

**Abschlussbericht für das BMBF-Verbundprojekt
02 WT 0001/9:**

**"Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus
gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht"**

**Teilprojekt 1:
Minimierung von Desinfektionsnebenprodukten unter
Berücksichtigung chemischer Aspekte und neuer
Aufbereitungstechnologien**

Zuwendungsempfänger: Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH),
76128 Karlsruhe

Ausführende Stelle: Prof. F.H. Frimmel
Engler-Bunte-Institut
Lehrstuhl für Wasserchemie

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.1999 – 31. 07.2003,
kostenneutral verlängert

Berichtszeitraum: 01.11.1999 – 31.07.2003

Projektbearbeitung: Dr. C. Zwiener, Dipl. Chemiker
T. Glauner, Dipl. Geoökologe
T. Doll, Dipl. Chemikerin
M. Müller, Dipl. Geoökologin
Dr. ing. J. Jahnel
Dr. ing. D. Schmidt
U. Reichert, Chemielaborant

1	Einleitung.....	1
2	Ziele des Teilprojektes.....	4
3	Experimentelle Angaben	5
3.1	Untersuchte Bäder	5
3.2	Untersuchte Parameter	5
3.2.1	Physikalisch-chemische Charakterisierung.....	5
3.2.2	Analytik von Carbonylverbindungen.....	7
3.2.3	Analytik von ausgewählten UV-Filtersubstanzen	8
3.3	Alternative Aufbereitungsverfahren	10
3.3.1	Fraktionierung von Schwimmbeckenwasser mit Membranverfahren ..	10
3.3.2	Durchführung erweiterter Oxidationsverfahren im Labormaßstab.....	11
3.3.3	Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser im Pilotmaßstab	13
4	Ergebnisse und Diskussion	15
4.1	Belastungssituation und Desinfektionsnebenprodukte	15
4.1.1	Freibad.....	15
4.1.2	Hallenbad	19
4.1.3	Analysenmethoden	20
4.1.3.1	Carbonylverbindungen.....	20
4.1.3.2	UV-Filtersubstanzen (UFiS)	25
4.2	Alternative Aufbereitung	28
4.2.1	Laborversuche	29
4.2.1.1	Membranfiltration	29
4.2.1.2	Fraktionierung mit Membranverfahren	31
4.2.1.3	Oxidationsverfahren.....	33
4.2.2	Pilotversuche zur Ultrafiltration.....	37
4.2.3	Modellrechnungen.....	40
5	Zusammenfassung	43
6	Literatur	44
7	Publikationen im Rahmen des Projekts	46
7.1	Buchbeiträge	46
7.2	Publikationen in Zeitschriften	46
7.3	Tagungsbeiträge – Vorträge.....	47
7.4	Tagungsbeiträge - Poster.....	49

1 Einleitung

Das Infektionsschutzgesetz bildet die gesetzliche Grundlage für die Qualität von Schwimm- und Badebeckenwasser (IfSG, 2000). In § 37 Abs. 2 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. Die Forderung nach hygienischer Sicherheit von Schwimmbeckenwasser kann nur durch eine entsprechende Aufbereitung mit anschließender Desinfektion erfüllt werden. Die Desinfektion von Schwimm- und Badebeckenwasser ist unverzichtbar und muss auch im Becken selbst in ausreichendem Maße vorgehalten werden, da jeder Badegast eine beträchtliche Menge Keime in das Wasser einbringt. Diese Keime sind zum großen Teil harmlos. Um jedoch eine Übertragung von Krankheiten über das Beckenwasser sicher ausschließen zu können, müssen die Keime innerhalb einer kurzen Zeitspanne von 30 Sekunden durch das Desinfektionsmittel auf 0,01 % ihrer ursprünglichen Anzahl verringert werden. Dies wird in der Deutschen Norm DIN 19 643 (Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser) vorgegeben, nach der ein Testkeim (*Pseudomonas aeruginosa*) innerhalb von 30 Sekunden um 4 Zehnerpotenzen (d.h. 99,99%) verringert werden muss (DIN 19643 Teil 1 bis 5, 1997-2000).

Die aufgrund ihrer effizienten Wirkung und ihrer praktischen Anwendbarkeit derzeit am weitesten verbreiteten chemischen Desinfektionsmittel in Deutschland sind Chlor und Ozon. Beide erfüllen die Forderung ihrer Wirksamkeit nach DIN 19 643. Ozon kann aufgrund der geringen Depotwirkung die langanhaltende Desinfektionswirkung von Chlor im Beckenwasser nicht vollständig ersetzen. Ozon darf aufgrund seiner toxischen Eigenschaften nicht im Schwimmbeckenwasser enthalten sein und wird vor Eintritt in das Becken durch eine Filtration über ein Aktivkohlefilter inaktiviert (Eichelsdörfer und Jandik, 1984). Ozon wird deshalb nur in Kombination mit Chlor aufgrund seiner günstigen Oxidationswirkung in der Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung eingesetzt. D.h. auch das Beckenwasser von "Ozonschwimmbädern" wird mit Chlor desinfiziert. Ein geringer Unterschied zwischen Schwimmbädern, die mit Ozon und die ohne Ozon in der Aufbereitung arbeiten, liegt in dem von der DIN 19643 vorgegebenen Konzentrationsbereich der im Beckenwasser vorgehaltenen Chlormenge. Für die Ozonbäder wird ein Bereich zwischen 0,2 mg/L und 0,5 mg/L Chlor vorgegeben, für Bäder ohne Ozon in der Aufbereitung ein Bereich zwischen 0,3 mg/L und 0,6 mg/L Chlor. Wie die Erfahrung zeigt, gewährleistet die Einhaltung dieser Desinfektionsmittelkonzentrationen im Beckenwasser einen hygienisch sicheren Betrieb.

Trotz dieser erfreulichen Feststellung werden die Badefreuden aber auch getrübt. Wer kennt nicht den typischen Hallenbadgeruch und die rot entzündeten Augen der Schwimmer in stark besuchten Bädern? Diese Effekte werden nicht wie so häufig angenommen durch die Anwesenheit von Chlor in der Luft bzw. im Wasser

hervorgerufen, sondern vielmehr durch sogenannte Desinfektionsnebenprodukte (DNP). Bei den DNP handelt es sich um Reaktionsprodukte des Desinfektionsmittels mit weiteren Wasserinhaltsstoffen. Denn neben den erwünschten desinfizierenden Eigenschaften weisen Chlor und Ozon weiterhin die Fähigkeit auf, mit anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen unter Bildung der sogenannten DNP zu reagieren. Die DNP sind allgemein unerwünscht, jedoch eine oft unvermeidliche Folge der Desinfektion. Sie weisen teilweise Reizwirkung auf und sind aufgrund ihres kanzerogenen Potentials von toxikologischer Relevanz. Ihre reizende Wirkung auf Augen (Konjunktivitis) und Nasenschleimhäute sind landläufig bekannt (Eichelsdörfer, Slovak et al., 1975; Erdinger, Kirsch et al., 1998). Um das positive Erlebnis eines Schwimmbadbesuchs in der Vordergrund stellen zu können, muss das Ziel der Schwimmbeckenwasseraufbereitung daher in der Minimierung oder Elimination der DNP liegen.

