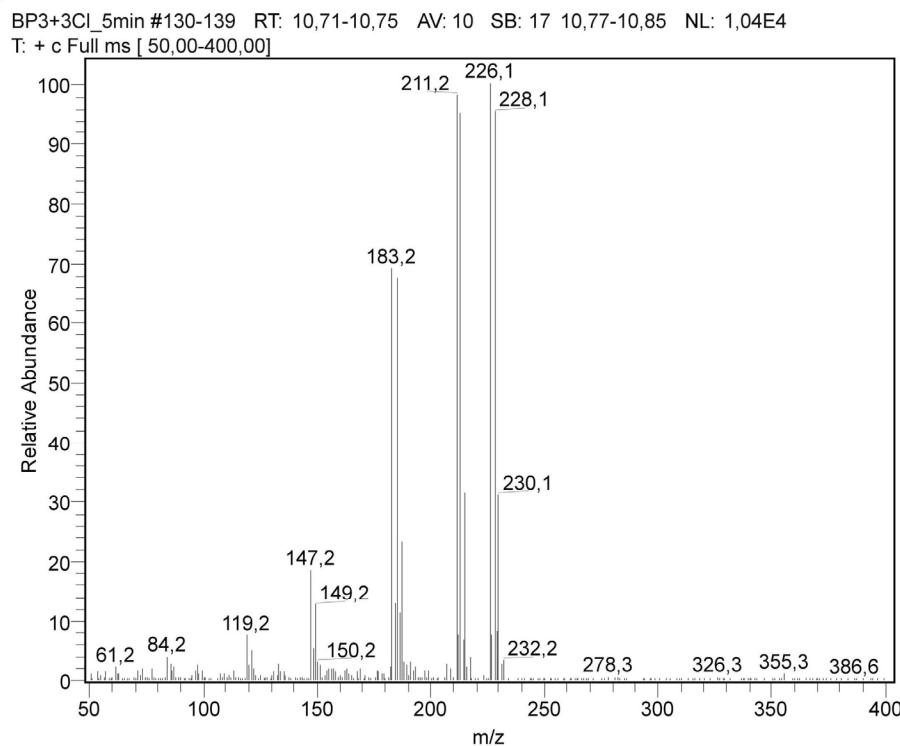


Abb. 103: EI-MS-Spektrum des als 2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol identifizierten BP3-Reaktionsprodukts.

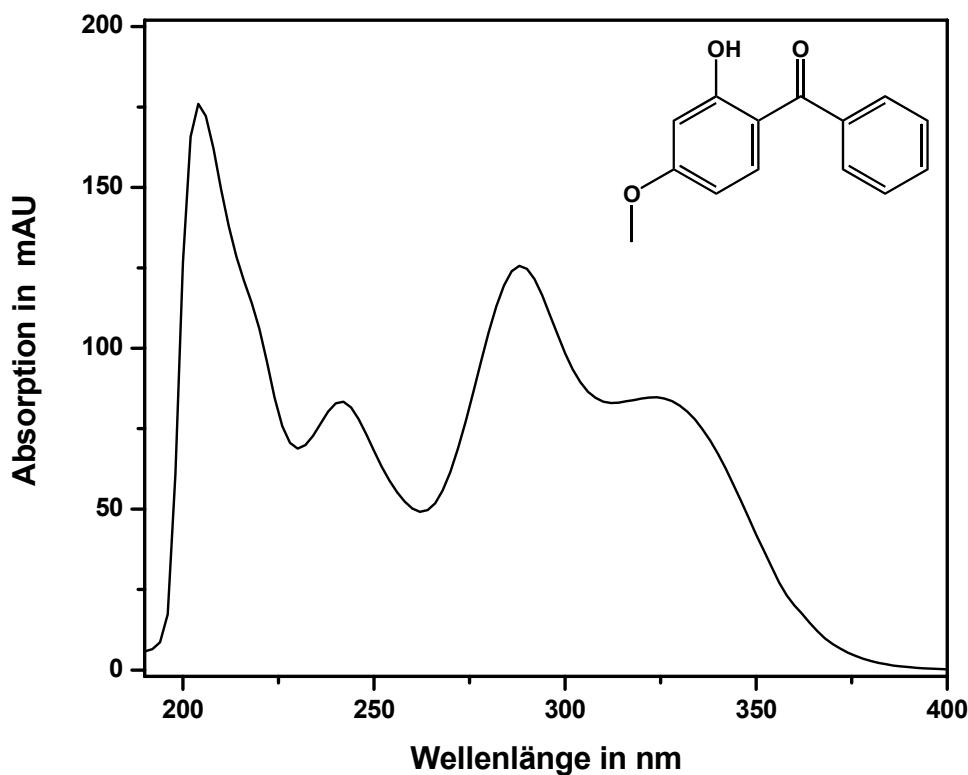


Abb. 104: UV-Spektrum von Benzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm bei 21,0 min.

