

Band 57

Schriftenreihe des Lehrstuhls für
Wasserchemie und Wassertechnologie
und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**Bildung, Phasentransfer und Toxizität halogenierter
Desinfektionsnebenprodukte im Aufbereitungszyklus von
Schwimmbeckenwasser**

–

Schwerpunkt stickstoffhaltige Verbindungen

Christina Schmalz

Herausgeber

Harald Horn

Karlsruhe 2012

Christina Schmalz

Bildung, Phasentransfer und Toxizität halogener Desinfektionsnebenprodukte im
Aufbereitungszyklus von Schwimmbeckenwasser – Schwerpunkt stickstoffhaltige Verbindungen
Herausgeber: Harald Horn

Band 57

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und der DVGW-
Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
Karlsruhe 2012

ISSN: 1612-118X

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: ursula.schaefer@kit.edu

<http://wasserchemie.ebi.kit.edu/>

Titelbild: Luftprobenahme in einem Hallenschwimmbad – Bestimmung von Trichloramin
(rechts oben) und Exposition von Lungenzellen (rechts unten)
Synthese von Trichloramingasstandards (links).

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich
geschützt. © 2012 Prof. Dr. H. Horn. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

**Bildung, Phasentransfer und Toxizität halogenierter
Desinfektionsnebenprodukte im Aufbereitungszyklus von
Schwimmbeckenwasser – Schwerpunkt stickstoffhaltige
Verbindungen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

von staatlich geprüfter Lebensmittelchemikerin

Christina Schmalz

aus Wertingen

Referent:

Prof. Dr. Christian Zwiener

Korreferent:

Prof. Dr. Jürgen Hubbuch

Tag der mündlichen Prüfung:

23.07.2012

Was man nicht aufgibt, hat man nie verloren.

Friedrich von Schiller

Meiner Familie

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2006 bis Dezember 2009 am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Christian Zwiener für die Betreuung meiner Arbeit, die vielen wertvollen Anregungen und fachlichen Diskussionen, das Vertrauen und die menschliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. F. H. Frimmel danke ich für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die kompetenten fachlichen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. J. Hubbuch danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein ganz großer Dank an Frau Dr. T. Grummt, Fr. Dr. R. Heinze und die Arbeitsgruppe am Umweltbundesamt, Dienstgebäude Bad Elster. Ohne sie wäre die interessante Verknüpfung der chemisch-analytischen Arbeit mit den toxikologischen Untersuchungen nicht möglich gewesen. Vielen Dank für die weitreichende Einführung und Unterstützung mit den zahlreichen Toxizitätstests.

Allen Kollegen und Kolleginnen am Engler-Bunte-Institut danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, für die vielen Anregungen und die Unterstützung in der Praxis. Hierbei möchte ich mich bei Fr. Dr. G. Abbt-Braun für die Hilfe bei bürokratischen Fragen und bei meinem Bürokollegen für seine aufmunternden Worte, die fachlichen Diskussionen und die gute Stimmung bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei den wissenschaftlichen Hilfskräften und Studienarbeitern Franziska Rühle, Anne Kommer, Julia Thümmel, Annette Wölhaf und Fátima Rodríguez für ihr Engagement und den Beiträgen zur vorliegenden Dissertation.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Förderschwerpunktes „Integrierte Risikoabschätzung für die neue Generation der Desinfektionsnebenprodukte“ (02 WU 0648). Zudem bedanke ich mich

für die Förderung des weiterführenden Projektes „Gesundheitsbezogene Optimierung der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser“ (02 WT 1090).

Dr. Jutta Jahnel, Dr. Marco Zedda, Dr. Nicole Tanz und Herbert Schmalz danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Meinen Eltern, Herbert und Gertrud Schmalz, danke ich für die treue und liebevolle Unterstützung und für die Freiheiten, die sie mir gelassen haben. Meiner Mutter danke ich für die stetige Ermutigung – leider konnte sie das Ende dieser Arbeit nicht mehr miterleben. Meiner Schwester Sabine Amler und meinem Vater danke ich für die Motivation, diese Arbeit zu Ende zu bringen.

Anmerkung:

Teile dieser Arbeit sind in folgenden Journalbeiträgen publiziert:

Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener C (2011) Trichloramine in swimming pools - Formation and mass transfer. Water Research 45, 2681-2690.

Schmalz, C., Wunderlich, H.-G., Heinze, R., Frimmel, F.H., Zwiener, C., Grummt, T. (2011) Application of an optimized system for the well-defined exposure of human lung cells to trichloramine and indoor pool air. Journal of Water and Health 9, 586 – 596.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	GRUNDLAGEN	7
2.1	Gesetzliche Vorgaben, Richtlinien und Empfehlungen für Schwimmbäder	7
2.1.1	Anforderungen an die Aufbereitung und Desinfektion von Schwimmbekkenwasser	7
2.1.2	Anforderungen an die Belüftung und Luftqualität von Hallenschwimmbädern	10
2.2	Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbädern	11
2.2.1	Desinfektion und Chemie wässriger Chlor-Lösungen	11
2.2.2	Eintrag von Belastungsstoffen	15
2.2.3	Bildung und Vorkommen von Desinfektionsnebenprodukten	19
2.2.3.1	Nicht stickstoffhaltige Desinfektionsnebenprodukte	20
2.2.3.1.1	Trihalogenmethane	20
2.2.3.1.2	Halogenessigsäuren	21
2.2.3.1.3	Weitere Halosäuren, halogenierte Carbonylverbindungen, Halophenole, halogenierte Hydroxyfuranone	22
2.2.3.2	Stickstoffhaltige Desinfektionsnebenprodukte	23
2.2.3.2.1	Chloramine	23
2.2.3.2.2	Halogenierte Nitrile, Imine und Nitroverbindungen	27
2.2.3.2.3	Nitrosamine	29
2.2.4	Transfer von Desinfektionsnebenprodukten von der Wasser- in die Gasphase	30
2.3	Schwimmbadbesuch und Gesundheit	37
2.3.1	Epidemiologische Studien	38
2.3.2	Toxikologische Bewertungen von Desinfektionsnebenprodukten	40
2.3.3	Inhalative Aufnahme und toxikologische Untersuchung flüchtiger Verbindungen	43
3	EXPERIMENTELLE ANGABEN	45
3.1	Untersuchte Bäder	45
3.1.1	Charakteristika der untersuchten Bäder	45
3.1.2	Probenahme und Behandlung	46
3.1.2.1	Chlorung zur Bestimmung der AOX- und THM-Bildungspotenziale	46
3.1.2.2	Festphasenanreicherung	47
3.2	Analytische Grund- und Summenparameter	47
3.2.1	pH-Wert und Temperatur	47
3.2.2	UV-VIS-Spektroskopie	47
3.2.3	Freies und gebundenes Chlor	47

INHALTSVERZEICHNIS

3.2.4	Harnstoff.....	48
3.2.5	Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	48
3.2.6	An Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	49
3.3	Instrumentelle analytische Methoden	50
3.3.1	Ionenchromatographie.....	50
3.3.2	ICP-OES.....	50
3.3.3	Gaschromatographische Methoden	50
3.3.3.1	Messsysteme.....	50
3.3.3.2	Derivatisierung von Säuregruppen zu Methylester	51
3.3.3.3	Bestimmung von Trihalogenmethanen (THM) mit GC-HS-ECD	51
3.3.3.4	Bestimmung von halogenierten Essigsäuren (HAA) mit GC-MS	52
3.3.3.5	Bestimmung von halogenierten Hydroxyfuranon-Verbindungen mit GC-MS	53
3.3.3.6	Identifizierung von neuen Desinfektionsnebenprodukten mit GC-MS.....	56
3.3.3.7	Bestimmung von N-chlorierten Reaktionsprodukten aus Modellansätzen mit GC-HS-ECD, GC-HS-MS, GC-MS	57
3.3.3.8	Bestimmung von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) mit GC-CI-MS.....	57
3.4	Toxikologische Untersuchungsmethoden.....	59
3.4.1	Untersuchung der Zytotoxizität von Desinfektionsnebenprodukten und Schwimmbeckenwasser-Extrakten	59
3.4.1.1	Nachweis von Nekrose durch die kombinierte Anwendung des XTT- und LDH-Tests	59
3.4.1.2	Nachweis von Apoptose, Nekrose, ROS-Bildung	61
3.4.2	Bestimmung der Gentoxizität von Desinfektionsnebenprodukten und Schwimmbeckenwasser-Extrakten	62
3.4.3	Bestimmung der Wirkung von Trichloramin und Hallenbadluft auf Lungenzellen.....	63
3.4.3.1	Zählung der vitalen Zellen	63
3.4.3.2	Nachweis von Entzündungsfaktoren (IL-6, IL-8).....	63
3.4.3.3	Statistische Auswertung der toxikologischen Untersuchungen	64
3.5	Synthese und Untersuchung von N-Chloraminen aus der wässrigen Phase	64
3.5.1	Synthese von Trichloramin	64
3.5.2	Synthese von organischen N,N-Dichloraminen	65
3.5.3	Bestimmung von Extinktionskoeffizienten.....	65
3.5.3.1	Gesamtstickstoff.....	66
3.5.3.2	Reduktion zu Chlorid	66
3.6	Synthese und Untersuchung von Trichloramin in der Gasphase	67
3.6.1	Erzeugung von kontinuierlichen Trichloramin-Gasströmen.....	67
3.6.2	Bestimmung von Trichloramin in den Gasströmen und der Hallenbadluft	68
3.6.3	Untersuchungen mit dem Expositionsmodell „CULTEX ^{®cc} “	69

3.7	Modellreaktionen zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten.....	71
3.7.1	Relative Trichloraminbildung	71
3.7.2	Reaktionskinetische Experimente zum Harnstoffabbau	72
3.7.3	Untersuchungen zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten aus quaternären Ammoniumverbindungen	72
3.8	Modellbasierte Abschätzung von Trichloramin-Konzentrationen in der Luft von Hallenschwimmbädern	74
3.8.1	Beschreibung des Massentransfers.....	74
3.8.2	Ermittlung von Massentransfergeschwindigkeiten für Trichloramin	75
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	79
4.1	Bestimmung von Trichloramin und organischen Chloraminen	79
4.1.1	UV-spektroskopische Bestimmung nach Extraktion in Hexan.....	79
4.1.1.1	Bestimmung von Extinktionskoeffizienten.....	80
4.1.1.2	Dekonvolution von UV-Spektren.....	81
4.1.2	UV-spektroskopische Bestimmung von wässrigen Lösungen.....	84
4.1.3	Einfluss der Hexanextraktion auf die Trichloramin-Konzentration in wässrigen Lösungen	85
4.1.4	Bestimmung von Trichloramin aus der Gasphase.....	86
4.2	Modellreaktionen mit stickstoffhaltigen Vorläuferverbindungen.....	88
4.2.1	Ermittlung der wesentlichen Trichloramin Vorläuferverbindungen.....	88
4.2.2	Untersuchung der Trichloramin-Bildungsbedingungen.....	91
4.2.3	Untersuchungen von extrahierbaren organischen Chloraminen	94
4.2.4	Untersuchung von quaternären Ammoniumverbindungen auf die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten.....	101
4.3	Ermittlung der Bildung und Verteilung von Trichloramin in Hallenschwimmbädern	108
4.3.1	Bildung und Zerfall von Trichloramin im Wasser.....	108
4.3.2	Massentransfer von der Wasser- in die Gasphase.....	111
4.4	Toxikologische Untersuchungen von stickstoffhaltigen Desinfektionsnebenprodukten und Schwimmbeckenwasserextrakten	115
4.4.1	Untersuchung der Wirkung von Trichloramin auf Lungenzellen	116
4.4.1.1	Kontinuierliche Erzeugung von Trichloramin-Gasströmen und Anwendung des Expositionsmodells „CULTEX®“	116
4.4.1.2	Zellvitalität und biologische Effekte nach der Exposition mit Trichloramin.....	118
4.4.1.3	Untersuchung der Wirkung von Hallenbadluft auf Lungenzellen	121
4.4.2	Untersuchung der zyto- und gentoxischen Wirkung von organischen Chloraminen.....	123
4.4.3	Untersuchung der zyto- und gentoxischen Wirkung von Desinfektions- nebenprodukten aus polyquaternären Ammoniumverbindungen.....	127

INHALTSVERZEICHNIS

4.4.4	Toxikologische Untersuchung von Schwimmbeckenwasserextrakten	129
4.5	Belastungssituation in Hallenschwimmbädern	132
4.5.1	Ermittlung der Belastungssituation anhand von summarischen Parametern .	132
4.5.2	Untersuchung von Schwimmbeckenwasser-Extrakten	139
4.5.3	Zusammenfassung: Chemische Analytik und Toxikologische	
	Untersuchung	148
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	153
5.1	Zusammenfassung.....	153
5.2	Ausblick.....	156
6	LITERATUR	159
7	VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	183
7.1	Abkürzungen	183
7.2	Symbole	187
8	VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN.....	189
9	VERZEICHNIS DER TABELLEN.....	193

1 Einleitung und Zielsetzung

Einleitung

Die Ursprünge des Badewesens liegen weit in der Vergangenheit. Schon in den bronzezeitlichen Hochkulturen des Orients und der Ägäis spielte das Ritualbad im menschlichen Leben eine große Rolle. In Mohenjo-Daro, einem Hauptzentrum der Induskultur (2500 – 1900 v. Chr.) gab es archäologischen Befunden zur Folge bereits ein künstlich geschaffenes Badebecken von 7 x 12 m und einer Tiefe von 2,4 m (Jansen 1993). Nach griechischem Vorbild (5. Jh. v. Chr., Olympia) entwickelten sich öffentliche Badeanlagen und beheizte Warmwasserbäder im römischen Reich zu den wichtigsten Versammlungsorten des gesellschaftlichen Lebens. Wir sind heute in mitteleuropäischen Breitengraden nicht annähernd so gut mit Bädern versorgt, wie es im römischen Altertum der Fall war. Diese Badeanlagen erforderten enorme Mengen an Wasser, fließendes Wasser war erwünscht. Somit wurden in Rom im Jahre 410 nach Christus 11 große kaiserliche Thermen und 926 öffentliche Bäder und Schwimmhallen über 11 Aquädukte und 1212 Brunnen versorgt (Brödner 1983; Heinz 1983). Diese Wassermassen wurden von dem zeitgenössischen Schriftsteller Plinius (23 n. Chr. – 79 n. Chr.) folgendermaßen beschrieben: „Doch wer die Fülle des Wassers sieht, das so geschickt in die Stadt geleitet wird, um öffentlichen Zwecken zu dienen - Bädern, Häusern, Rinnsteinen, Vorstadtgärten und Villen; wer die hohen Aquädukte betrachtet, die erforderlich sind, um die richtige Beförderung zu garantieren; wer an die Berge denkt, die deshalb durchstoßen, und die Täler, die aufgefüllt werden mussten, der wird zugeben, dass der Erdkreis nichts Bewundernswerteres aufzuweisen hat" (Brödner 1983). In der heutigen Zeit wäre ein solcher Verbrauch an Wasser und Energie nicht bezahlbar. Deshalb wird in den Schwimmbädern der größte Teil des Beckenwassers im Kreislauf geführt.

Auch heute gehört Schwimmen und Baden mit zu den beliebtesten Freizeitbeschäftigungen. Allein die öffentlichen Schwimmbäder in Deutschland werden jährlich von 250 bis 300 Millionen Badegästen besucht (Zwiener et al. 2007). Diese Besucherzahlen stellen hohe Anforderungen an die hygienische Sicherheit. Zum Schutz der Badegäste vor mikrobiell bedingten Krankheiten ist die Desinfektion des Schwimmbeckenwassers (SBW) unumgänglich. Zur Aufrechterhaltung der Desinfektionskapazität werden Chlor-Konzentrationen von 0,3 bis 0,6 mg/L im Beckenwasser (DIN 19643-1 1997) gefordert. In

den Vereinigten Staaten und auch in anderen Europäischen Ländern sind höhere Chlor-Konzentrationen von bis zu 3 mg/L im Schwimmbeckenwasser üblich.

Neben den Mikroorganismen bringen die Badegäste über Schweiß, Urin, Haare, Haut und Kosmetika kohlen- und stickstoffhaltige Belastungsstoffe in das Wasser ein. Zudem kann das Füllwasser organische Wasserinhaltsstoffe wie Huminstoffe enthalten, oder es werden Reinigungsmittel oder andere Hilfsmittel z. B. zur Lösung von Algenproblemen zugesetzt, was zusammen zur Belastung des Wassers beiträgt. Einige der Belastungsstoffe können nicht oder nur teilweise in der SBW-Aufbereitung entfernt werden (Glauner et al. 2004; Glauner et al. 2005a; Klüpfel et al. 2011). Somit sind hier lange Kontaktzeiten zwischen den Belastungsstoffen und dem als Desinfektionsmittel eingesetzten Chlor gegeben. Die daraus gebildeten Produkte werden als Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bezeichnet. Die bekanntesten Vertreter sind dabei die Trihalogenmethane (THM), welche als Indikatorparameter für die Belastung des Wassers mit DNP dienen. Aus dem Bereich der Trinkwasserdesinfektion wurden bereits mehr als 600 verschiedene DNP aus verschiedensten Stoffklassen wie halogenierte Essigsäuren, halogenierte Carbonylverbindungen, Haloamide und Halonitromethane identifiziert (Richardson 1998). Davon haben 74 DNP aufgrund ihres Vorkommens und/oder ihren genotoxischen und kanzerogenen Eigenschaften eine zunehmende Bedeutung (Richardson et al. 2007). Viele davon wurden ebenfalls in SBW nachgewiesen. Aufgrund des hohen Eintrages an stickstoffhaltigen Substanzen durch die Badegäste haben jedoch im Bereich des SBW stickstoffhaltige DNP (N-DNP) eine größere Bedeutung als im Trinkwasser (Richardson 2009; Richardson et al. 2010; Zwiener et al. 2007). Halogenierte N-DNP sind generell weniger untersucht, weisen aber zum Teil eine höhere Toxizität als andere halogenierte DNP auf (Muellner et al. 2007). N-DNP werden bisher routinemäßig nur mit dem nicht weiter definierten Summenparameter „gebundenes Chlor“ im SBW erfasst. Mit dem „gebundenen Chlor“ werden Monochloramin, Dichloramin, teilweise Trichloramin und nicht näher bekannte organische N-Chlorverbindungen erfasst. Nach DIN 19643 ist ein Grenzwert von 0,2 mg/L „gebundenes Chlor“ als Cl_2 im SBW einzuhalten.

Epidemiologische Studien zeigten einen Zusammenhang zwischen nachteiligen gesundheitlichen Effekten und dem Besuch von gechlorten Schwimmbädern. Zum einen konnte ein erhöhtes Blasenkrebsrisiko (Villanueva et al. 2007) nachgewiesen werden, welches auf das genotoxische und/oder kanzerogene Potenzial von nicht näher spezifizierten DNP zurückgeführt wurde. Zum anderen wurden einige Studien veröffentlicht, welche die Atmungsfunktion der Lunge und die Bildung von Asthma bei Schwimmern und bei Bademeistern berücksichtigen. So konnte der Schwimmbadbesuch mit einem Anstieg der

Permeabilität des Lungenepithels (Bernard et al. 2003), mit Atembeschwerden (Levesque et al. 2006) oder dem Risiko, Asthma zu entwickeln (Nickmilder und Bernard 2007), in Zusammenhang gebracht werden. Oft wird die Exposition mit Trichloramin als Ursache für die Reizung von Augen und des oberen Atemtrakts (Massin et al. 1998), für den Anstieg verschiedener Biomarker in der Lunge und für die Entwicklung von Asthma vorgeschlagen (Bernard et al. 2006). Hery et al. 1995 fanden, dass Beschwerden bei Bademeistern und Schwimmlehrern ab einer Konzentration von $0,5 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ in der Atmosphäre von Hallenbädern auftraten. Damit und auf der Basis von Ergebnissen aus Tierversuchen wird der vorläufige Parameterwert von $0,5 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ in der Luft von Hallenbädern begründet (Gagnaire et al. 1994). Derzeit gibt es Diskussionen über die Festlegung von Grenz- und Richtwerten für NCl_3 in der Hallenbadluft. Dazu müssen weitere toxikologische und Monitoring-Daten erhoben werden. In diesem Zusammenhang sind noch deutliche Forschungslücken zu verzeichnen. In Abbildung 1 ist der Kreislauf vom Eintrag an Belastungsstoffen, der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten über den Gasaustausch bis hin zur Exposition zusammenfassend dargestellt.

Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollten halogenierte Desinfektionsnebenprodukte (DNP) aus stickstoffhaltigen Belastungsstoffen im Aufbereitungszyklus des Schwimmbeckenwassers (SBW) untersucht werden. Ein Schwerpunkt stellt die Verbindungsklasse der Chloramine dar. Es sollten Untersuchungen zur Aufklärung der Bildungsbedingungen, des Phasentransfers von der Wasser- in die Gasphase sowie der Toxizität durchgeführt werden. Neben den Laborversuchen ist die Untersuchung von realem Schwimmbeckenwasser und Hallenbadluft ein Bestandteil dieser Arbeit.

Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung der Stoffklasse der Chloramine liegt in der Instabilität dieser Verbindungen. Hier sind spezielle Analysenmethoden zum sicheren Nachweis notwendig. Standards für die toxikologischen Untersuchungen müssen stets frisch synthetisiert und sorgfältig kontrolliert werden. Hier sollten schnell durchführbare Bestimmungsmethoden wie die UV-VIS-Spektroskopie ausgearbeitet werden (Kapitel 4.1).

Mit Modellreaktionen von Chlor mit verschiedenen stickstoffhaltigen Belastungsstoffen sollten die wesentlichen Bildungsbedingungen von halogenierten Desinfektionsnebenprodukten untersucht werden. Zur Aufklärung der wesentlichen Bildungsbedingungen für Trichloramin und weiterer Chloramine ist neben variierenden Versuchsparametern wie pH-

Wert und molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen eine Auswahl an relevanten Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen und gebundenem Stickstoff notwendig. Hier spielen Amide, Aminosäuren, Amine und Verbindungen mit Guanidinfunktion eine Rolle. Polyquaternäre Ammoniumverbindungen werden bei der SBW-Aufbereitung zur Bekämpfung von Grün- und Schwarzalgenbewuchs eingesetzt. Diese Verbindungsklasse sollte als weitere im SBW vorkommende stickstoffhaltige Belastungsquelle untersucht werden (Kapitel 4.2).

Trichloramin spielt aufgrund seiner Flüchtigkeit eine bedeutende Rolle in der Luft von Hallenschwimmbädern. Grenzschichtmodelle werden zur Beschreibung des Gasaustausches aus der Wasserphase angewendet. Mit dem Deacon'schen Grenzschichtmodell sollte der Massenfluss von Trichloramin von der Wasser- in die Gasphase abgeschätzt werden. Als Ausgangssituation sollte eine typische Geometrie eines Hallenschwimmbades angenommen werden. Auf das Modell anzuwendende variable Parameter waren Trichloramin-Konzentrationen im Wasser, verschiedene Wasseroberflächencharakteristika sowie eine hohe und eine niedrige Hallenbelüftung. Die Ziele dieser Modellberechnungen lagen neben der Ermittlung von theoretischen Trichloramin-Konzentrationen in der Hallenbadluft in der kinetischen Beschreibung der Stoffflüsse, um daraus Möglichkeiten für aufbereitungstechnische Maßnahmen abzuleiten (Kapitel 4.3).

Weiterhin sollte ein Versuchsaufbau etabliert werden, mit dem es möglich ist, Trichloramin kontinuierlich zu synthetisieren, um so toxikologische Expositionsuntersuchungen durchzuführen. Hier war eine Ankopplung der Trichloramin-Synthese-Einheit an ein bestehendes Expositionsmodell mit dem Handelsnamen CULTEX[®], in dem Zellen mit flüchtigen Verbindungen von der Oberseite exponiert werden können und die Versorgung mit dem Nährmedium von der Unterseite her erfolgt, gefragt. Weiterhin sollten die Desinfektionsnebenprodukte aus verschiedenen stickstoffhaltigen Präkursoren auf Zytotoxizität und Gentoxizität untersucht werden. Die Anwendung der toxikologischen Untersuchungsverfahren sollte zudem auf das reale System Hallenbadluft und Schwimmbeckenwasser übertragen werden (Kapitel 4.4).

Zu den toxikologischen Untersuchungen in realen Hallenschwimmbädern waren analytische Fragestellungen zur Wasser- und Luftbeschaffenheit einzelner Bäder zu beantworten. Es sollten Präkursoren sowie Indikatoren für Desinfektionsnebenprodukte untersucht werden. (Kapitel 4.5).

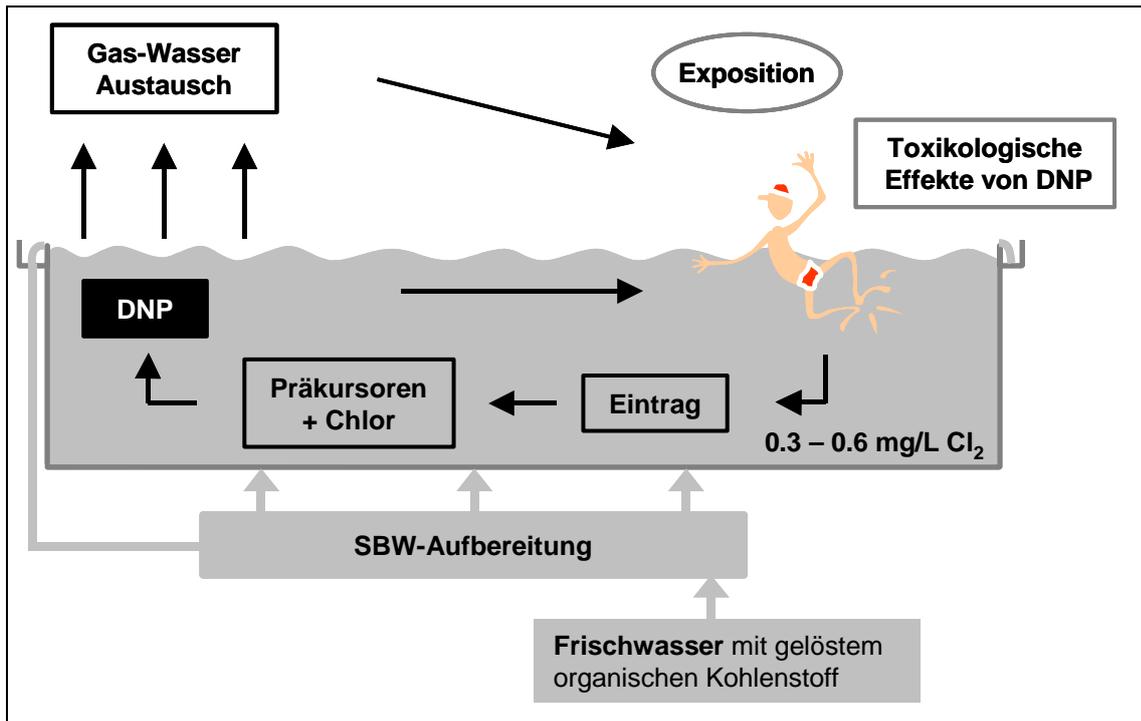


Abbildung 1: Pfade der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) bis zur Exposition.

2 Grundlagen

2.1 Gesetzliche Vorgaben, Richtlinien und Empfehlungen für Schwimmbäder

2.1.1 Anforderungen an die Aufbereitung und Desinfektion von Schwimmbeckenwasser

Europäische Verordnungen, Normen und Richtlinien für die Qualität von künstlichen Beckenbädern und deren Aufbereitung sind nicht vorhanden. In den USA liegt die gesetzliche Regelung von Schwimmbädern in der Hand der einzelnen Staaten. Dennoch gibt es von der US-Bundesregierung, dem CDC (Center for Disease Control) und der EPA (Environmental Protection Agency) Datenblätter und Richtlinien zum hygienisch sicheren Betrieb von Schwimmbädern. In Österreich gibt es zum Bäderhygiene Gesetz (BHygG 1976) eine entsprechende Bäderhygiene Verordnung (BHygV 1998), welche verschiedene Verfahrenskombinationen zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser (SBW) zulassen. Die entsprechenden technischen Anforderungen sind in der ÖNORM M 6216 2009 enthalten. In Deutschland bildet das Infektionsschutzgesetz (IfSG 2000) die gesetzliche Grundlage für die Qualität von Schwimm- und Badebeckenwasser. Im § 37 Abs. 2 IfSG 2000 wird dargelegt, dass das Wasser in Schwimm- und Badebecken so beschaffen sein muss, „dass durch seinen Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit durch die Übertragung von Krankheitserregern nicht zu besorgen ist“. Eine Rechts- und Durchführungsverordnung zur Aufbereitung ist noch nicht vorhanden. Deshalb veröffentlichte das Umweltbundesamt nach § 40 IfSG 2000 im Bundesgesundheitsblatt eine Empfehlung „Hygieneanforderungen an Bäder und deren Überwachung“ (Umweltbundesamt 2006b). Darin wird der nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik normgerechte Bau der Bäder und der Wasseraufbereitung nach der DIN 19643 zur Erzielung hygienisch einwandfreier Wasserbeschaffenheit erklärt. Die DIN 19643 besteht aus fünf Teilen, im ersten Teil (DIN 19643-1 1997) sind die allgemeinen Anforderungen gegeben und in den weiteren Teilen sind vier verschiedene Verfahrenskombinationen zur Aufbereitung festgelegt:

Adsorption – Flockung – Filtration – Chlorung (DIN 19643-2 1997)

Flockung – Filtration – Ozonung – Sorptionsfiltration – Chlorung (DIN 19643-3 1997)

Flockung – Ozonung – Mehrschichtfiltration – Chlorung (DIN 19643-4 1999)

Flockung – Filtration - Adsorption an Aktivkohle – Chlorung (DIN 19643-5 2000)

Zu einer weiteren Verfahrenskombination liegt bereits ein Entwurf vor:

Flockung – Adsorption – Ultrafiltration – Chlorung (Entwurf: DIN 19643-6 2010)

In der DIN 19643-1 1997 ist festgelegt, dass zur Erhaltung eines hygienisch sicheren stationären Zustandes zwischen Reinigung und Verunreinigung in Abhängigkeit von den notwendigen Transportvorgängen die genannten Verfahrenskombinationen (DIN 19643-2 bis DIN 19643-5) und ein im Beckenwasser enthaltenes oxidierendes Desinfektionsmittel notwendig sind. Die Beckendurchströmung muss das Desinfektionsmittel verteilen und eine ausreichende Desinfektionskapazität an allen Stellen eines Beckens schaffen und erhalten. Für eine sichere Desinfektion wurde eine Keimtötungsgeschwindigkeit an *Pseudomonas aeruginosa* von vier Zehnerpotenzen innerhalb von 30 Sekunden zugrunde gelegt. Desweiteren wird eine Frischwasserzufuhr von mindestens 30 Liter pro Badegast gefordert, um eine unerwünschte Anreicherung von Stoffen, die durch die Aufbereitung nicht aus dem Wasser entfernt werden, zu verhindern. Im Beckenwasser sollen nach der DIN 19643-1 1997 und der Empfehlung des Umweltbundesamtes 2006b zwischen 0,3 und 0,6 mg/L Chlor (als Cl_2) bzw. in Warmsprudelbecken zwischen 0,7 und 1,0 mg/L Chlor (als Cl_2) enthalten sein (Tabelle 1). Eine vorübergehende Obergrenze von 1,2 mg/L Chlor (als Cl_2) im Beckenwasser ist möglich, wenn die mikrobiologischen Anforderungen nicht anders erfüllt werden können. In anderen europäischen Ländern, den USA, in Kanada und in Australien liegen die empfohlenen Chlor-Konzentrationen mit 1 bis 3 mg/L höher (CDC 2011; Health-Canada Canada 2009; PWTAG 2009; Queensland-Government 2004). Der pH-Wert spielt bei der Desinfektion von SBW eine entscheidende Rolle. Die bei der Desinfektion wirksame Komponente HOCl liegt bei pH-Werten von 3 bis 7 vor. Zu hohe pH-Werte über pH 7,8 verschieben das Gleichgewicht in Richtung der Chlorspezies OCl^- , welches keine desinfizierenden Eigenschaften aufweist. Allerdings führen zu geringe pH-Werte unter pH 6,5 zu einer erhöhten Aggressivität des Wassers, was zu einer erhöhten Korrosion von Rohrleitungen, aber auch verstärkter Reizung von Haut und Augen bei den Schwimmern führen kann. Die DIN 19643-1 1997 legt hier einen pH-Wert-Bereich zwischen 6,5 und 7,6 für Süßwasserbäder fest. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO 2006) und das Center for Disease Control (CDC 2011) fordern pH-Werte zwischen 7,2 und 7,8 im SBW. Laut der Empfehlung des Umweltbundesamtes sollen die sogenannten „Hygienehilfsparameter“ freies Chlor, pH-Wert und Redoxspannung, welche im engen Zusammenhang mit der Keimabtötungsgeschwindigkeit stehen, mehrmals täglich eigenverantwortlich durch den Badbetreiber geprüft werden (Tabelle 1; Umweltbundesamt 2006b, DIN 19643-1 1997).

Tabelle 1: Anforderungen an Schwimmbeckenwasser (nach DIN 19643-1 1997 und Umweltbundesamt 2006b).

	Parameter	Grenzwerte	Häufigkeit der Überwachung
Mikro- biologische Parameter	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	< 0/100 mL	1 x pro 2 Monate (Hallenbäder) 1 x pro Monat (Freibäder)
	<i>Escherichia coli</i>	< 0/100 mL	
	<i>Legionella pneumophila</i>	< 0/1 mL	
	Koloniebildende Einheiten bei (20±2)°C	< 100/ mL	
	bei (36±1)°C	< 100/ mL	
Hygienehilfs- parameter	Freies Chlor - allgemein	0,3 – 0,6 mg/L ²⁾	3 x pro Tag
	- Warmsprudelbecken	0,7 – 1,0 mg/L ²⁾	
	pH-Wert - Süßwasser	6,5 – 7,6	2 x pro Tag
	- Meerwasser	6,5 – 7,8	
	Redoxspannung - Süßwasser – pH 6,5 – 7,3	> 750 mV	3 x pro Tag
	- Süßwasser – pH 7,3 – 7,6	> 770 mV	
	- Meerwasser – pH 6,5 – 7,3	> 700 mV	
	- Meerwasser – pH 7,3 – 7,8	> 720 mV	
weitere chemisch- physikalische Parameter	Färbung (bei λ = 436 nm)	< 0,5 1/m	1 x pro Monat (Hallenbäder) 3 x pro Saison (Freibäder) ³⁾
	Trübung	< 0,5 FNU	
	Klarheit	freie Sicht über den Beckenboden	
	Nitrat ¹⁾	< 20 mg/L	
	Oxidierbarkeit ¹⁾ Mn VII → II als O ₂	< 0,75 mg/L	
	KMnO ₄ Verbrauch	< 3 mg/L	
Desinfektions- nebenprodukte	gebundenes Chlor (als Cl ₂)	< 0,2 mg/L	3 x pro Tag
	Trihalogenmethane (als CHCl ₃)	< 20 µg/L ⁶⁾	1 x pro 2 Monate ⁴⁾
	Chlorit	< 0,1 mg/L	1 x pro 2 Monate ⁵⁾

¹⁾ über dem Wert im Füllwasser.

²⁾ vorübergehende Erhöhung auf den Maximalwert von 1,2 mg/L möglich.

³⁾ bei schönem Wetter: alle 2 Wochen.

⁴⁾ alle 4 Monate- wenn dieser Parameterhöchstwert nicht überschritten wurde.

⁵⁾ nur bei Anwendung von Chlor/Chlordioxid.

⁶⁾ in Freibädern bei höherer Chlorung zur Einhaltung der mikrobiologischen Anforderungen höhere Werte zulässig.

Neben weiteren chemisch-physikalischen Parametern wie Trübung, Färbung, Oxidierbarkeit und Nitratgehalt ist das SBW auf Desinfektionsnebenprodukte (DNP) wie Chloramine, Trihalogenmethane und nur bei Chlor-Chlordioxid-Desinfektion zusätzlich auf Chlorit zu untersuchen. Der Belastungsparameter Chloramin dient als weitere Steuergröße und Hygienehilfsparameter, der mehrmals täglich kontrolliert werden soll. Zudem ist eine mikrobiologische Untersuchung von Indikatorkeimen und die Bestimmung der Gesamtkoloniezahl erforderlich (DIN 19643-1 1997). Eine Zusammenfassung über die einzelnen Parameter und die vom Badbetreiber durchzuführende Untersuchungshäufigkeit ist in Tabelle 1 gegeben. Diese Anforderungen sind im Rahmen der allgemeinen Verkehrssicherungspflicht durch den Betreiber sicherzustellen und werden durch das Gesundheitsamt durch jährliche Kontrollen überwacht.

2.1.2 Anforderungen an die Belüftung und Luftqualität von Hallenschwimmbädern

Rechtliche Grundlagen zur Festlegung von Grenzwerten für Luftschadstoffe in öffentlichen Hallenbädern gibt es nicht. Aber es gibt Empfehlungen vom Bundesamt für Gesundheit in der Schweiz (Schweiz; BAG 2007) und dem deutschen Umweltbundesamt (Umweltbundesamt 2006a; 2011a), die Richtlinie SWKI 2004-1 für „Raumluftechnische Anlagen in Hallenbädern“ und die Richtlinie VDI 2089-1 2010 für die „Technische Gebäudeausrüstung von Schwimmbädern – Hallenbäder“ zu berücksichtigen. Die Berechnungsgrundlagen für Raumluftechnische (RLT)-Anlagen nach der VDI 2089-1 2010 liegen in der physiologischen Zuträglichkeit der Hallenluft für die Besucher, dem Schutz vor Schäden am Bauwerk oder Bauteilen, dem Wärmeschutz im Sinne der Energieeinsparverordnung (EnEV 2007). Zudem wird ein schadstoffbezogener Außenluftmassenstrom berücksichtigt. Hierbei wird der schadstoffbezogene Massenstrom so bemessen, dass die Konzentrationen der Schadstoffe die geltenden Empfehlungen und MAK-Werte nicht überschreiten. Ein Bemessungsgrenzwert für CHCl_3 von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Luft ist gegeben. Während der Öffnungszeiten ist ein Außenluftanteil im Zuluftstrom von mindestens 30 % einzuhalten. Eine Reduzierung des Außenluftanteils auf 15 % ist bei dauerhafter Unterschreitung der THM-Konzentrationen im SBW von $20 \mu\text{g}/\text{L}$ (DIN 19643-1 1997) möglich (VDI 2089-1 2010). Allerdings wird vom Umweltbundesamt (Umweltbundesamt 2006a) ein Außenluftanteil von mindestens 30 % während der Öffnungszeiten empfohlen. Für den Schadstoff Trichloramin (NCl_3) in der Hallenbadluft werden derzeit weltweit Grenzwerte bzw. Richtwerte von Gesundheitsämtern und Instituten für Arbeitsschutz diskutiert. In Frankreich gibt es einen Richtwert vom Institut

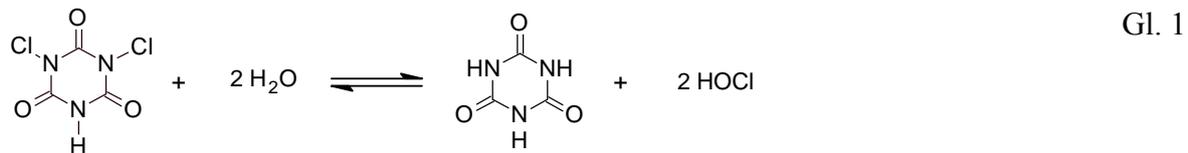
National de Recherche et de Sécurité (INRS) von $0,5 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$, der auch von der WHO empfohlen wird (WHO 2006). Von der Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET 2010) wird ein Grenzwert von $0,3 \text{ mg/m}^3$ für NCl_3 in der Hallenbadluft gefordert. In Australien und Neuseeland werden Grenzwerte von $0,5 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ und Kurzzeit-Grenzwerte von $1,5 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ diskutiert (Basden 2006). In der Schweiz ist eine Erweiterung der SIA 385-1 2000 (Norm des schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins; „Wasser und Wasseraufbereitungsanlagen in Gemeinschaftsbädern“) um einen Referenzwert von $0,2 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ und einen Toleranzwert von $0,3 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ geplant (Parrat 2009). Über die Aufnahme von NCl_3 in die Liste der maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Liste) mit einem Wert von $0,3 \text{ mg/m}^3$ soll 2011 entschieden werden (Parrat 2009). In Deutschland wurde kürzlich in einer Sitzung der Ad Hoc Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der IRK (Innenraumluftkommission) und AOLG (Arbeitsgemeinschaft der obersten Landesgesundheitsbehörden) am 16.02.2011 die Festlegung eines technischen Standards von $0,2 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ in der Luft von Hallenschwimmbädern, analog der geplanten Schweizer Regelung vorgeschlagen (Umweltbundesamt 2011b,c).

2.2 Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbädern

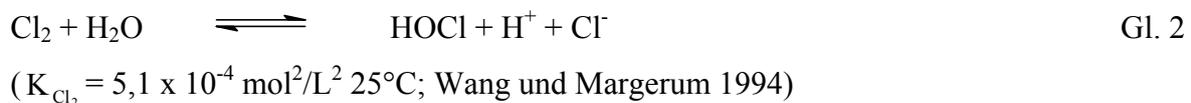
2.2.1 Desinfektion und Chemie wässriger Chlor-Lösungen

Chlor ist weltweit das am meisten verwendete Desinfektionsmittel und wird zur Erzielung einer Desinfektionskapazität dem im Kreislauf geführten SBW zudosiert (WHO 2006). Mit Chlor allein kann aber noch keine sichere Desinfektion von SBW erreicht werden. Deshalb ist eine vorausgehende Kombination mit einer Filtration zur Entfernung von Trübstoffen nötig (Tiefenbrunner und Zwiener 2010). In manchen Fällen werden zusätzlich physikalische Desinfektionsverfahren wie UV-Bestrahlung und Ozonung vor der Chlordosierung angewendet. Der Einsatz von Brom und Chlordioxid als Desinfektionsmittel für SBW ist weniger verbreitet. Chlor wird in Form von Chlorgas, Natriumhypochlorit-Lösung oder Calciumhypochlorit-Salzen oder als chlorierte Isocyanurate verwendet. Chlorgas wird entweder vor Ort durch Elektrolyse aus Natriumchlorid bzw. Salzsäure hergestellt oder stammt aus Druckgasbehältern. Bei nicht öffentlichen und vorwiegend im Freien liegenden Schwimmbecken wird teilweise Dichlorisocyanursäure als chlorabspaltendes Reagenz verwendet. Die Vorteile liegen in der guten Lagerfähigkeit als Natrium- oder Kaliumsalz der Dichlorisocyanursäure und einer höheren Stabilität in Gegenwart von UV-Licht. Im Wasser

stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Dichlorisocyanursäure, Cyanursäure und HOCl ein (Gl. 1; Schmidt 2010; WHO 2006). Wird Chlor verbraucht, so wird weiteres HOCl freigesetzt. Damit kommt es ebenso zur Anreicherung von Cyanursäure, die in Konzentrationen höher als 200 mg/L die weitere Freisetzung von HOCl verlangsamt. Deshalb wird empfohlen, die Konzentrationen an Cyanursäure regelmäßig zu kontrollieren und unter einem Wert von 100 mg/L zu halten (WHO 2006).

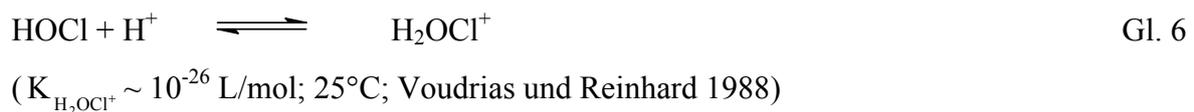


Bei der Einleitung von Chlor in das Beckenwasser hydrolysiert es zur Hypochlorigen Säure (HOCl) (Gl. 2), welche in Abhängigkeit des pH-Wertes im Gleichgewicht zum Hypochlorit-Ion (OCl^-) (Gl. 3) steht. Hohe Konzentrationen an Chlorid-Ionen und niedrige pH-Werte verschieben das Gleichgewicht in Richtung Cl_2 . Niedrigere Temperaturen führen zu kleineren Gleichgewichtskonstanten (0°C : $K_{\text{Cl}_2} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$; $K_{\text{HOCl}} = 1,5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; Deborde und von Gunten 2008).



Die pH-Wert-abhängige Verteilung von Cl_2 , HOCl und OCl^- ist in Abbildung 2 mit den in Gl. 2 und Gl. 3 angegebenen Gleichgewichtskonstanten und einer für SBW realistischen Konzentration an Chlorid-Ionen von $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ dargestellt (Deborde und von Gunten 2008; Snoeyink und Jenkins 1980). Die Spezies Cl_2 ist bei einem pH-Wert > 4 nahezu vollständig hydrolysiert. In dem von der DIN 19643-1 (1997) geforderten Bereich zwischen pH 6,5 und pH 7,6 liegt somit die für die Desinfektion wirksame Spezies HOCl als Hauptkomponente vor. Bei einem pH-Wert größer als 7,6 ist OCl^- die mengenmäßig am stärksten vorkommende Chlorspezies. Da HOCl zwischen 80 bis 100 mal wirksamer gegen *E. coli* als OCl^- ist (Snoeyink und Jenkins 1980), nimmt bei pH-Werten größer als 7,6 die Desinfektionswirkung des Chlors im SBW bedeutend ab. Neben diesen gut bekannten Hauptchlorspezies kommen weitere Chlorzwischenprodukte wie Cl_3^- , Cl_2O , H_2OCl^+ in geringeren Konzentrationen vor (Gl. 4, Gl. 5, Gl. 6, Abbildung 2) (Cherney et al. 2006;

Deborde und von Gunten 2008; Sivey et al. 2010; Voudrias und Reinhard 1988). Die Bedeutung von Cl_2O als aktives Oxidationsmittel unter natürlichen Wasseraufbereitungsbedingungen wird kontrovers diskutiert. Deborde und von Gunten 2008 vernachlässigen in ihrem Überblick über Reaktionen mit Chlor die Verbindung Cl_2O aufgrund der geringen vorkommenden Konzentrationen. Dagegen gibt es Berichte, dass Cl_2O ein außerordentlich aktives Oxidationsmittel gegenüber Aromaten ist (Georgi et al. 2007; Voudrias und Reinhard 1988) und trotz der geringen vorliegenden Konzentrationen eine große Bedeutung bei der Bildung von DNP hat.



Dennoch wird HOCl in der Wasseraufbereitung als wichtigste reaktive Form bei Oxidations- und Chlorierungsreaktionen und damit der Bildung von DNP betrachtet (Deborde und von Gunten 2008). Die höhere Reaktivität von HOCl im Vergleich zu OCl^- wird mit OH^- als bessere Abgangsgruppe als O^{2-} begründet (Sivey et al. 2010). Bei der Chlorungsreaktion wird elektropositives Chlor auf eine anorganische oder organische Verbindung übertragen (Gl. 7).



Chlor als Cl_2 weist bei der Reaktion mit organischen und anorganischen Verbindungen (Gl. 8) um Faktor 10^4 bis 10^6 höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als HOCl auf (Morris 1967; Saguinsin und Morris 1975; Sivey et al. 2010; Voudrias und Reinhard 1988). Aufgrund des zunehmenden Vorkommens von Cl_2 bei höheren Konzentrationen an Chlorid-Ionen und abnehmenden pH-Werten wird die Chlorungsreaktion auch als säurekatalysiert beschrieben (Gl. 9; Deborde und von Gunten 2008).



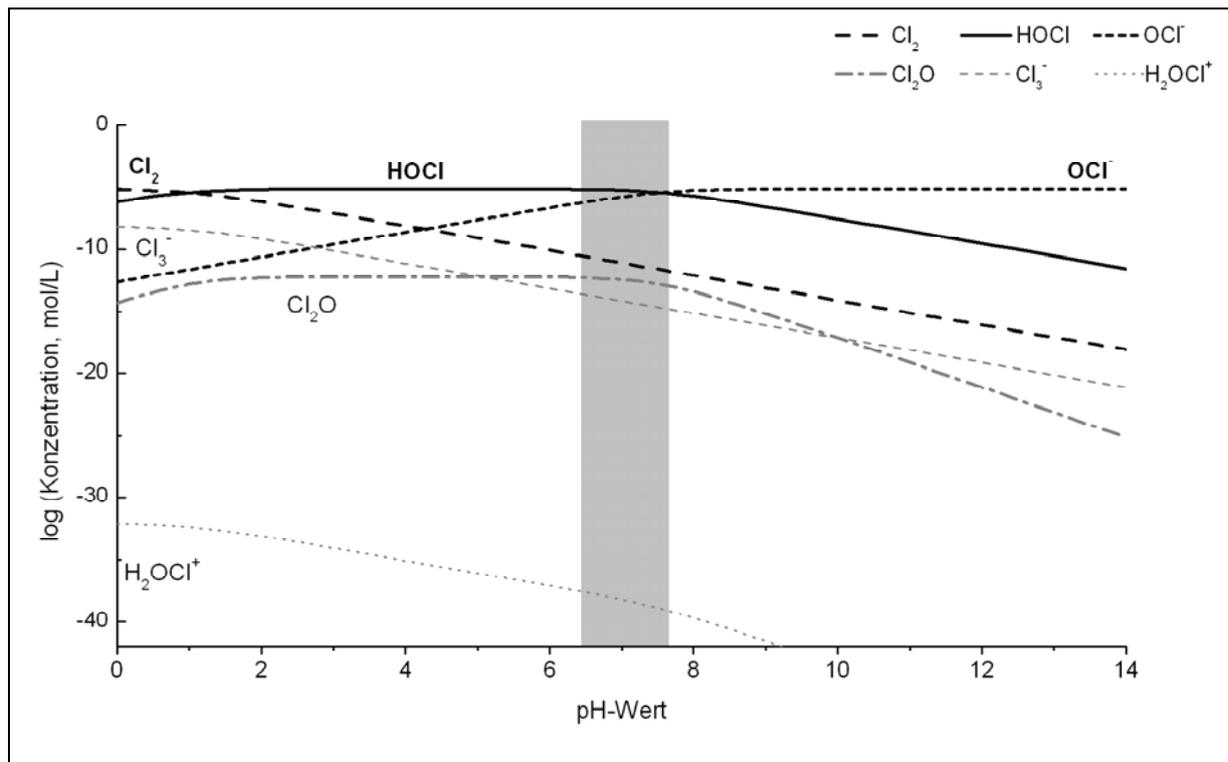


Abbildung 2: Verteilung von Chlorspezies in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert ($\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $c(\text{Chlorid-Ionen}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, nach Deborde und von Gunten 2008; Sivey et al. 2010).

Neben der Reaktion von Chlor mit organischen und anorganischen Komponenten zu Reaktionsprodukten ist die Zerfallsreaktion besonders in Gegenwart von UV-Licht oder katalysierenden Metallionen von Bedeutung (Holleman et al. 2007). Mechanistisch handelt es sich hierbei um eine homolytische Dissoziation. Die gebildeten Radikale $\text{HO}\cdot + \cdot\text{Cl}$ setzen sich mit weiterem HOCl zu den Reaktionsprodukten HCl und O_2 um (Gl. 10). In Freibädern ist diese Reaktion die Ursache eines erhöhten Chlorverbrauchs (Snoeyink und Jenkins 1980).



Eine weitere Zerfallsreaktion der Hypochlorigen Säure führt zur Bildung von Chlorat (Gl. 11). Diese Reaktion ist fast ausschließlich im alkalischen Milieu von Bedeutung (Holleman et al. 2007). Dennoch wurden in SBW teilweise erhöhte Konzentrationen an Chlorat-Ionen von bis zu 124 mg/L (Beech et al. 1980) und 142 mg/L (Gabrio und Sacre 2006) nachgewiesen. Die Ursache der hohen Chloratgehalte in den SBW wurde auf die hohe Belastung der zudosierten Chlorbleichlauge zurückgeführt. Hohe Chloratgehalte spielen besonders in lang gelagerten Chlorbleichlaugen eine Rolle (Gabrio und Sacre 2006).



In SBW enthaltene Bromid-Ionen werden durch die Hypochlorige Säure in einer schnellen Reaktion zur Hypobromigen Säure oxidiert (Gl. 12). Die Hypobromige Säure weist generell eine höhere Reaktivität gegenüber organischen Molekülen mit aktivierten Strukturen als die Hypochlorige Säure auf. Somit ist die Bildung von bromidhaltigen DNP bereits bei geringen Bromidkonzentrationen möglich (Boyce und Hornig 1983; Heller-Grossman et al. 1993; Rook et al. 1978; Singer 1994). SBW mit höheren Bromidgehalten weisen meist auch höhere Konzentrationen an DNP auf, was neben der erhöhten Reaktivität von HOBr auch mit der geringeren Flüchtigkeit bromierter DNP erklärt wird. Besonders hohe Konzentrationen an bromierten DNP wurden in Schwimmbecken mit Salzwasser gefunden, weil hier die Konzentrationen an Bromid-Ionen entsprechend höher als in mit Süßwasser befüllten Schwimmbecken waren (Beech et al. 1980).



2.2.2 Eintrag von Belastungsstoffen

Die im Schwimmbeckenwasser (SBW) vorhandenen Belastungsstoffe und hiermit Reaktionspartner für das Oxidationsmittel Chlor stammen aus zwei Quellen. Zum einen enthalten die Füllwässer, welche aus der zentralen Trinkwasserversorgung, eigenen Grundwasserbrunnen oder Meerwasser stammen, natürliche organisch gelöste Substanzen (NOM) (WHO 2006). Weiterhin ist vor allem in Freibädern mit einem Eintrag natürlicher Substanzen aus der Umgebung zu rechnen. Zum anderen trägt der Badegast deutlich zur Belastung des SBW bei.

Bei den NOM des Füllwassers handelt es sich um wasserlösliche und sehr heterogen aufgebaute hochmolekulare Substanzen. Die Hauptbestandteile sind Huminsäuren und Fulvinsäuren, welche zahlreiche aktivierte aromatische Strukturen aufweisen (Frimmel und Geywitz 1983; Rook 1974; Rook 1977). Die NOM können bei der Desinfektion mit Chlor in hoher Ausbeute zu DNP reagieren und müssen somit bei der SBW-Aufbereitung beachtet werden (Kanan und Karanfil 2011; Kim et al. 2002). Die DIN 19643-1 1997 empfiehlt eine vorhergehende Aufbereitung des Füllwassers, falls erhöhte Konzentrationen an Huminstoffen vorliegen. Die Füllwässer weisen in der Regel geringere Konzentrationen an gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) als die Schwimmbeckenwässer auf. Während in Füllwässern die DOC-Konzentrationen meist zwischen 0,5 und 2,3 mg/L liegen, wurden in den Schwimmbeckenwässern DOC-Konzentrationen von 3,3 bis 12,9 mg/L (Chu und Nieuwenhuijsen 2002) bzw. 0,3 bis 5 mg/L (Glauner 2007) bestimmt. In einer Studie von

Kanan und Karanfil 2011 lagen die DOC-Konzentrationen der SBW-Proben mit 3,0 bis 23,6 mg/L signifikant höher als die der entsprechenden Füllwasser-Proben (0,8 bis 6,7 mg/L). Zudem wurde eine Zunahme der DOC-Konzentrationen mit der Anzahl der Badegäste gezeigt (Chu und Nieuwenhuijsen 2002; Glauner 2007). Neben den harmlosen oder auch pathogenen Mikroorganismen werden eine Vielzahl organischer Belastungsstoffe über Körperflüssigkeiten, Hautschuppen, Haare und Kosmetika durch die Badegäste in das Beckenwasser eingetragen. Ein hoher Eintrag an Kosmetika in das SBW konnte von Zwiener et al. 2007 und Glauner 2007 mit der Untersuchung von UV-Filtersubstanzen, die in Sonnencremes enthalten sind, gezeigt werden. In einem Kinderplanschbecken wurden Summenkonzentrationen von bis zu 59,1 µg/L der in den meisten Sonnencremes enthaltenen UV-Filter 4-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester, 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl-2-propenoat, 2-Phenyl-1H-benzimidazol-5-sulfonsäure und 4-Methylbenzylidencampher nachgewiesen (Glauner 2007). Im Schwimmerbecken waren die Konzentrationen um etwa das 10-fache geringer, was mit dem größeren Beckenwasservolumen und somit geringerer Belastung/Volumen begründet wurde. Der Anteil an UV-Filtern in den Sonnencremes liegt in Abhängigkeit des Lichtschutzfaktors bei Anteilen von bis zu 15 % neben den pflegenden und konsistenzgebenden Bestandteilen wie Fetten, Emulgatoren, Feuchthalte- und Verdickungsmitteln (Glauner 2007; Umbach 1995). Wasserlösliche Bestandteile der Kosmetika werden beim Schwimmen nahezu zu 100 %, lipophile Bestandteile von 25 bis zu 50 % in das Beckenwasser abgegeben (Poiger et al. 2004).

Sehr große Mengen an kohlenstoff- und vor allem stickstoffhaltigen Belastungsstoffen werden jedoch durch die Badegäste über Körperflüssigkeiten in das SBW eingetragen. Der Eintrag von Schweiß und Urin in das Beckenwasser ist sehr stark von der Personengruppe, der sportlichen Aktivität und der Wassertemperatur abhängig. Dazu gibt es mehrere Literaturangaben mit unterschiedlichen Werten. Gunkel und Jessen 1986 ermittelten eine durchschnittliche Urinabgabe in das SBW von 30 bis 35 mL pro Badegast. Erdinger et al. 1997 stellten höhere Werte für die Urinabgabe in das SBW von 60 bis 70 mL pro Badegast fest. Für die Schweißabgabe in das SBW werden Werte von bis zu 1 L/h für einen aktiven Schwimmer angegeben (Stottmeister und Voigt 2006). Judd und Bullock 2003 legten bei Untersuchungen mit einem Schwimmbadmodell einen Urineintrag von 50 mL/h und einen Schweißeintrag von 200 mL/h pro Badegast als Mittelwert aus weiteren Untersuchungen (Warren und Ridgway 1978) fest. Die Hauptkomponente von Schweiß und Urin ist Harnstoff neben Kreatinin, Ammoniumsalzen, Aminosäuren und weiteren stickstoffhaltigen Verbindungen. In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung von stickstoffhaltigen Verbindungen

aus Urin und Schweiß aus verschiedenen Literaturstellen zusammengefasst (Carducci et al. 1996; Consolazio et al. 1963; Gunkel und Jessen 1986; Hier et al. 1946; Putnam 1971; Sherwood 2001).

Mit einem mittleren Eintrag pro Badegast von 50 mL/h Urin und 200 mL/h Schweiß (Judd und Bullock 2003) in ein Freizeitbecken in dem sich während der 10-stündigen Öffnungszeit (9 – 20 Uhr) durchschnittlich 20 Badende pro Stunde befinden werden somit täglich 207,8 g an stickstoffhaltigen Verbindungen über den Urin und 71,3 g stickstoffhaltige Verbindungen über den Schweiß eingetragen (Tabelle 2). In diesem Freizeitbecken mit einem Wasservolumen von 112 m³ lassen sich im Falle keiner Frischwasserzufuhr und keinem Abbau, allein aus dem Eintrag an einem Tag, eine Harnstoff-Konzentration im SBW von 1,5 mg/L aus Urin und 0,3 mg/L aus Schweiß berechnen. Mittlere gemessene Harnstoff-Konzentrationen in SBW liegen zwischen 0,14 und 3,7 mg/L (Untersuchung von 50 Schwimmbädern in Frankreich; De Laat et al. 2011). Der theoretische Eintrag an Aminosäuren über Urin liegt bei 11,3 g/d und über Schweiß bei 30,8 g/d, was bei einem Wasservolumen von 112 m³ einer Konzentration von 0,1 mg/L und 0,3 mg/L entspricht. Theoretische Eintragskonzentrationen in das SBW für weitere stickstoffhaltige Verbindungen sind in Tabelle 2 angegeben. Eine weitere Quelle des Harnstoffeintrages ist die Hornschicht der Haut als größtes Organ des menschlichen Körpers mit einer Oberfläche von 1,5 bis 2 m². Pro cm² Hautoberfläche enthält normale Haut als Feuchthaltemittel 0,8 µg Harnstoff, welcher nahezu vollständig in das SBW eingetragen wird. Duschen vor dem Badbesuch entfernt den Harnstoff in der Hornhaut zu 75 bis 97 %, was somit den Eintrag in das SBW deutlich verringert (Stottmeister und Voigt 2006).

Tabelle 2: Stickstoffhaltige Komponenten in Urin und Schweiß (Carducci et al. 1996; Consolazio et al. 1963; Gunkel und Jessen 1986; Hier et al. 1946; Putnam 1971; Sherwood 2001). Mittlerer Eintrag pro Badegast von 200 mL Schweiß und 50 mL Urin (nach Judd and Bullock, 2003). Berechnung des täglichen Eintrages in ein Schwimmbecken mit einem Volumen $V = 112 \text{ m}^3$ in dem sich durchschnittlich 20 Badegäste/h während einer 10 stündigen Öffnungszeit befinden.

	Urin		Schweiß	
	ρ (mg/L)	mittlerer täglicher Eintrag (g/d)	ρ (mg/L)	mittlerer täglicher Eintrag (g/d)
Harnstoff	9300 – 23500	164,0	240 - 1458	34,0
Ammonium-Ionen	200 – 730	4,7	55 - 232	5,7
Kreatinin	400 – 2150	12,8	5 - 19	0,5
Harnsäure	40 – 670	3,6	0 - 15	0,3
Hippursäure	50 - 1670	8,6		
Kreatin	0 - 530	2,7		
Aminosäuren				
Glycin	36 - 450	2,4	18 - 47	1,3
Histidin	40 - 330	1,9	12 - 90	2,0
Glutaminsäure	2 - 320	1,6	14	0,6
Taurin	5 - 200	1,0	6	0,2
Glutamin	59 - 114	0,9		
Threonin	10 - 120	0,7	23 - 72	1,9
Lysin	5 - 110	0,6	18 - 42	1,2
Serin	20 - 73	0,5	146	5,8
Tyrosin	10 - 70	0,4	11 - 41	1,0
Alanin	15 - 50	0,3	35 - 39	1,5
Tryptophan	5 - 60	0,3	8 - 15	0,4
Arginin	0 - 40	0,2	18 - 175	3,9
Phenylalanin	6 - 30	0,2	7 - 28	0,7
Valin	4 - 30	0,2	11 - 37	1,0
Leucin	4 - 25	0,1	19 - 35	1,1
Isoleucin	4 - 22	0,1	8 - 29	0,7
Asparagin			176	7,0
Prolin			8	0,3
Methionin			2	0,1
Summe	225 - 2044	11,3	540 - 986	30,8
Aminosäuren				
Summe	10215 - 31294	207,5	840 - 2709	71,3
N-Verbindungen				

2.2.3 Bildung und Vorkommen von Desinfektionsnebenprodukten

Einige der Belastungsstoffe können nicht oder nur kaum in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung entfernt werden und verbleiben somit im ständigen Kreislauf „SBW-Aufbereitung-SBW“. In jedem Zyklus wird das Wasser neu gechlort und hiermit ist ein breites Reaktionsfeld zwischen Chlor und Wasserinhaltsstoffen gegeben. Die dabei entstehenden Produkte werden als Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bezeichnet. Neben den gut untersuchten und bisher als Indikator für DNP verwendeten Trihalogenmethanen (THM) wurden in SBW zahlreiche weitere chlorierte DNP mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie halogenierte Essigsäuren, halogenierte Nitrile, Chloracetamide, Halonitroalkane, Nitrosamine und Chloramine nachgewiesen (Richardson 2009; Richardson et al. 2010; Walse und Mitch 2008; Weaver et al. 2009; Zwiener et al. 2007, Zwiener et al. 2006). Aufgrund des hohen Eintrages an stickstoffhaltigen Substanzen haben im SBW vor allem die stickstoffhaltigen DNP (N-DNP) eine größere Bedeutung. Gemessene Konzentrationen an Haloamiden, Haloacetonitrilen, Haloanilinen, Haloanisolen und Nitroverbindungen liegen im SBW im Vergleich zum Trinkwasser höher (Richardson 2009; Richardson et al. 2010; Weaver et al. 2009). In SBW wurden zudem neue aus dem Trinkwasser unbekannt stickstoffhaltige DNP wie Tribrompyrazol, Dibromnitrophenol, Bromdichlor- und Dibromchlor-propennitril identifiziert (Richardson 2009; Richardson et al. 2010). Halogenierte stickstoffhaltige DNP wurden bisher weniger gut untersucht, weisen aber zum Teil eine höhere Toxizität als andere halogenierte DNP auf (Muellner et al. 2007). Die meisten Reaktionen von Chlor mit organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen werden mit einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung beschrieben. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung von Chlorierungsreaktionen mit verschiedenen Wasserinhaltsstoffen variieren um mehr als 10 Größenordnungen ($< 0,1 - 10^9 \text{ mol}/(\text{L s})$) (Deborde und von Gunten 2008). Im Hinblick auf die Reaktionskinetik ist von den möglichen Reaktionswegen, wie der Oxidation, der Addition oder der elektrophilen Substitution, ausschließlich die elektrophile Substitution bedeutend (Deborde und von Gunten 2008). Die Reaktivität von Chlor gegenüber organischen Molekülen ist auf bestimmte Strukturelemente wie Amine und aktivierte aromatische Systeme begrenzt. In Abhängigkeit der Präkursoren, dem pH-Wert, der Chlor-Konzentration, der Temperatur und der Ionenstärke werden verschiedene Klassen und Muster an DNP erhalten. So führt z. B. eine Erniedrigung des pH-Wertes zu einer Erhöhung der Konzentrationen an Halogenessigsäuren und zur Erniedrigung der Trihalogenmethan-Konzentrationen (Singer 1994). Im folgenden wird auf die Reaktionsmechanismen zur Bildung von relevanten Klassen an DNP näher eingegangen. Die Einteilung erfolgte in nicht

stickstoffhaltige DNP und stickstoffhaltige DNP, welche aus Präkursorverbindungen mit bzw. ohne Stickstoff gebildet werden.

2.2.3.1 Nicht stickstoffhaltige Desinfektionsnebenprodukte

2.2.3.1.1 Trihalogenmethane

Seit der Entdeckung von Chloroform in gechlorten Trinkwasserproben (Rook 1974) und den Ergebnissen des U.S. National Cancer Institutes (1976), dass Chloroform in Tierversuchen zu Krebs führte, wurden neben umfangreichen Untersuchungsprogrammen die Bildungsbedingungen und der Reaktionsmechanismus in vielen Studien untersucht (Richardson 1998). Bereits 1974 beschrieb Rook die Bildung von Haloformen aus der Reaktion von Polyhydroxybenzolstruktureinheiten der NOM mit Chlor. Aus 1,3-Dihydroxybenzol wurden hohe Ausbeuten an Chloroform und in Gegenwart von Bromid-Ionen gemischt-halogenierte THM sowie Bromoform erhalten (Rook 1976; Rook 1977). Boyce und Hornig 1983 klärten mit Untersuchungen von 1,3-Dihydroxybenzol-2-¹³C, das am 2. Kohlenstoff ein ¹³C-Isotop enthielt, den Reaktionsmechanismus der Haloformbildung auf. Sie erhielten aus der Reaktion von HOCl und HOBr mit 1,3-Dihydroxybenzol-2-¹³C die Haloforme ¹³CHCl₃ und ¹³CHBr₃ mit der äquivalenten ¹³C-Anreicherung wie in dem markierten Präkursor. Weitere Präkursoren mit phenolischen Strukturen (Boyce und Hornig 1983), einige Ketone (De Laat et al. 1982; Morris 1978) und Carboxylsäuren (Larson und Rockwell 1979) reagieren, wenn sie bestimmte Strukturmerkmale wie eine Methylgruppe zwischen zwei Carbonylfunktionen aufweisen, zu Trihalogenmethanen. Ein allgemeiner Reaktionsmechanismus der Haloformbildung ist in Abbildung 3 gegeben. Der erste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Haloformreaktion ist die Substitution am α -C-Atom zur Carbonylfunktion, welche bei neutralen pH-Werten (> pH 5) basenkatalysiert abläuft (Deborde und von Gunten 2008). Erst durch eine zweite elektronenziehende Gruppe in Nachbarschaft des α -C-Atoms, wie z. B. im Falle von β -Diketonen, werden ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht. Die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten an Haloformen wurden bei der Reaktion von 1,3-Dihydroxybenzol mit Chlor erhalten (Deborde und von Gunten 2008; Gallard und von Gunten 2002; Rebenne et al. 1996). In der Literatur nachgewiesene Konzentrationen von Trihalogenmethanen im SBW aus verschiedenen Ländern unterliegen einer großen Spanne. Die THM-Konzentrationen im SBW sind von der Belastung mit Präkursoren, Chlor-Konzentrationen, dem pH-Wert und der Aufbereitung abhängig. In neueren deutschen Studien wurden THM-Konzentrationen (Summe CHCl₃, CHBrCl₂, CHBr₂Cl, CHBr₃ als CHCl₃) im SBW von Hallenbädern von 2 bis 49 μ g/L (Glauner et al.

2006) und 3,5 bis 36 $\mu\text{g/L}$ (Cammann und Hubner 1995) nachgewiesen. In einer spanischen Studie wurde von 35 bis 75 $\mu\text{g/L}$ THM (Richardson et al. 2010), in einer italienischen Studie von 18 bis 71 $\mu\text{g/L}$ THM (Fantuzzi et al. 2001), in US-amerikanischen Studien von 3,3 bis 299 $\mu\text{g/L}$ THM (Weaver et al. 2009) und 26 bis 213 $\mu\text{g/L}$ THM im SBW (Kanan 2010) berichtet. In den meisten SBW ist von den THM das CHCl_3 mengenmäßig der stärkste Vertreter. Aber in Gegenwart von hohen Konzentrationen an Bromid-Ionen wie in Schwimmbecken mit Meerwasser oder bei der Desinfektion mit Brom wurde hauptsächlich Bromoform als Trihalogenmethan ermittelt (Beech et al. 1980; Richardson et al. 2010).

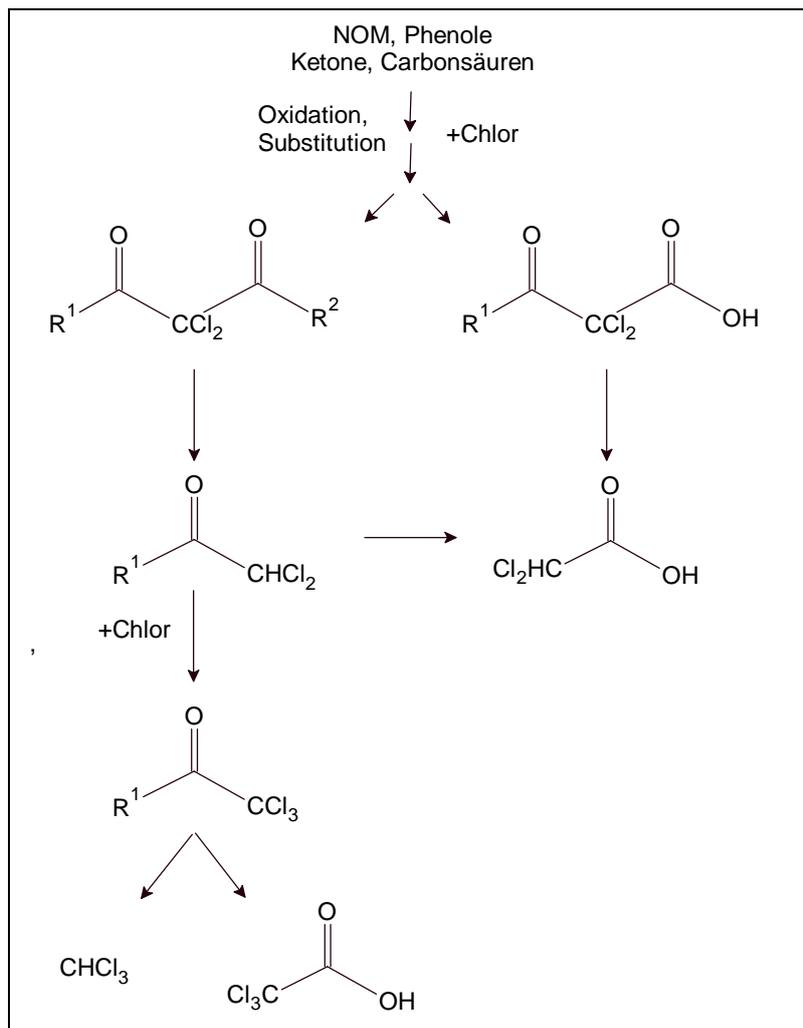


Abbildung 3: Vereinfachtes Schema zur Bildung von Trihalogenmethanen und Halogenessigsäuren (nach Hua und Reckhow 2008).

2.2.3.1.2 Halogenessigsäuren

Die Halogenessigsäuren (HAA) haben neben den Trihalogenmethanen meist den zweitgrößten Anteil an den organischen halogenierten Desinfektionsnebenprodukten. Im Trinkwasserbereich gibt es in den USA einen Grenzwert von 60 $\mu\text{g/L}$ für die Summe von 5 halogenierten Essigsäuren (Mono-, Di- und Trichloroessigsäure; Mono- und Dibromoessigsäure;

USEPA 2006). Während bei den DNP im Trinkwasser der Anteil von THM und HAA in ähnlicher Größenordnung liegt (Krasner et al. 2006), ist die Streubreite der weniger gut untersuchten HAA im SBW wesentlich größer. Kanan 2010 untersuchte 23 verschiedene SBW und bestimmte einen Konzentrationsbereich für die Summe von 9 Halogenessigsäuren (Chloressigsäure, Bromessigsäure, Dichloressigsäure, Bromchloressigsäure, Trichloressigsäure, Bromdichloressigsäure, Dibromessigsäure, Dibromchloressigsäure, Tribromessigsäure) von 173 bis 9005 µg/L. Im Vergleich dazu lagen die THM-Konzentrationen bei dieser Untersuchung mit einem Bereich von 26 bis 213 µg/L geringer. Eine Studie aus Deutschland ermittelte geringere Konzentrationen an Halogenessigsäuren von 7,6 bis 483 µg/L in SBW (Stottmeister und Naglitsch 1996; WHO 2006). In beiden Untersuchungen liegen die mittleren Gehalte an Halogenessigsäuren über den mittleren Gehalten an Trihalogenmethanen im SBW. Die Ursachen liegen in den höheren Bildungspotenzialen für Halogenessigsäuren als für Trihalogenmethanen von Komponenten aus Körperflüssigkeiten, die zur Erhöhung der DOC-Belastung im SBW führen (Kanan und Karanfil 2011). Die natürlichen organischen Substanzen (NOM) aus dem Füllwasser zeigten dagegen ein höheres Bildungspotenzial für Trihalogenmethane als für Halogenessigsäuren. Hohe Konzentrationen an Halogenessigsäuren zeigen eine unzureichende Frischwasserzufuhr sowie eine hohe Besucherbelastung. Die Konzentrationen an Dichloressigsäure und Trichloressigsäure machen den größten Anteil an der Gesamtkonzentration an Halogenessigsäuren im SBW aus (Kanan 2010). Entsprechend führen erhöhte Gehalte an Bromid-Ionen zu mehr bromierten Halogenessigsäuren und höhere Chlordosen zu erhöhten Gehalten an TriHalogenessigsäuren (Kanan und Karanfil 2011; Singer 2002). Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer Erhöhung der Ausbeuten an THM und zu einer Erniedrigung der Ausbeuten an Gesamt-Halogenessigsäuren (Liang und Singer 2003; Singer 2002). Jedoch wurde gezeigt, dass die Bildung der unterschiedlichen Klassen an Halogenessigsäuren unterschiedlich stark vom pH-Wert abhängig ist. Die Bildung von mono- und dihalogenierten Essigsäuren wird kaum von Änderungen des pH-Wertes beeinflusst, aber die TriHalogenessigsäurebildung nimmt mit steigendem pH-Wert ab (Singer 2002). Die Bildung von Halogenessigsäuren verläuft parallel zur THM-Bildung (Abbildung 3).

2.2.3.1.3 Weitere Halosäuren, halogenierte Carbonylverbindungen, Halophenole, halogenierte Hydroxyfuranone

Halogenierte Carbonylverbindungen sind aus dem Trinkwasserbereich als die drittgrößte Klasse an halogenierten Desinfektionsnebenprodukten bekannt (Krasner et al. 2006). In SBW-Proben wurden ebenfalls di- und trichlorierte bzw. bromierte Acetaldehyde und

Haloketone wie Trichlorpropanon nachgewiesen (Richardson et al. 2010; Zwiener et al. 2007). Quantitative Daten in SBW sind nur für Chloralhydrat (Trichloracetaldehyd) vorhanden. Mannschott et al. 1995 wiesen Konzentrationen von 0,5 bis 105 µg/L Trichloracetaldehyd in SBW-Proben nach. Daneben wurde eine Reihe von Halopropansäuren und Halobutansäuren sowie halogenierten Disäuren teilweise wiederholt in SBW analysiert (Richardson et al. 2010). Weitere DNP im SBW sind halogenierte phenolische Verbindungen wie Trichlorphenol oder 2,6-Dichlor-4-methylphenol (Richardson et al. 2010). Bei MX (Chlor-4-dichlormethyl-5-hydroxy-2 (5H) furanon) und seinen bromierten Analogen handelt es sich um eine im Ames-Test (Salmonella Typhimurium TA 100) stark genotoxische Verbindungen. MX wurde vor allem in gechlorten Trinkwasserproben aus huminstoffreichen Wässern gefunden (Kronberg et al. 1991; Kronberg et al. 1988; Richardson et al. 2007; Suzuki und Nakanishi 1990; Zwiener und Kronberg 2001 Zwiener und Frimmel 2003). Nachweise über das Vorkommen von MX in SBW sind bisher keine bekannt.