Um dieses Ziel effektiv verfolgen zu können sind Kenntnisse über Bildung und Entfernbarekeit der DNP erforderlich. Die bekanntesten Vertreter der DNP von Seiten der Chlorung sind die Trihalogenmethane (THM) und das sogenannte "gebundene Chlor". Unter dem Begriff "gebundenes Chlor" versteht man vor allem das Chloramin (Reaktionsprodukt zwischen Chlor und Ammoniumionen) und weitere nicht näher bekannte Reaktionsprodukte. Für diese DNP sind nach der DIN 19 643 die Gehalte begrenzt auf 0,2 mg/L für gebundenes Chlor und 0,02 mg/L für die THM. Die THM wurden Anfang der siebziger Jahre durch Arbeiten von Rook bekannt (Rook, 1974). Er konnte zeigen, dass die Bildung von THM im Trinkwasser durch die Reaktion von Chlor mit natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen entstehen. Daraus lässt sich auch das allgemeine Prinzip zur Bildung von DNP ableiten. Diese werden dann gebildet, wenn durch chemische Reaktionen zwischen dem Desinfektionsmittel und weiteren Wasserinhaltsstoffen, sogenannte Precursoren d.h. Vorläuferverbindungen, neue Produkte - oder DNP - gebildet werden. Als Precursoren gelten organische Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen (DOC: dissolved organic carbon; DON: dissolved organic nitrogen) (Erdinger und Sonntag, 1990). Diese Verbindungen werden zum größten Teil durch körpereigene Verunreinigungen von Schwimmbadbesuchern z.B. in Form von Schweiß, Urin, Keimen, Hautabschwemmungen, Haaren und kosmetischen Produkten ins Wasser eingetragen. Weitere Quellen sind im Füllwasser enthaltene Huminstoffe (in allen natürlichen Wässern vorhandene organische Substanzen) und im Schwimmbadbereich angewandte Reinigungsmittel. Weiterhin kommen als Precursoren auch anorganische Stoffe als Bestandteile des Füllwassers wie Bromidionen und des Desinfektionsmittels wie Chlorat in Betracht (Judd and Black, 2000; Judd and Bullock, 2003).

Neben den THM ist eine Reihe weiterer DNP wie die anorganischen Verbindungen Chlorat und Bromat (nach Ozonung von bromidhaltigen Wässern in Sole- und Thermalbädern), sowie die organischen Verbindungen Halogenessigsäuren, Halogenacetonitrile, Halogenketone, Aldehyde (nach Ozonung) bekannt (Maierski,

Eichelsdörfer und Quentin, 1982). Für all diese DNP sind derzeit keine Maximalkonzentrationen in der DIN 19643 und damit auch keine Überwachung in routinemäßigen Untersuchungen vorgesehen. Im Vergleich zu freiem Chlor und Chloraminen kann vielen der halogenierten Verbindungen eine höhere schleimhautreizende Wirkung zugeordnet werden. Da unter Berücksichtigung der bis jetzt bekannten DNP nur ca. 50 % der an Aktivkohle adsorbierbaren halogenierten Verbindungen (AOX) erklärt werden können, verbirgt sich in der verbleibenden Hälfte der DNP ein erhebliches Potential an reizenden und toxikologisch relevanten Verbindungen (Richardson, 1998; Weinberg, 1999).

Ein wesentlicher Faktor für die Bildung von DNP im Schwimmbad ist die Auslastung des Schwimmbades (Besucher pro Zeit) sowie die Art und der Betriebszustand der Aufbereitungsanlage. So kann die Neubildung von halogenhaltigen organischen Verbindungen (gemessen als AOX) in stark belasteten Sandfiltern der Aufbereitungsanlage festgestellt werden, während in "sauberen" Filtern eine Verringerung dieser Verbindungen durch das Filter erfolgt. Das bedeutet, dass das Filter selbst Ursache der Bildung von DNP sein kann (Erdinger und Sonntag, 1990).

Forschungsbedarf besteht demnach im Bereich der toxikologischen und hygienischen Bewertung der Beckenwasseraufbereitung und dabei entstehender Nebenprodukte nach Einsatz von Chlor, Ozon und auch UV-Strahlung. Die UV-Strahlung wird z.Zt. in einigen Wasserwerken erfolgreich für die Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Darüber hinaus ist der generelle Aufbau der Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung und deren Komponenten zu überdenken. Die Aufbereitung sollte unter Berücksichtigung neuer Technologien (Membranverfahren, Advanced Oxidation Processes AOP) und unter dem Gesichtspunkt der Vermeidung der DNP-Bildung neu konzipiert werden. Mit einbezogen werden sollten seuchenhygienische, toxikologische und ökonomische Gesichtspunkte.

Das Themenfeld Schwimm- und Badebeckenwasser ist nur in einem interdisziplinären Ansatz zu bearbeiten, wobei besonders die Aspekte der Chemie, Hygiene und Technik zu berücksichtigen sind. Das themengerechte Zusammenwirken der drei genannten Fachbereiche umfasst soziologische, ökonomische und ökologische Komponenten. Dabei gehen Ansätze zum ordnungsgemäßen Schwimm- und Badebetrieb, sowie zur Lösung auftretender Probleme, sowohl von der Wissenschaft als auch von den Behörden und der Industrie aus.

Es gibt zwar vereinzelt Arbeiten zu Teilaspekten der chemischen und hygienischen Schwimm- und Badewasserproblematik. Systematische Untersuchungen größeren Stils wurden aber seit dem vom BMBF Ende der 70er Jahre geförderten Forschungs- und Entwicklungsvorhabens ("Oxidative Schwimmbeckenwasseraufbereitung", Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München, 1978) nicht durchgeführt.