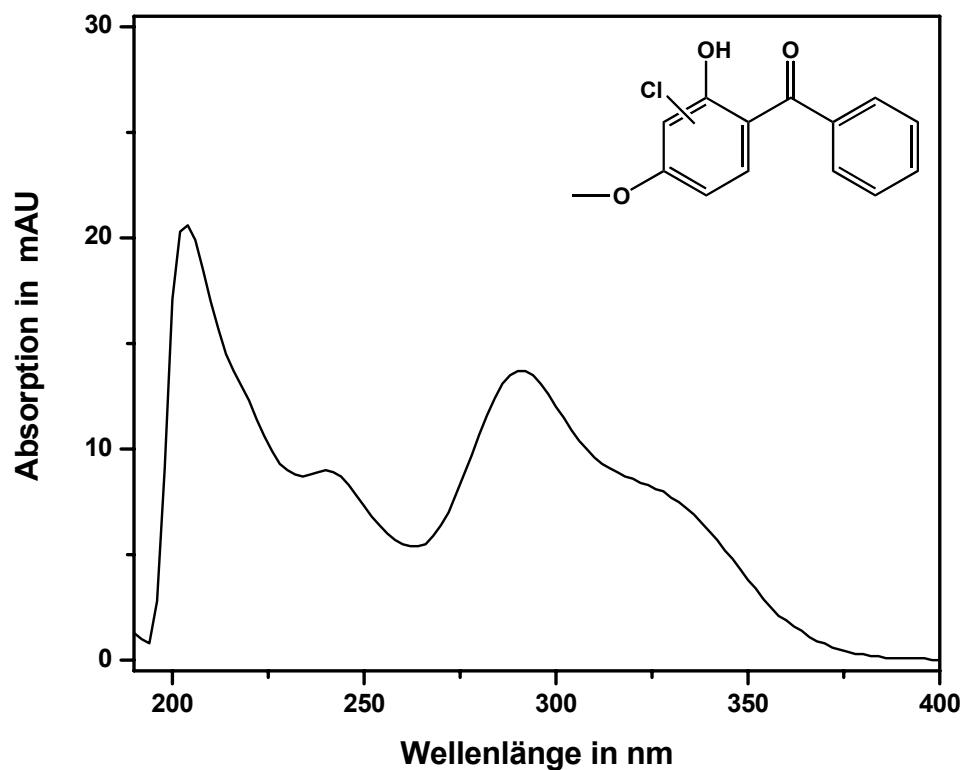


Abb. 105: UV-Spektrum von Chlorbenzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm bei 21,0 min.