2.2.3.2 Stickstoffhaltige Desinfektionsnebenprodukte

2.2.3.2.1 Chloramine

Die bei neutralem pH-Wert als Hypochlorige Säure vorliegende Form des Chlors reagiert in einer elektrophilen Substitution am nukleophilen Stickstoff von Ammoniumsalzen, organischen Aminverbindungen, Aminosäuren und Amiden (Deborde und von Gunten 2008; Morris 1967). Ammoniak, Amine und Aminosäuren liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert in neutraler oder protonierter Form vor. Aber nur die neutrale Form zeigt eine signifikante Reaktion mit HOCl (Abia et al. 1998; Antelo et al. 1995; Armesto et al. 1993; Qiang und Adams 2004). Die Reaktionskinetik der ersten N-Chlorierungsreaktionen ist sehr gut untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten 2. Ordnung liegen für Ammoniak, primäre Amine, sekundäre Amine und Aminosäuren zwischen 10^6 bis 10^8 L/(mol s) (Abia et al. 1998; Antelo et al. 1995; Armesto et al. 1993; Deborde und von Gunten 2008; Morris 1967; Qiang und Adams 2004). Sterische Effekte und elektronenziehende Gruppen wie bei tertiären Aminen und Amiden führen zu einer Verlangsamung des ersten Angriffes durch das positive Chlor. Zunächst werden N-Monochloramine und in weiterer Reaktion bei entsprechendem Chlorüberschuss N,N-Dichloramine und schließlich teilweise auch Trichloramin gebildet. Die Summe dieser anorganischen und organischen Chloramine wird oft als „gebundenes Chlor“ bezeichnet und routinemäßig im SBW untersucht. Je nach funktioneller Gruppe und organischem Rest besitzen die N-Mono- und N,N-Dichloramine sehr unterschiedliche Stabilitäten (Conyers und Scully 1997; Hand und Margerum 1983; Joo und Mitch 2007;

Kumar et al. 1987; Na und Olson 2006; Nweke und Scully 1989) und tragen zum „gebundenen Chlor“ in unterschiedlichen Anteilen bei (Li und Blatchley III 2007; Shang und Blatchley 1999).

Reaktion von NH₃ mit Chlor

Die Chloraminierungsreaktion von NH₃ und HOCl ist sehr gut untersucht. Die Endprodukte Stickstoff (N₂) und zum etwas geringeren Anteil Nitrat-Ionen werden stufenweise über Mono-, Di- und Trichloramin und anschließender Oxidation bei entsprechendem Chlorüberschuss gebildet (Deborde und von Gunten 2008; Jafvert und Valentine 1992; Morris 1967; Morris und Isaac 1983; Pressley et al. 1972; Weil und Morris 1949). Eine Zusammenfassung der Reaktionen zur Bildung und zum Zerfall von NCl₃ bei der Reaktion von Chlor mit Ammoniak ist in Tabelle 3 angegeben. Die Reaktivität von Chlor gegenüber dem Stickstoff nimmt mit zunehmender Anzahl an Chloratomen am Stickstoff ab (Gl. 13, 14). Für die Bildung von Trichloramin wurde von Hand und Margerum 1983 ein komplexerer reaktionskinetischer Mechanismus vorgeschlagen (Gl. 15). Demnach erfolgt der Angriff des elektropositiven Chlors erst nach einer basenkatalysierten Entfernung eines Protons vom nukleophilen Dichloramin. In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Gegenwart von Phosphat- und Carbonat-Puffersystemen sind in der Literatur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 3. Ordnung gegeben. Bei dem Zerfall von Trichloramin spielen vor allem die schnellen Reaktionen mit Monochloramin und Dichloramin im zunehmend basischen Bereich eine Rolle (Gl. 16, 17). In Gleichung 18 ist die Summenreaktion aus Gl. 16 und Gl. 17 dargestellt.

Tabelle 3: Reaktionen zur Bildung und zum Zerfall von Chloraminen

Reaktionsgleichung	Geschwindigkeitskonstante (25°C)	Ref.	Gl.
$\text{NH}_3 + \text{HOCl} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$4,2 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol s})$	a, b, c	13
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HOCl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,8 \times 10^2 \text{ L}/(\text{mol s})$	a, b, c	14
$\text{NHCl}_2 + \text{HOCl} + \text{B} \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{BH}^+ + \text{OH}^-$	$1,6 \times 10^4 \text{ L}^2/(\text{mol}^2\text{s})$ ¹⁾	d	15
$\text{NHCl}_2 + \text{NCl}_3 + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{HOCl} + 3 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$5,6 \times 10^{10} \text{ L}^2/(\text{mol}^2\text{s})$	c, d	16
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NCl}_3 + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{HOCl} + 3 \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^9 \text{ L}^2/(\text{mol}^2\text{s})$	c	17
$2 \text{NCl}_3 + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{OCl}^- + 3 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$		e	18

¹⁾ für B = HPO₄²⁻ (weitere Werte für B = OCl⁻: $1 \times 10^5 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \text{ s})$; B = CO₃²⁻: $6 \times 10^6 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \text{ s})$; B = OH⁻: $3,3 \times 10^9 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \text{ s})$)

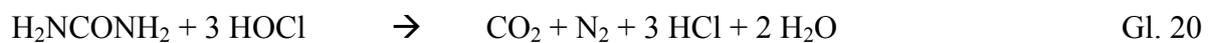
a) Valentine et al. 1988; b) Morris und Isaac 1983; c) Jafvert und Valentine 1992;

d) Hand und Margerum 1983; e) Kumar et al. 1987

Reaktion von Harnstoff mit Chlor

Der Mechanismus der Chloraminierungsreaktion von Amiden verläuft analog der Chlorierungsreaktion von Aminen über einen Transfer von elektropositivem Chlor auf den Stickstoff. Allerdings besitzen die Amide aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften der Carbonylfunktion eine sehr viel geringere Basizität als freie Amine und somit ist der erste Angriff des positiven Chlors an den Stickstoff stark verlangsamt (Deborde und von Gunten 2008). Die Reaktion von Chlor mit Harnstoff wurde bereits in frühen Arbeiten (Chattaway 1908; Dowell 1919; Fuchs 1959) untersucht. Die instabilen Zwischenprodukte N-Chlorharnstoff und N,N'-Dichlorharnstoff konnten als Feststoffe (Schmelzpunkte ca. 75°C und 83°C) isoliert werden (Worley und Wojtowicz 2000). Beide Zwischenprodukte zerfallen in wässrigen Lösungen rasch zu NCl_3 . Nachgewiesene Endprodukte aus der Reaktion von Harnstoff mit Chlor sind CO_2 , Stickstoff und Nitrat-Ionen. Mit zunehmenden molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen werden neben dem Hauptendprodukt Stickstoff zunehmende Konzentrationen an Nitrat-Ionen erhalten, was durch den höheren theoretischen Chlorverbrauch aus der Summgleichung (Gl. 19) im Vergleich zur Summgleichung (Gl. 20) hervorgeht (De Laat et al. 2011). Die höchsten Ausbeuten an Nitrat-Ionen wurden bei pH 6,5 (Blatchley III und Cheng 2010) und pH 6,7 (De Laat et al. 2011) erhalten. Eine pH-Wert-Erniedrigung auf pH 5,7 (De Laat et al. 2011) und eine Erhöhung auf pH 7,0 (Blatchley III und Cheng 2010) bzw. pH 7,7 (De Laat et al. 2011) führten zu einer Verringerung der Ausbeuten an Nitrat-Ionen. Über den genauen Reaktionsmechanismus der Reaktion von Harnstoff mit Chlor gibt es wenig Daten. Samples veröffentlichte 1959 einen Reaktionsmechanismus, der von Blatchley III und Cheng 2010 übernommen wurde. Harnstoff wird hierbei stufenweise zum N,N,N',N'-Tetra-Chlorharnstoff substituiert, bevor es zu NCl_3 hydrolysiert und über weitere Schritte zu den Endprodukten Nitrat und Stickstoff umgesetzt wird (Gl. 21 bis Gl. 25). Die Grundlage dieses Reaktionsmechanismus liegt darin, dass im Unterschied zur Reaktion von Ammoniak mit Chlor, selbst bei unterstöchiometrischen molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen die Verbindung NCl_3 bevorzugt gegenüber Mono- und Dichloramin gebildet wird. Die in geringeren Ausbeuten nachgewiesenen Gehalte an Mono- und Dichloramin aus Modellreaktionen von Harnstoff mit Chlor wurden als Folge der NCl_3 -Hydrolyse erklärt. Die Reaktion von Harnstoff mit Chlor ist langsam. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind stark vom pH-Wert abhängig. Beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung liegen bei 0,70 L/(mol s) (pH-Wert 7,0) und 0,10 L/(mol s) (pH-Wert 8,0) (Fuchs 1962). Morris 1967 und Samples 1959 publizierten eine Geschwindigkeitskonstante für den Harnstoffabbau von 0,63 L/(mol s) (pH-Wert 7,3).

Der erste Chlorierungsschritt gilt hierbei als geschwindigkeitsbestimmend. In einer neueren Untersuchung von Blatchley III und Cheng 2010 wurde eine schnelle Reaktion von Harnstoff mit Chlor zu N-Monochlorharnstoff bei pH-Werten von 2 bis 3 und hohen Gehalten an Chlorid-Ionen gezeigt. Aus diesen Ergebnissen wurde angenommen, dass das im Vergleich zu HOCl stärkere Elektrophil Cl_2 maßgeblich für die Reaktion mit Harnstoff verantwortlich ist (Gl. 21). Es bestehen erhebliche Datenlücken über den Zusammenhang, wie der im SBW oft im stöchiometrischen Überschuss zum Chlor vorliegende Gehalt an Harnstoff zu den gemessenen Trichloramin-Konzentrationen in der Hallenbadluft beiträgt. Dieser Fragestellung wurde in der vorliegenden Arbeit nachgegangen.



Reaktion von aliphatischen Aminen und Aminosäuren mit Chlor

Primäre und sekundäre aliphatische Amine in ihrer neutralen Form zeigen eine hohe Reaktivität mit HOCl und eine schnelle Bildung von Chloraminen. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung liegen für primäre und sekundäre Amine in der Größenordnung von 10^7 bis 10^8 L/(mol s). Für tertiäre Amine wurde eine geringere Reaktivität mit Chlor und entsprechend niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten von 10^3 bis 10^4 L/(mol s) beobachtet (Deborde und von Gunten 2008). Primäre N-Chloralkylamine wie z. B. N-Chlormethylamin reagieren bei einem Chlorüberschuss in einer schnellen Reaktion weiter zu N,N-Dichloralkylaminen (Joo und Mitch 2007). Die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von CH_3NCl_2 aus der Reaktion CH_3NHCl mit HOCl liegt mit einem Wert von $1,1 \times 10^3$ L/(mol s) in etwa 4-fach so hoch wie die für die Bildung von NHCl_2 aus NH_2Cl (Gl. 14) (Morris 1967). Freie Aminosäuren reagieren ebenfalls schnell zu N-Chloraminosäuren ($k = 10^7$ bis 10^8) und bei entsprechendem Chlorüberschuss zu N,N-Dichloraminosäuren (Deborde und von Gunten 2008; Morris 1967). Durch den Zerfall der N,N-Dichloramine werden Aldehyde, Nitrile und Nitroverbindungen gebildet. Die

Stabilität der N,N-Dichloramine ist stark vom organischen Rest abhängig. Während bei den Aminosäuren Lysin, Phenylalanin und Valin nur die Zerfallsprodukte der N,N-Dichloraminosäure nachweisbar waren (Conyers und Scully 1993; 1997; McCormick et al. 1993), wurde der Zerfall von N,N-Dichloralkylaminen ($t_{1/2}$: 3,5 bis 12 Tage) (Joo und Mitch 2007) oder N,N-Dichlorglycin ($t_{1/2}$ = 45 Minuten bis 24 Stunden) (Mehrsheikh et al. 2006; Na und Olson 2006) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Bildung weiterer DNP diskutiert.

Reaktion von Kreatinin mit Chlor

Kreatinin (1, in Abbildung 4) reagiert ebenfalls schnell mit Chlor zu Chloraminverbindungen (Alouini und Seux 1988). Von Tachikawa et al. 2005 wurden die Zwischenprodukte N-Chlorkreatinin (2) und bei molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen größer als 1 zunehmend N-Chlor-hydroxykreatinin (3) mittels LC-MS nachgewiesen. Nach längeren Reaktionszeiten (72 Stunden) analysierten sie die Reaktionsprodukte Harnstoff (4) und Methylamin (5). Li und Blatchley III 2007 zeigten in Chlorungsversuchen mit Kreatinin die Bildung der flüchtigen DNP Trichloramin (I) und Dichlormethylamin (II). Ein zusammenfassender Reaktionsmechanismus ist in (Abbildung 4) gegeben.

2.2.3.2.2 Halogenierte Nitrile, Imine und Nitroverbindungen

Dichloracetonitril wurde in SBW in Konzentrationen von 0,13 bis 148 $\mu\text{g/L}$, Dibromacetonitril von $< 0,01$ bis 24 $\mu\text{g/L}$, Trichloracetonitril von 0,01 bis 11 $\mu\text{g/L}$ und Trichlornitromethan von 0,03 bis 1,6 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen (WHO 2006, Stottmeister 1999). Auch Dibromnitromethan wurde qualitativ in SBW nachgewiesen (Richardson et al. 2010). Bei der Reaktion von Aminen und Aminosäuren mit Chlor werden aus dem Zerfall der Chloraminzwischenprodukte (siehe 2.2.3.2.1) Aldehyde, Nitrile, Imine und Nitroverbindungen gebildet. Ein vereinfachtes allgemeines Reaktionsschema ist in Abbildung 5 zusammengefasst (Hureiki et al. 1994; Joo und Mitch 2007; Na und Olson 2006). Ab einem Verhältnis von Chlor zu Stickstoff von 1 werden aus Aminosäuren bereits Aldehyde gebildet. Bei zunehmenden Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen nehmen die Gehalte an Chloraldehyden und Nitrilen zu (Conyers und Scully 1993; 1997; Freuze et al. 2004; McCormick et al. 1993). Die Chloraldehyde, welche sehr niedrige Geruchsschwellenwerte besitzen, weisen in Abhängigkeit von der Aminosäure unterschiedliche Stabilitäten auf. So wurden Halbwertszeiten von 4,2 Minuten für N-Chlor-methylimin aus Glycin (Na und Olson 2006) und 35 Stunden für N-Chlorphenylacetaldimin aus Phenylalanin (Conyers und Scully 1993) beobachtet. Die gebildeten Nitrile reagieren mit weiterem freien Chlor zu chlorierten Nitrilen wie Chlorcyan und Chloracetonitrilen, wobei hier das Dichloracetonitril die Hauptrolle spielt

(Mehrshikh et al. 2006; Na 2005; Na und Olson 2004; 2006; Ueno et al. 1996). Cyanogenchlorid ist ebenfalls instabil und hydrolysiert in Gegenwart von freiem Chlor zu Cyanat (Na und Olson 2004).

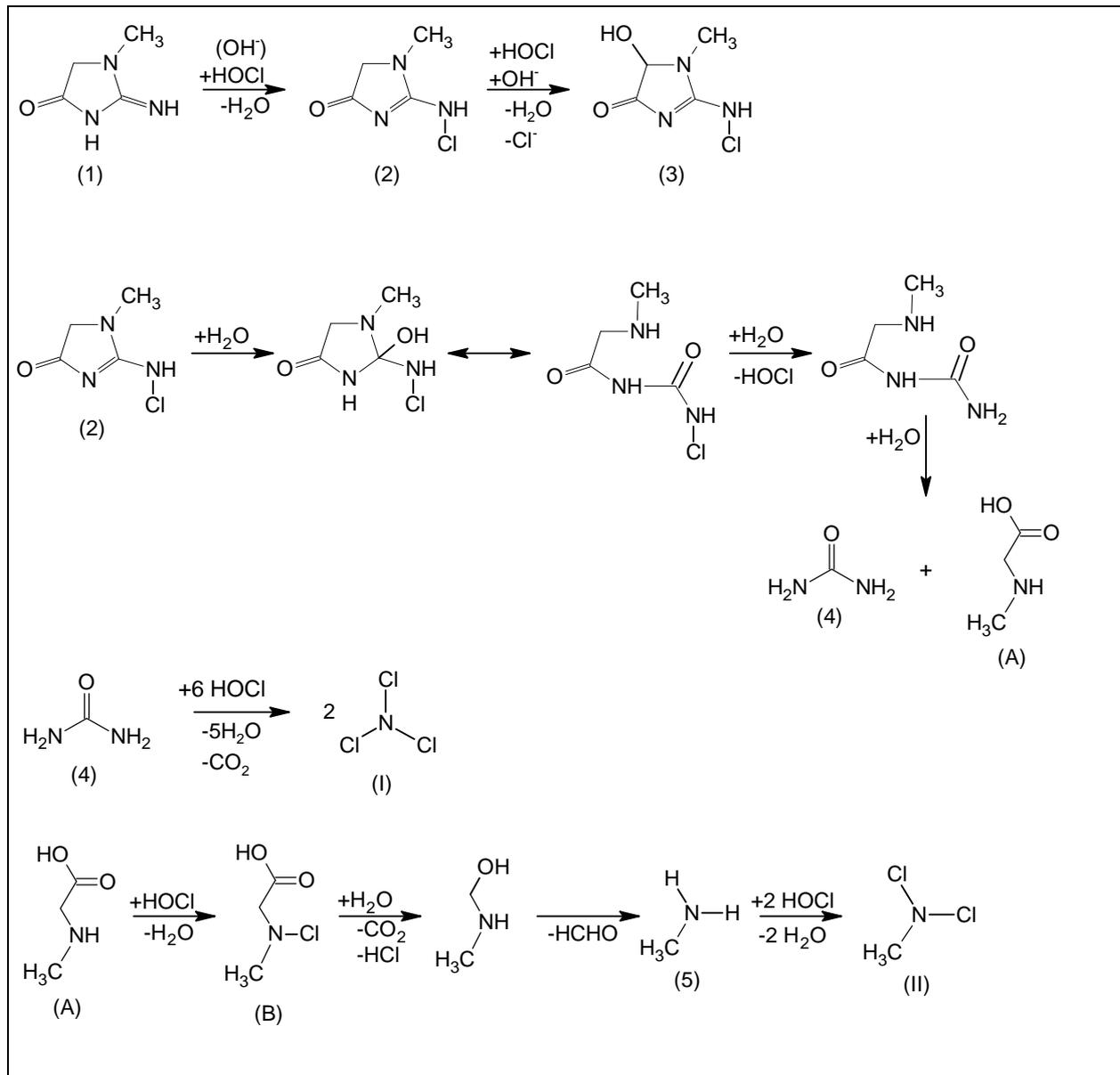


Abbildung 4: Mechanismus für die Reaktion von Kreatinin mit Chlor (nach Li und Blatchley III 2007 und Tachikawa et al. 2005).

Eine Bildung von Trichlornitromethan bzw. Dichlornitroalkanen wurde nur bei der Reaktion von Aminen mit Chlor, jedoch nicht bei der Reaktion von Aminosäuren mit Chlor beobachtet (Joo und Mitch 2007; Kanan und Karanfil 2011). Joo und Mitch 2007 zeigten bei Reaktionen von Chlor mit Methylamin eine Bildung von Trichlornitromethan und durch Chlorung von Propylamin eine Bildung von Dichlornitropropan in Ausbeuten von kleiner als 0,1 % bei neutralen pH-Werten nach einer Reaktionszeit von 3 bzw. 4 Tagen. Unter diesen Versuchsbedingungen wurden als Hauptreaktionsprodukte Nitrile und Aldehyde ermittelt. In

dieser Arbeit wurde vor allem die Bedeutung und Stabilität der N-chlorierten Zwischenprodukte betrachtet.

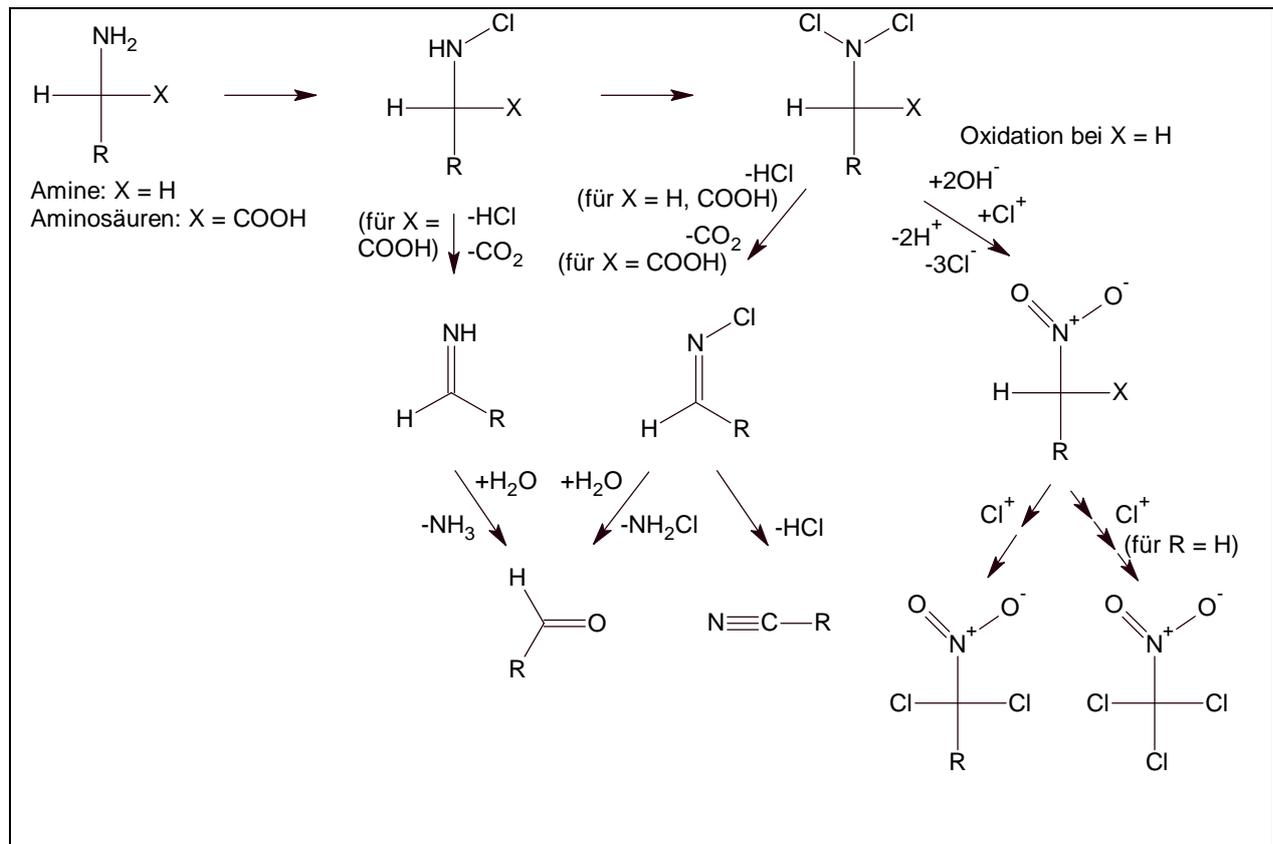


Abbildung 5: Bildung von Nitrilen, Iminen und Nitroverbindungen aus Aminen ($\text{X} = \text{H}$) und Aminosäuren ($\text{X} = \text{COOH}$) ($\text{R} =$ organischer Rest bzw. H) (nach Hureiki et al. 1994; Joo und Mitch 2007; Na und Olson 2006).

2.2.3.2.3 Nitrosamine

In mehreren Studien wurden die als stark kanzerogenen bekannten N-Nitrosodialkylamine (Nitrosamine) in SBW nachgewiesen. In Wässern aus Hallenbädern wurden Konzentrationen von N-Nitrosodimethylaminen (NDMA) zwischen 10 und 44 ng/L ($n = 8$) (Walse und Mitch 2008) sowie zwischen 10 und 71 ng/L NDMA ($n = 5$) (Kulshrestha et al. 2010) bestimmt. In Freibädern lagen die gemessenen Gehalte maximal bei 6,9 ng/L NDMA, was mit dem Abbau der Nitrosamine durch UV-Photolyse begründet wurde (Walse und Mitch 2008).

Daneben gibt es Nachweise von weiteren Nitrosaminen wie N-Nitrosodiethylamin (NDEA), N-Nitrosopyrrolidine (NPyr) (Jurado-Sánchez et al. 2010), N-Nitrosodibutylamin und N-Nitrosopiperidin (Walse und Mitch 2008) in SBW. Diese Nitrosamine kommen in geringeren Konzentrationen als NDMA vor. Noch relativ unbekannt ist die Identität der Präkursoren, die für die NDMA-Bildung in SBW verantwortlich sind. Dimethylamin und Trimethylamin kommen als Inhaltstoff in Urin und Schweiß vor (Mills et al. 1999; Mitch und Sedlak 2002; Tricker et al. 1992) und wurden in SBW als NDMA-Präkursoren diskutiert

(Walse und Mitch 2008). In gechlortem Wasser betrachteten Walse und Mitch 2008 zwei NDMA-Bildungswege als relevant. In einem Mechanismus wird aus Dimethylamin und Dichloramin ein chloriertes Dimethylhydrazin-Intermediat gebildet, welches dann mit Sauerstoff zu NDMA reagiert (Abbildung 6). Als Alternative wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem Nitrit-Ionen eine Rolle spielen (Abbildung 7). Dieser Mechanismus konnte nur teilweise bestätigt werden. Zwar korrelierten die gemessenen Gehalte an NDMA mit den Gehalten an DMNA (N-Nitrodimethylamin), jedoch nicht mit den gemessenen Gehalten an Nitrit-Ionen.

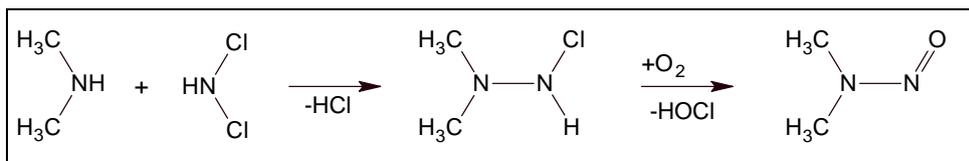


Abbildung 6: Bildung von N-Nitrosodimethylaminen (NDMA) aus Dimethylamin und Dichlormethylamin (nach Walse und Mitch 2008).

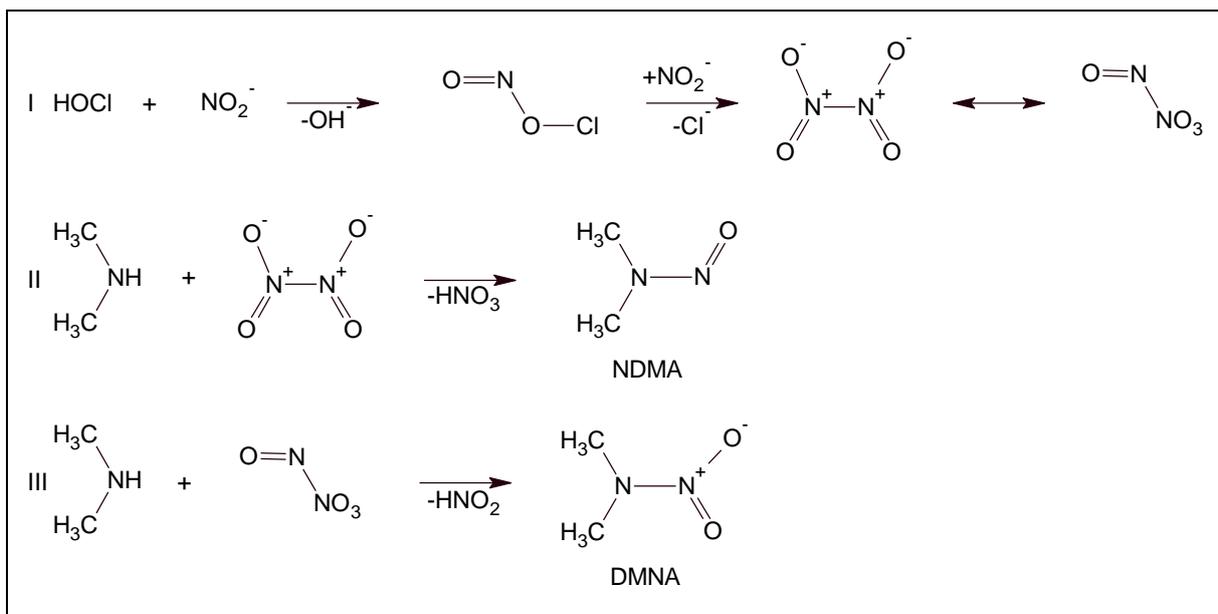


Abbildung 7: Bildung von N-Nitrosodimethylaminen (NDMA) und N-Nitrodimethylamin (DMNA) (nach Walse und Mitch 2008).

2.2.4 Transfer von Desinfektionsnebenprodukten von der Wasser- in die Gasphase

Einige der in der Wasserphase gebildeten DNP weisen eine ausreichende Flüchtigkeit auf und können somit in der Luft von Hallenschwimmbädern nachgewiesen werden. Bis jetzt wurden in Messprogrammen vor allem Trihalogenmethane und in letzter Zeit vor allem Trichloramin untersucht. Wie in der Wasserphase spielt Trichlormethan anteilmäßig am Gesamt-THM-Gehalt in der Luft von Hallenschwimmbädern mit Chlordesinfektion die größte Rolle. So

wurden Gehalte von CHCl_3 zwischen 12 und $195 \mu\text{g}/\text{m}^3$, von CHBrCl_2 zwischen 3 und $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, von CHBr_2Cl bis zu $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und von CHBr_3 bis zu $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Luft in Hallenschwimmbädern nachgewiesen (Aggazzotti et al. 1998; Fantuzzi et al. 2001; Jovanovic et al. 1995; Richardson et al. 2010). In einem Hallenbad mit Bromdesinfektion war der Anteil an CHBr_3 am Gesamt-THM-Gehalt in der Gasphase wie auch im Wasser entsprechend größer. Gemessene Konzentrationen in der Luft lagen zwischen 2 und $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ CHCl_3 , 2 und $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ CHBrCl_2 , 6 und $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ CHBr_2Cl sowie 53 und $101 \mu\text{g}/\text{m}^3$ CHBr_3 (Richardson et al. 2010). Höhere THM-Konzentrationen im Wasser führten nicht in allen Fällen zu höheren Konzentrationen in der Luft, hier spielten die Turbulenz des Wassers und die Belüftung des Hallenschwimmbades eine Rolle (Aggazzotti et al. 1998; Jovanovic et al. 1995).

Trichloramin wurde erstmals von Hery et al. 1995 in der Luft von Hallenschwimmbädern in Konzentrationsbereichen von 0,10 bis $1,49 \text{ mg}/\text{m}^3$ nachgewiesen. Aufgrund eines Verdachts des Zusammenhangs zwischen Atemwegserkrankungen und NCl_3 wurden in den letzten 5 Jahren zahlreiche Messprogramme gestartet. In allen Studien wurden Zusammenhänge zwischen den gemessenen NCl_3 -Gehalten in der Luft mit der Belastung des SBW mit Parametern wie dem pH-Wert und Temperatur, sowie dem Schwimmbadtyp und der Belüftungsleistung untersucht. In deutschen Hallenbädern wurden NCl_3 -Konzentrationen kleiner als $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ bis zu einem Maximalwert von $18,8 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Stottmeister und Voigt 2006) nachgewiesen (LGL 2009; Schmoll et al. 2009; Zirbs 2008). In der umfangreichsten Studie von 92 Hallenschwimmbädern lagen 90 % der Messwerte unter $0,37 \text{ mg}/\text{m}^3$ NCl_3 (Schmoll et al. 2009). Gemessene Konzentrationen an Chloraminen (gebundenes Chlor) im Wasser korrelierten nicht in allen Untersuchungen mit den NCl_3 -Konzentrationen in der Luft (Stottmeister und Voigt 2006). Aber erhöhte NCl_3 -Konzentrationen in der Luft konnten immer in Kombination von erhöhten Gehalten an gebundenem Chlor im Wasser und geringer Lüftungsleistung sowie hoher Aerosolbildung durch Wasserattraktionen begründet werden (Schmoll et al. 2009). Weng et al. 2011 korrelierten gemessene NCl_3 -Gehalte in der Luft zwischen 0,1 und $0,7 \text{ mg}/\text{m}^3$ mit der Aktivität der Schwimmer im Wasser. In einer bisher einzigen Studie wurden Daten von Dichlormethylamin-Konzentrationen von 16 bis $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ veröffentlicht (Cimetiere und De Laat 2009).

Für die Abschätzung des Gasaustausches ist vor allem die Henry-Konstante von Bedeutung. Die Prozessbeschreibung erfolgt mit sogenannten Filmmodellen. In Tabelle 4 sind Henry-Konstanten relevanter DNP zusammengestellt. Polare Verbindungen mit kleinen Henry-Konstanten wie Halogenessigsäuren spielen in der Gasphase eine geringere Rolle. Die Verteilung in die Gasphase nimmt in der Reihe NH_2Cl , NHCl_2 , den Trihalogenmethanen und

Dichlormethylamin zu. NCl_3 weist die höchste Henry-Konstante auf und kann somit als flüchtigstes DNP eingestuft werden.

Tabelle 4: Henry-Konstanten relevanter Desinfektionsnebenprodukte.

Substanz	K_{Hi} (L bar/mol) (25°C) ¹⁾	Referenz
CHCl_2COOH	$8,44 \times 10^{-6}$	a, j,
CCl_3COOH	$1,37 \times 10^{-5}$	a, i, j
HOCl	0,0015	a – d
CHCl_2CN	0,004	j
NH_2Cl	0,011	a, c
NHCl_2	0,035	a, c
CHBr_3	0,56	a, e, f
CHClBr_2	1,02	a, e, g
CHCl_2Br	2,36	a, e, g
CH_3NCl_2	2,63	h
CHCl_3	3,90	a, e, f, g
NCl_3	10,1	a, c

¹⁾ Mittelwerte aus verschiedenen Publikationen; a) Sander 1999 b) Blatchley III et al. 1992
 c) Holzwarth et al. 1984 d) Huthwelker et al. 1995 e) Staudinger und Roberts 1996
 f) Munz und Roberts 1987 g) Nicholson et al. 1984 h) Cimetiere und De Laat 2009
 i) Bowden et al. 1998 j) Krasner und Wright 2005.

Die Grundlage für kinetische Modelle zum Stoffaustausch von der Wasser- in die Gasphase bildet das 1. Fick'sche Gesetz, mit dem der diffusive Fluss einer Komponente (F_x) über einen Konzentrationsgradienten (dC/dx) und einen molekularen Diffusionskoeffizienten (D) beschrieben wird (Gl. 26).

$$F_x = -D \times \frac{dC}{dx} \quad \text{Gl. 26}$$

Zur Beschreibung der Grenzschicht zwischen der Wasser- und der Gasphase und daraus folgernd des Stoffüberganges existieren mehrere Modelle. Die quantitative Beschreibung des Massentransfers erfolgt mit theoretischen Konzepten unter Verwendung empirischer Daten. Innerhalb der Wasserphase und der Gasphase wird eine vollkommene Durchmischung angenommen. In der Nähe der Grenze zwischen den beiden Medien nimmt jedoch die

Turbulenz mit abnehmendem Abstand ab. An der Phasengrenze existiert eine Schicht, an der nur noch molekulare Diffusion vorkommt.

Der summarisch mit der Massentransfergeschwindigkeit beschriebene Transport durch die Grenzschicht ist eine komplexe Kombination aus molekularer Diffusion und turbulentem Transport. Für die Prozesse in der Grenzschicht existieren verschiedene physikalische Modelle. In dem Filmmodell („Stagnant-Film-Model“) von Whitman 1923 wird die Phasengrenze als eine stagnierende Grenzschicht (1-schichtig oder 2-schichtig) mit der Dicke δ_a und δ_w beschrieben. Innerhalb der Grenzschicht ist ausschließlich eine molekulare Diffusion möglich. Die Massentransfergeschwindigkeit (v_{ia} , v_{iw}) ist somit direkt proportional zu dem Diffusionskoeffizienten (D_{ia} , D_{iw}) (Gl. 27a, b).

$$(a) \quad v_{ia} = \frac{D_{ia}}{\delta_a} \qquad (b) \quad v_{iw} = \frac{D_{iw}}{\delta_w} \qquad \text{Gl. 27}$$

Mit einem Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf $D_{\text{wasser,a}} = 0,3 \text{ cm}^2/\text{s}$ und einer typischen Massentransfergeschwindigkeit $v_{\text{wasser,a}} = 1 \text{ cm/s}$ ergibt sich aus dem Filmmodell eine Schichtdicke $\delta_a = 0,3 \text{ cm}$. Entsprechend ergibt sich für den durch die Wasserphase kontrollierten Transport von CO_2 eine Schichtdicke von $\delta_w = 0,02 \text{ cm}$ ($D_{\text{CO}_2,w} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $v_{\text{CO}_2,w} = 10^{-3} \text{ cm/s}$). Mit diesem Modell können Massentransfergeschwindigkeiten verschiedener Substanzen (i, j) unter der Annahme, dass die Filmdicke für Substanzen ähnlicher Henrykonstanten gleich ist, mit der folgenden Beziehung (Gl. 28a, b) berechnet werden.

$$(a) \quad \frac{v_{ia}}{v_{ja}} = \frac{D_{ia}}{D_{ja}} \qquad (b) \quad \frac{v_{iw}}{v_{jw}} = \frac{D_{iw}}{D_{jw}} \qquad \text{Gl. 28}$$

Die Grenzen dieses Ansatzes liegen darin, dass die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten D_i/D_j für die Wasser- und Gasphase nicht identisch sind und dass die Henry-Konstante, welche zur Berechnung der allgemeinen Massentransfergeschwindigkeit (v_{iaw}) von Bedeutung ist, in diesem Ansatz nicht berücksichtigt wird. Dennoch hat diese Gesetzmäßigkeit bei Systemen Gültigkeit, welche entweder von der Grenzschicht der Gasphase oder Wasserphase kontrolliert sind (Schwarzenbach et al. 2003).

Ein anderer Ansatz ist das Oberflächenneubildungs-Modell („Surface-Renewal-Model“) (Danckwerts 1951; Higbie 1935). Im Unterschied zum „Stagnant-Film-Model“ erfolgt hier ein turbulenter Austausch in die Oberflächengrenzschicht. Nach der Expositionszeit werden

Bereiche der Grenzschicht durch Pakete aus der turbulenten Schicht ersetzt. Im Inneren der Grenzschicht erfolgt der Transport ebenfalls rein diffusiv. In diesem Modell wird die Filmdicke (δ) durch eine Expositionszeit ($t_{\text{exp,a}}$, $t_{\text{exp,w}}$) ersetzt (Gl. 29a, b).

$$(a) \quad v_{ia} = \left(\frac{D_{ia}}{\pi t_{\text{exp,a}}} \right)^{1/2} \quad (b) \quad v_{iw} = \left(\frac{D_{iw}}{\pi t_{\text{exp,w}}} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 29}$$

Mit typischen Werten für den Diffusionskoeffizienten und der Massentransfergeschwindigkeit von Wasser ($D_{\text{wasser,a}} = 0,3 \text{ cm}^2/\text{s}$, $v_{\text{wasser,a}} = 1 \text{ cm/s}$) ergibt sich eine Expositionszeit $t_{\text{exp,a}}$ von 0,1 Sekunden. Für CO_2 wird eine Expositionszeit $t_{\text{exp,w}}$ von 7 Sekunden erhalten ($D_{\text{CO}_2,\text{w}} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $v_{\text{CO}_2,\text{w}} = 10^{-3} \text{ cm/s}$). Die kleineren Expositionszeiten $t_{\text{exp,a}}$ im Vergleich zu $t_{\text{exp,w}}$ sind aufgrund eines häufigeren Austausches der Gasphase denkbar, aber daraus würde sich eine unsymmetrische Form des Konzentrationsprofils ergeben (Schwarzenbach et al. 2003). Dennoch lassen sich aus diesem Modell Massentransfergeschwindigkeiten von zwei verschiedenen Verbindungen (i,j) aus folgender Beziehung berechnen (Gl. 30a, b).

$$(a) \quad \frac{v_{ia}}{v_{ja}} = \left(\frac{D_{ia}}{D_{ja}} \right)^{1/2} \quad (b) \quad \frac{v_{iw}}{v_{jw}} = \left(\frac{D_{iw}}{D_{jw}} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 30}$$

Ein drittes Modell („Boundary-Layer-Model“) (Deacon 1977) liegt zwischen den beiden bereits beschriebenen Modellen. Hier werden Ansätze der Strömungslehre verfolgt, bei denen der Übergang von turbulenten zu molekularen Bedingungen stufenweise erfolgt und von der Viskosität der Flüssigkeit abhängig ist. In dem Modell von Deacon wird der Transport von Chemikalien über den molekularen Diffusionskoeffizienten (D_{ia} , D_{iw}) und gleichzeitig die Stärke der turbulenten kinetischen Energie an der Grenzfläche über die kinematische Viskosität (v_{ia} , v_{iw}) berücksichtigt. Aus dem Verhältnis der kinematischen Viskosität (v_{ia} , v_{iw}) zum Diffusionskoeffizienten (D_{ia} , D_{iw}) ergibt sich die Schmidt-Zahl (Sc_{ia} , Sc_{iw}) (Gl. 31a, b).

$$(a) \quad Sc_{ia} = \frac{v_{ia}}{D_{ia}} \quad (b) \quad Sc_{iw} = \frac{v_{iw}}{D_{iw}} \quad \text{Gl. 31}$$

In Abhängigkeit von der Wasseroberfläche (ruhig, Windgeschwindigkeit $u_{10} \leq 5 \text{ m/s}$ bzw. rau, Windgeschwindigkeit $> 5 \text{ m/s}$) wurden zur Ermittlung der durch die Wassergrenzschicht kontrollierten Massentransfergeschwindigkeiten (v_{iw}) folgende Zusammenhänge hergeleitet

(Gl. 32a, b). K stellt hierbei eine Konstante dar und die Gleichungen sind für Schmidt-Zahlen von größer als 100 gültig.

$$\begin{array}{ll} \text{(a)} \quad v_{iw} = K \times (Sc_{iw})^{-2/3} & \text{(b)} \quad v_{iw} = K \times (Sc_{iw})^{-1/2} \\ \text{(für } u_{10} \leq 5 \text{ m/s)} & \text{(für } u_{10} > 5 \text{ m/s)} \end{array} \quad \text{Gl. 32}$$

Dementsprechend können Massentransfergeschwindigkeiten einer zweiten Substanz (v_{jw}) aus dem Verhältnis der Schmidt-Zahlen beider Komponenten berechnet werden. Für ruhige Wasseroberflächen wird der Exponent $-2/3$ und für raue Wasseroberflächen wird der Exponent $-1/2$ verwendet (Gl. 33a, b).

$$\begin{array}{ll} \text{(a)} \quad \frac{v_{iw}}{v_{jw}} = \left(\frac{Sc_{iw}}{Sc_{jw}} \right)^{-2/3} & \text{(b)} \quad \frac{v_{iw}}{v_{jw}} = \left(\frac{Sc_{iw}}{Sc_{jw}} \right)^{-1/2} \\ \text{(für } u_{10} \leq 5 \text{ m/s)} & \text{(für } u_{10} > 5 \text{ m/s)} \end{array} \quad \text{Gl. 33}$$

Für die Grenzschicht der Gasphase werden sehr geringe Schmidt-Zahlen erhalten. Somit fehlt der Deacon'schen Beziehung die physikalische Grundlage zur Berechnung der Massentransfergeschwindigkeiten der gasseitigen Grenzschicht (v_{ia}). Deshalb wurde von Schwarzenbach et al. 2003 aus empirischen Daten von Mackay und Yeun 1983 folgende Beziehung hergeleitet (Gl. 34):

$$\frac{v_{ia}}{v_{ja}} = \left(\frac{D_{ia}}{D_{ja}} \right)^{2/3} \quad \text{Gl. 34}$$

In der Realität ist keines dieser diskutierten Modelle allgemeingültig. Gute Näherungen werden nur für einen gewissen Bereich der Wasseroberflächenbeschaffenheit erhalten, welche im Bereich von natürlichen Gewässern über die Windgeschwindigkeit von verschiedenen Autoren beschrieben wurde (Mackay und Yeun 1983; Schwarzenbach et al. 2003).

Unabhängig vom Modell der Grenzschicht ist die allgemeine Gleichung des Stoffflusses einer Substanz i von der Wasser- in die Gasphase (F_{iaw}) (Gl. 35) gültig (Liss 1973). C_{iw} ist hierbei die Konzentration der Substanz i in der Wasserphase, P_{ia} der Partialdruck der Substanz i in der Gasphase und K_{Hi} die Henry-Konstante in der Einheit (L bar/mol). Die Massentransfergeschwindigkeit (v_{iaw}) mit der Einheit (m/h) und wird auch als allgemeine Gas-Wasser-Austauschgeschwindigkeit bezeichnet.

$$F_{iaw} = v_{iaw} \times \left(C_{iw} - \frac{P_{ia}}{K_{Hi}} \right) \quad \text{Gl. 35}$$

Die Grenzschicht selbst wird in Modellen zur Untersuchung des Gasaustausches in eine gasseitige Schicht sowie eine wasserseitige Schicht unterteilt. Im Zwei-Schicht-Modell setzt sich die allgemeine Massentransfergeschwindigkeit (v_{iaw}) aus der Massentransfergeschwindigkeit der Grenzschicht der Wasserphase (v_{iw}) und der Gasphase (v_{ia}) zusammen (Gl. 36, Liss 1973; Schwarzenbach et al. 2003).

$$\frac{1}{v_{iaw}} = \frac{1}{v_{iw}} + \frac{RT}{v_{ia} K_{Hi}} \quad \text{Gl. 36}$$

Der Stoffaustausch flüchtiger Substanzen mit großen Henry-Konstanten ($K_{Hi} \gg 0,025 \text{ L bar/mol}$) ist durch die wasserseitige Grenzschicht kontrolliert. Polare, weniger flüchtige Substanzen mit kleinen Henry-Konstanten ($K_{Hi} \ll 0,025 \text{ L bar/mol}$) werden durch die gasseitige Grenzschicht kontrolliert. Dementsprechend gilt bei einem rein von der Wasserphase kontrollierten Austausch $v_{iaw} = v_{iw}$. Der durch die Gasphase kontrollierte Austausch ist direkt von der Henry-Konstante (K_{Hi}) abhängig: $v_{iaw} = v_{ia} \times K_{Hi}/RT$ (Schwarzenbach et al. 2003).

Massentransfergeschwindigkeiten wurden mit dem Ziel zur Abschätzung der Exposition in Haushalten z.B. durch Duschen, Waschen von Wäsche und Spülen von Geschirr ermittelt (Giardino und Andelman 1996; Giardino und Hageman 1996; Howard-Reed et al. 1999; Howard-Reed und Corsi 1997; Howard und Corsi 1996; 1998; Keating et al. 1997; Little 1992; McKone und Knezovich 1991). Weiter wurden Massentransfergeschwindigkeiten zur Beschreibung des Gasaustausches in technischen Prozessen wie der Belüftung bei der Trink- und Abwasserbehandlung (Munz und Roberts 1989) sowie in natürlichen Gewässern bestimmt (Frost und Upstill-Goddard 1999; Kanwisher 1963; Liss und Merlivat 1986; Schwarzenbach et al. 1979). Als Testsubstanzen für durch die Wasserphase kontrollierten Massentransfergeschwindigkeiten in natürlichen Gewässern, in künstlichen Wasserbecken und in Laborexperimenten dienen O_2 , CO_2 (Kanwisher 1963; Liss 1973), radioaktiv markierte Referenzsubstanzen wie Radon-227 und Helium-3 (Emerson et al. 1973; Jähne et al. 1987; Torgersen et al. 1982), SF_6 (Frost 2002) oder auch verschiedene unpolare organische Verbindungen (Schwarzenbach et al. 1979). Darunter findet sich auch die Verbindungsklasse der THM (Batterman et al. 2000; Guo und Roache 2003; Okouchi und Saegusa 1989). Der durch die Gasphase kontrollierte Austausch wurde mit der Verdunstung von Wasser ($F_{\text{wasser,a}}$)

beschrieben (Liss 1973; Schwarzenbach et al. 2003). Zur Ermittlung der Verdunstung von Wasser kann die allgemeine Gleichung des Stoffflusses (Gl. 35) vereinfacht werden. Die Verdunstung ($F_{\text{wasser,a}}$) ergibt sich aus der Massentransfargeschwindigkeit der Grenzschicht der Gasphase ($v_{\text{wasser,a}}$), der Wasserdampfsättigungskonzentration bei gegebener Temperatur ($C_{\text{wasser,a}}^{\text{GG}}$) und der relativen Luftfeuchte (RH) (Gl. 37).

$$F_{\text{wasser,a}} = v_{\text{wasser,a}} \times C_{\text{wasser,a}}^{\text{GG}} (1 - \text{RH}) \quad \text{Gl. 37}$$

Damit wurde eine Wasserverdunstung aus Seen und Ozeanen mit 28 bis 280 g/(m²h) (Schwarzenbach et al. 2003) bei einer Wasser- und Lufttemperatur von 15°C berechnet ($v_{\text{wasser,a}} = 10 - 100$ m/h). Analog lassen sich aus experimentell ermittelten Massentransfargeschwindigkeiten (VDI 2089-1 2010) für ein unbenutztes Schwimmbecken mit ruhiger Wasseroberfläche ($v_{\text{wasser,a}} = 7$ m/h) eine Wasserverdunstung von 106 g/(m²h) und für ein benutztes Schwimmbecken mit bewegter Wasseroberfläche ($v_{\text{wasser,a}} = 28$ m/h) eine Wasserverdunstung von 424 g/(m²h) ($\vartheta = 30^\circ\text{C}$, RH = 50 %) berechnen.

2.3 Schwimmbadbesuch und Gesundheit

Schwimmen gilt als gesunde Sportart und fördert das Wohlbefinden. Schwimmbäder werden von Personen aller Altersklassen und auch zur Rehabilitation genutzt. Neben der Steigerung der körperlichen Fitness wird es sogar für Kinder mit Asthmaerkrankungen empfohlen. Die Vorteile gegenüber anderen Sportarten liegen in den geringeren Pollenzahlen über der Wasseroberfläche, dem erhöhten hydrostatischen Druck auf den Brustkörper, der Steigerung der zentralen Durchblutung durch periphere Blutgefäßverengung, dem kontrollierten Atmen und der höheren Luftfeuchtigkeit (Bar-Yishay et al. 1982; Inbar et al. 1980; LaKind et al. 2010; Matsumoto et al. 1999; Rosimini 2003; Weisgerber et al. 2003). Allerdings zeigten Studien zu Schwimmen, Asthma und belastungsinduziertem Asthma teilweise widersprüchliche Ergebnisse. Einige Studien zeigten, dass durch Schwimmen eine Besserung von Asthmaerkrankungen durch eine Verringerung der Zahl von Asthmaattacken erreicht wurde. Folglich werden eine Reduzierung von Asthmamedikamenten, eine geringere Zahl an Notfallaufnahmen und an Krankenhausaufenthalten erreicht. Andere Studien berichteten jedoch keinerlei Verbesserung (LaKind et al. 2010; Weisgerber et al. 2003). In den letzten Jahren nahmen Angebote zum Babyschwimmen durch die prognostizierten positiven Effekte auf die frühkindliche Entwicklung stark zu (Committee-on-Sports 2000; Hildebrand 2009). Diesen positiven Effekten müssen Risiken durch Mikroorganismen und chemischen

Substanzen, denen die Badegäste ausgesetzt sind, gegenübergestellt werden. Die Zusammenhänge zwischen Exposition mit DNP und Auswirkungen auf die Gesundheit ist Gegenstand vieler epidemiologischer und toxikologischer Studien. Bis jetzt bestehen in diesem Bereich erhebliche Wissenslücken (LaKind et al. 2010; Weisel et al. 2008; Zwiener et al. 2007). Vorsorglich reagierte das Umweltbundesamt mit der Empfehlung „Babyschwimmen und Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbädern“ (Umweltbundesamt 2011a) und rät vom Babyschwimmen bei familiären Vorerkrankungen so lange ab, bis die Datenlage zum Schwimmen in gechlortem Wasser und das mögliche Risiko, an Asthma zu erkranken, ausreichend geklärt ist.

2.3.1 Epidemiologische Studien

In epidemiologischen Studien wurden bisher Zusammenhänge vom Schwimmen in gechlortem Wasser und den gesundheitsbetreffenden Endpunkten Asthma, Krebs und Störungen in der menschlichen Fortpflanzung untersucht. Die größte Anzahl an Studien befasste sich mit Auswirkungen von Schwimmen und DNP auf die Atmungsorgane. Als Personengruppen wurden Leistungsschwimmer, Bademeister, Erwachsene, Schulkinder und Babys im Vergleich zu entsprechenden Kontrollgruppen, die keine gechlorten Schwimmbäder nutzten, untersucht (Literatur zu Leistungsschwimmern: Belda et al. 2008; Helenius et al. 1998; Levesque et al. 2006; Pedersen et al. 2008; Pedersen et al. 2009; zu Bademeister: Jacobs et al. 2007; Massin et al. 1998; Thickett et al. 2002; zu Erwachsenen: Carbonnelle et al. 2008; Font-Ribera et al. 2010; zu Schulkindern: Bernard et al. 2006; Bernard et al. 2003; Bernard et al. 2009; Font-Ribera et al. 2011; Lagerkvist et al. 2004; Nickmilder und Bernard 2007; zu Babys: Bernard et al. 2007; Nystad et al. 2008; Schoefer et al. 2008; Voisin et al. 2010).

In einer europäischen Studie korrelierte die Anzahl an in der Region verfügbaren Hallenschwimmbädern mit den in diesen Regionen auftretenden Asthmaerkrankungen bei Kindern (Nickmilder und Bernard 2007). In Abhängigkeit von Hallenbadbesuchen wurden bei Schulkindern Veränderungen von Biomarkern im Blutserum, ein Anstieg der Permeabilität des Lungenepithels, Schädigungen von Clara-Zellen (Bernard et al. 2003; Lagerkvist et al. 2004), ein Anstieg von Stickoxiden in der Ausatemluft (Bernard et al. 2006) und somit eine Erhöhung des Risikos, an Asthma zu erkranken, beobachtet. Allerdings zeigte eine britische Studie, welche Asthma, Rhinitis, Kurzatmigkeit und Heuschnupfen untersuchte, kein erhöhtes Krankheitsrisiko bei 7- bis 10-jährigen Kindern, die mindestens einmal pro Woche im Hallenbad schwammen. Hier wurde bei den Schwimmern ein niedrigeres Risiko

für Asthmasymptome festgestellt, besonders bei Kindern mit Vorerkrankungen der Atemwege (Font-Ribera et al. 2011). In retrospektiven Studien wurde von einer Erhöhung des Risikos für Bronchitis und Asthmaerkrankungen bei Kindern im Schulalter berichtet, die bereits vor dem Alter von 2 Jahren Schwimmbäder besuchten (Bernard et al. 2007; Voisin et al. 2010). Eine norwegische Mutter-Kind-Kohortenstudie zeigte einen Zusammenhang von Kurzatmigkeit durch Babyschwimmen bei Kindern, dessen Mütter an Allergien leiden (Nystad et al. 2008). Dagegen zeigte eine deutsche prospektive Kohorten-Studie über einen Beobachtungszeitraum von 6 Jahren keine Verbindung von Babyschwimmen mit allergischen Erkrankungen. Jedoch wurde ein höheres Risiko, an Infektionskrankheiten wie Diarrhoe zu erkranken festgestellt (Schoefer et al. 2008).

Bei Untersuchungen von Leistungssportlern konnte vor allem bei Schwimmern im Vergleich zu Hallenfußballspielern ein höheres Risiko für Symptome der unteren und oberen Atemwegserkrankungen beobachtet werden. Zudem wurde in Kurzzeituntersuchungen mit höheren Konzentrationen an Chloraminen im Wasser sowie in der Luft von einer erhöhten Anzahl an Atemwegsproblemen berichtet (Levesque et al. 2006). Bei Schwimmern wurden im Vergleich zu anderen Athleten erhöhte Zahlen an Neutrophilen in Blutproben nachgewiesen. Hierbei zeigte sich eine Korrelation von Trainingsdauer im Schwimmbeckenwasser und bronchialer Hyperreaktivität (Belda et al. 2008). Pedersen et al. 2008 dagegen zeigten, dass jugendliche Leistungsschwimmer im Alter von 12 bis 16 Jahren noch keine Schädigung der Atemwege aufweisen. Mögliche Atemwegserkrankungen und Asthma während der Schwimmkarriere im Erwachsenenalter werden aber nicht ausgeschlossen. In Kurzzeituntersuchungen mit Erwachsenen konnte nach einem Aufenthalt von 40 Minuten im gechlorten SBW eine leichte Zunahme an Clara-Zell-Proteinen (CC-16) im Serum als Biomarker für eine Lungenpermeabilität beobachtet werden. Jedoch es wurden keine Veränderungen der Lungenfunktion, keine Atemwegsentzündungen (Stickoxide in der Ausatemluft) oder erhöhte Zytokin-Konzentrationen festgestellt (Font-Ribera et al. 2010). In einer weiteren Kurzzeituntersuchung mit Erwachsenen wurden Auswirkungen von 45-minütigem Schwimmen in einem gechlorten im Vergleich zu einem mit Kupfer/Silber aufbereiteten SBW beobachtet. Auch in dieser Untersuchung wurden die Lungenfunktion sowie verschiedene Biomarker im Blut bestimmt. Hier konnten keine eindeutigen Effekte nach dem Schwimmen im gechlorten SBW nachgewiesen werden, was auf die geringen NCl_3 -Gehalte von weniger als $0,3 \text{ mg/m}^3$ zurückgeführt wurde (Carbonnelle et al. 2008).

Aus einer Niederländischen Studie geht hervor, dass Bademeister stärker an Atemwegserkrankungen als die allgemeine Bevölkerung leiden. Zudem wurden mit

zunehmender NCl_3 -Konzentration in der Luft und somit höherer Exposition auch zunehmende Effekte auf den oberen Atmungstrakt nachgewiesen. Untersuchte NCl_3 -Konzentrationen in dieser Studie lagen zwischen 0,13 und 1,34 mg/m^3 . Trotz plausibler Hinweise waren keine Korrelationen zwischen NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft und berufsbedingtem Asthma aufgrund unzureichender medizinischer Untersuchungen möglich (Jacobs et al. 2007). In weiteren Untersuchungen wurden Expositions-Response-Beziehungen zwischen Chloramin-Konzentrationen und Augen-, Nasen- und Halsreizungen beschrieben. Chronische Atemwegkrankungen und Asthma wurden nicht signifikant nachgewiesen (Massin et al. 1998). In einigen Studien wird die Exposition mit NCl_3 als Ursache für die Reizung von Augen und des oberen Atmungstrakts (Jacobs et al. 2007; Massin et al. 1998), für den Anstieg verschiedener Biomarker in der Lunge und für die Entwicklung von Asthma vorgeschlagen (Bernard et al. 2005; Carbonnelle et al. 2002).

Eine bisher geringe Anzahl an Studien befasste sich mit Schwimmen in gechlortem Wasser und Krebserkrankungen. In einer Untersuchung von Villanueva et al. 2007 wurde ein erhöhtes Risiko für Blasenkrebs bei Personen, die Schwimmbäder besuchten, ermittelt. Kogevinas et al. 2010 zeigte eine erhöhte Gentoxizität von Blut- und Urinproben von Schwimmern nach dem Aufenthalt in Schwimmbeckenwasser. In den Blutproben wurden erhöhte Zahlen an Mikrokernen in den Lymphozyten bei den Schwimmern mit erhöhten Konzentrationen an bromierten THM in der Ausatemluft nachgewiesen. Bei erhöhten Konzentrationen an Chloroform in der Ausatemluft konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Entsprechend wurde eine erhöhte Mutagenität (Ames-Test) bei den Urinproben festgestellt. In einer anderen Untersuchung wurde bei Schwimmern ein erhöhtes Risiko zur Bildung von Melanomen festgestellt. Als mögliche Ursache wurden DNP im SBW vorgeschlagen. (Nelemans et al. 1994). In Studien über Schwimmen während der Schwangerschaft konnten bisher keine negativen Auswirkungen wie Frühgeburten oder geringes Geburtsgewicht beobachtet werden (Juhl et al. 2010; Nieuwenhuijsen et al. 2002).

2.3.2 Toxikologische Bewertungen von Desinfektionsnebenprodukten

Zu einigen DNP sind toxikologische Daten vorhanden. Vollständige Daten zur Kanzerogenität der bereits über 600 identifizierten DNP (Richardson et al. 2007) sind aufgrund des hohen Zeitaufwandes und der Kosten von Tierversuchen von 1,5 Mio. US\$ für eine toxikologisch relevante Substanz (Richardson 1998) nur zu wenigen DNP vorhanden. Mikrobielle Mutagenitätskurzzeittests stellen hier eine schnelle und kostengünstige Alternative dar. Da die meisten krebserzeugenden Noxen gleichsam auch mutagen wirken,

ist mit mikrobiellen Mutagenitätstests in vielen Fällen eine Einteilung der Stoffe in kanzerogene und nichtkanzerogene möglich (Grummt 2010). Derzeit existieren etwa 200 Testverfahren zum Screening auf potenzielle kanzerogene und gentoxische Eigenschaften von Einzelsubstanzen, Substanzgemischen und komplexen Umweltproben wie angereicherten Extrakten aus SBW. Der Ames-Test (Salmonella/Mikrosomentest) ist einer der Basistests in der Gentoxizitätsprüfung (DIN 38415-4 1999). Die Grundlage des Ames-Testes liegt in Stämmen von *Salmonella Typhimurium*, welche in histidinfreien Nährböden Kolonien nur nach einer Rückmutation durch gentoxische Noxen ausbilden können. Über die Anzahl der Revertanten wird die Stärke einer mutagenen Verbindung erfasst. Viele für den Menschen identifizierte Kanzerogene zeigten im Ames-Test ebenfalls eine mutagene Wirkung. Mit einer durchschnittlichen Sensitivität von 80 % konnte mit dem Ames-Test das kanzerogene Potenzial von Substanzen vorhergesagt werden (Claxton et al. 2010). Mit dem Parameter Zytotoxizität wird die biologische Toleranz gegenüber Schadstoffen auf der Ebene physiologischer Zellvorgänge bis zum Absterben von Zellen charakterisiert. Hiermit sind Rückschlüsse auf die Anpassung eines biologischen Systems gegenüber Umweltbelastungen in Abhängigkeit von Dauer und Intensität möglich. Grundlage methodischer Konzepte von toxikologischen Untersuchungen ist die Bestimmung der primären Wirkmechanismen von Substanzen, die in gentoxisch (primärer DNA-Schaden) oder nicht-gentoxisch (DNA-Reparatur oder Zytotoxizität) eingestuft werden. Für nicht-gentoxische Mechanismen werden Wirkschwellen definiert, unterhalb derer keine nachweisbaren Effekte auftreten. Bei gentoxischen Mechanismen können dagegen keine Wirkschwellen angegeben werden (Grummt 2010). So wurden chlorierte, bromierte und iodierte DNP der Klassen Halomethane, Haloacetonitrile, Halokentone, Halogenessigsäuren, Halonitromethane und chlorierte Hydroxyfuranon-Verbindungen (MX und Analoge) als toxikologisch relevant eingestuft (Richardson et al. 2007; Weinberg et al. 2002; Woo et al. 2002). MX wurde als stärkste mutagene Verbindung im Ames-Test bestimmt, mit der 20 % bis 50 % der Gesamtmutagenität in gechlorten Trinkwasserextrakten erklärt wurde (Kargalioglu et al. 2002; Kronberg et al. 1991; Kronberg et al. 1988). Iodierte und bromierte DNP-Spezies zeigten eine signifikant höhere toxikologische Relevanz als die entsprechenden chlorierten DNP-Spezies (Kargalioglu et al. 2002; Muellner et al. 2007; Plewa et al. 2004; Richardson et al. 2007). Desweiteren wurde gezeigt, dass stickstoffhaltige DNP stärker zyto- und gentoxisch sind als nicht stickstoffhaltige DNP (Muellner et al. 2007; Plewa et al. 2008). Aus Untersuchungen mit Säugerzellen (CHO, Chinese-Hamster-Ovary-Cells) wurde ein chronisches Zytotoxizitätsranking von halogenierten DNP nach einer Expositionszeit von 72

Stunden veröffentlicht (Tabelle 5). Hierbei zeigte sich Dibromacetonitril als stärkstes und Trichloressigsäure als schwächstes Zytotoxin.

Tabelle 5: Zytotoxizitätsranking halogener Desinfektionsnebenprodukte (CHO-Zellen, 72 h Exposition, Chronic Cytotoxicity Assay nach Muellner et al. 2007).

abnehmende Zytotoxizität →			abnehmende Zytotoxizität ↓
Dibromacetonitril	> Iodessigsäure	> Bromacetonitril	
= Iodacetonitril	> Dibromnitromethan	> Dibromchlornitromethan	
> Bromnitromethan	> Bromchloracetonitril	= Tribromnitromethan	
> Bromessigsäure	> Bromdichlornitromethan	> Bromchlornitromethan	
> Dichloracetonitril	> Chloracetonitril	> Trichloracetonitril	
> MX	> Dichlornitromethan	> Dibromessigsäure	
> Chlornitromethan	= Trichlornitromethan	> Chloressigsäure	
> Tribromessigsäure	>> Dichloressigsäure	> Trichloressigsäure	

In einem entsprechenden Gentoxizitätsranking (Expositionszeit 4 Stunden, CHO-Zellen) im Comet-Assay (Single Cell Gel Elektrophoresis) erwies sich die Iodessigsäure als das am stärksten gentoxische DNP (Tabelle 6). Di- und Trichloressigsäure zeigten keine Gentoxizität in CHO-Zellen (Muellner et al. 2007). Die im Ames-Test als stärkste gentoxisch wirkende bekannte Verbindung MX wurde bei der Untersuchung an CHO-Zellen nicht als stärkstes Gentoxin eingeordnet.

Tabelle 6: Gentoxizitätsranking halogener Desinfektionsnebenprodukte (CHO-Zellen, 4 h Exposition, Comet-Assay, nach Muellner et al. 2007).

abnehmende Gentoxizität →			abnehmende Gentoxizität ↓
Iodessigsäure	> Bromessigsäure	> Dibromnitromethan	
> Dibromacetonitril	> Iodacetonitril	> Bromacetonitril	
> bromierten und chlorierte Nitromethane		> MX	
> Bromchloracetonitril	> Chloressigsäure	= Dichlornitromethan	
> Chloracetonitril	> Trichloracetonitril	> Dibromessigsäure	
> Chlornitromethan	> Tribromessigsäure	> Dichloracetonitril	

Neben der toxikologischen Untersuchung von Einzelsubstanzen wurden Schwimmbeckenwasserproben direkt oder als angereicherte Extrakte toxikologisch untersucht. Liviak et al. 2010 zeigten in SBW-Extrakten eine höhere Gentoxizität als in den entsprechenden Füllwässern aus der kommunalen Wasserversorgung. Zudem wurde in dem untersuchten

SBW, das ein bromhaltiges Desinfektionsmittel einsetzte, die höchste Gentoxizität und bei einer Desinfektion mit Chlor in Kombination mit UV eher eine geringere Gentoxizität ermittelt (CHO-Zellen, Comet-Assay). Dagegen wurde bei Untersuchungen mit dem Ames-Test (TA100 –S9 Mix) in SBW-Extrakten eine ähnliche Anzahl an Revertanten wie in Trinkwasser-Extrakten (USA) gezeigt (Richardson et al. 2010). Weitere Untersuchungen von nach Molekülgröße fraktionierten SBW-Proben an Hep-G2-Zellen mit dem Comet-Assay ergaben, dass die höchste Gentoxizität von der Fraktion mit dem geringsten Molekulargewicht (< 200 g/mol) ausgeht (Glauner et al. 2005b).

2.3.3 Inhalative Aufnahme und toxikologische Untersuchung flüchtiger Verbindungen

Humane Expositionsuntersuchungen zeigten, dass beim Schwimmen der Hauptaufnahmepfad von Trihalogenmethanen inhalativ gefolgt von der dermalen Aufnahme ist. Die Daten gehen aus der Analyse von Urin-, Blutplasma- und Alveolarluft-Proben von Schwimmern, Bademeistern und Schwimmern, welche saubere Luft über Drucklufttauchflaschen einatmeten, hervor (Caro und Gallego 2008; Erdinger et al. 2004; Levesque et al. 1994). Bei der Exposition mit hohen zytotoxischen Konzentrationen wirkt Chloroform über alle Aufnahmepfade karzinogen (Richardson et al. 2007). Studien zur Gentoxizität zeigten, dass bromierte THM nach der Aktivierung durch die Gluthathion-S-Transferase-theta (GSTT1-1) mutagen wirkten (DeMarini et al. 1997; Pegram et al. 1997; Richardson et al. 2007). Eine Aktivierung der bromierten THM in den Zielorganen wie der Harnblase durch die GSTT1-1 ist nach dermalen und inhalativer Aufnahme möglich. Dagegen werden THM nach oraler Aufnahme durch Enzyme in der Leber abgebaut. Neben den THM ist die inhalative Aufnahme der flüchtigen Verbindung NCl_3 in Hallenschwimmbädern zu beachten (siehe Kapitel 2.2.4). Die oxidativ wirkende, instabile und unpolare Verbindung NCl_3 kann wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit in die unteren Atmungsorgane der Badenden eindringen. Eine Hypothese der Asthmaauslösung liegt in Funktionsstörungen der Lunge aufgrund der Schädigung der zilienlosen Clara-Zellen und der Veränderung der Permeabilität des Lungenepithels nach dem Eindringen von NCl_3 in den unteren Atemtrakt (Bernard et al. 2006; Bernard et al. 2003; Lagerkvist et al. 2004). Jedoch existiert derzeit noch eine erhebliche Datenlücke bei der Beschreibung des toxikologischen Wirkmechanismus von NCl_3 in der Hallenbadluft. Für in-vitro Untersuchungen zur Ermittlung der toxikologischen Wirkung von flüchtigen Verbindungen sind klassische Konzepte, bei denen die Substanzen in einem Kulturmedium gelöst werden nur begrenzt anwendbar. Deshalb wurde ein Expositionsmodell

entwickelt, das ursprünglich bei in-vitro Untersuchungen von Zigarettenrauch angewendet wurde (Aufderheide et al. 2003; Aufderheide et al. 2001; Wolz et al. 2002). Dieses Expositionsmodell wird von der Firma Vitrocell[®] unter dem Namen CULTEX[®] vertrieben. Hiermit können kultivierte Zellen mit gasförmigen Verbindungen an der Luft-Flüssigkeitsgrenzfläche exponiert werden. Der Vorteil des CULTEX[®]-Moduls ist, dass die Zellen an der Oberfläche von Membranen kultiviert werden und die Versorgung mit Nährmedium von der Unterseite erfolgt. Somit ist eine Exposition der Zellen mit einer Gasprobe von der Oberseite möglich. Dieses System wurde in verschiedenen Applikationen wie der Untersuchung von Luftschadstoffen (Ritter et al. 2001), flüchtigen Chemikalien (Pariselli et al. 2009a; Pariselli et al. 2009b; Persoz et al. 2010) und Dieselabgasen (Knebel et al. 2002) angewendet. In der vorliegenden Arbeit wurde für toxikologische in-vitro Untersuchungen das CULTEX[®]-Modell mit einer Apparatur, in der Trichloramin kontinuierlich erzeugt werden konnte, gekoppelt (Abbildung 8).

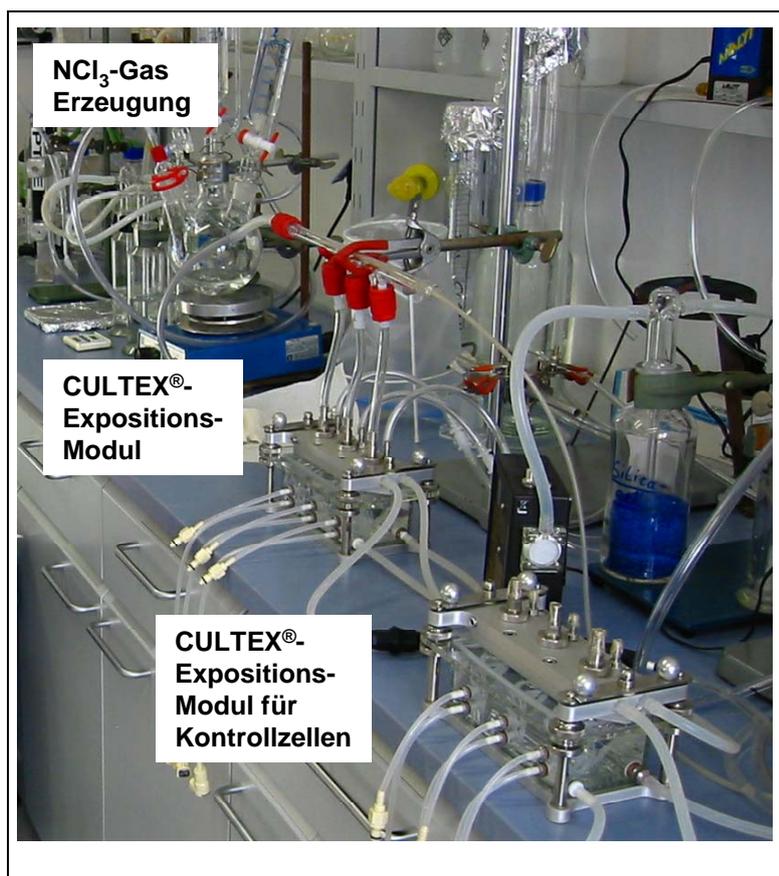


Abbildung 8: Versuchsaufbau zur toxikologischen in-vitro Untersuchung von NCl_3 (Umweltbundesamt Dienstgebäude Bad Elster).

3 Experimentelle Angaben

3.1 Untersuchte Bäder

3.1.1 Charakteristika der untersuchten Bäder

Die Aufbereitungstechnik und die wichtigsten Betriebsdaten der untersuchten Bäder sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die ersten Probenahmen in den Bädern 1a, 2 und 3 erfolgten im April 2007. Darin wurde die Wasserqualität von verschiedenen Beckentypen mit physikalisch-chemischen Parametern sowie toxikologisch (Umweltbundesamt, Dienstgebäude Bad Elster) untersucht.

Tabelle 7: Eigenschaften der untersuchten Schwimmbäder.

	Hallenbad 1	Hallenbad 2	Hallenbad 2	Hallenbad 3	Hallenbad 4	Hallenbad 4
Beckenart	Schwimmerbecken	Kinderplanschbecken	Freizeitbecken (Außenanteil)	Warmwasserbecken	Nichtschwimmerbecken	Schwimmerbecken
Abkürzung	SB 1	KPB 2	FBA 2	WB 3	NSB 4	SB 4
Aufbereitung	Flockung Sandfiltration Aktivkohle- Kornfilter Chlorung	Flockung, Sandfiltration Pulveraktivkohledosierung Chlorung		Flockung, Sand-Hydro- anthrazit- filtration, Chlorung	Flockung, Ultrafiltration Aktivkohle- Kornfilter Chlorung	Flockung, Ultrafiltration, UV, Chlorung
Wasserfläche (m ²)	313	26	90	16	120	480
Wasservolumen (m ³)	960	9	112	21	160	850
Volumenstrom (m ³ /h)	130	22	126	54	70	100
Umwälzzeit (h)	7,4	0,4	0,9	0,4	2,3	8,5
Wasser- temperatur (°C)	27	32-35	32-33	37	28	28
Anmerkungen	a) vor b) nach Algenin-Top Zugabe					

In einer zweiten Probenahme im Juli/August 2007 wurden die zwei Becken des Hallenbades 2 erneut analytisch sowie toxikologisch zu verschiedenen Tageszeiten (9:00 Uhr und 17:00 Uhr) sowie mehrere Tage in Folge untersucht.

Das Hallenbad 1 bekam im Laufe des Projektzeitraumes zunehmend Probleme mit Grünalgen, vor allem im Frühjahr und in den Sommermonaten. Deshalb setzte der Badbetreiber regelmäßig i.d.R. einmal pro Woche das Algenin Top der Firma IBA in Mengen von 5 L bis zu 30 L zur Reduktion des Algenbewuchses ein. Bei diesem Algenmittel handelte es sich um eine polyquaternäre Ammoniumverbindung (CAS Nr.: 25988-97-0). Die Proben des behandelten SBW sind mit SB 1b gekennzeichnet. Mit diesem Wasser wurden Fraktionierungsversuche mit Ultra- sowie Nanofiltrationsmembranen durchgeführt.