2 Ziele des Teilprojektes

Im vorliegenden Teilprojekt sollten Arbeiten zu den technisch-analytischen Fragestellungen der Schwimmbeckenwasseraufbereitung durchgeführt werden. Dabei war insbesondere der Vergleich der Belastung von Frei- und Hallenbädern sowie die Bilanzierung der Aufbereitungsleistung von verschiedenen Stufen der konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung von Interesse. Anhand dieser Ergebnisse sollten verbesserungswürdige Verfahrensstufen der konventionellen Aufbereitung aufgezeigt werden, und durch geeignete, innovative Technologien ersetzt werden. Diese Technologien sollten im Laborversuch auf ihre Eignung getestet werden und in einer anschließenden Pilotphase die Betriebsbedingungen hinsichtlich eines Dauerbetriebs und der Minimierung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) optimiert werden. Dabei sollte den Membranverfahren, als möglicher Alternative zu den heutzutage eingesetzten Sandfiltern, besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Ein weiterer Schwerpunkt war die Oxidation von Wasserinhaltsstoffen mit Hilfe weitergehender Oxidationsverfahren (AOP). Alle Aufbereitungsverfahren sollten in einem interdisziplinären Ansatz von den Projektpartnern hinsichtlich der chemischen, toxikologischen und hygienischen Qualität mit den unterschiedlichen Methoden untersucht und mit der konventionellen Aufbereitung verglichen werden. Dies sollte an einem ausgewählten Projektbad erfolgen, bei dem auch die vom Projektpartner WABAG zur Verfügung gestellte Ultrafiltrationsanlage Anwendung finden sollte. Im Rahmen des im folgenden vorgestellten Teilprojekts sollte eine umfassende chemisch-physikalische Charakterisierung erfolgen, während die hygienischen und toxikologischen Untersuchungen von den Projektpartnern durchgeführt werden sollten. Im vorliegenden Teilprojekt sollten darüber hinaus Fraktionen von Schwimmbeckenwasser angefertigt werden, die mit den unterschiedlichen Methoden der Projektpartner untersucht werden sollten. Dabei sollten Erfahrungen aus vorangegangenen Arbeiten zur Fraktionierung von Wasserproben hinsichtlich der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen genutzt werden.

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt war die Etablierung von Analysetechniken für die Bestimmung polarer Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbeckenwasser. Dazu sollte die Kopplung von Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie verwendet werden. Es sollte damit versucht werden, bislang unbekannte Desinfektionsnebenprodukte in Schwimmbeckenwasser zu identifizieren. Dazu sollten auch Modellexperimente zur Chlorung und Ozonung von Modellsubstanzen durchgeführt werden, wobei deren Reaktionspfade im Mittelpunkt stehen sollten.

In Synthese mit den Untersuchungen der anderen Projektpartner sollten die Ergebnisse in ein Aufbereitungskonzept unter Berücksichtigung neuer Technologien münden. Dies sollte toxikologischen, hygienischen und ökonomischen Gesichtspunkten eines modernen Betriebs von öffentlichen Badeanstalten gerecht werden.

3 Experimentelle Angaben

3.1 Untersuchte Bäder

Die Aufbereitungstechnik und die wichtigsten Betriebsdaten der untersuchten Bäder sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Eine Bilanzierung der Aufbereitung anhand der physikalisch-chemischen Charakterisierung erfolgte mehrmals in Hallenbad A und den Becken in Freibad B sowie anhand mehrerer Tages- und Wochenprofile in den Jahren 2001 bis 2003 in den Becken von Freibad A. Darüber hinaus wurde in einer konzertierten Aktion aller Projektpartner im Sommer und Herbst 2001 die Aufbereitung des Bewegungsbeckens in Hallenbad C um eine Ultrafiltrationsanlage des Projektpartners WABAG ergänzt und die ganze Aufbereitung detailliert untersucht. Größere Wasserproben (50 bis 300 L) für den Betrieb der Labor-Versuchsanlagen und die Fraktionierung von Schwimmbeckenwasser mit Membranverfahren wurden an Hochlasttagen in den Becken von Freibad A und Hallenbad A und B entnommen. Darüber hinaus wurden mobile, kleintechnische Pilotanlagen zur Ultrafiltration bzw. Ultrafiltration und Oxidation von Schwimmbeckenwasser im Sommer 2001 und 2002 für jeweils 3 Monate in einem Teilstrom der Beckenwasseraufbereitung in Freibad A installiert. Die Aufbereitungsleistung wurde jeweils im Vergleich zu der vorhandenen Aufbereitung physikalisch-chemisch charakterisiert.

3.2 Untersuchte Parameter

3.2.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung

Bei allen Proben wurden vor Ort die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert mit temperaturkompensierten Elektroden bei einer Referenztemperatur von 25°C ermittelt (κ in $\mu\text{S}/\text{cm}$, WTW). Zusätzlich wurden vor Ort die Gehalte an freiem und gebundenem Chlor nach der Reaktion mit Dipropyl-p-phenylendiamin (DPD) spektralphotometrisch bestimmt (Chlor-Küvettest 1.00597.0001 und Schnelltestphotometer SQ 300, beides Merck, Darmstadt). Im Labor wurden folgende Parameter bestimmt: Konzentration an organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC- bzw. TOC), Metallgehalte (Al, Fe, Na, K jeweils mit Atomemissionsspektrometrie), Anionengehalte (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) mit einem Metrohm Anionenchromatographen (Modell IC 690), Gehalt an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (Trihalogenmethane und halogenierte Acetonitrile) nach der dynamischen Headspace Methode mit einem Chrompack Gaschromatographen mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) (Modell CP 9000), Gehalt der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) nach DIN EN 1485 mit einem Euroglas AOX-TOX-Analyzer (Modell ECS 1200), Bildungspotentiale für die an Aktivkohle adsorbierbaren Halogenverbindungen und Bildungspotentiale für die leichtflüchtigen Halogenverbindungen nach DVGW Arbeitsblatt W 295.

Tab. 1: Betriebsdaten der im Rahmen des Forschungsprojekts untersuchten Freibäder.

	Beckenart	Wasserfläche	Wassertiefe	Becken-volumen	Volumenstrom	Durchströmung	Verfahrenskombination	Sonstiges
Freibad A	Schwimmerbecken	750 m ²	1,45 m - 2,00 m	1250 m ³	320 m ³ /h	horizontal längs mit Chlorzwischenimpfung	Flockung – Filtration – Desinfektion mit Chlorgas	teilüberdacht, beheizt (Temp. 25°C - 28°C)
Freibad A	Nichtschwimmerbecken	511 m ²	0,60m - 1,25m	560 m ³	160 m ³ /h	horizontal längs mit Chlorzwischenimpfung	Flockung – Filtration – Desinfektion mit Chlorgas	Rutsche, Massagepilz, beheizt (Temp. 25°C - 28°C)
Freibad A	Planschbecken	750 m ²	1,45 m - 2,00 m	40 m ³	80 m ³ /h		Flockung – Filtration – Desinfektion mit Chlorgas	Wasser in Hochlastphasen täglich erneuert, beheizt (Temp. 25°C - 28°C)
Freibad B	Wellenbecken	2040 m ²	0 m - 2,50 m		750 m ³	Vertikal	Flockung – Filtration – Desinfektion mit Chlorgas	Edelstahlbecken, Wellenmaschine
Freibad B	Mehrzweckbecken 1	1250 m ²	0,80 m - 1,60 m			horizontal längs mit Chlorzwischenimpfung	Flockung – Filtration – Desinfektion mit Chlorgas	
Freibad B	Mehrzweckbecken 2	1250 m ²	0,50 m - 2,00 m			vertikal	Flockung – Filtration – Desinfektion mit Chlordioxid	
Hallenbad A	Mehrzweckbecken	312,5 m ²	Max. Tiefe 3,8 m	960 m ³	130 m ³	horizontal quer	Flockung – Filtration – Ozonung – AK-Filter – Desinfektion mit Hypochloritlösung	beheizt, Hubboden (1,8 bis 0 m)
Hallenbad B	Lehrschwimmbecken	120 m ²	0,80 m – 1,25 m			horizontal längs mit Chlorzwischenimpfung	Flockung – Filtration – Desinfektion mit Hypochloritlösung	beheizt (Temp. 30°C)