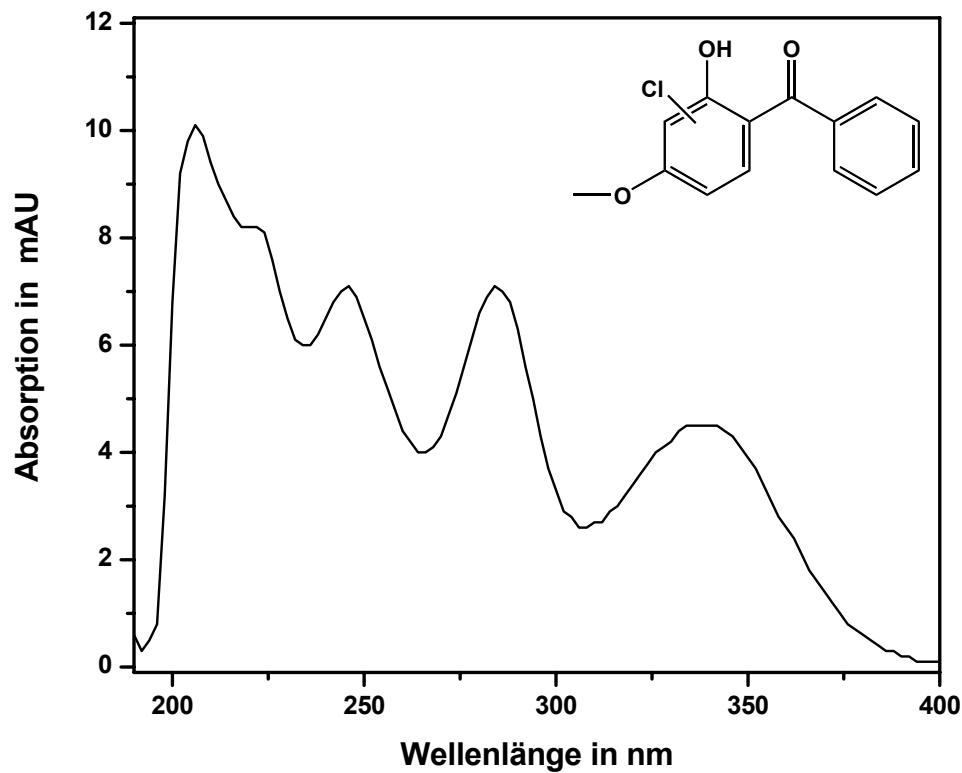


Abb. 106: UV-Spektrum von Chlorbenzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm bei 22,1 min.

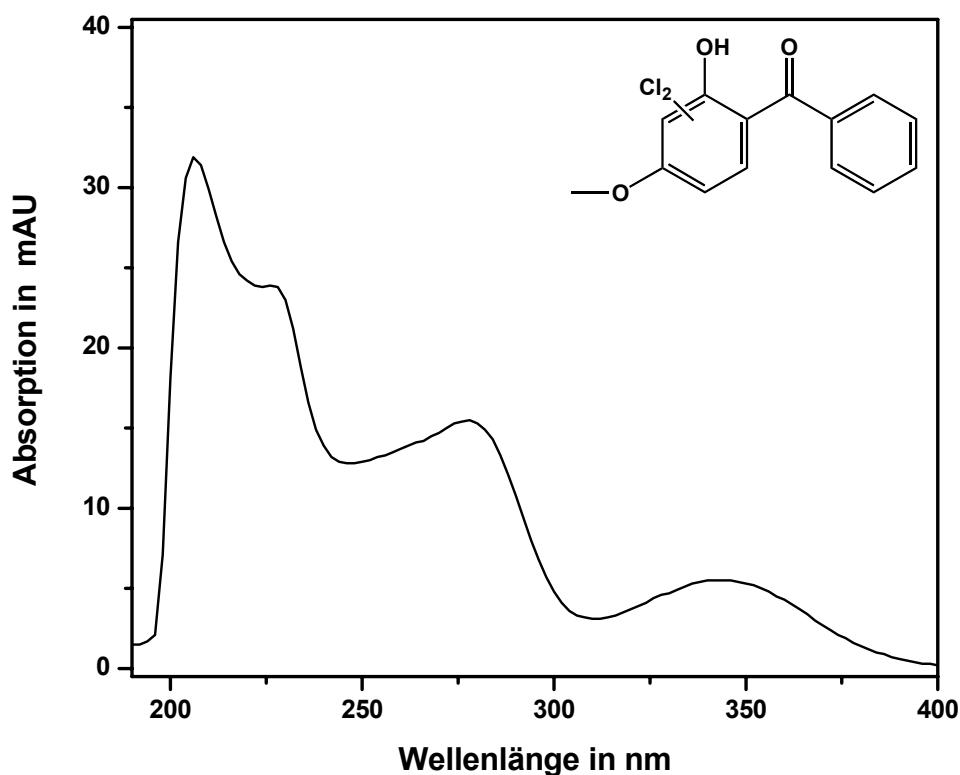


Abb. 107: UV-Spektrum von Dichlorbenzophenon-3 im HPLC-UV-Chromatogramm bei 22,8 min.