Das Hallenbad 4 war in einem vorausgehenden Monitoringprogramm der Bayerischen Gesetzlichen Unfallversicherung (Zirbs 2008) mit erhöhten Messwerten für Trichloramin in der Hallenbadluft aufgefallen. Deshalb wurde dieses Hallenbad im September sowie November 2008 wiederholt mittels einer NCl_3 Luftprobenahme sowie toxikologischen Luftprobenahme untersucht. In diesem Hallenschwimmbad sind ein Nichtschwimmer- und Schwimmerbecken in einer Halle mit einem Volumen von 6100 m³ untergebracht.

3.1.2 Probenahme und Behandlung

Die Temperatur, der pH-Wert, das Redoxpotenzial, das freie und gebundene Chlor wurden direkt vor Ort bestimmt und mit den von den Badbetreibern online bzw. manuell gemessenen Werten verglichen. Alle SBW-Proben wurden luftblasenfrei in chlorzehrungsfreien Gefäßen entnommen und direkt nach der Probenahme bei 4°C gelagert. Den Proben zur Bestimmung der Gehalte an adsorbierbaren Halogenverbindungen und leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen wurde zur Eliminierung des freien Chlors bei der Probenahme Natriumthiosulfat zugegeben.

3.1.2.1 Chlorung zur Bestimmung der AOX- und THM-Bildungspotenziale

Zur Bestimmung der AOX- und THM-Bildungspotenziale wurden nach dem DVGW Arbeitsblatt W 295 1997 die SBW-Proben mit einer Anfangschlor-Konzentration von 20 mg/L versetzt. Durch die Zugabe von 3 mL einer Phosphatpuffer-Lösung (1 mol/L) wurde der pH-Wert 7 eingestellt. Die Ansätze erfolgten in luftblasenfrei befüllten Braunglasflaschen (Volumen = 296 mL) mit Siedeperlen. Zur Durchmischung wurden die Ansätze nach dem Verschließen eine Minute geschüttelt. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden erfolgte eine

Bestimmung des Restchlorgehaltes und eine Abstopfung der Reaktion durch die hypostöchiometrische Zugabe von Natriumthiosulfat.

3.1.2.2 Festphasenanreicherung

Für die toxikologischen Untersuchungen sowie zur Spurenanalytik und Identifizierung unbekannter DNP wurden 10 Liter Wasserprobe mit Salzsäure auf den pH-Wert 2 eingestellt und über XAD-7 Amberlite® (Sigma, München) angereichert. Die Elution erfolgte mit 400 mL Ethylacetat, welches über Natriumsulfat getrocknet und anschließend auf 5 mL eingeeengt wurde. Die analytischen Untersuchungen erfolgten direkt aus den Ethylacetatextrakten, die toxikologischen Untersuchungen nach einem Lösungsmittelwechsel in Dimethylsulfoxid (DMSO).

3.2 Analytische Grund- und Summenparameter

3.2.1 pH-Wert und Temperatur

Der pH-Wert und die Temperatur wurden mit dem Messgerät pH 325 und der pH-Elektrode SenTix® 51 mit integriertem Temperaturfühler (beides WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim) bestimmt.

3.2.2 UV-VIS-Spektroskopie

Alle UV-VIS-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Cary 50 (Varian, Darmstadt) aufgenommen. Quarzglas-Küvetten der Schichtdicke 1 cm und 5 cm kamen zum Einsatz. Bei allen Messungen erfolgte eine Untergrundkorrektur. Für wässrige Proben wurde destilliertes Wasser bzw. für Proben in Lösemittel das jeweilige Lösungsmittel u.a. Methanol oder Hexan verwendet.

3.2.3 Freies und gebundenes Chlor

Für die Bestimmung der Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor wurde der Chlor-Küvettest (Spectroquant®, Merck Darmstadt) verwendet. Dabei handelte es sich um das kolorimetrische Verfahren nach der Reaktion mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin (DPD) nach DIN EN ISO 7393-2 2000. Zur Bestimmung des freien Chlors wurden 5 mL Wasserprobe mit dem Reagenz 1, welches einen Borsäure-Puffer zur Einstellung des pH-Wertes sowie das DPD-Reagenz enthält, versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten

wurde die Absorption in den Laborexperimenten mit dem Spektralphotometer Cary 50 (Varian, Darmstadt) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 510$ nm und einer Schichtdicke von 1 cm gemessen. Für die vor Ort Messungen in den Schwimmbädern wurde das tragbare Schnelltestphotometer SQ 300 (Merck Darmstadt) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 520$ nm mit Rundküvetten ($d = 1,6$ cm) verwendet. Die Bestimmung des Gesamtchlors erfolgte nach zusätzlicher Zugabe einer Kaliumiodid-Lösung (Reagenz 2). Der Gehalt an gebundenem Chlor wurde aus der Differenz des Gesamtchlors und freien Chlors berechnet. Die Kalibrierung erfolgte mit Iod-Standardlösungen, welche durch die Reaktion von Iodid mit Iodat in schwefelsaurer Lösung und anschließender Neutralisation mit NaOH-Lösung hergestellt wurden. Der Kalibrierbereich lag zwischen 0,1 und 1,5 mg/L Chlor als Cl_2 .

3.2.4 Harnstoff

Der Gehalt an Harnstoff wurde mit der enzymatisch-spektroskopischen Methode (Microquant[®], Merck, Darmstadt) bestimmt. Dazu wurden 6 mL Probelösung mit einer Puffer-Lösung (Reagenz U1) und Urease (Reagenz U2; Lösung 50 % in Glycerin, 1000 U/mL) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wurde durch die Zugabe des Reagenz U3 (Tartratsalz; Einstellung von pH = 13) und U4 (Dichlorisocyanursäure) der freigesetzte Ammoniak zu Monochloramin umgewandelt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 5 Minuten wurde das Reagenz U5 (Thymol und Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III)) zugesetzt. Die spektroskopische Bestimmung des gebildeten Gemisches aus Indophenolblau und Trinatriumpentacyanoaquo-ferrat(II) (gelb) erfolgte nach 7 Minuten bei einer Wellenlänge von $\lambda = 690$ nm in einer Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm. Zur Kalibrierung wurden Harnstofflösungen in Konzentrationen von 0,2 bis 4 mg/L verwendet.

3.2.5 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Die Bestimmung der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC) erfolgte in Abhängigkeit von der Konzentration und Gegenwart von freiem Chlor bzw. Natriumthiosulfat mit einem TOC-Analyzer, Modell TOC-V CSN (Shimadzu, Duisburg) oder mit einem TOC-Analyzer, Modell 820 PMT (Sievers, Ionics instruments, Boulder, Colorado, USA).

Proben mit DOC-Gehalten von größer als 0,5 mg/L wurden mit dem Shimadzu TOC-Analyzer bestimmt. Der Vorteil dieses Messsystems lag darin, dass keine Störungen durch vorhandenes freies Chlor oder Natriumthiosulfat auftraten. Das Messprinzip liegt in der Umsetzung der organischen Verbindungen im Sauerstoffstrom an einem Katalysator bei einer Temperatur von 680°C und anschließender Infrarotspektrometrischer Bestimmung des

gebildeten Kohlendioxids. Die Kalibrierung erfolgte mit Kaliumhydrogenphthalat (Merck, Darmstadt) im Bereich von 0,5 bis 50 mg/L DOC. Für die Modellreaktionen wurde eine Vergleichskalibrierung mit Harnstofflösungen (Merck, Darmstadt) im Bereich von 0,5 bis 20 mg/L DOC durchgeführt.

Im TOC-Analyzer von Sievers werden die organischen Verbindungen nasschemisch durch Zugabe von Ammoniumperoxodisulfat und UV-Bestrahlung oxidiert. Das gebildete CO₂ wird anschließend in Form von Hydrogencarbonat-Ionen mit einer Leitfähigkeitsmesszelle quantifiziert. Die Bestimmungsgrenze bei diesem Verfahren lag bei 0,2 mg/L. Der Nachteil dieses Verfahrens war, dass in der Probe enthaltene Oxidations- sowie Reduktionsmittel zu falschen Messergebnissen führten. Deshalb wurden die DOC-Messungen der Modellexperimente, die höhere Konzentrationen an Natriumthiosulfat, Puffer-Lösungen oder Chlor enthielten, mit dem TOC-Analyzer von Shimadzu durchgeführt.

3.2.6 An Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)

Die Gehalte der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) wurden nach der Methode EN ISO 9562 (2004) durchgeführt. Zuerst wurde zur Entfernung von flüchtigen Verbindungen die Probe für 5 Minuten mit Stickstoff begast. Dann wurden in einem 250 mL Erlenmeyerkolben 100 mL der Probe (ggf. verdünnte Probe) mit 50 mg Aktivkohle (Korngröße < 150 µm, < 15 mg/g Chlorid, Merck Darmstadt), 5 mL Nitratlösung (0,2 mol/L Natriumnitrat und 0,02 mol/L Salpetersäure) und 5 Tropfen Salpetersäure (65 %ig) zur Einstellung eines pH-Wertes < 2 versetzt. Anschließend wurden die Proben auf einem Laborschüttler bei einer Frequenz von 140 Hz für 24 Stunden geschüttelt. Danach wurde die Aktivkohle über eine Glasfritte mit 3 bar Überdruck abfiltriert und zur Entfernung von Chlorid mehrmals mit Nitratlösung (0,01 mol/L Natriumnitrat und 0,001 mol/L Salpetersäure) gewaschen. Die Bestimmung des Gehaltes an AOX erfolgte mit einem Euroglas AOX-TOX-Analyzer (Modell ECS 1200; Thermo Electron, Dreieich). Dazu wurde die gewaschene Aktivkohle in dem AOX-Analyzer in einem Sauerstoffstrom bei 1000°C verbrannt und die aus den Halogenverbindungen gebildeten Halogenwasserstoffsäuren (HX) microcoulometrisch bestimmt. Als Elektrolyt diente eine Essigsäurelösung. Der optimale Messbereich lag zwischen 50 und 150 µg/L AOX.

3.3 Instrumentelle analytische Methoden

3.3.1 Ionenchromatographie

Die Bestimmung der Anionen Chlorid, Sulfat und Nitrat erfolgte mit Ionenchromatographie. Dazu wurde der Ionenchromatograph IC 690 (Metrohm, Herisau, Schweiz) mit einer Anionenaustauschersäule Metrosep Anion Dual 2 (L = 75 mm, d = 4,6 mm, Partikeldurchmesser = 6 μm , Metrohm, Herisau, Schweiz) verwendet. Als Eluent diente eine 5 mM Phthalsäure mit 2 % Acetonitril bei einem pH-Wert von 4,5. Die Trennung erfolgte isokratisch bei einem Fluss von 0,8 mL/min, die Bestimmung erfolgte mit einem Leitfähigkeitsdetektor. Zur Kalibrierung wurde ein Anionen-Mehrelement Standard (CertiPUR® II $\rho(\text{Cl}^-)$, (NO_3^-) , $(\text{SO}_4^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$; Merck, Darmstadt) verwendet. Der Kalibrierbereich der einzelnen Anionen lag zwischen 0,5 und 100 mg/L.

3.3.2 ICP-OES

Zur Bestimmung der Metallionen wurden die SBW-Proben auf eine Konzentration von 1 % Salpetersäure (65 % suprapur, Merck, Darmstadt) angesäuert. Die Analyse der wässrigen Lösungen erfolgte mit einem ICP-OES (Vista-Pro CCD, Varian, Darmstadt). Bei diesem System wird die Probe über einen Zerstäuber als Aerosol in eine Argon-Plasma Flamme eingetragen, welche eine Temperatur von 6500°C aufweist. Dabei wird die Probe verdampft, atomisiert und ionisiert. Es kommt zu einer Lichtemission, die für jedes Element charakteristisch ist. Für das Element Kalium liegt die Messwellenlänge bei $\lambda = 766,491 \text{ nm}$. Der Kalibrierbereich für Kalium lag bei 0,03 bis 7,5 mg/L.

3.3.3 Gaschromatographische Methoden

3.3.3.1 Messsysteme

Für die gaschromatographischen Bestimmungen wurden die in Tabelle 8 angegebenen Systeme verwendet.

Tabelle 8: Verwendete GC-ECD und GC-MS Systeme.

	Gerät	Säule
GC-HS-ECD	Agilent GC: HP 6890; Gerstel Headspace sampler (KAS)	Agilent, J&W, DB-5MS; L = 30 m, ID = 0,25 mm, Filmdicke = 0,25 µm
GC-µECD	Agilent GC: HP 6890	Agilent, J&W, HP1, L = 30 m, ID = 0,32 mm, Filmdicke = 0,25 µm
GC-MS 1	Agilent GC: HP 6890; MS: 5973 (Quadrupol)	Varian, CP-SIL5CB-MS, L = 25 m, ID = 0,25 mm, Filmdicke = 0,25 µm
GC-MS 2	Thermo GCQ (Ionenfalle); ATAS GL OPTIC2-Injektor	Agilent, J&W, DB-5MS, L = 30 m, ID = 0,25 mm, Filmdicke = 0,50 µm
GC-MS 3	Agilent GC: 7890A; MS: 5975 (Quadrupol) Gerstel Headspace sampler (MPS-2).	Agilent, J&W, DB-5MS, L = 30 m, ID = 0,25 mm, Filmdicke = 0,25 µm

Agilent, Waldbronn; Gerstel, Mühlheim an der Ruhr; Thermo, Dreieich; Varian, Darmstadt; ATAS GL, Veldhofen, Niederlande.

3.3.3.2 Derivatisierung von Säuregruppen zu Methylester

Die Bestimmung von halogenierten Essigsäuren, Hydroxyfuranonen und weiteren chlorierten und unchlorierten Säuren erfolgte nach Umsetzung zu einem Methylester (Kronberg et al. 1988). Dazu wurden 300 µL der angereicherten Ethylacetat-Extrakte aus dem SBW (3.1.2.2) vorsichtig mit Stickstoff eingedampft bzw. bei den Proben zur Untersuchung auf halogenierte Essigsäuren 100 µL der Ethylacetat-Extrakte direkt mit 300 µL methanolischer Schwefelsäure (2 %) versetzt und 45 Minuten bei 70°C temperiert. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch wurden jeweils 450 µL 2 %ige Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben. Die Extraktion der Methylester erfolgte mit 2 x 250 µL Hexan. Die vereinigten Hexanphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend mit gaschromatographischen Methoden analysiert.

3.3.3.3 Bestimmung von Trihalogenmethanen (THM) mit GC-HS-ECD

Die Bestimmung der THM erfolgte mit der statischen Headspace Methode entsprechend der DIN 38407-30 2007 mit dem GC-HS-ECD System (Tabelle 8). Hierzu wurden 10 mL der Wasserprobe in ein 20 mL Headspacevial überführt und dieses sofort verschlossen. Die Messbedingungen sind in Tabelle 9 angegeben. Die Detektion erfolgte mit einem Elektronen-Einfang-Detektor (ECD, electron capture detector). Der β -Strahler (^{63}Ni) im ECD emittiert Primärelektronen, die mit den N_2 -Molekülen zu Sekundärelektronen reagieren und in dem angelegten elektrischen Feld einen Ionisationsgrundstrom bilden. Verbindungen wie z. B.

Halogene, die eine Elektronenaffinität aufweisen, reduzieren diesen Grundstrom, was als Detektor-Signal ausgegeben wird. Die Quantifizierung erfolgte mit wässrigen Kalibrierlösungen von CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3 (Aldrich, München), die durch eine Vorverdünnung in Methanol gelöst wurden (Methanolanteil in den Kalibrierlösungen $< 0,1 \%$). Die Nachweisgrenzen für die THMs lagen zwischen 0,2 und 0,5 $\mu\text{g/L}$.

Tabelle 9: GC-HS-ECD Bedingungen zur Analytik von Trihalogenmethanen.

GC-HS-ECD	
Trägergas	Stickstoff, Fluss 1,0 mL/min
Injektor	Agitator $\vartheta = 60^\circ\text{C}$, $t = 15$ min, Injektionsvol. 1 mL, Temp.programm: -40°C , 0,5 min, $12^\circ\text{C/s} \rightarrow 250^\circ\text{C}$, 5 min
Ofen	40°C , 6 min; $30^\circ\text{C/min} \rightarrow 175^\circ\text{C}$
Detektor	ECD $\vartheta = 250^\circ\text{C}$

3.3.3.4 Bestimmung von halogenierten Essigsäuren (HAA) mit GC-MS

Die quantitative Bestimmung der halogenierten Essigsäuren in den SBW-Extrakten erfolgte nach der Derivatisierung zu dem jeweiligen Essigsäuremethylester (Kapitel 3.3.3.2). Dazu wurde das GC-MS System 1 (Tabelle 8) mit den in der Tabelle 10 angegebenen Messbedingungen verwendet.

Tabelle 10: GC-MS Bedingungen zur Analytik von halogenierten Essigsäuren.

GC-MS System 1	
Trägergas	Helium 5.0, Fluss 1,0 mL/min
Injektor	1 μL , split 2:1, 240°C
Ofen	40°C , 9 min; $10^\circ\text{C/min} \rightarrow 150^\circ\text{C}$, $20^\circ\text{C/min} \rightarrow 220^\circ\text{C}$, 5 min
MS	Quelle $\vartheta = 230^\circ\text{C}$; Transferline $\vartheta = 280^\circ\text{C}$; Solvent Delay: 2,5 min; SIM

Zur Überprüfung der Derivatisierung und zur Kalibrierung wurden Trichloressigsäure (Aldrich, München) und der HAA-Mix (Mischung aus 9 halogenierten Essigsäuren, Tabelle 11, Dr. Ehrendorfer, Augsburg) in Konzentrationen von 0,2 bis 80 mg/L eingesetzt. Als Standardlösung zur GC-MS Methodenoptimierung diente eine Mischung aus den 9 halogenierten Essigsäuremethylestern (HAAME-Mix, Dr. Ehrendorfer, Augsburg; Lösung in Methyl-tert-Butylether ρ (HAAME) = 200 – 1000 mg/L). Eine Übersicht über die einzelnen

halogenierten Essigsäuren, deren Massen zur Quantifizierung und Nachweisgrenzen ist in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: GC-MS Analysedaten der halogenierten Essigsäure-Methylester.

Verbindung (Methylester)	Abkürzung	M 1 ¹⁾ (<i>m/z</i> , u)	M 2 ¹⁾ (<i>m/z</i> , u)	Rt (min) ²⁾	NWG (µg/L) ³⁾	Wieder- findung (%)
Chloressigsäure	CIAA	108	77	3,13	0,2	52
Bromessigsäure	BrAA	121	95	4,85	0,01	46
Dichloressigsäure	DCIAA	83	85	5,36	0,02	86
Trichloressigsäure	TCIAA	119	117	9,85	0,02	58
Bromchloressigsäure	BrCIAA	129	127	9,64	0,2	65
Dibromessigsäure	DBrAA	173	175	12,63	0,9	40
Bromdichloressigsäure	BrDCIAA	163	161	13,02	1,1	31
Dibromchloressigsäure	DBrCIAA	207	205	15,09	³⁾	
Tribromessigsäure	TBrAA	251	253	16,76	³⁾	

¹⁾ *m/z* die für die Quantifizierung verwendet wurden. ²⁾ GC-Temperaturbedingungen lt. Tabelle 10.

³⁾ bezogen auf die ursprüngliche SBW-Proben (Anreicherungsfaktor 2000, für DBrCIAA und TBrAA ist die beschriebene Derivatisierungsmethode nicht geeignet).

Rt = Retentionszeit.

3.3.3.5 Bestimmung von halogenierten Hydroxyfuranon-Verbindungen mit GC-MS

Die Bestimmung von halogenierten Hydroxyfuranon-Verbindungen erfolgte nach Derivatisierung zu den entsprechenden Methylestern (Kapitel 3.3.3.2) mittels GC-MS. Das Ionenfallen-MS (GC-MS 2) und das Quadrupol-MS (GC-MS 1) (Tabelle 8) kamen mit den in Tabelle 12 angegebenen Bedingungen zum Einsatz.

Als interne Standards und zur Optimierung der Methode wurden Mucochlorsäure (MCA) und Mucobromsäure (MBA) (Aldrich, München) verwendet. Standards für MX und BMX-Verbindungen (Strukturen, Tabelle 13) standen keine zur Verfügung. Deshalb wurden die GC-MS Bedingungen genau wie in der Literatur veröffentlichten Methode (Zwiener und Kronberg 2001) gewählt. Die Bestimmung erfolgte über die relativen Retentionszeiten (Tabelle 14) und einer erweiterten Datenauswertung der Massenspektren mit Werkzeugen wie der Extrahierung einzelner Massenspuren unter der besonderen Beachtung der Intensitäten (Tabelle 15). Für die Standards MCA und MBA lagen die Nachweisgrenzen für das Ionenfalle-MS (System 2) im Scan-Modus bei 10 ng/L und für das Quadrupol-MS (System 2)

im SIM-Modus bei 2 ng/L bezogen auf die ursprünglichen SBW-Proben (Anreicherungsfaktor 2000).

Tabelle 12: GC-MS Bedingungen zur Analytik von Hydroxyfuranon-Verbindungen (nach Zwiener und Kronberg 2001).

	GC-MS System 1	GC-MS System 2
Trägergas	Helium 5.0, Fluss 1,0 mL/min	
Injektor	1 µL, split 2:1, 240°C	1 µL, splitlos, 50 – 250°C, 12°C/s
Ofen	40°C, 2 min; 20°C/min → 100°C, 6°C/min → 170°C, 17°C/min auf 260°C, 6 min	
MS	Quelle 9 = 230°C; Transferline 9 = 280°C; Solvent Delay: 2,5 min; EI, SIM (Massen Tabelle 15), dwell time 100 ms	Quelle 9 = 200°C, Transferline 9 = 275°C; Solvent Delay 4,5 min; EI; SCAN (m/z 50 – 400 u) 1 scan/s

Tabelle 13: Strukturen halogenerter Hydroxyfuranon-Verbindungen.

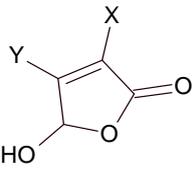
Struktur	Hydroxyfuranon	Substituent X	Substituent Y
	MCA	Cl	Cl
	MBA	Br	Br
	MX	Cl	CHCl ₂
	BMX-1	Cl	CHClBr
	BMX-2	Cl	CHBr ₂
	BMX-3	Cl	CHBr ₂

Tabelle 14: Vergleich der relativen Retentionszeiten (RRt) mit Literaturwerten (Zwiener und Kronberg 2001) für Hydroxyfuranon-Verbindungen.

Analyt	Literatur	GC-MS System 1		GC-MS System 2			
		RRt (MBA) ¹⁾	Rt gemessen (min)	RRt (MBA)	Rt berechnet (min) ²⁾	Rt gemessen (min)	RRt (MBA)
MCA	0,70	7,6	0,72	7,4	11,1	0,73	10,6
MBA	1	10,6	1	10,6	15,2	1	15,2
MX	1,10			11,6			16,7
BMX-1	1,28			13,5			19,4
BMX-2	1,47			15,5			22,2
BMX-3	1,65			17,4			25,0

¹⁾ relative Retentionszeit (RRt) zu MBA nach Zwiener und Kronberg 2001.

²⁾ Berechnete Retentionszeit (Rt) aus RRt (Literatur)¹⁾ und gemessener Rt von MBA.

Tabelle 15: Screening auf MX und BMX mittels substanzspezifischen Massen.

Analyt	RRt (MBA) ¹⁾	Auswahl an detektierten Massen (<i>m/z</i> , u), Fragmente (Intensität %)								
MCA	0,70	147(100)	153(87)	151(85)	149,103(37)	87,95,155(27)	75(20)	60(12)	119(11)	181(5)
MBA	1	191(100)	193(90)	149(62)	147(59)	133(38)	131,241(35)	185(25)	163(10)	272(4)
MX	1,10	147(100)	201,149(30)	107(22)	73,173 (15)	231(1) ¹⁾				
BMX-1	1,28	165(100)	167(65)	135(50)	137(35)	195(28)	147(12)	217(10)	245(5)	275(1) ¹⁾
BMX-2	1,47	211(100)	181(75)	153(35)	129(30)	241(28)	289(5)	261(5)	319(1) ¹⁾	
BMX-3	1,65	225(100)	255(95)	285(50)	197(45)	173(32)	335(10)	363(1) ¹⁾		

¹⁾ nach Zwiener und Kronberg 2001.

RRt = relative Retentionszeit

3.3.3.6 Identifizierung von neuen Desinfektionsnebenprodukten mit GC-MS

Für die Non-Target-Analytik zur Bestimmung von unbekanntem DNP wurden die über XAD-7 angereicherten SBW-Extrakte (Kapitel 3.1.2.2) in Ethylacetat direkt und nach einer Derivatisierung zum Methylester (Kapitel 3.3.3.2) gaschromatographisch untersucht. Als chromatographische Systeme kamen der GC- μ ECD und das GC-Ionenfalle-MS (GC-MS System 2) (Tabelle 8) mit den in Tabelle 16 angegebenen Bedingungen zum Einsatz. Mit dem ECD-Detektor können Substanzen mit hoher Elektronenaffinität sehr empfindlich gemessen werden. Da in den SBW-Extrakten eine Vielzahl an halogenierten und oxidierten Verbindungen zu erwarten waren, wurden mit dieser Methode Vorversuche zur Abschätzung der Summe an DNP gemacht.

Das Ionenfallen-Massenspektrometer hat gegenüber dem Quadrupol-Massenspektrometer den Vorteil, auch im Scan-Modus empfindlich zu messen. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte nach Abzug von Blindwertproben, die analog der SBW-Proben angereichert und derivatisiert wurden. Die erhaltenen Massenspektren wurden mit den abgelegten Spektren der NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology, Version 1998; Gaithersburg, MD, USA) abgeglichen. Da viele DNP nicht in der NIST enthalten sind, wurden die Spektren teilweise manuell mit besonderem Fokus auf Chlor- und Bromisotope ausgewertet. Zudem wurden die Chromatogramme mit Ionen-Extrahierungsfunktionen auf aus Literaturdaten veröffentlichte DNP (Kanniganti et al. 1992; Richardson et al. 2000; Zwiener et al. 2007) untersucht.

Tabelle 16: GC Bedingungen zur Non-Target Analytik.

	GC-μECD	GC-MS System 2
Trärgas	Stickstoff, Fluss 1 mL/min	Helium 5.0, Fluss 1 mL/min
Injektor	Injektionsvol. 1 μ L, splitlos, 200°C	Injektionsvol. 1 μ L, splitlos, 50 - 250°C, 12°C/s
Ofen	40°C, 2 min; 20°C/min \rightarrow 100°C, 6°C/min \rightarrow 170°C, 17°C/min auf 260°C, 6 min	
Detektor	ECD ϑ = 250°C	Quelle ϑ = 200°C, Transferline ϑ = 275°C; Solvent Delay 4,5 min; EI; SCAN (m/z 50 – 400 u) 1 scan/s

3.3.3.7 Bestimmung von N-chlorierten Reaktionsprodukten aus Modellansätzen mit GC-HS-ECD, GC-HS-MS, GC-MS

Bei der Bestimmung von N,N-Dichloraminen als Reaktionsprodukte aus stickstoffhaltigen Präkursoren (Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Lysin, Kreatinin) mit gaschromatographischen Methoden wurde besonders auf die Temperatureinstellungen vom Injektor zum Detektor geachtet. Diese Verbindungen sind thermisch relativ labil. Somit wurde hier ein Kompromiss zwischen ausreichenden Temperaturen zur Verdampfung, Transport auf die GC-Säule, sowie Ionisierung am Detektor und der thermischen Instabilität dieser Verbindungsklasse eingegangen. Die GC-HS-ECD, GC-MS 2 und GC-HS-MS 3 (Tabelle 8) Systeme kamen mit den in Tabelle 17 angegebenen Bedingungen zum Einsatz.

Tabelle 17: GC-Bedingungen zur Analytik von N-chlorierten Verbindungen.

	GC-HS-ECD	GC-MS System 2	GC-HS-MS System 3
Trärgas	N ₂ , Fluss 1 mL/min	He 5.0, Fluss 1 mL/min	He 5.0, Fluss 1 mL/min
Injektor	Agitator $\vartheta = 35^{\circ}\text{C}$, t = 15 min, Injektionsvol. 1 mL, -40°C , 0,5 min, $12^{\circ}\text{C/s} \rightarrow 120^{\circ}\text{C}$, 5 min	Injektionsvol. 1 μL , splitlos, $70 - 112^{\circ}\text{C}$, 10°C/s	Agitator $\vartheta = 30^{\circ}\text{C}$, t = 15 min, Injektionsvol. 1 mL, -50°C , 0,5 min, $12^{\circ}\text{C/s} \rightarrow 120^{\circ}\text{C}$, 5 min
Ofen	40°C , 6 min, $30^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 175^{\circ}\text{C}$, 1 min	35°C , 4 min; $10^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 145^{\circ}\text{C}$, $40^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$, 5 min	40°C , 6 min, $30^{\circ}\text{C/min} \rightarrow 175^{\circ}\text{C}$, 1 min
Detektor	ECD $\vartheta = 250^{\circ}\text{C}$	Quelle $\vartheta = 150^{\circ}\text{C}$, Transferline $\vartheta = 180^{\circ}\text{C}$; Solvent Delay 4,5 min; EI; SCAN (m/z 35 – 250 u) 1 scan/s	Quelle $\vartheta = 200^{\circ}\text{C}$, Quadrupol $\vartheta = 150^{\circ}\text{C}$; Transferline $\vartheta = 200^{\circ}\text{C}$; Solvent Delay 4,5 min; EI; SCAN (m/z 35 – 250 u) 1 scan/s

3.3.3.8 Bestimmung von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) mit GC-CI-MS

Zur Bestimmung von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) in den Modellexperimenten mit den polyquaternären Ammoniumverbindungen wurde die Methode nach Lee et al. 2007 verwendet. Als Nitrosamin Standards wurden der Nitrosamin-Mix 1 (N-Nitrosodimethylamin, N-Nitrosodiphenylamin, N-Nitrosodi-n-propylamin, je $\rho = 2000$ mg/L in Methanol, Dr. Ehrendorfer, Augsburg) und als interner Standard N-Nitrosodimethylamin-d6 ($\rho = 100$ mg/L

in Aceton, Dr. Ehrendorfer, Augsburg) verwendet. Daraus wurden dotierte Wasserproben mit einer Endkonzentration an Nitrosaminen von 0,4 µg/L hergestellt.

Zur Anreicherung wurde eine SPE-Anreicherung mit zwei Kartuschen in Folge durchgeführt. Oben war eine HLB-Oasis-Kartusche (6 mL, 150 mg, Porengröße 80 Å, Waters, Eschborn) und unten eine Hypersep-Hypercarb (6 mL, 0,5 g, Porengröße 250 Å, Thermo, Dreieich) angebracht. Die Kartuschen wurden mit 20 mL Dichlormethan, 10 mL Methanol und 10 mL wässriger Natriumsulfatlösung ($\rho = 0,8 \text{ g/L}$) konditioniert. Es wurden Wasserprobenvolumina von 500 mL angereichert. Zuvor wurde bei den Proben der pH-Wert mit Salzsäure auf 3 eingestellt und jeweils 200 µL NDMA-d6 ($\rho = 1 \text{ mg/L}$) als interner Standard zugesetzt. Nach der Probenaufgabe wurden die Kartuschen 1 Stunde mit positivem Stickstoffdruck getrocknet. Die Elution erfolgte mit 12 mL Dichlormethan. Nach der Trocknung über Natriumsulfat wurde die Dichlormethanphase vorsichtig unter Stickstoff auf 200 µL eingengt. Die Dichlormethanextrakte wurden mit dem GC-MS System 2 (Tabelle 10) mit positiver chemischer Ionisation (CI) unter den in Tabelle 18 angegebenen Bedingungen bestimmt. Die chemische Ionisation ist eine weichere Ionisation als die Elektronenstoßionisation (EI). Hiermit ist es möglich, Analyten, die sehr leicht fragmentieren, mit seinen Molekülionen zu bestimmen. Als CI-Gas diente iso-Butan, welches durch den Elektronenbeschuss zu $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$ und C_4H_9^+ ionisiert wird (Gl. 38, Gl. 39). Durch das CI-Gas erfolgt eine Protonierung der Analytionen nach der Gleichung Gl. 40, die daraufhin mit der Masse $[M+1]$ nachgewiesen werden können. Die jeweiligen Massen und Retentionszeiten sind in der Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 18: GC-MS Bedingungen für die Bestimmung von NDMA.

GC-MS System 2	
Trägergas	Helium 5.0, Fluss 1,0 mL/min
Injektor	Injektionsvol. 40 µL, Large Volume Liner gepackt mit Glaswolle, Venttemp. 35°C, Ventzeit 1,5 min., Ventflow 20 mL/min, 35 – 200°C, 16°C/s
Ofen	35°C, 5 min; 10°C/min → 180°C, 20°C/min → 200°C, 7 min
MS	CI Gas: iso-Butan (Vorvakuum 70 mTorr, 3.5 Air Liquide GmbH, Ludwigshafen), Quelle 9 = 150°C; Transferline 9 = 200°C; Solvent Delay 6 min, Scan m/z 35 – 400 u

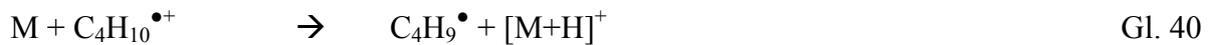
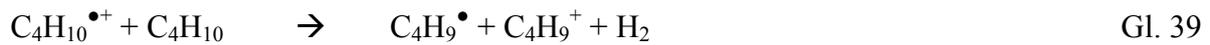


Tabelle 19: Retentionszeiten (Rt) und Quantifizierungsmassen von Nitrosaminen.

Substanz	M (g/mol)	Rt (min)	[M+1] (m/z)
N-Nitrosodimethylamin	74	7,92	75
N-Nitrosodimethylamin-d6	80	7,84	81
N-Nitrosodipropylamin	130	15,15	131

3.4 Toxikologische Untersuchungsmethoden

Alle toxikologischen Untersuchungen wurden am Umweltbundesamt, Dienstgebäude Bad Elster in der Abteilung II 3.6 „Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers“ durchgeführt.

3.4.1 Untersuchung der Zytotoxizität von Desinfektionsnebenprodukten und Schwimmbeckenwasser-Extrakten

3.4.1.1 Nachweis von Nekrose durch die kombinierte Anwendung des XTT- und LDH-Tests

Nekrotische Wirkungen von DNP wurden durch Untersuchungen der Dehydrogenaseaktivitäten der Mitochondrien (XTT-Test) sowie der zellmembranschädigenden Eigenschaften (LDH-Test) in einem Testansatz erfasst. Die Testung erfolgte an humanen Hepatomzellen der Zelllinie HepG2, die aus einem hepatozellulären Karzinom etabliert wurde und bei der DSMZ erworben wurde (ACC 180, DSMZ, Braunschweig). Für einen Testansatz wurde eine Zellkonzentration von $2,5 \times 10^5$ Zellen/mL im Komplettmedium (RPMI-1640, 2 mM Glutamin, 10 % FCS, Sigma-Aldrich, München) eingestellt und von dieser Zell-Suspension 0,2 mL in jede Kavität einer 96-Well-Mikrotiterplatte eingesät. Nach 3 Stunden Adhärenzzeit wurde das Medium von den adhärenierten Zellen entfernt. Zur Exposition wurden 0,2 mL RPMI 1640 Medium mit 1 % FCS ohne Phenolrot (Sigma-Aldrich, München) und 20 µL Probe in jede Kavität gegeben. Als Positivkontrolle diente Staurosporin (4,5 µmol/L) (Sigma, München) und als Lösungsmittelkontrollen Methanol und

DMSO. Die Expositionszeit war 20 Stunden bei 37°C (Luftfeuchtigkeit 95 %, 5% CO₂). Nach der Exposition wurde das Zellkulturmedium in eine neue 96-Well-Mikrotiterplatte übertragen und für den LDH-Test eingesetzt. Zur Durchführung der XTT-Tests wurden die Zellen mit 37°C warmer, phosphatgepufferter Kochsalzlösung (PBS) gewaschen und in jede Kavität 0,2 mL frisches Komplettmedium gegeben.

Der LDH-Test erfolgte mit dem Cytotoxicity Detection Kit^{PLUS} (LDH) (Roche, Mannheim). Das Messprinzip dieses Tests liegt in der Messung der Enzymaktivität von Lactatdehydrogenase (LDH) im Zellkulturüberstand, die von Zellen mit beschädigter Zellmembran während der Exposition freigesetzt wurde. Die LDH-Aktivität wird über zwei aufeinanderfolgende Redoxreaktionen nachgewiesen. Im ersten Schritt wird Lactat zu Pyruvat durch LDH oxidiert, während das Coenzym NAD⁺ durch die Übertragung von Wasserstoff zu NADH/H⁺ reduziert wird. Im zweiten Schritt wird das im Reagenz enthaltene Tetrazolium-Salz INT (2-[4-Iodphenyl]-3-[4-nitrophenyl]-5-phenyltetrazoliumchlorid) in Gegenwart eines Katalysators (Diaphorase) durch das entstandene NADH/H⁺ zu einem rot gefärbten Formazan-Salz reduziert, welches photometrisch erfasst werden kann. Für die LDH-Bestimmung wurden 100 µL des Zellüberstandes mit 100 µL des Reaktionsgemisches (Lactat, Iod-tetrazoliumsalz, NAD⁺, Katalysator) in eine neue 96-Well-Mikrotiterplatte gebracht. Nach einer Inkubationszeit von 30 Minuten wurden jeweils 50 µL der Stopplösung (Salzsäure, 1 mol/L) zudosiert und nach einer Schüttelzeit von 10 Sekunden bei einer Wellenlänge von 490 nm und einer Referenzwellenlänge von 690 nm mit einem Photometer für Mikrotiterplatten (ELISA-Reader, Modell Rainbow, Tecan, Crailsheim) die Lichtabsorption gemessen.

Der XTT-Test wurde mit dem „Cell Proliferations Kit II“ (Roche, Mannheim) durchgeführt. Vitale Zellen mit aktiven mitochondrialen Dehydrogenasen reduzieren XTT (2,3-Bis(2-methoxy-4-nitro-5-sulfo-phenyl)-5-[(phenylamino)carbonyl]-2H-tetrazolium hydroxide) zu einem wasserlöslichen Formazan-Salz. Die Stoffwechselleistung ist proportional der Formazanbildung, die durch den Farbumschlag von hellgelb nach orange photometrisch erfasst werden kann. Für die Bestimmung wurden jeweils 50 µL XTT-Reagenz ($\rho = 1 \text{ mg/L}$ in RPMI 1640 ohne Phenolrot) und 1 µL PMS ($\rho = 0,383 \text{ mg/L}$ N-Methyldibenzopyrazinmethylsulfat in PBS) als Elektronenakzeptor in die einzelnen Wells mit den Versuchsansätzen (100 µL) pipettiert. Nach einer weiteren Inkubationszeit von 4 Stunden wurde die Lichtabsorption bei einer Wellenlänge von 450 nm und einer Referenzwellenlänge von 690 nm mit einem Photometer für Mikrotiterplatten (ELISA-Reader) bestimmt.

3.4.1.2 Nachweis von Apoptose, Nekrose, ROS-Bildung

Weitere Untersuchungen von DNP auf nekrotische und apoptotische Wirkungen sowie die Bildung von reaktiven Sauerstoffradikalen (ROS) wurden an JURKAT-Zellen (Humane T-Zelllinie, etabliert aus einer akuten lymphoblastischen Leukämie, ACC 282, DSMZ, Braunschweig) durchgeführt.

Zum Nachweis von Apoptose und Nekrose in einem Versuchsansatz diente der Annexin-V-Flourescein-thioisocyanat (FITC) und Propidium Iodid (PI) Test-Kit der Firma BD Biosciences (Becton Dickinson GmbH, Heidelberg). Die Untersuchungen zielen auf den Nachweis von Membranveränderungen, wie sie in frühen Apoptosestadien ablaufen. Es kommt dabei zu einer Verlagerung des Membranbestandteiles Phosphatidylserin von der Innenseite der Zellmembran zur Außenseite. Dadurch werden die Zellen für das Nachweisreagenz Annexin-V-FITC zugänglich. Die Fluoreszenzmarkierung erfolgt durch die Bindung des grünfluoreszierenden Farbstoffes FITC an apoptotische Zellen. Durch den gleichzeitigen Einsatz des rotfluoreszierenden Farbstoffes Propidiumiodid werden nekrotische Zellen markiert. Nur bei nekrotischen Zellen kann Propidiumiodid die Zellmembran passieren und durch Interkalierung mit der DNA die Zellkerne markieren. Zur Testdurchführung wurde eine Zellkonzentration von 1×10^6 Zellen/mL im Komplettmedium (RPMI-1640, 10 % FCS, 2 mM Glutamin, Sigma-Aldrich) eingestellt, und davon 1 mL je Kavität in eine 24-Well-Titerplatte eingesät. Zu jeder Kavität wurden 10 µl der zu testenden Probe gegeben und für eine Expositionszeit von 120 Minuten inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Zellen in Röhrchen überführt, abzentrifugiert und zweimal mit kalter phosphatgepufferter Salzlösung (PBS, Sigma, München) gewaschen. Entsprechend der Anleitung des Test-Kits wurden die Zellen jedes Röhrchen durch die Zugabe von 1 mL eines im Kit enthaltenen Puffer resuspendiert. Jeweils 100 µL dieser Zell-Suspension wurden entnommen und durch die Zugabe von je 5 µL Annexin-V-FITC- und PI-Lösung markiert. Die Fluoreszenzmessung erfolgte mit einem Durchflusszytometer (BD FACSCalibur™, Becton Dickinson GmbH, Heidelberg) bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm. Die Signale der Kanäle FL1 (530/30 nm) und FL2 (585/42 nm) wurden ausgewertet (FACS Software Cell Quest). Es erfolgte eine quadrantenstatistische Darstellung der entsprechend fluoreszenzmarkierten Zellen. Als Negativkontrolle dienten DMSO und Methanol und als Positivkontrolle für Apoptose diente Staurosporin (5 µmol/L) (Sigma, München), für Nekrose Mangan(II)-chlorid (10 mmol/L) (Aldrich, München).

Die Untersuchungen zur Entwicklung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) unter Einwirkung der Testsubstanzen erfolgte durch Anwendung des Farbstoffes Dihydroethidium.

Dihydroethidium wird durch ROS, insbesondere durch das Superoxidanion, in Oxyethidium bzw. Ethidium umgewandelt. Diese Substanzen interkalieren mit der DNA. Somit werden diese Zellen markiert und können dann mit einem Durchflusszytometer erfasst werden. Zur Testdurchführung wurde eine Suspension von 1×10^6 JURKAT-Zellen/mL in RPMI 1640 Medium mit 1 % FCS ohne Phenolrot (Sigma-Aldrich, München) eingestellt. Je Kavität einer 24-Well-Platte wurden 1 mL dieser Zell-Suspension eingesät und mit 10 μ L Probe belastet. Nach einer Expositionszeit von 24 Stunden bei 37°C wurden die Zellen abzentrifugiert und einmal mit PBS gewaschen. Anschließend erfolgte eine Zugabe von 1 mL RPMI 1640 ohne Phenolrot (Sigma-Aldrich) und 10 μ L Dihydroethidium ($\rho = 161$ mg/L in DMSO, Calbiochem, Merck, Darmstadt). Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurden die Proben am Durchflusszytometer gemessen. Die mit Oxyethidium bzw. Ethidium markierten Zellen wurden mit der Anregungs- und Emissionswellenlänge von 518 nm und 605 nm erfasst und nach Auswertung quadrantenstatistisch prozentual dargestellt. (BD FACSCaliburTM mit FACS Software Cell Quest Becton Dickinson GmbH, Heidelberg). Als Positivkontrolle diente eine H₂O₂-Lösung (0,5 mmol/L).

3.4.2 Bestimmung der Gentoxizität von Desinfektionsnebenprodukten und Schwimmbeckenwasser-Extrakten

Der Ames-Test wurde mit den Salmonella Typhimurium Stämmen TA 98 und TA 100 (Bruce Ames, Alameda/USA) in den Versionen mit und ohne metabolische Aktivierung nach DIN 38415-4 1999 durchgeführt. Die Ansätze enthielten jeweils 0,1 mL Probe, 0,1 mL Bakterien-Suspension (TA 98 bzw. TA 100), 0,5 mL Phosphatpuffer-Lösung und 2,0 mL Softagar. Den Ansätzen mit metabolischer Aktivierung wurde zusätzlich 0,5 mL S9-Mix (Rattenleberhomogenat mit Cofaktorenlösung) zugegeben. Diese Mischung (56°C, 30 Sekunden) wurde auf einer Petrischale mit festem histidinfreien Agar ausplattiert. Nach einer Inkubationszeit von 48 Stunden bei 37°C wurden die Bakterienkolonien ausgezählt. Als Negativkontrolle diente DMSO und als Positivkontrolle dienten für TA 98 – S9, 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (100 μ g/Platte), für TA 98 + S9, 2-Acetylaminofluoren (50 μ g/Platte), für TA 100 – S9, Bis(2-chlorethyl)ammoniumchlorid (100 μ g/Platte) und für TA 100 + S9, 2-Aminofluoren (100 μ g/Platte).

3.4.3 Bestimmung der Wirkung von Trichloramin und Hallenbadluft auf Lungenzellen

Für die Expositionsexperimente mit gasförmigen Proben wurden humane Alveolar-Epithel-Karzinom-Zellen der Linie A-549 (ACC 107, DSMZ, Braunschweig) verwendet. Die Kultivierung erfolgte in einem Dulbecco's Modified Eagle's Medium (Sigma-Aldrich, München) mit 10 % FCS und 2 mM L-Glutamin in einem Inkubator mit 95 % relative Luftfeuchte, 5 % CO₂ und bei einer Temperatur von 37°C. Zur Bestimmung von Zellzahl und Vitalität mit einem CASY-System (Roche, Mannheim) wurden die Zellen mit Trypsin-EDTA (2,5 g/L Trypsin (Schwein), 0,2 g/L EDTA-tetra-Natriumsalz in Hanks Salzlösung mit Phenolrot (Sigma-Aldrich, München)) suspendiert. Nach der Einstellung der Zell-Suspension auf 8×10^4 Zellen/mL wurden 2 mL davon in 4,2 cm² Zellkulturinserts (Transwells) mit geätzten PET (Polyethylenterephthalat) Membranen (Porengröße 0,4 µm, $1,6 \times 10^6$ Poren/cm²; Becton Dickinson GmbH, Heidelberg) eingesät. Die PET-Membranen sind durchlässig für das Kulturmedium. Zur Synchronisierung der Zellen wurde für 18 Stunden das Medium durch serumfreies Medium ersetzt. Vor der Exposition wurden die Zell-Monolayer der Transwells zweimal mit phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) gewaschen und in die Expositions-kammer überführt. Hier wurden die Zellen von der Unterseite durch die Poren der Membranen mit Medium (Nutrient Mixture F-12 Ham; Sigma, München) versorgt und befeuchtet. Die Exposition mit der Testatmosphäre erfolgte von der Oberseite. Nach der Exposition wurden die Transwells auf konventionelle 6-Well-Platten transferiert und von beiden Seiten im vollständigem Medium für 2, 24 und 48 Stunden vor weiterer Untersuchung inkubiert.

3.4.3.1 Zählung der vitalen Zellen

Zur Zählung der vitalen Zellen wurden die Zellen durch Zugabe von 500 µL Trypsin-EDTA-Lösung von den Membranen abgelöst. Anschließend wurden 100 µL der Zell-Suspension in 9,9 mL CASYton (Roche, Mannheim) verdünnt und mit einem elektronischen Zellzähl- und Analysatorsystem (CASY, Roche, Mannheim) die Zellzahl und Vitalität bestimmt.

3.4.3.2 Nachweis von Entzündungsfaktoren (IL-6, IL-8)

Die Zytokine IL-8 und IL-6 im Zellüberstand wurden mit Human IL-8 und IL-6 ELISA-Tests, ein sogenannter Sandwich-Immunoassay, von Diaclone (Besancon, Frankreich) bestimmt. Dieser Test beruht auf der immunohistologischen Streptavidin-Biotin-Methode. Die mit Primärantikörpern (Ab B-E8 für IL-6; Ab B-K8 für IL-8) zuvor belegten 96-Well-Mikrotiterplatten wurden mit den Proben aus dem Zellüberstand und dem biotinylierten Sekundärantikörper (B-E4 IL-6; Polyanti-IL-8) für 1 Stunde inkubiert. Nach Waschschr

(PBS mit 0,05 % Tween 20, Sigma Aldrich, München) erfolgte die Zugabe eines Streptavidin-Meerrettich-Peroxidase-Enzymkonjugats. Dabei kam es zu einer Bildung eines enzymmarkierten Antikörper-Biotin-Streptavidin-Komplexes. Die Bestimmung des Enzymkonjugates erfolgte nach Zugabe einer wasserstoffperoxidhaltigen TMB-Lösung (3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin). Die durch die Peroxidase freigesetzten OH-Radikale oxidierten das TMB zu TMB-Radikalkationen, welche blau gefärbt sind. Die Reaktion wurde mit Schwefelsäure (1 mol/L) abgestoppt, hierbei wird das TMB-Radikalkation protoniert, die Farbe schlägt nach gelb um. Die Lichtabsorption wurde bei einer Wellenlänge von 450 nm und einer Referenzwellenlänge bei 650 nm gemessen. Dazu kam ein ELISA-Reader (Modell Rainbow, Tecan, Crailsheim) zum Einsatz. Die Konzentrationsbestimmung in pg/mL erfolgte durch Erstellung von Kalibrierkurven mit den in den Test-Kits enthaltenen entsprechenden Zytokinen.

3.4.3.3 Statistische Auswertung der toxikologischen Untersuchungen

Bei den Ergebnissen wurde das arithmetische Mittel \pm Standardabweichungen angegeben. Die Statistische Auswertung erfolgte nach Miller und Miller 1986. Die Mittelwerte der Proben wurden mit den Mittelwerten der Kontrollexperimente mit dem t-Test (zwei unabhängige Proben) und einem Signifikanzwert von $p = 0,01$ geprüft. Die Labordaten ergaben sich aus mindestens drei unabhängigen Experimenten ($n \geq 3$), in denen jeweils eine Dreifach-Untersuchung (3 Transwells in jedem Experiment) durchgeführt wurde. Die berechneten t-Werte der Regressionskoeffizienten wurden mit den Tabellenwerten für $p = 0,01$ unter der Verwendung des zwei-seitigen t-Tests für $(n - 2)$ Freiheitsgrade ermittelt. Für die Vitälitätsuntersuchungen wurden 95 % Prognose-Intervalle nach Samuels und Wittmer 2003 berechnet.

3.5 Synthese und Untersuchung von N-Chloraminen aus der wässrigen Phase

3.5.1 Synthese von Trichloramin

Die Synthese von NCl_3 -Standards erfolgte in phosphatgepufferten Lösungen ($c = 0,25$ mol/L, pH 2,5; H_3PO_4 (1 mol/L) + NaH_2PO_4 (1 mol/L) (2,7/7,3 v/v), Merck, Darmstadt) mit Ammoniumchlorid ($c = 10$ mmol/L) (Merck, Darmstadt) und Natriumhypochlorit ($c = 50$ mmol/L) (~ 90 g/L Cl_2 wurde täglich mit dem DPD-Test kontrolliert; Roth, Karlsruhe). Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde das so erzeugte NCl_3 mit Hexan extrahiert,

die Hexanphase dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, um freies Cl_2 , NHCl_2 und Chlorid-Ionen zu eliminieren. Die so erhaltenen NCl_3 -Standards sind bei einer Temperatur von 4°C für vier Wochen stabil (Konzentrationsabnahme $< 2\%$ innerhalb einer Woche).

3.5.2 Synthese von organischen N,N-Dichloraminen

Die Synthese von N,N-Dichlormethylamin, N,N-Dichlorpropylamin und N,N-dichlorierten Produkten aus Lysin erfolgte in phosphatgepufferten Lösungen ($c = 0,25 \text{ mol/L}$, pH 7,0, NaH_2PO_4 (1 mol/L) + Na_2HPO_4 (1 mol/L) (6,0/4,0 v/v), Merck, Darmstadt) mit Methylamin ($c = 10 \text{ mmol/L}$) (40 %ige Lösung in H_2O , Sigma-Aldrich, München), Propylamin ($c = 10 \text{ mmol/L}$) (Sigma-Aldrich, München) bzw. Lysin ($c = 5 \text{ mmol/L}$) (Sigma-Aldrich, München) und Natriumhypochlorit ($c = 50 \text{ mmol/L}$) ($\sim 90 \text{ g/L Cl}_2$ tägliche Kontrolle mit dem DPD-Test, Roth Karlsruhe). Die gebildeten N,N-Dichloramine wurden mit Hexan extrahiert, die Hexanphase dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, um freies Cl_2 , nicht reagierte Amine und Chlorid-Ionen zu eliminieren. Die so erhaltenen Standards der organischen N,N-Dichloramine sind bei einer Temperatur von 4°C für vier Wochen stabil (Konzentrationsabnahme $< 2\%$ innerhalb einer Woche).

In einem zweiten Ansatz wurden die Reaktionsansätze über SPE-Kartuschen (Chromabond-HR-X, Macherey & Nagel, Düren) gereinigt und in Methanol eluiert. Die SPE-Kartuschen wurden zweimal mit 5 mL Methanol und einmal mit 5 mL destilliertem Wasser vorkonditioniert. Danach erfolgte eine Aufgabe von 40 mL des Reaktionsansatzes. Die SPE-Kartusche wurde anschließend dreimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und vorsichtig unter leichtem Vakuum für drei Minuten getrocknet. Die Elution erfolgte mit 10 mL Methanol. Zur Überprüfung der Abtrennung von freiem Chlor und Chlorid-Ionen wurden sogenannte Blank Reaktionsansätze ohne der stickstoffhaltigen Komponente mitgeführt. Die N,N-Dichloramine waren in Methanol bei 4°C ebenfalls für 4 Wochen stabil.

3.5.3 Bestimmung von Extinktionskoeffizienten

Aufgrund der Instabilität der N-Chloramine sind Standards nicht kommerziell erhältlich. Deshalb wurden die Konzentrationen der unter 3.5.1 und 3.5.2 synthetisierten Standards in Vergleichsmessungen über den Gesamtstickstoffgehalt und nach Reduktion zu Chlorid bestimmt. Daraus wurden Extinktionskoeffizienten für weitere spektroskopische Bestimmungen abgeleitet.

3.5.3.1 Gesamtstickstoff

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes wurde mit NCl_3 -Standards in Hexan durchgeführt. Hierzu wurde der N-Analyzer TN-05 (Abimed, Langenfeld) verwendet. In dem N-Analyzer wurde die injizierte stickstoffhaltige Probe bei 800°C an einem Platin-Katlyator im Sauerstoffstrom bei 0,32 L/min verbrannt und dabei zu NO umgesetzt (Gl. 41). Die Lichtemission aus der Chemolumineszenzreaktion von NO und O_3 wurde gemessen (Gl. 42).



Das Injektionsvolumen betrug 20 μL . Die Kalibrierung erfolgte mit einer 2,6-Dimethylanilinlösung (Sigma-Aldrich, München) im Konzentrationsbereich von 1,0 bis 75 mg/L Stickstoff in Hexan. Der Mittelwert aus fünf Injektionen wurde ausgewertet.

3.5.3.2 Reduktion zu Chlorid

Als zweite Vergleichsmethode wurden die synthetisierten NCl_3 -Standards in Hexan und die organischen N,N-Dichloramine in Hexan und Methanol nach Reduktion zu Chlorid-Ionen bestimmt. Die Reduktion zu Chlorid-Ionen in natriumcarbonathaltigen Arsen(III)-oxidlösungen verläuft nach folgendem Schema: In schwach alkalischer Lösung hydrolysiert Trichloramin zu Chlorid-Ionen und Hypochloriger Säure (Gl. 43), welche durch Arsen(III)-oxid weiter zu Chlorid-Ionen (Gl. 44) reduziert wird. Der gesamte Chlorid-Ionengehalt wurde anschließend ionenchromatographisch bestimmt. Die Reduktion erfolgte durch die Zugabe von 20 mg As_2O_3 und 5 mL Natriumcarbonatlösung (10 g/L) zu den Chloramin-Standardlösungen in dem organischen Lösemittel. Nach 30 Sekunden intensiven Durchmischen der Probe mit einem Vortexmischer und einer weiteren Stunde Reaktionszeit wurde die wässrige Phase entnommen und 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt. Vor der ionenchromatographischen Bestimmung (Kapitel 3.3.1) erfolgte eine Entfernung der Arsen-Ionen mit Hilfe eines Dowex[®] 50 WX8 Kationentauscher (Roth, Karlsruhe). Der Ionentauscher wurde zuvor mit Schwefelsäure (0,5 mol/L) regeneriert und anschließend säurefrei gewaschen.



3.6 Synthese und Untersuchung von Trichloramin in der Gasphase

3.6.1 Erzeugung von kontinuierlichen Trichloramin-Gasströmen

Zur Erzeugung von kontinuierlichen NCl_3 -Gasströmen wurde eine Anordnung konzipiert, die für toxikologische Untersuchungen der Wirkung von NCl_3 auf Lungenzellen eingesetzt wurde. Die Anordnung bestand aus 6 Einheiten: (1) Erzeugung des NCl_3 -Gases, (2) Reinigung, (3) Konzentrationsbestimmung, (4) Verdünnung des Gasstromes mit synthetischer Luft, (5) CULTEX[®]-Expositionskammer und (6) Endkontrolle des verdünnten Gasstromes (Abbildung 9).

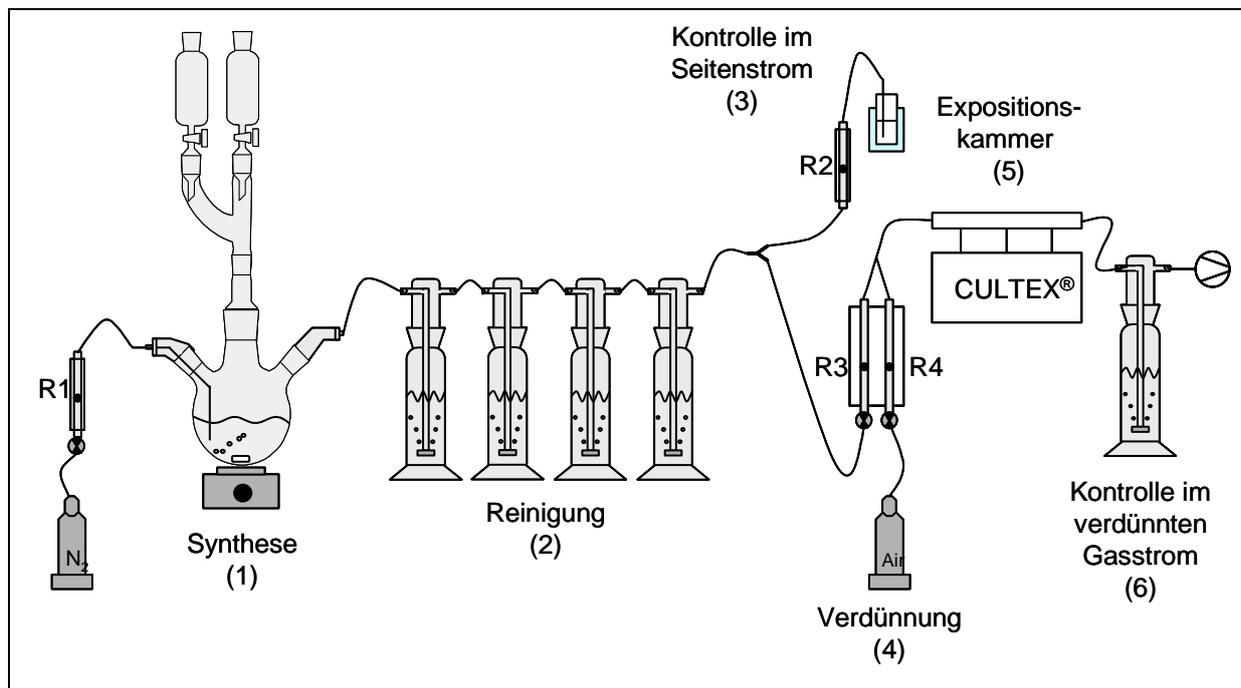


Abbildung 9: Versuchsaufbau zur NCl_3 -Synthese, Analyse und Exposition (R = Rotameter).

Die Synthese von NCl_3 erfolgte in einem gerührten 1 L Vierhalskolben. Es wurden 60 mL Phosphatpuffer-Lösung (pH 2, 0,17 mol/L; (H_3PO_4 , 1 mol/L + NaH_2PO_4 , 1 mol/L, (5,1/4,9; v/v)) und eine Anfangskonzentration von 0,3 – 0,6 mmol/L Ammoniumchlorid und 1,5 – 3,0 mmol/L Natriumhypochlorit in Abhängigkeit der gewünschten NCl_3 -Endkonzentration vorgelegt. Eine Ammoniumchlorid-Lösung (0,5 – 2,5 mmol/L) und eine Natriumhypochlorit-Lösung (2,5 – 10,0 mmol/L) wurden kontinuierlich aus zwei 100 mL-Tropftrichtern zudosiert (0,7 mL/min). Mit einem Stickstoffstrom von 100 mL/min wurde das synthetisierte NCl_3 -Gas in die vier Impinger zur Elimination von freiem Chlor und anderen Chloraminen transferiert. Die ersten beiden enthielten je 100 mL Amidosulfonsäure-Lösung (2 g/L) und die letzten beiden je 100 mL destilliertes Wasser. Zur Bestimmung der Reinheit des NCl_3 -Gasstromes wurden in dem destillierten Wasser aus dem letzten Impinger die

Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor mit der spektroskopischen DPD-Methode bestimmt. Anschließend wurde der NCl_3 -Gasstrom zweigeteilt. Ein Teil wurde in 10 mL gekühltem Isooctan aufgefangen und alle 10 bis 30 Minuten UV-photometrisch untersucht. Der zweite Teilstrom wurde mit synthetischer Luft verdünnt, um die erwünschte Konzentration zu erhalten. Verdünnungsfaktoren von 100 bis 400 wurden mit Nadelventilen eingestellt und mit Rotametern in den einzelnen Strömen kontrolliert. Das erzeugte Gas wurde anschließend in ein Verteilungssystem geleitet, wovon kleinere definierte Gasströme in die Expositions-kammer abgezogen wurden. Am Gasausgang wurden die NCl_3 -Gehalte nach Reduktion zu Chlorid überprüft.

3.6.2 Bestimmung von Trichloramin in den Gasströmen und der Hallenbadluft

Die Bestimmung der NCl_3 -Konzentration aus der Gasphase im konzentrierten Gasstrom des Syntheseansatzes erfolgte durch eine direkte UV-spektroskopische Bestimmung (Cary 50, Varian, Darmstadt, Germany) nach dem Auffangen in gekühltem Isooctan bei drei Wellenlängen ($\lambda = 343 \text{ nm}$; $\epsilon = 185 \text{ L}/(\text{mol cm})$, $\lambda = 260 \text{ nm}$; $\epsilon = 399 \text{ L}/(\text{mol cm})$, $\lambda = 225 \text{ nm}$; $\epsilon = 5470 \text{ L}/(\text{mol cm})$). Die Absorptionseffizienz wurde mit zwei hintereinander geschalteten Isooctanphasen bestimmt.

Zur Kontrolle des verdünnten Gasstromes wurde am Gasausgang eine Probe mit einem Volumenstrom von 1000 mL/min durch 100 mL einer wässrigen Lösung von Arsen(III)-oxid (0,05 g/L) und Natriumcarbonat (0,4 g/L) (Merck Darmstadt) in einem Impinger mit einer Luftprobensammelpumpe (PCXR8K universal sampling pump, SKC inc., Eighty Four, PA, USA) gezogen. Hierbei wurde das NCl_3 zu Chlorid nach der Gl. 43 und Gl. 44 (Kapitel 3.5.3.2) reduziert. Danach erfolgte eine Anreicherung der wässrigen Chlorid-Lösung auf 10 mL mit einem Rotationsverdampfer. Die Chlorid-Konzentrationen wurden nach einem Kationenaustausch (Dowex 50 WX8) ionenchromatographisch (Kapitel 3.3.1) bestimmt.

Die Untersuchungen des NCl_3 -Gehaltes in der Luft des Hallenschwimmbades wurden in Zusammenarbeit mit dem LGL-Bayern (Dr. W. Höbel, E. Felsner) durchgeführt. Dazu wurde die Methode nach Hery et al. 1995 und dem Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA, Lützenkirchen und Breuer 2006; Zirbs 2008) verwendet. Die Hallenbadluft wurde mit einem Volumenstrom von 1000 mL/min (Pumpe: SG 4000ex, GSA Messgerätebau, Neuss) über einen Vorfilter (Kieselgel mit Amidosulfonsäure) und einem Sammel-filter (Glasfaserfilter mit Arsen(III)-oxid und Natriumcarbonat) gesammelt (Abbildung 10). Die Elution der Glasfaserfilter erfolgte mit 10 mL destilliertem Wasser. Vor der ionenchromatographischen Bestimmung der Chlorid-Ionen wurden die Lösungen über

OnGuardII Na-Kartuschen (Dionex, Otten, Schweiz) gegeben. Die Luft-Probenahme im Hallenschwimmbad 4 erfolgte am Beckenrand des Nichtschwimmerbeckens (Tabelle 7) in einer Höhe von 20 cm und 150 cm über der Wasseroberfläche. Der Abstand zum Beckenrand betrug 20 cm. Die Probenahmedauer betrug 3 Stunden bei einem Volumenstrom von 1000 mL/min. Die Bestimmungsgrenze lag bei $0,05 \text{ mg/m}^3$.

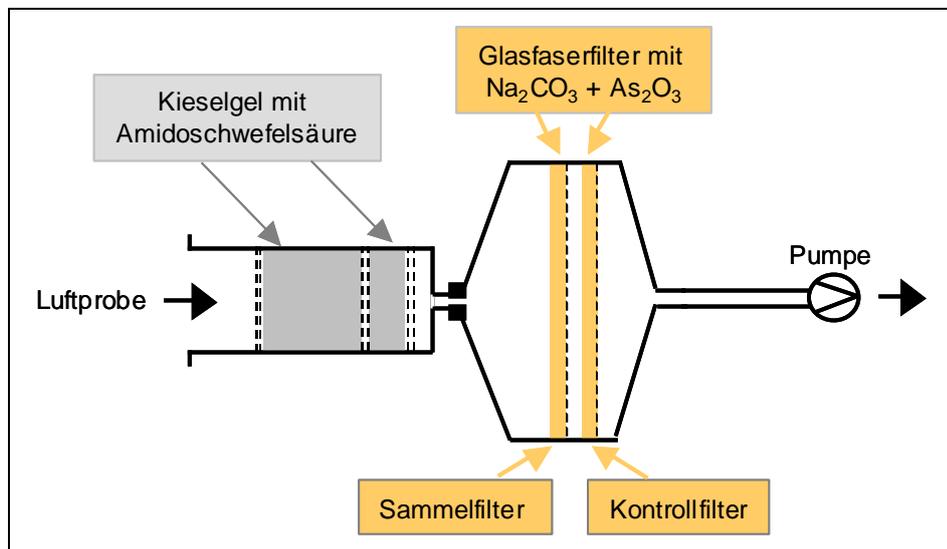


Abbildung 10: Methode zur Bestimmung von NCl_3 in der Hallenbadluft (nach Zirbs 2008).

3.6.3 Untersuchungen mit dem Expositionsmodell „CULTEX[®]“

Als Zellexpositionseinheit kam das Durchflussmodul CULTEX[®] von Vitrocell[®] (Waldkirch) mit 24 mm Zellkulturinserts zum Einsatz. Hiermit konnten drei mit Zellen belegte Membranen (Transwells) parallel exponiert werden. Abbildung 11 zeigt das Fließschema des Expositionsmodells. Während der Experimente wurden die Zellen auf den Transwells durch die Membran von der Unterseite mit dem Medium und ausreichend Feuchtigkeit zum Schutz vor dem Austrocknen versorgt. Die Exposition der Zellen mit den Testgasen (NCl_3 , NO_2 , Luft) erfolgte von der Oberseite. Durch die konisch geformten Rohre und den Anschluss an eine Vakuumpumpe wurde ein kontinuierlicher Gasfluss und somit eine konstante Exposition sichergestellt. Bei einem Gasfluss von 5 mL/min je Transwell war der mechanische Stress und die Dehydrierung für die Zellen tolerabel, was mit Vitalitätsuntersuchungen von Kontrollzellen gezeigt werden konnte. Die Zellvitalität wurde aus dem Verhältnis der Zahl der lebenden Zellen und der Gesamtzellzahl bestimmt (Zellvitalität (%) = Zahl der lebenden Zellen / Gesamtzellzahl). Für ein NCl_3 -Expositionsexperiment lag die Zellvitalität bei $94,1 \pm 3,4 \%$ ($n = 71$) und bei dem Kontrollexperiment bei $95,3 \pm 2,9 \%$ ($n = 71$). Die Gesamtzellzahlen lagen im optimalen Messbereich laut Standardprotokollen (Butler 2004). Die Testatmosphäre wurde ohne zusätzliche Befeuchtung oder CO_2 -Dosierung verwendet.

Der Gasstrom über jedes Transwell wurde mit Flussmessgeräten überprüft. Die Expositionsanordnung wurde auf 37°C mit einem externen Wasserbad thermostatisiert. Bei den Untersuchungen im Hallenschwimmbad einschließlich der Kontrolle in einem Büro wurde auf die Thermostatisierung verzichtet. Bei der Raumtemperatur von 29°C war eine ausreichende Vitalität der Zellen gegeben (Vitalität $88,7 \pm 3,6$ % Hallenschwimmbad, $85,0 \pm 2,3$ % Büro). Als Positivkontrolle diente Stickstoffdioxid (NO_2), einem gut untersuchten und kommerziell erhältlichen Luftschadstoff, der bereits in Expositionsstudien mit dem CULTEX® Modul angewendet wurde (Aufderheide et al. 2002). Durch Verdünnung eines Gasstandards (10,9 ppm NO_2 in synthetischer Luft, 10 L Gaszylinder, Linde Gas, Pullach) wurden für die Untersuchungen Konzentrationen von 4,2 bis 12,4 mg/m^3 NO_2 erhalten. Bei jeder Expositionsuntersuchung wurden parallel in einem zweiten CULTEX®-Modul Zellen platziert, die mit synthetischer Luft oder „reiner“ Luft in einem Büro außerhalb der Schwimmbadhalle exponiert wurden.

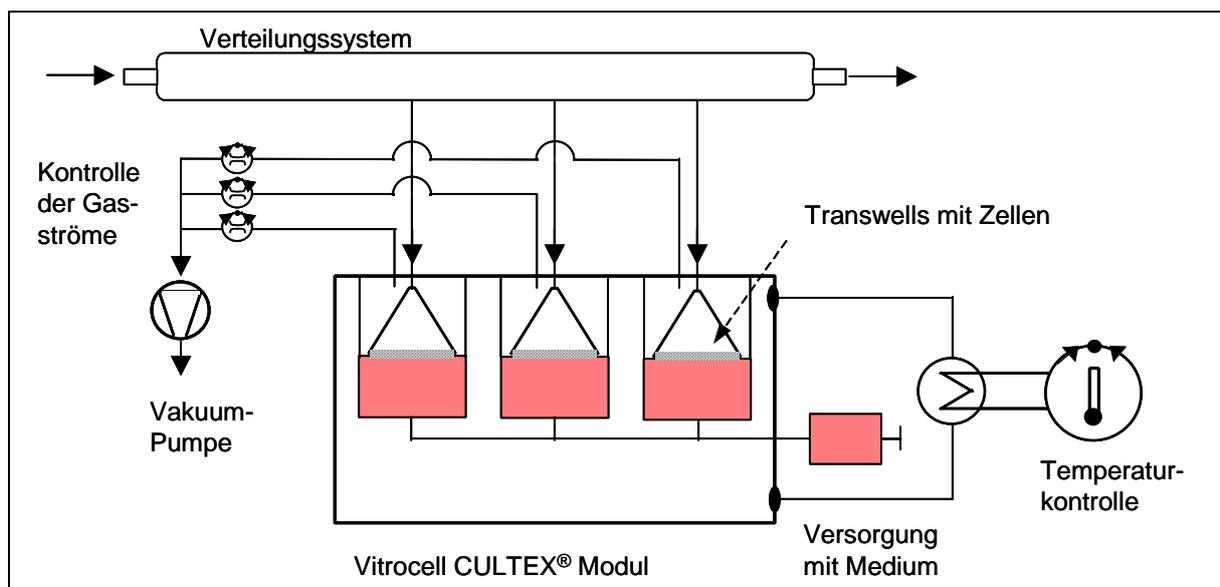


Abbildung 11: Fließschema in einem CULTEX®-Modul für in-vitro Expositionsuntersuchungen (Vitrocell® Waldkirch).

Für die Untersuchungen im Hallenschwimmbad 4 (Tabelle 7) wurde das CULTEX®-Modul direkt am Beckenrand des Nichtschwimmerbeckens platziert. Die Hallenbadluft wurde über 25 cm lange PE-Schläuche aus einer Höhe von 25 cm über der Wasseroberfläche und 10 cm vom Beckenrand in das CULTEX®-Modul mit einer Vakuumpumpe gesaugt. Die Probenahmedauer betrug 2 Stunden. Die in dem serumfreien Medium kultivierten Zellen auf den Transwells (Kapitel 3.4.3) wurden in Warmhalteboxen zu dem Schwimmbad gebracht. Direkt vor der Probenahme wurden die Transwells mit den Zell-Monolayer zweimal mit einer phosphatgepufferten Salzlösung (PBS) gewaschen. Direkt nach der Probenahme wurden die

Zellen wieder mit kompletten Medium versorgt und in Warmhalteboxen in das Labor transportiert. Transportzeiten waren maximal 2 Stunden. Im Labor wurden die Zellen wieder wie unter Kapitel 3.4.3 beschrieben inkubiert.

3.7 Modellreaktionen zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten

Alle zur Durchführung der Chlorungsexperimente verwendeten Chemikalien, Phosphat-Salze und Stickstoff-Komponenten hatten p.a.-Reinheit. Alle Chemikalien wurden von Merck (Darmstadt) und Sigma-Aldrich (München) bezogen. Die Natriumhypochlorit-Lösung ($\rho \sim 90 \text{ g/L}$) war von Roth (Karlsruhe), die Konzentrationen an freiem Chlor wurden vor jedem Versuchsansatz mit dem DPD-Test (Spectroquant[®], Merck Darmstadt) kontrolliert.

Zur Vermeidung einer Chlorzehrung wurden alle Glasgefäße für die Chlorungsexperimente mit Natriumhypochlorit-Lösung 24 Stunden lang voroxidiert und damit chlorzehrungsfrei gewaschen. Zudem wurden alle Reaktionen unter Ausschluss von Licht durchgeführt.

3.7.1 Relative Trichloraminbildung

Die Bestimmung der Trichloraminbildung verschiedener stickstoffhaltiger Präkursoren bei der Reaktion mit Chlor erfolgte bei verschiedenen Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, molare Chlor zu Stickstoff-Verhältnisse (Cl/N-Verhältnisse) und Konzentrationen der Edukte. Die wässrigen Reaktionsansätze mit 10 mmol/L der stickstoffhaltigen Komponente (als N) enthielten $0,25 \text{ mmol/L}$ Phosphatpuffer-Lösung, mit der pH-Werte zwischen 2,5 und 7,7 eingestellt wurden. Der pH-Wert während der Reaktion variierte maximal um $\pm 0,2$ für die pH-Werte von 5,9, 6,3, 7,1 und 7,7, $\pm 0,3$ bei pH 2,5 und $\pm 0,5$ bei pH 4,0. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Natriumhypochlorit-Lösung in molaren Cl/N-Verhältnissen zwischen 0,15 und 5 gestartet. Nach 30 Sekunden intensivem Durchmischens mit Hilfe eines Vortexmischers und 30 Minuten Reaktionszeit wurden die Reaktionsprodukte UV-photometrisch ($\lambda = 190 - 500 \text{ nm}$) nach Extraktion in Hexan analysiert. Die Reaktionszeit von 30 Minuten wurde gewählt, um alle stickstoffhaltigen Verbindungen bei gleichen Bedingungen zu untersuchen. Bei diesen Konzentrationen war die Reaktionszeit für den vollständigen Umsatz ausreichend. Um die Effekte der Hexanextraktion auf die NCl_3 -Ausbeute zu prüfen, wurden vergleichende Untersuchungen der Wasserphase durchgeführt. Zusätzlich wurden die Hexanphasen nach Waschschritten UV-photometrisch und mit GC-MS vor und nach einer Derivatisierung untersucht. Überlagerte UV-Spektren wurden durch Zerlegung in einzelne Gaußfunktionen dekonvoluiert. Die quantitative Auswertung erfolgte

mit den ermittelten Extinktionskoeffizienten aus den gemessenen und dekonvoluierten UV-Spektren. Die Experimente zur Bildung von NCl_3 aus Harnstoff mit Anfangskonzentrationen von $c(\text{N}) = 0,67 \text{ mmol/L}$ und $0,067 \text{ mmol/L}$ wurden in gerührten Messkolben durchgeführt. Die Produkte wurden mit 5 mL bzw. 10 mL Hexan extrahiert, um Anreicherungsfaktoren von 10 bis 100 zu erhalten. Die Hexanphasen wurden nach einer Reaktionszeit von 1, 3, 24, 48 und 96 Stunden UV-photometrisch bestimmt.