Den Proben zur Bestimmung der Gehalte an adsorbierbaren Halogenverbindungen und leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen wurde zur Eliminierung des freien Chlors bei der Probenahme Natriumthiosulfat zugegeben. Die DOC- bzw. TOC-Gehalte der Proben wurden je nach Konzentration und Verfügbarkeit mit einem Shimadzu TOC-Analyzer (Modell TOC-V CSN) oder mit einem Sievers TOC-Analyzer (Modell 820 PMT) bestimmt. Innerhalb einer Probenserie wurde jeweils nur ein Messgerät verwendet.

3.2.2 Analytik von Carbonylverbindungen

Die Bestimmung von Carbonylverbindungen als Desinfektionsnebenprodukte der Schwimmbeckenwasseraufbereitung erfolgte nach Derivatisierung der Carbonylfunktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) mit Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (LC/MS). Dazu wurden Proben mit Gefäßen aus Glas direkt aus den Becken entnommen und durch Zugabe von Ammoniumchlorid stabilisiert. Im Labor wurden die Proben nach spätestens 24 Stunden derivatisiert. Zur Derivatisierung mit DNPH wurde der pH-Wert mit Salzsäure auf < 2 gebracht und 500 µL einer Reagenzlösung (6,7 mM DNPH) zu 50 mL einer Wasserprobe zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei Raumtemperatur wurden die Proben mit LC/MS vermessen. Dazu wurde ein HPLC-System Agilent 1100, bestehend aus binärer Pumpe, Entgasungseinrichtung, Säulenofen und Autosampler verwendet. Als Detektor war ein Tandemmassenspektrometer API 3000 (Applied Biosystems, Sciex) über eine Elektrospray-Ionenquelle (Turbolon Spray, Applied Biosystems, Sciex) angekoppelt.

Tab. 2: Betriebsparameter der LC/MS-Messungen – Methode A.

HPLC:	Trennsäule:	Xterra™ MS C18, 2,1 mm x 150 mm, 5 µm Partikel, (Waters, Milford, MA), 35 ± 2 °C
	Eluenten:	A: 1 mM Ammoniumacetat in Wasser B: 1 mM Ammoniumacetat in Acetonitril
	Gradientenprogramm:	30 % B auf 100 % B in 25 min, 5 min isokratisch bei 100 % B
	Flussrate:	0,3 mL/min
	Injektionsvolumen:	50 µL
ESI:	Ionspray-Spannung (IS):	- 5000 V
	Nebulizer Gas (NEB):	1,31 L/min
	Turbo Gas:	6 L/min
	Temperatur:	450 °C
	Curtain Gas (CUR):	0,95 L/min
MS:	Scan type:	negative selected ion monitoring (SIM),
MS/MS:	Scan type:	negative multiple reaction monitoring mode (MRM), negative product ion scan (PIS)
	Collision gas Dichte:	2,19 x 10 ¹⁷ Moleküle/cm ²

Die Betriebsbedingungen der HPLC und des Massenspektrometers sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Auf diese Weise konnten für nicht-halogenierte Carbonylverbindungen Nachweisgrenzen im $\mu\text{g/L}$ -Bereich erzielt werden. Zum Teil erfolgte eine Anreicherung der derivatisierten Proben über Festphasenextraktion mit Oasis HLB Kartuschen (200 mg Adsorbens, Waters, Milford, MA), um sie auf diese Weise für eine spätere Messung zu konservieren. Einzelheiten zu dieser Methode sind in (Zwiener et al., 2002) zu finden.

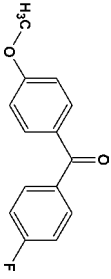
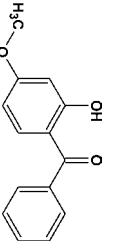
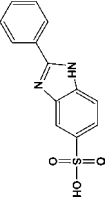
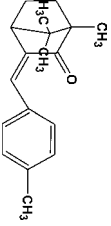
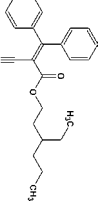
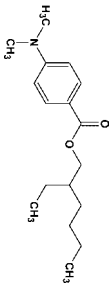
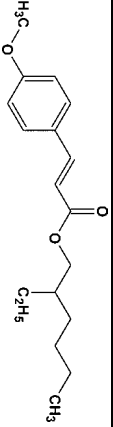
3.2.3 Analytik von ausgewählten UV-Filtersubstanzen

Zur Bestimmung von UV-Filtersubstanzen wurden Proben direkt aus den Becken entnommen und durch Zugabe von Natriumthiosulfat stabilisiert. Im Labor wurden nach spätestens 24 Stunden 500 mL der Probe durch Festphasenextraktion mit Oasis HLB Kartuschen (200 mg Adsorbens, Waters, Milford, MA) angereichert. Die Elution erfolgte mit 5 mL Methanol und 5 mL Ethylacetat. Nach dem Eindampfen des Lösemittelgemisches wurde der Rückstand in 0,5 mL Methanol-Wasser (50:50, v/v) aufgenommen. Danach wurden die Proben mit LC/MS vermessen. In Tabelle 4 sind die untersuchten UV-Filtersubstanzen zusammengefasst, die Betriebsbedingungen der HPLC und des Massenspektrometers sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Betriebsparameter der LC/MS-Messungen – Methode B.