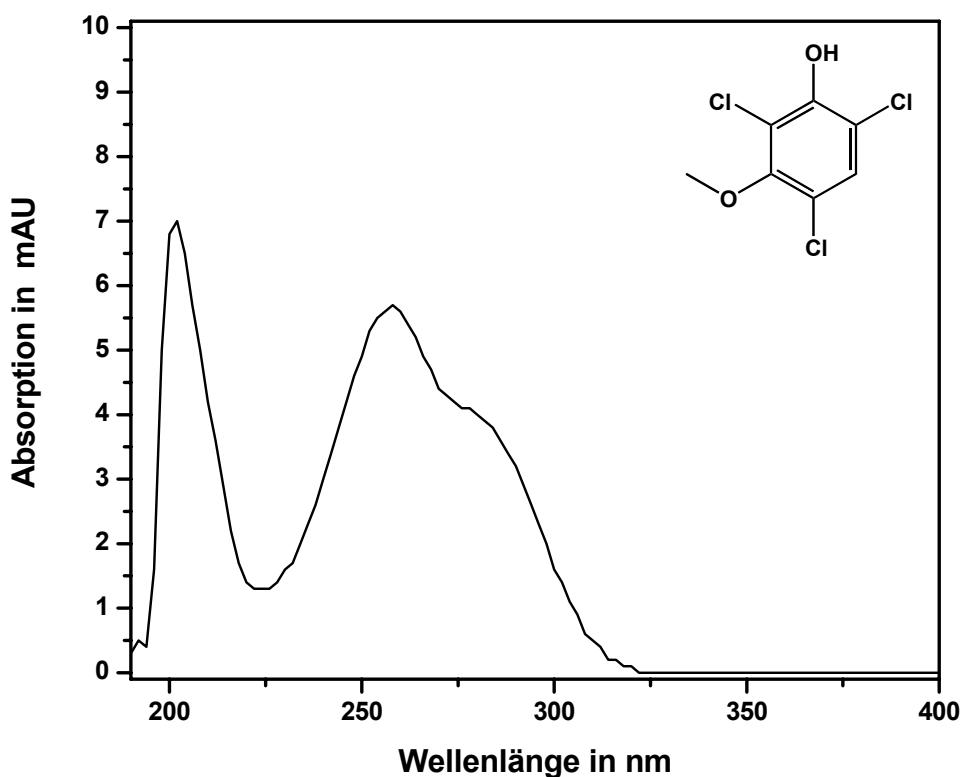


Abb. 108: UV-Spektrum von 2,4,6-Trichlor-3-methoxyphenol im HPLC-UV-Chromatogramm bei 20,1 min.

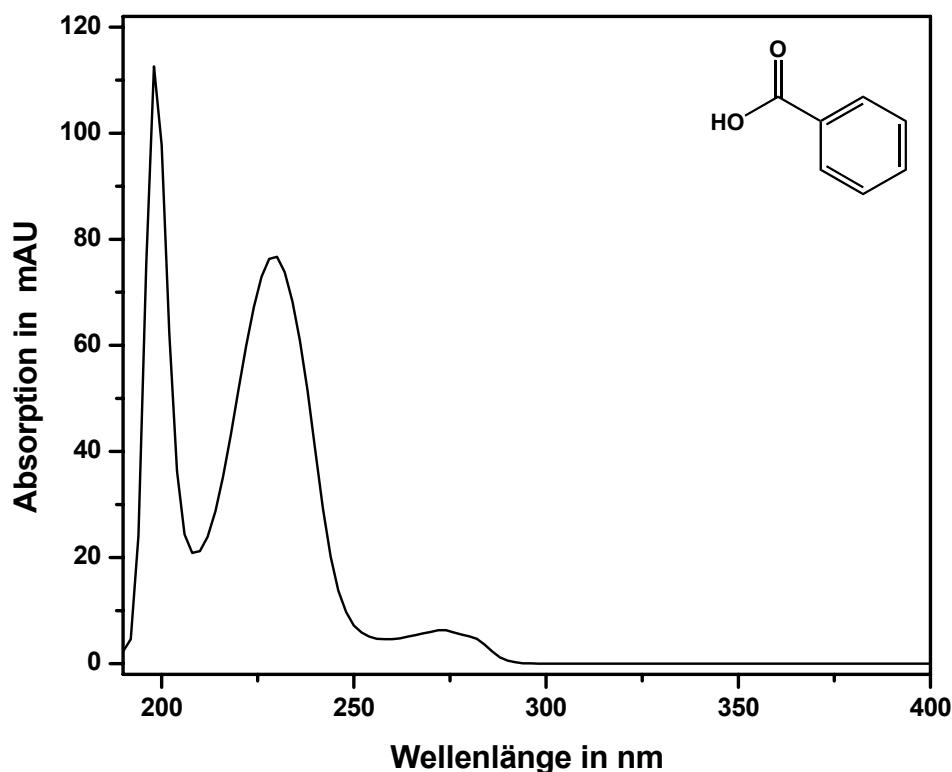


Abb. 109: UV-Spektrum von Benzoesäure im HPLC-UV-Chromatogramm bei 14,0 min.