3.7.2 Reaktionskinetische Experimente zum Harnstoffabbau

Die kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Harnstoff mit Chlor erfolgten in gerührten 2 L Erlenmeyerkolben (150 rpm, lichtgeschützt). Die Temperatur wurde mit einem Ikatron ETS D-4 System (IKA-Works, Staufen) kontrolliert. Harnstoff-Anfangskonzentrationen von 20 mg/L ($c(\text{N}) = 0,67 \text{ mmol/L}$) und 2 mg/L ($c(\text{N}) = 0,067 \text{ mmol/L}$) und molaren Cl/N-Verhältnissen von 0,15 bis 5 wurden untersucht. Der pH-Wert wurde mit Phosphatpuffer-Lösungen in einem 20-fachen molaren Überschuss zu der Chlor-Konzentration eingestellt und regelmäßig überprüft. Nach definierten Zeiten wurden freies Chlor und die Harnstoff-Konzentration bestimmt. Den Proben zur Bestimmung des DOC-Gehaltes wurde Natriumthiosulfat zugesetzt, um die voranschreitende Reaktion zu stoppen.

3.7.3 Untersuchungen zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten aus quaternären Ammoniumverbindungen

Die Handelsprodukte Barquat PQ-2 (Lonza Ltd; Basel, Schweiz), Polyquat DMA-E50 (Trigon Chemie GmbH; Schlüchtern) und Algenin-Top (IBA GmbH; Philippsburg), welche als wirksame Komponente polyquaternäre Ammoniumverbindungen enthalten und für den Einsatz zur Behandlung von Algenproblemen in Schwimmbädern bestimmt sind, wurden in Chlorungsexperimenten untersucht. Als Vergleich kamen die monomeren quaternären Ammoniumverbindungen Benzalkoniumchlorid (Sigma-Aldrich, München) und Glycidyltrimethyl-ammoniumchlorid (Sigma-Aldrich, München) zum Einsatz. Vor der Standardchlorung (DVGW Arbeitsblatt W 295 1997) wurde von den Handelsprodukten der DOC-Gehalt bestimmt. Die Durchführung erfolgte in Braunglasflaschen bei einem Cl_2/DOC -Verhältnis von 10 mg/L zu 3 mg/L. Eine Natriumhypochlorit-Lösung diente als Chlorungsreagenz. Der pH-Wert von 7 wurde mit einer Phosphatpuffer-Lösung eingestellt. Die Reaktionszeit betrug 48 Stunden. Die Chlorzehrung und die Bildung von Chloraminen wurde vor dem Quenchen der Reaktion mit Natriumthiosulfat bestimmt. Die Abfüllung der

THM-Proben erfolgte luftblasenfrei. Die AOX-Bestimmung erfolgte nach dem Ausblasen der flüchtigen Komponenten (30 Minuten, Stickstoff).

Die weitere Charakterisierung der unbekanntenen Desinfektionsnebenprodukte erfolgte über eine Fraktionierung nach der Molekülgröße. Dazu kamen Hochleistungsrührzellen (Amicon, Millipore, Schwalbach/TS) mit einem Volumen von 2 L und einer Filterfläche von $1,77 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ zum Einsatz. Es wurde eine Ultrafiltrationsmembran (Ultracel von Amicon PLAC mit regenerierter Zellulose, Millipore, Schwalbach/TS) mit einer Trenngrenze $< 1 \text{ kDa}$ (UF) und eine Nanofiltrationsmembran NF200 (Polyamid, DOW, Edegem, Belgien) mit einer Trenngrenze $< 0,2 \text{ kDa}$ (NF) verwendet. Die Membranen wurden vor der Verwendung in eine Ethanol/Wasser Lösung (50/50) getaucht und anschließend mit demineralisiertem Wasser in den Rührzellen bei einem Druck von 5 bar (Stickstoff, 99,999 %) gespült, bis keine DOC-Freisetzung mehr messbar war. Die Wasserproben wurden in einem zweistufigen Filtrationsverfahren nach Glauner et al. 2005b untersucht. Als Betriebsparameter für die NF sowie UF wurden eine Temperatur von 25°C , ein Betriebsdruck von 5 bar und eine Rührgeschwindigkeit von 150 U/min gewählt. Die Wasserproben (5 L) wurden durch die UF auf ein Volumen von 0,2 L aufkonzentriert. Sowohl das Permeat als auch das Konzentrat wurden auf das Ausgangsvolumen von 5 L mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Das UF-Konzentrat stellte somit die hochmolekulare Fraktion dar ($n\text{MWCO} > 1 \text{ kDa}$). In einem weiteren Schritt wurde das UF-Permeat (aufgefüllt auf 5 L) durch die NF auf ein Volumen von 0,2 L aufkonzentriert. Das Permeat, sowie Konzentrat wurden ebenfalls wieder auf das Ausgangsvolumen von 5 L mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Das NF-Konzentrat stellt somit die mittelmolekulare Fraktion ($n\text{MWCO} 0,2 \text{ kDa} - 1 \text{ kDa}$) und das NF-Permeat die niedermolekulare Fraktion ($n\text{MWCO} < 0,2 \text{ kDa}$) dar.

3.8 Modellbasierte Abschätzung von Trichloramin-Konzentrationen in der Luft von Hallenschwimmbädern

Die Konzentrationen von NCl_3 in der Luft wurden für das Hallenschwimmbad 1 mit einem Schwimmerbecken mit einem Wasservolumen $V_w = 960 \text{ m}^3$, einer Wassertemperatur von 28°C , einer Wasseroberfläche von $A = 312,5 \text{ m}^2$ und einem Volumen der Schwimmbadhalle von $V_a = 5760 \text{ m}^3$ berechnet. Dabei wurden zwei unterschiedliche Lüftungsszenarien betrachtet. Eine minimale Belüftung mit 0,5 Luftwechseln in der Stunde und der empfohlenen Mindestfrischluftzufuhr von 30 % (VDI 2089-1 2010; DIN 4108-2 2003) und einer normalen Belüftung mit zwei Luftwechseln in der Stunde und einem Frischluftanteil von 50 %.

3.8.1 Beschreibung des Massentransfers

Das allgemeine 1. Fick'sche Gesetz (Gl. 45) zur Beschreibung von Stoffmengenflüssen (F_{iaw}) flüchtiger Verbindungen von der Wasser- in die Gasphase wurde unter der Annahme eines geringen NCl_3 -Partialdruckes in der Luft über der Wasseroberfläche (P_{NCl_3a}) im Vergleich zu der Konzentration im Wasser (c_{NCl_3w}) vereinfacht. Die Massentransfergeschwindigkeit (v_{iaw}) (Gl. 46) berücksichtigt die Luft- sowie die Wasserphase der Grenzschicht. Für Stoffe mit Henry-Konstanten (K_{Hi}) größer als $0,025 \text{ L bar/mol}$, wie im Falle von NCl_3 ($K_{\text{HNCl}_3} = 11,6 \text{ L bar/mol}$ ($T = 301 \text{ K}$)), wird der Massentransfer durch die wasserseitige Grenzschicht kontrolliert (Schwarzenbach et al. 2003). Deshalb wurde die gasseitige Transportkontrolle vernachlässigt. Der NCl_3 -Stoffmengenfluss (F_{NCl_3w}) von der Wasser- in die Gasphase wurde mit einem einseitigen Grenzschicht-Modell und einer Massentransfergeschwindigkeit der Wassergrenzschicht (v_{iw}) nach Gleichung (Gl. 47) beschrieben (Schwarzenbach et al. 1979).

$$F_{iaw} = v_{iaw} \left(c_{iw} - \frac{P_{ia}}{K_{Hi}} \right) \quad \text{Gl. 45}$$

$$\frac{1}{v_{ia/w}} = \frac{1}{v_{iw}} + \frac{RT}{v_{ia} K_{Hi}} \quad \text{Gl. 46}$$

$F_{ia/w}$ = Stoffmengenfluss in mol/(h m²)

$v_{ia/w}$ = Massentransfargeschwindigkeit in m/h

v_{iw} = Massentransfargeschwindigkeit der Wassergrenzschicht in m/h

v_{ia} = Massentransfargeschwindigkeit der gasseitigen Grenzschicht in m/h

c_{iw} = Konzentration in der Wasserphase in mol/L

P_{ia} = Partialdruck in bar

K_{Hi} = Henry-Konstante in L bar/mol

R = allgemeine Gaskonstante, 0,08314 L bar/(K mol)

T = Temperatur in K

$$F_{NCl_3,w} = v_{NCl_3,w} c_{NCl_3,w} \quad \text{Gl. 47}$$

In der Literatur ist für NCl₃ eine Henry-Konstante ($K_{Hi}(S)$) durch c_a/P_{ia} mit dem Wert von 0,1 mol/(L atm) bei $T = 298$ K und einer Lösungsenthalpie von $\Delta_{soln}H/R = 4100$ K definiert (Sander 1999). Mit diesen Werten und der Gleichung Gl. 48 wurde eine Henry-Konstante für NCl₃ bei einer Temperatur $T = 301$ K berechnet.

$$K_{Hi}(S) = K_{Hi,298K}(S) \times \exp\left(\Delta_{soln}H/R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K}\right)\right) \quad \text{Gl. 48}$$

Die Umrechnung der Henry-Konstanten $K_{Hi}(S)$ (mol/(L atm)) in K_{Hi} (L bar/mol) und in die dimensionslose Form $K_{ia/w}$ ergibt sich aus Gl. 49, wobei R die allgemeine Gaskonstante von 0,08314 L bar/(K mol), R^* die allgemeine Gaskonstante von 0,08205 L atm/(K mol) und T die Temperatur in Kelvin ist.

$$K_{ia/w} = \frac{K_{Hi}}{R \times T} = \frac{1}{K_{Hi}(S) \times R^* \times T} \quad \text{Gl. 49}$$

3.8.2 Ermittlung von Massentransfargeschwindigkeiten für Trichloramin

Zur Berechnung der Massentransfargeschwindigkeiten der Wassergrenzschicht für NCl₃ ($v_{NCl_3,w}$ in m/h) wurde das Deacon'sche Grenzschicht-Modell (Deacon 1977; Schwarzenbach et al. 2003) mit CO₂ als Referenzsubstanz verwendet (Gl. 50 - Gl. 52). Der Diffusions-

koeffizient für NCl_3 in Wasser ($D_{\text{NCl}_3\text{w}}$ in m^2/h) bei einer Temperatur von $T = 301 \text{ K}$ ergibt sich aus der Gleichung Gl. 52 mit dem Diffusionskoeffizienten für CO_2 in Wasser von $7,52 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ (301 K) und dem Verhältnis der molaren Massen für NCl_3 (120,35 g/mol) und CO_2 (44,0 g/mol). Die Schmidt-Zahl für NCl_3 ($Sc_{\text{NCl}_3\text{w}}$, dimensionslos) wurde aus dem Verhältnis der kinematischen Viskosität von Wasser ($\nu_{\text{kin}} 3,01 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$; 301 K) und $D_{\text{NCl}_3\text{w}}$ (in m^2/h) erhalten (Gl. 51).

$$v_{\text{NCl}_3\text{w}} = \left(\frac{Sc_{\text{NCl}_3\text{w}}}{600} \right)^{-2/3} \times v_{\text{CO}_2\text{w}} \quad \text{Gl. 50}$$

$$Sc_{\text{NCl}_3\text{w}} = \frac{\nu_{\text{kin,H}_2\text{O}}}{D_{\text{NCl}_3\text{w}}} \quad \text{Gl. 51}$$

$$D_{\text{NCl}_3\text{w}} = D_{\text{CO}_2\text{w}} \times \left(\frac{M_{\text{NCl}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \right)^{-1/2} \quad \text{Gl. 52}$$

Die Massentransfergeschwindigkeiten der Wassergrenzschicht für CO_2 ($v_{\text{CO}_2\text{w}}$) bei verschiedenen Wasseroberflächencharakteristika wurden auf der Basis einer direkten linearen Korrelation mit bekannten Wasserverdunstungsgeschwindigkeiten ($v_{\text{H}_2\text{Oa}}$) für Schwimmerbecken mit ruhiger und bewegter Wasseroberfläche sowie für Whirlpools aus der Richtlinie VDI 2089-1 2010 berechnet. Die Zulässigkeit einer linearen Korrelation von Wasserverdunstungsgeschwindigkeiten ($v_{\text{H}_2\text{Oa}}$) und Massentransfergeschwindigkeiten (v_{iw}) wurde durch v_{iw} - zu $v_{\text{H}_2\text{Oa}}$ -Plots von Daten aus Windkanalexperimenten (Mackay und Yeun 1983) überprüft (Abbildung 12).

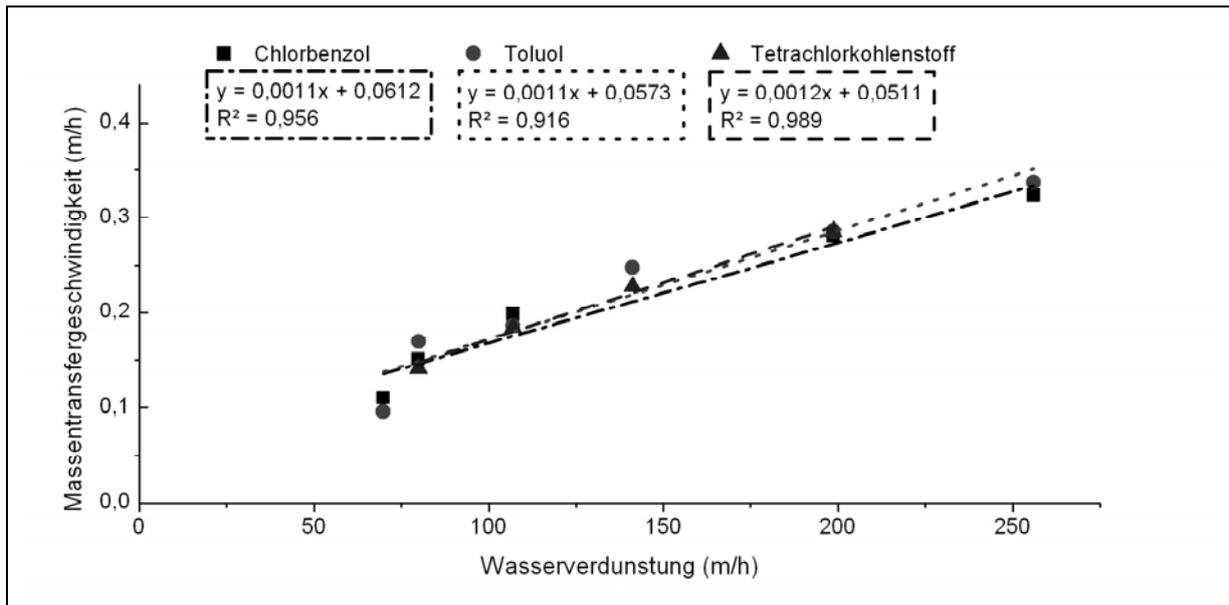


Abbildung 12: Lineare Korrelation von Massentransfervgeschwindigkeiten organischer Verbindungen mit der Wasserverdunstung. Die Daten aus der Literatur (Mackay und Yeun 1983) stammen aus Experimenten im Windkanal bei unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung von Trichloramin und organischen Chloraminen

Trichloramin wurde in der Luft von Hallenschwimmbädern in Konzentrationen von $0,05 \text{ mg/m}^3$ bis $18,8 \text{ mg/m}^3$ (Stottmeister und Voigt 2006), $0,10 \text{ mg/m}^3$ bis $1,92 \text{ mg/m}^3$ (Hery et al. 1995) und $0,05 \text{ mg/m}^3$ bis $0,86 \text{ mg/m}^3$ (Zirbs 2008) in verschiedenen Messprogrammen nachgewiesen. Als mögliche Ursache für gesundheitliche Beeinträchtigungen ist diese Verbindung Thema aktueller Diskussionen. Deshalb wurde ein Schwerpunkt dieser Arbeit auf die Untersuchung von NCl_3 und organischen Chloraminen gelegt. Diese Verbindungen sind instabil somit experimentell und analytisch nicht leicht zugänglich. Standards müssen vor jedem Versuch synthetisiert werden. Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels UV-Spektroskopie vor und nach Extraktion in unpolare Lösemittel. Eine vorhergehende Trennung mittels HPLC war prinzipiell möglich (Brunetto et al. 1987), allerdings konnte eine quantitative Auswertung aufgrund der Instabilität und der Einstellung neuer Chloramin-Gleichgewichte nicht durchgeführt werden. Wegen der Instabilität von Trichloramin ist die Bestimmung mit Gaschromatographie oder im direkten Einlass über Elektrospray bzw. chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) nicht oder nur schwer möglich. Deshalb wurden überlagerte UV-Spektren durch eine Trennung von einzelnen Absorptionsbanden ausgewertet.

4.1.1 UV-spektroskopische Bestimmung nach Extraktion in Hexan

Ein typisches UV-Spektrum von Trichloramin in Hexan weist Absorptionsmaxima bei 225 nm, 260 nm und 343 nm auf (Abbildung 13a). UV-Spektren von N,N-Dichloraminen besitzen bei 309 nm ein Absorptionsmaximum (Abbildung 13b). Die Vorteile der Extraktion in die Hexanphase liegen vor allem in der Reduzierung von Verlusten aufgrund der wesentlich höheren Stabilität von Trichloramin in diesem Lösemittel im Vergleich zu wässrigen Lösungen. Bei 25°C wurden in Hexan Verluste von maximal 15 % innerhalb von 24 Stunden beobachtet. Dagegen wurden in konzentrierteren ($c_0(\text{NCl}_3) = 2 \text{ mmol/L}$) neutralen wässrigen Lösungen (pH 7,1) Halbwertszeiten für Trichloramin von unter einer Stunde ermittelt. Weitere Vorteile der Hexanextraktion lagen in der Möglichkeit, überschüssiges Chlor, Präkursoren und polare Zwischenprodukte abzutrennen. Diese Methode erlaubte die

Ermittlung von relativen Bildungspotenzialen an unpolaren Stickstoff-Chlor-Desinfektionsnebenprodukten aus verschiedenen Präkursoren.

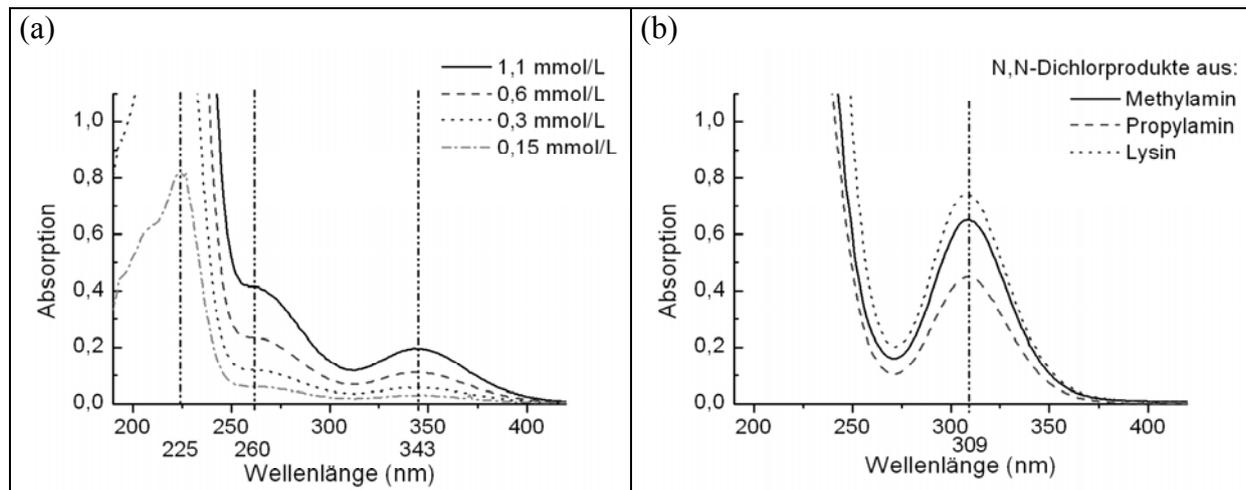


Abbildung 13: UV-Spektren von a) NCl_3 b) N,N-Dichlorprodukten des Methylamins ($c = 1,8 \text{ mmol/L}$), Propylamins ($1,3 \text{ mmol/L}$) und Lysins ($2,1 \text{ mmol/L}$) in Hexan.

4.1.1.1 Bestimmung von Extinktionskoeffizienten

Zur Ermittlung der Konzentration der synthetisierten NCl_3 - und N,N-Dichloraminstandards in Hexan und Methanol wurde der Gehalt an Gesamtstickstoff und an Chlorid nach Reduktion bestimmt. Mit der parallelen Aufnahme von UV-Spektren wurden daraus die Extinktionskoeffizienten ermittelt.

Der Gehalt an Gesamtstickstoff der synthetisierten NCl_3 -Standards in Hexan erfolgte mit Hilfe des N-Analyzers, in dem die Proben bei 800°C verbrannt und die Chemolumineszenz aus der Reaktion des entstandenen NO mit O_3 gemessen wurde. Der Mittelwert aus vier verschiedenen Ansätzen und jeweiliger Dreifachbestimmung wurde ausgewertet. Im Vergleich dazu wurde der Gehalt an Chlorid-Ionen der gleichen Proben nach einer Reduktion in natriumcarbonathaltiger Arsen(III)-oxidlösung ionenchromatographisch bestimmt. Aus den Ergebnissen der Gesamtstickstoffbestimmung und Chloridbestimmung nach Reduktion wurden die in der Tabelle 20 angegebenen Extinktionskoeffizienten ermittelt. Synthetisierte N,N-Dichlormethylamin- und N,N-Dichlorpropylamin-Standards in Hexan und Methanol wurden analog zu Chlorid reduziert und deren Extinktionskoeffizienten bestimmt. Die ermittelten und in Tabelle 20 angegebenen Extinktionskoeffizienten wurden zur quantitativen Bestimmung von Trichloramin und organischen N,N-Dichloraminen herangezogen. Daneben sind in Tabelle 20 Literaturwerte für wässrige Lösungen angegeben.

Tabelle 20: Extinktionskoeffizienten von Chloraminen.

Substanz	Wässrige Lösung ^{1,2)}		Lösemittel (Hexan, Methanol) ³⁾	
	λ (nm)	ϵ (L/(mol cm))	λ (nm)	ϵ (L/(mol cm))
NCl ₃	220	~ 5000	225 (H)	5470 (H)
	336	195	260 (H)	399 (H)
			343 (H)	185 (H)
NHCl ₂	243	245	-	-
	278	182		
	294	276		
NH ₂ Cl	243	445	-	-
CH ₃ (CH ₂) ₂ NCl ₂	-	-	309 (H)	356 (H)
			307 (M)	331 (M)
CH ₃ NCl ₂	-	-	309 (H)	356 (H)
HOCl	235	100	-	-
OCl ⁻	292	350	-	-

¹⁾ Hand und Margerum 1983; ²⁾ Morris 1966; ³⁾ diese Arbeit
(H) Hexan, (M) Methanol

4.1.1.2 Dekonvolution von UV-Spektren

Bei der Untersuchung der Reaktion von Chlor mit verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen und der Extraktion der Reaktionsprodukte in Hexan wurden teilweise überlagerte Spektren aus verschiedenen UV-aktiven Verbindungen erhalten. Eine Auswertung der überlagerten Spektren erfolgte nach Dekonvolution in einzelne Gaußfunktionen (Gl. 53), wobei a die Signalthöhe, b die Lage des Maximums und c die Breite der Absorptionsbande beschreibt.

$$y = a \times e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-b}{c} \right)^2} \quad \text{Gl. 53}$$

Ein typisches UV-Absorptionsspektrum von NCl₃ in Hexan (Abbildung 14a) konnte mit den in Tabelle 21 gegebenen Fitparametern bei den Absorptionsmaxima (b) von 225 nm, 262 nm und 345 nm beschrieben werden. Als Signalthöhenverhältnisse ergaben sich für 345 nm/ 262 nm ein Wert von 0,46 und für 345 nm/ 225 nm ein Wert von 0,034.

Bei abnehmenden pH-Werten wird das Chlorgleichgewicht zunehmend von HOCl zu Cl₂ verschoben. Cl₂ ist im Gegensatz zu HOCl und OCl⁻ mit Hexan extrahierbar. In Abbildung 14b sind UV-Spektren von Hexanextrakten aus wässrigen Chlor-Lösungen bei pH 2,3 und pH 6,6 gezeigt. Das bei pH 2,3 in Hexan extrahierbare Cl₂ kann mit zwei Gaußfunktionen bei den Absorptionsmaxima von 333 nm und 207 nm beschrieben werden. Das Hexanextrakt bei pH 6,6 zeigt keine UV-Absorption im untersuchten Wellenlängenbereich. Abbildung 14c zeigt ein Interferenzspektrum von NCl₃ mit Cl₂. Das rekonstruierte NCl₃-Spektrum ergibt sich nach Abzug der Chlorbande bei 333 nm. Das vorhandene freie Chlor konnte durch mehrmalige Extraktion der Hexanphase mit destilliertem Wasser entfernt werden. Hierbei hydrolysiert Cl₂ zu HOCl und die Wasserlöslichkeit des Chlors wird entsprechend erhöht. Die Verluste an NCl₃ mit jedem Extraktionsschritt lagen zwischen 3 % und 10 %. Zur Identifizierung wurden die Hexanphasen mehrmals mit destilliertem Wasser extrahiert, zur Quantifizierung von NCl₃ wurden jedoch die UV-Spektren nach Dekonvolution verwendet. Die UV-Spektren von N,N-Dichloraminen, die bei der Reaktion von Propylamin, Methylamin, Prolin und Lysin mit Chlor gebildet werden, konnten mit zwei Gaußfunktionen bei Absorptionsmaxima von 214 nm und 309 nm beschrieben werden (Abbildung 14d).

Tabelle 21: Fitparameter für UV-Spektren in Hexanlösungen.

Substanz (Bandennr.)	Maximum, b (nm)	Breite, c (nm)
NCl ₃ (1)	225	9,2
NCl ₃ (2)	262	23,5
NCl ₃ (3)	345	25
Cl ₂ (4)	333	25
Cl ₂ (5)	207	13
N,N-Dichloramin (6)	214	18,5
N,N-Dichloramin (7)	309	20

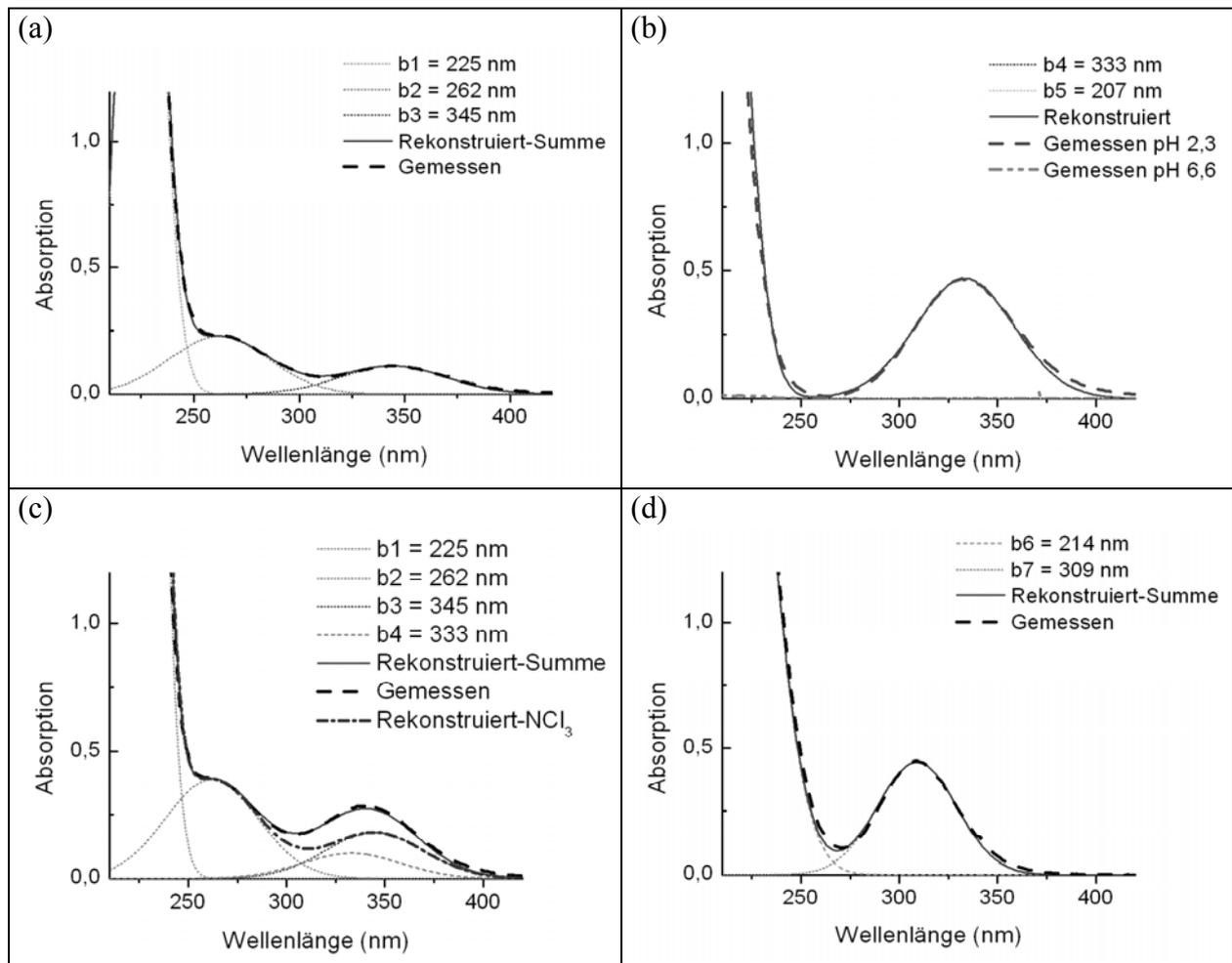


Abbildung 14: Rekonstruierte UV-Spektren von Hexanlösungen (Summe: durchgezogene Linie; enthaltenes NCl_3 : Punkt-Strich-Linie) aus einzelnen Gaußfunktionen (gepunktete Linien, Fitparameter Tabelle 21). Die gemessenen UV-Spektren sind gestrichelt. a) Trichloramin ($c(\text{NCl}_3) = 0,6 \text{ mmol/L}$), b) Hexanextrakt aus einer 5 mmol/L wässriger Chlor-Lösung bei pH 2,3 und pH 6,6 c) Trichloramin + Cl_2 ($c(\text{NCl}_3) = 1 \text{ mmol/L}$) d) N,N-Dichlorpropylamin ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$).

Eine Rekonstruktion von UV-Spektren der in Hexan extrahierbaren Reaktionsprodukte aus Kreatinin und Arginin erforderte mehr als fünf Gaußfunktionen, die mono-, di- und trichloriertem Stickstoff zugeordnet werden können. Abbildung 15 zeigt ein gemessenes und rekonstruiertes UV-Spektrum der Reaktionsprodukte aus Kreatinin.

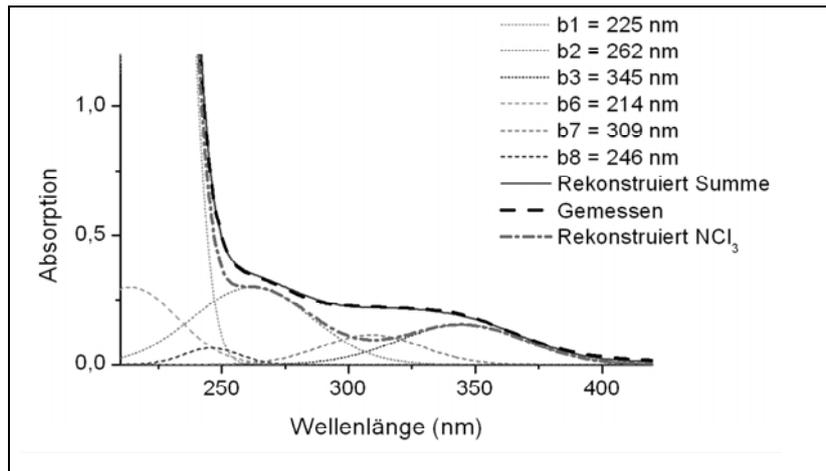


Abbildung 15: Gemessenes (gestrichelte Linie) UV-Spektrum von einem Hexanextrakt aus einer Reaktionsmischung von Chlor mit Kreatinin. Die Rekonstruktion (durchgezogene Linie) erfolgte mit den in Tabelle 21 angegebenen Fitparametern (gepunktete Linien). Berechnete Konzentrationen sind 0,80 mmol/L NCl₃ (aus rekonstruiertem NCl₃-Spektrum; Punkt-Strich-Linie) und 0,32 mmol/L RNCl₂ ($\lambda = 309$ nm).

4.1.2 UV-spektroskopische Bestimmung von wässrigen Lösungen

Generell können wässrige Lösungen von Chloraminen direkt UV-photometrisch analysiert werden. Hiermit wurden Bildungs- und Zerfallskinetiken von wässrigen Di- und Trichloramin-Lösungen untersucht (Hand und Margerum 1983; Kumar et al. 1987; Qiang und Adams 2004; Saguinsin und Morris 1975). Allerdings werden in Gegenwart von überschüssigem freien Chlor, welches in Abhängigkeit von dem pH-Wert in Form von Cl₂, HOCl oder OCl⁻ vorliegt, entsprechende Überlagerungsspektren erhalten. Deshalb erfolgte die quantitative Bestimmung von wässrigen NCl₃-Lösungen nach Subtraktion der chlorespezifischen UV-Banden.

Abbildung 16 zeigt gemessene und rekonstruierte UV-Spektren von einer wässrigen Chlor-NCl₃-Lösung (a) und einer Chlor-Lösung (b) bei einem pH-Wert von 6,1. Die Chlor-Lösung (Abbildung 16b) konnte mit zwei Gaußfunktionen mit Maxima bei 235 nm und 292 nm (Tabelle 22) für die bei diesem pH-Wert vorliegenden Chlorespezies HOCl und OCl⁻ beschrieben werden. Das überlagerte UV-Spektrum des Chlor-NCl₃-Gemisches (Abbildung 16a) konnte mit drei zusätzlichen Gaußfunktionen mit Maxima bei 221 nm, 258 nm und 337 nm, welche dem NCl₃ zugeordnet werden, beschrieben werden (Tabelle 22). Die Konzentration an NCl₃ konnte aus dem rekonstruierten Spektrum nach Subtraktion der chlorespezifischen UV-Banden aus der Absorption bei 336 nm und den aus der Literatur bekannten Extinktionskoeffizienten (Tabelle 20) berechnet werden.

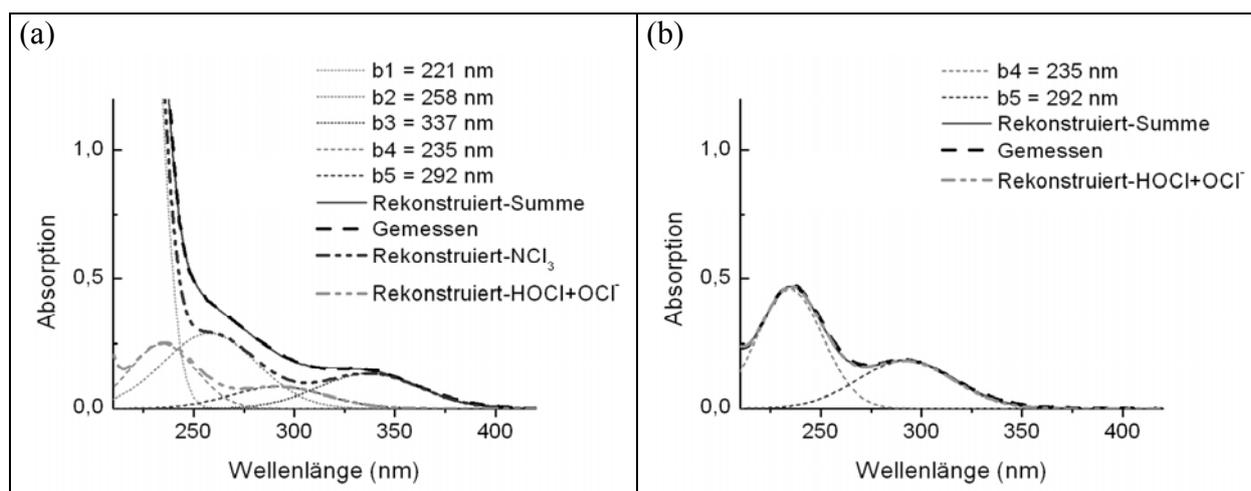


Abbildung 16: Rekonstruierte UV-Spektren von wässrigen Lösungen (Summe: durchgezogene Linie; enthaltenes NCl_3 : Punkt-Strich-Linie) aus einzelnen Gaußfunktionen (gepunktete Linien, Fitparameter Tabelle 22). Die gemessenen UV-Spektren sind gestrichelt. a) NCl_3 ($c = 0,71 \text{ mmol/L}$) und Chlor ($c = 2,8 \text{ mmol/L}$ (DPD-Methode), davon $c(\text{HOCl}) = 2,54$, $c(\text{OCl}^-) = 0,24 \text{ mmol/L}$ (ϵ , Tabelle 20)), pH 6,2. b) Chlor ($c(\text{HOCl}) = 4,7 \text{ mmol/L}$, $c(\text{OCl}^-) = 0,5 \text{ mmol/L}$), pH 6,1.

Tabelle 22: Fitparameter für UV-Spektren in wässrigen Lösungen.

Substanz (Bandennr.)	Maximum, b (nm)	Breite, c (nm)
NCl_3 (1)	221	10
NCl_3 (2)	258	23,5
NCl_3 (3)	337	25
HOCl (4)	235	16,3
OCl^- (5)	292	23,5

4.1.3 Einfluss der Hexanextraktion auf die Trichloramin-Konzentration in wässrigen Lösungen

Die direkte UV-spektroskopische Bestimmung von Trichloramin in wässrigen Lösungen komplexerer Gemische aus organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ist nicht möglich. Die daraus erhaltenen überlagerten Summenspektren sind nicht in einzelne spezifische UV-Banden zerlegbar. Deshalb wurden flüssig-flüssig Extraktionsmethoden zur Abtrennung von polaren UV-aktiven Verbindungen angewendet, um somit unpolare Chloramine zu bestimmen (siehe Kapitel 4.1.1). Hier muss berücksichtigt werden, dass Reaktionsgleichgewichte bei der Bildung von Trichloramin und Chloraminen durch die Verteilung in die Hexanphase beeinflusst werden. Um diesen Einfluss zu prüfen, wurden NCl_3 -Konzentrationen in wässrigen Lösungen mit denen in Hexanextrakten verglichen. Dazu wurden

Reaktionsgemische mit einer Anfangskonzentration von 1,0 mmol/L Harnstoff (als N) und einem Cl/N-Verhältnis von 5 bei einem pH-Wert von 6,2 nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten analysiert. Der Gesamtchlorgehalt in der wässrigen Lösung wurde mit dem DPD-Test bestimmt. Von einem Teil der Probe wurde die wässrige Phase direkt photometrisch bestimmt, der andere Teil wurde mit Hexan ausgeschüttelt und das Hexanextrakt analog bestimmt. Der Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung des freien Chlors und des gebildeten NCl_3 in der wässrigen Lösung, sowie im Hexanextrakt ist in Tabelle 23 gegeben. In der wässrigen Phase wurde eine Gesamtkonzentration an freiem Chlor von 2,8 mmol/L mit dem DPD-Test bestimmt. Aus der spektroskopischen Untersuchung der wässrigen Phase wurden die Spezies HOCl mit einer Konzentration von 2,54 mmol/L und OCl^- mit einer Konzentration von 0,24 mmol/L analysiert. Für NCl_3 wurden ähnliche Konzentrationen in der Hexanphase (0,71 mmol/L) sowie in der wässrigen Phase (0,70 mmol/L) erhalten. Diese Ergebnisse zeigen, dass unter diesen Bedingungen die Hexanextraktion keinen entscheidenden Einfluss auf das Reaktionsgleichgewicht der NCl_3 -Bildung hat.

Tabelle 23: Vergleichende Untersuchung eines Chlor-Harnstoff Reaktionsgemisches (c_0 (Chlor) = 5 mmol/L; c_0 (Harnstoff) = 1,0 mmol/L) bei einem pH-Wert von 6,2 vor und nach einer Extraktion mit Hexan. Die Reaktionszeit war 15 min (n.d. = nicht detektierbar).

	Freies Chlor (DPD)	HOCl (UV)	OCl^- (UV)	NCl_3 (UV)
wässrige Phase, direkt	2,8 mmol/L	2,54 mmol/L	0,24 mmol/L	0,70 mmol/L
nach Extraktion in Hexan		n.d.	n.d.	0,71 mmol/L

4.1.4 Bestimmung von Trichloramin aus der Gasphase

Für Modellexperimente wurde NCl_3 erzeugt, mit einem Stickstoffgasstrom ausgestrippt und in Gaswaschflaschen gereinigt (Abbildung 9). Anschließend wurde der NCl_3 -Gasstrom zur quantitativen Bestimmung in Isooctan oder Lösungen mit Natriumhydrogencarbonat und Arsen(III)-oxid aufgefangen.

Dazu wurde zunächst die Absorptionseffizienz von Isooctan für NCl_3 aus der Gasphase untersucht. In einem Syntheseansatz mit 2 mmol/L Ammoniumchlorid und 10 mmol/L Chlor bei einem pH-Wert von 2,5 ohne kontinuierliche Zudosierung wurde das gesamte daraus entstehende NCl_3 mit einem N_2 -Strom von 100 mL/min ausgestrippt und anschließend durch

jeweils zwei mit destilliertem Wasser und mit Isooctan befüllten hintereinander geschalteten Gaswaschflaschen geleitet. Die Bestimmung der beiden Isooctanphasen mit UV-Spektroskopie erfolgte alle 20 Minuten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 gezeigt. Zunächst konnte ein Anstieg der NCl_3 -Konzentrationen in der Isooctanphase-1 beobachtet werden. Die Ursachen für die Anfangsphase liegen in der langsamen Reaktionskinetik der NCl_3 -Bildung sowie den Transferzeiten in die Gasphase über die Reinigungsschritte in die Isooctanphase. Nach einer Zeit von 60 Minuten wurde in der Isooctanphase-1 ein Maximalwert, der 80 % der theoretischen NCl_3 -Ausbeute entspricht, erhalten. Anschließend nahm die NCl_3 -Konzentration in der Isooctanphase-1 wieder ab, dagegen nahmen die Gehalte in der Isooctanphase-2, die den Durchbruch darstellt, zu. Hiermit konnte zwar keine quantitative, aber eine sehr hohe Absorptionseffizienz von NCl_3 in Isooctan gezeigt werden. Die Abnahme der NCl_3 -Konzentration in eisgekühlten mit einem N_2 -Strom von 100 mL/min durchleiteten Isooctanlösungen wurde in weiteren Experimenten untersucht. Der Volumenverlust an Isooctan pro Minute lag bei 0,17 %, welcher vor jeder NCl_3 -Bestimmung wieder aufgefüllt wurde. In Ansätzen mit Anfangskonzentrationen von 50 bis 600 mg/L NCl_3 in Isooctan wurde eine mittlere Abnahme der NCl_3 -Konzentration von $0,84 \pm 0,16$ % pro Minute beobachtet. Diese Verluste wurden bei den NCl_3 -Konzentrationsbestimmungen in kontinuierlich erzeugten Gasströmen berücksichtigt. Die UV-spektroskopische Bestimmung von NCl_3 nach dem Auffangen in Isooctan wurde bei den Expositionsversuchen zur kontinuierlichen Kontrolle der synthestisierten NCl_3 -Gasströme angewendet (Kapitel 4.4.1).

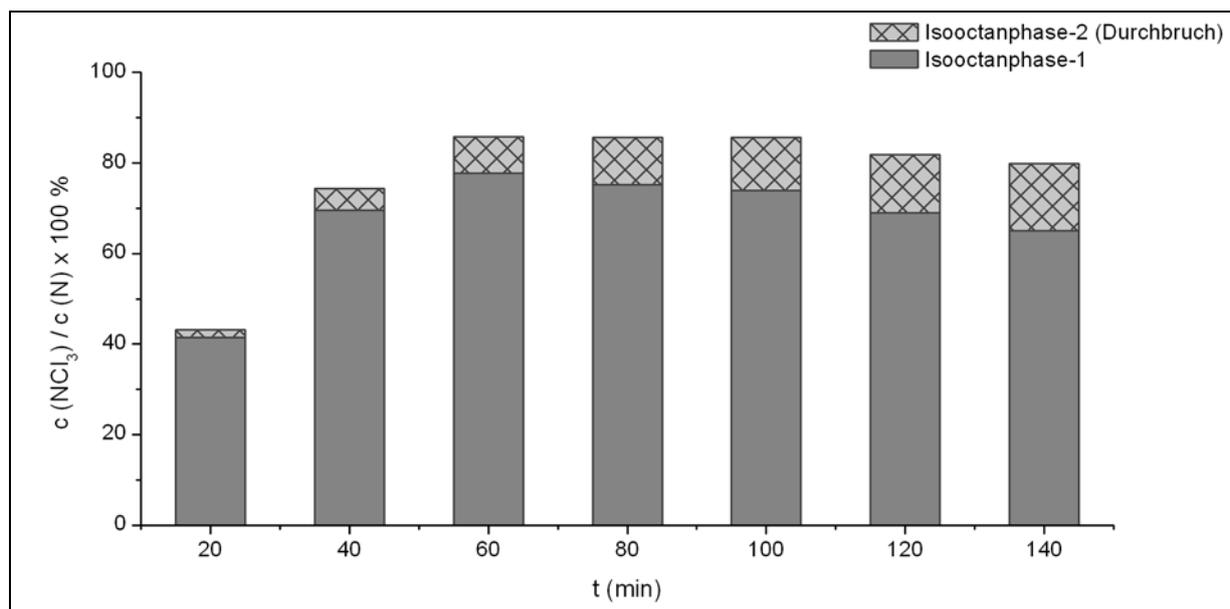


Abbildung 17: Ermittlung der Absorptionseffizienz von NCl_3 in Isooctan in zwei in Reihe geschalteten Isooctanphasen V (Isooctan) = 40 mL. Synthesansatz mit $c_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2$ mmol/L; $c_0(\text{Cl}_2) = 10$ mmol/L, pH = 2,5, N_2 -Gasstrom = 100 mL/min, Gasreinigung mit zwei in Reihe geschalteten Waschflaschen V (H_2O) = 100 mL.

4.2 Modellreaktionen mit stickstoffhaltigen Vorläuferverbindungen

4.2.1 Ermittlung der wesentlichen Trichloramin Vorläuferverbindungen

Organische Vorläuferverbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Formen des gebundenen Stickstoffes wurden auf die Bildung von NCl_3 untersucht. Als Präkursoren wurden die Hauptkomponenten von Urin und Schweiß sowie weitere organische stickstoffhaltige Verbindungen ausgewählt, um eine systematische strukturelle Variation zu erhalten. Harnstoff als Hauptkomponente in Urin (10,8 g/L) und Schweiß (0,68 g/L) wurde hier als wichtigste stickstoffhaltige Vorläuferverbindung, gefolgt von Ammoniumsalzen und Kreatinin, betrachtet. Es wurden funktionelle Gruppen wie Amide, Aminosäuren, Alkylamine sowie Verbindungen mit Guanidin- und Imidazolfunktionen (Kreatinin, Histidin) untersucht (Abbildung 18). Die Ergebnisse der relativen NCl_3 -Bildung nach einer Chlorung im molaren Cl/N-Verhältnis von 5 bei verschiedenen pH-Werten werden in Tabelle 24 gezeigt. Die Verbindungen sind nach abnehmender relativer NCl_3 -Bildung bei pH 7,1 sortiert. Aus den Ansätzen mit Harnstoff, Ammoniumchlorid, den Verbindungen mit Amidfunktion sowie den Aminosäuren außer Lysin, Prolin und Arginin wurde als einziges in Hexan extrahierbares UV-aktives Produkt NCl_3 nachgewiesen. Bei der Chlorung von Kreatinin, Arginin und Lysin wurden überlagerte Spektren aus dem Hexanextrakt erhalten. Bei den Hexanextrakten aus den Ansätzen mit Prolin und den Aminen dominierte die für N,N-Dichlorverbindungen typische UV-Bande bei 309 nm. Auf diese Verbindungsklasse wird im Kapitel 4.2.3 näher eingegangen.

Im Allgemeinen wurden höhere Ausbeuten an NCl_3 mit abnehmenden pH-Werten erhalten. Sowohl das vom pH-Wert abhängige Gleichgewicht der Stickstoff-Komponente als auch des freien Chlors spielen hier eine Rolle. In wässrigen Lösungen gelten die Chlorspezies Cl_2 und HOCl als reaktive Formen bei der Bindung des positiven Chlors an den Stickstoff (Morris 1967; Saguinsin und Morris 1975). Wie erwartet ergaben sich bei einem pH-Wert von 7,7, bei dem ein Großteil des freien Chlors als OCl^- vorliegt, entsprechend geringe Ausbeuten an NCl_3 . Als weiterer Effekt führen niedrige pH-Werte zu einer Protonierung des Stickstoffatoms. Damit wird der Angriff an den Stickstoff durch ein erstes positives Chloratom verlangsamt und der konkurrierende Angriff eines 2. und 3. Chloratoms an eine bereits gebildete N-Chlorverbindung begünstigt. Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktion von Chlor mit Stickstoffverbindungen können aus der Literatur abgeleitet werden (Deborde und von Gunten 2008). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_{app}) für NH_3 bei einem pH-Wert von 7 ist $1,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und entsprechend um zwei Größenordnungen

geringer bei einem pH-Wert von 4 ($k_{app} = 1,2 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Für NH_2Cl dagegen liegt k_{app} bei $1,2 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei pH 7 und $1,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei pH 4. Zudem ist die Zerfallsreaktion der instabilen Verbindung NCl_3 , welche als basenkatalysiert oder über die Reaktion mit NHCl_2 beschrieben ist, zu nennen. NHCl_2 spielt jedoch eine geringere Rolle bei diesen Ansätzen und wurde deshalb nicht detailliert betrachtet. Mit zunehmenden pH-Werten gewinnt somit der Zerfall von NCl_3 an Bedeutung (Kumar et al. 1987). Zerfallsprodukte sind N_2 und unter zunehmend basischen Bedingungen Nitrat (Jafvert und Valentine 1992).

Maximale Ausbeuten an NCl_3 aus Glycin, Histidin und Acetamid wurden bei pH 4 und aus Kreatinin bei pH 5,9 erhalten. Ammonium-Ionen, Harnstoff, Formamid und die α -Aminosäuren Alanin und Serin zeigten bei pH 2,5 die höchste NCl_3 -Ausbeute. Bei pH 7,1 kann Harnstoff als Hauptpräkursor, gefolgt von Ammonium-Ionen, Formamid, Glycin und Histidin für die NCl_3 -Bildung betrachtet werden.

Eine wichtige strukturelle Voraussetzung für eine effiziente NCl_3 -Bildung aus organischen N-Verbindungen ist sowohl von Amid- sowie Aminofunktionen gegeben. Hier ist eine effiziente Chlorung und aufgrund der Polarisierung der C-N-Bindung eine Abspaltung der chlorierten Stickstoffatome möglich. Dies kann besonders gut durch den Rückgang der NCl_3 -Bildung von der α -Aminosäure (α -Alanin) zur β -Aminosäure (β -Alanin) gezeigt werden. Asparagin und Glutamin, welche sowohl eine α -Aminogruppe als auch eine Amidgruppe besitzen, zeigten ebenfalls hohe Ausbeuten an NCl_3 . Stickstoff gebunden in Form von Imidazol oder Guanidin führte nur zu geringer NCl_3 -Bildung, wie die Daten bei pH 2,5 für Histidin, Arginin und Kreatinin aufzeigen. Die NCl_3 -Ausbeute aus Histidin und Arginin ist größtenteils der α -Aminogruppe zuzuschreiben. Bei höheren pH-Werten kann die Guanidingruppe ebenfalls zur NCl_3 -Bildung beitragen, wie die Daten für Kreatinin bei pH 5,9 (34,6 %) und pH 6,3 (26,1 %) zeigen. Keine NCl_3 -Bildung wurde aus den Verbindungen Methylamin und Propylamin mit nur einer einfachen Aminogruppe ohne weitere Polarisierung der C-N-Bindung beobachtet. Hier erfolgte eine nahezu quantitative Umsetzung zu N,N-dichlorierten Reaktionsprodukten, welche durch UV- und GC-MS-Analysen identifiziert wurden (siehe Kapitel 4.2.3).

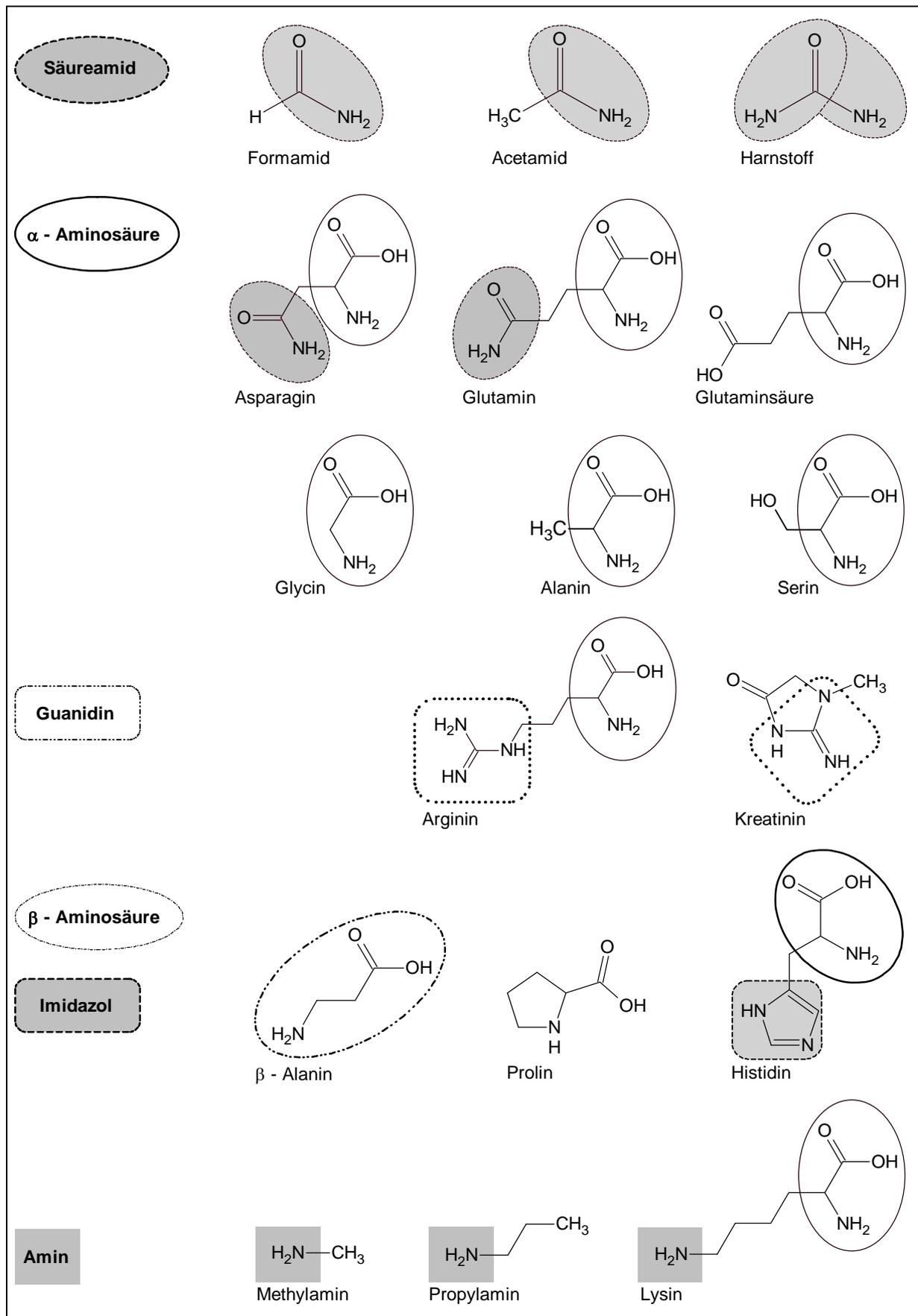


Abbildung 18: Untersuchte stickstoffhaltige Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen.

Tabelle 24: Relative NCl_3 -Bildung stickstoffhaltiger Verbindungen. Reaktion von 10 mmol/L N-Verbindung (berechnet als N) mit Chlor im molaren Verhältnis Cl/N von 5 in Phosphatpuffer-Lösungen. Kursiv gedruckte Ergebnisse wurden aus einer Dekonvolution überlagerter UV-Spektren erhalten (Kapitel 4.1.1.2) (n.d.: nicht detektierbar < 0,1 %).

	pH –Wert						
	2,5 ± 0,3	4,0 ± 0,5	5,9 ± 0,2	6,3 ± 0,1	6,7 ± 0,1	7,1 ± 0,1	7,7 ± 0,2
	Relative Trichloraminbildung Molares Verhältnis $c(\text{NCl}_3) / c(\text{N}) \times 100$ (%) ($\pm \sigma$; n = 2)						
Harnstoff	96,0 ± 5,4	--	94,7 ± 3,2	90,2 ± 1,3	86,1 ± 0,2	75,8 ± 4,3	23,9 ± 0,3
Ammoniumchlorid	98,6 ± 5,6	89,3 ± 1,3	64,5 ± 3,7	60,0 ± 1,4	55,0 ± 2,4	37,4 ± 2,0	20,4 ± 1,8
Formamid	91,3 ± 0,6	36,2 ± 1,8	52,5 ± 1,1	62,0 ± 0,2	59,3 ± 3,6	36,8 ± 2,0	18,0 ± 2,8
Glycin	22,0 ± 2,1	49,3 ± 2,0	48,0 ± 1,8	34,5 ± 0,3	30,8 ± 2,9	31,9 ± 0,2	18,4 ± 2,6
Histidin	31,6 ± 0,7	38,8 ± 1,6	34,9 ± 0,8	35,4 ± 0,5	32,8 ± 2,0	26,2 ± 1,1	13,6 ± 0,4
Asparagin	62,5 ± 0,8	51,3 ± 3,3	42,1 ± 1,9	39,6 ± 1,4	30,4 ± 5,0	22,7 ± 0,3	10,0 ± 1,6
Acetamid	64,7 ± 5,0	77,4 ± 0,3	39,4 ± 0,2	32,2 ± 3,5	27,8 ± 3,2	22,5 ± 1,0	12,5 ± 2,1
Serin	73,5 ± 4,7	61,0 ± 3,4	15,1 ± 0,4	16,3 ± 0,3	17,7 ± 0,7	19,1 ± 0,4	11,5 ± 0,3
<i>Kreatinin</i>	<i>4,9</i>	<i>14,2</i>	<i>34,6</i>	<i>26,1</i>	<i>17,3</i>	<i>10,6</i>	<i>3,1</i>
Glutamin	51,6 ± 0,2	43,8 ± 2,5	13,3 ± 1,0	13,6 ± 0,6	12,2 ± 0,7	10,1 ± 0,2	10,5 ± 0,2
<i>Arginin</i>	<i>28,5</i>	<i>28,5</i>	<i>15,7</i>	<i>16,6</i>	<i>11,4</i>	<i>6,6</i>	<i>3,3</i>
Glutaminsäure	44,3 ± 3,1	30,0 ± 2,3	19,3 ± 0,5	13,2 ± 2,2	9,2 ± 0,4	4,6 ± 0,6	0,6 ± 0,2
Alanin	79,8 ± 2,8	51,0 ± 3,1	5,4 ± 0,2	4,6 ± 0,2	3,7 ± 0,4	2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1
β -Alanin	6,2 ± 0,5	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1
<i>Lysin</i>	<i>32,6</i>	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Prolin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propylamin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Methylamin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

4.2.2 Untersuchung der Trichloramin-Bildungsbedingungen

In DIN 19643 1997 werden im SBW Konzentrationen an freiem Chlor von 0,3 mg/L bis 0,6 mg/L gefordert. Mit gemessenen Harnstoff-Konzentrationen von 1 mg/L bis 2 mg/L in SBW können daraus molare Verhältnisse von Chlor zu Stickstoff (Cl/N) von 0,1 bis 0,3 berechnet werden. Der Eintrag an Ammonium-Ionen und Aminosäuren ist deutlich geringer (Tabelle 2), in diesen Fällen liegt ein Überschuss an freiem Chlor vor. Um den Effekt

verschiedener molarer Chlor zu Stickstoff-Verhältnisse (0,5 bis 5) auf die NCl_3 -Bildung zu zeigen, wurden Harnstoff und Ammonium-Ionen als Hauptpräkursoren und Glycin als Beispiel für eine Aminosäure mit mittlerem NCl_3 -Bildungspotenzial ausgewählt. Die Ergebnisse werden in % der stöchiometrischen, theoretischen NCl_3 -Ausbeute bei einem pH-Wert von 2,5 (Abbildung 19a) und von 6,8 (Abbildung 19b) gezeigt. Die theoretische Ausbeute ist als vollständige Umsetzung der Anfangskonzentration der niedriger konzentrierten Komponente an Stickstoff oder Chlor zu NCl_3 definiert.

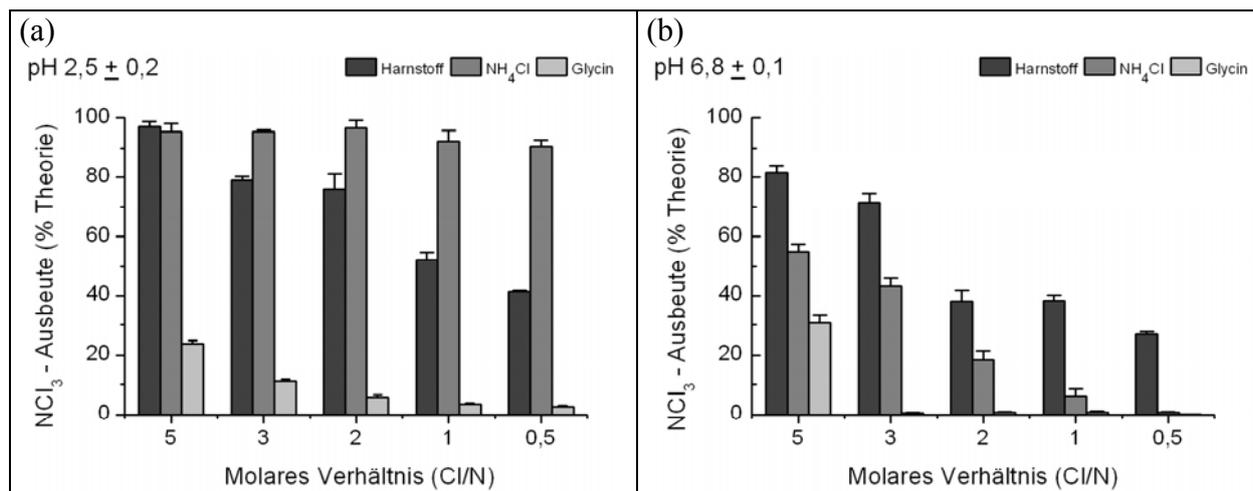


Abbildung 19: NCl_3 -Ausbeute in % der molaren stöchiometrischen, theoretischen Ausbeute von Harnstoff, Ammoniumchlorid und Glycin bei verschiedenen molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen (Cl/N). Ausgangskonzentrationen der Stickstoff-Komponenten (als N) waren 10 mmol/L. Die pH-Werte a) pH 2,5 ± 0,2, b) pH 6,8 ± 0,1 wurden mit einer Phosphatpuffer-Lösung eingestellt (Fehlerbalken, 1 σ , n = 2).

Harnstoff und Ammonium-Ionen zeigten bei einem pH-Wert von 2,5 und substöchiometrischen Cl/N-Verhältnissen eine bevorzugte NCl_3 -Bildung, verglichen mit der Bildung von mono- und dichlorierten Produkten (Abbildung 19a). Wäre das nicht der Fall, sollte sich NCl_3 bei Cl/N-Verhältnissen von kleiner als 2 nur in vernachlässigbarer Menge bilden. Dies ist in Übereinstimmung mit der nahezu quantitativ verlaufenden Umwandlungsreaktion von Monochloramin (Gl. 54) und Dichloramin (Gl. 55) bei pH-Werten kleiner als 3 (Corbett et al. 1953).



Harnstoff zeigte bei neutralen pH-Bedingungen eine besondere NCl_3 -Bildung (Abbildung 19b). Es wurden 38 % und 27 % der theoretischen NCl_3 -Ausbeute bei molaren substöchiometrischen Cl/N-Verhältnissen von 1 und 0,5 erhalten. Bezogen auf den Stickstoff

wurden 13 % bzw. 5 % des Harnstoffes zu Trichloramin umgesetzt ($Cl/N = 1$ bzw. $Cl/N = 0,5$). Wie erwartet zeigte sich Glycin bei molaren substöchiometrischen Bedingungen als nicht effizienter NCl_3 -Präkursor. Bei einem Cl/N -Verhältnis von 1 konnten nur 1 % (pH 2,5) bzw. 0,2 % (pH 7) des Glycins in NCl_3 umgesetzt werden, bei einem Cl/N -Verhältnis von 0,5 war die Umsetzung noch geringer. Eine Erklärung hierfür ist die schnelle Umsetzung des Glycins zu N-Mono- und N,N-Dichlorglycin, gefolgt von einem geschwindigkeitslimitierten Zerfall zu weiteren Produkten (Na und Olson 2006).

Wie gezeigt spielt Harnstoff bei der Bildung von NCl_3 in Chlorungsreaktionen eine besondere Rolle. Mit der Zielsetzung einer Übertragung auf für Schwimmbäder typische Konzentrationsbereiche wurden weitere Chlorungsexperimente mit Anfangskonzentrationen von 2 mg/L ($6,7 \times 10^{-5}$ mol/L N) und 20 mg/L ($6,7 \times 10^{-4}$ mol/L N) Harnstoff durchgeführt. Die Ergebnisse der NCl_3 -Bildung aus Harnstoff bei verschiedenen Konzentrationen und molaren Cl/N -Verhältnissen und einem pH-Wert von 6,8 sind in Abbildung 20 gezeigt.

Aufgrund der langsamen Reaktion von Harnstoff mit Chlor mussten die Reaktionszeiten mit abnehmenden Konzentrationen verlängert werden. Bei den Ansätzen mit einer Anfangskonzentration an Harnstoff-Stickstoff von $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L war eine Reaktionszeit von 30 Minuten ausreichend. Hingegen war bei den Ansätzen mit den Anfangskonzentrationen von $6,7 \times 10^{-5}$ mol/L und $6,7 \times 10^{-4}$ mol/L Harnstoff (als N) eine Reaktionszeit bis zu 72 Stunden nötig, um die maximale Ausbeute zu erzielen. Im Allgemeinen wurden unabhängig vom molaren Cl/N -Verhältnis mit abnehmenden Harnstoff-Anfangskonzentrationen abnehmende NCl_3 -Ausbeuten erzielt. Die geringeren Ausbeuten an NCl_3 bei geringeren Harnstoff-Konzentrationen können mit der zunehmenden Bedeutung der NCl_3 -Zerfallsreaktion oder Nebenreaktionen in wässrigen Lösungen mit zunehmenden Reaktionszeiten erklärt werden. Daten über Halbwertszeiten von 6 bis 25 Stunden für den NCl_3 -Zerfall in wässrigen Lösungen bei einem pH 7 wurden von Kumar et al. 1987; Saguinsin und Morris 1975 veröffentlicht. Für die Experimente mit den geringen Konzentrationen, das heißt unter Bedingungen für ein Schwimmbeckenwasser, sind die höheren Halbwertszeiten von 25 Stunden realistisch. Bei einem molaren Cl/N -Verhältnis von 1 wurden 13 % des Stickstoffes aus dem Harnstoff in dem am höchsten konzentrierten Ansatz ($c(N) = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L), 7,5 % und 4,7 % bei den Anfangskonzentrationen $c(N)$ von $6,7 \times 10^{-4}$ mol/L und $c(N)$ von $6,7 \times 10^{-5}$ mol/L zu NCl_3 umgesetzt. Bei einer für belastete Schwimmbäder möglichen Situation mit einer Harnstoff-Konzentration von 2 mg/L und einer Chlor-Konzentration von 0,6 mg/L ($Cl/N = 0,15$) konnten bis zu 1 % des Harnstoff-Stickstoffes zu NCl_3 umgesetzt werden, trotz der substöchiometrischen molaren Cl/N -

Verhältnisse. Zusammenfassend und mit dem Bezug auf das reale System des Schwimmbeckenwassers konnte hier gezeigt werden, dass Harnstoff neben Ammonium-Ionen und Aminosäuren ein Präkursor für die NCl_3 -Bildung darstellt. Da Harnstoff in hohen Konzentrationen in SBW vorkommt und sogar mit Chlor bei substöchiometrischen molaren Cl/N-Verhältnissen hohe NCl_3 -Ausbeuten liefert wäre eine besondere Berücksichtigung in der SBW-Aufbereitung nötig.

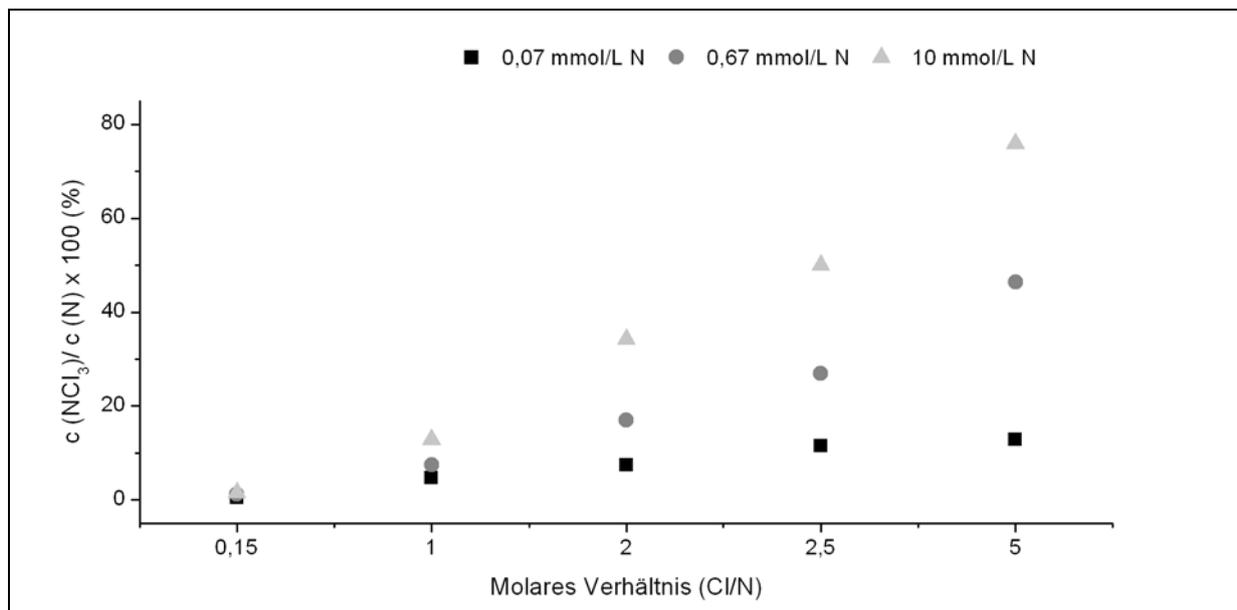


Abbildung 20: NCl_3 -Bildung aus Harnstoff bei verschiedenen Anfangskonzentrationen und verschiedenen molaren Cl/N-Verhältnissen in Phosphatpuffer bei $\text{pH } 6,8 \pm 0,1$.

4.2.3 Untersuchungen von extrahierbaren organischen Chloraminen

Aus den Untersuchungen zur Ermittlung der wesentlichen NCl_3 -Präkursoren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Kapitel 4.2.1, Tabelle 24) geht hervor, dass freie Amingruppen wie in Methylamin und Propylamin bei der Reaktion mit Chlor kein NCl_3 bilden. Ebenfalls konnte bei den Chlorungsexperimenten mit der heterocyclischen Aminosäure Prolin und der basischen Aminosäure Lysin mit ihrer ϵ -Amingruppe in der Seitenkette keine bzw. bei Lysin nur im sauren pH-Bereich eine geringe NCl_3 -Bildung beobachtet werden. Es wurden aber hohe Ausbeuten, an in organische Lösemittel extrahierbare, UV-aktive Verbindungen erhalten. Diese Reaktionsprodukte wurden aufgrund der UV-Absorption bei 309 nm der Verbindungsklasse N,N-Dichloramine zugeordnet. Bei der Reaktion von Kreatinin mit Chlor konnten sowohl NCl_3 als auch N,N-Dichloramine als extrahierbare Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. NCl_3 und N,N-Dichlormethylamin wurden ebenfalls als flüchtige DNP aus Kreatinin von Li und Blatchley III 2007 beobachtet. Die Bestimmung und Identifizierung von N,N-Dichloraminen von weiteren Modellreaktionen

erfolgte durch UV-Spektroskopie, HPLC und GC-MS Methoden. In Abbildung 21 sind die Ergebnisse der UV-spektrometrischen Untersuchung von Hexanextrakten aus Chlorungsexperimenten mit Methylamin, Propylamin, Prolin und Lysin bei verschiedenen pH-Werten und bei einem molaren Cl/N-Verhältnis von 5 dargestellt. Es wurde die dominierende UV-Bande für N,N-Dichloramine bei der Wellenlänge 309 nm ausgewertet. Die Berechnung der Gesamtausbeute an N,N-Dichloraminen erfolgte mit den in Tabelle 20 angegebenen Extinktionskoeffizienten. Propylamin und Lysin wurden bei pH-Werten von 5,0 bis 7,7 durchschnittlich zu 100 % in extrahierbare N,N-Dichloramine umgesetzt. Bei Methylamin wurden Ausbeuten an N,N-Dichloraminen von 80 % und bei Prolin von 43 % erzielt. Bei pH-Werten von 2,5 wurden im Gegensatz zur Bildung von Trichloramin im allgemeinen geringere Ausbeuten an N,N-Dichloraminen erhalten.

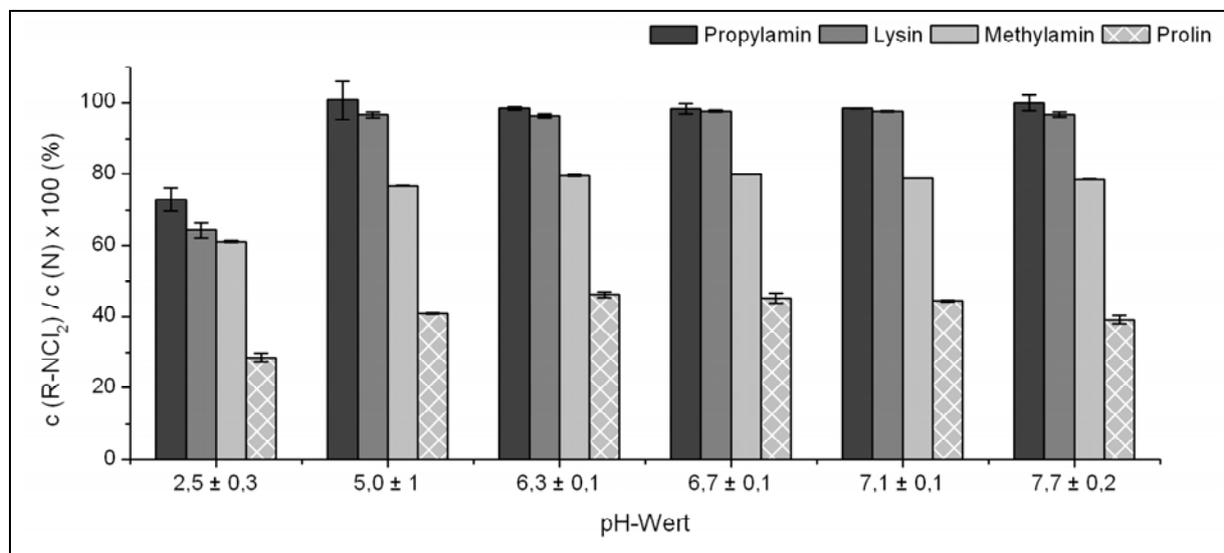


Abbildung 21: Bildung von N,N-Dichloraminen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Reaktion von 10 mmol/L N-Verbindung (berechnet als N) mit Chlor im molaren Cl/N-Verhältnis von 5 in Phosphatpufferlösungen. Auswertung der UV-Absorptionsbande bei 309 nm ($\epsilon = 356 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Fehlerbalken, 1 σ , n = 2).

Zur Identifizierung der UV-aktiven und in Summe als organische N,N-Dichloramine bestimmten Substanzen wurden die erhaltenen Hexanextrakte weiterhin mit gaschromatographischen und massenspektrometrischen Methoden untersucht. N,N-Dichlorpropylamin konnte als dominierendes Reaktionsprodukt im Scan-Modus (m/z 35 – 250 u) anhand der Molekülmasse und der entsprechenden Chlorisotopenverhältnisse m/z 127/129/131 identifiziert werden. Mit den weiter erhaltenen Fragmenten m/z 98/100/102 nach einer Ethylabspaltung und m/z 84/86 nach weiterer Chlorabspaltung konnte die Identität bestätigt werden (GC-EI-ITD-Chromatogramm und Massenspektrum Abbildung 22). Ähnliche Massenspektren wurden von Joo und Mitch 2007 mittels HS-SPME aus wässrigen Chlor-Propylamin-Lösungen erhalten.