HPLC:	Trennsäule:	Purospher Star C18, 2,1 mm x 125 mm, 5 μm Partikel, (Merck, Darmstadt), 35 ± 2 °C
	Eluenten:	A: 0,05 % Essigsäure B: Methanol + 0,05 % Essigsäure
	Gradientenprogramm:	30 % B auf 100 % B in 25 min, 5 min isokratisch bei 100 % B
	Flussrate:	0,3 mL/min
	Injektionsvolumen:	20 μL
ESI:	Ionspray-Spannung (IS):	- 4500 V
	Nebulizer Gas (NEB):	1,31 L/min
	Turbo Gas:	6 L/min
	Temperatur:	450 °C
	Curtain Gas (CUR):	0,95 L/min
MS:	Scan type:	negative selected ion monitoring (SIM), unit resolution, step size 0,1 amu
MS/MS:	Scan type:	negative multiple reaction monitoring mode (MRM), negative product ion scan (PIS), unit resolution, step size 0,1 amu
	Collision gas Dichte:	$2,19 \times 10^{17}$ Moleküle/ cm^2

Tab. 4: Zusammenstellung der untersuchten UFis und des Internen Standards.

Substanz	Struktur		Molmasse g mol ⁻¹	INCI Bezeichnung	CAS- Nummer	Bezugsquelle
4-Fluor-4'-hydroxybenzophenon (FHBP) Interner Standard (IS)			216,21	--	25913-05-7	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (BP3)			228,24	Benzophenone-3	131-57-7	Eusolex 4360 Merck, Darmstadt
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (PBS)			274,29	Phenylbenzimidazolsulfonsäure	27503-81-7	Eusolex 232 Merck, Darmstadt
3-(4-Methylbenzyliden)campher (MBC)			254,37	Methylbenzylidencampher	38102-62-4	Eusolex 6300 Merck, Darmstadt
2-Cyano-3,3-diphenyl-2-propanensäure-2-ethylhexylester (OCR)			361,48	Octocrylen	6197-30-4	Eusolex OCR Merck, Darmstadt
N,N-Dimethyl-4-aminobenzoessäure-2-ethylhexylester (ODPABA)			277,41	Ethylhexyldimethyl PABA	21245-02-3	Eusolex 6007 Merck, Darmstadt
p-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester (OMC)			290,41	Ethylhexylmethoxycinnamat	83834-59-7	Eusolex 2292 Merck, Darmstadt

3.3 Alternative Aufbereitungsverfahren

3.3.1 Fraktionierung von Schwimmbeckenwasser mit Membranverfahren

Bei der Fraktionierung der Schwimmbeckenwässer kamen Hochleistungsrührzellen (Amicon, Millipore) mit einem Volumen von 2 L und einer Filterfläche von $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ zum Einsatz. Es wurde eine Ultrafiltrationsmembrane Ultracel Amicon YM1 (regenerierte Zellulose, Millipore), mit einer Trenngrenze $< 1 \text{ kDa}$ und eine Nanofiltrationsmembrane NF200B-400 (Polypiperazin, DOW), mit einer Trenngrenze $< 0,2 \text{ kDa}$ verwendet. Die Membranen wurden vor der Verwendung über Nacht in demineralisiertes Wasser eingelegt und anschließend in den Rührzellen bei einem Druck von 5 bar (N_2 -Gas, 99,999%) gespült, bis keine DOC-Freisetzung mehr messbar war. Für die Fraktionierung der Beckenwasserproben wurde ein zweistufiges Filtrationsverfahren verwendet. Das Schema des verwendeten Filtrationsverfahrens ist in Abbildung 1 gezeigt, die wichtigsten Betriebsparameter des verwendeten Membranrührzellen werden in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tab. 5: Betriebsparameter der Membranrührzellen beim Fraktionierungsversuch.

Betriebsdruck	5	bar
Rührgeschwindigkeit	150	U / min
Membranfläche	0,018	m²
Temperatur	12	°C
eingesetztes Volumen	6	L
Volumen Konzentrat	0,1	L
Volumen Permeat	5,9	L
Anreicherungsfaktor	1	fach

Die Beckenwasserproben (6 L) wurden in der Rührzelle mit der Membrane YM1 (nMWCO = 1 kDa) ca. 35- bis 50-fach auf ein Volumen von 0,1 bis 0,2 L aufkonzentriert. Sowohl das Permeat als auch das Konzentrat wurde mit Reinstwasser auf 6 L aufgefüllt. Das Konzentrat dieser Filtration stellt die hochmolekulare Fraktion **F1** dar (nMWCO $> 1 \text{ kDa}$). Das Permeat wurde in der Rührzelle mit der Membrane NF200B-400 (nMWCO = 0,2 kDa) wiederum ca. 35- bis 50-fach auf ein Volumen von 0,1 bis 0,2 L aufkonzentriert. Permeat und Konzentrat wurden mit Reinstwasser auf 6 L aufgefüllt. Das Konzentrat der zweiten Filtration stellt die mittlere Molekülgrößenfraktion **F2** dar (nMWCO = 0,2 bis 1 kDa), das Permeat enthält die niedermolekulare Fraktion **F3** (nMWCO $< 0,2 \text{ kDa}$).

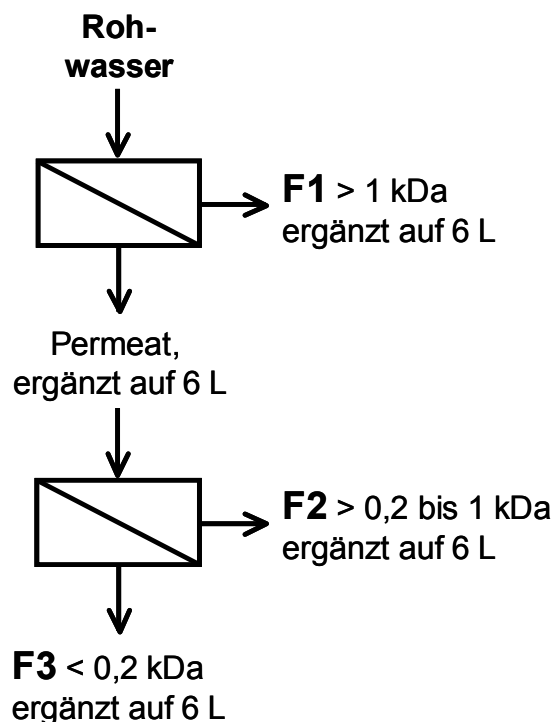


Abb. 1: Verfahrensschema der Fraktionierung mit Membranrührzellen (Millipore).

Die Fraktionen wurden baldmöglichst nach der Herstellung physikalisch-chemisch charakterisiert. Zusätzlich wurden aus 5 L jeder Fraktion und der entsprechenden Rohwässer organische Extrakte durch neutrale flüssig-flüssig-Extraktion mit tert-Butylmethylether gewonnen. Dazu wurde jeweils 1 L Probe in einer Braunglas-Steilbrustflasche mit 200 g NaCl versetzt, das über Nacht bei 250 °C ausgeheizt worden war. Es wurden 25 mL MTBE (frei von Peroxiden) zugegeben und liegend auf einem Horizontalschüttler mit 250 Umin⁻¹ für 20 Minuten geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase abgenommen und im Stickstoffstrom (N₂-Gas 99,999%) auf 100 µL eingengt. Die entsprechenden 5 Extrakte einer Fraktion wurden vereinigt und nach Mischung in 5 gleiche Teile getrennt. Die Extrakte wurden mit Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion untersucht und an die Projektpartner verschickt, wo sie entsprechend der dort vorgesehenen biologischen Testverfahren weiterverarbeitet wurden. Nähere Angaben zur Extraktion sind in (Petersen et al., 1996) zu finden.