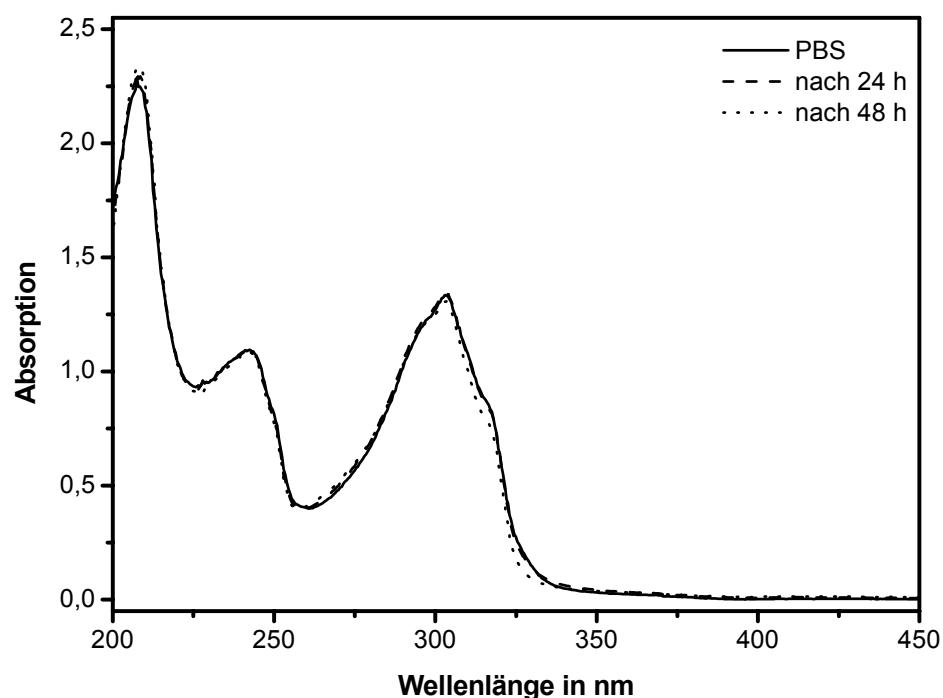


Abb. 110: Absorptionsspektrum einer PBS-Lösung (ρ (PBS) = 2 mg/L) bei der Reaktion mit ρ (Cl_2) = 10 mg/L bei verschiedenen Reaktionszeiten.

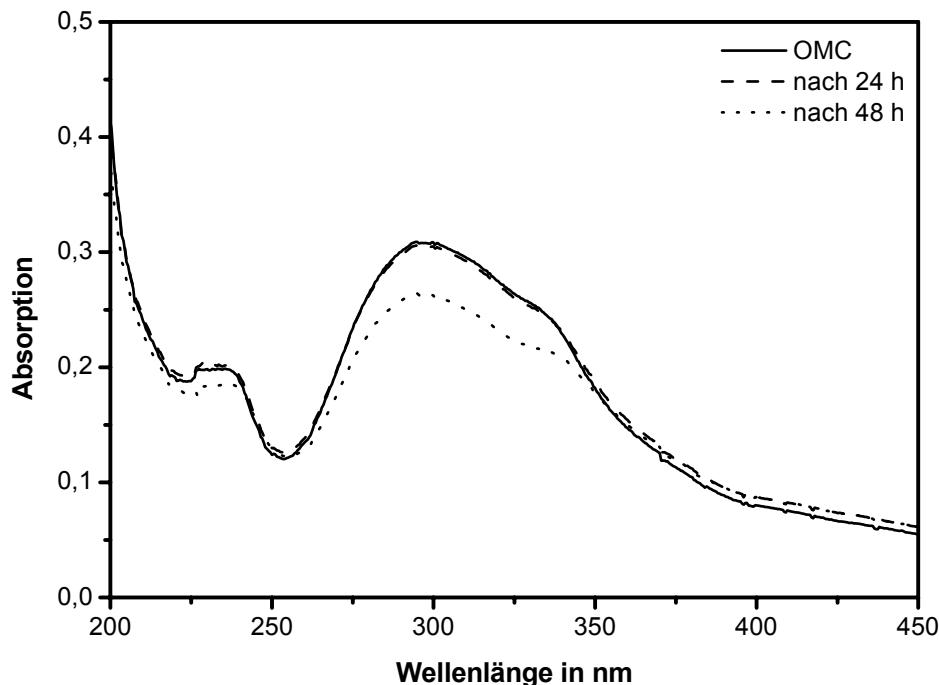


Abb. 111: Absorptionsspektrum einer OMC-Lösung (ρ (OMC) = 2 mg/L) bei der Reaktion mit ρ (Cl_2) = 10 mg/L bei verschiedenen Reaktionszeiten.