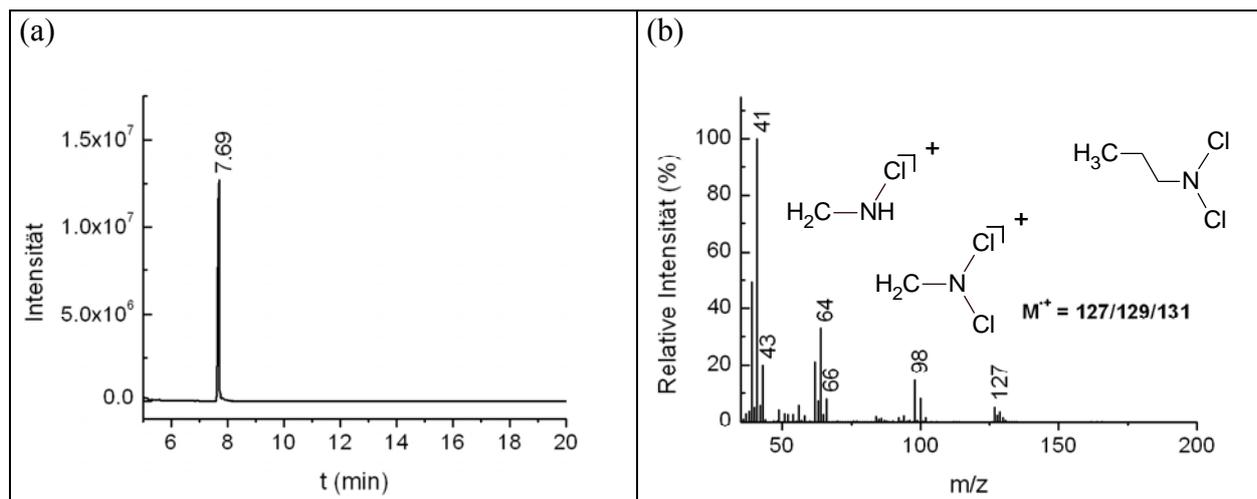


Abbildung 22: GC-EI-ITD-MS Analyse von N,N-Dichlorpropylamin (Reaktionsprodukt aus Propylamin und Chlor (molare Verhältnisse Cl/N = 5, Extraktion in Hexan). Chromatogramm (a) und Massenspektrum bei $R_t = 7,69$ min (b).

Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte von N,N-Dichlormethylamin und Hexan (Siedepunkte 61°C und 69°C) konnten die Reaktionsprodukte aus Methylamin und Chlor nach Extraktion in Hexan nicht mit GC-MS bestimmt werden. Ein mittels GC-Kryotrap-MS erhaltenes Chromatogramm sowie Massenspektrum aus einer Injektion der Headspacephase eines wässrigen Reaktionsansatz von Methylamin und Chlor ist in Abbildung 23 gezeigt. Der Basispeak bei der Retentionszeit von 2,53 Minuten kann anhand der Molekülmasse (m/z 98/100/102) dem Reaktionsprodukt N,N-Dichlormethylamin zugeordnet werden.

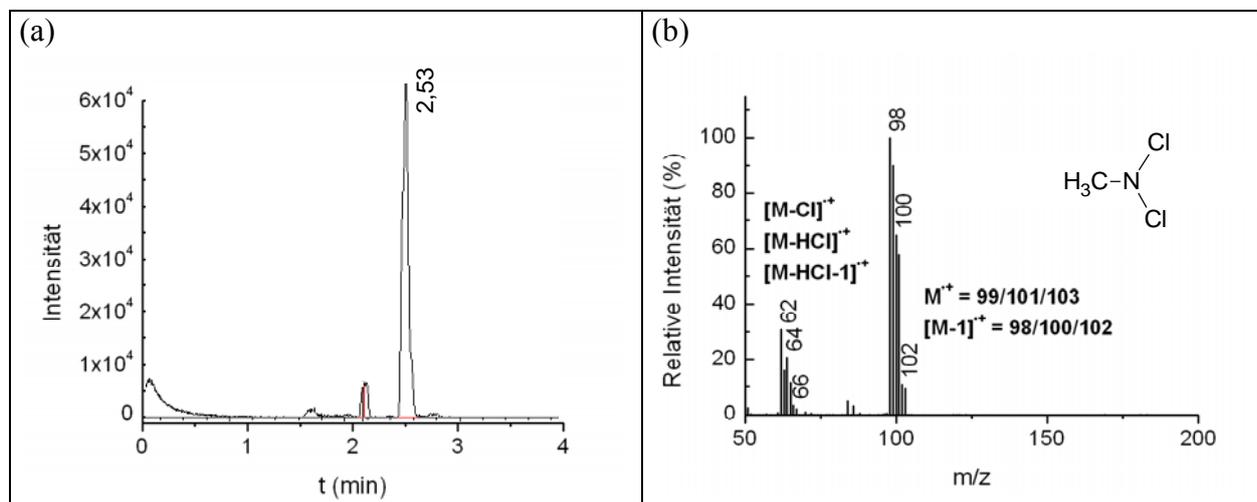


Abbildung 23: GC-HS-Quadrupol-MS Analyse von N,N-Dichlormethylamin (Reaktionsprodukt aus Methylamin und Chlor (molare Verhältnisse Cl/N = 5) Chromatogramm (a) und Massenspektrum bei $R_t = 2,53$ min (b).

Durch die gaschromatographische Untersuchung der in Hexan extrahierten Reaktionsprodukte aus Lysin mit Chlor konnten zwei Hauptprodukte im Chromatogramm ($m/z = 35 - 250$ u) mittels GC-EI-ITD-MS bei einer Retentionszeit von 13,07 Minuten und 17,18 Minuten

ermittelt werden (Abbildung 24). Die zur Retentionszeit von 17,18 Minuten eluierende Verbindung wurde anhand des Fragmentspektrums (Abbildung 24c) als N,N-Dichlor-5-aminopentannitril identifiziert. Ein vorgeschlagenes Fragmentierungsschema ist in Abbildung 25 dargestellt. Der Molekülpeak weist eine geringe Intensität auf, dennoch ist das für zwei Chloratome typische Isotopenmuster m/z 166/168/170 ($M^+/M+2^+/M+4^+$) erkennbar. Weiterhin können Fragmente mit einem Chloratom bei m/z (relative Intensitäten) 104 (28,5 %)/106 (9,9 %) ($M^+ -HCl -CN^*$) und m/z 64 (34,6 %)/66 (10,6 %) ($Cl-NH=CH_2$) zugeordnet werden. Als Bildungsmechanismus des Basispeaks m/z 55 (100 %) wird eine retro-Diels-Alder-Reaktion aus einem Tetrahydropyridin-Ion bei m/z 82 (13,4 %) vorgeschlagen. Diese Verbindung wurde ebenfalls von Conyers und Scully 1997 in Chloroformextrakten aus Modellreaktionen von Chlor mit Lysin mit GC-EI-Quadrupol-MS anhand ähnlicher Fragmentspektren identifiziert und mit H-NMR sowie C-NMR bestätigt.

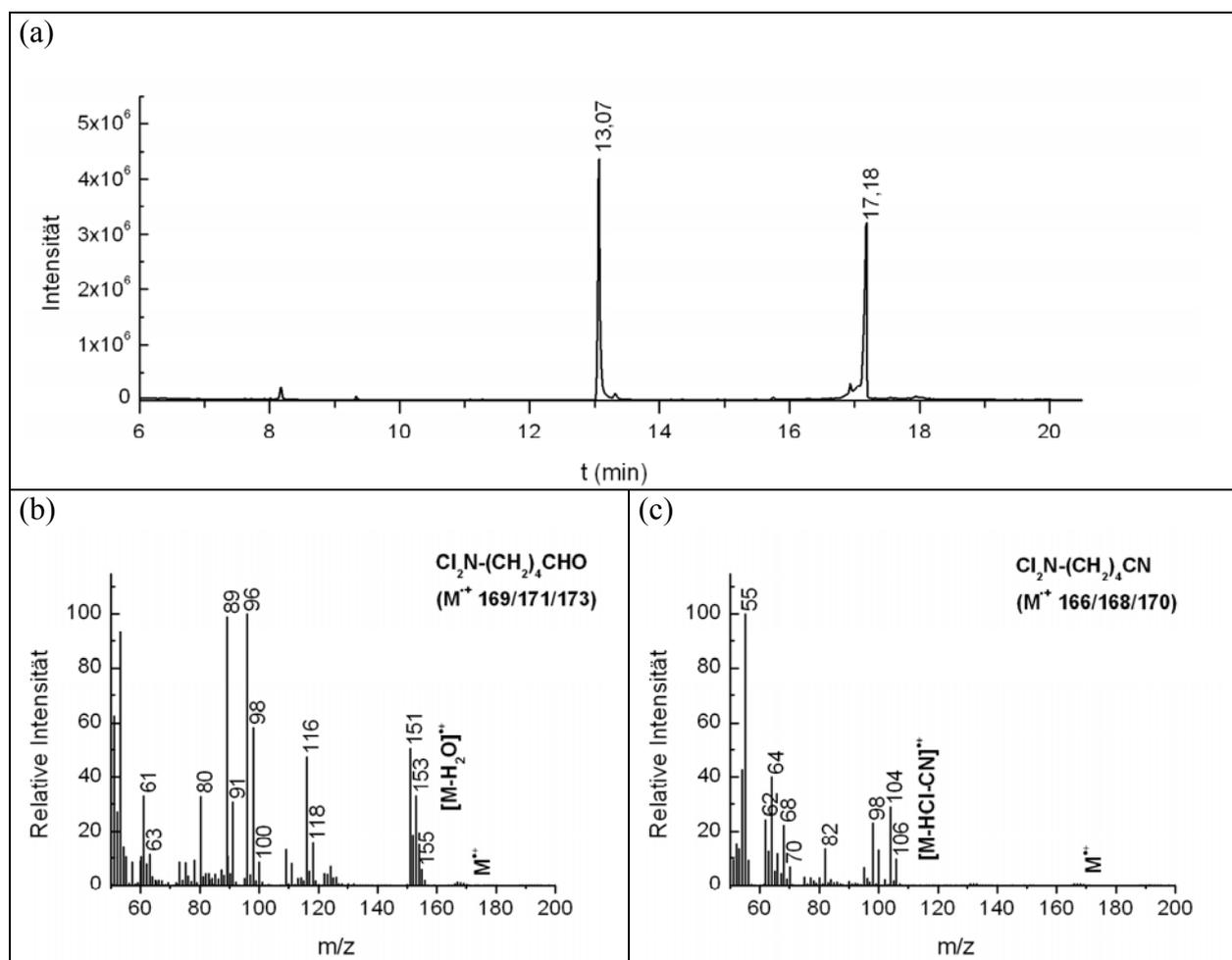


Abbildung 24: GC-EI-ITD-MS Analyse der Reaktionsprodukte aus Lysin und Chlor (molare Verhältnisse Cl/N = 5, Extraktion in Hexan). Chromatogramm (a) und Massenspektren bei $R_t = 13,07$ min (b), $R_t = 17,18$ min (c).

Die Zuordnung der bei 13,07 Minuten eluierenden Verbindung (Abbildung 24b) zu N,N-Dichlor-5-aminopentanal erfolgte anhand dem in Abbildung 26 vorgeschlagenem

Fragmentierungsschema. Neben dem Molekülpeak mit den für zwei Chlorisotopen charakteristischen Muster mit m/z 169/171/172 ($M^{+}/M+2^{+}/M+4^{+}$) kommen Fragmente mit m/z 168 (M-1) und mit m/z 167 (M-2) vor, die mit Protonenabstraktionen und Bildung von zyklischen Fragmenten erklärt wurden. Die Fragmente m/z (relative Intensität) 151 (52,3 %)/153 (34,3 %)/155 (6,3 %) konnten mit einer Wasserabspaltung (M-18) sowie den entsprechenden protonierten Formen m/z 152 (20,3 %)/154 (13,2 %)/156 (2,2 %) (M-17) erklärt werden. Die Fragmente m/z 116 (48,3 %)/118 (16,0 %) gehen aus einer Wasser und Chlorabspaltung (M-18-35) hervor. Für den Basispeak (m/z 96; 100 %) wurde ein zyklisches Nitrenium-Ion bzw. für das Fragment mit dem m/z 98 (58,6 %) ein analoges aliphatisches Nitrenium-Ion vorgeschlagen. Das Fragment m/z 89 (99,3 %) und 91 (30,8 %) mit der für ein Chlorisotop typischen Verteilung wurde einem $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{Cl}$ -Radikal-Kation zugeordnet. Für eine eindeutige Zuordnung von Verbindungen werden authentische Standards benötigt. Wegen der eingeschränkten Verfügbarkeit und Stabilität solcher Referenzsubstanzen wurden hiermit ausschließlich Molekülstrukturen, die aus grundlegenden chemischen Fragmentierungsreaktionen unter massenspektrometrischen Bedingungen hervorgehen, vorgeschlagen.

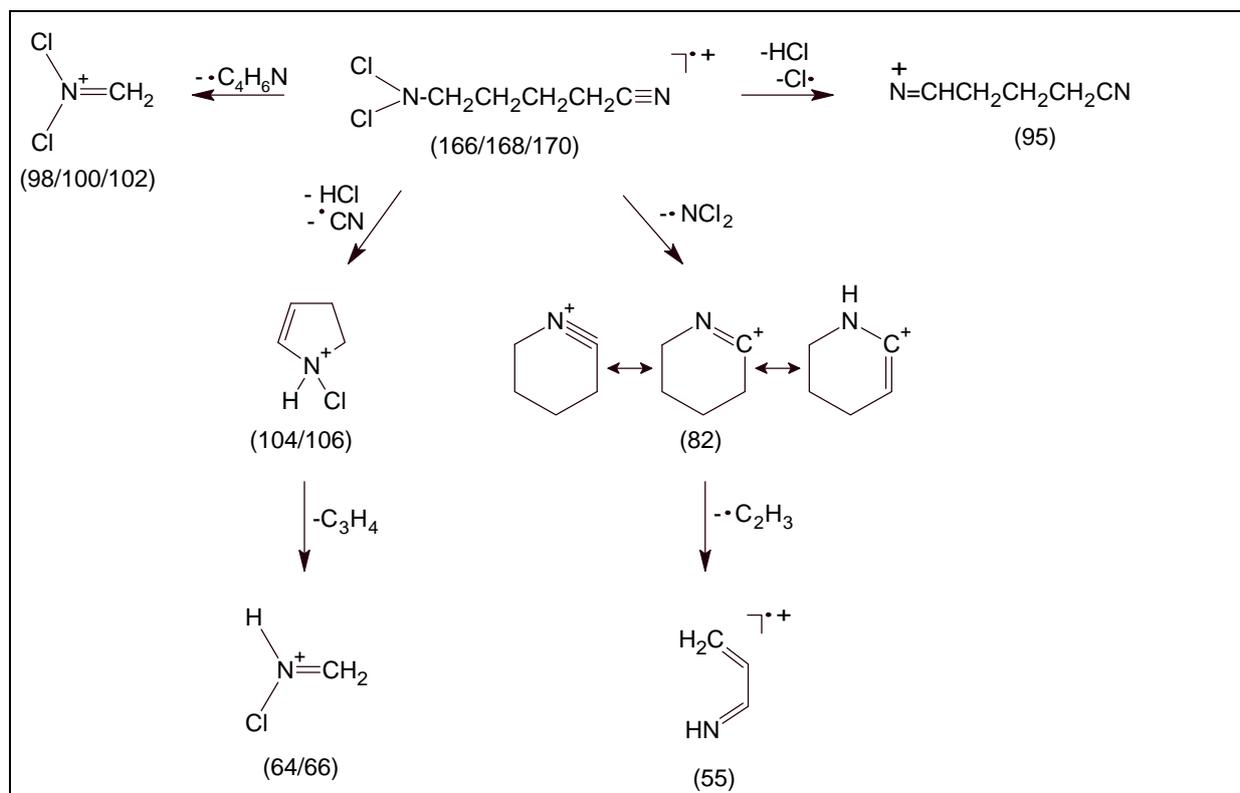


Abbildung 25: Vorgeschlagenes Fragmentierungsschema von N,N-Dichlor-5-aminopentanitril.

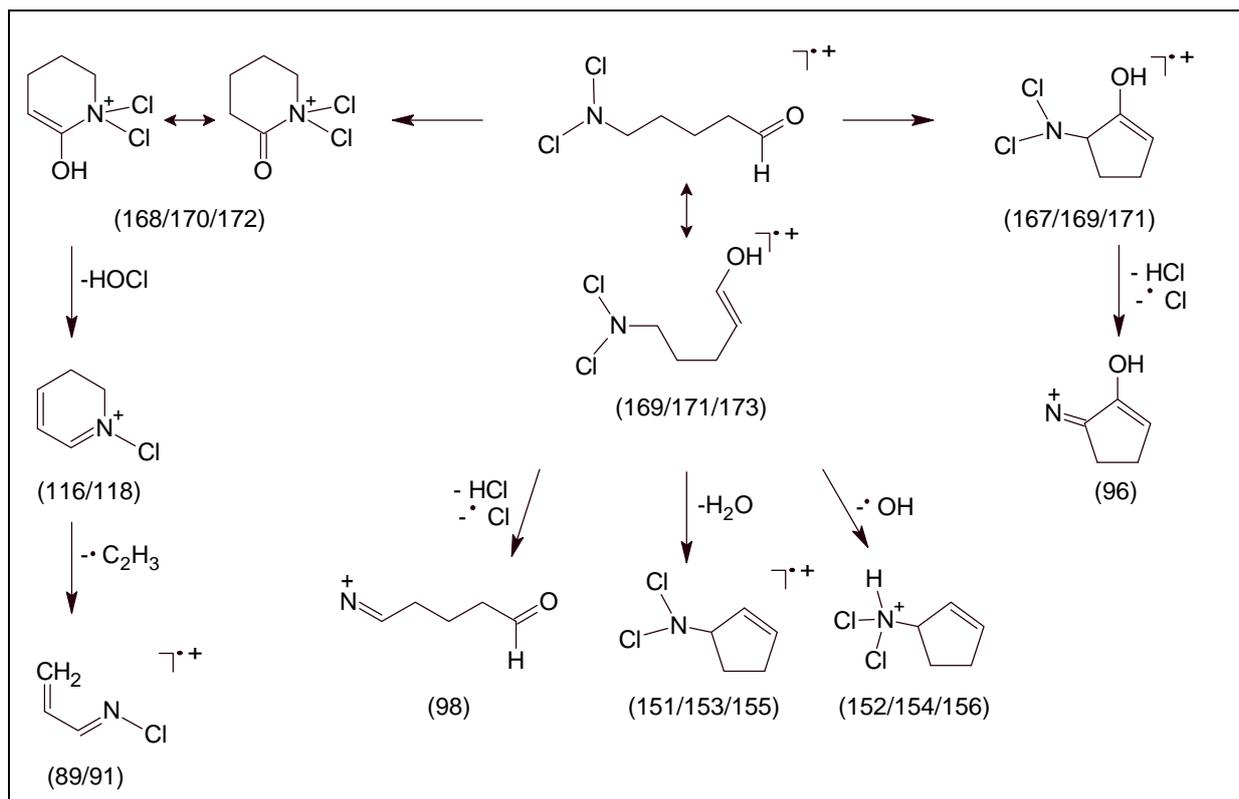


Abbildung 26: Vorgeschlagenes Fragmentierungsschema von N,N-Dichlor-5-aminopentanal.

Die Ergebnisse der UV-spektrometrischen Untersuchung der Chlorungsprodukte aus Kreatinin in Hexanextrakten sind in Abbildung 27 dargestellt. Zunehmende Gehalte an N,N-Dichlormethylamin wurden mit zunehmenden pH-Werten und die maximalen NCl₃-Ausbeuten bei einem pH-Wert von 5,9 erhalten. Bei pH-Werten von 4,0 und 2,5 liegt Kreatinin in protonierter Form vor (pK_a 4,83 Grzybowski 1964). Damit wird der erste Angriff des elektropositiven Chlors erschwert und eine weitere Oxidation und Ringöffnung ist somit nicht möglich. Die Abnahme der NCl₃-Konzentrationen bei pH-Werten größer als 5,9 ist in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen (Kapitel 4.2.1).

Mit den zunehmenden Konzentrationen an N,N-Dichlormethylamin mit steigendem pH-Wert wird zudem der bevorzugte basenkatalysierte Angriff von HOCl an das Zwischenprodukt Sarkosin gezeigt. Tachikawa et al. 2005 haben durch den Nachweis von Methylamin und Harnstoff als Chlorungsprodukte von Kreatinin bei pH 7 den in der Abbildung 4 gezeigten Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und Li und Blatchley III 2007 haben diesen Mechanismus mit dem Nachweis der flüchtigen DNP NCl₃ und N,N-Dichlormethylamin übernommen. Beide Autoren haben das Zwischenprodukt Sarkosin angenommen ohne es nachzuweisen. In Etylacetatextrakten aus einer wässrigen Reaktionsmischung von Kreatinin mit Chlor bei einem pH-Wert 7 konnten nach einer Derivatisierung zu einem Methylester

Massenspektren (Abbildung 28) erhalten werden die auf die Zwischenprodukte Sarkosin und N-Chlorsarkosin hinweisen.

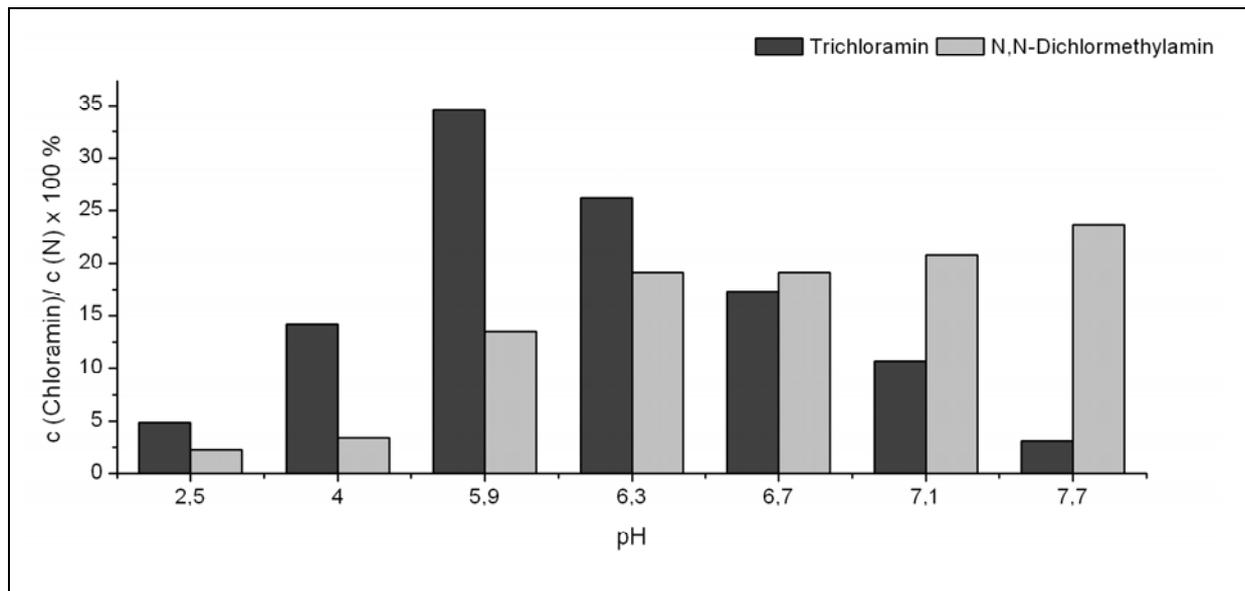


Abbildung 27: Bildung von NCl_3 und CH_3NCl_2 aus Kreatinin in Abhängigkeit vom pH-Wert. Reaktion von 3,3 mmol/L Kreatinin mit Chlor im molaren Verhältnis Cl/N von 5 in Phosphatpuffer-Lösungen.

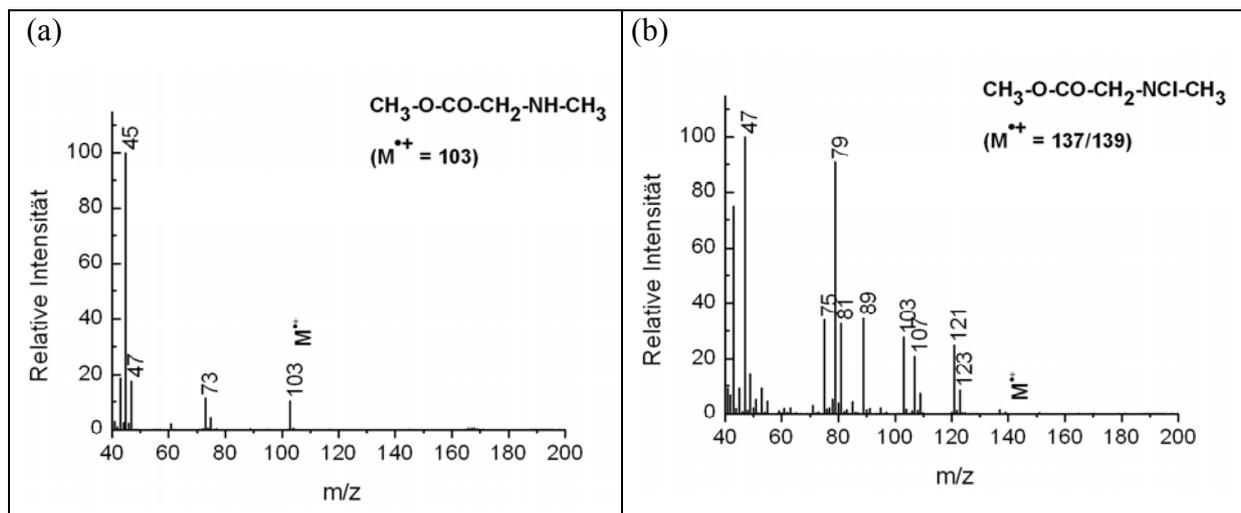


Abbildung 28: Massenspektren (GC-EI-ITD-MS) von Reaktionsprodukten aus Kreatinin (3,3 mmol/L) + NaOCl (16,7 mmol/L) bei pH 7 nach Extraktion in Ethylacetat und Methylierung. Sarkosinmethylester bei $R_t = 5,88$ min (a) und N-Chlor-Sarkosinmethylester bei $R_t = 11,19$ min (b).

Eine Zuordnung der nach einer Retentionszeit von 5,88 Minuten eluierenden Verbindung aus dem EI-Ionenfalle Massenspektrum zu Sarkosinmethylester erfolgte anhand der Molekülmasse mit der Masse zu Ladung m/z 103 (relative Intensität 10,3 %) sowie den Fragmenten m/z 73 (11,4 %) nach Abspaltung der N-Methylgruppe und m/z 45 (100 %) für einen Dimethylaminrest.

Die Verbindungen, die nach einer Retentionszeit von 11,19 Minuten eluierte wurde dem N-Chlorsarkosinmethylester zugeordnet. Der Molekülpeak weist eine geringe Intensität auf.

Dennoch ist das typische Chlorisotopenmuster für ein Chloratom mit der m/z 137 (1,5 %)/139 (0,6 %) erkennbar. Weiterhin können Fragmente mit einem Chloratom bei m/z 121 (24,9 %)/123 (8,3 %) ($\text{CH}_3\text{-O-CO-CH=N-Cl}$), 107 (21,0 %)/109 (7,4 %) (HO-CO-CH=N-Cl), m/z 79 (90,8%)/81 (32,7 %) ($\text{CH}_3\text{-NCl-CH}_3$) zugeordnet werden. Die Zwischenprodukte wurden in dem Reaktionsschema (Abbildung 4) mit (A) Sarkosin und (B) N-Chlorsarkosin gekennzeichnet.

4.2.4 Untersuchung von quaternären Ammoniumverbindungen auf die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten

Trotz der Aufbereitung und Desinfektion des SBW kommt es in Becken von Zeit zu Zeit zu einem Grün- und Schwarzalgenbewuchs und damit verbundenen Problemen, wie z. B. unansehnliches trübes, grünlich gefärbtes Wasser sowie schwarze oder grüne Flecken an den Beckenwänden und eine erhöhte Chlorzehrung. Zur Bekämpfung des Algenbewuchses werden in Schwimmbecken Mittel mit den Handelsnamen: Algenin Top, APCA, Barquat PQ-2 u.a. eingesetzt. In diesen Produkten sind als wirksame Komponenten polyquaternäre Ammoniumverbindungen wie Poly-N,N-dimethyl-2-hydroxypropylammoniumchlorid enthalten. Benzalkoniumchlorid wird aufgrund erhöhter Schaumbildung im Schwimmbadbereich nicht mehr zur Algenbekämpfung eingesetzt. Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GtMA) wurde hier als strukturelle Monomereinheit der polyquaternären Verbindung untersucht. Die Strukturen der quaternären Ammoniumverbindungen sind in Tabelle 25 gegeben. Diese Verbindungsklasse wurde auf die Bildung von DNP in Standardchlorungsreaktionen untersucht.

Bei einer Reaktion der quaternären Ammoniumverbindungen (ρ (DOC) = 3 mg/L) mit Chlor (ρ (Cl_2) = 10 mg/L) zeigten die Handelsprodukte Barquat, Polyquat und Algenin-Top eine erhöhte Chlorzehrung von 2,3 bis 3 mg/L. Bei Benzalkoniumchlorid und dem GtMA-Monomer war kaum eine Chlorabnahme messbar. Die Reaktionszeit betrug 48 Stunden. Eine Bildung von Chloraminen einschließlich Trichloramin wurde nicht beobachtet.

Entsprechend zeigten die polyquaternären Handelsprodukte eine erhöhte AOX-Bildung von 174 ± 4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC für Barquat, 200 ± 22 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC für Polyquat und 200 ± 35 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC für Algenin Top. Dagegen war bei Benzalkoniumchlorid und dem GtMA-Monomer die AOX-Bildung unter 3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC. Die THM-Bildung war bei allen quaternären Ammoniumverbindungen mit Werten unter 6,5 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC eher gering. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 25: Strukturen untersuchter quaternärer Ammoniumverbindungen.

Substanz (CAS-Nummer)	Struktur	Handelsname; Bezugsquelle
Polyquaternäres Ammoniumchlorid (25988-97-0)		Barquat PQ-2; Lonza Ltd; Basel, Schweiz Polyquat DMA-E50; Trigon Chemie GmbH; Schlüchtern, Deutschland Algenin-Top; IBA GmbH; Philippsburg, Deutschland
Benzalkonium- chlorid (n = 7 – 17) (63449-41-2)		Sigma Aldrich, München, Deutschland
Glycidyltrimethyl- ammoniumchlorid (GtMA) (3033-77-0)		Sigma Aldrich, München, Deutschland

Tabelle 26: THM- und AOX-Bildung aus quaternären Ammoniumverbindung bei der Reaktion mit Chlor (ρ (DOC) = 3 mg/L, ρ (Cl₂) = 10 mg/L; Reaktionszeit 48 h; pH 7; n = 3).

Verbindung	THM-FP $\pm \sigma$ ($\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	AOX-FP $\pm \sigma$ ($\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)
Barquat	4,9 \pm 0,1	174 \pm 4
Polyquat	6,3 \pm 0,2	200 \pm 22
Algenin-Top	5,4 \pm 0,1	200 \pm 35
Benzalkoniumchlorid	3,7 + 1,4	1,5 \pm 1,3
GtMA	1,4 \pm 0,1	< 1

Eine reaktionskinetische Analyse der Reaktion der quaternären Ammoniumverbindungen mit Chlor wurde in einem offenen, leicht gerührten (200 rpm) Gefäß bei einer Wassertemperatur von 30°C und bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Bei der Untersuchung der polyquaternären Ammoniumverbindung konnte keine Abnahme des Gesamt-DOC-Gehaltes bei einer Chlorabnahme 2. Ordnung ($k = 0,24 \text{ L}/(\text{mol s})$, $t(1/2) = 4 \text{ h}$) beobachtet werden

(Abbildung 29). Vergleichend dazu wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen mit dem wenig reagierenden Benzalkoniumchlorid nach 96 Stunden eine Chlorabnahme von nur 10 % der Anfangschlorkonzentration beobachtet. Mit den Untersuchungen in dem offenen System konnte eine Reaktion von Chlor mit den polyquaternäre Ammoniumverbindungen gezeigt werden. Jedoch erfolgt weder eine Mineralisierung noch ein Abbau zu flüchtigen Reaktionsprodukten.

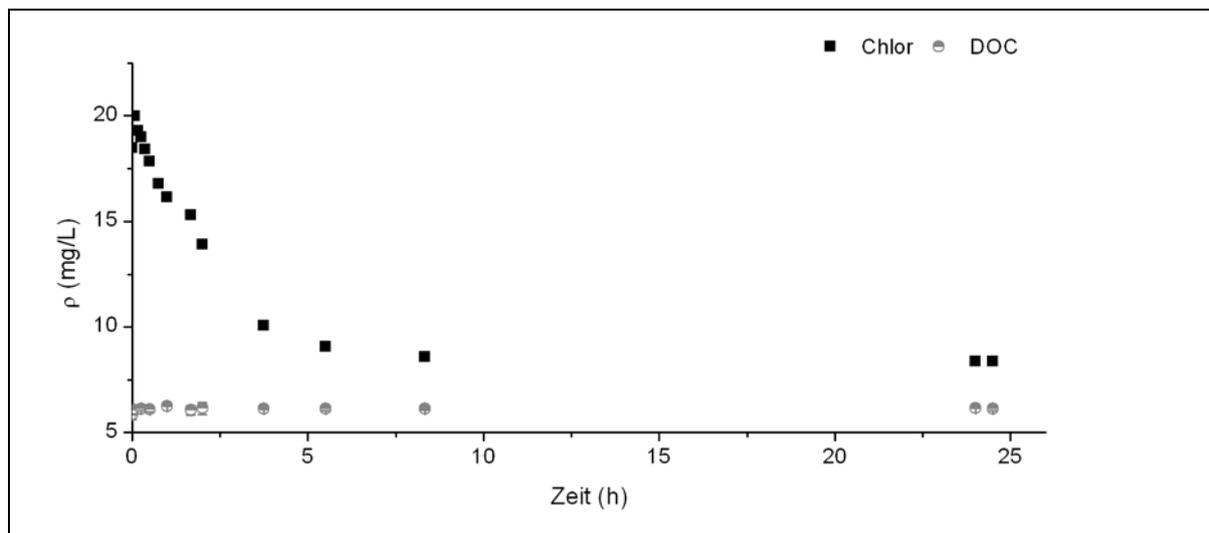


Abbildung 29: Chlorabnahme und konstante DOC-Konzentrationen bei der Reaktion von Polyquat ($\rho_0 = 6$ mg/L) mit Chlor ($\rho_0 = 20$ mg/L). pH-Wert 7 (PO_4 -Puffer 0,01 mol/L), $\vartheta = 30^\circ\text{C}$.

Analog dazu wurde reales SBW auf die AOX- und THM-Bildung untersucht (Tabelle 27). Bei dem untersuchten SBW handelte es sich um Proben aus einem Becken zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten. SBW 1a stammte aus der ersten Beprobungsphase (April 2007). Dabei handelte es sich um ein mäßig belastetes Wasser mit einem DOC-Gehalt von 1,9 mg/L. Bei der zweiten Beprobungsphase (SB 1b; Frühjahr/Sommer 2009) lagen wiederholt massive Algenprobleme vor, welche sich nach mehreren Schockbehandlungen letztendlich nur mit der wöchentlichen Zugabe von 10 L des Handelsproduktes Algenin-Top (IBA, Phillipsburg) in das SBW mit einem Volumen von 960 m³ lösen ließen. Zu diesem Zeitpunkt lagen die DOC-Konzentrationen im SBW bei $4,1 \pm 0,1$ mg/L (SB 1b, 20.-24.07.2009). In den Proben des SB 1b, die nach entsprechender Behandlung mit Algenin entnommen wurden, lagen sehr hohe AOX-Bildungspotenziale von 481 ± 62 µg/mg DOC vor. Im Vergleich dazu war die AOX-Bildung der Wasserprobe SB 1a vor den Algenproblemen mit 106 µg/mg DOC entsprechend geringer. Auch die SBW-Proben anderer Bäder wiesen keine annähernd so hohe AOX-Bildung wie die der SBW-Probe SB 1b auf. Es wurde eine mittlere AOX-Bildung von 216 ± 69 µg/mg DOC (Hallenbad 2) und 129 ± 26 µg/mg DOC (Hallenbad 4) bestimmt. Untersuchungen von Füllwässern liegen mit einer AOX-Bildung von 124 ± 5 in dem Bereich

der SBW-Proben. Die THM-Bildung war für die Proben mit 11,5 µg/mg DOC (SB 1a) und $13,4 \pm 2,5$ µg/mg DOC (SB 1b) sowie in den anderen Hallenbädern mit $15,6 \pm 4,2$ und $10,5 \pm 5,5$ µg/mg DOC hingegen ähnlich (Tabelle 27). Die Füllwässer dagegen weisen in der Regel höhere THM-Bildungspotenziale von $40,3 \pm 2,5$ µg/mg DOC auf (Glauner 2007).

Tabelle 27: THM- und AOX-Bildung von Schwimmbeckenwasser und Füllwasser bei der Reaktion mit Chlor ($\rho(\text{Cl}_2) = 20$ mg/L). Reaktionszeit 48 h; pH 7; n = Anzahl der Probenahmen).

Probenbezeichnung	DOC (mg/L)	THM-FP $\pm \sigma$ (µg/mg DOC)	AOX-FP $\pm \sigma$ (µg/mg DOC)
SB 1a	1,9	11,5	108
SB 1b (Algizidhaltig) (n = 7)	$4,1 \pm 0,1$	$13,4 \pm 2,5$	481 ± 62
KPB 2 + FBA 2 (n = 10)	$1,4 \pm 0,3$	$15,6 \pm 4,2$	216 ± 69
NSB 4 + SB 4 (n = 8)	$1,4 \pm 0,2$	$10,5 \pm 5,5$	129 ± 26
Füllwasser ¹⁾	~ 1	$40,3 \pm 2,5$	124 ± 5

¹⁾ aus Glauner 2007.

Bei einer wiederholten Beprobung des SB 1b direkt nach der Dosierung von 10 L Algenmittel ($\rho(\text{DOC}) = 200$ g/L) in das Beckenwasser (Volumen = 960 m³) wurde im Verlauf einer Woche keine signifikante Veränderung des DOC-Gehaltes beobachtet (Abbildung 30). Der DOC-Gehalt in diesem SBW war mit Konzentrationen von $4,1 \pm 0,1$ mg/L im Vergleich zu anderen Bädern mit DOC-Konzentrationen von 1,0 bis 2,5 mg/L relativ hoch. Die Füllwässer aller untersuchten Bäder enthielten einen durchschnittlichen DOC-Gehalt von 1 mg/L. Durch die Zugabe von 10 L des Algenmittels in das Beckenwasservolumen stammen somit bereits rein rechnerisch 2 mg/L DOC im SBW aus dem Algenmittel. Ein Teil der erhöhten DOC-Gehalte kann somit auf die wöchentliche Zugabe der hohen Dosen des Algizides, neben der organischen Belastung durch die Algen selbst, zurückgeführt werden. Eine Entfernung des DOC-Gehaltes durch SBW-Aufbereitung ist nur in geringem Ausmaß gegeben.

Durch den Vergleich der Laboruntersuchungen der polyquaternären Ammoniumverbindungen mit den Untersuchungen des mit dem Algenmittel behandelten SBW können in der AOX-Bildung, THM-Bildung sowie dem Reaktionsverlauf des DOC-Abbaus gewisse Ähnlichkeiten gezeigt werden. Bei einer Standardchlorung weisen das mit dem Algenmittel behandelte SBW sowie die polyquaternären Ammoniumverbindungen eine hohe AOX-Bildung bei einer vergleichsweise niedrigen THM-Bildung auf. Untersuchungen von verschiedenen anderen SBW-Proben (SB 1a, Hallenbad 2, Hallenbad 4) wiesen keine so hohe

auf den DOC bezogene AOX-Bildung auf. Die typischen Belastungsstoffe im SBW werden durch die Badegäste und über natürlich gelöstes organisches Material des Füllwassers eingetragen. Aus Literaturdaten ist bekannt, dass die körperlöslichen Substanzen größtenteils zum gebundenen Chlor etwas zur THM-Bildung und nur zu einem geringen Anteil zur AOX-Bildung im SBW beitragen (Glauner 2007). Natürliches organisches Material trägt dagegen zu den THM- sowie zu den AOX-Konzentrationen im Beckenwasser bei. Mit den Untersuchungen der polyquaternären Ammoniumverbindungen wurde dargestellt, dass es sich hierbei um eine Substanzklasse handelt, die mit Chlor zu AOX reagiert, aber eine Belastung des SBW mit den daraus gebildeten DNP kaum mit dem in der DIN 19643-1 1997 geforderten Indikatorparameter THM erfassbar ist.

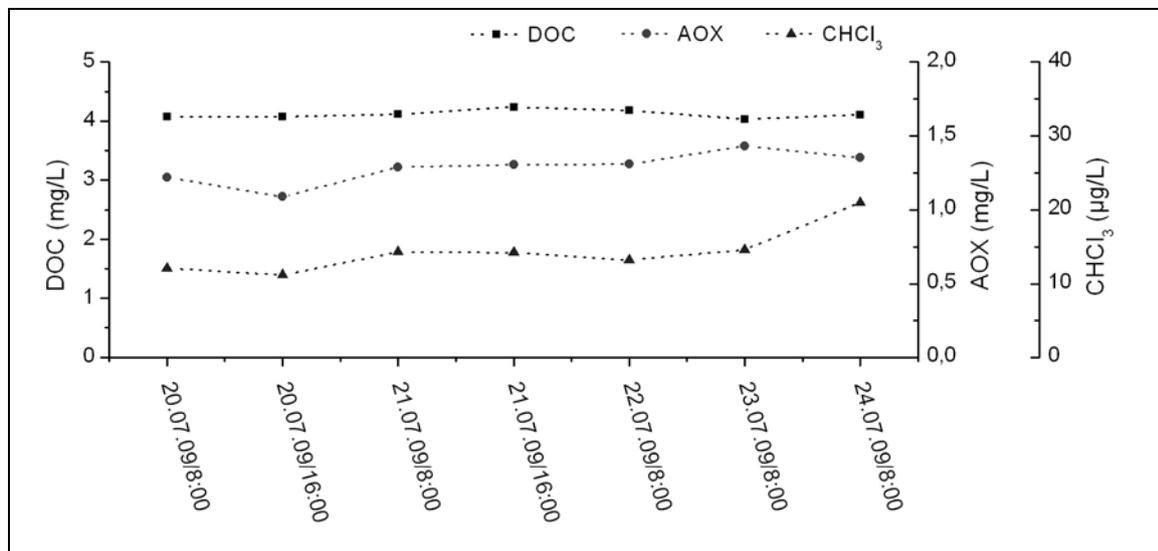


Abbildung 30: Verlauf der DOC, AOX und CHCl₃-Konzentration in dem SBW-1c nach Zugabe von 10 L Algenin-Top am 20.07.2009 um 7:00 Uhr. Die eingezeichneten Linien dienen nur zur Verdeutlichung der Messpunkte der einzelnen Parameter und sollen nicht den Verlauf der einzelnen Parameter wiedergeben.

Im nächsten Schritt wurden die DNP aus den polyquaternären Ammoniumverbindungen durch eine Fraktionierung mit einer Ultra- (1 kDa) und Nanofiltrationsmembran (0,2 kDa) näher charakterisiert. Die Ergebnisse der DOC-Verteilung der ungechlorten Polyquatlösung, der Polyquatlösung und des belasteten SBW nach Standardchlorung werden in Abbildung 31 gezeigt. Die Ergebnisse der AOX-Verteilung sind in Abbildung 32 zu sehen.

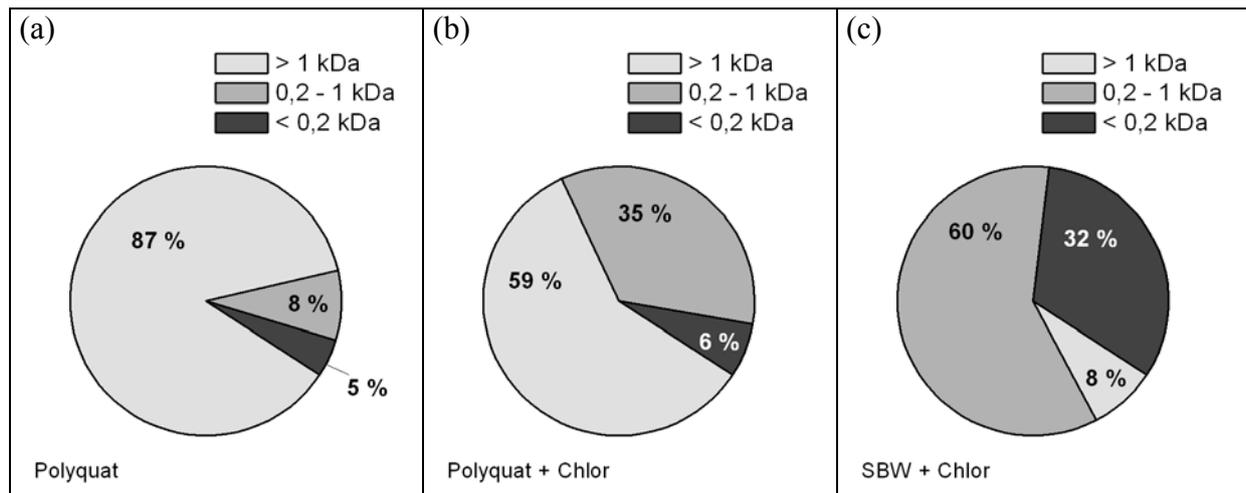


Abbildung 31: Verteilung des DOC-Gehaltes nach Fraktionierung (UF-Konzentrat > 1 kDa, NF-Konzentrat > 0,2 kDa, NF-Permeat < 0,2 kDa) a) der Polyquatlösung ($\rho_0 = 6$ mg/L DOC), b) der Reaktionsmischung Polyquat ($\rho_0 = 6$ mg/L DOC) + Chlor ($\rho_0 = 20$ mg/L Cl_2) und c) des SBW + Chlor ($\rho_0 = 5$ mg/L DOC + $\rho_0 = 20$ mg/L Cl_2). Mittelwerte aus $n = 2$, $\sigma = 0,7 - 8$ %.

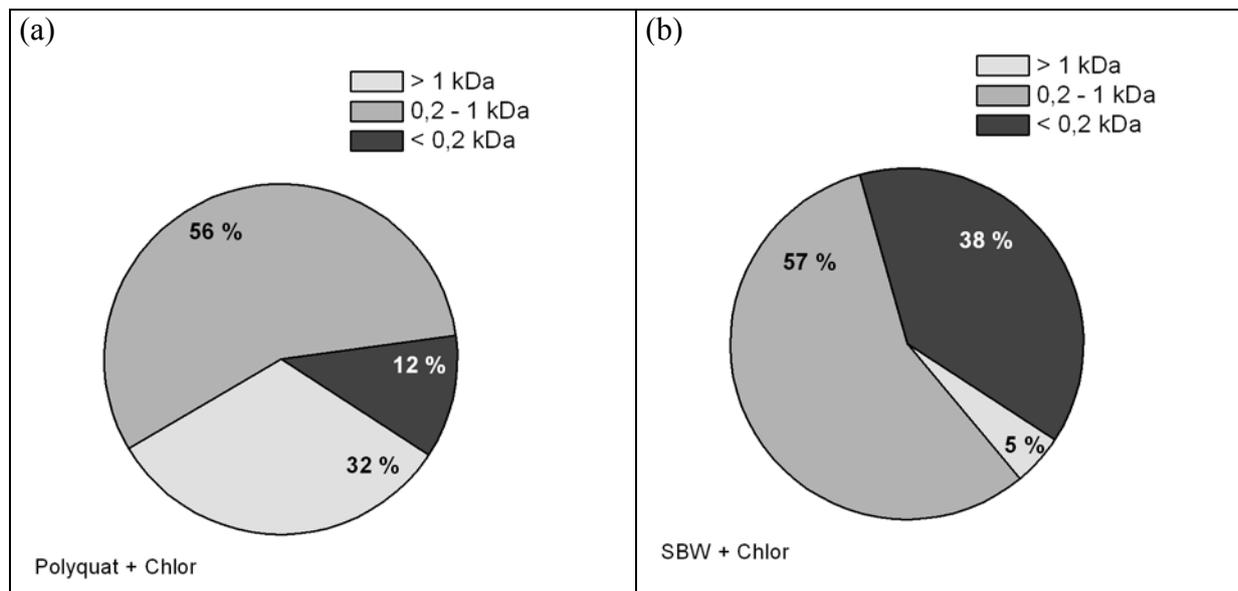


Abbildung 32: Verteilung des AOX-Gehaltes nach Fraktionierung (UF-Konzentrat > 1 kDa, NF-Konzentrat > 0,2 kDa, NF-Permeat < 0,2 kDa) a) der Reaktionsmischung Polyquat ($\rho_0 = 6$ mg/L DOC) + Chlor ($\rho_0 = 20$ mg/L Cl_2) und b) des SBW + Chlor ($\rho_0 = 5$ mg/L DOC + $\rho_0 = 20$ mg/L Cl_2). Mittelwerte aus $n = 2$, $\sigma = 0,2 - 8$ %.

Aus den Verteilungen der DOC-Gehalte ist erkennbar, dass durch die Reaktion des Polyquats mit Chlor kleinere Fragmente entstehen. Während bei der ungechlorten Probe 88 % des DOC durch die UF zurückgehalten werden, sind es bei der gechlorten Probe nur noch 59 % des DOC. In dem SBW liegt die Verteilung noch mehr Richtung kleinerer Moleküle, welche auf weitere niedermolekulare DOC-Quellen hinweisen, wie den Eintrag durch Badegäste, aber auch auf kleinere Fragmente des Algenmittels aufgrund längerer Kontaktzeiten mit dem Chlor im Schwimmbecken sowie im Aufbereitungszyklus. Die Wiederfindungen bei den

Fraktionierungen lagen zwischen 53 % und 88 % des DOC. In den ungechlorten Polyquat-Proben waren keine signifikanten Konzentrationen an AOX nachweisbar. Der größte Anteil des aus der Chlorungsreaktion gebildeten AOX liegt bei Polyquat sowie beim SBW im mittleren Molekülmassenbereich des NF-Konzentrates (57 % und 56 %). Im NF-Permeat der chlorierten Polyquat-Proben wurden 11 % des AOX und in den SBW-Proben 39 % des AOX nachgewiesen. Die Wiederfindung bei den Fraktionierungen lag zwischen 70 % und 82 % des AOX. Mit der NF wurden somit 61 % der als AOX bestimmten DNP aus dem SBW und 89 % der als AOX bestimmten Chlorungsprodukte aus dem Algenmittel abgetrennt.

Neuere Publikationen von Park et al. 2009a; Park et al. 2009b zeigen, dass bei der Reaktion von als Flockungshilfsmittel verwendeten polyquaternären Ammoniumverbindungen mit Monochloramin und Natriumhypochlorit die Verbindung N-Nitrosodimethylamin (NDMA) gebildet werden kann. NDMA ist als stark karzinogene Verbindung bekannt. In den durchgeführten Chlorungsansätzen mit den Algiziden konnte jedoch keine Bildung von Nitrosaminen beobachtet werden. Selbst in Reaktionsansätzen mit höheren Konzentrationen konnte kein NDMA nachgewiesen werden (quaternäre Ammoniumverbindungen: $\rho = 30$ mg/L als DOC; Chlor: $\rho = 100$ mg/L als Cl_2). Die Nachweisgrenzen für NDMA lagen bei 20 ng/L. Park et al. 2009a; Park et al. 2009b untersuchten ein Flockungshilfsmittel mit der Bezeichnung „Polyamine“. Dieses Produkt besteht wie die polyquaternären Algizide aus einer 2-Hydroxypropyl-dimethyl-ammoniumchlorid Monomereinheit. Der Unterschied liegt im Polymerisierungsgrad. Die untersuchten Algizide besitzen laut Herstellerangaben ein Molekulargewicht (MW) von 7.000 – 10.000, das Flockungshilfsmittel ein MW von 20.000 – 300.000. Nach Park et al. 2009a wurden in Reaktionsansätzen von 10 mg/L „Polyamine“ (als reaktive Komponente) mit Monochloramin (10 mg/L als Cl_2) mittlere Ausbeuten von 1750 ng/L NDMA und mit NaOCl (10 mg/L als Cl_2) von 250 ng/L NDMA erhalten. Diese Autoren beschrieben den NDMA-Bildungsmechanismus über die Abspaltung von DMA aus der tertiären Aminkomponente ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) am Kettenende. Das gebildete DMA wird anschließend mit NH_2Cl zu NDMA umgesetzt (Abbildung 6). Folgende Faktoren der reduzierten NDMA-Bildung aus den untersuchten Algiziden können in Betracht gezogen werden: 1. Unter den Bedingungen der Standardchlorung aus den Algiziden wird die erforderliche Vorläuferverbindung DMA nicht ausreichend gebildet. 2. Es erfolgt keine Freisetzung von Ammonium-Ionen, welche mit freiem Chlor zu Monochloramin weiterreagieren und für die Bildung des Zwischenproduktes UDMH (Choi und Valentine 2002, Walse und Mitch 2008) erforderlich sind.

4.3 Ermittlung der Bildung und Verteilung von Trichloramin in Hallenschwimmbädern

Die Konzentration von NCl_3 in der Luft von Hallenschwimmbädern ist von mehreren Faktoren abhängig und wird durch teilweise gekoppelte Prozesse bestimmt:

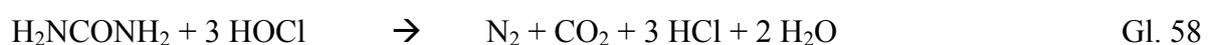
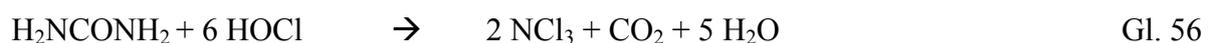
- Bildung und Zerfall von NCl_3 in Wasser aus der Reaktion von freiem Chlor mit Präkursorverbindungen.
- Verteilung des NCl_3 zwischen der Wasser- und Gasphase.
- Austausch über Lüftungsanlagen und Abbau in der Gasphase.

Aus diesem Grund wurde die Kinetik der Trichloraminbildung, des Zerfalls und der Massentransfer von der Wasser- in die Gasphase näher betrachtet. Das Wissen über die wichtigsten Einflussfaktoren dient als Grundlage, um Maßnahmen zur Minimierung von NCl_3 im Wasser und vor allem in der Luft von Hallenschwimmbädern zu ergreifen.

4.3.1 Bildung und Zerfall von Trichloramin im Wasser

Harnstoff, welcher teilweise in hohen Konzentrationen in SBW vorkommt, zeigte sich als bedeutender Präkursor der Trichloraminbildung (Kapitel 4.2.1, Kapitel 4.2.2). Deshalb wurde die Bildung von Trichloramin aus der Reaktion von Harnstoff mit Chlor und der Zerfall reaktionskinetisch betrachtet.

Eine simultane Abnahme von Chlor und Harnstoff konnte bei Reaktionsansätzen mit einer Anfangskonzentration c_0 (Harnstoff) = 0,3 mmol/L, molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen von 1 bis 5 und bei pH-Werten von 6,7 bis 7,0 beobachtet werden (Abbildung 33). In allen Ansätzen wurde Chlor und Harnstoff bis zu einem molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnis von 1,8 bis 2,2 umgesetzt. Für die gesamte Umsetzung des Stickstoffes aus dem Harnstoff zu Trichloramin wäre ein Chlor zu Stickstoff-Verhältnis von 3 nötig (Gl. 56). Durch den Zerfall von NCl_3 wird jedoch wieder HOCl frei (Gl. 57). Somit werden bei der Summenreaktion von Harnstoff mit HOCl nur 1,5 mol HOCl pro mol Harnstoff-N anstatt 3 mol benötigt (Gl. 58).



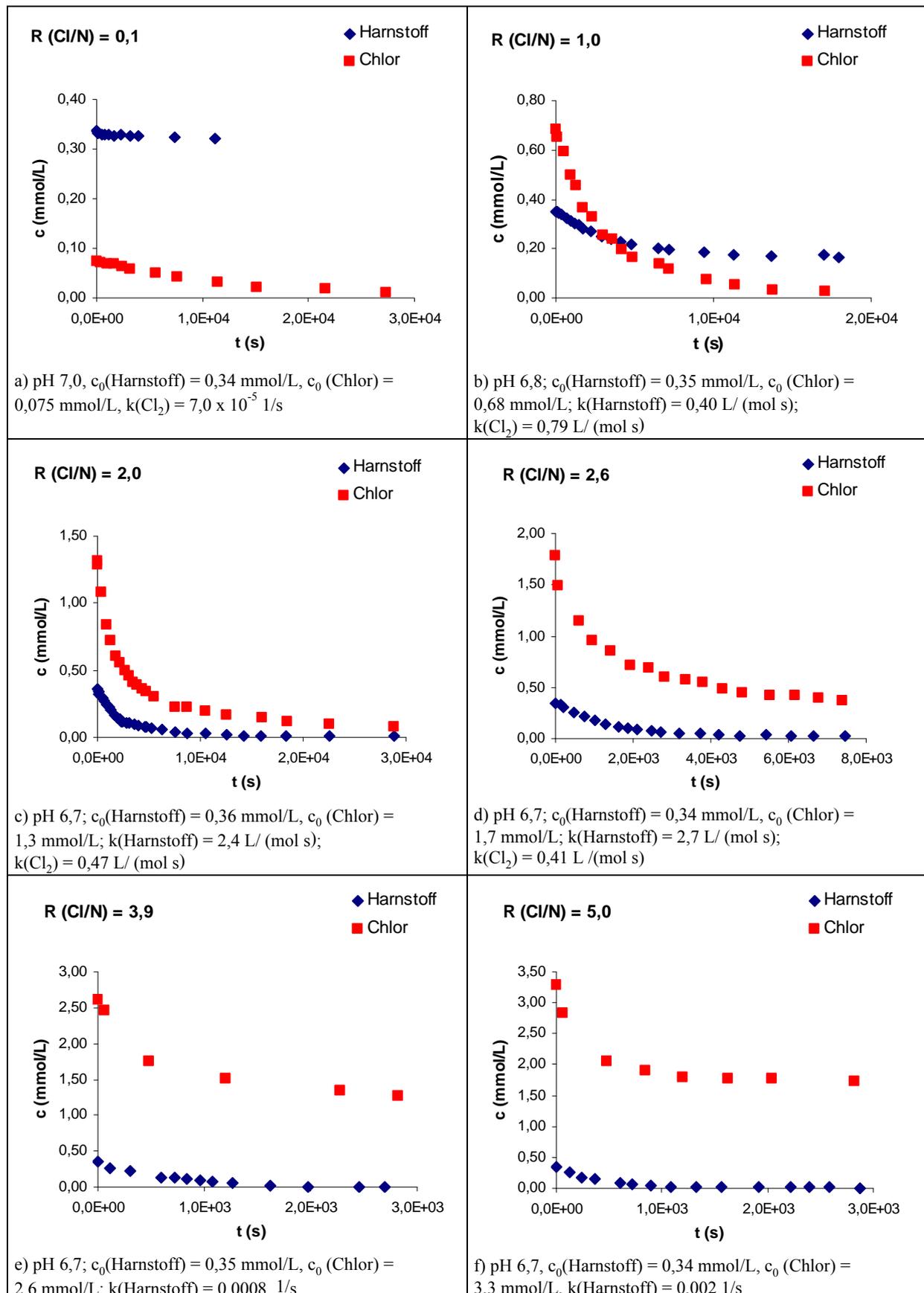


Abbildung 33a-f: Reaktionsverlauf von Harnstoff mit Chlor bei 30°C in phosphatgepufferten Lösungen ($c(\text{PO}_4) = 20 \times c(\text{Cl}_2)$).

In einem realen SBW liegt Harnstoff meist im molaren Überschuss zum Chlor vor. Eine Halbwertszeit für Chlor von 42 Stunden konnte in entsprechenden Reaktionsansätzen mit Harnstoff c_0 (Harnstoff) = $3,3 \times 10^{-5}$ mol/L und Chlor c_0 (Chlor) = $1,13 \times 10^{-5}$ mol/L ermittelt werden (pH 6,9; $\vartheta = 30^\circ\text{C}$). Die daraus erhaltene Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung k_1 von $4,58 \times 10^{-6}$ 1/s für die Chlorabnahme wurde im Weiteren zur reaktionskinetischen Betrachtung der Trichloraminbildung herangezogen. Da Harnstoff im großen Überschuss zu Chlor vorliegt, können maximal 4 % des Harnstoffes zu NCl_3 umgesetzt werden. Die Anfangskonzentration an Harnstoff nimmt somit nur unwesentlich ab (Abbildung 34).

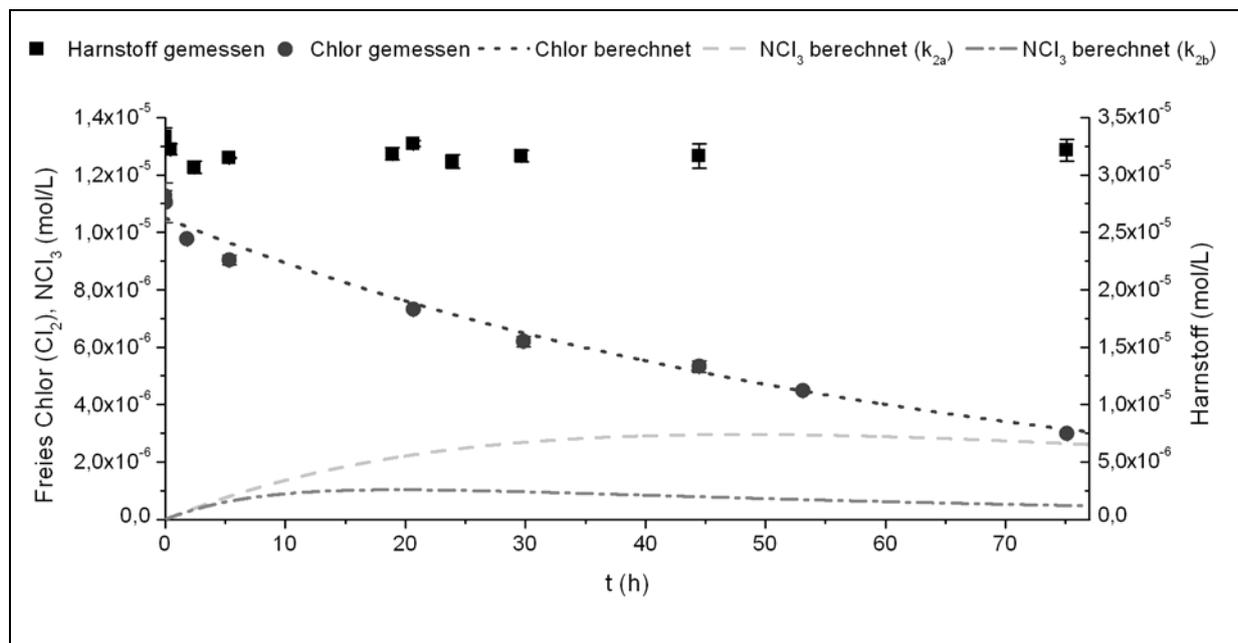


Abbildung 34: Reaktionsverlauf Harnstoff mit Chlor. - c_0 (Cl_2) = $1,13 \times 10^{-5}$ mol/L; c_0 (Harnstoff) = $3,33 \times 10^{-5}$ mol/L, pH $6,9 \pm 0,1$; $\vartheta = 30^\circ\text{C}$ (gemessene Werte: Fehlerbalken, 1σ , $n = 2$). Zerfall von freiem Chlor, pseudo erste Ordnung: $y = 1,05 \times 10^{-5} e^{-4,58E-06x}$; $R^2 = 0,988$). Berechnete NCl_3 -Konzentrationen mit dem konsekutiven Geschwindigkeitsgesetz und den Geschwindigkeitskonstanten des NCl_3 -Zerfalles $k_{2a} = 7,5 \times 10^{-6}$ 1/s (Kumar et al. 1987) (gestrichelte Linie) und $k_{2b} = 3,4 \times 10^{-5}$ 1/s (Saguinsin und Morris 1975) (Strich-Punkt-Linie).

NCl_3 ist als instabile Verbindung bekannt. In wässrigen Lösungen sind bei einem pH-Wert von 7 Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für den NCl_3 -Zerfall von $3,4 \times 10^{-5}$ 1/s (20°C , Saguinsin und Morris 1975) und $7,5 \times 10^{-6}$ 1/s (25°C , Kumar et al. 1987) verfügbar. Mit diesen Daten wurde die Reaktion von Chlor mit Harnstoff als eine irreversible konsekutive Reaktion, in der NCl_3 als Zwischenprodukt gebildet wird, beschrieben. (Gl. 59). k_1 und k_2 stellen hierbei Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung dar. Die zeitabhängigen Konzentrationen an freiem Chlor und NCl_3 wurden nach Integration der

Geschwindigkeitsgleichung berechnet (Gl. 60 und Gl. 61) und sind in Abbildung 34 dargestellt.



$$[\text{Chlor}] = [\text{Chlor}]_0 \times e^{-k_1 \times t} \quad \text{Gl. 60}$$

$$[\text{NCl}_3] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \times (e^{-k_1 \times t} - e^{-k_2 \times t}) \times [\text{Chlor}]_0 \quad \text{Gl. 61}$$

Mit der niedrigen Zerfallskonstante k_{2a} von $7,5 \times 10^{-6}$ 1/s wurde ein „steady state level“ von $2,96 \times 10^{-6}$ mol/L NCl_3 erhalten. Mit der höheren Zerfallskonstante k_{2b} von $3,4 \times 10^{-5}$ 1/s wurden Konzentrationen bis zu $1,03 \times 10^{-6}$ mol/L NCl_3 erhalten (Abbildung 34). Das bedeutet eine Umsetzung von 1,5 bis 4,4 % des Stickstoffes aus Harnstoff zu NCl_3 . Die daraus erhaltenen NCl_3 -Konzentrationen, die zunächst im Wasser vorliegen, wurden im nächsten Kapitel 4.3.2 zur Betrachtung des Massentransfers von der Wasser- in die Gasphase und zur Ermittlung von NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft herangezogen.

4.3.2 Massentransfer von der Wasser- in die Gasphase

Im nächsten Schritt wurde die Verteilung des in der Wasserphase gebildetem NCl_3 in die Gasphase betrachtet. Daraus wurden unter Berücksichtigung von zwei verschiedenen Lüftungsszenarien NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft berechnet.

Zunächst wurden aus vorhandenen Daten zur Wasserverdunstung aus ruhigen und bewegten Schwimmerbecken sowie Whirlpools (VDI 2089-1 2010) in einer direkten linearen Korrelation Massentransfergeschwindigkeiten der Wassergrenzschicht ($v_{\text{CO}_2, \text{w}}$) für CO_2 als Referenzsubstanz abgeschätzt (Tabelle 28). Die Zulässigkeit einer linearen Korrelation der Wasserverdunstung mit Massentransfergeschwindigkeiten wurde mit Literaturdaten aus einem Windkanalexperiment geprüft (Mackay und Yeun 1983). Aus einem Diagramm, in dem die Wasserverdunstung zu Massentransfergeschwindigkeiten bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten für Chlorbenzol, Kohlenstofftetrachlorid und Toluol aufgetragen sind, gehen lineare Regressionsgeraden hervor (Abbildung 12, Kapitel 3.8.2).

Massentransfergeschwindigkeiten der Wassergrenzschicht für NCl_3 ($v_{\text{NCl}_3, \text{w}}$) wurden mit dem Deacon'schen Grenzschicht-Modell (Deacon 1977; Schwarzenbach et al. 2003) mit CO_2 als Referenzsubstanz für eine Temperatur von 28°C berechnet (Gl. 50, Gl. 51, Gl. 52). Für eine ruhige Wasseroberfläche ergab sich für $v_{\text{NCl}_3, \text{w}}$ ein Wert von $2,2 \times 10^{-2}$ m/h, für eine bewegte

Wasseroberfläche ein Wert von $8,8 \times 10^{-2}$ m/h und für eine raue Wasseroberfläche (Whirlpool) ein Wert von $1,6 \times 10^{-1}$ m/h (Tabelle 28).

Tabelle 28: Berechnung von Massentransfergeschwindigkeiten v_{iw} durch lineare Korrelation mit Wasserverdunstungsgeschwindigkeiten und dem Deacon'schen Grenzschicht-Modell.

	Wasseroberfläche	v_{H_2Oa} (m/h) (VDI 2089-1)	v_{CO_2w} (20°C) (m/h)	v_{NCl_3w} (28°C) (m/h)
unbenutztes Schwimmbecken	ruhig	7	$2,3 \times 10^{-2}$ ¹⁾	$2,2 \times 10^{-2}$
benutztes Schwimmbecken	bewegt	28	$9,4 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-2}$
Whirlpool	rau	50	$1,7 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$

¹⁾ Referenz-Massentransfergeschwindigkeit für ruhige Umweltbedingungen (Schwarzenbach et al. 2003).

Für den Austausch von NCl_3 von der Wasser- in die Gasphase wurde eine realistische NCl_3 -Konzentration von 0,08 mg/L im Wasser angenommen, die sich aus einer Harnstoff-Konzentration von 2 mg/L und einer 1 %igen Umsetzung zu NCl_3 ableitet (siehe NCl_3 -Bildung unter substöchiometrischen Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen, Abbildung 20, sowie reaktionskinetische Betrachtung als irreversible konsekutive Reaktion, Abbildung 34). Dieser Wert stimmt ebenfalls mit dem Mittelwert aus 11 untersuchten SBW mit NCl_3 -Gehalten zwischen 0,02 und 0,19 mg/L (Weaver et al. 2009) überein. Zudem wurde ein zweites höheres Belastungsszenario mit Harnstoffkonzentrationen von 2 mg/L und einer 3 %igen Umsetzung zu NCl_3 betrachtet. Hieraus wurde eine NCl_3 -Konzentration im Wasser von 0,24 mg/L erhalten.

Mit den realistischen NCl_3 -Konzentrationen von 0,08 mg/L ergaben sich Massenflüsse (F_{MNCl_3w}) von NCl_3 von der Wasser- in die Gasphase von $1,8 \times 10^{-3}$ g/(h m²), $7,0 \times 10^{-3}$ g/(h m²) und $12,6 \times 10^{-3}$ g/(h m²) für ruhige, bewegte und raue Wasseroberflächen (Tabelle 29). Um die NCl_3 -Massenflüsse auf Konzentrationen in der Hallenbadluft zu übertragen, wurde eine typische Geometrie einer Schwimmbadhalle mit einem Luftvolumen V_a von 5760 m³ und einer Wasseroberfläche A von 312,5 m² angenommen. Bei der Belüftung wurden zwei Szenarien betrachtet: Eine minimale Belüftung mit 0,5 Luftwechseln pro Stunde und einer Frischluftzufuhr von 30 % (DIN 4108-2 2003; VDI 2089-1 2010) und eine normale Belüftung mit 2 Luftwechseln pro Stunde und einer Frischluftzufuhr von 50 %. Die berechneten NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft lagen zwischen 0,10 mg/m³ für

ruhige Wasseroberflächen mit hoher Belüftungsleistung und $4,5 \text{ mg/m}^3$ für raue Wasseroberflächen mit geringer Belüftungsleistung (Tabelle 29). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei geringer Belüftungsleistung und normal durch Badegäste belastetes SBW, die NCl_3 -Konzentrationen in der Luft von Hallenschwimmbädern deutlich über dem diskutierten Richtwert von $0,2 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ liegen können. Mit dem zweiten Belastungsszenario mit den hohen NCl_3 -Konzentrationen von $0,24 \text{ mg/L}$ im Wasser wurden in dem analogen Schwimmbadmodell NCl_3 -Konzentrationen in der Luft zwischen $0,29 \text{ mg/m}^3$ für ruhige Wasseroberflächen mit hoher Belüftungsleistung und $13,6 \text{ mg/m}^3$ für raue Wasseroberflächen mit geringer Belüftungsleistung erhalten (Tabelle 30).

Zur Ermittlung möglicher Maßnahmen für die Minimierung von NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft wurden die Austauschzeiten des NCl_3 aus der Wasser- in die Gasphase am Beispiel des typischen Belastungsszenarios (Tabelle 29) berechnet. Aus einer Emissionsrate $F_{\text{M}\text{NCl}_3\text{w}}$ von $0,55 \text{ g/h}$ bei einer ruhigen Wasseroberfläche und einer Emissionsrate $F_{\text{M}\text{NCl}_3\text{w}}$ von $3,93 \text{ g/h}$ bei einer rauen Wasseroberfläche ergeben sich Austauschzeiten für das gesamte im Wasser gelöste NCl_3 in die Gasphase von 5,8 Tagen und 20 Stunden. Somit ist ein SBW-Aufbereitungszyklus, der bei einem Becken mit geringem Wasservolumen bei einer halben Stunde und bei einem Becken mit großem Wasservolumen bei bis zu 8 Stunden liegt, kürzer als der Austausch des gelösten NCl_3 von der Wasser- in die Gasphase. Aufgrund des langsamen Massentransfers ist somit eine teilweise Entfernung des gelösten NCl_3 -in der SBW-Aufbereitung möglich. Als Maßnahme zum Abbau von NCl_3 im Wasser kann die Zerfallsreaktion, wenn genügend Reaktionszeit gegeben wird, in Betracht gezogen werden. Eine weitere Maßnahme liegt in einer UV-Bestrahlung, welche bereits angewendet wurde, um gebundenes Chlor und NCl_3 zu reduzieren (Cassan et al. 2006; De Laat und Berne 2009). Besser wäre allerdings eine Entfernung der Präkursoren, so dass größere Mengen an NCl_3 erst gar nicht gebildet werden. Da die NCl_3 -Bildung aus Harnstoff ebenfalls langsamer als ein typischer Aufbereitungszyklus ist, stellt die Entfernung des Harnstoffes eine effektive Maßnahme dar. Allerdings wird Harnstoff bis heute vorwiegend durch Chlor abgebaut. Eine Ozonung des SBW ist nicht effizient, da die Kontaktzeiten von weniger als 1 Minute zu kurz und die Reaktionsgeschwindigkeiten von Ozon mit Harnstoff zu lang sind ($k = 0,05 \text{ L}/(\text{mol s})$) (Eichelsdoerfer und Von Harpe 1970; Hoigné und Bader 1983). Die Entwicklung eines kostengünstigen und effizienten Prozesses, mit dem Harnstoff und weitere Präkursoren in der SBW-Aufbereitung abgebaut werden können, ist eine Herausforderung für die Zukunft.