3.3.2 Erweiterte Oxidationsverfahren im Labormaßstab

Die Untersuchungen zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit weitergehenden Oxidationsverfahren (AOP = Advanced Oxidation Processes) wurden in einem Reaktor im Laboratoriumsmaßstab durchgeführt. Abbildung 2 zeigt das Verfahrensschema der Anlage.

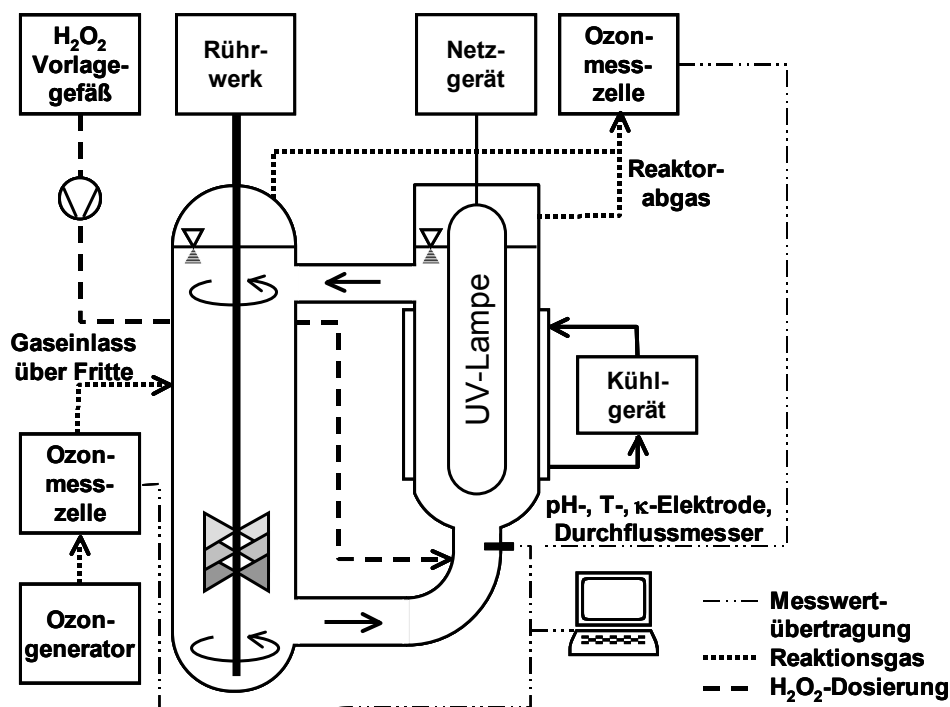


Abb. 2: Fließbild der für die erweiterten Oxidationsverfahren eingesetzten Oxidationsanlage im Laboriumsmaßstab

Dieser Reaktor bot die Möglichkeit, folgende Oxidationsprozesse vergleichend zu untersuchen:

- Ozonung
- Ozonung/UV-Bestrahlung (O_3/UV)
- Ozonung/Wasserstoffperoxid (O_3/H_2O_2)

Er bestand aus zwei miteinander verbundenen Reaktionssäulen aus Glas, von denen eine als Begasungssäule und die zweite als Bestrahlungseinheit mit einer bestrahlten Schichtdicke von 1 cm konstruiert war. In den Begasungsreaktor war eine Rührwelle mit 3 Propellerrührblättern integriert, die eine vollständige Durchmischung des Reaktors ermöglichte und eine Strömung erzeugte, die die im oberen Teil der Begasungssäule eingetragenen Gasblasen nach unten mitzog. Die Ozonproduktion erfolgte mit Hilfe eines Ozongenerators Ozomat COM (Anseros) aus getrockneter Luft oder aus Sauerstoff. Die Untersuchungen mit zusätzlicher UV-Bestrahlung wurden mit einem 150 W Quecksilber-Mitteldruck-Strahler TQ 150 (Heraeus) durchgeführt. Um die Reaktionstemperatur bei diesen Versuchen konstant zu halten, wurde die Überschussenergie mit Hilfe eines mit Wasser betriebenen Kühlmantels um den Bestrahlungsreaktor abgeführt. Der Reaktor verfügte darüber hinaus über eine kontinuierliche Dosierung von Wasserstoffperoxid. Der Ozoneintrag in die wässrige Phase wurde über die kontinuierliche Messung der Gasvolumenströme und der Ozonkonzentration im Reaktionsgas vor und nach Passage des Reaktionsraumes mit Hilfe eines Computerprogramms berechnet und aufgezeichnet. Die wichtigsten Betriebsparameter zu den durchgeführten Untersuchungen sind in

Tabelle 6 zusammengefasst. Nähere Angaben zum Oxidationsreaktor sind in (Hörsch et al., 2003) zu finden.

Tab. 6: Betriebsparameter der durchgeführten Oxidationsreaktionen im Laboratoriumsmaßstab

Reaktorvolumen	2 L
Volumenstrom	1,6 L/min
O ₂ -Volumenstrom	20 L/h
Temperatur	25°C
UV-Strahler	150 W Mitteldruckstrahler (Heraeus TQ 150) Leuchtlänge: 41 mm Gesamtlänge: 366 mm Strahlungsfluss: 6,2 W im UV-C-Bereich 3,6 W im UV-B-Bereich 4,5 W im UV-A-Bereich
Ozon / H ₂ O ₂ -Verhältnis	stöchiometrisch, d.h. 3 / 1

3.3.3 Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser im Pilotmaßstab

Bei der Durchführung der Versuche zur Ultrafiltration kam eine Ultrafiltrationsanlage im halbtechnischen Maßstab zum Einsatz. Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes Fließschema der verwendeten Anlage.