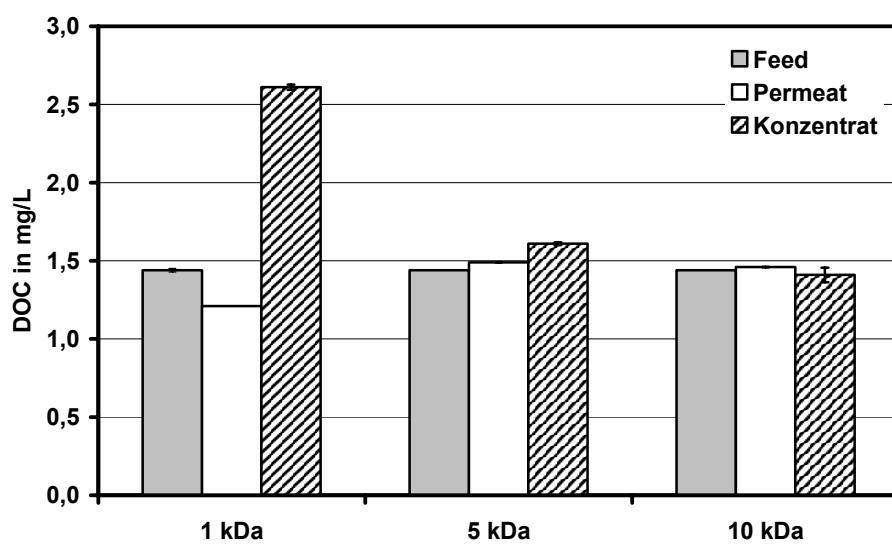


Abb. 112: DOC-Konzentration in Rohwasser, Permeat und Konzentrat bei den Laborversuchen zur Membranfiltration

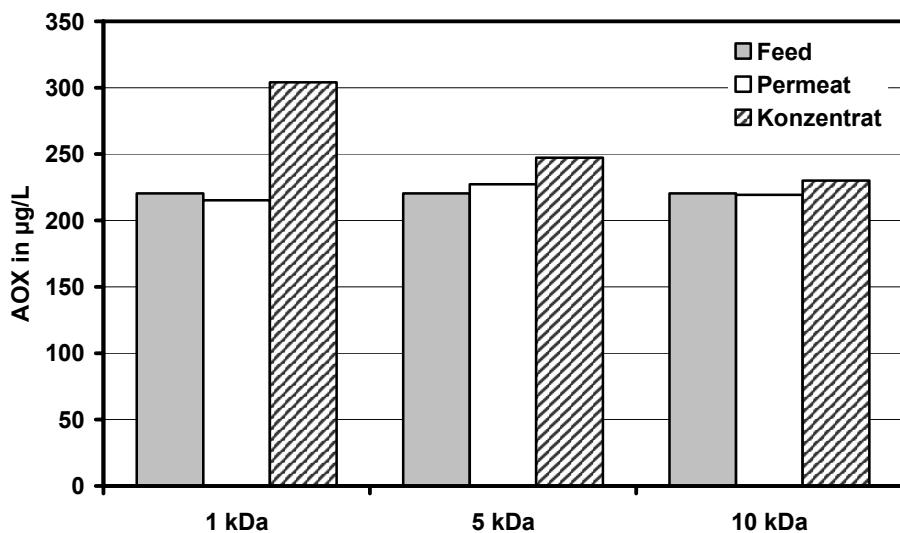


Abb. 113: AOX-Konzentration in Rohwasser, Permeat und Konzentrat bei den Laborversuchen zur Membranfiltration