Tabelle 29: Berechnete NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft für typische NCl_3 -Konzentrationen im Wasser – Modellparameter: Wasservolumen $V_w = 960 \text{ m}^3$, Wasseroberfläche $A = 312,5 \text{ m}^2$, Volumen der Schwimmbadhalle $V_a = 5760 \text{ m}^3$, Wassertemperatur $\vartheta = 28^\circ\text{C}$.

	ruhige Wasseroberfläche		bewegte Wasseroberfläche		raue Wasseroberfläche	
Input						
$v_{\text{NCl}_3\text{w}}$ (m/h)	$2,2 \times 10^{-2}$		$8,8 \times 10^{-2}$		$1,6 \times 10^{-1}$	
$\rho_{\text{NCl}_3\text{w}}$ (mg/L)	0,08		0,08		0,08	
Output						
$F_{\text{MNCl}_3\text{w}}$ (g/(h m ²))	$1,8 \times 10^{-3}$		$7,0 \times 10^{-3}$		$12,6 \times 10^{-3}$	
$R_{\text{MNCl}_3\text{w}}$ (g/h)	0,55		2,20		3,93	
$R_{\text{MNCl}_3\text{w}}/V_{\text{air}}$ (mg/(m ³ h))	0,10		0,38		0,68	
$\rho_{\text{NCl}_3\text{air}}$ (mg/m ³)	Belüftung gering ¹⁾	Belüftung hoch ²⁾	Belüftung gering ¹⁾	Belüftung hoch ²⁾	Belüftung gering ¹⁾	Belüftung hoch ²⁾
	0,64	0,10	2,54	0,38	4,54	0,68

¹⁾ 0,5 Luftwechsel pro Stunde, Frischluftzufuhr 30 %

²⁾ 2 Luftwechsel pro Stunde, Frischluftzufuhr 50 % (normaler Betrieb der RLT-Anlage)

Tabelle 30: Berechnete NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft für eine hohe NCl_3 Belastung im Wasser – Modellparameter: Wasservolumen $V_w = 960 \text{ m}^3$, Wasseroberfläche $A = 312,5 \text{ m}^2$, Volumen der Schwimmbadhalle $V_a = 5760 \text{ m}^3$, Wassertemperatur $\vartheta = 28^\circ\text{C}$.

	ruhige Wasseroberfläche		bewegte Wasseroberfläche		raue Wasseroberfläche	
Input						
$v_{\text{NCl}_3\text{w}}$ (m/h)	$2,2 \times 10^{-2}$		$8,8 \times 10^{-2}$		$1,6 \times 10^{-1}$	
$\rho_{\text{NCl}_3\text{w}}$ (mg/L)	0,24		0,24		0,24	
Output						
$F_{\text{MNCl}_3\text{w}}$ (g/(h m ²))	$5,3 \times 10^{-3}$		$21,1 \times 10^{-3}$		$37,7 \times 10^{-3}$	
$R_{\text{MNCl}_3\text{w}}$ (g/h)	1,65		6,60		11,8	
$R_{\text{MNCl}_3\text{w}}/V_{\text{air}}$ (mg/(m ³ h))	0,29		1,14		2,04	
$\rho_{\text{NCl}_3\text{air}}$ (mg/m ³)	Belüftung gering ¹⁾	Belüftung hoch ²⁾	Belüftung gering ¹⁾	Belüftung hoch ²⁾	Belüftung gering ¹⁾	Belüftung hoch ²⁾
	1,91	0,29	7,63	1,14	13,6	2,04

¹⁾ 0,5 Luftwechsel pro Stunde, Frischluftzufuhr 30 %

²⁾ 2 Luftwechsel pro Stunde, Frischluftzufuhr 50 % (normaler Betrieb der RLT-Anlage)

4.4 Toxikologische Untersuchungen von stickstoffhaltigen Desinfektionsnebenprodukten und Schwimmbeckenwasserextrakten

In vitro-Testsysteme werden als Basisprüfung zur Ermittlung der toxikologischen Potenziale von Substanzen in der Umwelt eingesetzt. Die angewendete erweiterte in-vitro-Toxizitätstestung, die sowohl eine Gentoxizitäts- als auch eine Zytotoxizitätsprüfung einschließt, diente zur Ermittlung von Wirkpotenzialen der untersuchten DNP. Der Grund der Durchführung von Zytotoxizitätstests lag in der Erfassung von wirksamen Schadstoffkonzentrationen, die somit eine Abgrenzung zur Gentoxizität zulassen. Als Testverfahren zur Bestimmung der Zytotoxizität von DNP kamen Verfahren zum Einsatz, mit denen physiologische Zellvorgänge bis hin zur Abtötung beobachtet werden konnten. Entzündungsreaktionen, die Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies, Apoptose, Nekrose sowie die metabolische und die Lactat-Dehydrogenase-Aktivität wurden als zellphysiologische Veränderungen nach Einwirkung von DNP beobachtet. Bei ausreichend langer Einwirkung des Schadstoffes können morphologische Reaktionen hervorrufen werden, die zelluläre Abwehrmechanismen wie Fremdstoffentgiftung, DNA-Reparatur und Immunkompetenz stören. Daraus können nicht gentoxische Substanzen, welche in Abbildung 35 als „multiple“ toxische Substanzen bezeichnet werden, über ihre zytotoxische Wirkung zu einem regenerativen Zellwachstum führen. Im nicht-zytotoxischen Konzentrationsbereich ist mit keiner erhöhten Mutationsrate zu rechnen. Somit kann bei diesen indirekt gentoxischen Schadstoffen eine Wirkschwelle angegeben werden. Bei gentoxischen Kanzerogenen dagegen kann keine Wirkschwelle angegeben werden (Grummt 2010). In Abbildung 35 ist die angewendete Teststrategie schematisch dargestellt. Die toxikologischen Untersuchungen wurden am Umweltbundesamt, Dienstgebäude Bad Elster Fachgebiet 3.6 durchgeführt.

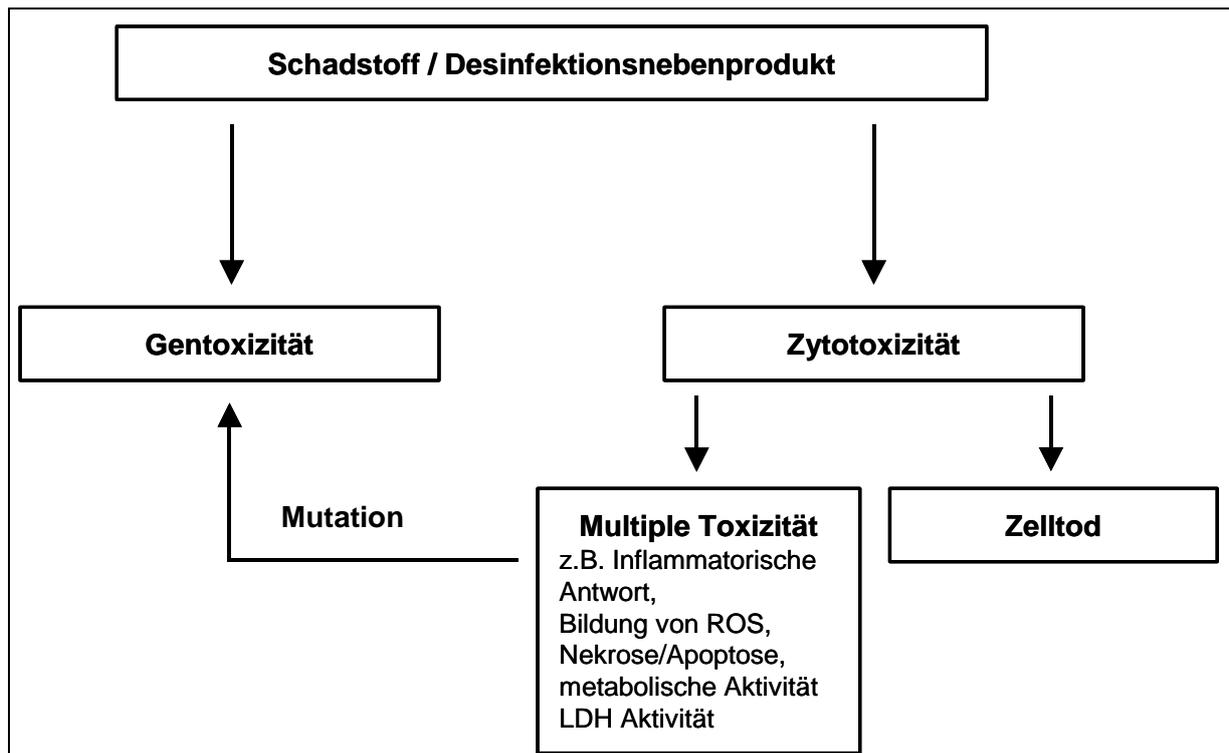


Abbildung 35: Schema der Strategie der erweiterten in-vitro Toxizitätsprüfung.

4.4.1 Untersuchung der Wirkung von Trichloramin auf Lungenzellen

Über die akute inhalative Toxizität von NCl_3 ist bisher wenig bekannt. In einer einzigen Studie von Barbee et al. 1983 wurde ein LC_{50} -Wert von $550 \text{ mg/m}^3 \text{ NCl}_3$ in Ratten bestimmt. Aktuelle Veröffentlichungen von Bernard et al. 2006; Bernard et al. 2003; Levesque et al. 2006; Nickmilder und Bernard 2007 zur möglichen Asthmaauslösung durch NCl_3 zeigen die Bedeutung der Entwicklung eines Testsystems, mit dem kausale Zusammenhänge zwischen einer NCl_3 -Exposition und dem toxikologischen Effekt geklärt werden können. Dazu wurde eine experimentelle Anordnung konzipiert, die aus den einzelnen aufeinanderfolgenden Stufen einer Trichloraminsynthese-, Gasreinigungs-, Verdünnungs-, Analyse- und Expositionseinheit besteht. Die Auswahl der humanen Lungenepithelzelllinie A-549 sowie die biologischen Endpunkte zur Bewertung des Asthma auslösenden Potenzials von Trichloramin erfolgte entsprechend der im Umweltbundesamt, DG Bad Elster Fachgebiet II 3.6 eingesetzten Teststrategie.

4.4.1.1 Kontinuierliche Erzeugung von Trichloramin-Gasströmen und Anwendung des Expositionsmodells „CULTEX®“

Mit der Anordnung (Abbildung 9) war es möglich, definierte NCl_3 -Konzentrationen und reine NCl_3 -Gasströme kontinuierlich über die gesamte Expositionsdauer zu erzeugen. Das konnte anhand der Ergebnisse aus den Messungen der UV-Absorption und Chlorid-Konzentration

gezeigt werden. Die kontinuierliche Erzeugung wurde durch die Messungen von NCl_3 , welches aus einem Teilstrom in Isooctan aufgefangen wurde, kontrolliert. Die Ergebnisse, die in Abbildung 36 dargestellt sind, wurden auf die Expositionskonzentration in der Kammer nach Verdünnung mit synthetischer Luft normiert. Für die Experimente mit niedrigen NCl_3 -Konzentrationen betragen die Probenahmeintervalle 30 Minuten (Abbildung 36a), für höhere NCl_3 -Konzentrationen waren die Probenahmeintervalle 20 Minuten (Abbildung 36b) und 15 Minuten (Abbildung 36c). Nach einer Vorlaufzeit von 90 Minuten, die nur zum Teil in der Abbildung 36 berücksichtigt wurde, konnten konstante NCl_3 -Bedingungen mit einer Standardabweichung von $0,02 \text{ mg/m}^3$ bis $0,09 \text{ mg/m}^3$ ($n = 4$) in der Expositionskammer erhalten werden.

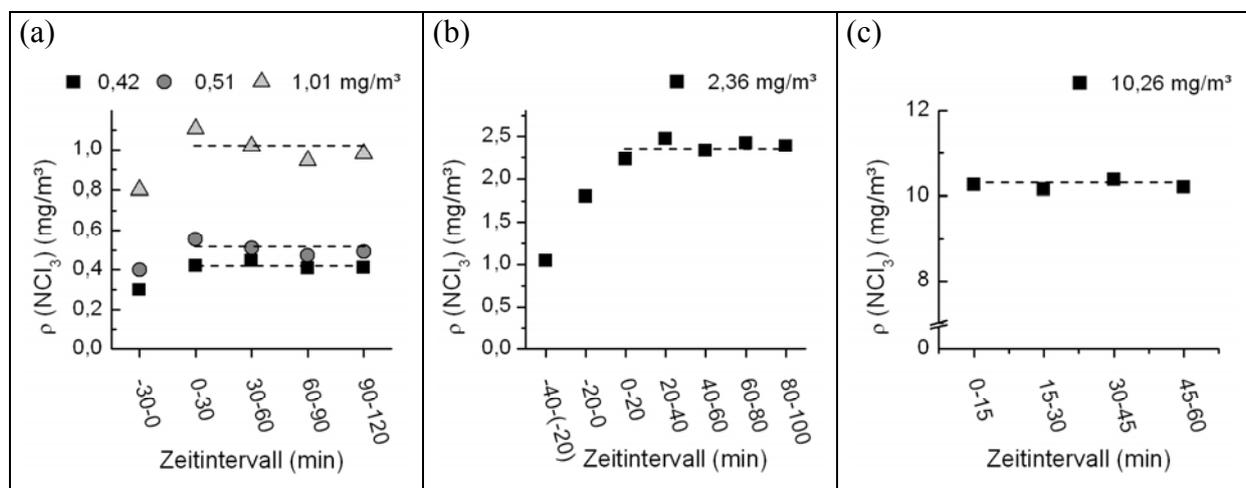


Abbildung 36: Beispiele für verschiedene NCl_3 -Konzentrationen in dem CULTEX®-Modul. Die Probenahmeintervalle betragen a) 30 min b) 20 min c) 15 min.

Die Bestimmung der verdünnten NCl_3 -Gasströme, die für die Expositionsexperimente verwendet wurden, erfolgte direkt am Gasausgang (Abbildung 9). Die Abweichungen in den wässrigen Arsen(III)-oxid und Natriumcarbonat-haltigen Lösungen aufgefangene Gasströme, in denen das NCl_3 zu Chlorid-Ionen reduziert wurde, zu den kontinuierlichen Messungen im Teilstrom war maximal 30 %. Mit den Messungen von freiem und gebundenem Chlor in der 4. Waschflasche der Gasreinigung wurde die Gasreinheit bestimmt. Ein Gasstrom mit $0,5 \text{ mg/m}^3$ NCl_3 enthielt $0,36 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ freies Chlor und $0,47 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ gebundenes Chlor. In Bezug auf die NCl_3 -Konzentration lag die Verunreinigung mit Chlor und anderen Chloraminen unter 0,1 %. Bei höher konzentrierten Expositionsversuchen lag die Verunreinigung ebenfalls unter 0,1 % und konnte daher vernachlässigt werden.

4.4.1.2 Zellvitalität und biologische Effekte nach der Exposition mit Trichloramin

Im nächsten Schritt wurden mit dem beschriebenen Versuchsaufbau zytotoxische Effekte und die Auslösung von Entzündungsreaktionen bei A-549 Lungeneithelzellen nach Exposition mit den Testgasen NCl_3 und NO_2 untersucht. NO_2 diente als Positivkontrolle. Die Zellen in der CULTEX[®]-Kammer wurden für eine Stunde mit Konzentrationen von 0,01 bis 40 mg/m^3 NCl_3 und 4,2 bis 12,4 mg/m^3 NO_2 exponiert. Nach der Exposition wurden die Lebendzellzahlen und die in das Zellmedium abgegebenen Konzentrationen an Biomarkern für Entzündungen (IL-6, IL-8) bestimmt. Alle Ergebnisse aus den Expositionsexperimenten wurden auf die simultan durchgeführten Kontrolleexperimente, bei denen die A-549-Zellen mit synthetischer Luft in einer zweiten CULTEX[®]-Kammer exponiert wurden, bezogen. Die Ergebnisse der Lebendzellzahlen nach der Exposition mit NCl_3 und NO_2 berechnet als Verhältnis zu der Anzahl an lebenden Kontrollzellen sind in Abbildung 37a, b gezeigt. Mit zunehmender Konzentration an NCl_3 und NO_2 wurden signifikant abnehmende relative Lebendzellzahlen beobachtet. Eine 50 %ige Abnahme der Zellvitalität (IC_{50} , 50 % inhibitory concentration) wurde bei 24 mg/m^3 NCl_3 und 11 mg/m^3 NO_2 erhalten. Die verwendete experimentelle Konfiguration zeigte sich als etwas empfindlicher als die in der Literatur von Bakand et al. 2007 beschriebene. Die Autoren ermittelten für NO_2 einen IC_{50} -Wert von $20,7 \pm 6,7$ mg/m^3 nach einer einstündigen Exposition von A-549-Lungenzellen und anschließender Messung der Zellvitalität mit Hilfe eines ATP-Assays.

Die Ergebnisse zur Induktion von Entzündungsparameter (IL-6, IL-8) nach einer Expositionszeit von einer Stunde mit NCl_3 und NO_2 und einer Erholungszeit von zwei Stunden sind in Abbildung 38 gezeigt. Im Vergleich zu den Kontrollzellen konnten in dem Zellkulturüberstand der mit 4,2 bis 12,4 mg/m^3 NO_2 exponierten Zellen keine signifikant erhöhten Konzentrationen an IL-6 nachgewiesen werden (Abbildung 38a). Bei der Exposition mit NCl_3 war zwischen 1,2 und 20 mg/m^3 ebenfalls keine signifikante IL-6 Induktion messbar. Jedoch nach Exposition mit höheren NCl_3 -Konzentrationen von 20 bis 30 mg/m^3 waren die Konzentrationen an IL-6 im Zellkulturüberstand (148,6 %, $p < 0,01$) im Vergleich zu den Kontrollzellen (100 %) signifikant erhöht. Allerdings führten NCl_3 -Konzentrationen von über 30 mg/m^3 NCl_3 zu einer Abnahme der IL-6 Induktion (52,9 %, $p < 0,01$) (Abbildung 38b). Eine Erklärung hierfür ist die abnehmende Zellvitalität bei höheren NCl_3 -Konzentrationen ($\text{IC}_{50} = 24$ mg/m^3).

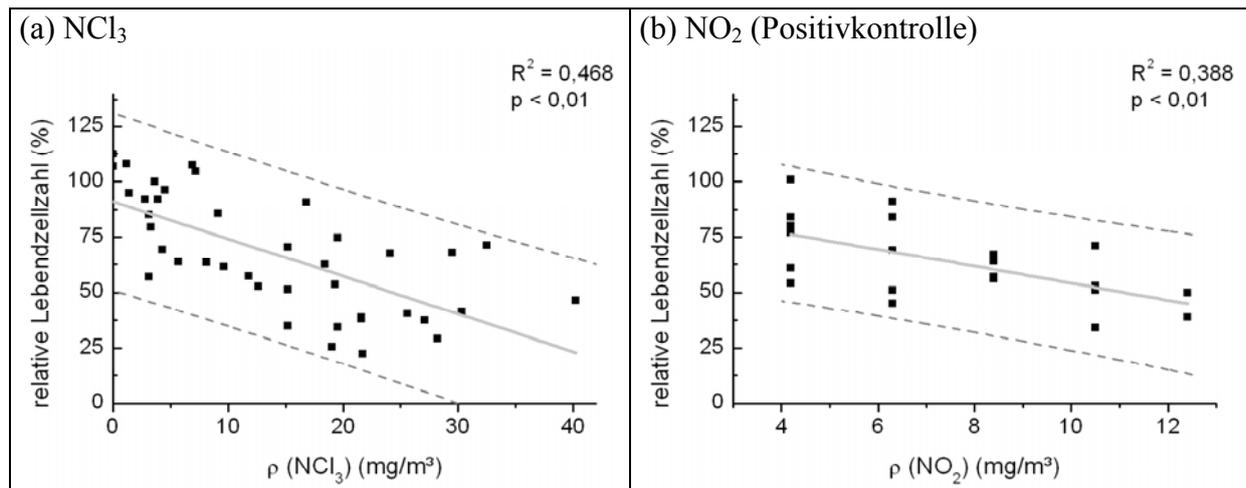


Abbildung 37: Relative Lebendzellzahlen von A-549-Lungenzellen nach einstündiger Exposition mit verschiedenen Konzentrationen an a) NCl_3 und b) NO_2 . Relative Lebendzellzahlen = Lebendzellzahl der exponierten Zellen/ Lebendzellzahl der Kontrollzellen x 100 (Prognoseintervall $p = 0,05$).

Die Induktion der IL-8 Freisetzung wurde als zweiter Parameter für eine Entzündungsantwort ausgewählt. Die Zytokine IL-8 werden als eine der wichtigsten Zytokine, die für die Entzündungsreaktionen verantwortlich sind, betrachtet. Somit wird eine sensitive Antwort der Zellen auf Stoffe mit entzündungsauslösendem Potenzial erwartet. In Abbildung 38c sind die Konzentrationen an IL-8 im Zellkulturüberstand nach einer einstündigen Exposition mit NCl_3 und zweistündiger Erholungsphase gezeigt. Bei NCl_3 -Konzentrationen von 6,5 bis 10 mg/m^3 konnte keine signifikante IL-8 Erhöhung im Vergleich zu den Kontrollzellen (100 %) beobachtet werden. NCl_3 -Konzentrationen von 10 bis 20 mg/m^3 und 20 bis 30 mg/m^3 erhöhten die IL-8 Induktion signifikant ($p < 0,01$) auf 156 % und 130 %. Bei NCl_3 -Konzentrationen von mehr als 30 mg/m^3 wurden geringere IL-8 Konzentrationen im Zellüberstand der exponierten Zellen im Vergleich zu den Kontrollzellen nachgewiesen (44 %, $p < 0,01$). Als Ursache wird wiederum die Zytotoxizität von NCl_3 vorgeschlagen.

Die Ergebnisse demonstrieren, dass dieser experimentelle Aufbau geeignet für die Untersuchung von toxikologischen Effekten von NCl_3 auf Lungenzellen ist. Die Lungenzelllinie A-549 wurde bereits in anderen in-vitro Studien zur Untersuchung inhalativer Toxizität charakterisiert und etabliert (Persoz et al. 2010). Die Eigenschaften der alveolaren Epithelzelllinie A-549, welche einige Differenzierungsmerkmale von alveolaren Epithelzellen Typ II enthält erwiesen sich als geeignet für lungenspezifische Toxizitätsuntersuchungen. Die kritischen Endpunkte Zytotoxizität und die Freisetzung der Zytokine IL-6 und IL-8 wurden im Zusammenhang mit dem möglichen Wirkungsmechanismus der unpolaren und oxidierenden Verbindung NCl_3 betrachtet. Die gemessenen zytotoxischen Effekte von NCl_3 liegen in der gleichen Größenordnung wie NO_2 , einem Umweltschadstoff. Mit dem Parameter

Zytotoxizität werden Membranschädigungen, welche als möglicher Wirkmechanismus von NCl_3 gilt (Bernard et al. 2003), miterfasst. Die Messung der Zytotoxizität diente zudem zur Beurteilung des Zellstatus in dem experimentellen Versuchsaufbau. Die nach Exposition mit reiner Luft und mit dem toxischen Agens (NCl_3 und NO_2) signifikanten Unterschiede in den Lebendzellzahlen zeigen, dass bei einem Gasfluss von 5 mL/min/Transwell in der CULTEX[®]-Kammer eine dynamische und kontinuierliche Exposition mit stetigem Austausch der Atmosphäre oberhalb des Zell-Monolayers ohne Austrocknung der Zellen stattfindet.

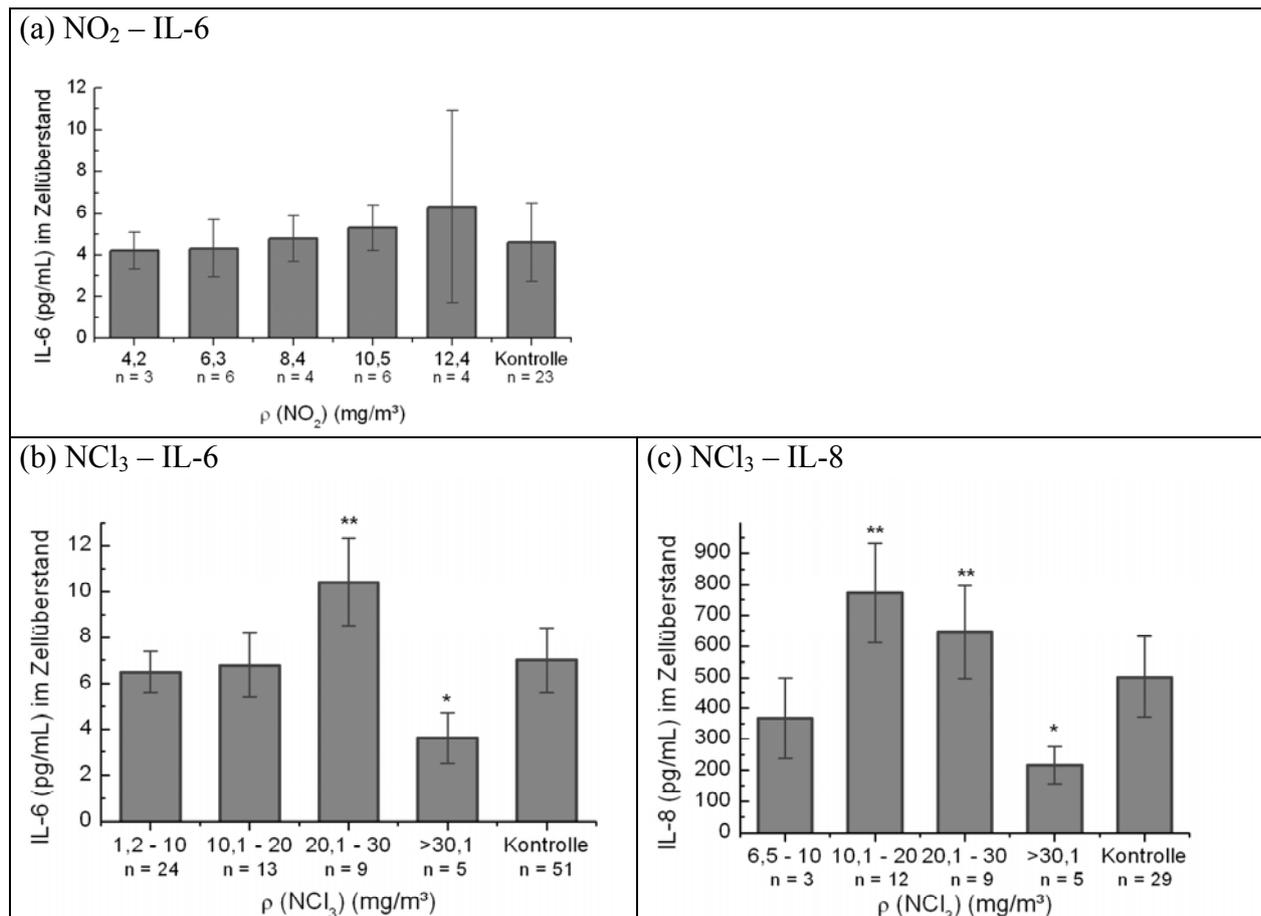


Abbildung 38: Induktion von Entzündungsparametern (IL-6 (a,b) und IL-8 (c)) nach einer einstündigen Exposition von Lungenzellen (A-549) und einer Erholungszeit von 2 Stunden. (Fehlerbalken, 1 σ ; p-Wert < 0,01 (t-Test) = statistisch signifikant **signifikante Inhibition *signifikante Stimulation).

Die Freisetzung von pro-inflammatorischen Zytokinen in das Medium ist eine typische Reaktion von A-549-Zellen nach einer Stimulierung durch Umweltallergene. Es wird angenommen, dass die Zytokine IL-6 und IL-8 bei der Entzündung des Atemtraktes eine Rolle spielen. Die Wirkung der Zytokine IL-6 ist in der Literatur folgendermaßen beschrieben: 1) Stimulation der Mucigene was zu einer erhöhten Schleimsekretion in den Atemwegen führt 2) Förderung einer Immunstörung vom Typ Th2 und daraus folgernd die Induktion der IgE-Produktion 3) Induktion einer eosinophilen Infiltration der Atemwege. Die Zytokine IL-8 sind ein bedeutender Mediator für Neutrophile. Beide Zytokine IL-6 und IL-8

spielen eine bedeutende Rolle bei der Entstehung von Asthma (Zhang et al. 2005). In vergleichbaren in-vitro Experimenten mit A-549-Lungenzellen wurde die Induktion von Interleukinen nach Exposition mit flüchtigen organischen Verbindungen untersucht. Hier wurde eine Induktion der Zytokine IL-8 und eine Inhibition der Zytokine IL-6 bei nahezu zytotoxischen Konzentrationen beobachtet (Fischäder et al. 2008; Pariselli et al. 2009).

Mit den durchgeführten Untersuchungen konnten deutliche zytotoxische und inflammatorische Effekte von NCl_3 auf Lungenzellen gezeigt werden. Dennoch sollte im Auge behalten werden, dass in-vitro Versuche nicht die komplexe in-vivo Situation widerspiegeln können. Dennoch können grundlegende zelluläre Reaktionen unter vergleichbaren in-vivo Expositionsbedingungen an humanen Lungenzellen beobachtet werden.

4.4.1.3 Untersuchung der Wirkung von Hallenbadluft auf Lungenzellen

Das CULTEX[®]-Testsystem wurde angewendet, um toxikologische Effekte von Hallenbadluft auf A-549-Lungenzellen zu untersuchen. Die begleitend dazu ermittelten Wasserqualitätsparameter (Tabelle 31) zeigen, dass es sich um ein mäßig belastetes Schwimmbeckenwasser an beiden Untersuchungstagen handelte. Mit den gemessenen THM-Konzentrationen von 6,0 und 7,6 $\mu\text{g/L}$ werden die Anforderungen der DIN 19643-1 1997 für diesen Parameter eingehalten. Allerdings lagen die gemessenen Werte an gebundenem Chlor mit 0,24 und 0,20 mg/L leicht über dem empfohlenen Grenzwert von 0,20 mg/L . Die gemessenen NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft von 0,16 und 0,19 mg/m^3 liegen im vergleichbaren Bereich mittelstark belasteter Hallenschwimmbäder (Zirbs 2008).

Die Zytokine IL-8 und IL-6 im Zellkulturüberstand, die als Indikator für Entzündungsreaktionen dienen, wurden nach einer zweistündigen Exposition mit der Hallbadluft und einer Erholungszeit von 2, 24 und 48 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 dargestellt. Nach einer Erholungszeit von 2 Stunden konnten weder bei den Kontrollzellen noch bei den mit der Hallenbadluft exponierten Zellen die Zytokine IL-6 und IL-8 im Zellkulturmedium nachgewiesen werden (Nachweisgrenzen: 2 pg/mL IL-6 und 29 pg/mL IL-8). Nach 24 Stunden Erholung wurde eine signifikante Induktion von IL-6 von 284 % (25.11.2008) und 267 % (26.11.2008) sowie von IL-8 von 169 % und 161 % an beiden Probenahmetagen im Vergleich zu den Kontrollzellen (100 %) beobachtet. Nach 48 Stunden Erholung waren keine Zytokine IL-6 im Medium nachweisbar bzw. im Vergleich zu den Kontrollzellen die Konzentrationen an Zytokin IL-8 nicht signifikant unterschiedlich. Die Ergebnisse zeigen signifikante Effekte der Hallenbadluft auf die exponierten Lungenzellen.

Tabelle 31: Wasser- und Luftqualitätsparameter des untersuchten Hallenschwimmbades (NSB 4).

	25.11.2008	26.11.2008
Wasserqualitätsparameter		
Freies Chlor (als Cl ₂) (mg/L)	0,35	0,37
Gebundenes Chlor (als Cl ₂) (mg/L)	0,24	0,20
Harnstoff (mg/L)	0,81	0,78
DOC (mg/L)	1,3	1,3
THM (Summe als CHCl ₃) (µg/L)	6,0	7,6
AOX (a.s Chlorid) (µg/L)	124	136
Luftqualitätsparameter		
NCl ₃ (20 cm ¹) (mg/m ³)	0,19	0,16
NCl ₃ (150 cm ¹) (mg/m ³)	0,17	0,16

¹) oberhalb der Wasseroberfläche

Im Vergleich zu den Laborexperimenten mit reinen NCl₃-Gasströmen war die Abgabe der Zytokine IL-6 und IL-8 in das Zellkulturmedium zeitlich verzögert. Mögliche Ursachen liegen neben variierenden aktiven Zellzuständen in den Auswirkungen des Probentransportes und damit verbundenen verzögerten optimalen Versorgungsbedingungen im Brutschrank. Als Ursache für die geringeren Zytokin-Gehalte nach 48 Stunden im Vergleich zu den nach 24 Stunden werden physiologische Effekte, wie eine Anpassung an die Umweltbedingungen angenommen. Ähnliche Effekte wurden nach einer Exposition humaner bronchialer Epithelzellen mit NO₂ bei der Untersuchung der Zytokine IL-8 und IL-1β beobachtet (Ayyagari et al. 2004).

Jedoch kann die beobachtete Induktion der Zytokine IL-6 und IL-8 nach der Exposition mit der Hallenbadluft nicht alleine durch die in der Hallenbadluft vorhandenen NCl₃-Konzentrationen, die unter 0,2 mg/m³ lagen, erklärt werden. Bei den Laborexperimenten waren NCl₃-Konzentrationen von mehr als 10 mg/m³ für eine erhöhte Induktion von Zytokinen notwendig. Es wird angenommen, dass zusätzlich zum NCl₃ weitere flüchtige DNP in der Hallenbadluft eine Rolle spielen können. Hier sind weitere Analysen und Expositionsexperimente mit DNP-Mischungen, verschiedenen Expositions- und Erholungszeiten nötig um die toxikologischen Effekte der Hallenbadluft auf die Lungenzellen zu verstehen.

Tabelle 32: IL-6 (a) und IL-8 (b) Abgabe in das Zellkulturmedium nach einer zweistündigen Exposition von A-549-Lungenepithelzellen mit Hallenbadluft bzw. „reiner“ Luft in einem im Schwimmbadgebäude untergebrachten Büro (Kontrolle). Die Zytokin-Konzentrationen im Zellkulturmedium wurden nach Erholungszeiten von 2, 24 und 48 Stunden bestimmt.

Erholungszeit	Probe 1: 25.11.2008		Probe 2: 26.11.2008	
	Hallenbadluft	Kontrolle	Hallenbadluft	Kontrolle
	IL-6 (pg/mL)	IL-6 (pg/mL)	IL-6 (pg/mL)	IL-6 (pg/mL)
2 h	< 2	< 2	< 2	< 2
24 h	7,1	2,5	10,1	3,9
48 h	< 2	< 2	< 2	< 2
	IL-8 (pg/mL)	IL-8 (pg/mL)	IL-8 (pg/mL)	IL-8 (pg/mL)
2 h	< 29	< 29	< 29	< 29
24 h	315,4	190,4	631,7	386,1
48 h	150,4	177,3	372,9	260,4

4.4.2 Untersuchung der zyto- und gentoxischen Wirkung von organischen Chloraminen

Freies Chlor und Monochloramin wirken ohne Frage zytotoxisch und werden deshalb zur Desinfektion eingesetzt. Daneben wird HOCl von aktivierten Phagozyten in entzündetem Gewebe zur Infektabwehr produziert, das mit im Überschuss vorliegenden extrazellulären Aminosäuren zu mono-N-Chloraminen reagiert. Dazu gibt es einige biochemische Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus von HOCl und Chloraminen in verschiedenen Zelltypen (Peskin et al. 2005, Englert und Shacter 2002). Im Bereich der SBW-Desinfektion liegt HOCl meist im Überschuss zu den stickstoffhaltigen Verbindungen vor. Deshalb wurden zytotoxische sowie gentoxische Wirkungen von organischen N,N-Dichloraminen untersucht. Dazu wurden relativ stabile N,N-Dichloramine aus Propylamin und Lysin durch die Reaktion mit Chlor im Überschuss synthetisiert und über eine Festphasenextraktion von nicht reagierten Edukten gereinigt. N,N-Dichlorpropylamin war in methanolischer Lösung über einen Zeitraum von 2 Wochen stabil. In verdünnten wässrigen Lösungen ($c = 0,8 \text{ mmol/L}$) wurde eine Konzentrationsabnahme innerhalb von 24 Stunden um 25 % bei Raumtemperatur und 30 % bei 37°C bestimmt. Als dichlorierte Produkte aus Lysin wurden N,N-Dichlor-5-aminopentanal und N,N-Dichlor-5-aminopentannitril (siehe Kapitel 4.2.3) erhalten. Diese wurden über die Festphasenextraktion

nicht getrennt und somit als Summe toxikologisch untersucht. Bei den N,N-dichlorierten Produkten aus Lysin (N-DCILys) wurde eine Konzentrationsabnahme in methanolischer Lösung von 5 % in einer Woche und in wässriger Lösung von 15 % innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur bestimmt. Als Zytotoxizitätstests kamen zum Nachweis von Nekrose der Lactatdehydrogenase-Test (LDH-Test) in Kombination mit dem XTT-Test (XTT Umsatz zu einem Formazan-Salz) bei Untersuchungen an HepG2-Zellen zur Anwendung. Apoptose und Nekrose wurden gleichzeitig an JURKAT-Zellen durch die Annexin V-FITC-Propidium-Iodid Färbung und anschließender durchflusszytometrischer Bestimmung untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 33 gezeigt. Während die Reinsubstanzen in den untersuchten Konzentrationen nicht zytotoxisch (Lysin) bzw. nur sehr gering zytotoxisch (Propylamin) wirkten, zeigte N,N-Dichlorpropylamin in höheren Konzentrationen schwach zytotoxische und N-DCILys stark zytotoxische Effekte. Mit dem XTT-Test, der für die Beurteilung von metabolischer Aktivität lebender Zellen herangezogen wird, wurde eine 50 %ige Abnahme an vitalen HepG2-Zellen nach einer Expositionszeit von 20 Stunden mit 0,093 mmol/L N-DCILys bestimmt.

Ein Anstieg der LDH-Aktivität im Kulturmedium zeigt die Freisetzung intrazellulärer LDH aufgrund Membranschädigungen an. Die Exposition mit 0,04 – 7,7 mmol/L N-DCILys führte aber im Vergleich zu unbelasteten Zellen (Kontrollproben) zu geringerer LDH-Aktivität im Medium. Das lässt die Schlußfolgerung zu, dass die Substanz eine Hemmung der LDH-Aktivität bewirkt. Im Gegensatz zum XTT Test ist dadurch der Nachweis der LDH-Freisetzung für diese Substanz ein ungeeigneter Zytotoxizitätstest.

Nach einer zweistündigen Exposition von JURKAT-Zellen mit 0,08 mmol/L N-DCILys wurden 5 % apoptotische Zellen und 7 % nekrotische Zellen beobachtet. Eine Erhöhung der Konzentration führte zur starken Nekrose ($LC_{50} = 0,23$ mmol/L). Nach einer Exposition mit 0,24 mmol/L N-DCILys waren 60 % nekrotische und 9 % apoptotische Zellen nachweisbar.

Der Vergleich mit Literaturdaten von HOCl und Monochloramin zeigte, dass die zytotoxische Wirkung von N-DCILys in der Größenordnung von HOCl und Monochloramin lag. Es wurde über zytotoxische Effekte an JURKAT-Zellen, humanen Endothelzellen (HUVEC) sowie Fibroblasten berichtet. Midwinter et al. 2006 zeigte nach einer 15-minütigen Exposition von JURKAT-Zellen mit 0,05 mmol/L HOCl eine 80 %ige Abnahme der GAPDH Aktivität sowie 90 %ige Abnahme der GSH-Konzentration. In einer weiteren Studie an HUVEC-Zellen von Vissers et al. 1999 wurden nach einer Expositionszeit von 6 h mit 0,025 – 0,04 mmol/L HOCl 10 – 20 % apoptotische Zellen und bei einer Konzentration von $> 0,05$ mmol/L HOCl überwiegend nekrotische Zellen beobachtet. Ogino et al. 2000 berichtete von einer schwachen

aber signifikanten apoptotischen Wirkung nach einer dreistündigen Exposition von JURKAT-Zellen mit 0,05 mmol/L NH_2Cl (2,5 % apoptotische Zellen). Die Anzahl an nekrotischen Zellen lag bei dem untersuchten Konzentrationsbereich (0,02 – 0,07 mmol/L) unter 6 %. Geringere zytotoxische Effekte von monochlorierten Aminosäuren als von HOCl und NH_2Cl wurden auf eine geringere Zellpermeabilität zurückgeführt (Peskin et al. 2005). Zudem wurde von einem entscheidenden Einfluss des Zellmediums auf den Mechanismus des Zelltodes bei der Exposition mit HOCl berichtet (Englert und Shacter 2002). HOCl wirkte in einem Medium ohne FCS und RPMI nekrotisch und im Vollmedium vorwiegend apoptotisch. Dies wurde auf die Reaktion von HOCl mit den im Medium enthaltenen Aminosäuren zu N-Chloraminen zurückgeführt und mit Untersuchungen von stabilen Chloraminen wie Monochlor-Taurin und Monochlor-N- α -acetyl-Lysin bestätigt. Zu dichlorierten Aminen gibt es Untersuchungen mit dem Stamm *Staphylococcus aureus* (Coker et al. 2008), in der abnehmende LD_{50} -Werte in der Reihe von $\text{NHCl}_2 > \text{HOCl} > \text{NH}_2\text{Cl}$ berichtet wurden. Stabile Dichloramine wie Dichlor-Taurin und Dichlor-N- α -acetyl-Lysin zeigten keine zytotoxischen Effekte. Dagegen wurde bei instabilen dichlorierten Aminosäuren und Peptiden die Zytotoxizität durch freigesetztes NH_2Cl und NHCl_2 erklärt. Werden die Ergebnisse aus den Literaturdaten auf die durchgeführten Untersuchungen mit N-DCILys übertragen, sind hier Hinweise gegeben, dass Austauschreaktionen und eine Freisetzung von Monochloramin und Dichloramin in das Nährkulturmedien wahrscheinlich sind. N,N-Dichlorpropylamin ist ausreichend stabil und ist unzureichend membranpermeabel, so dass diese Substanz keine Schädigung der Zellen verursachen kann.

Die gentoxische Untersuchung von N,N-Dichlorpropylamin und N-DCILys Verbindungen erfolgte mit dem Ames-Test. Es wurden die beiden Stämme *Salmonella Typhimurium* TA 98 und TA 100 mit und ohne der Enzymmischung S9, die eine metabolische Aktivierung ermöglicht, untersucht. In allen Testvarianten konnten für N-DCILys und N,N-Dichlorpropylamin ausschließlich zytotoxische Effekte gezeigt werden. Nicht chloriertes Lysin und Propylamin dagegen zeigten keine bzw. geringe Effekte. Wie bereits mit den verschiedenen Testsystemen (Tabelle 33) gezeigt wurde, reagiert vor allem N-DCILys schnell mit den Zellkomponenten. Zudem sind die Chloramine in der Lage, das Histidin und Biotin, welches für den Mutagenitätstest benötigt wird, umzusetzen. Somit kann dieser Test nicht direkt mit den Ergebnissen von weniger toxischen oder reaktiven Verbindungen verglichen werden (Thomas et al. 1987). Ein Teil der SBW-Extrakte (Kapitel 4.4.4) zeigte in Abhängigkeit des Anreicherungs-faktors im Ames-Test ebenfalls vermehrt zytotoxische Effekte. Allerdings ist hier aufgrund der Komplexität der SBW-Probe keine eindeutige

Zuordnung zu einzelnen Substanzen möglich. Aber da einige der organischen Dichloramine eine ausreichende Stabilität und Lipophilie besitzen, lassen sich diese Verbindungen mit einer Festphasenextraktion anreichern. Somit können diese Verbindungen einen gewissen Beitrag zu der gemessenen zytotoxischen Wirkung der SBW-Extrakte im Ames-Test leisten. HOCl, NH₂Cl und NHCl₂ werden dagegen bei der Festphasenextraktion abgetrennt und können somit in den Extrakten keine Rolle mehr spielen.

Tabelle 33: Zytotoxizität von Chlorungsprodukten aus Propylamin und Lysin.

	2 h Exposition von JURKAT-Zellen (0,02 – 20 mmol/L)		20 h Exposition von Hep G2-Zellen (0,04 – 7,7 mmol/L)	
	Nekrose	Apoptose	LDH	XTT
Propylamin Reinsubstanz	gering nekrotisch (10 % nekrotische Zellen bei 20 mmol/L)	gering apoptotisch (10 % apoptotische Zellen bei 20 mmol/L)	gering toxisch (LC ₅₀ = 6,48 ± 1,71 mmol/L)	gering toxisch (LC ₅₀ =4,44± 2,19 mmol/L)
N,N-Dichlor- propylamin	leicht nekrotisch (5 % nekrotische Zellen bei 1,25 mmol/L; LC ₅₀ 3,6 + 1,2 mmol/L)	leicht apoptotisch (7 % und 13 % apoptotische Zellen bei 1,25 und 2,5 mmol/L)	nicht toxisch	gering toxisch (bei 3,6 mmol/L 70 % Vitalität)
L-Lysin Reinsubstanz	negativ	negativ	nicht toxisch	gering toxisch (bei 3,1 mmol/L 89 % Vitalität)
Chlorungs- produkte aus L-Lysin	nekrotisch (7 % nekrotische Zellen bei 0,08 mmol/L; LC ₅₀ 0,23 ± 0,07 mmol/L)	apoptotisch (5 % und 11 % apoptotische Zellen bei 0,08 und 0,48 mmol/L)	als Zytotoxizitätstest für diese Substanz ungeeignet	zytotoxisch (LC ₅₀ = 0,093 ± 0,001 mmol/L)

4.4.3 Untersuchung der zyto- und gentoxischen Wirkung von Desinfektionsnebenprodukten aus polyquaternären Ammoniumverbindungen

Die polyquaternären Ammoniumverbindungen im SBW werden zur Bekämpfung von Problemen mit Algenbewuchs eingesetzt. Somit wirken diese Substanzen auf Bakterien, Algen und Viren toxisch. Die polyquaternären Ammoniumverbindungen reagieren mit Chlor (siehe Kapitel 4.2.4) zu kurzkettigeren und chlorierten organischen Verbindungen, die über den AOX bestimmt werden können. Mit diesem Ansatz wurde die zyto- und gentoxische Wirkung der Algizide vor und nach der Reaktion mit Chlor untersucht. Dabei wurde ein Reaktionsansatz von Polyquat und Chlor mit $c(\text{DOC}) = 70 \text{ g/L}$ und $c(\text{Cl}_2) = 10 \text{ g/L}$ gewählt, so dass kein Einfluss durch vorhandenes freies Chlor auf die toxikologischen Untersuchungen bestand. Deutlich zu erkennen war die abnehmende zytotoxische Wirkung des Polyquat nach der Reaktion mit Chlor (Tabelle 34). Die positiven Befunde des LDH-Tests sowie XTT-Tests zeigten, dass Polyquat sowohl membranschädigend wirkt, als auch die metabolische Aktivität der Zellen herabsetzt. Für Polyquat konnte ein LC_{50} -Wert von 3,44 mg/L DOC mit dem LDH-Test und von 3,24 mg/L DOC mit dem XTT-Test ermittelt werden. Nach der Reaktion von Polyquat mit Chlor liegen die LC_{50} -Werte im LDH-Test mit 7,04 mg/L DOC und im XTT-Test mit 6,25 mg/L DOC höher. Mit der durchflusszytometrischen Untersuchung der exponierten und mit Annexin V-FITC-Propidium-Iodid gefärbten JURKAT-Zellen konnte gezeigt werden, dass der Zelltod vorwiegend durch Apoptose verursacht wird.

Tabelle 34: Zytotoxische Wirkung von Polyquat vor und nach der Reaktion mit Chlor (Reaktionsansatz: $\rho(\text{DOC}) = 70 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Cl}_2) = 10 \text{ g/L}$).

	2 h Exposition von JURKAT-Zellen		20 h Exposition von Hep G2-Zellen	
	Nekrose	Apoptose	LDH	XTT
Polyquat	gering nekrotisch (16 % nekrotische Zellen bei 1,6 g/L DOC)	apoptotisch ($\text{LC}_{50} = 0,16 \text{ g/L}$)	zytotoxisch ($\text{LC}_{50} = 3,44 \text{ mg/L}$)	zytotoxisch ($\text{LC}_{50} = 3,24 \text{ mg/L}$)
Polyquat gechlort	gering nekrotisch (28 % nekrotische Zellen bei 1,8 g/L DOC)	apoptotisch ($\text{LC}_{50} = 0,26 \text{ g/L}$)	zytotoxisch ($\text{LC}_{50} = 7,04 \text{ mg/L}$)	zytotoxisch ($\text{LC}_{50} = 6,25 \text{ mg/L}$)

Mit dem Ames-Test (Salmonella Typhimurium Stämme TA 98 und TA 100 mit und ohne S9-Mix) konnten keine gentoxische Effekte durch Polyquat vor und nach der Reaktion mit Chlor

bestimmt werden. Polyquat zeigte im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich (0,10 – 25 g/L DOC) stark zytotoxische Eigenschaften auf die Salmonella-Stämme. Nach der Reaktion mit Chlor konnte bei DOC-Konzentrationen von $\leq 0,55$ g/L keine Zytotoxizität mehr beobachtet werden.

Im zweiten Schritt wurden die in Kapitel 4.2.4 nach Molekülgröße über eine Ultra- und Nanofiltrationsmembran aufgetrennten Fraktionen des Polyquats vor und nach einer Standardchlorung sowie des SBW 1 toxikologisch untersucht (Tabelle 35). Für die Modellansätze wurden realistische Polyquat-Konzentrationen von 6 mg/L DOC eingesetzt. Daneben wurde ein Teil der Fraktionen zum einen über eine mit Aktivkohle befüllte SPE-Kartusche und Elution mit Dichlormethan um den Faktor 500 und zum anderen über eine flüssig-flüssig Extraktion mit Methyl-tert-butylether (MtBE) um den Faktor 1000 angereichert. Mit dem Zytotoxizitätstest, der Bildung von ROS in exponierten JURKAT-Zellen konnte eine zytotoxische Wirkung in dem UF-Konzentrat der Polyquat-Probe festgestellt werden. Diese Fraktion enthält 88 % des gesamten DOC-Gehaltes (Abbildung 31, Kapitel 4.2.4) der polyquaternären Ammoniumverbindung. Die niedermolekularen Fraktionen zeigten keine Zytotoxizität. Zudem zeigte die SBW-Probe, die direkt nach der Zugabe des Algizides durch den Bademeister entnommen wurde, eine erhöhte Zytotoxizität. In allen Fraktionen der Ansätze nach einer Standardchlorung, durch die polyquaternäre Verbindungen zu kleineren Molekülen gespalten wurden (siehe Kapitel 4.2.4), konnten keine zytotoxischen Eigenschaften auch nach einer Anreicherung erhalten werden. Hiermit wird bestätigt, dass der hochmolekulare Anteil des Polyquats am stärksten zu der zytotoxischen Wirkung beiträgt. Keine erhöhte Zytotoxizität geht von den gebildeten chlorierten organischen Verbindungen aus, die nach der Chlorung der Algizide als AOX bestimmt wurden.

In allen Fraktionen konnten im Ames-Test (*Salmonella thyimurium* TA 98, TA 100 in den Varianten mit und ohne metabolischer Aktivierung) keine toxikologischen signifikanten Effekte ermittelt werden. Zwar waren zum Teil leicht zytotoxische Effekte mit Induktionsfaktoren von $\leq 0,8$ und leicht genotoxische Effekte mit Induktionsfaktoren $\geq 1,2$ in bestimmten Fraktionen nachweisbar, die sich aber meist in der Doppelbestimmung nicht bestätigten. Somit ist zunächst von keiner erhöhten toxikologischen Wirkung der chlorierten Reaktionsprodukte aus den polyquaternären Ammoniumverbindungen auszugehen.

Tabelle 35: Untersuchung von Fraktionen aus dem SBW1 und Polyquat vor und einer Standardchlorung. Polyquat wurde in Konzentrationen von 6 mg/L DOC eingesetzt. Die Standardchlorung wurde mit 20 mg/L Cl₂ durchgeführt. (UF-Membran: 1 kDa; NF-Membran: 0,2 kDa).

Bezeichnung der Probe	Zytotoxizität-ROS-Bildung			Gentoxizität-Ames-Test					
	JURKAT-Zellen			TA 98	TA 98	TA100	TA100	TA100	TA100
	direkt	MtBE-Extrakt	A-Kohle-Extrakt	-S9	+S9	-S9	-S9	-S9	+S9
SBW	+	-		0,6	1,1	1,2	0,9		0,9
SBW+Chlor	-	-		0,8	0,8	1,0	0,9		1,0
SBW+Chlor Konzentrat UF-1	-	-		0,8	0,9	1,0	1,0		0,9
SBW+Chlor Konzentrat UF-2	-	-		1,0	1,2	0,9	1,3		1,0
SBW+Chlor Konzentrat NF-1	-	-		0,8	1,0	0,9	1,3		1,0
SBW+Chlor Konzentrat NF-2	-	-	-	0,8	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0
SBW+Chlor Permeat NF-1	-	-		1,0	1,0	0,9	1,0		1,0
SBW+Chlor Permeat NF-2	-	-	-	0,8	1,1	0,9	1,0	0,9	1,0
Polyquat+Chlor Konz. UF-1	-	-		0,8	1,0	0,9	1,0		0,9
Polyquat+Chlor Konz. UF-2	-	-		0,8	1,1	1,0	1,1		0,9
Polyquat+Chlor Konz. NF-1	-	-	-	0,9	1,2	0,9	1,1	0,9	1,0
Polyquat+Chlor Konz. NF-2	-	-	-	0,8	0,9	0,9	1,0	0,7	1,0
Polyquat+Chlor Permeat NF-1	-	-	-	0,7	1,0	1,0	0,9	0,7	0,9
Polyquat+Chlor Permeat NF-2	-	-	-	0,7	1,0	0,9	0,6	0,8	1,1
Polyquat Konzentrat UF-1	++	-		0,7	1,0	1,0	0,6		1,1
Polyquat Konzentrat UF-2	(+)	+		0,8	1,2	1,0	0,8		1,0
Polyquat Konzentrat NF-1	-	-	-	0,9	1,2	0,9	0,9	0,7	1,0
Polyquat Konzentrat NF-2	-	-		0,8	1,1	1,1	1,0		1,1
Polyquat Permeat NF-1	-	-	-	0,8	1,1	1,1	0,6	1,2	1,1
Polyquat Permeat NF-2	-	-		0,7	1,1	1,1	0,6		1,0
Blank Chlor Konzentrat UF-1	-	-		0,9	1,1	1,0	0,9		1,0
Blank Chlor Konzentrat NF-1	-	-	-	0,9	1,2	1,0	0,6	1,2	0,9
Blank Chlor Permeat NF-1	-	-	-	1,1	1,1	1,1	0,6	0,9	0,8

4.4.4 Toxikologische Untersuchung von Schwimmbeckenwasserextrakten

Schwimmbeckenwasserproben aus unterschiedlichen Becken und zu unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten wurden über XAD-7 Säulen um den Faktor 2000 angereichert. Vor der toxikologischen Untersuchung erfolgte ein Lösungsmittelwechsel. Es sei angemerkt, dass flüchtige DNP durch dieses Anreicherungsverfahren nicht quantitativ wiedergefunden werden. Auch sehr kleine und polare Verbindungen wie das Dialdehyd Glyoxal werden nicht auf dem unpolaren Material XAD-7 zurückgehalten und werden somit bei der toxikologischen Betrachtung nicht berücksichtigt. Parallel zur toxikologischen Untersuchung wurden Grund- und Summenparameter in allen SBW-Proben bestimmt und eine erweiterte gaschromatographische und massenspektrometrische Bestimmung der SBW-Extrakte durchgeführt. Auf diese Untersuchungen wird näher im Kapitel 4.5 eingegangen.

Die erhaltenen SBW-Extrakte wurden mit dem Basistest der Gentoxizitätsprüfung, dem Ames-Test, untersucht. Der Stamm Salmonella Typhimurium TA 100 in der Version ohne metabolische Aktivierung (-S9) kam zum Einsatz. Diese Testvariante ist in der Literatur zum Nachweis direkt wirkender mutagener DNP wie dem MX beschrieben (Richardson et al. 2007). Die Ergebnisse der im Ames-Test untersuchten um den Faktor 2000 angereicherten SBW-Extrakte sind in Tabelle 36 zusammengefasst. Bei der Auswertung wurde die Revertanzahl in der Probe durch die Anzahl der spontanen Revertanten in der Negativkontrolle dividiert. Der erhaltene Wert ist als Induktionsfaktor (IF) angegeben. Proben mit IF-Werten ≥ 2 werden als gentoxisch eingestuft. IF-Werte von 1 bedeuten, dass weder eine Gentoxizität noch Zytotoxizität messbar ist. Proben mit IF-Werten $< 0,8$ weisen auf Zytotoxizität hin. In den SBW-Extrakten SB 1, FBA 2, NSB 4 und SB 4 wurden erhöhte IF-Werte im Vergleich zur Kontrolle erhalten, was auf eine Gentoxizität hinweist. Bei den Proben aus dem KPB 2 wurden hingegen wiederholt IF-Werte von $< 0,8$ erhalten, welche auf zytotoxische Effekte hindeuten, die gentoxische Effekte maskieren können. Deshalb wurden die SBW-Extrakte weiterführend mit geringeren Anreicherungs-faktoren untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt. In den Proben mit dem Anreicherungs-faktor 1000 des FBA 2 und KPB 2 konnten höhere IF-Werte als bei der um den Faktor 2000 angereicherten Proben beobachtet werden. Dieser Effekt war besonders ausgeprägt bei der Probe aus dem KPB 2. Eine weitere Verdünnung führte zu einer zunehmenden Abnahme des IF-Wertes. Bei einem Anreicherungs-faktor von 62,5 wurde ein IF-Wert von 0,9, d.h. kein Effekt, erhalten. Diese Befunde zeigen, dass höhere Aufkonzentrierungen der SBW-Extrakte zu einer Zytotoxizität als Hauptwirkung führen können, niedrigere Konzentrations-faktoren hingegen gentoxisch in dem Testsystem wirken.

Zur Absicherung der Befunde wurden die SBW-Extrakte des KPB 2 und FBA 2 über einen Zeitraum von 3 Monaten viermal im Ames-Test untersucht (Tabelle 36, *1. Wiederholung, **2. Wiederholung, ***3. Wiederholung). In den um Faktor 2000 angereicherten Extrakten des KPB 2 wurden wiederholt zytotoxische Effekte und in den Extrakten des FBA 2 wiederholt gentoxische Effekte beobachtet. Allerdings wurden bei diesen mehrmaligen Untersuchungen gewisse Streuungen zwischen den einzelnen Messergebnissen erhalten. Aus den Ergebnissen der zeitlich späteren Untersuchungen (2. und 3. Wiederholung) wurden vermehrt zytotoxische bzw. gentoxische Effekte bestimmt. Möglicherweise sind die Proben in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich ihrer wirkungsbestimmenden Substanz nicht stabil. Dennoch geht aus diesen Ergebnissen hervor, dass sich die stoffliche Zusammensetzung des Wassers in den unterschiedlichen Schwimmbecken qualitativ und quantitativ unterscheidet. Die

analytischen Ergebnisse über die stoffliche Zusammensetzung der SBW-Proben und SBW-Extrakte werden im Kapitel 4.5.1 und Kapitel 4.5.2 dargestellt. Der Vergleich von den analytischen mit den toxikologischen Untersuchungsergebnissen erfolgt im Kapitel 4.5.3.

Tabelle 36: Ergebnisse der SBW-Extrakte (Anreicherungsfaktor 2000) im Ames-Test, TA 100 -S9 (* 1. Wiederholung, ** 2. Wiederholung, *** 3. Wiederholung des Ames-Testes der gleichen Extrakte).

	Datum/ Uhrzeit	Induktionsfaktor	Bewertung
Vergleich (dest. Wasser)		0,8	
SB 1	13.04.2007/ 13:00	2,5	gentoxisch
KPB 2.1	12.04.2007/ 16:00	0,2/ 1,0*	teilweise zytotoxisch
KPB 2.2	31.07.2007/ 9:00	1,0/ 1,3*/ 0,2**/ 1,0***	teilweise zytotoxisch
KPB 2.3	31.07.2007/ 17:00	1,1/ 1*/ 0,48**/ 0,5***	teilweise zytotoxisch
KPB 2.4	01.08.2007/ 9:00	0,7/ 2,8*/ 0,3**/ 0,6***	teilweise zytotoxisch
KPB 2.5	01.08.2007/ 17:00	1,5/ 1,1*/ 0,6**/ 0,5***	teilweise zytotoxisch
KPB 2.6	02.08.2007/ 17:00	1,3/ 0,8*/ 0,5**/ 0,7***	teilweise zytotoxisch
FBA 2.1	12.04.2007/ 16:00	1,5	
FBA 2.2	31.07.2007/ 9:00	1,45/ 1,6*/ 1,5**/ 2***	teilweise gentoxisch
FBA 2.3	31.07.2007/ 17:00	1,1/ 2,5*/ 1,3**/ 1,3***	teilweise gentoxisch
FBA 2.4	01.08.2007/ 9:00	1/ 1,5*/ 1,3**/ 1,4***	
FBA 2.5	01.08.2007/ 17:00	1/ 1,2*/ 2**/ 1,8***	teilweise gentoxisch
FBA 2.6	02.08.2007/ 17:00	1/ 1,2*/ 1,5**/ 2,3***	teilweise gentoxisch
WB 3	12.04.2007/ 16:00	1,2	kein Effekt
NSB 4.1	09.09.2009/ 12:00	1,8	
NSB 4.2	16.09.2009/ 12:00	2,2	gentoxisch
NSB 4.3	25.11.2009/ 12:00	1,7	
NSB 4.4	26.11.2009/ 12.00	2,3	gentoxisch
SB 4.1	16.09.2009/ 12:00	1,8	
SB 4.2	25.11.2009/ 12:00	1,7	
SB 4.3	26.11.2009/ 12.00	2,2	gentoxisch

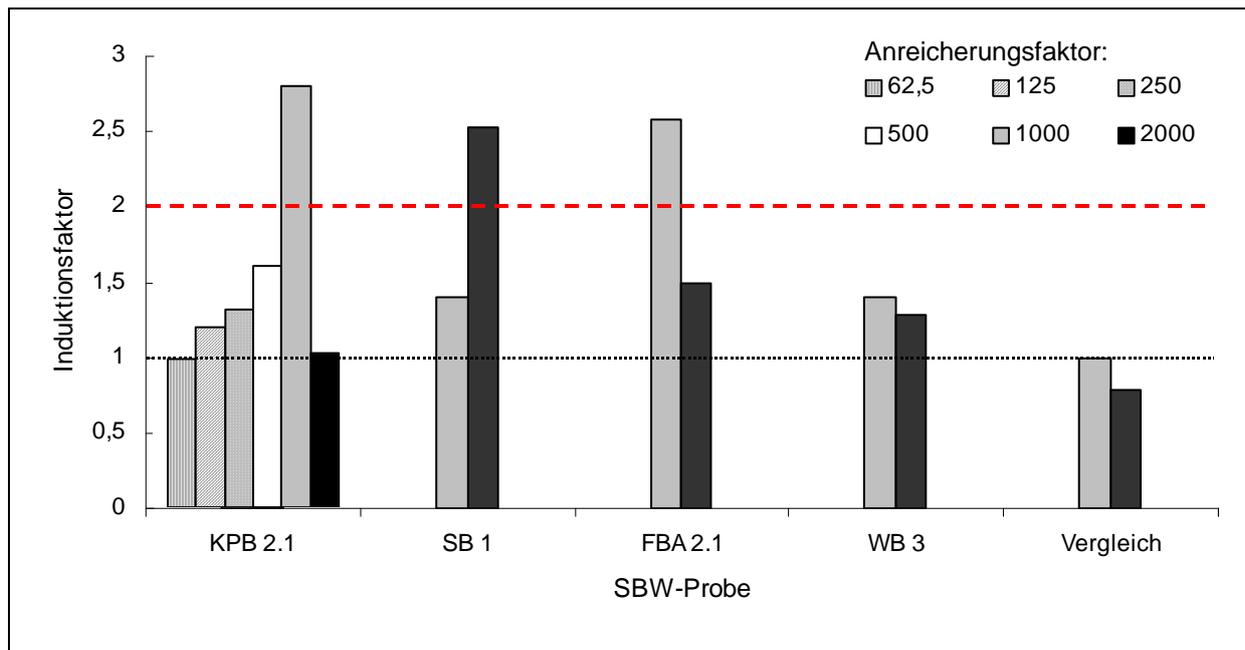


Abbildung 39: Ergebnisse der SBW-Extrakte im Ames-Test bei verschiedenen Anreicherungs-faktoren (IF ≥ 2 Gentoxizität, IF $< 0,8$ Zytotoxizität).

4.5 Belastungssituation in Hallenschwimmbädern

Zur Ermittlung der Belastungssituation von Schwimmbeckenwasser wurden verschiedene Beckentypen mit unterschiedlichen Aufbereitungstechniken untersucht. Es erfolgte die Bestimmung von Vorläuferverbindungen als auch von Desinfektionsnebenprodukten. Im Rahmen dieser Untersuchung sollte eine Verknüpfung der toxikologischen (Kapitel 4.4.4) mit den chemisch-analytischen Ergebnissen hergestellt, sowie Becken mit unterschiedlicher Belastung und Aufbereitung verglichen werden.

4.5.1 Ermittlung der Belastungssituation anhand von summarischen Parametern

Die Bestimmung von summarischen Parametern wie AOX, DOC, THM und gebundenem Chlor diente dazu, eine Übersicht über die Belastungssituation verschiedener Bäder zu erhalten. Mit der Bestimmung der Haloform und AOX-Bildungspotenzialen war eine weitere Charakterisierung der Belastung möglich. Eine Zusammenfassung aller Beprobungen wird in Tabelle 37 gegeben. Im Mittel wurden die in der DIN 19643-1 1997 geforderten Grenzwerte für THM und gebundenes Chlor eingehalten. In dem Freizeitbecken mit Außenbereich lagen die THM-Konzentrationen etwas höher als in den Hallenschwimmbädern. Das FBA 2 wurde zu sechs verschiedenen Probenahmezeitpunkten untersucht und zu drei Probenahmezeit-

punkten waren die THM-Konzentrationen größer als 20 µg/L. Der Grenzwert für gebundenes Chlor von 0,2 mg/L wurde bei der Hälfte der untersuchten Becken mehrmals überschritten.

Tabelle 37: Belastungssituation in den untersuchten Hallenbädern (Zahl der SBW-Beprobungen n = 29).

	DOC (mg/L)	Harnstoff (mg/L)	AOX (mg/L)	THM (µg/L)	geb. Chlor (mg/L)	AOX-FP (mg/L)	THM-FP (µg/L)
Mittelwert	2,2	0,9	0,46	14,2	0,19	0,69	30,4
Stdabw	1,2	0,6	0,48	7,8	0,09	0,76	20,1
Median	1,5	1,0	0,23	13,6	0,19	0,32	23,8
Minimum	1,0	0,2	0,09	6,0	0,05	0,10	5,3
Maximum	4,2	2,1	1,4	42,6	0,38	2,5	79,2

Die Tagesbesucherzahlen zum Zeitpunkt der Probenahme lagen in den einzelnen Bädern zwischen 0 Badegästen bei einer Probenahme am Morgen bei der Öffnung des Bades und bei maximal 670 Badegästen bei einer Probenahme um 17:00 Uhr. Wie in Tabelle 7 angegeben handelte es sich um SBW-Proben aus sechs verschiedenen Becken in vier verschiedenen Hallenschwimmbädern. Das SBW in zwei Hallenbäder (Hallenbad 1, Hallenbad 2) wurde mit Flockung, Sandfiltration, Aktivkohlekornfilter bzw. Pulveraktivkohledosierung und Chlorung aufbereitet. In dem Hallenbad 3 wurde ein Sand-Hydroanthrazit-Filter betrieben. Das SBW des Hallenbades 4 wurde mit einer Anlage aus einer Ultrafiltrationsmembran aufbereitet. Bei dem Nichtschwimmerbecken wurde ein Teilstrom über einen Aktivkohle-Kornfilter geleitet und bei dem Schwimmerbecken kam zusätzlich eine UV-Bestrahlung zum Einsatz. Nach Angaben der Badbetreiber lag der Frischwasserzusatz zwischen 30 und 70 L/Badegast. Teilweise wird das Frischwasser kontinuierlich zugeführt (Hallenbad 2-4). Ein weiterer Anteil an Frischwasser wurde bei der Filterrückspülung, die alle 3 bis 7 Tage erfolgt zugeführt.

In Abbildung 40 ist die unterschiedliche Belastung der einzelnen Becken und die bei einer an verschiedenen Tagen wiederholten Beprobung erhaltene Standardabweichung dargestellt. Im SB 1b war die Belastung mit $4,1 \pm 0,1$ mg/L DOC und $1,3 \pm 0,1$ mg/L AOX im Vergleich zu den anderen untersuchten SBW recht hoch. Die Belastung dieses Beckens mit Harnstoff, gebundenem Chlor und THM war jedoch vergleichbar gering. Wie bereits im Kapitel 4.2.4 näher erläutert, wurde die hohe DOC-Belastung im SB 1b mit den Algenproblemen in Zusammenhang gebracht. Die Untersuchung des SB 1 zu einem früheren Probenahmezeitpunktes (SB 1a) zeigte diese hohe DOC und AOX Belastung noch nicht. Die drei untersuchten Becken mit den höheren Wassertemperaturen von 32°C bis 37°C (KPB 2,

FBA 2, WB 3, Tabelle 7) wiesen höhere Gehalte an Harnstoff auf. Dies kann zum einen auf den erhöhten Eintrag von Schweiß und Urin aufgrund der höheren Wassertemperatur, aber auch auf den Personenkreis, wie Kinder oder Saunabesucher, zurückgeführt werden.

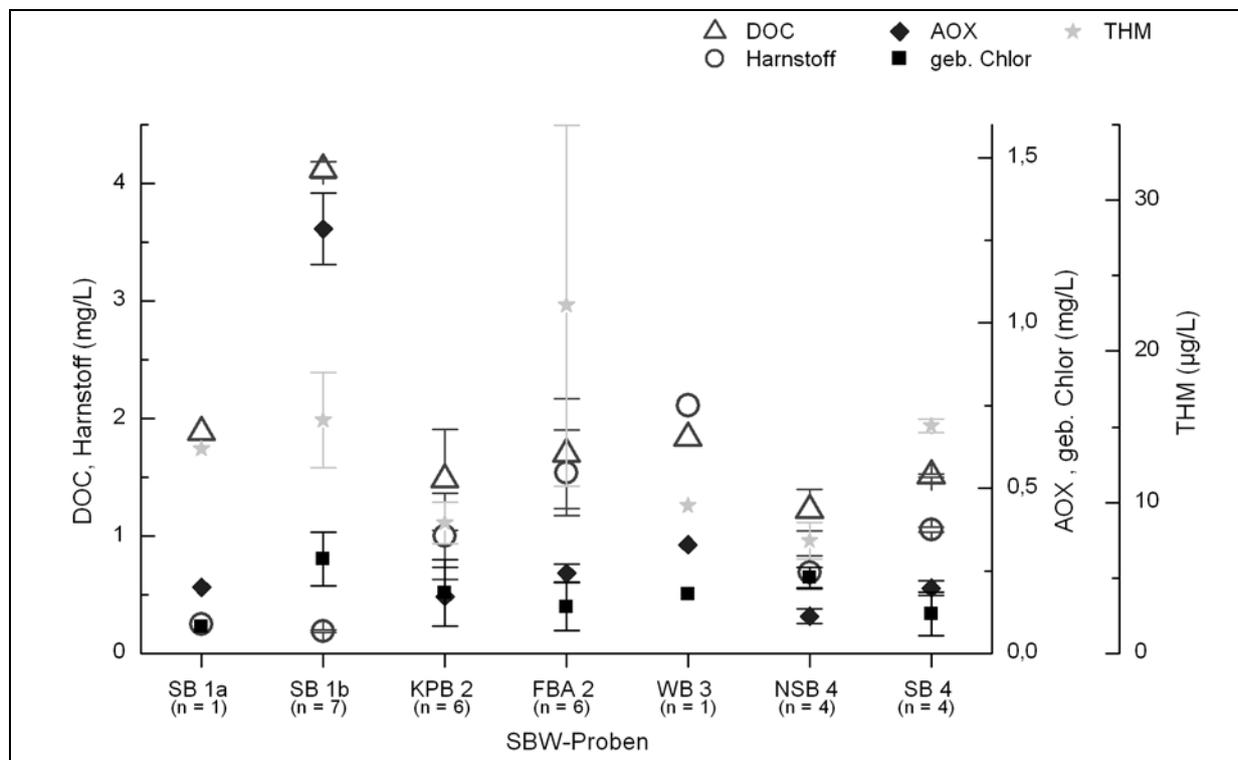


Abbildung 40: Belastung der einzelnen untersuchten Bäder (SB = Schwimmerbecken, KPB = Kinderplanschbecken, FBA = Freizeitbecken, WB = Warmwasserbecken, NSB = Nichtschwimmerbecken). Die Charakteristika der Becken sind in Tabelle 7 angegeben (Fehlerbalken, 1 σ).

Aus der Summe aller SBW-Untersuchungen zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten und aus verschiedenen Schwimmbädern wurden lineare Korrelationskoeffizienten nach Pearson und deren Signifikanz zwischen den eingetragenen Belastungsstoffen und Indikatorparametern für Desinfektionsnebenprodukte ermittelt. Die eher außergewöhnlich hohe DOC- und AOX-Belastung des Schwimmerbeckens SB 1b (Abbildung 40) hat einen entscheidenden Einfluss auf die deskriptive Statistik. Zur Verdeutlichung wurden zwei Datensätze dargestellt. Datensatz A beinhaltet alle untersuchten SBW-Proben und im Datensatz B wurde die wiederholte Beprobung des SB 1b nicht berücksichtigt. Der Unterschied dieser beiden Datensätze kann besonders deutlich mit der scheinbar sehr guten linearen Korrelation von DOC mit AOX dargestellt werden (Abbildung 41a). Diese Inhomogenitätskorrelation mit dem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,94$ liefert jedoch keinen sicher interpretierbaren linearen Zusammenhang. Keine Korrelation wurde für DOC und THM erhalten ($R^2 = 0,065$; Datensatz A; Abbildung 41b).

Dagegen sind im Datensatz B ohne dem SB 1b ($n = 22$) die Daten gleichmäßig über den gesamten Wertebereich verteilt und somit ist eine Ermittlung von funktionalen

Zusammenhängen zulässig. Die Ergebnisse der Prüfung auf signifikante lineare Korrelationen zwischen den Belastungsstoffen DOC und Harnstoff mit den Parametern gebundenes Chlor, THM, AOX, THM-FP und AOX-FP des Datensatz B sind Tabelle 38 zusammengefasst. Es wurden signifikante Korrelationen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von kleiner als 1 % zwischen DOC und THM, DOC und AOX, DOC und THM-FP, Harnstoff und THM sowie Harnstoff und AOX erhalten.

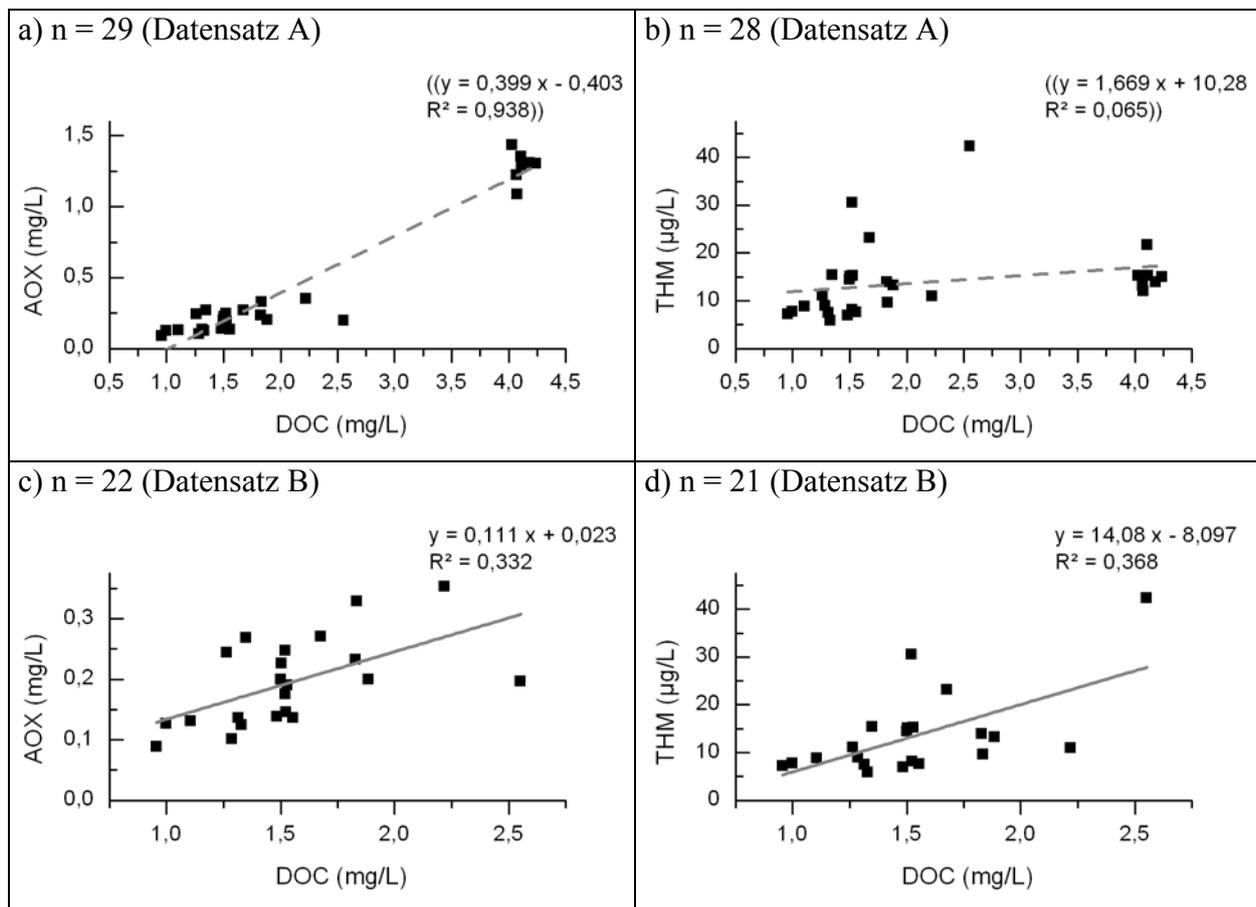


Abbildung 41: Prüfung auf eine lineare Korrelation von DOC mit AOX und THM. Bei der Inhomogenitätskorrelation in Abbildung a) und b) sind alle Daten aus den sechs verschiedenen Schwimmbecken berücksichtigt (Datensatz A). In Abbildung c) und d) sind die Daten des Schwimmerbeckens SB 1b nicht berücksichtigt (Datensatz B). Die gestrichelte Regressionsgerade zeigt eine unzulässige Korrelation.

Trotz der nur scheinbar linearen Korrelation von DOC mit AOX im Datensatz A konnte gezeigt werden, dass die in dem Schwimmerbecken SB1b hohen Gehalte an DOC zu hohen AOX-Konzentrationen aber nicht zu hohen THM-Konzentrationen im Wasser führten. Somit wäre der Parameter AOX, welcher alle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen erfasst, eine gute Ergänzung als Indikator für Desinfektionsnebenprodukte in SBW. Hier wird deutlich, dass die in diesem SB 1b enthaltenen kohlenstoffhaltigen Belastungsstoffe mit Chlor zu AOX reagieren, aber keine Weiterreaktion zur Haloformbildung unter diesen

Reaktionsbedinugen erfolgt. Aus Literaturdaten gibt es weitere Beispiele, welche den AOX, mit dem ein breiteres Spektrum an teilweise toxikologisch relevanten DNP erfasst wird, als zusätzlicher Indikator für die Belastung als sinnvoll erscheinen lassen. Zwiener et al. 2007 zeigte, dass mit zunehmender Besucherzahl die Gehalte an DOC und zeitverzögert zunächst der AOX und schließlich die THM zunehmen. Somit hätte der AOX den Vorteil, dass er relativ früh die DNP-Entstehung anzeigt. In einer Untersuchung von Glauner et al. 2005b wurde gezeigt, dass ein Großteil des AOX im Molekülgrößenbereich zwischen 200 und 1000 Dalton liegt und dass diese Fraktion einen gewissen Anteil zur Gesamtgentoxizität in angereicherten SBW-Extrakten beiträgt.