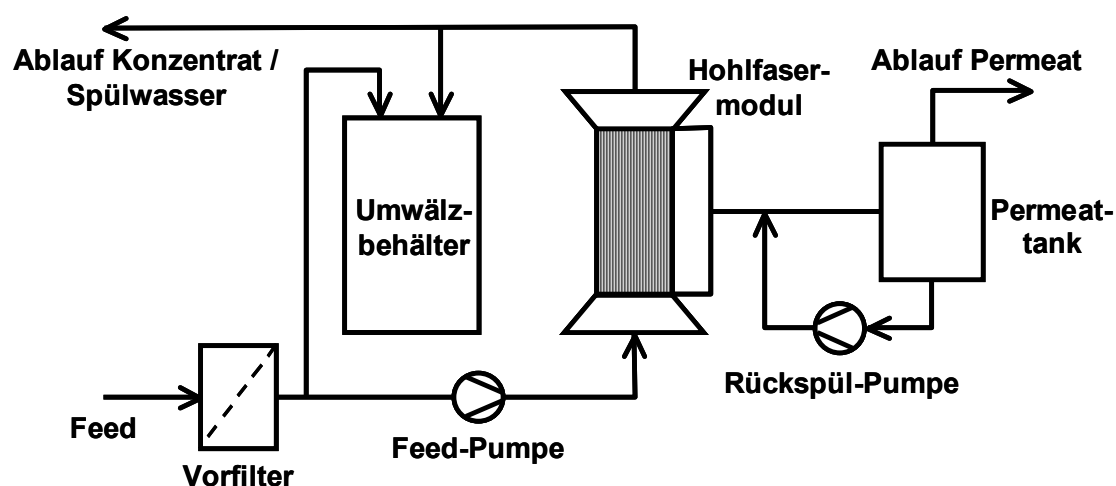


Abb. 3: Fließbild der im Freibad eingesetzten Ultrafiltrationsanlage.

Das Herzstück der Anlage war ein Hohlfasermodul, das über einen mechanischen Vorfilter der Maschenweite 25 µm mit Rohwasser versorgt wurde. Bei den diskontinuierlichen Versuchen im Technikum wurde das Rohwasser dem

Umwälzbehälter entnommen, bei kontinuierlicher Betriebsweise wurde es in Form eines Teilstroms der konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung zugeführt. Dabei konnte mit einer maximalen Überströmung des Membranmoduls von 3,6 m³/h gearbeitet werden. Es wurden sowohl im Cross-Flow- als auch im Dead-End-Betrieb Versuche durchgeführt. Dabei wurden Flächenbelastung, Rückspülzyklus und Rückspüldauer im Hinblick auf den Dauerbetrieb variiert. Die Rückspülung erfolgte periodisch mit Permeat, welches im Permeattank zwischengespeichert wurde. Zur Überwachung der Anlagenfunktion und kontinuierlichen Messwerterfassung wurde ein Memograph (Endres & Hauser) eingebaut. Auf diese Weise wurden alle relevanten Betriebsdaten wie Volumenströme, Differenzdruck über das Membranmodul und Temperatur aufgezeichnet. Über Modem und Telefonverbindung gab es zusätzlich die Möglichkeit der Fernabfrage. Die wichtigsten Betriebsparameter des Membranmoduls und der Anlage im Verlauf der durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tab. 7: Betriebsparameter der im Freibad eingesetzten Ultrafiltrationsanlage

Hersteller Membranmodul, Modell	Nadir, MOLSEP FS 03-FC FUS 0181
Material	Polyethersulfon
Typ	Doppelt asymmetrische Hohlfasermembran
nMWCO	10 kDa
Hohlfaserinnendurchmesser	0,8 mm
Membranfläche	1,5 m ²
Permeatstrom	70 bis 250 L/h (max. 250 L/h)
Eingangsdruck	0,5 bis 1,5 bar (max. 3 bar)
Transmembraner Druck	0,5 bis 1,3 bar
Flux	150 L/m ² h bei $\Delta p_{\text{Transm.}} = 1,3$ bar
Rückspülung	Mit Permeat

Bei den Versuchen zur kontinuierlichen Ultrafiltration von Schwimmbeckenwasser in Freibad A wurde als Feed das Rohwasser der konventionellen Aufbereitung vor bzw. nach der Dosierung des Flockungsmittels eingesetzt. Dabei wurden sowohl im Cross-Flow- als auch im Dead-End-Verfahren Untersuchungen durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Belastungssituation und Desinfektionsnebenprodukte

4.1.1 Freibad

Im Vergleich zu Hallenbädern weisen Freibäder eine besonders hohe Dynamik bezüglich der Besucherzahlen und des damit verbundenen Eintrags an anthropogen bedingten Belastungstoffen in das Schwimmbecken auf. Damit eignen sich Untersuchungen in Freibädern besonders dazu, die über die Badegäste eingetragene organische Belastung zu untersuchen.

Tab. 8: Besucher und Belastungsdynamik in den untersuchten Freibädern in den Jahren 2001-2003

	Besucher	TOC (in mg/L)	AOX (in µg/L)	THM (in µg/L)	Geb. Chlor (in mg/L)
Mittelwert	2244	1,3	200	39	0,1
Median	793	1,1	196	34	0,1
Min.	0	0,3	45	5	0,0
Max.	7902	4,6	451	125	0,3

n = 60

In Tabelle 8 wurden die Daten aller Freibaduntersuchungen der Jahre 2000 bis 2003 zusammengefasst. Daraus wird die extreme Dynamik der Besucher und der Belastung mit organischen Stoffen deutlich. Es wird jedoch auch deutlich, dass sich die Belastung des Schwimmbeckenwassers sehr gut mit den Parametern TOC, AOX, THM und gebundenem Chlor abbilden lässt, da die Höhe dieser Parameter in der Regel den Besucherzahlen folgt. Bei den Untersuchungen wurde auch deutlich, dass die Zahl der Badegäste, die an Schönwettertagen in die öffentlichen Freibäder eingelassen werden, nach oben keine Grenze hat.

Die Betriebstage mit sehr hohen Besucherzahlen fallen sehr oft mit extrem hohen Außentemperaturen und Wochenenden bzw. Schulferien zusammen, während an Werktagen bei niedrigen Außentemperaturen wenige bis keine Besucher die öffentlichen Freibäder aufsuchen. Häufig wechseln solche „heißen“ und „kalten“ Tage in kurzen Zeiträumen, so dass weitergehende Aussagen über den mehrtägigen Verlauf einzelner Belastungsparameter und die Leistungsfähigkeit der konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung möglich werden.