Lebenslauf

Persönliche Daten

Thomas Glauner
geb. am 10.03.1971 in Forbach
deutsch
verheiratet

Beruflicher Werdegang

08/1987 – 07/1990	Berufsausbildung zum Chemielaboranten im Forschungszentrum Karlsruhe
26.06.1992	Fachgebundene Hochschulreife an der Technischen Oberschule Karlsruhe
10/1993 – 11/1999	Studium der Geoökologie an der Universität Karlsruhe (TH)
30.11.1999	Abschluss als Diplom-Geoökologe
seit 01/2002	Promotion am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
01/2002 – 10/2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
seit 10/2006	Applikationsingenieur bei der Agilent Technologies Sales & Services GmbH, Waldbronn

Publikationen

1. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2000): Biodegradation of pharmaceutical residues investigated by SPE-GC/ITD-MS and on-line derivatization. *J. High Resolut. Chromatogr.* **23** (7/8), 474-478.
2. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2001): Analytik von Desinfektionsnebenprodukten mit LC-MS/MS nach Derivatisierung und on-line-Anreicherung. *Schriftenr. Biol. Abwasserreinig.* **16**, 75-90.
3. Zwiener, C., Seeger, S., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2002): Metabolites of the biodegradation of the pharmaceutical residues of ibuprofen in biofilmreactors and batch experiments. *Anal. Bioanal. Chem.* **372**, 569 – 575.
4. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2002): Method optimization for the measurement of carbonyl compounds in disinfected water by DNPH derivatization and LC-ESI/MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **372**, 615–621.
5. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2002): LC-ESI/MS/MS analysis with derivatization applied to polar disinfection by-products in water treatment. *Proc. IWA World Water Congress*, e20151a, Melbourne, Australia.
6. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2002): Prospects and limits of derivatization-LC-ESI/MS/MS for the analysis of polar disinfection byproducts. *Proc. of the 50th Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. American Society for Mass Spectrometry ASMS, Orlando.
7. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2003): Liquid chromatography / electrospray ionization tandem mass spectrometry and derivatization for the identification of polar carbonyl disinfection by-products. In: Ferrer, I., Thurman, E. M. (Eds.): *Liquid Chromatography / Mass Spectrometry, MS/MS and Time-of-Flight MS. Analysis of Emerging Contaminants*. American Chemical Society ACS, Symposium Series 850, Washington, 356-375.
8. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2003): LC-ESI/MS/MS analysis with derivatization applied to polar disinfection by-products in water treatment. *Water Supply* **3** (1-2), 321–328.
9. Glauner, T., Frimmel, F. H., Zwiener, C. (2004): Schwimmbadwasser – wie gut muss es sein und was kann man technisch tun. *gwf Wasser Abwasser* **145** (10), 706-713.
10. Frimmel, F. H., Glauner, T., Zwiener, C. (2004): Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht. *A.B. Arch. Badew.* **10**, 586-593.
11. Glauner, T., Waldmann, P., Frimmel, F. H., Zwiener, C. (2005): Swimming pool water – fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Wat. Res.* **39**, 4494-4502.
12. Glauner, T., Kunz, F., Zwiener, C., Frimmel, F. H. (2005): Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs). *Acta hydrochim. hydrobiol.* **33**, 585-594.

13. Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2006): Ungetrübte Badefreuden? – Anwendung von Summenparametern und spezifischer Einzelstoffanalytik zur Untersuchung von Schwimmbeckenwasser. In: GDCh, Fachgruppe Analytische Chemie (Hrsg.), *HighChem hautnah – Aktuelles aus der Analytischen Chemie*, 26-28.
14. Zwiener, C., Richardson, S. D., Marini, D. M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2007): Drowning in disinfection by-products? Swimming pool water quality reconsidered. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 363-372.

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
der Universität Karlsruhe (TH)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 Euro.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 Euro.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 Euro.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 Euro.

Band 39: Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 Euro.

Band 40: Margit B. Müller: Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern, 2004, 185 S., 18,00 Euro.

Band 41: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und Quantitative Bestimmungen, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

Band 42: Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

Band 43: Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 Euro.

Band 44: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 Euro.

Band 45-I, 45-II: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances - Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe, 2006, 492 S. (45-I), 623 S. (45-II), 50,00 Euro.

Band 46: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen II, 2. verbesserte und ergänzte Neuauflage 2007, 139 S., 20,00 Euro.

Band 47: Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 Euro.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:
Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)
Engler-Bunte-Ring 1
D-76131 Karlsruhe
Tel.: +49-(0)721-608-2580
Fax: +49-(0)721-699154
E-mail: fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de