Tabelle 38: Pearson Korrelationen von DOC und Harnstoff mit Indikatoren für DNP ohne den Daten des Schwimmerbeckens SB 1b (Datensatz B).

Korrelationen DOC	geb. Cl ₂	THM	AOX	THM-FP	AOX-FP
Korrelationskoeffizient r	0,312	0,606	0,576	0,712	0,344
Signifikanz p	0,158	0,004**	0,005**	4,3 x 10 ⁻⁴ **	0,117
Korrelationen Harnstoff	geb. Cl ₂	THM	AOX	THM-FP	AOX-FP
Korrelationskoeffizient r	0,173	0,580	0,590	0,549	0,574
Signifikanz p	0,442	0,006**	0,004**	0,012*	0,005**
Anzahl n	22	21	22	20	22

** Signifikante Korrelation mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1 % (2-seitig).

* Signifikante Korrelation mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % (2-seitig).

Mit der Untersuchung des Kinderplanschbeckens (KPB 2) und des Freizeitbeckens (FBA 2) des Hallenbades 2 an drei aufeinanderfolgenden Tagen und jeweiliger Probenahme am Morgen bei der Öffnung des Bades und einer zweiten Probennahme um 17:00 Uhr (450 bis 670 Tagesbesucher) kann die Veränderung der Beckenwasserqualität gezeigt werden. Die erste Probenahme erfolgte nach einem Ruhetag. Bei beiden untersuchten Becken liegen relativ kleine Wasservolumina (FBA 2 = 112 m³; KPB 2 = 9 m³), hohe Volumenströme der Aufbereitung (FBA 2 = 126 m³/h, KPB 2 = 22 m³/h) und somit geringe Umwälzzeiten von 0,9 Stunden (FBA 2) und 0,4 Stunden (KPB 2) vor. Dennoch ist hier eine deutliche Dynamik in der Qualität des Beckenwassers ersichtlich (Abbildung 42).

Die untersuchten Proben beider Becken um 17:00 Uhr zeigen im Vergleich zu den Proben um 9:00 Uhr eine signifikant höhere Belastung an DOC, Harnstoff und Kalium (n = 3; p < 0,1, Tabelle 39).

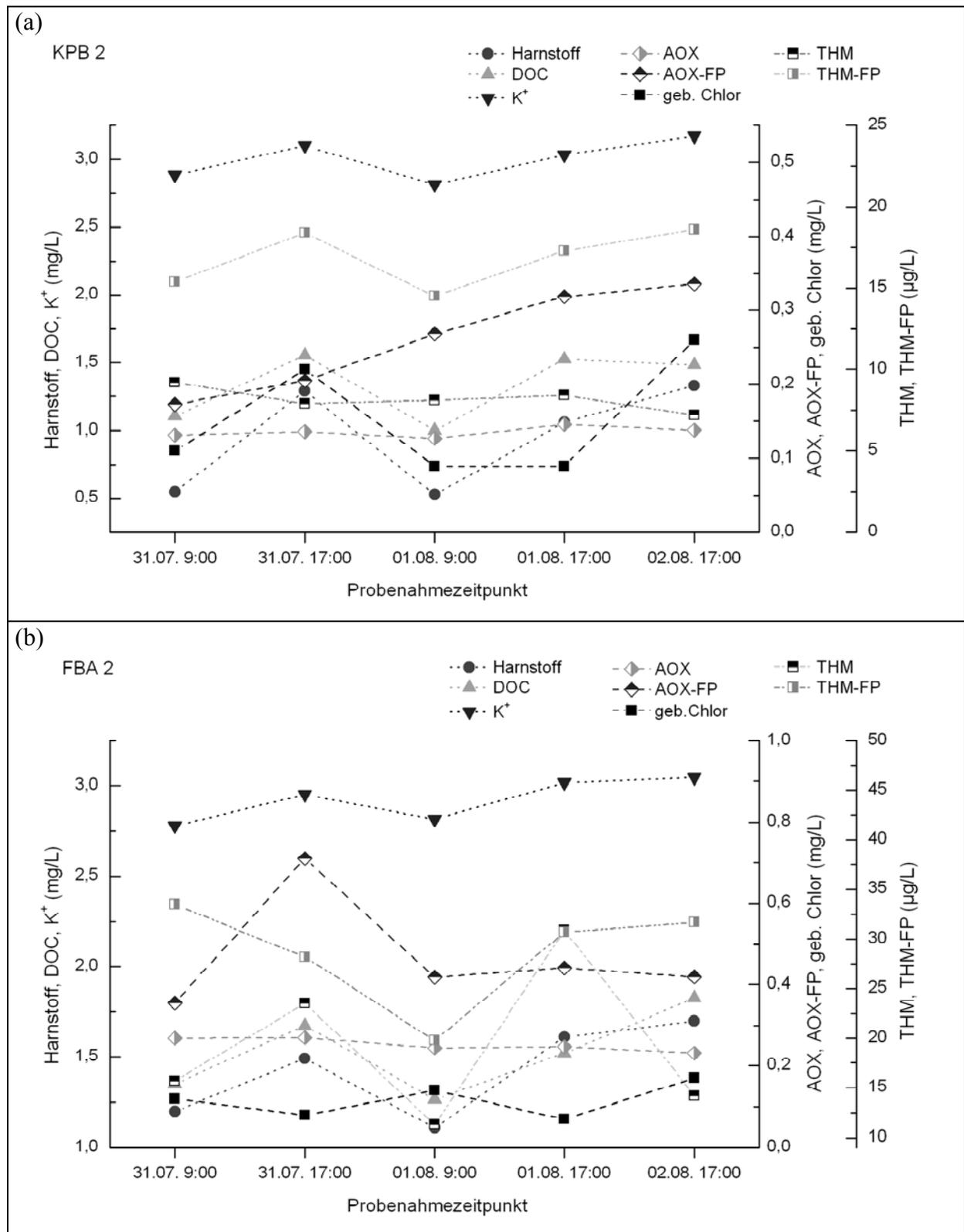


Abbildung 42: Belastungsdynamik a) eines Kinderplanschbeckens (KPB 2) und b) eines Freizeitbeckens (FBA 2) Die eingezeichneten Linien dienen nur zur Verdeutlichung der Messpunkte der einzelnen Parameter und sollen nicht den Verlauf der einzelnen Parameter wiedergeben.

In dem Kinderplanschbecken beispielsweise lag an den drei Folgetagen die mittlere Belastung an DOC am Morgen bei $1,05 \pm 0,07$ mg/L und Abends bei $1,52 \pm 0,04$ mg/L. Für Harnstoff wurden morgens $0,54 \pm 0,02$ mg/L und abends $1,23 \pm 0,04$ mg/L gemessen. Die Konzentrationen an Kalium-Ionen lagen morgens bei $2,85 \pm 0,05$ mg/L und abends bei $3,10 \pm 0,07$ mg/L. Kalium-Ionen werden in der SBW-Aufbereitung nicht entfernt. Die niedrigeren Werte am Morgen ergeben sich somit aus der kontinuierlichen Frischwasserzufuhr. Konzentrationen von 1,2 mg/L Harnstoff im Freizeitbecken sogar nach einem Ruhetag weisen ebenfalls auf nur eine geringe Entfernung in der SBW-Aufbereitung hin.

Tabelle 39: Unterschiedliche DOC-, Harnstoff- und Kalium-Ionen-Konzentrationen im SBW um 9 Uhr und 17 Uhr.

	DOC		Harnstoff		Kalium-Ionen	
	KPB 2	FBA 2	KPB 2	FBA 2	KPB 2	FBA 2
Mittelwert 9:00 Uhr (mg/L)	1,05	1,31	0,54	1,16	2,85	2,80
Standardabweichung 9:00 Uhr(mg/L)	0,07	0,06	0,02	0,06	0,05	0,03
Mittelwert 17:00 Uhr (mg/L)	1,52	1,67	1,23	1,60	3,10	3,00
Standardabweichung 17:00 Uhr (mg/L)	0,04	0,15	0,15	0,11	0,07	0,05
p-Wert (t-Test, n = 3)	< 0,01	< 0,1	< 0,01*	< 0,02	< 0,05	< 0,02

* Voraussetzung positiver F-Test ist nicht erfüllt.

Generell war das Freizeitbecken (FBA 2) mit höheren Konzentrationen an Desinfektionsnebenprodukten gemessen an AOX und THM stärker belastet als das Kinderplanschbecken (KPB 2). Die als DNP gemessenen Parameter, gebundenes Chlor, AOX und THM, weisen allerdings keine entsprechende Dynamik wie die Belastungsparameter DOC, Harnstoff und Kalium auf. Generell wären bei den 17:00 Uhr Proben höhere Gehalte an gebundenem Chlor als bei den 9:00 Uhr Proben zu erwarten gewesen. Dieser Parameter wird mehrmals täglich vom Badepersonal bestimmt und dient als Steuergröße für Frischwasserzufuhr und Erhöhung der Aktivkohledosierung mit dem Ziel, das gebundene Chlor auf Werten kleiner als 0,2 mg/L zu halten. Zum einen können im Falle der THM die teilweise auch höheren Werte in den 9:00 Uhr Proben mit der langsamen Bildung und den damit zeitverzögerten Maximalwerten nach Belastungsspitzen erklärt werden (Zwiener et al. 2007). AOX als Zwischenprodukt der Haloformbildung und somit als „schnellerer“ Parameter für die Entstehung von DNP liegt in den 17:00 Uhr Proben des KPB 2 etwas höher als in den 9:00 Uhr Proben. Allerdings konnte

dieser Trend bei der Untersuchung des FBA 2 nicht erkannt werden. Zum anderen sind die gemessenen DNP-Belastungen, die nicht parallel zu den Besucherzahlen und zum Eintrag an Präkursoren verlaufen, mit teilweise wirksamen aufbereitungstechnischen Maßnahmen zu erklären. Es ist bekannt, dass eine Pulveraktivkohledosierung zu einer deutlichen Verbesserung der Wasserqualität hinsichtlich der THM-Konzentrationen, der AOX-Konzentration und der Konzentration des gebundenen Chlors führen (Glauner 2007; Glauner et al. 2006). Die zum Teil recht unterschiedliche Belastung des SBW einzelner Becken sowie des SBW zu verschiedenen Tageszeiten wird in die Diskussion bei der Gegenüberstellung mit den toxikologischen Ergebnissen mit einbezogen (Kapitel 4.5.3).

4.5.2 Untersuchung von Schwimmbeckenwasser-Extrakten

Ziel der analytischen Untersuchungen der SBW-Extrakte war, die parallel dazu bestimmten toxikologischen Effekte zu erklären bzw. aus bereits bekannten Toxizitätsdaten einzelner Verbindungen Zusammenhänge herzustellen. In den SBW-Extrakten konnten vor allem höhere Konzentrationen an halogenierten Essigsäuren identifiziert und quantifiziert werden. Ein Überblick über gemessene Werte in den untersuchten SBW ist in Tabelle 40 angegeben. Die Belastung mit Dichloressigsäure und Trichloressigsäure spielte in den untersuchten SBW mit maximalen Konzentrationen von 58,7 µg/L und 20,6 µg/L die größte Rolle.

Tabelle 40: Gemessene Konzentrationen an Halogenessigsäuren in SBW (Anreicherungsfaktor 2000, Wiederfindungen siehe Tabelle 11, n = Anzahl untersuchter SBW).

	ClAA (µg/L)	DClAA (µg/L)	BrClAA (µg/L)	TClAA (µg/L)	DBrAA (µg/L)	BrDClAA (µg/L)
Mittelwert	2,1	19,3	1,8	10,3	0,6	5,0
Stdabw	1,6	14,4	1,1	3,9	0,3	2,0
Median	1,8	14,8	1,2	9,9	0,5	4,8
Minimum	0,5	4,3	<0,6	4,2	<0,06	1,9
Maximum	4,8	58,7	3,9	20,6	0,9	9,6
n (SBW)	10	20	20	20	20	20

Aus Abbildung 43 geht hervor, dass die Konzentrationen in den verschiedenen Bädern sowie Untersuchungszeiträumen erheblich variieren. Die gemessenen Gehalte liegen jedoch in vergleichbarer Größenordnung aus früheren Untersuchungen deutscher Beckenwässer (Stottmeister und Naglitsch 1996; WHO 2006).

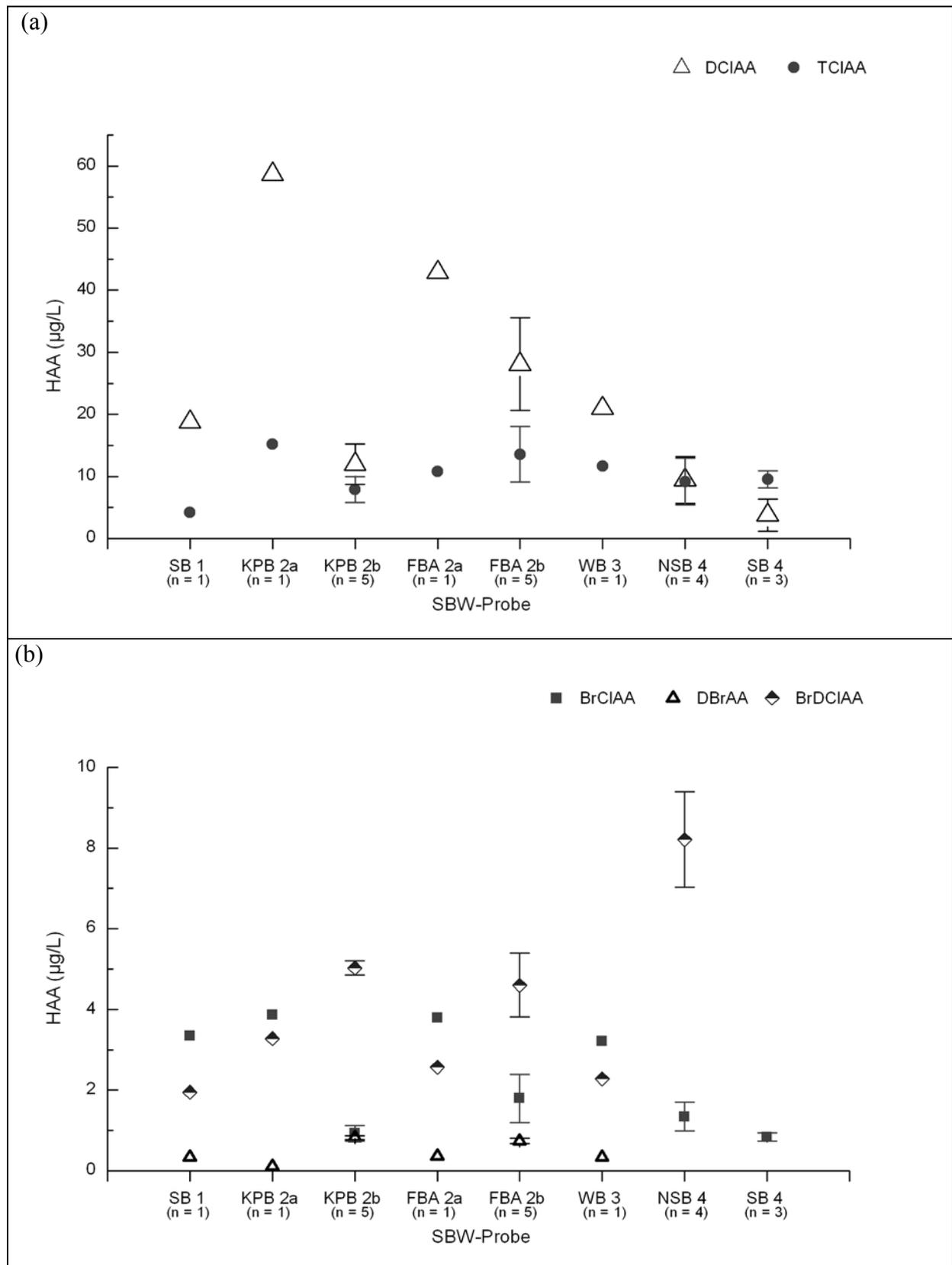


Abbildung 43: Konzentrationen an (a) Dichloressigsäure (DCIAA), Trichloressigsäure (TCIAA) und (b) Bromchloressigsäure (BrCIAA), Dibromessigsäure (DBrAA), Bromdichloressigsäure (BrDCIAA) in verschiedenen Bädern. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen bei mehrmaliger Beprobung dar.

Mit der Untersuchung der halogenierten Essigsäuren in den SBW-Extrakten aus den Proben, die zweimal täglich und an drei hintereinanderfolgenden Tagen aus dem Kinderplanschbecken (KPB 2) und dem Freizeitbecken (FBA 2) entnommen wurden, konnte ebenfalls keine eindeutige Belastungsdynamik an DNP aufgezeigt werden (siehe Kapitel 4.5.1). Zwar lagen die Konzentrationen an Dichloressigsäure in dem Kinderplanschbecken in den 17:00 Uhr-Proben mit $14,3 \pm 0,9 \mu\text{g/L}$ DCIAA signifikant höher als in den 9:00 Uhr-Proben mit $8,5 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$ DCIAA. Aber bei der Bestimmung weiterer chlorierter und bromierter Halogenessigsäuren waren in dem Kinderplanschbecken sowie in dem Freizeitbecken kaum statistisch signifikante Unterschiede zwischen den 9:00 Uhr und den 17:00 Uhr Proben sichtbar (Tabelle 41, Tabelle 42).

Tabelle 41: Gegenüberstellung der Konzentrationen an Halogenessigsäuren im SBW des Kinderplanschbeckens (KPB 2) um 9:00 Uhr und 17:00 Uhr.

	ClAA ($\mu\text{g/L}$)	DCIAA ($\mu\text{g/L}$)	BrClAA ($\mu\text{g/L}$)	TCIAA ($\mu\text{g/L}$)	DBrAA ($\mu\text{g/L}$)	BrDCIAA ($\mu\text{g/L}$)
Mittelwert 9:00 Uhr	3,00	8,49	0,84	6,83	0,86	5,10
Standardabweichung 9:00 Uhr	0,11	0,09	0,16	0,35	0,03	0,26
Mittelwert 17:00 Uhr	3,76	14,32	0,99	8,54	0,79	4,97
Standardabweichung 17:00 Uhr	1,06	0,88	0,22	2,63	0,02	0,12

Tabelle 42: Gegenüberstellung der Konzentrationen an Halogenessigsäuren im SBW des Freizeitbeckens (FBA 2) um 9:00 Uhr und 17:00 Uhr.

	ClAA ($\mu\text{g/L}$)	DCIAA ($\mu\text{g/L}$)	BrClAA ($\mu\text{g/L}$)	TCIAA ($\mu\text{g/L}$)	DBrAA ($\mu\text{g/L}$)	BrDCIAA ($\mu\text{g/L}$)
Mittelwert 9:00 Uhr	0,76	27,96	2,03	13,19	0,76	4,77
Standardabweichung 9:00 Uhr	0,36	5,06	0,59	1,24	0,08	0,12
Mittelwert 17:00 Uhr	0,72	28,19	1,64	16,61	0,72	4,50
Standardabweichung 17:00 Uhr	0,19	9,88	0,68	3,90	0,07	1,10

Daneben wurden die SBW-Extrakte auf die im Ames-Test stark mutagen wirkenden halogenierten Hydroxyfuranon-Verbindungen wie MX und bromierte Analoga (BMX) untersucht (Chemische Strukturen, Tabelle 13, Kronberg et al. 1991; Zwiener und Kronberg 2001). MX und BMX-Derivate konnten in keinem der untersuchten SBW-Extrakte nachgewiesen werden ($n = 20$, Nachweisgrenze: 2 ng/L). Generell wäre bei der Desinfektion des SBW, wie auch bei Trinkwasser, die Bildung von MX denkbar. Mit MX belastetes Trinkwasser wies meist erhöhte Gehalte an gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC) huminstoffhaltigen Ursprungs auf und wurde mit Chlor oder Chloraminen desinfiziert. Autoren aus den USA, Finnland, Kanada und Japan berichteten von MX-Konzentrationen von 3 bis 90 ng/L im Trinkwasser und erklärten damit 5 – 60 % der mutagenen Aktivität der Proben im Ames-Test (Andrews et al. 1990; Heming et al. 1986; Kronberg et al. 1988; Onstad et al. 2008; Suzuki und Nakanishi 1990). Neben aromatischen Strukturen mit Aldehydfunktionen und Substituenten in der meta- und para-Position sind die Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan, die im ersten Reaktionsschritt bei der Chlorung zu einem Aldehyd umgesetzt werden, als MX-Präkursoren bekannt (Huixian et al. 2000; Trehy et al. 1986). Die untersuchten SBW wiesen teilweise hohe Gehalte an DOC auf, welcher vorwiegend auf den Eintrag von Belastungsstoffen durch den Badegast zurückzuführen ist. Die Fragen, ob der im SBW enthaltene DOC mit Chlor in der SBW-Aufbereitung zu MX und bromierten Analoga reagieren kann, ob die Konzentrationen an MX-Präkursoren im SBW zu gering sind, oder ob gebildetes MX durch vorhandenes freies Chlor, durch die Filtrationsstufen der SBW-Aufbereitung und durch Mikroorganismen wieder schnell abgebaut wird, können mit diesen Ergebnissen nicht geklärt werden. Andrews et al. 1990; Loper et al. 1985; Onstad et al. 2008 berichteten über eine MX-Reduktion durch mikrobiellen Abbau oder Filtration mit granulierter Aktivkohle. Im Trinkwasserbereich wurde ebenfalls ermittelt, dass die Konzentrationen an freiem Chlor oder Chloraminen im Verteilungssystem entscheidend für die MX-Stabilität sind. Über eine Stabilisierung von MX im Verteilungssystem in Gegenwart von Rest-Chloramin, aber einem verstärktem Abbau in Gegenwart von freiem Chlor wurde berichtet (Onstad et al. 2008). Daten zu Untersuchungen von MX in SBW sind bisher keine bekannt.

Neben der Bestimmung von bekannten Verbindungen wie den Halogenessigsäuren (Target-Analytik) wurden die SBW-Extrakte auf weitere DNP (Non-Target-Analytik) untersucht. Die SBW-Extrakte wurden zum einen direkt, zum anderen in methylierter Form mittels GC-ECD, GC-ITD-MS und GC-Quadrupol-MS untersucht. Mit der GC-ECD Untersuchung der SBW-Extrakte im Vergleich zu analog angereicherten Vergleichsproben mit destilliertem Wasser

konnte gezeigt werden, dass in den SBW-Extrakten eine Vielzahl an Verbindungen enthalten sind, die funktionelle Gruppen mit erhöhter Elektronenaffinität wie Halogene aufweisen. Mit der Auswertung der GC-Chromatogramme der underivatisierten SBW-Extrakte konnten mehr als 100 Signale detektiert werden (Tabelle 43). In den GC-Chromatogrammen der methylierten SBW-Extrakte waren es 40 Signale (Tabelle 44). Einige Verbindungen waren in allen vier untersuchten SBW-Extrakten enthalten, andere dagegen nur in einzelnen Proben. Im nächsten Schritt wurden diese Extrakte mittels GC-MS untersucht. Ein Schwerpunkt lag in der Identifizierung der halogenhaltigen Verbindungen, welche sich durch typische Chlor- oder Bromisotopenmuster auszeichnen. Zudem erfolgte ein Abgleich mit der NIST-Datenbank. Allerdings waren nicht alle halogenierten DNP in der NIST-Datenbank enthalten. Die Fragmentmuster der Massenspektren, die keine Übereinstimmung mit der Datenbank ergaben, wurden auf die Gegenwart von Chlor- und Bromisotope sowie der Abspaltung bestimmter funktioneller Gruppen untersucht. Die Abbildung 44a zeigt das TIC-Chromatogramm (Total Ion Current Chromatogramm, m/z -50 – 250 u) eines methylierten Extraktes aus einer Probe des FBA 2. Nach Abzug von analog den SBW-Extrakten angereicherten Blindwerten wurden die Massenspektren mit Brom- und Chlorisotopen aus dem Chromatogramm extrahiert. Aus den Massenspektren und den Fragmentierungsmustern konnte neben den quantitativ bestimmten Halogenessigsäuren für weitere 10 halogenierte Verbindungen aus den 100 Signalen im GC-ECD Chromatogramm ein Strukturvorschlag gemacht werden. Bei der Retentionszeit von 6,99 Minuten (vergrößertes Fenster des TIC-Chromatogramms Abbildung 44b) konnte ein chloriertes DNP anhand des Massenspektrums als 3,3-Dichlor-2-propensäure in seiner Methylesterform vorgeschlagen werden (Abbildung 44c). Als Hauptfragment konnten nach der bei der Elektronenstoßionisation typischen Fragmentierung des Methylesterrestes die m/z 123/125/127 (100 %/ 65 %/ 10 %) mit dem typischen Isotopenverhältnis für 2 Chloratome detektiert werden. Die Übereinstimmung des erhaltenen Massenspektrums mit dem aus der NIST-Datenbank für die Verbindung 3,3-Dichlor-2-propensäure war 94 %.

Tabelle 43: Auswertung der GC-ECD-Chromatogramme der underivatisierten SBW-Extrakte im Vergleich zu analog angereichertem destilliertem Wasser (Blank) (Lösungsmittel: Ethylacetat). Alle Peakflächen > 1.0 e4 (Hz*s) wurden ausgewertet.

Nr.	Rt (min)	Blank	SB 1a	KPB 2a	FBA 2a	WB 3	Nr.	Rt (min)	Blank	SB 1a	KPB 2a	FBA 2a	WB 3
1	2,12				x		49	5,72		x	x	x	x
2	2,13					x	50	5,78				x	
3	2,15			x			51	5,81		x			
	2,25	x					52	5,86				x	
4	2,36		x	x	x	x	53	5,87			x		x
5	2,38				x		54	5,88		x			
	2,45	x					55	6,01			x	x	x
6	2,48		x			x	56	6,21		x	x	x	
7	2,49			x	x		57	6,29				x	
8	2,56		x	x	x		58	6,30		x	x		x
9	2,59		x			x	59	6,41		x	x	x	
10	2,59				x		60	6,55			x		x
11	2,64		x				61	6,56				x	
12	2,65			x			62	6,56		x			
13	2,71				x	x	63	6,64					x
14	2,92				x		64	6,68				x	
	3,03	x			x		65	6,69			x		
15	3,04		x			x	66	6,71		x			
16	3,11		x		x	x	67	6,76				x	x
17	3,12			x			68	6,78		x	x		
18	3,19		x	x		x	69	6,92			x	x	x
19	3,23				x		70	7,18		x	x	x	x
20	3,29		x		x	x	71	7,42				x	
21	3,34		x	x	x	x	72	7,52				x	
22	3,49		x	x	x	x	73	7,79					x
23	3,56			x			74	7,80			x		
24	3,63			x			75	7,85				x	
25	3,76			x	x		76	7,94			x	x	
26	3,86		x	x	x	x	77	8,01		x	x	x	x
27	4,04			x			78	8,16		x	x	x	x
28	4,23		x	x	x	x	79	8,38		x	x		x
29	4,27				x	x	80	8,61				x	x
30	4,31			x			81	8,63			x		
31	4,40		x		x	x	82	8,84				x	
32	4,41			x			83	9,03			x		
33	4,46				x		84	9,08				x	
34	4,63		x	x	x	x	85	9,14				x	x
35	4,66			x			86	9,40			x		
36	4,72		x			x	87	9,54				x	x
37	4,72			x	x		88	9,55		x	x		
38	4,79		x				89	9,75				x	
39	4,83			x	x		90	10,72			x		
40	4,92		x	x		x	91	10,81			x		
41	5,01		x	x			92	11,01				x	
42	5,15		x	x			93	11,83			x		
43	5,16				x		94	12,87					x
44	5,21			x	x		95	12,90			x		
45	5,33		x	x		x	96	12,96				x	x
46	5,42		x		x	x	97	12,97			x		
	5,43	x		x			98	13,23			x	x	x
47	5,47				x		99	13,56				x	
48	5,61			x	x		100	14,12				x	

Tabelle 44: Auswertung der GC-ECD-Chromatogramme der methylierten SBW-Extrakte im Vergleich zu analog angereichertem und methyliertem destilliertem Wasser (Blank) (Lösungsmittel Hexan). Alle Peakflächen > 1.0 e4 (Hz*s) wurden ausgewertet.

Nr	Rt (min)	Blank	SB 1a	KPB 2a	FBA 2a	WB 3	Zuordnung
1	2,36		x	x	x	x	DCIAA
2	2,49			x	x		
3	2,56		x	x	x		
4	3,60			x	x		
5	3,75		x	x	x	x	
6	3,82		x	x		x	
7	4,08			x		x	
8	4,38		x		x		
9	4,47		x		x		
10	4,59			x	x	x	
11	4,63		x	x	x	x	TCIAA
12	4,70		x	x	x	x	
13	4,82			x			
14	4,85		x		x	x	
15	5,30			x		x	
16	5,32		x		x		
17	5,50		x	x	x	x	
18	5,59			x			
19	5,76			x			
20	6,10					x	
21	6,66			x			
22	6,86			x	x	x	
23	6,93		x	x	x	x	
24	7,12		x	x	x		
25	7,56			x			
26	7,69					x	
27	7,96			x	x		
28	8,62		x		x		
29	8,71		x	x	x	x	
30	9,29			x			
IS	9,60	x	x	x	x	x	MBA (IS)
31	9,74			x			
32	9,95		x			x	
33	10,28			x			
34	10,97			x	x	x	
35	11,25			x			
36	11,80			x	x		
	12,18	x	x		x		
37	14,52				x		
38	15,75					x	
39	15,94		x	x	x	x	
40	19,68		x			x	

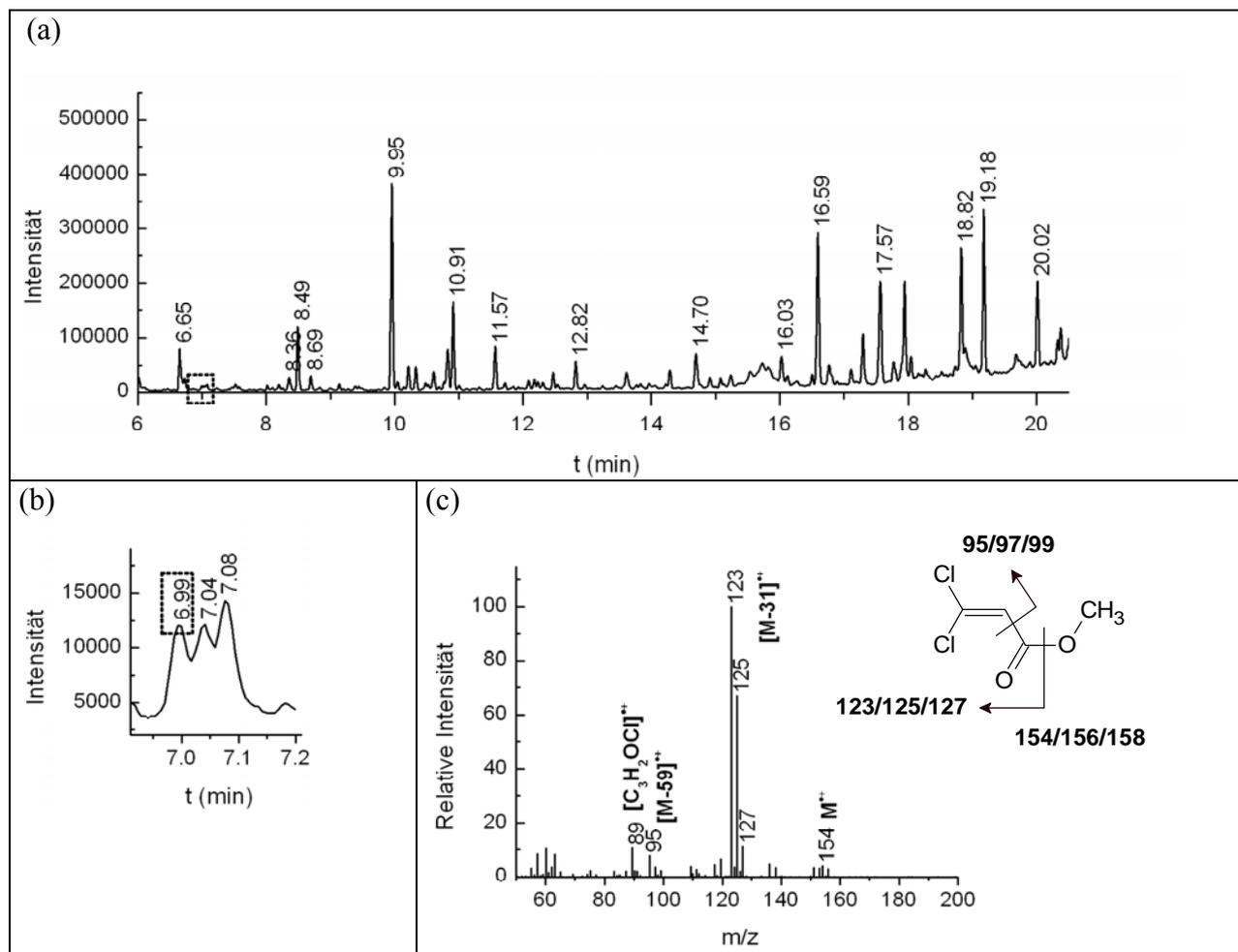


Abbildung 44: Untersuchung eines methylierten SBW-Extraktes (FBA 2, Anreicherungsfaktor 2000) mit GC-ITD-MS. Chromatogramm (a,b) und Massenspektrum bei einer Retentionszeit von 6,99 min (c).

In Abbildung 45a ist das Massenspektrum und die Auswertung der Fragmentmuster für die als 2,3,3-Trichlor-2-propensäure-methylester vorgeschlagenen Verbindungen dargestellt. Die Übereinstimmung mit der NIST-Datenbank lag bei 98 %. Durch den Abgleich des in Abbildung 45b gezeigten Massenspektrums mit der NIST-Datenbank wurde die Verbindung Methyl-(α -chlorphenyl)acetat mit 70 % Übereinstimmung erhalten. Eine Unterscheidung zu dem Stellungsisomer Methyl-(4-chlorphenyl)acetat ist aber anhand diesem Fragmentierungsmuster nicht möglich. Das Stellungsisomer Methyl-(2-chlorphenyl)acetat, bei dem das Chlor in meta-Position steht, kann aufgrund der größeren Labilität der Molekülions und somit entsprechend geringer Intensität im Massenspektrum im Vergleich zum Hauptfragment (m/z 125 /127) sowie des verstärkten Auftretens des Fragmentes [M-35]⁺ ausgeschlossen werden (Wasada 2011).

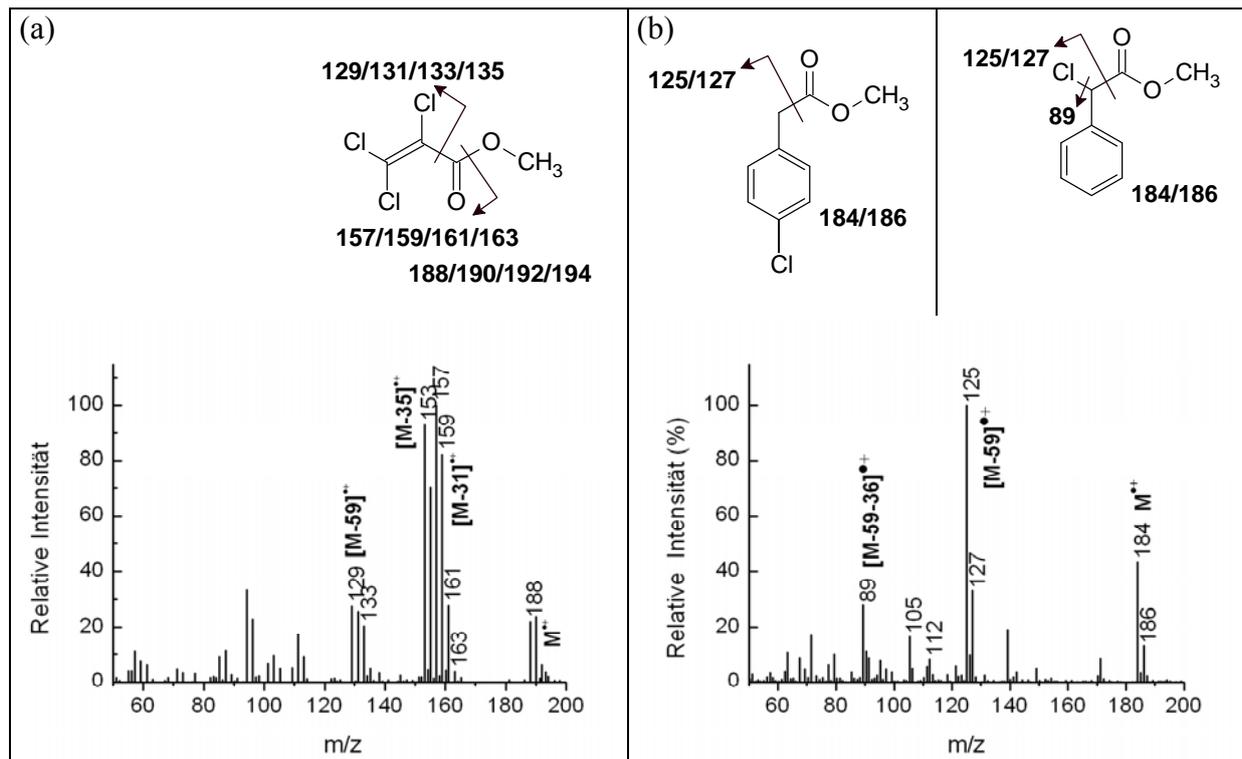


Abbildung 45: GC-ITD-MS Massenspektren von identifizierten Verbindungen in SBW-Extrakten (Anreicherungsfaktor 2000). a) Retentionszeit 8,98 min b) Retentionszeit 14,90 min.

Eine Zusammenfassung an vorgeschlagenen Verbindungen in den SBW-Extrakten verschiedener Bäder ist in (Tabelle 45) gegeben. Eine eindeutige Identifizierung erfordert eine Untersuchung mit authentischen Standards, welche zum Teil nur sehr schwer zugänglich sind. Eine Untersuchung mit hochauflösendem Massenspektrometer würde durch die genaue Masse zu einer weiteren Absicherung bei der Identifizierung beitragen. Ähnliche Verbindungen in hoch angereicherten SBW-Extrakten wurden von Richardson 2009; Richardson et al. 2010 mit GC-MS, sowie hochauflösender GC-MS identifiziert. Zusammenfassend konnten in den angereicherten SBW-Extrakten hohe Konzentrationen an Halogenessigsäuren bestimmt, eine große Anzahl weiterer halogenierten DNP ermittelt und für einige davon Strukturvorschläge gemacht werden.

Tabelle 45: Zusammenfassung an vorgeschlagenen Verbindungen in SBW-Extrakten. (x = nachweisbar, (x) nahe Signal/Rausch-Verhältnis).

	SB 1a	KPB 2	FBA 2	WB 3
Halogenierte Alkan/en- säuren:				
2,2-Dichlor-propansäure	x	x	x	x
3,3-Dichlor-2-propensäure	(x)	x	x	x
2,3,3-Trichlor-2-propensäure	x	x	x	x
3-Methyl-2-chlor-butansäure	x			x
2,3-Dichlor-butan-1,4-disäure		x		
weitere halogenierte Verbindungen:				
Trichlor-propanon			x	x
Tetrachlor-propanon		x		
Methyl- α -chlorphenylacetat	x	(x)	x	x
2,4-Dibromphenol	x			x
2-Brom-4-(1,1-dimethylethyl)-phenol		x	x	x
Säuren/Ester ohne Halogen:				
3,3-Dimethoxybutanon	x			x
Phenyllessigsäure	x	x	x	x
3-Methoxybenzoesäure			x	
1,2-Benzendicarbonsäurebutylester			x	
Heptadecansäure		x		x

4.5.3 Zusammenfassung: Chemische Analytik und Toxikologische Untersuchung

Einige der untersuchten um den Faktor 1000 und Faktor 2000 angereicherten SBW-Extrakte wurden im Ames-Test (*Salmonella Typhimurium* TA 100 – S9) als gentoxisch und die Proben aus dem KPB 2 als zytotoxisch bewertet (Kapitel 4.4.4). Mit der Untersuchung von summarischen Parametern in den einzelnen Proben aus dem Schwimmbeckenwasser (Kapitel 4.5.1) sowie der Untersuchung der SBW-Extrakte (Kapitel 4.5.2) wurde gezeigt, dass in den einzelnen Schwimmbädern und zu den jeweiligen Probenahmezeitpunkten die Belastung unterschiedlich war. Das Ziel dieser folgenden Zusammenfassung und Diskussion ist, aus den analytischen und toxikologischen Untersuchungsergebnissen die Schnittmenge darzustellen.

Die SBW-Proben enthielten zum Teil hohe Konzentrationen an Substanzen körperlürtigen Ursprungs. Das konnte anhand der im SBW gemessenen Gehalten an Harnstoff als Hauptkomponente von Schweiß und Urin gezeigt werden. Die Belastung lag in dem SBW des WB 3 mit einer Konzentration von 2,1 mg/L Harnstoff am höchsten, gefolgt von FBA 2, SB 4, KPB 2 und NSB 4. In SB 1 war die Harnstoffbelastung mit einem Wert von 0,25 mg/L am geringsten. In dem SBW-Extrakt des WB 3 mit der höchsten Belastung an Harnstoff wurden aber weder zytotoxische noch gentoxische Effekte im Ames-Test ermittelt. Somit führt die aktuelle Belastung an körperlürtigen Substanzen, gemessen mit dem Gehalt an Harnstoff im SBW, noch nicht zu gen- bzw. zytotoxische Effekten.

Die SBW-Proben mit höheren Konzentrationen an THM (FBA 2: $23 \pm 12 \mu\text{g/L}$; SB 1a: $14 \mu\text{g/L}$) zeigten eine erhöhte Gentoxizität. Im Vergleich dazu waren bei der Probe mit niedrigeren Gehalten an THM (WB 3: $9,8 \mu\text{g/L}$) keine gentoxischen Effekte nachweisbar. Allerdings konnte in den SBW-Extrakten aus dem Schwimmerbecken (SB 4) sowie Nichtschwimmerbecken (NSB 4) eine vergleichbare erhöhte Gentoxizität nachgewiesen werden, obwohl die THM-Gehalte in beiden Proben sehr unterschiedlich waren. Im SB 4 waren die THM-Gehalte mit $15 \pm 0,5 \mu\text{g/L}$ nahezu doppelt so hoch wie im NSB 4 mit $7,5 \pm 1,2 \mu\text{g/L}$.

Bei allen untersuchten Bädern wurden ausschließlich chlorhaltige Desinfektionsmittel eingesetzt und es waren keine erhöhten Konzentrationen an Bromid-Ionen vorhanden. Gemessene Gehalte an THM setzen sich somit aus Chloroform als Hauptkomponente und Bromdichlormethan mit einem Anteil von 4,2 % bis 12 % zusammen. Die bromierten THM weisen nach DeMarini et al. 1997; Leavens et al. 2007; Pegram et al. 1997 im Ames-Test eine erhöhte Gentoxizität auf, allerdings konnten bei den untersuchten fünf Hallenschwimmbädern keine Korrelationen festgestellt werden.

Aus der Literatur und durch Untersuchungen von Fr. Dr. Grummt (UBA, Bad Elster) sind Daten über die Gentoxizität von Halogenessigsäuren im Ames-Test bekannt. Eine Zusammenstellung davon ist in Tabelle 46 angegeben. Von den in den SBW-Extrakten nachweisbaren Halogenessigsäuren wurden die Bromchloroessigsäure (BrClAA) und die Dibromoessigsäure (DBrAA) als stärkste gentoxische Wirkstoffe eingestuft. DBrAA wurde von mehreren Autoren untersucht, der signifikante Wirkungsbereich liegt zwischen 10 und 3485 mg/L. Weniger Daten liegen für BrClAA vor. Wunderlich und Grummt 2009 konnten für BrClAA eine mit DBrAA vergleichbare Gentoxizität belegen. Für die Chloroessigsäure (ClAA) und die Dichloroessigsäure (DClAA) konnte nicht von allen Autoren eine Gentoxizität nachgewiesen werden. Kargalioglu et al. 2002 zeigten erhöhte Zahlen an Revertanten ab einer

Konzentration von 1323 mg/L ClAA und von 1934 mg/L DCIAA auf. Die Autoren DeMarini et al. 1994; Giller et al. 1997 gaben für DCIAA bereits ab einer Konzentration von 100 mg/L eine nachweisbare genotoxische Wirkung an. Für TCIAA wurde nur in einer Publikation eine genotoxische Wirkung berichtet. Eine weitere gemischt halogenierte Essigsäure BrDCIAA wurde von Wunderlich und Grummt 2009 im Ames-Test als nicht genotoxisch eingestuft. In allen um den Faktor 2000 angereicherten SBW-Extrakten lagen die Konzentrationen unter den in der Tabelle 46 angegebenen genotoxischen Wirkungsbereichen. Eine Ausnahme stellte ein Extrakt aus dem Kinderplanschbecken (Probe KPB 2.1; 12.04.2007) mit der Konzentration von Dichloressigsäure von 100 mg/L dar. In den folgenden Beprobungen dieses Beckens (KPB 2.2-2.6) lagen die Dichloressigsäure-Konzentrationen in den Extrakten jedoch bei 21 ± 6 mg/L. Bromchloressigsäure und Dibromessigsäure, welche unter den nachgewiesenen Halogenessigsäuren die höchsten Genotoxizitäten im Ames-Test aufwiesen, waren in den SBW-Extrakten in den Konzentrationsbereichen von kleiner als 0,8 bis 5,0 mg/L und kleiner als 0,1 bis 0,7 mg/L enthalten. Damit wurden die Konzentrationen an Bromchloressigsäure und Dibromessigsäure, bei der sie in der Einzelsubstanztestung gerade noch eine Wirkung zeigten, in den SBW-Extrakten meist nur leicht unterschritten.

Klare Zusammenhänge zwischen den nachgewiesenen Konzentrationen an Halogenessigsäuren in den Extrakten aus den verschiedenen SBW-Proben und der mehrfach bestimmten Genotoxizität (SB 1, FBA 2, NSB 4, SB 4), der Zytotoxizität (KPB 2) sowie nicht nachweisbarer Toxizität (WB 3) ließen sich jedoch keine zeigen. Die Konzentrationen an Dichloressigsäure (DCIAA) und Bromchloressigsäure (BrClAA) lagen in den untersuchten SBW-Extrakten des Freizeitbeckens (FBA 2.2-2.6) mit 48 ± 13 mg/L DCIAA und mit $2,3 \pm 0,8$ mg/L BrClAA durchschnittlich doppelt so hoch wie in denen des Kinderplanschbeckens (KPB 2.2-2.6) mit 21 ± 6 mg/L DCIAA und $1,2 \pm 0,2$ mg/L BrClAA. Die gemessenen Konzentrationen an Halogenessigsäuren in den Extrakten aus dem Hallenschwimmbad 4 waren geringer als im Hallenschwimmbad 2. In den SBW-Extrakten des Schwimmerbeckens SB 4 waren 16 ± 6 mg/L DCIAA und $1,7 \pm 0,5$ mg/L BrClAA, in denen des Nichtschwimmerbeckens NSB 4 waren $8,6 \pm 1,2$ mg/L DCIAA und $1,1 \pm 0,1$ mg/L BrClAA nachweisbar. In dem Warmwasserbecken WB3 dagegen waren 36 mg/L DCIAA und 4,2 mg/L BrClAA nachweisbar. Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass höhere Konzentrationen an Halogenessigsäuren noch nicht zu stärkeren toxikologischen Effekten führen.

Tabelle 46: Übersicht aus publizierten Daten über die Gentoxizität von Haloessigsäuren im Ames-Test (*Salmonella typhimurium*; TA 100 –S9).

Substanz	Gentoxizität	Quelle
ClAA	+ (1323-2268 mg/L ^a)	Kargalioglu et al. 2002
	- (0,3-300 mg/L ^b)	Giller et al. 1997
	- (0,4-2000 mg/L ^b)	Wunderlich und Grummt 2009
DClAA	+ (1934-7736 mg/L ^a)	Kargalioglu et al. 2002
	+ (100 – 1500 mg/L ^a)	Giller et al. 1997
	+ (100 – 600 mg/L ^a)	DeMarini et al. 1994
	- (0,4-2000 mg/L ^b)	Wunderlich und Grummt 2009
BrClAA	+ (40-2000 mg/L ^a)	Wunderlich und Grummt 2009
TClAA	+ (1750 – 2250 mg/L ^a)	Giller et al. 1997
	- (817-16339 mg/L ^b)	Kargalioglu et al. 2002
	- (0,4-2000 mg/L ^b)	Wunderlich und Grummt 2009
DBrAA	+ (10–750 mg/L ^a)	Giller et al. 1997
	+ (218-3485 mg/L ^a)	Kargalioglu et al. 2002
	+ (40-2000 mg/L ^a)	Wunderlich und Grummt 2009
BrDClAA	- (0,4-2000 mg/L ^b)	Wunderlich und Grummt 2009

^a) Konzentrationsbereich, in dem ein signifikanter Response nachgewiesen ist.

^b) Untersucher Konzentrationsbereich.

Mit der Untersuchung des Kinderplanschbeckens (KPB 2) und Freizeitbeckens (FBA 2) an drei Folgetagen jeweils am Morgen bei der Öffnung des Bades und um 17:00 Uhr konnte eine deutliche Dynamik an durch den Badegast eingetragenen Belastungsstoffen DOC, Harnstoff und Kalium-Ionen gezeigt werden. Die Belastung an DNP gemessen mit dem Indikatorparameter THM wies eine weniger deutliche Dynamik auf. Dennoch reichte bei den SBW-Proben des Freizeitbeckens FBA 2.2 – 2.6 der Bereich von 11,3 – 30,9 µg/L THM. In den SBW-Proben des Kinderplanschbeckens KPB 2.2 – 2.6 waren die THM-Konzentrationen relativ konstant zwischen 7,2 und 9,2 µg/L THM. Die zur Gentoxizitätsuntersuchung um Faktor 2000 angereicherten Extrakte aus den SBW-Proben des Freizeitbeckens (FBA 2.2 – 2.6) enthielten Konzentrationen von 37 bis 68 mg/L Dichloressigsäure und 1,4 bis 3,2 mg/L Bromchloressigsäure. In den Extrakten aus dem Kinderplanschbecken KPB 2.2 – 2.6 lagen die Konzentrationsbereiche zwischen 14,5 und 25,9 mg/L Dichloressigsäure sowie 0,95 bis

1,6 mg/L Bromchloressigsäure. Im Ames-Test dagegen konnte bei den SBW-Extrakten des Freizeitbeckens FBA 2.2-2.6 zwar wiederholt Gentoxizität, aber kein signifikanter Unterschied in den IF-Werten zu den einzelnen Probenahmezeitpunkten gezeigt werden. Ebenso unterschieden sich die IF-Werte der Proben KPB 2.2-2.6 nicht signifikant. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass mit dem für DNP geltenden Indikatorparameter THM oder dem Nachweis von HAA in SBW-Extrakten nicht die gemessenen gen- bzw. zytotoxischen Effekte erklärt werden können. Die Frage, welche noch nicht identifizierten und stark mutagenen Einzelkomponenten oder Komponentenmischungen mit additiven Effekten für die gentoxische Wirkung der SBW-Extrakte verantwortlich sind, kann somit nur zum Teil beantwortet werden und bedarf weiterer Analysen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Desinfektionsnebenprodukte (DNP) sind unerwünschte Verbindungen, die aus der Reaktion von Wasserinhaltsstoffen mit einem Desinfektionsmittel entstehen. Es handelt sich hierbei um eine sehr große Anzahl an halogenierten und oxidierten Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Einige der gebildeten Desinfektionsnebenprodukten sind zyto- oder genotoxisch. Neben den polaren, in Wasser gelösten DNP können unpolare und flüchtige DNP in der Luft von Hallenschwimmbädern nachgewiesen werden. Epidemiologische Studien zeigen Korrelationen von Schwimmbadbesuchen und dem Risiko für Atemwegserkrankungen. Die instabile, reizende, flüchtige und typisch nach Schwimmbad riechende Verbindung Trichloramin wird in diesem Zusammenhang diskutiert. Da Trichloramin eine reaktive und folglich sehr instabile Verbindung darstellt, die in isolierter Form hochexplosiv ist, sind keine Trichloramin-Standards verfügbar. Deshalb stellen der analytische Nachweis und die toxikologische Untersuchung von Trichloramin eine Herausforderung dar.

Zielsetzung:

Das Ziel dieser Arbeit war, die Bildungsbedingungen von DNP im Schwimmbeckenwasser (SBW) und die Verteilung in die Luft von Hallenschwimmbädern zu untersuchen. Der Schwerpunkt lag in der Untersuchung von stickstoffhaltigen DNP, die aufgrund des hohen Eintrages von Belastungsstoffen durch den Badegast in der SBW-Aufbereitung eine große Bedeutung haben. Die Stoffklasse der Chloramine und vor allem die Verbindung Trichloramin spielten bei den Untersuchungen die Hauptrolle. Um das Auftreten und die Relevanz der DNP zu berücksichtigen wurden die chemisch-analytischen Verfahren mit toxikologischen Tests verknüpft. Dies ist ein in der Wasserchemie bedeutender und aussagekräftiger Ansatz. Im Umwelt- und Wasserbereich wird von wirkungsbezogener oder toxizitätsbegleitender Analytik gesprochen.

Durchgeführte Untersuchungen:

Zur Erreichung der aufgeführten Ziele wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

1. Synthese von Chloraminen und Bestimmung mit UV-spektroskopischen sowie GC-MS Methoden.
2. Untersuchung der Bildungsbedingungen von stickstoffhaltigen DNP.
3. Ermittlung der Bildung und Verteilung von Trichloramin in Hallenschwimmbädern mit der Anwendung von Austauschmodellen.
4. Untersuchung der toxikologischen Wirkung von Desinfektionsnebenprodukten sowie analytische und toxikologische Untersuchung der Hallenbadluft und des Schwimmbeckenwassers.

Ergebnisse:**1. Bestimmung von Chloraminen in der Wasser- und der Gasphase**

Chloramine sind instabile Verbindungen, weshalb keine kommerziellen Standards erhältlich sind. Standards wurden aus Chlor und Ammoniumsalzen sowie organischen Aminen bei definierten pH-Werten und molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen synthetisiert. Eine Reinigung der Standards erfolgte durch Extraktionsschritte mit polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln. Zur Bestimmung waren mehrere unabhängige Verfahren notwendig, welche die Transformationsreaktion zu Chlorid, die Analyse des Gesamtstickstoffgehaltes, die UV-Absorption und die Reaktion mit N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD) nutzten. Die Identifizierung der organischen N,N-Dichloramine erfolgte mit gaschromatographischen und massenspektrometrischen Methoden. Die UV-spektroskopische Bestimmung von Trichloramin nach Extraktion in Hexan für die Flüssigphase bzw. nach Absorption in Isooctan aus der Gasphase erwies sich bei den hier durchgeführten Untersuchungen als besonders gut geeignet.

2. Modellreaktionen mit stickstoffhaltigen Vorläuferverbindungen

Durch systematische Variation von Modellverbindungen mit funktionellen Gruppen konnte gezeigt werden, dass Alkylamine ohne weitere Polarisierung der C-N-Bindung ausschließlich zu N,N-dichlorierten Aminen reagieren. Erst Amidfunktionen wie sie im Harnstoff enthalten sind können als effiziente Präkursoren der Trichloraminbildung gelten. Selbst bei neutralen pH-Werten und substöchiometrischen molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen wurde bevorzugt Trichloramin gegenüber mono- und dichlorierten Produkten gebildet. Polyquaternäre Ammoniumverbindungen stellen eine andere Klasse an stickstoffhaltigen Belastungsstoffen dar. Diese Verbindungen werden bei der Aufbereitung von SBW in

besonderen Fällen des Algenbewuchses eingesetzt. Polyquaternäre Ammoniumverbindungen, zeigten vor allem eine hohe Bildung von organischen Halogenverbindungen, die mit dem Summenparameter AOX erfasst werden konnten.

3. Bildung und Verteilung von Trichloramin

Nach der Untersuchung der Bildung und des Zerfalls von Trichloramin im Wasser war der Austausch von der Wasser- in die Gasphase von Interesse, um eine praxisnahe Abschätzung der Trichloramin-Konzentrationen in der Luft von Hallenbädern und damit der inhalativen Exposition der Badegäste durchführen zu können. Das Deacon'schen Grenzschichtmodell („*Boundary-Layer-Model*“) wurde zur Ermittlung von Massentransfargeschwindigkeiten der Wassergrenzschicht für Trichloramin angewendet. Die Berechnungen erfolgten für eine typische Geometrie eines Hallenschwimmbades mit einem Schwimmerbecken. Variable Parameter waren die Trichloramin-Konzentration im Wasser, die Wasseroberflächenbeschaffenheit (von ruhig bis rau) und die Belüftungsleistung. Für ein normal belastetes SBW reichten berechnete Trichloramin-Konzentrationen in der Hallenbadluft von $0,1 \text{ mg/m}^3$ bei ausreichender Belüftung und ruhiger Wasseroberfläche bis zu Trichloramin-Konzentrationen von $4,5 \text{ mg/m}^3$ bei unzureichender Belüftung und einer rauen Wasseroberfläche. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei unzureichender Belüftung des Hallenschwimmbades der diskutierte Richtwert und technische Standard von $0,2 \text{ mg/m}^3$ für Trichloramin in der Hallenbadluft überschritten wird.

Die Reaktionskinetik der Trichloraminbildung sowie der Massenfluss von der Wasser- in die Gasphase mit $1,8 \text{ mg}/(\text{h m}^2)$ für eine ruhige Wasseroberfläche und $12,6 \text{ mg}/(\text{h m}^2)$ für eine raue Wasseroberfläche sind beides langsame Prozesse. Daraus sind Möglichkeiten für aufbereitungstechnische Maßnahmen, wie einer Entfernung der Präkursorverbindung Harnstoff und eine Entfernung von Trichloramin in der Wasserphase gegeben.

4. Toxikologische Wirkung von Desinfektionsnebenprodukten und Untersuchung von realen Schwimmbädern

Der Versuchsaufbau des CULTEX[®]-Modells erlaubt die Exposition von Lungenzellen mit einem kontinuierlichen Trichloramin-Gasstrom bei gleichzeitiger Versorgung mit Nährmedium von der Unterseite. Dazu wurden besondere Anstrengungen unternommen, um einen kontinuierlichen möglichst reinen Gasstrom von Trichloramin herzustellen und zur Exposition der Lungenzellen zu verwenden. Mit dem Ergebnis von abnehmenden Zellzahlen mit zunehmenden Trichloramin-Konzentrationen konnte gezeigt werden, dass dieser Versuchsaufbau geeignet für toxikologische Untersuchungen dieser flüchtigen und instabilen Verbindung ist. Weiterhin konnte die Auslösung von Entzündungsreaktionen gemessen an der

Zytokinabgabe in das Zellmedium beobachtet werden. In den Untersuchungen von realer Hallenbadluft mit dem CULTEX[®]-Modell zeigten sich ähnliche Entzündungsreaktionen bereits bei geringeren Trichloramin-Konzentrationen im Vergleich zu den Laboruntersuchungen mit reinen Trichloramin-Gasströmen.

In ähnlicher Weise konnten in um den Faktor 2000 angereicherten Extrakten von SBW-Proben mit unterschiedlicher Belastung wiederholt genotoxische und in SBW-Proben aus einem Schwimmbecken wiederholt zytotoxische Effekte gemessen werden. Mit denen als Indikator für Desinfektionsnebenprodukte verwendeten Parametern Trihalogenmethane und Halogenessigsäuren konnten jedoch die gen- und zytotoxischen Effekte in den SBW-Extrakten nicht erklärt werden. Somit spielen weitere in der Hallenbadluft bzw. im SBW vorkommende und analytisch zum Teil noch nicht erfassbare Desinfektionsnebenprodukte eine Rolle bei den gemessenen toxikologischen Effekten.

5.2 Ausblick

Das Ziel der SBW-Aufbereitung liegt in der Aufrechterhaltung einer hohen Wasserqualität, die zum Wohlbefinden, zum Schutz der Badegäste vor pathogenen Mikroorganismen und vor toxischen Verbindungen dient.

Minimierung von Trichloramin durch die SBW-Aufbereitung

Harnstoff kann als bedeutender Präkursor für die Trichloraminbildung betrachtet werden. Aufgrund der langsamen Reaktion zwischen Harnstoff und Chlor im Schwimmbecken, gelangt ein Großteil des Harnstoffes in die SBW-Aufbereitung und könnte dort entfernt werden. Effiziente Maßnahmen zur Entfernung von Harnstoff sind jedoch bisher nicht bekannt. Mit Filtrationsmethoden kann Harnstoff kaum entfernt werden und bei der Ozonung sind die Kontaktzeiten zu kurz, um den langsam reagierenden Harnstoff abzubauen ($k = 0,05 \text{ L}/(\text{mol s})$) (Eichelsdoerfer und von Harpe 1970; Hoigné und Bader 1983).

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Entfernung von Trichloramin, da der Austausch von der Wasser- in die Gasphase ebenfalls ein langsamer Prozess ist. Die UV-Behandlung von SBW wird zur Zeit von Firmen und Forschungsgruppen intensiv untersucht. Die Schwierigkeit liegt in der Optimierung von zwei gegenläufig verlaufende Prozesse. Dies ist die UV-Photolyse von Trichloramin und gleichzeitig die UV-Aktivierung von Chlor, die zur Bildung von weiteren Desinfektionsnebenprodukten führen kann.

Weiterer Handlungsbedarf

Zur Abschätzung des Risikos für Badegäste durch Desinfektionsnebenprodukte sind Daten zur Exposition notwendig. Zudem besteht erheblicher Forschungsbedarf für den fundierten Nachweis von nachhaltigen Gesundheitseffekten beim Menschen durch Desinfektionsnebenprodukte. Als Handlungsbedarf sind in diesem Zusammenhang die Durchführung von weiteren toxikologischen Untersuchungen, die Verknüpfung der Effekte mit analytischen Daten und die Erweiterung der analytischen Überwachung von Bädern zu nennen. Davon wird künftig nicht nur die Risikoabschätzung, sondern auch das Risikomanagement unter Einbeziehung aller Akteure, vom Schwimmbadnutzer, Badbetreiber bis hin zum Gesetzgeber abhängen.

6 Literatur

- Abia, L., Armesto, X.L., Canle, M.L., García, M.V., Santaballa, J.A. (1998) Oxidation of aliphatic amines by aqueous chlorine. *Tetrahedron* 54, 521-530.
- AFSSET (2010) Evaluation des risques sanitaires liés aux piscines Partie I: piscines réglementées. Rapport Final, Saisine Afsset n° 2006/11, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Maisons-Alfort Cedex, Frankreich, http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/413996977197053340489872262883/10_06_piscines_reglementees_vdef_2010.pdf, 13.02.2011.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G. (1998) Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *The Science of the Total Environment* 217, 155-163.
- Alouini, Z., Seux, R. (1988) Kinetics and mechanisms of hypochlorite oxidation of creatinine. *Water Research* 22, 1519-1526.
- Andrews, R.C., Daignault, S.A., Laverdure, C., William, D.T., Huck, P.M. (1990) Occurrence of the mutagenic compound 'MX' in drinking water and its removal by activated carbon. *Environmental Technology* 11, 685 - 694.
- Antelo, J.M., Arce, F., Parajó, M. (1995) Kinetic study of the formation of N-chloramines. *International Journal of Chemical Kinetics* 27, 637-647.
- Armesto, X.L., Canle L.M., Santaballa, J.A. (1993) α -Amino acid chlorination in aqueous media. *Tetrahedron* 49, 275-284.
- Aufderheide, M., Knebel, J.W., Ritter, D. (2002) A method for the in vitro exposure of human cells to environmental and complex gaseous mixtures: application to various types of atmosphere. *Alternatives to Laboratory Animals* 30, 433-441.
- Aufderheide, M., Knebel, J.W., Ritter, D. (2003) An improved in vitro model for testing the pulmonary toxicity of complex mixtures such as cigarette smoke. *Experimental and Toxicologic Pathology* 55, 51-57.
- Aufderheide, M., Ritter, D., Knebel, J.W., Scherer, G. (2001) A method for in vitro analysis of the biological activity of complex mixtures such as sidestream cigarette smoke. *Experimental and Toxicologic Pathology* 53, 141-152.
- Ayyagari, V.N., Januszkiewicz, A., Nath, J. (2004) Pro-inflammatory responses of human bronchial epithelial cells to acute nitrogen dioxide exposure. *Toxicology* 197, 148-163.
- BAG (2007) Gute Wasser- und Luftqualität in Gemeinschaftsbädern. Bundesamt für Gesundheit, Bern, Schweiz BU 23/07, 416-417.

- Bakand, S., Hayes, A., Winder, C. (2007) An integrated in vitro approach for toxicity testing of airborne contaminants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 70, 1604-1612.
- Bar-Yishay, E., Gur, I., Inbar, O., Neuman, I., Dlin, R. (1982) Differences between swimming and running as stimuli for exercise-induced asthma. *European Journal of Applied Physiology* 48, 387-397.
- Barbee, S.J., Thackara, J.W., Rinehart, W.E. (1983) Acute inhalation toxicology of nitrogen trichloride. *American Industrial Hygiene Association Journal (1958-1999)* 44, 145-146.
- Basden, K. (2006) Swimming pool and spa pool atmospheres. *Clean Air and Environmental Quality* 40, 32-35.
- Batterman, S., Huang, A.-T., Wang, S., Zhang, L. (2000) Reduction of ingestion exposure to trihalomethanes due to volatilization. *Environmental Science & Technology* 34, 4418-4424.
- Beech, J.A., Diaz, R., Ordaz, C., Palomeque, B. (1980) Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water. *American Journal of Public Health* 70, 79-82.
- Belda, J., Ricart, S., Casan, P., Giner, J., Bellido-Casado, J., Torrejon, M., Margarit, G., Drobnic, F. (2008) Airway inflammation in the elite athlete and type of sport. *British Journal of Sports Medicine* 42, 244-248.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., de Burbure, C., Michel, O., Nickmilder, M. (2006) Chlorinated pool attendance, atopy, and the risk of asthma during childhood. *Environmental Health Perspectives* 114, 1567-1573.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Dumont, X., Nickmilder, M. (2007) Infant swimming practice, pulmonary epithelium integrity, and the risk of allergic and respiratory diseases later in childhood. *Pediatrics* 119, 1095-1103.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Michel, O., Higuette, S., de Burbure, C., Buchet, P.J., Hermans, C., Dumont, X., Doyle, I. (2003) Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine* 60, 385-394.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Nickmilder, M., de Burbure, C. (2005) Non-invasive biomarkers of pulmonary damage and inflammation: Application to children exposed to ozone and trichloramine. *Toxicology and Applied Pharmacology* 206, 185-190.

- Bernard, A., Nickmilder, M., Voisin, C., Sardella, A. (2009) Impact of chlorinated swimming pool attendance on the respiratory health of adolescents. *pediatrics* 124, 1110-1118.
- BHygG (1976) Bundesgesetz über Hygiene in Bädern, Warmsprudelwannen (Whirlwannen), Saunaanlagen, Warmluft- und Dampfbädern sowie Kleinbadeteichen und über die Wasserqualität von Badegewässern (Bäderhygienegesetz - BHygG) vom 18. Juni 1976 (BGBl. Nr. 254) zuletzt geändert am 15.07.2009 (BGBl. I Nr. 64), Wien, Österreich.
- BHygV (1998) Verordnung der Bundesministerin für Arbeit, Gesundheit und Soziales über Hygiene in Bädern, Sauna-Anlagen, Warmluft- und Dampfbädern sowie Kleinbadeteichen und die an Badestellen zu stellenden Anforderungen (Bäderhygieneverordnung – BHygV) vom 3. Dezember 1998 (BGBl. II Nr. 420) Änderungen am 22. Dezember 2000 (BGBl. II Nr. 409), am 29. Oktober 2009 (BGBl. II Nr. 349), Wien, Österreich.
- Blatchley III, E.R., Cheng, M. (2010) Reaction mechanism for chlorination of urea. *Environmental Science & Technology* 44, 8529-8534.
- Blatchley III, E.R., Johnson, R.W., Alleman, J.E., McCoy, W.F. (1992) Effective Henry's law constants for free chlorine and free bromine. *Water Research* 26, 99-106.
- Bowden, D.J., Clegg, S.L., Brimblecombe, P. (1998) The Henry's law constants of the haloacetic acids. *Journal of Atmospheric Chemistry* 29, 85-107.
- Boyce, S.D., Hornig, J.F. (1983) Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid. *Environmental Science & Technology* 17, 202-211.
- Brödner, E. (1983) Die römischen Thermen und das antike Badewesen: eine kulturhistorische Betrachtung, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt.
- Brunetto, M., Colin, C., Rosset, R. (1987) Reversed-phase high-performance liquid chromatography of chloramines. *Analisis* 15, 393-398.
- Butler, M. (2004) *Animal cell culture and technology*, 2nd edition, BIOS Scientific Publishers, Taylor Francis Group London.
- Cammann, K., Hubner, K. (1995) Trihalomethane concentrations in swimmers' and bath attendants' blood and urine after swimming. *Archives of Environmental Health* 50, 61-65.
- Carbonnelle, S., Bernard, A., Doyle, I.R., Grutters, J., Francaux, M. (2008) Fractional exhaled NO and serum pneumoproteins after swimming in a chlorinated pool. *Medicine & Science in Sports & Exercise* 40, 1472-1476.
- Carbonnelle, S., Francaux, M., Doyle, I., Dumont, X., de Burbure, C., Morel, G., Michel, O., Bernard, A. (2002) Changes in serum pneumoproteins caused by short-term exposures to nitrogen trichloride in indoor chlorinated swimming pools. *Biomarkers* 7, 464-478.

- Carducci, C., Birarelli, M., Leuzzi, V., Santagata, G., Serafini, P., Antonozzi, I. (1996) Automated method for the measurement of amino acids in urine by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 729, 173-180.
- Caro, J., Gallego, M. (2008) Alveolar air and urine analyses as biomarkers of exposure to trihalomethanes in an indoor swimming pool. *Environmental Science & Technology* 42, 5002-5007.
- Cassan, D., Mercier, B., Castex, F., Rambaud, A. (2006) Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool. *Chemosphere* 62, 1507-1513.
- CDC (2011) Disinfection & remediation of pools & hot tubs. Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, USA, <http://www.cdc.gov/healthywater/swimming/pools/-disinfection-remediation-pools-hot-tubs.html>, 13.02.2011.
- Chattaway, F.D. (1908) The action of chlorine upon urea whereby a dichloro urea is produced. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 81, 381-388.
- Cherney, D.P., Duirk, S.E., Tarr, J.C., Collette, T.W. (2006) Monitoring the speciation of aqueous free chlorine from pH 1 to 12 with Raman spectroscopy to determine the identity of the potent low-pH oxidant. *Applied Spectroscopy* 60, 764-772.
- Choi, J., Valentine, R.L. (2002) A kinetic model of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water chlorination/chloramination. *Water Science & Technology* 46, 65-71.
- Chu, H., Nieuwenhuijsen, M.J. (2002) Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine* 59, 243-247.
- Cimetiè, N., De Laat, J. (2009) Henry's law constant of N,N-dichloromethylamine: Application to the contamination of the atmosphere of indoor swimming pools. *Chemosphere* 77, 465-470.
- Claxton, L.D., Umbuzeiro, G.d.A., DeMarini, D.M. (2010) The salmonella mutagenicity assay: The stethoscope of genetic toxicology for the 21st century. *Environmental Health Perspectives* 118, 1515-1522.
- Coker, M.S.A., Hu, W.-P., Senthilmohan, S.T., Kettle, A.J. (2008) Pathways for the decay of organic dichloramines and liberation of antimicrobial chloramine gases. *Chemical Research in Toxicology* 21, 2334-2343.
- Committee-on-Sports (2000) Swimming programs for infants and toddlers, Committee on Sports, Medicine, Fitness, Committee, Injury, Poison, Prevention. *Pediatrics* 105, 868-870.
- Consolazio, C.F., Johnson, R.E., Pecora, L.J. (1963) Physiological measurements of metabolic functions in man, McGraw-Hill Book Company, New York.

- Conyers, B., Scully, F.E. Jr. (1993) N-chloroaldimines. 3. Chlorination of phenylalanine in model solutions and in a wastewater. *Environmental Science & Technology* 27, 261-266.
- Conyers, B., Scully, F.E. Jr. (1997) Chloramines. V: Products and implications of the chlorination of lysine in municipal wastewaters. *Environmental Science & Technology* 31, 1680-1685.
- Corbett, R.E., Metcalf, W.S., Soper, F.G. (1953) N-Halo compounds. IV. The reaction between ammonia and chlorine in aqueous solution, and the hydrolysis constants of chloramines. *Journal of the Chemical Society*, 1927-1929.
- Danckwerts, P.V. (1951) Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial & Engineering Chemistry* 43, 1460-1467.
- De Laat, J., Berne, F. (2009) Removal of chloramines from swimming-pool waters by UV irradiation. Literature review. *European Journal of Water Quality* 40, 129-149.
- De Laat, J., Feng, W., Freyfer, D.A., Dossier-Berne, F. (2011) Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Research* 45, 1139-1146.
- De Laat, J., Merlet, N., Dore, M. (1982) Chlorination of organic compounds. Chlorine demand and reactivity in relation to trihalomethane formation. Incidence of ammoniacal nitrogen. *Water Research* 16, 1437-1450.
- Deacon, E.L. (1977) Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus* 29, 363-374.
- Deborde, M., von Gunten, U. (2008) Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research* 42, 13-51.
- DeMarini, D.M., Perry, E., Shelton, M.L. (1994) Dichloroacetic acid and related compounds: induction of prophage in *E. coli* and mutagenicity and mutation spectra in *Salmonella* TA100. *Mutagenesis* 9, 429-437.
- DeMarini, D.M., Shelton, M.L., Warren, S.H., Ross, T.M., Shim, J.-Y., Richard, A.M., Pegram, R.A. (1997) Glutathione S-transferase-mediated induction of GC to AT transitions by halomethanes in salmonella. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 30, 440-447.
- DIN 19643-1 (1997) Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 19643-2 (1997) Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 2: Verfahrenskombination: Adsorption – Flockung – Filtration – Chlorung Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

- DIN 19643-3 (1997) Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 3: Verfahrenskombination: Flockung – Filtration – Ozonung – Sorptionsfiltration – Chlorung. Normenausschuss 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. Normenausschuss 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 Aktivkohle – Chlorung. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 38415-4 (1999) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Suborganismische Testverfahren (Gruppe T), Teil 4: Bestimmung des erbgutverändernden Potentials mit dem Salmonella-Mikrosomen-Test (Ames Test) (T 4). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN EN ISO 7393-2 (2000) Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor Teil 2: Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 4108-2 (2003) Wärmeschutz und Energieeinsparung in Gebäuden Teil 2: Mindestanforderungen an den Wärmeschutz. Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 38407-30 (2007) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 30: Bestimmung von Trihalogenmethanen (THM) in Schwimm- und Badebeckenwasser mit Headspace-Gaschromatographie (F 30). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 19643-6 (2010) Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 6: Verfahrenskombination: Flockung – Adsorption – Ultrafiltration – Chlorung. (Entwurf) Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- Dowell, C.T. (1919) Action of chlorine upon hydrazine, hydroxylamine and urea. *Journal of the American Chemical Society* 41, 124-125.
- DVGW Arbeitsblatt W 295 (1997) Ermittlung von Trihalogenmethanbildungspotentialen von Trink-, Schwimmbecken- und Badebeckenwässern. DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn.

- Eichelsdoerfer, D., Von Harpe, T. (1970) Effect of ozone on urea in swimming pool water treatment. *Vom Wasser* 37, 73-81.
- Emerson, S., Broecker, W., Schindler, D.W. (1973) Gas-exchange rates in a small lake as determined by the radon method. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 30, 1475.
- EnEV (2007) Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden (Energieeinsparverordnung - EnEV) vom 24. Juli 2007 (BGBl. I S. 1519), letzte Änderung Artikel 1 der Verordnung vom 29. April 2009 (BGBl. I S. 954), Berlin.
- Englert, R.P., Shacter, E. (2002) Distinct modes of cell death induced by different reactive oxygen species. *Journal of Biological Chemistry* 277, 20518-20526.
- Erdinger, L., Kirsch, F., Sonntag, H.G. (1997) Potassium as an indicator of anthropogenic contamination of swimming pool water. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 200, 297-308.
- Erdinger, L., Kühn, K.P., Kirsch, F., Feldhues, R., Fröbel, T., Nohynek, B., Gabrio, T. (2004) Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207, 571-575.
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F., Aggazzotti, G. (2001) Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *The Science of the Total Environment* 264, 257-265.
- Fischäder, G., Röder-Stolinski, C., Wichmann, G., Nieber, K., Lehmann, I. (2008) Release of MCP-1 and IL-8 from lung epithelial cells exposed to volatile organic compounds. *Toxicology in Vitro* 22, 359-366.
- Font-Ribera, L., Kogevinas, M., Zock, J.-P., Gomez, F.P., Barreiro, E., Nieuwenhuijsen, M.J., Fernandez, P., Lourencetti, C., Perez-Olabarria, M., Bustamante, M., Marcos, R., Grimalt, J.O., Villanueva, C.M. (2010) Short-term changes in respiratory biomarkers after swimming in a chlorinated pool. *Environmental Health Perspectives* 118, 1538-1544.
- Font-Ribera, L., Villanueva, C.M., Nieuwenhuijsen, M.J., Zock, J.-P., Kogevinas, M., Henderson, J. (2011) Swimming pool attendance, asthma, allergies, and lung function in the avon longitudinal study of parents and children cohort. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 183, 582-588.
- Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Democrate, C., Cavard, J. (2004) Odorous products of the chlorination of phenylalanine in water: Formation, evolution, and quantification. *Environmental Science & Technology* 38, 4134-4139.
- Frimmel, F., Geywitz, J. (1983) Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 316, 582-588.

- Frost, T., Robert C. Upstill-Goddard (2002) Meteorological controls of gas exchange at a small English lake. *Limnology and Oceanography* 47, 1165-1174.
- Frost, T., Upstill-Goddard, R.C. (1999) Air-sea gas exchange into the millennium: Progress and uncertainties. In: Barnes, Harold (Hrsg.), *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review* S. 12-45, UCL Press, London, UK.
- Fuchs, J. (1959) The urea-hypochlorite reaction. *Chemiker-Zeitung* 83, 223-226.
- Fuchs, J. (1962) Chlorination of swimming-pool water. *Chemiker-Zeitung* 86, 76-82.
- Gabrio, T., Sacre, C. (2006) Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht. Abschlussbericht Verbundprojekt Teilprojekt 3 - BMBF Förderkennzeichen 02WT0003, Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Stuttgart, http://www.gesundheitsamt-bw.de/SiteCollection/Documents/40_Service_Publikationen/Schwimmbeckenwasser.pdf, 02.01.2011.
- Gagnaire, F., Azim, S., Bonnet, P., Hecht, G., Hery, M. (1994) Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride. *Journal of Applied Toxicology* 14, 405-409.
- Gallard, H., von Gunten, U. (2002) Chlorination of phenols: Kinetics and formation of chloroform. *Environmental Science & Technology* 36, 884-890.
- Georgi, A., Reichl, A., Trommler, U., Kopinke, F.-D. (2007) Influence of sorption to dissolved humic substances on transformation reactions of hydrophobic organic compounds in water. I. Chlorination of PAHs. *Environmental Science & Technology* 41, 7003-7009.
- Giardino, N., Andelman, J. (1996) Characterization of the emissions of trichloroethylene, chloroform, and 1,2-dibromo-3-chloropropane in a full-size, experimental shower. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 6, 413-423.
- Giardino, N., Hageman, J. (1996) Pilot study of radon volatilization from showers with implications for dose. *Environmental Science & Technology* 30, 1242-1244.
- Giller, S., le Curieux, F., Erb, F., Marzin, D. (1997) Comparative genotoxicity of halogenated acetic acids found in drinking water. *Mutagenesis* 12, 321-328.
- Glauner, T. (2007) Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe.
- Glauner, T., Frimmel, F.H., Zwiener, C. (2004) Swimming pool water. The required quality and what can be done technologically. *GWF, Wasser/Abwasser* 145, 706-713.
- Glauner, T., Kunz, F., Zwiener, C., Frimmel, F.H. (2005a) Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs). *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 33, 585-594.

- Glauner, T., Waldmann, P., Frimmel, F.H., Zwiener, C. (2005b) Swimming pool water-fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Research* 39, 4494-4502.
- Glauner, T., Zwiener, C., Frimmel, F.H. (2006) Minimierung von Desinfektionsnebenprodukten unter Berücksichtigung chemischer Aspekte und neuer Aufbereitungstechnologien, Abschlussbericht Forschungsverbundvorhaben „Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“ (BMBF-02 WT 0001), Dresden.
- Grummt, T. (2010) Genetische Toxikologie. In: Nießner, R. (Hrsg.), *Karl Höll: Wasser - Nutzung im Kreislauf - Hygiene, Analyse und Bewertung*, 9. Auflage. S. 581-602, De Gruyter, Berlin.
- Grzybowski, A.K., Datta, S.P. (1964) The ionization constant of the protonated form of creatinine. *Journal of the Chemical Society* 187-196.
- Gunkel, K., Jessen, H.J. (1986) Release of urea into swimming pool water. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 14, 451-461.
- Guo, Z., Roache, N.F. (2003) Overall mass transfer coefficient for pollutant emissions from small water pools under simulated indoor environmental conditions. *The Annals of occupational hygiene* 47, 279-286.
- Hand, V.C., Margerum, D.W. (1983) Kinetics and mechanisms of the decomposition of dichloramine in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* 22, 1449-1456.
- Health-Canada (2009) Residential Swimming Pool and Spa Sanitation. H-113, Health Canada, Ottawa, Ontario, Canada, <http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/sport/spa/index-eng.php>, 13.02.2011.
- Heinz, W. (1983) *Römische Thermen*, Hirmer Verlag, München.
- Helenius, I.J., Tikkanen, H.O., Sarna, S., Haahtela, T. (1998) Asthma and increased bronchial responsiveness in elite athletes: Atopy and sport event as risk factors. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 101, 646-652.
- Heller-Grossman, L., Manka, J., Limoni-Relis, B., Rebhun, M. (1993) Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water. *Water Research* 27, 1323-1331.
- Heming, J., Holmbom, B., Reunanen, M., Kronberg, L. (1986) Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in chlorinated drinking and humic waters. *Chemosphere* 15, 549-556.
- Hery, M., Hecht, G., Gerber, J.M., Gendre, J.C., Hubert, G., Rebuffaud, J. (1995) Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools. *The Annals of occupational hygiene* 39, 427-439.
- Hier, S.W., Cornbleet, T., Bergeim, O. (1946) The amino acids of human sweat. *Journal of Biological Chemistry* 166, 327-333.

- Higbie, R. (1935) The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions of American Institute of Chemical Engineers* 31, 365-389.
- Hildebrand, U. (2009) Baby swimming - a pleasure for the body, mind and soul. Seminar for professional personnel. *Kinderkrankenschwester: Organ der Sektion Kinderkrankenpflege/Deutsche Gesellschaft für Sozialpadiatrie und Deutsche Gesellschaft für Kinderheilkunde* 28, 126-127.
- Hoigné, J., Bader, H. (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: Non-dissociating organic compounds. *Water Research* 17, 173-183.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.
- Holzwarth, G., Balmer, R.G., Soni, L. (1984) The fate of chlorine and chloramines in cooling towers Henry's law constants for flashoff. *Water Research* 18, 1421-1427.
- Howard-Reed, C., Corsi, R., Moya, J. (1999) Mass transfer of volatile organic compounds from drinking water to indoor air: the role of residential dishwashers. *Environmental Science & Technology* 33, 2266-2272.
- Howard-Reed, C., Corsi, R.L. (1997) Volatilization rates from water to indoor air. Phase II, CR 824228-01, University Texas, U.S. Environmental Protection Agency, Washington.
- Howard, C., Corsi, R. (1996) Volatilization of chemicals from drinking water to indoor air: role of the kitchen sink. *Journal of the Air & Waste Management Association* 46, 830-837.
- Howard, C., Corsi, R. (1998) Volatilization of chemicals from drinking water to indoor air: the role of residential washing machines. *Journal of the Air & Waste Management Association* 48, 907.
- Hua, G., Reckhow, D.A. (2008) DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature. *Journal - American Water Works Association* 100, 82-94.
- Huixian, Z., Junhe, L., Zhuo, C., Chengyong, Y., Jinqi, Z., Wen, Z. (2000) Screening the precursors of strong mutagen [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX from chlorinated water. *Water Research* 34, 225-229.
- Hureiki, L., Croué, J.P., Legube, B. (1994) Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Research* 28, 2521-2531.
- Huthwelker, T., Peter, T., Luo, B.P., Clegg, S.L., Carslaw, K.S., Brimblecombe, P. (1995) Solubility of HOCl in water and aqueous H₂SO₄ to stratospheric temperatures. *Journal of Atmospheric Chemistry* 21, 81-95.

- IfSG (2000) Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen (Infektionsschutzgesetz - IfSG) vom 20. Juli 2000 (BGBl. I S. 1045), letzte Änderung Artikel 2a des Gesetzes vom 17. Juli 2009 (BGBl. I S. 2091), Berlin.
- Inbar, O., Dotan, R., Dlin, R.A., Neuman, I., Bar-Or, O. (1980) Breathing dry or humid air and exercise induced asthma during swimming. *European Journal of Applied Physiology* 44, 43-50.
- Jacobs, J.H., Spaan, S., van Rooy, G.B.G.J., Meliefste, C., Zaat, V.A.C., Rooyackers, J.M., Heederik, D. (2007) Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers. *European Respiratory Journal* 29, 690-698.
- Jafvert, C.T., Valentine, R.L. (1992) Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environmental Science & Technology* 26, 577-586.
- Jähne, B., Heinz, G., Dietrich, W. (1987) Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *Journal of Geophysical Research* 92, 10767-10776.
- Jansen, M. (1993) Mohenjo-Daro: Stadt der Brunnen und Kanäle; Wasserluxus vor 4500 Jahren, Frontinus Gesellschaft e.V. Bergisch Gladbach, Wirtschafts- und Verlags-Gesellschaft - Gas und Wasser, Bonn.
- Joo, S.H., Mitch, W.A. (2007) Nitrile, aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines. *Environmental Science & Technology* 41, 1288-1296.
- Jovanovic, S., Wallner, T., Gabrio, T. (1995) Haloform-Belastung des Badewassers, der Luft und von Schwimmern in Frei- und Hallenbädern, DVGW Forschungsvorhaben 01/93, Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Stuttgart.
- Judd, S.J., Bullock, G. (2003) The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere* 51, 869-879.
- Juhl, M., Kogevinas, M., Andersen, P.K., Andersen, A.M., Olsen, J. (2010) Is swimming during pregnancy a safe exercise? *Epidemiology* 21, 253-258.
- Jurado-Sánchez, B., Ballesteros, E., Gallego, M. (2010) Screening of N-nitrosamines in tap and swimming pool waters using fast gas chromatography. *Journal of Separation Science* 33, 610-616.
- Kanan, A. (2010) Occurrence and formation of disinfection by-products in indoor swimming pools water. Dissertation, Clemson University, South Carolina, USA.
- Kanan, A., Karanfil, T. (2011) Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Research* 45, 926-932.
- Kanniganti, R., Johnson, J.D., Ball, L.M., Charles, M.J. (1992) Identification of compounds in mutagenic extracts of aqueous monochloraminated fulvic acid. *Environmental Science & Technology* 26, 1998-2004.

- Kanwisher, J. (1963) On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 10, 195-207.
- Kargalioglu, Y., McMillan, B.J., Minear, R.A., Plewa, M.J. (2002) Analysis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in *Salmonella typhimurium*. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis* 22, 113-128.
- Keating, G., McKone, T., Gillet, J. (1997) Measured and estimated air concentrations of chloroform in showers: effects of water temperature and aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 123-130.
- Kim, H., Shim, J., Lee, S. (2002) Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere* 46, 123-130.
- Klöpffel, A.M., Glauner, T., Zwiener, C., Frimmel, F.H. (2011) Nanofiltration for enhanced removal of disinfection by-product (DBP) precursors in swimming pool water—retention and water quality estimation. *Water Science & Technology* 63, 1716-1725.
- Knebel, J.W., Ritter, D., Aufderheide, M. (2002) Exposure of human lung cells to native diesel motor exhaust - development of an optimized in vitro test strategy. *Toxicology in Vitro* 16, 185-192.
- Kogevinas, M., Villanueva, C.M., Font-Ribera, L., Liviach, D., Bustamante, M., Espinoza, F., Nieuwenhuijsen, M.J., Espinosa, A., Fernandez, P., DeMarini, D.M., Grimalt, J.O., Grummt, T., Marcos, R. (2010) Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools. *Environmental Health Perspectives* 118, 1531-1537.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D., Thruston, A.D., Jr. (2006) Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science & Technology* 40, 7175-7185.
- Krasner, S.W., Wright, J.M. (2005) The effect of boiling water on disinfection by-product exposure. *Water Research* 39, 855-864.
- Kronberg, L., Christman, R.F., Singh, R., Ball, L.M. (1991) Identification of oxidized and reduced forms of the strong bacterial mutagen (Z)-2-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid (MX) in extracts of chlorine-treated water. *Environmental Science & Technology* 25, 99-104.
- Kronberg, L., Holmbom, B., Reunanen, M., Tikkanen, L. (1988) Identification and quantification of the Ames mutagenic compound 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and of its geometric isomer (E)-2-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid in chlorine-treated humic water and drinking water extracts. *Environmental Science & Technology* 22, 1097-1103.

- Kulshrestha, P., McKinstry, K.C., Fernandez, B.O., Feelisch, M., Mitch, W.A. (2010) Application of an optimized total N-nitrosamine (TONO) Assay to pools: Placing N-nitrosodimethylamine (NDMA) determinations into perspective. *Environmental Science & Technology* 44, 3369-3375.
- Kumar, K., Shinness, R.W., Margerum, D.W. (1987) Kinetics and mechanisms of the base decomposition of nitrogen trichloride in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* 26, 3430-3434.
- Lagerkvist, B.J., Bernard, A., Blomberg, A., Bergstrom, E., Forsberg, B., Holmstrom, K., Karp, K., Lundstrom, N.-G., Segerstedt, B., Svensson, M., Nordberg, G. (2004) Pulmonary epithelial integrity in children: relationship to ambient ozone exposure and swimming pool attendance. *Environmental Health Perspectives* 112, 1768-1771.
- LaKind, J.S., Richardson, S.D., Blount, B.C. (2010) The good, the bad, and the volatile: Can we have both healthy pools and healthy people? *Environmental Science & Technology* 44, 3205-3210.
- Larson, R.A., Rockwell, A.L. (1979) Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environmental Science & Technology* 13, 325-329.
- Leavens, T.L., Blount, B.C., DeMarini, D.M., Madden, M.C., Valentine, J.L., Case, M.W., Silva, L.K., Warren, S.H., Hanley, N.M., Pegram, R.A. (2007) Disposition of bromodichloromethane in humans following oral and dermal exposure. *Toxicological Sciences* 99, 432-445.
- Lee, C., Schmidt, C., Yoon, J., von Gunten, U. (2007) Oxidation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Precursors with ozone and chlorine dioxide: Kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environmental Science & Technology* 41, 2056-2063.
- Levesque, B., Ayotte, P., LeBlanc, A., Dewailly, E., Prud'Homme, D., Lavoie, R., Allaire, S., Levallois, P. (1994) Evaluation of dermal and respiratory chloroform exposure in humans. *Environmental Health Perspectives* 102, 1082-1087.
- Levesque, B., Duchesne, J.-F., Gingras, S., Lavoie, R., Prud'Homme, D., Bernard, E., Boulet, L.-P., Ernst, P. (2006) The determinants of prevalence of health complaints among young competitive swimmers. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 80, 32-39.
- LGL (2009) Stickstofftrichlorid in der Hallenbadluft. Jahresbericht des Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, <http://www.lgl.bayern.de/publikationen/index.html>, 03.01.2011.
- Li, J., Blatchley III, E.R. (2007) Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic nitrogen precursors in swimming pools. *Environmental Science & Technology* 41, 6732-6739.
- Li, J., Blatchley III, E.R. (2009) UV photodegradation of inorganic chloramines. *Environmental Science & Technology* 43, 60-65.

- Liang, L., Singer, P.C. (2003) Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environmental Science & Technology* 37, 2920-2928.
- Liss, P.S. (1973) Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 20, 221-238.
- Liss, P.S., Merlivat, L. (1986) Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: Buat-Menard, P. (Hrsg.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. S. 113-125, D. Reidel Publishing, Dordrecht, Niederlande.
- Little, J.C. (1992) Applying the two-resistance theory to contaminant volatilization in showers. *Environmental Science & Technology* 26, 1341-1349.
- Liviac, D., Wagner, E.D., Mitch, W.A., Altonji, M.J., Plewa, M.J. (2010) Genotoxicity of water concentrates from recreational pools after various disinfection methods. *Environmental Science & Technology* 44, 3527-3532.
- Loper, J.C., Tabor, M.W., Rosenblum, L., DeMarco, J. (1985) Continuous removal of both mutagens and mutagen-forming potential by an experimental full-scale granular activated carbon treatment system. *Environmental Science & Technology* 19, 333-339.
- Lützenkirchen, C., Breuer, D. (2006) Stickstofftrichlorid, Kennzahl 8623. BGIA-Arbeitsmappe 36. Lfg. V/06, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), <http://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/did/00862300/redirect/301/inhalt.html>, 28.01.2011.
- Mackay, D., Yeun, A.T.K. (1983) Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. *Environmental Science & Technology* 17, 211-217.
- Manschott, P., Erdinger, L., Sonntag, H.-G. (1995) Bestimmung halogenorganischer Verbindungen aus dem Schwimmbadwasser. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 197, 516-533.
- Massin, N., Bohadana, A.B., Wild, P., Hery, M., Toamain, J.P., Hubert, G. (1998) Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine* 55, 258-263.
- Matsumoto, I., Ataki, H., Tsuda, K., Odajima, H., Nishima, S., Higaki, Y., Tanaka, H., Tanaka, M., Shindo, M. (1999) Effects of swimming training on aerobic capacity and exercise induced bronchoconstriction in children with bronchial asthma. *Thorax* 54, 196-201.
- McCormick, E.F., Conyers, B., Scully, F.E. Jr. (1993) N-chloroaldimines. 2. Chlorination of valine in model solutions and in a wastewater. *Environmental Science & Technology* 27, 255-261.

- McKone, T., Knezovich, J. (1991) The transfer of trichloroethylene (TCE) from a shower to indoor air: experimental measurements and their implications. *Journal of the Air & Waste Management Association* 41, 832-837.
- Mehrsheikh, A., Bleeke, M., Brosillon, S., Laplanche, A., Roche, P. (2006) Investigation of the mechanism of chlorination of glyphosate and glycine in water. *Water Research* 40, 3003-3014.
- Midwinter, R.G., Cheah, F.-C., Moskovitz, J., Vissers, M.C., Winterbourn, C.C. (2006) I κ B is a sensitive target for oxidation by cell-permeable chloramines: inhibition of NF- κ B activity by glycine chloramine through methionine oxidation. *Biochemical Journal* 396, 71-78.
- Miller, J.C., Miller, J.N. (1986) *Statistics for analytical chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Mills, G.A., Walker, V., Mughal, H. (1999) Quantitative determination of trimethylamine in urine by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 723, 281-285.
- Mitch, W.A., Sedlak, D.L. (2002) Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environmental Science & Technology* 36, 588-595.
- Morris, J.C. (1966) The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°C. *The Journal of Physical Chemistry* 70, 3798-3805.
- Morris, J.C. (1967) Kinetics of reactions between aqueous chlorine and nitrogen compounds. In: Faust S. D., Hunter J.V. (Hrsg.), *Principles and Applications Water Chemistry*. S. 23-53.
- Morris, J.C. (1978) The chemistry of aqueous chlorine in relation to water chlorination. In: Jolley, R. L. (Hrsg.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*. S. 21-35, Ann Arbor Scientific Publishers, Michigan.
- Morris, J.C., Isaac, R.A. (1983) A critical review of kinetic and thermodynamic constants for the aqueous chlorine-ammonia system. In: Jolley, R.L., Brungs, W.A., Ctruvo, J.A., Cumming, R.B., Mattice, J.S., Jacobs, V.A. (Hrsg.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 4. S. 49-62, Ann Arbor Science Publishers, Michigan.
- Muellner, M.G., Wagner, E.D., McCalla, K., Richardson, S.D., Woo, Y.-T., Plewa, M.J. (2007) Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic? *Environmental Science & Technology* 41, 645-651.
- Munz, C., Roberts, P.V. (1987) Air-water phase equilibria of volatile organic solutes. *Journal - American Water Works Association* 79, 62-69.
- Munz, C., Roberts, P.V. (1989) Gas- and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration. *Water Research* 23, 589-601.

- Na, C. (2005) Formation of cyanogen chloride from amino acids and its stability with free chlorine and chloramination. Dissertation, University of Michigan, Michigan.
- Na, C., Olson, T.M. (2004) Stability of cyanogen chloride in the presence of free chlorine and monochloramine. *Environmental Science & Technology* 38, 6037-6043.
- Na, C., Olson, T.M. (2006) Mechanism and kinetics of cyanogen chloride formation from the chlorination of glycine. *Environmental Science & Technology* 40, 1469-1477.
- Nelemans, P.J., Rampen, F.H.J., Groenendal, H., Kiemeneij, L.A.L.M., Rulter, D.J., Verbeek, A.L.M. (1994) Swimming and the risk of cutaneous melanoma. *Melanoma Research* 4, 281-286.
- Nicholson, B., Maguire, B.P., Bursill, D.B. (1984) Henry's law constants for the trihalomethanes: effects of water composition and temperature. *Environmental Science & Technology* 18, 518-521.
- Nickmilder, M., Bernard, A. (2007) Ecological association between childhood asthma and availability of indoor chlorinated swimming pools in Europe. *Occupational and Environmental Medicine* 64, 37-46.
- Nieuwenhuijsen, M.J., Northstone, K., Golding, J. (2002) Swimming and birth weight. *Epidemiology* 13, 725-728.
- Nweke, A., Scully, F.E. Jr. (1989) Stable N-chloroaldimines and other products of the chlorination of isoleucine in model solutions and in a wastewater. *Environmental Science & Technology* 23, 989-994.
- Nystad, W., Haberg, S.E., London, S.J., Nafstad, P., Magnus, P. (2008) Baby swimming and respiratory health. *Acta Paediatrica* 97, 657-662.
- Ogino, T., Ma, Y., Than, T.A., Omori, M., Okada, S. (2000) Monochloramine enhances Fas (APO-1/CD95)-induced apoptosis in Jurkat T cells. *Journal of Leukocyte Biology* 67, 46-52.
- Okouchi, S., Saegusa, H. (1989) Determination of volatilization coefficients of trihalomethanes from waters. *Water Science and Technology* 21, 1907-1912.
- ÖNORM M 6216 (2009) Schwimm- und Badebecken – Anforderungen an die Beckenhydraulik und die Wasseraufbereitung. Österreichisches Normungsinstitut (ON), Austrian Standards plus GmbH, Wien.
- Onstad, G.D., Weinberg, H.S., Krasner, S.W. (2008) Occurrence of halogenated furanones in U.S. drinking waters. *Environmental Science & Technology* 42, 3341-3348.
- Pariselli, F., Sacco, M.G., Ponti, J., Rembges, D. (2009a) Effects of toluene and benzene air mixtures on human lung cells (A549). *Experimental and Toxicologic Pathology* 61, 381-386.
- Pariselli, F., Sacco, M.G., Rembges, D. (2009b) An optimized method for in vitro exposure of human derived lung cells to volatile chemicals. *Experimental and Toxicologic Pathology* 61, 33-39.

- Park, S.-H., Piyachaturawat, P., Taylor, A.E., Huang, C.-H. (2009a) Potential N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation from amine-based water treatment polymers in the reactions with chlorine-based oxidants and nitrosifying agents *Water Science & Technology: Water Supply-WSTWS* 9, 279-288.
- Park, S.-H., Wei, S., Mizaikoff, B., Taylor, A.E., Favero, C.d., Huang, C.-H. (2009b) Degradation of amine-based water treatment polymers during chloramination as N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors. *Environmental Science & Technology* 43, 1360-1366.
- Parrat, J. (2009) Trichloraminexposition für Berufstätige in Schwimmbädern - Situation in drei Schweizer Kantonen. Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasserhygiene - Internationales Symposium, Umweltbundesamt, Dessau, 02.-03.03.2009.
- Pedersen, L., Lund, T.K., Barnes, P.J., Kharitonov, S.A., Backer, V. (2008) Airway responsiveness and inflammation in adolescent elite swimmers. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 122, 322-327.
- Pedersen, L., Lund, T.K., Mølgaard, E., Kharitonov, S.A., Barnes, P.J., Backer, V. (2009) The acute effect of swimming on airway inflammation in adolescent elite swimmers. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 123, 502-504.
- Pegram, R.A., Andersen, M.E., Warren, S.H., Ross, T.M., Claxton, L.D. (1997) Glutathione-S-transferase mediated mutagenicity of trihalomethanes in salmonella typhimurium: Contrasting results with bromodichloromethane and chloroform. *Toxicology and Applied Pharmacology* 144, 183-188.
- Persoza, C., Achard, S., Leleu, C., Momas, I., Seta, N. (2010) An in vitro model to evaluate the inflammatory response after gaseous formaldehyde exposure of lung epithelial cells. *Toxicology Letters* 195, 99-105.
- Peskin, A.V., Midwinter, R.G., Harwood, D.T., Winterbourn, C.C. (2005) Chlorine transfer between glycine, taurine, and histamine: reaction rates and impact on cellular reactivity. *Free Radical Biology and Medicine* 38, 397-405.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Jazwierska, P., Richardson, S.D., Chen, P.H., McKague, A.B. (2004) Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: Chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity. *Environmental Science & Technology* 38, 62-68.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Muellner, M.G., Hsu, K.-M., Richardson, S.D. (2008) Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs. In: ACS (Hrsg.), *Disinfection by-products in drinking water*. S. 36-50, American Chemical Society, Washington.
- Poiger, T., Buser, H.-R., Balmer, M.E., Bergqvist, P.-A., 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.

- Pressley, T.A., Bishop, D.F., Roan, S.G. (1972) Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination. *Environmental Science & Technology* 6, 622-628.
- Putnam, D., F. (1971) Composition and concentrative properties of human urine, CR-1802, McDonnell Douglas Astronautics Company, Huntington Beach, USA.
- PWTAG (2009) Swimming pool water - Treatment and quality standards for pools and spas, Pool Water Treatment Advisory Group, Greenhouse Publishing Ltd, Norfolk, UK.
- Qiang, Z., Adams, C.D. (2004) Determination of monochloramine formation rate constants with stopped-flow spectrophotometry. *Environmental Science & Technology* 38, 1435-1444.
- Queensland-Government (2004) Queensland Health - Swimming and spa pool water quality and operational guidelines. Queensland Government, Australien, <http://www.health.qld.gov.au/ph/documents/cdb/24690.pdf>, 13.02.2011.
- Rebenne, L.M., Gonzalez, A.C., Olson, T.M. (1996) Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes. *Environmental Science & Technology* 30, 2235-2242.
- Richardson, S.D. (1998) Drinking water disinfection by-products. In: Meyers, R.A. (Hrsg.), *The encyclopedia of environmental analysis and remediation*, Vol. 3. S. 1398-1421, John Wiley & Sons Inc, New York.
- Richardson, S.D. (2009) Comprehensive identification of chemical disinfection by-products from chlorinated and brominated swimming pools. *Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasserhygiene - Internationales Symposium*, Umweltbundesamt, Dessau, 02.-03.03.2009.
- Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco, E., Lourencetti, C., Balleste, C., Heederik, D., Meliefste, K., McKague, A.B., Marcos, R., Font-Ribera, L., Grimalt, J.O., Villanueva, C.M. (2010) What is in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. *Environmental Health Perspectives* 118, 1523-1530.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M. (2007) Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 636, 178-242.
- Richardson, S.D., Thruston, A.D. Jr., Caughran, T.V., Chen, P.H., Collette, T.W., Schenck, K.M., Lykins, B.W. Jr., Rav-Acha, C., Glezer, V. (2000) Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine. *Water, Air, and Soil Pollution* 123, 95-102.
- Ritter, D., Knebel, J.W., Aufderheide, M. (2001) In vitro exposure of isolated cells to native gaseous compounds Development and validation of an optimized system for human lung cells. *Experimental and Toxicologic Pathology* 53, 373-386.

- Rook, J.J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment and Examination* 23, 234-243.
- Rook, J.J. (1976) Haloforms in drinking water. *Journal - American Water Works Association* 68, 168-172.
- Rook, J.J. (1977) Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Environmental Science & Technology* 11, 478-482.
- Rook, J.J., Gras, A.A., van der Heijden, B.G., de Wee, J. (1978) Bromide oxidation and organic substitution in water treatment. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering* 13, 91 - 116.
- Rosimini, C. (2003) Benefits of swim training for children and adolescents with asthma. *Journal of the American Academy of Nurse Practitioners* 15, 247-252.
- Saguinsin, L.S., Morris, C.J. (1975) The chemistry of aqueous nitrogen trichloride. In: Johnson, J.D. (Hrsg.), *Disinfection water and wastewater*. S. 277-299, Ann Arbor Science, Michigan, USA.
- Samples, W.R. (1959) A study on the chlorination of urea. Harvard University, Cambridge, USA.
- Samuels, M.L., Wittmer, J.A. (2003) *Statistics for the life sciences*, 3rd edition, Pearson Education, München.
- Sander, R. (1999) Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. Version 3, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>, 28.01.2011.
- Schmidt, W. (2010) Desinfektion von Trinkwasser. In: Nießner, R. (Hrsg.), *Karl Höll: Wasser - Nutzung im Kreislauf - Hygiene, Analyse und Bewertung*, 9. Auflage. S. 677-690, De Gruyter, Berlin.
- Schmoll, B., Kellner, R., Breuer, D., Buxtrup, M., Engel, C., Fliedner, G., Franke, U., Friedrich, C., Geilenkirchen, A., van Gelder, R., Neumann, H.-D., Radtke, R., Richter, D., Salvadori, U., Spreckelsen, F., Stöcker, S., Thullner, I., Weber, B., Wegscheider, W., Wimmer, B., Zirbs, R. (2009) Trichloramin in der Schwimmhallenluft. *Archiv des Badewesens*, 591-611.
- Schoefer, Y., Zutavern, A., Brockow, I. (2008) Health risks of early swimming pool attendance. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 211, 367-373.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D. (2003) *Environmental organic chemistry*, 2nd edition, Wiley, New York.
- Schwarzenbach, R.P., Molnar-Kubica, E., Giger, W., Wakeham, S.G. (1979) Distribution, residence time, and fluxes of tetrachloroethylene and 1,4-dichlorobenzene in Lake Zürich, Switzerland. *Environmental Science & Technology* 13, 1367-1373.

- Shang, C., Blatchley, E.R. (1999) Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS. *Environmental Science & Technology* 33, 2218-2223.
- Sherwood, R.A. (2001) Amino acid measurement in body fluids using PITC derivatives. In: Catherine, C., Nicolle, P., Keith, W. (Hrsg.), *Amino acids analysis protocols*. S. 169-176, Humanana Press Inc., Totowa, USA.
- SIA 385-1 (2000) *Wasser und Wasseraufbereitungsanlagen in Gemeinschaftsbädern*. Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, Zürich.
- Singer, P.C. (1994) Control of disinfection byproducts in drinking water. *Journal of Environmental Engineering* 120, 727-744.
- Singer, P.C. (2002) Occurrence of haloacetic acids in chlorinated drinking water. *Water Science & Technology: Water Supply* 2, 487-492.
- Sivey, J.D., McCullough, C.E., Roberts, A.L. (2010) Chlorine monoxide (Cl_2O) and molecular Chlorine (Cl_2) as active chlorinating agents in reaction of dimethenamid with aqueous free chlorine. *Environmental Science & Technology* 44, 3357-3362.
- Snoeyink, V.L., Jenkins, D. (1980) *Water chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Staudinger, J., Roberts, P.V. (1996) A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 26, 205-297.
- Stottmeister, E. (1999) Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbeckenwasser. *Umweltmedizinischer Informationsdienst* 2, 21-29.
- Stottmeister, E., Naglitsch, F. (1996) Human exposure to other disinfection by-products than trihalomethanes in swimming pools, *Jahresbericht, Umweltbundesamt*, Berlin.
- Stottmeister, E., Voigt, K. (2006) Trichloramin in der Hallenbadluft. *Archiv des Badewesens* 3, 158-162.
- Suzuki, N., Nakanishi, J. (1990) The determination of strong mutagen, 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in drinking water in Japan. *Chemosphere* 21, 387-392.
- SWKI (2004-1) *Richtlinie - Raumluftechnische Anlagen in Hallenbädern* Schönbühl, Schweiz.
- Tachikawa, M., Takashi, A., Masakatsu, T., Ryoji, S. (2005) Occurrence and production of chloramines in the chlorination of creatinine in aqueous solution. *Water Research* 39, 371-379.
- Thickett, K.M., McCoach, J.S., Gerber, J.M., Sadhra, S., Burge, P.S. (2002) Occupational asthma caused by chloramines in indoor swimming-pool air. *European Respiratory Journal* 19, 827-832.

- Thomas, E.L., Jefferson, M.M., Bennet, J.J., Learn, D.B. (1987) Mutagenic activity of chloramines. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 188, 35-43.
- Tiefenbrunner, F., Zwiener, C. (2010) Badewasser. In: Nießner, R. (Hrsg.), *Karl Höll: Wasser - Nutzung im Kreislauf - Hygiene, Analyse und Bewertung*, 9. Auflage. S. 867-894, De Gruyter, Berlin.
- Torgersen, T., Mathieu, G., Hesslein, R.H., Broecker, W.S. (1982) Gas exchange dependency on diffusion coefficient: Direct ^{222}Rn and ^3He comparisons in a small lake. *Journal of Geophysical Research* 87, 546-556.
- Trehy, M.L., Yost, R.A., Miles, C.J. (1986) Chlorination byproducts of amino acids in natural waters. *Environmental Science & Technology* 20, 1117-1122.
- Tricker, A.R., Pfundstein, B., Kaelble, T., Preussmann, R. (1992) Secondary amine precursors to nitrosamines in human saliva, gastric juice, blood, urine and feces. *Carcinogenesis* 13, 563-568.
- Ueno, H., Moto, T., Sayato, Y., Nakamuro, K. (1996) Disinfection byproducts in the chlorination of organic nitrogen compounds: byproducts from kynurenine. *Chemosphere* 33, 1425-1433.
- Umbach, W. (1995) *Kosmetik - Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Umweltbundesamt (2006a) Empfehlung des Umweltbundesamtes zur Lüftung von Hallenbädern. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 49, 836-836.
- Umweltbundesamt (2006b) Hygieneanforderungen an Bäder und deren Überwachung. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 49, 926-937.
- Umweltbundesamt (2011a) Babyschwimmen und Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbädern. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 54, 142-144.
- Umweltbundesamt (2011b) Ergebnisprotokoll - Sondersitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der IRK und der AOLG am 16.02.2011. Freiburg, http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/42_s_kurzprotokoll.pdf 15.04.2011.
- Umweltbundesamt (2011c) Gesundheitliche Bewertung von Trichloramin in der Hallenbadluft. Mitteilung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumluft-hygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 54, 997-1004.
- USEPA (2006) Stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule. Federal Register, Vol. 71, No 2, 40 CFR, Parts 9, 141, 142, Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA, <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2006-01-04/pdf/06-3.pdf>, 28.01.2011.

- Valentine, R.L., Jafvert, C.T., Leung, S.W. (1988) Evaluation of a chloramine decomposition model incorporating general acid catalysis. *Water Research* 22, 1147-1153.
- VDI 2089-1 (2010) Technische Gebäudeausrüstung von Schwimmbädern - Hallenbäder. Verein Deutscher Ingenieure e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- Villanueva, C.M., Cantor, K.P., Grimalt, J.O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G., Marcos, R., Rothman, N., Real, F.X., Dosemeci, M., Kogevinas, M. (2007) Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. *American Journal of Epidemiology* 165, 148-156.
- Visser, M.C., Pullar, J.M., Hampton, M.B. (1999) Hypochlorous acid causes caspase activation and apoptosis or growth arrest in human endothelial cells. *Biochemical Journal* 344, 443-449.
- Voisin, C., Sardella, A., Marcucci, F., Bernard, A. (2010) Infant swimming in chlorinated pools and the risks of bronchiolitis, asthma and allergy. *The European Respiratory Journal: Official Journal of the European Society for Clinical Respiratory Physiology* 36, 41-47.
- Voudrias, E.A., Reinhard, M. (1988) Reactivities of hypochlorous and hypobromous acid, chlorine monoxide, hypobromous acidium ion, chlorine, bromine, and bromine chloride in electrophilic aromatic substitution reactions with p-xylene in water. *Environmental Science & Technology* 22, 1049-1056.
- Walse, S.S., Mitch, W.A. (2008) Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools. *Environmental Science & Technology* 42, 1032-1037.
- Wang, T.X., Kelley, M.D., Cooper, J.N., Beckwith, R.C., Margerum, D.W. (1994) Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species. *Inorganic Chemistry* 33, 5872-5878.
- Wang, T.X., Margerum, D.W. (1994) Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms. *Inorganic Chemistry* 33, 1050-1055.
- Warren, I.C., Ridgway, J. (1978) Swimming pool disinfection, Technical Report TR 90, Water Research Center (WRC), Bucks, UK.
- Wasada, N. (2011) Spectral database for organic compounds, SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan, <http://riodb01.ibase.aist.go.jp>, 20.10.2011.
- Weaver, W.A., Li, J., Wen, Y., Johnston, J., Blatchley, M.R., Blatchley III, E.R. (2009) Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Research* 43, 3308-3318.

- Weil, I., Morris, J.C. (1949) Kinetic studies on the chloramines. I. The rates of formation of monochloramine, N-chlormethylamine and N-chlordimethylamine. *Journal of the American Chemical Society* 71, 1664-1671.
- Weinberg, H.S., Krasner, S.W., Richardson, S.D., Thruston, A.D. (2002) The Occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: Results of a nationwide DBP occurrence study, EPA/600/R-02/068, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, USA.
- Weisel, C.P., Richardson, S.D., Nemery, B., Aggazzotti, G., Baraldi, E., Blatchley III, E.R., Blount, B.C., Carlsen, K.-H., Eggleston, P.A., Frimmel, F.H., Goodman, M., Gordon, G., Grinshpun, S.A., Heederik, D., Kogevinas, M., LaKind, J.S., Nieuwenhuijsen, M.J., Piper, F.C., Sattar, S.A. (2008) Childhood asthma and environmental exposures at swimming pools: State of the science and research recommendations. *Environmental Health Perspectives* 117, 500-507.
- Weisgerber, M.C., Guill, M., Weisgerber, J.M., Butler, H. (2003) Benefits of swimming in asthma: Effect of a session of swimming lessons on symptoms and PFTs with review of the literature. *Journal of Asthma* 40, 453-464.
- Weng, S.C., Weaver, W.A., Zare Afifi, M., Blatchley, T.N., Cramer, J.S., Chen, J., Blatchley III, E.R. (2011) Dynamics of gas-phase trichloramine (NCl₃) in chlorinated, indoor swimming pool facilities. *Indoor Air*, 21, 391-399.
- Whitman, W. (1923) Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering* 29, 146-148.
- WHO (2006) Guidelines for safe recreational water environments, Volume 2, World Health Organization, Genf, Schweiz.
- Wolz, L., Krause, G., Scherer, G., Aufderheide, M., Mohr, U. (2002) In vitro genotoxicity assay of sidestream smoke using a human bronchial epithelial cell line. *Food and Chemical Toxicology* 40, 845-850.
- Woo, Y.-T., Lai, D., McLain, J.L., Manibusan, M.K., Dellarco, V. (2002) Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products. *Environmental Health Perspectives* 110, 75-87.
- Worley, S.D., Wojtowicz, J.A. (2000) N-Halamines, In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.
- Wunderlich, H.-G., Grummt, T. (2009) Gentoxisches Potenzial im Badebeckenwasser – Einzelstoffe und reale Gemische. Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasserhygiene - Internationales Symposium, Umweltbundesamt, Dessau, 02.-03.03.2009.

- Zhang, Z., Liu, R., Noordhoek, J.A., Kauffman, H.F. (2005) Interaction of airway epithelial cells (A549) with spores and mycelium of *Aspergillus fumigatus*. *Journal of Infection* 51, 375-382.
- Zirbs, R. (2008) Schadstoffe in Hallenbädern. *Unfallversicherung aktuell*, 10-13.
- Zwiener, C., Frimmel, F.H. (2003) Organic trace analysis by GC-ITD/MS and LC-ESI/MS/MS applied to MX and other disinfection by-products in water treatment. In: Wilderer, P.A., Zhu, J.,N., Schwarzenbeck (Hrsg.), *Water in China - Water and Environmental Management Series*. S. 59-67, IWA Publishing, London.
- 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*. S. 26-28, Frankfurt/Main.
- Zwiener, C., Kronberg, L. (2001) Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) and its analogues by GC-ITD-MS-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371, 591-597.
- Zwiener, C., Richardson, S.D., De Marini, D.M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F.H. (2007) Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environmental Science & Technology* 41, 363-372.

7 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

7.1 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
A-549-Zellen	humane Alveolar-Epithel-Karzinom-Zellen der Linie A-549 (ACC 107, DSMZ, Braunschweig)
AbWV	Abwasserabgabeverordnung
AOLG	Arbeitsgemeinschaft der obersten Landesgesundheitsbehörden
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BrAA	Bromessigsäure
BrClAA	Bromchloressigsäure
BrDClAA	Bromdichloressigsäure
BMX	bromierte MX Analoge
CDC	Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, USA
C-DNP	Kohlenstoffhaltige Desinfektionsnebenprodukte
ClAA	Chloressigsäure
CHO-Zellen	Chinese Hamster Ovary-Zellen
DBrAA	Dibromessigsäure
DBrClAA	Dibromchloressigsäure
DClAA	Dichloressigsäure
DMA	Dimethylamin
DMNA	N-Nitrodimethylamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen
DNP	Desinfektionsnebenprodukte
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
DPD	N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin
ELISA	Enzyme Linked Immunosorbent Assay
EPA	Environmental Protection Agency, Washington ,USA
FBA	Freizeitbecken mit Außenanteil
FCS	Fötale Kälberserum

FITC	Flourescein-thioisocyanat
GAPDH	Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase
GC-CI-ITD-MS	GC mit Chemischer Ionisation und Ionenfalle-Massenspektrometer
GC-ECD	Gaschromatographie mit Elektroneneinfang Detektor
GC-EI-ITD-MS	GC mit Elektrostößionisation und Ionenfalle-Massenspektrometer
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GSH	Gluthathion
GSTT1-1	Gluthathion-S-Transferase-theta
HAA	Halogenierte Essigsäuren
HAAME	Halogenessigsäuremethylester
HS	Headspace (Gasraum)
HepG2-Zellen	Humane Hepatomzellen etabliert aus einem hepatozellulären Karzinom, ACC 180, DSMZ, Braunschweig
IC	Ionenchromatographie
IC ₅₀	50 % inhibitorische Konzentration
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IF	Induktionsfaktor
IfSG	Infektionsschutzgesetz
IL-6	Interleukin-6
IL-8	Interleukin-8
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité, Französische Arbeitsschutz und Gesundheitsorganisation, Paris, Frankreich
IRK	Innenraumluftkommission
JURKAT-Zellen	Humane T-Zelllinie, etabliert aus einer akuten lymphoblastischen Leukämie, ACC 282, DSMZ, Braunschweig
KPB	Kinderplanschbecken
LC ₅₀	Lethale Konzentration für 50 % der Versuchsorganismen
LC-MS	Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometer
LDH	Lactatdehydrogenase
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
MBA	Mucobromsäure
MCA	Mucochlorsäure
MX	3-Chlor-4-(dichlormethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanon
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungsverhältnis

n.d.	nicht detektierbar
N-DCILys	N,N-Dichlorierten Produkten aus Lysin
NDEA	N-Nitrosodiethylamin
NDMA	N-Nitrosodimethylamin
N-DNP	Stickstoffhaltige Desinfektionsnebenprodukte
NF	Nanofiltration
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
NOM	Natürliche organische Materie
NPyr	N-Nitrosopyrrolidin
NSB	Nichtschwimmerbecken
NWG	Nachweisgrenze
PBS	Phosphatpuffer haltige Salzlösung (pH 7,4)
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Propidium-Iodid
PMS	N-Methyldibenzopyrazinmethylsulfat
R (Cl/N)	molares Chlor zu Stickstoff-Verhältnis
RLT	Raumlufttechnische Anlage
ROS	reaktive Sauerstoffradikale
RPMI-Medium	Zellkulturmedium das am Roswell Park Memorial Institute entwickelt wurde und ein Hydrogencarbonat-Puffersystem, Glukose, Salze, Aminosäuren und Vitaminen. enthält. Als Indikator für den pH-Wert ist Phenolrot zugesetzt.
Rt	Retentionszeit
SBW	Schwimmerbeckenwasser
SB	Schwimmerbecken
SPE	Festphasenextraktion (Solid Phase Extraktion)
Stdabw	Standardabweichung
TBrAA	Tribromessigsäure
TCIAA	Trichloressigsäure
THM	Trihalogenmethane
TIC	Total Ion Current (Totalionenstrom)
UBA	Umweltbundesamt, Dessau
UF	Ultrafiltration
WB	Warmwasserbecken

WHO	Weltgesundheitsorganisation, Genf, Schweiz
XTT	2,3-bis(2-methoxy-4-nitro-5-sulfophenyl)-5-[(phenylamino)carbonyl]- 2H-tetrazolium hydroxide

7.2 Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Fitparameter Signalhöhe	-
A	Fläche	m ²
b	Fitparameter Lage des Maximums	-
c	Fitparameter Breite der Absorptionsbande	-
c	Stoffmengenkonzentration	mol/L
c _{ia}	Stoffmengenkonzentration in der Gasphase	mol/L
c _{iw}	Stoffmengenkonzentration in der Wasserphase	mol/L
C _{wasser,a} ^{GG}	Wasserdampfsättigungskonzentration	g/m ³
d	Schichtdicke (Strahlendurchgang)	cm
D	Diffusionskoeffizienten	m ² /h
δ _a , δ _w	Schichtdicke (Wasser-, Gasseitige Grenzschicht)	cm
ε	Extinktionskoeffizient	L/(mol cm)
F _{iaw}	Stoffmengenfluss	mol/(h m ²)
F _{ia}	Gasphase kontrollierter Stoffmengenfluss	mol/(h m ²)
F _{iw}	Wasserphase kontrollierter Stoffmengenfluss	mol/(h m ²)
F _{Miaw}	Massenfluss	g/(h m ²)
F _{Mia}	Gasphase kontrollierter Massenfluss	g/(h m ²)
F _{Miw}	Wasserphase kontrollierter Massenfluss	g/(h m ²)
F _{wasser,a}	Wasserverdunstung	g/(h m ²)
Δ _{soln} H	Lösungsenthalpie	kJ/mol
k	Geschwindigkeitskonstante	
	1. Ordnung	1/s
	2. Ordnung	L/(mol s)
K _i	Gleichgewichtskonstante, Einheiten variabel z. B.	mol/L mol ² /L ²
K _{Hi}	Henry-Konstante (P _{ia} /c _{iw})	L bar/mol
K _{Hi} (S)	Henry-Konstante (c _{iw} /P _{ia}) (aus Literatur)	mol/(L atm)
K _{ia/w}	Henry-Konstante (c _{ia} /c _{iw})	-
λ	Wellenlänge	nm
M	Molare Masse	g/mol

P_{ia}	Partialdruck	bar
ρ	Massenkonzentration	g/m^3
R	allgemeine Gaskonstante, 0,08314	L bar/(K mol)
R^*	allgemeine Gaskonstante, 0,08205	L atm/(K mol)
R_{Miw}	Wasserphase kontrollierte Emissionsrate	g/h
RH	Relative Luftfeuchte	-
σ	Standardabweichung	
Sc_{ia}, Sc_{iw}	Schmidtzahl	-
T	Temperatur	K
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$t_{exp,a}, t_{exp,w}$	Expositionszeit (wasserseitige, gasseitige Grenzschicht)	s
u_{10}	Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe	m/s
ν_{kin}	Kinematische Viskosität	m^2/s
v_{iaw}	Massentransfergeschwindigkeit	m/h
v_{ia}	Massentransfergeschwindigkeit der gasseitigen Grenzschicht	m/h
v_{iw}	Massentransfergeschwindigkeit der Wassergrenzschicht	m/h
V_w	Wasservolumen	m^3
V_a	Gasvolumen	m^3

8 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Kreislauf der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) bis zur Exposition.	5
Abbildung 2: Verteilung von Chlorspezies in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert ($\vartheta = 25^{\circ}\text{C}$, c (Chlorid-Ionen) = 5×10^{-3} mol/L, nach Deborde und von Gunten 2008; Sivey et al. 2010).....	14
Abbildung 3: Vereinfachtes Schema zur Bildung von Trihalogenmethanen und Halogenessigsäuren (nach Hua und Reckhow 2008).....	21
Abbildung 4: Mechanismus für die Reaktion von Kreatinin mit Chlor (nach Li und Blatchley III 2007 und Tachikawa et al. 2005).....	28
Abbildung 5: Bildung von Nitrilen, Iminen und Nitroverbindungen aus Aminen ($X = \text{H}$) und Aminosäuren ($X = \text{COOH}$) ($R =$ organischer Rest bzw. H) (nach Hureiki et al. 1994; Joo und Mitch 2007; Na und Olson 2006).....	29
Abbildung 6: Bildung von N-Nitrosodimethylaminen (NDMA) aus Dimethylamin und Dichlormethylamin (nach Walse und Mitch 2008).....	30
Abbildung 7: Bildung von N-Nitrosodimethylaminen (NDMA) und N-Nitrodimethylamin (DMNA) (nach Walse und Mitch 2008).	30
Abbildung 8: Versuchsaufbau zur toxikologischen in-vitro Untersuchung von NCl_3 (Umweltbundesamt Dienstgebäude Bad Elster).	44
Abbildung 9: Versuchsaufbau zur NCl_3 -Synthese, Analyse und Exposition ($R =$ Rotameter).	67
Abbildung 10: Methode zur Bestimmung von NCl_3 in der Hallenbadluft (nach Zirbs 2008). 69	
Abbildung 11: Fließschema in einem CULTEX [®] -Modul für in-vitro Expositionsuntersuchungen (Vitrocell [®] Waldkirch).....	70
Abbildung 12: Lineare Korrelation von Massentransfargeschwindigkeiten organischer Verbindungen mit der Wasserverdunstung. Die Daten aus der Literatur (Mackay und Yeun 1983) stammen aus Experimenten im Windkanal bei unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten.	77
Abbildung 13: UV-Spektren von a) NCl_3 b) N,N-Dichlorprodukte des Methylamins ($c = 1,8$ mmol/L), Propylamins (1,3 mmol/L) und Lysins (2,1 mmol/L) in Hexan.....	80
Abbildung 14: Rekonstruierte UV-Spektren von Hexanlösungen (Summe: durchgezogene Linie; enthaltenes NCl_3 : Punkt-Strich-Linie) aus einzelnen Gaußfunktionen (gepunktete Linien, Fitparameter Tabelle 21). Die gemessenen UV-Spektren sind gestrichelt. a)	

Trichloramin ($c(\text{NCl}_3) = 0,6 \text{ mmol/L}$), b) Hexanextrakt aus einer 5 mmol/L wässriger Chlor-Lösung bei $\text{pH } 2,3$ und $\text{pH } 6,6$ c) Trichloramin + Cl_2 ($c(\text{NCl}_3) = 1 \text{ mmol/L}$) d) N,N-Dichlorpropylamin ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$).	83
Abbildung 15: Gemessenes (gestrichelte Linie) UV-Spektrum von einem Hexanextrakt aus einer Reaktionsmischung von Chlor mit Kreatinin. Die Rekonstruktion (durchgezogene Linie) erfolgte mit den in Tabelle 21 angegebenen Fitparametern (gepunktete Linien). Berechnete Konzentrationen sind $0,80 \text{ mmol/L NCl}_3$ (aus rekonstruiertem NCl_3 -Spektrum; Punkt-Strich-Linie) und $0,32 \text{ mmol/L RNCl}_2$ ($\lambda = 309 \text{ nm}$).	84
Abbildung 16: Rekonstruierte UV-Spektren von wässrigen Lösungen (Summe: durchgezogene Linie; enthaltenes NCl_3 : Punkt-Strich-Linie) aus einzelnen Gaußfunktionen (gepunktete Linien, Fitparameter Tabelle 22). Die gemessenen UV-Spektren sind gestrichelt. a) NCl_3 ($c = 0,71 \text{ mmol/L}$) und Chlor ($c = 2,8 \text{ mmol/L}$ (DPD-Methode), davon $c(\text{HOCl}) = 2,54$, $c(\text{OCl}^-) = 0,24 \text{ mmol/L}$ (ϵ , Tabelle 20)), $\text{pH } 6,2$. b) Chlor ($c(\text{HOCl}) = 4,7 \text{ mmol/L}$, $c(\text{OCl}^-) = 0,5 \text{ mmol/L}$), $\text{pH } 6,1$	85
Abbildung 17: Ermittlung der Absorptionseffizienz von NCl_3 in Isooctan in zwei in Reihe geschalteten Isooctanphasen V (Isooctan) = 40 mL . Syntheseansatz mit $c_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2 \text{ mmol/L}$; $c_0(\text{Cl}_2) = 10 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2,5$, N_2 -Gasstrom = 100 mL/min , Gasreinigung mit zwei in Reihe geschalteten Waschflaschen V (H_2O) = 100 mL	87
Abbildung 18: Untersuchte stickstoffhaltige Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen.	90
Abbildung 19: NCl_3 -Ausbeute in % der molaren stöchiometrischen, theoretischen Ausbeute von Harnstoff, Ammoniumchlorid und Glycin bei verschiedenen molaren Chlor zu Stickstoff-Verhältnissen (Cl/N). Ausgangskonzentrationen der Stickstoff-Komponenten (als N) waren 10 mmol/L . Die pH -Werte a) $\text{pH } 2,5 \pm 0,2$, b) $\text{pH } 6,8 \pm 0,1$ wurden mit einer Phosphatpuffer-Lösung eingestellt (Fehlerbalken, 1σ , $n = 2$).	92
Abbildung 20: NCl_3 -Bildung aus Harnstoff bei verschiedenen Anfangskonzentrationen und verschiedenen molaren Cl/N -Verhältnissen in Phosphatpuffer bei $\text{pH } 6,8 \pm 0,1$	94
Abbildung 21: Bildung von N,N-Dichloraminen in Abhängigkeit vom pH -Wert. Reaktion von 10 mmol/L N -Verbindung (berechnet als N) mit Chlor im molaren Cl/N -Verhältnis von 5 in Phosphatpuffer-Lösungen. Auswertung der UV-Absorptionsbande bei 309 nm ($\epsilon = 356 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Fehlerbalken, 1σ , $n = 2$).	95
Abbildung 22: GC-EI-ITD-MS Analyse von N,N-Dichlorpropylamin (Reaktionsprodukt aus Propylamin und Chlor (molare Verhältnisse $\text{Cl/N} = 5$, Extraktion in Hexan). Chromatogramm (a) und Massenspektrum bei $R_t = 7,69 \text{ min}$ (b).	96
Abbildung 23: GC-HS-Quadrupol-MS Analyse von N,N-Dichlormethylamin (Reaktionsprodukt aus Methylamin und Chlor (molare Verhältnisse $\text{Cl/N} = 5$) Chromatogramm (a) und Massenspektrum bei $R_t = 2,53 \text{ min}$ (b).	96

- Abbildung 24: GC-EI-ITD-MS Analyse der Reaktionsprodukte aus Lysin und Chlor (molare Verhältnisse Cl/N = 5, Extraktion in Hexan). Chromatogramm (a) und Massenspektren bei Rt = 13,07 min (b), Rt = 17,18 min (c). 97
- Abbildung 25: Vorgeschlagenes Fragmentierungsschema von N,N-Dichlor-5-aminopentanitril. 98
- Abbildung 26: Vorgeschlagenes Fragmentierungsschema von N,N-Dichlor-5-aminopentanal. 99
- Abbildung 27: Bildung von NCl₃ und CH₃NCl₂ aus Kreatinin in Abhängigkeit vom pH-Wert. Reaktion von 3,3 mmol/L Kreatinin mit Chlor im molaren Verhältnis Cl/N von 5 in Phosphatpuffer-Lösungen. 100
- Abbildung 28: Massenspektren (GC-EI-ITD-MS) von Reaktionsprodukten aus Kreatinin (3,3 mmol/L) + NaOCl (16,7 mmol/L) bei pH 7 nach Extraktion in Ethylacetat und Methylierung. Sarkosinmethylester bei Rt = 5,88 min (a) und N-Chlor-Sarkosinmethylester bei Rt = 11,19 min (b). 100
- Abbildung 29: Chlorabnahme und konstante DOC-Konzentrationen bei der Reaktion von Polyquat ($\rho_0 = 6$ mg/L) mit Chlor ($\rho_0 = 20$ mg/L). pH-Wert 7 (PO₄-Puffer 0,01 mol/L), $\vartheta = 30^\circ\text{C}$ 103
- Abbildung 30: Verlauf der DOC, AOX und CHCl₃-Konzentration in dem SBW-1c nach Zugabe von 10 L Algenin-Top am 20.07.2009 um 7:00 Uhr. Die eingezeichneten Linien dienen nur zur Verdeutlichung der Messpunkte der einzelnen Parameter und sollen nicht den Verlauf der einzelnen Parameter wiedergeben. 105
- Abbildung 31: Verteilung des DOC-Gehaltes nach Fraktionierung (UF-Konzentrat > 1 kDa, NF-Konzentrat > 0,2 kDa, NF-Permeat < 0,2 kDa) a) der Polyquatlösung ($\rho_0 = 6$ mg/L DOC), b) der Reaktionsmischung Polyquat ($\rho_0 = 6$ mg/L DOC) + Chlor ($\rho_0 = 20$ mg/L Cl₂) und c) des SBW + Chlor ($\rho_0 = 5$ mg/L DOC + $\rho_0 = 20$ mg/L Cl₂). Mittelwerte aus n = 2, $\sigma = 0,7 - 8$ %. 106
- Abbildung 32: Verteilung des AOX-Gehaltes nach Fraktionierung (UF-Konzentrat > 1 kDa, NF-Konzentrat > 0,2 kDa, NF-Permeat < 0,2 kDa) a) der Reaktionsmischung Polyquat ($\rho_0 = 6$ mg/L DOC) + Chlor ($\rho_0 = 20$ mg/L Cl₂) und b) des SBW + Chlor ($\rho_0 = 5$ mg/L DOC + $\rho_0 = 20$ mg/L Cl₂). Mittelwerte aus n = 2, $\sigma = 0,2 - 8$ %. 106
- Abbildung 33a-f: Reaktionsverlauf von Harnstoff mit Chlor bei 30°C in phosphatgepufferten Lösungen ($c(\text{PO}_4) = 20 \times c(\text{Cl}_2)$). 109
- Abbildung 34: Reaktionsverlauf Harnstoff mit Chlor. - $c_0(\text{Cl}_2) = 1,13 \times 10^{-5}$ mol/L; $c_0(\text{Harnstoff}) = 3,33 \times 10^{-5}$ mol/L, pH $6,9 \pm 0,1$; $\vartheta = 30^\circ\text{C}$ (gemessene Werte: Fehlerbalken, 1 σ , n = 2). Zerfall von freiem Chlor, pseudo erste Ordnung: $y = 1,05 \times 10^{-5} e^{4,58E-06x}$; $R^2 = 0,988$). Berechnete NCl₃-Konzentrationen mit dem konsekutiven Geschwindigkeitsgesetz und den Geschwindigkeitskonstanten des NCl₃-Zerfalles $k_{2a} = 7,5 \times 10^{-6}$ 1/s (Kumar et al. 1987) (gestrichelte Linie) and $k_{2b} = 3,4 \times 10^{-5}$ 1/s (Saguinsin und Morris 1975) (Strich-Punkt-Linie). 110

Abbildung 35: Schema der Strategie der erweiterten in-vitro Toxizitätsprüfung.....	116
Abbildung 36: Beispiele für verschiedene NCl_3 -Konzentrationen in dem CULTEX [®] -Modul. Die Probenahmeintervalle betragen a) 30 min b) 20 min c) 15 min.....	117
Abbildung 37: Relative Lebendzellzahlen von A-549-Lungenzellen nach einstündiger Exposition mit verschiedenen Konzentrationen an a) NCl_3 und b) NO_2 . Relative Lebendzellzahlen = Lebendzellzahl der exponierten Zellen/ Lebendzellzahl der Kontrollzellen x 100 (Prognoseintervall $p = 0,05$).....	119
Abbildung 38: Induktion von Entzündungsparametern (IL-6 (a,b) und IL-8 (c)) nach einer einstündigen Exposition von Lungenzellen (A-549) und einer Erholungszeit von 2 Stunden. (Fehlerbalken, 1σ ; p-Wert $< 0,01$ (t-Test) = statistisch signifikant **signifikante Inhibition *signifikante Stimulation).	120
Abbildung 39: Ergebnisse der SBW-Extrakte im Ames-Test bei verschiedenen Anreicherungsfaktoren ($\text{IF} \geq 2$ Gentoxizität, $\text{IF} < 0,8$ Zytotoxizität).	132
Abbildung 40: Belastung der einzelnen untersuchten Bäder (SB = Schwimmerbecken, KPB = Kinderplanschbecken, FBA = Freizeitbecken, WB = Warmwasserbecken, NSB = Nichtschwimmerbecken). Die Charakteristika der Becken sind in Tabelle 7 angegeben (Fehlerbalken, 1σ).....	134
Abbildung 41: Prüfung auf eine lineare Korrelation von DOC mit AOX und THM. Bei der Inhomogenitätskorrelation in Abbildung a) und b) sind alle Daten aus den sechs verschiedenen Schwimmbecken berücksichtigt (Datensatz A). In Abbildung c) und d) sind die Daten des Schwimmerbeckens SB 1b nicht berücksichtigt (Datensatz B). Die gestrichelte Regressionsgerade zeigt eine unzulässige Korrelation.	135
Abbildung 42: Belastungsdynamik a) eines Kinderplanschbeckens (KPB 2) und b) eines Freizeitbeckens (FBA 2) Die eingezeichneten Linien dienen nur zur Verdeutlichung der Messpunkte der einzelnen Parameter und sollen nicht den Verlauf der einzelnen Parameter wiedergeben.	137
Abbildung 43: Konzentrationen an (a) Dichloressigsäure (DCIAA), Trichloressigsäure (TCIAA) und (b) Bromchloressigsäure (BrCIAA), Dibromessigsäure (DBrAA), Bromdichloressigsäure (BrDCIAA) in verschiedenen Bädern. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen bei mehrmaliger Beprobung dar.	140
Abbildung 44: Untersuchung eines methylierten SBW-Extraktes (FBA 2, Anreicherungsfaktor 2000) mit GC-ITD-MS. Chromatogramm (a,b) und Massenspektrum bei einer Retentionszeit von 6,99 min (c).	146
Abbildung 45: GC-ITD-MS Massenspektren von identifizierten Verbindungen in SBW- Extrakten (Anreicherungsfaktor 2000). a) Retentionszeit 8,98 min b) Retentionszeit 14,90 min.....	147

9 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Anforderungen an Schwimmbeckenwasser (nach DIN 19643-1 1997 und Umweltbundesamt 2006b).	9
Tabelle 2: Stickstoffhaltige Komponenten in Urin und Schweiß (Carducci et al. 1996; Consolazio et al. 1963; Gunkel und Jessen 1986; Hier et al. 1946; Putnam 1971; Sherwood 2001). Mittlerer Eintrag pro Badegast von 200 mL Schweiß und 50 mL Urin (nach Judd and Bullock, 2003). Berechnung des täglichen Eintrages in ein Schwimmbecken mit einem Volumen $V = 112 \text{ m}^3$ in dem sich durchschnittlich 20 Badegäste/h während einer 10 stündigen Öffnungszeit befinden.	18
Tabelle 3: Reaktionen zur Bildung und zum Zerfall von Chloraminen.....	24
Tabelle 4: Henry-Konstanten relevanter Desinfektionsnebenprodukte.	32
Tabelle 5: Zytotoxizitätsranking halogenerter Desinfektionsnebenprodukte (CHO-Zellen, 72 h Exposition, <i>Chronic Cytotoxicity Assay</i> nach Muellner et al. 2007).	42
Tabelle 6: Gentoxizitätsranking halogenerter Desinfektionsnebenprodukte (CHO-Zellen, 4 h Exposition, Comet-Assay, nach Muellner et al. 2007).	42
Tabelle 7: Eigenschaften der untersuchten Schwimmbäder.	45
Tabelle 8: Verwendete GC-ECD und GC-MS Systeme.	51
Tabelle 9: GC-HS-ECD Bedingungen zur Analytik von Trihalogenmethanen.....	52
Tabelle 10: GC-MS Bedingungen zur Analytik von halogenierten Essigsäuren.....	52
Tabelle 11: GC-MS Analysedaten der halogenierten Essigsäure-Methylester.....	53
Tabelle 12: GC-MS Bedingungen zur Analytik von Hydroxyfuranon-Verbindungen (nach Zwiener und Kronberg 2001).....	54
Tabelle 13: Strukturen halogenerter Hydroxyfuranon-Verbindungen.....	54
Tabelle 14: Vergleich der relativen Retentionszeiten (RRt) mit Literaturwerten (Zwiener und Kronberg 2001) für Hydroxyfuranon-Verbindungen.....	55
Tabelle 15: Screening auf MX und BMX mittels substanzspezifischen Massen.	55
Tabelle 16: GC Bedingungen zur Non-Target Analytik.	56
Tabelle 17: GC-Bedingungen zur Analytik von N-chlorierten Verbindungen.....	57
Tabelle 18: GC-MS Bedingungen für die Bestimmung von NDMA.....	58
Tabelle 19: Retentionszeiten (Rt) und Quantifizierungsmassen von Nitrosaminen.	59
Tabelle 20: Extinktionskoeffizienten von Chloraminen.	81

Tabelle 21: Fitparameter für UV-Spektren in Hexanlösungen.	82
Tabelle 22: Fitparameter für UV-Spektren in wässrigen Lösungen.	85
Tabelle 23: Vergleichende Untersuchung eines Chlor-Harnstoff Reaktionsgemisches (c_0 (Chlor) = 5 mmol/L; c_0 (Harnstoff) = 1,0 mmol/L) bei einem pH-Wert von 6,2 vor und nach einer Extraktion mit Hexan. Die Reaktionszeit war 15 min (n.d. = nicht detektierbar).....	86
Tabelle 24: Relative NCl_3 -Bildung stickstoffhaltiger Verbindungen. Reaktion von 10 mmol/L N-Verbindung (berechnet als N) mit Chlor im molaren Verhältnis Cl/N von 5 in Phosphatpuffer-Lösungen. Kursiv gedruckte Ergebnisse wurden aus einer Dekonvolution überlagerter UV-Spektren erhalten (Kapitel 4.1.1.2) (n.d.: nicht detektierbar < 0,1 %).	91
Tabelle 25: Strukturen untersuchter quaternärer Ammoniumverbindungen.....	102
Tabelle 26: THM- und AOX-Bildung aus quaternären Ammoniumverbindung bei der Reaktion mit Chlor (ρ (DOC) = 3 mg/L, ρ (Cl_2) = 10 mg/L; Reaktionszeit 48 h; pH 7; n = 3).	102
Tabelle 27: THM- und AOX-Bildung von Schwimmbeckenwasser und Füllwasser bei der Reaktion mit Chlor (ρ (Cl_2) = 20 mg/L). Reaktionszeit 48 h; pH 7; n = Anzahl der Probenahmen).	104
Tabelle 28: Berechnung von Massentransfargeschwindigkeiten v_{iw} durch lineare Korrelation mit Wasserverdunstungsgeschwindigkeiten und dem Deacon'schen Grenzschicht-Modell.	112
Tabelle 29: Berechnete NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft für typische NCl_3 - Konzentrationen im Wasser – Modellparameter: Wasservolumen $V_w = 960 \text{ m}^3$, Wasseroberfläche $A = 312,5 \text{ m}^2$, Volumen der Schwimmbadhalle $V_a = 5760 \text{ m}^3$, Wassertemperatur $\vartheta = 28^\circ\text{C}$	114
Tabelle 30: Berechnete NCl_3 -Konzentrationen in der Hallenbadluft für eine hohe NCl_3 Belastung im Wasser – Modellparameter: Wasservolumen $V_w = 960 \text{ m}^3$, Wasseroberfläche $A = 312,5 \text{ m}^2$, Volumen der Schwimmbadhalle $V_a = 5760 \text{ m}^3$, Wassertemperatur $\vartheta = 28^\circ\text{C}$	114
Tabelle 31: Wasser- und Luftqualitätsparameter des untersuchten Hallenschwimmbades (NSB 4).	122
Tabelle 32: IL-6 (a) und IL-8 (b) Abgabe in das Zellkulturmedium nach einer zweistündigen Exposition von A-549-Lungenepithelzellen mit Hallenbadluft bzw. „reiner“ Luft in einem im Schwimmbadgebäude untergebrachten Büro (Kontrolle). Die Zytokin-Konzentrationen im Zellkulturmedium wurden nach Erholungszeiten von 2, 24 und 48 Stunden bestimmt.	123
Tabelle 33: Zytotoxizität von Chlorungsprodukten aus Propylamin und Lysin.	126

Tabelle 34: Zytotoxische Wirkung von Polyquat vor und nach der Reaktion mit Chlor (Reaktionsansatz: ρ (DOC) = 70 g/L, ρ (Cl ₂) = 10 g/L).....	127
Tabelle 35: Untersuchung von Fraktionen aus dem SBW1 und Polyquat vor und einer Standardchlorung. Polyquat wurde in Konzentrationen von 6 mg/L DOC eingesetzt. Die Standardchlorung wurde mit 20 mg/L Cl ₂ durchgeführt. (UF-Membran: 1 kDa; NF-Membran: 0,2 kDa).....	129
Tabelle 36: Ergebnisse der SBW-Extrakte (Anreicherungsfaktor 2000) im Ames-Test, TA 100 -S9 (* 1. Wiederholung, ** 2. Wiederholung, *** 3. Wiederholung des Ames- Testes der gleichen Extrakte).....	131
Tabelle 37: Belastungssituation in den untersuchten Hallenbädern (Zahl der SBW- Beprobungen n = 29).....	133
Tabelle 38: Pearson Korrelationen von DOC und Harnstoff mit Indikatoren für DNP ohne den Daten des Schwimmerbeckens SB 1b (Datensatz B).....	136
Tabelle 39: Unterschiedliche DOC-, Harnstoff- und Kalium-Ionen-Konzentrationen im SBW um 9 Uhr und 17 Uhr.	138
Tabelle 40: Gemessene Konzentrationen an Halogenessigsäuren in SBW (Anreicherungsfaktor 2000, Wiederfindungen siehe Tabelle 11, n = Anzahl untersuchter SBW).....	139
Tabelle 41: Gegenüberstellung der Konzentrationen an Halogenessigsäuren im SBW des Kinderplanschbeckens (KPB 2) um 9:00 Uhr und 17:00 Uhr.	141
Tabelle 42: Gegenüberstellung der Konzentrationen an Halogenessigsäuren im SBW des Freizeitbeckens (FBA 2) um 9:00 Uhr und 17:00 Uhr.....	141
Tabelle 43: Auswertung der GC-ECD-Chromatogramme der underivatisierten SBW- Extrakte im Vergleich zu analog angereichertem destillierten Wasser (Blank) (Lösungsmittel: Ethylacetat). Alle Peakflächen > 1.0 e4 (Hz*s) wurden ausgewertet..	144
Tabelle 44: Auswertung der GC-ECD-Chromatogramme der methylierten SBW-Extrakte im Vergleich zu analog angereichertem und methyliertem destillierten Wasser (Blank) (Lösungsmittel Hexan). Alle Peakflächen > 1.0 e4 (Hz*s) wurden ausgewertet.	145
Tabelle 45: Zusammenfassung an vorgeschlagenen Verbindungen in SBW-Extrakten. (x = nachweisbar, (x) nahe Signal/Rausch-Verhältnis).....	148
Tabelle 46: Übersicht aus publizierten Daten über die Gentoxizität von Haloessigsäuren im Ames-Test (Salmonella typhimurium; TA 100 –S9).....	151

Lebenslauf

Persönliche Daten

Christina Schmalz
geb. am 23.11.1977 in Augsburg
deutsch
ledig

Beruflicher Werdegang

- 09/ 1994 – 07/ 1997 Ausbildung zur Chemielaborantin
Firma Hoechst AG, Gersthofen
- 09/ 1997 – 07/ 1999 Berufsoberschule Donauwörth/Augsburg
Ausbildungsrichtung: Technik
Fachgebundene Hochschulreife: 07.07.1997
- 10/ 1999 – 05/ 2004 Studium der Lebensmittelchemie
Technische Universität München
1. Staatsprüfung: 30.05.2004
- 08/ 2004 – 07/ 2005 Praktikum für Lebensmittelchemikerinnen
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit,
Oberschleißheim
2. Staatsprüfung: 31.07.2005
- 08/ 2005 - 12/2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit,
Sachgebiet: LC-MS, Oberschleißheim
- 01/2006 – 12/2009 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Engler-Bunte-Institut, Wasserchemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- seit 01/2006 Promotion am Engler-Bunte-Institut, Wasserchemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- seit 01/2010 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Umweltanalytik
Universität Tübingen

Veröffentlichungen

- Schmalz, C., Zwiener, C. (2008) Trichloramin in Schwimmbädern - Eine Herausforderung für die Analytik? GIT Labor-Fachzeitschrift 52, 199-203.
- Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener, C. (2011) Trichloramine in swimming pools - Formation and mass transfer. Water Research 45, 2681-2690.
- Schmalz, C., Wunderlich, H.-G., Heinze, R., Frimmel, F.H., Zwiener, C., Grummt, T. (2011) Application of an optimized system for the well-defined exposure of human lung cells to trichloramine and indoor pool air. Journal of Water and Health 9, 586 – 596.
- Grummt, T., Wunderlich, H.G., Zwiener, C., Schmalz, C., Frimmel, F.H. (2011) Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasserhygiene – Pool Water Chemistry and Health. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz 54, 136-141.

Vorträge

- Schmalz, C., Zwiener, C. (2009) NCl₃- Exposition in Laborexperimenten und in Hallenbädern, Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasserhygiene, Dessau, 02.-03.03.2009.
- Schmalz, C., Zwiener, C. (2011) Bestimmung von Chloraminen – instabile Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbeckenwasser, 21. Doktorandenseminar des Arbeitskreises Separation Science der Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh, Hohenroda, Germany. 09. - 11.01.2011
- Schmalz, C. (2011) Disinfection By-Products in Swimming Pool Water - Formation Mechanism and Analytical Methods, GeoEnviron Seminar, Universität Tübingen, 14.01.2011.
- Schmalz, C., Zwiener, C. (2011) Nitrogen-Containing Disinfection By-Products in Indoor Pool Settings – Formation and Exposure Pool & Spa Conference, Porto, 15.-18.03.2011.

Posterbeiträge

- Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener, C. (2007) NCl_3 formation in swimming pool water – chemical reactions and precursors. Pool & Spa Conference, München, 14-16.03.2007.
- Zwiener, C., Schmalz, C., Frimmel, F.H. (2008) Disinfection By-products in Swimming Pool Water: Precursors and Chemical Reactions of NCl_3 Formation. ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, 06.-10.04.2008.
- Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener, C. (2008) Trichloramin-Bildung in Schwimmbeckenwasser - Vorläuferverbindungen, Reaktionsbedingungen und Bildungskinetik, Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Trier, 28.-30.04.2008.
- Schmalz, C., Wunderlich, H.G., Heinze, R., Frimmel, F.H., Zwiener, C., Grummt, T. (2010) Development of an optimized in vitro test strategy for toxicity testing of NCl_3 in indoor pool air. Posterbeitrag bei „Genotoxicity in aquatic systems: Causes, effects and future needs, 3rd International Symposium, Freiburg, 22.-24.09.2010.
- Schmalz, C., Wunderlich, H.G., Heinze, R., Zwiener, C., Grummt, T. (2011) Assessment of the effects of NCl_3 in lab test systems, Porto, 15.-18.03.2011.

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 €.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 €.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 €.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 €.

Band 39: Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 €.

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 €.

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 €.

Band 42: Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 €.

Band 43: Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 €.

Band 44: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 €.

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 €.

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 €.

Band 47: Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 €.

Band 48: George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 €.

Band 49: Florencia Saravia: Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, 2009, 213 S., 20,00 €.

Band 50: Markus Delay: Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien, 2010, 206 S., 20,00 €.

Band 51: Luis A. Tercero Espinoza: Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic matter, 2010, 172 S., 20,00 €.

Band 52: Ulrich-M. Metzger: Extrazelluläre polymere Substanzen aus Biofilmen – Aufklärung von Strukturen und ihr Einfluss auf die Foulingbildung in Membranbioreaktoren, 2011, 211 S., 20,00 €.

Band 53: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 3. überarbeitete Neuauflage 2011, 139 S., 20,00 €.

Band 54: Markus Ziegmann: Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination cyanobakterieller Zellen und Toxine, 2011, 191 S., 20,00 €.

Band 55: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 4. ergänzte Neuauflage 2012, 137 S., 20,00 €.

Band 56: Angela Klüpfel: Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser – Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten, 2012, 259 S., 20,00 €.

Band 57: Christina Schmalz: Bildung, Phasentransfer und Toxizität halogenierter Desinfektionsnebenprodukte im Aufbereitungszyklus von Schwimmbeckenwasser – Schwerpunkt stickstoffhaltige Verbindungen, 2012, 195 S., 20,00 €.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: ursula.schaefer@kit.edu