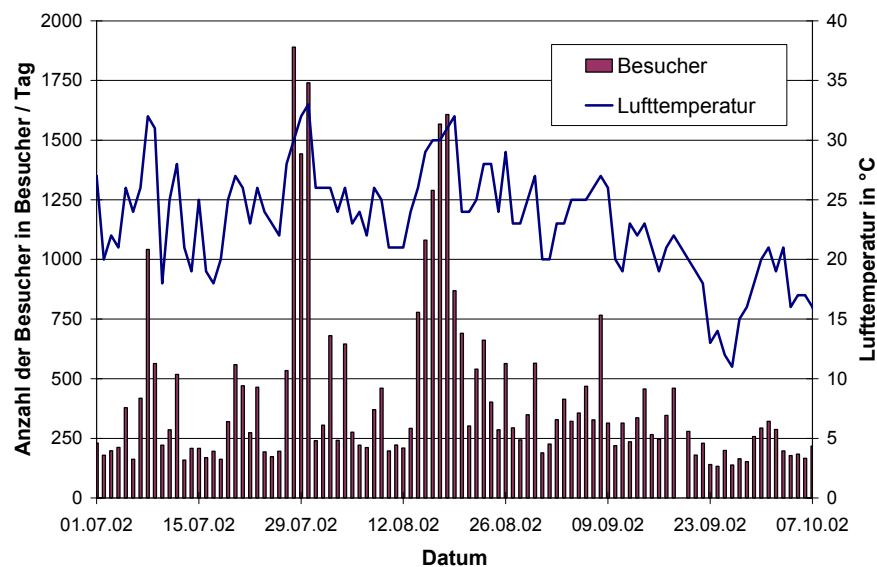


Abb. 4: Besucher des untersuchten Freibads und Wetterdaten im Jahr 2002.

Abbildung 4 zeigt die Besucherzahlen von Freibad A während der Sommermonate des Jahres 2002. Zusätzlich wurden die entsprechenden Lufttemperaturen einer lokalen Wetterstation hinterlegt. Man kann recht deutlich erkennen, dass die Besucherzahlen in einem weiten Bereich abhängig von der Lufttemperatur. Eine Lufttemperatur von 25°C konnte dabei als Schwellentemperatur aufgefasst werden, ab der mit einem erhöhten Besucheraufkommen in den Freibädern zu rechnen war. Während der Sommer 2002 insgesamt als schlechter „Freibadsommer“ zu bezeichnen ist, gab es im betrachteten Zeitraum zwei ausgeprägte Schönwetterperioden, die sich durch ein sehr hohes Besucheraufkommen im untersuchten Freibad auszeichneten. Auffallend war dabei, dass ein deutlicher Anstieg der Besucherzahlen immer erst am zweiten Schönwettertag zu verzeichnen war.

Während der ersten Schönwetterperiode in Abbildung 4 wurde ein Wochenprofil der Belastung im Rohwasser des Schwimmerbeckens aufgenommen. Dazu wurden unter anderem die Parameter TOC, AOX und THM gemessen. Die ermittelten Konzentrationen sind normiert in Abbildung 5 dargestellt. Man kann erkennen, dass der Anstieg der TOC-Belastung direkt mit der Zahl der Badegäste pro Tag korrelierte. Die maximale TOC-Konzentration von 2,5 mg/L wurde am 3. Schönwettertag erreicht. Demgegenüber folgte die AOX-Konzentration leicht zeitversetzt, das Maximum wurde mit einer AOX-Konzentration von 329 µg/L etwa 48 Stunden nach dem TOC-Maximum erreicht. Der Anstieg der THM-Konzentration folgte noch stärker zeitversetzt, das Maximum wurde mit einer Konzentration von 125 µg/L erst am Ende des untersuchten Zeitraums erreicht, als die Besucherzahlen aufgrund schlechter Witterungsverhältnisse längst zurückgegangen waren.

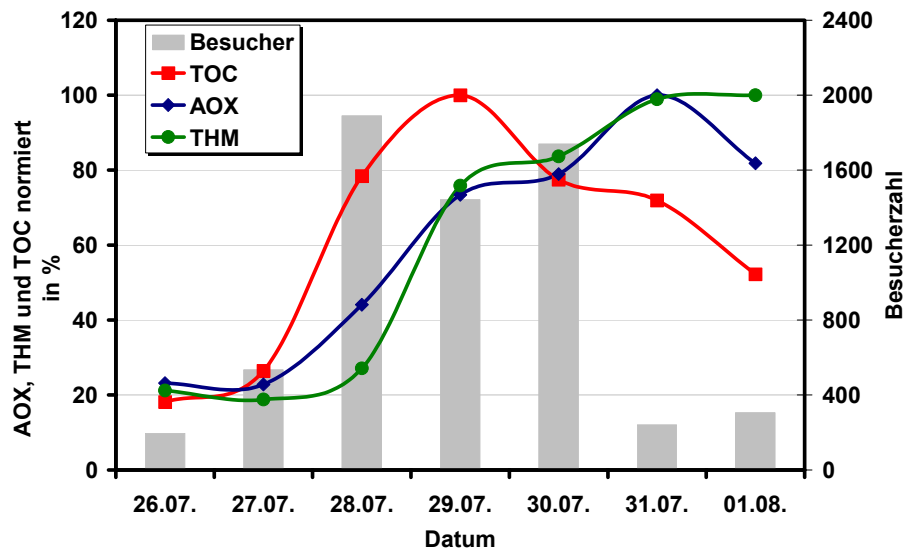


Abb. 5: Wochenprofil der Besucher und der Belastung in einem Freibad im Jahr 2002 – zeitliche Abfolge des TOC-Eintrags und der Bildung von AOX und THM.

Diese Untersuchung zeigt, dass die durch die Badegäste eingetragene Komponenten des TOC im Verlauf der Aufbereitung durch die Wirkung des zur Desinfektion verwendeten Chlorgases chloriert wurden, und damit als AOX gemessen werden konnten. Die Bildung des AOX erfolgte dabei nicht unmittelbar im Becken, sondern es erforderte mehrere Aufbereitungszyklen mit dauerhafter Chlordosierung bis die maximale AOX-Konzentration erreicht wurde. Aufgrund der noch stärker zeitversetzt ansteigenden THM-Konzentration kann man davon ausgehen, dass die Haloforme nicht direkt aus den eingetragenen Belastungsstoffen, sondern nach einer Reihe von halogenierten Reaktionszwischenstufen entstanden.

Man muss hier als weiteren Faktor einen sich selbst verstärkenden Effekt berücksichtigen. Bei hohen Belastungen bzw. intensiver Sonneneinstrahlung wird das im Becken enthaltene Chlor stärker gezehrt, was vom Betriebspersonal des Freibads durch eine erhöhte Zufuhr von Chlor kompensiert werden muss. Sowohl hohe TOC-Konzentrationen als auch hohe Chlorkonzentrationen wirken sich jedoch hinsichtlich einer verstärkten Bildung von Desinfektionsnebenprodukten aus, was an den Parametern AOX, THM und dem gebundenen Chlor abgelesen werden kann.

Dass es auch eine starke tageszeitliche Rhythmik der Besucher gab, demonstriert Abbildung 6. Dazu wurden an einem Hochlasttag während der Schulferien im Sommer 2002 die Besucher (insgesamt 1740) beim Betreten und Verlassen des Freibads gezählt. Die Verteilung mit einem ausgeprägten Maximum zwischen 13:00 und 18:00 Uhr am Nachmittag, kann als charakteristisch für Tage mit vergleichbaren Witterungsbedingungen und ähnlichem Besucheraufkommen betrachtet werden.

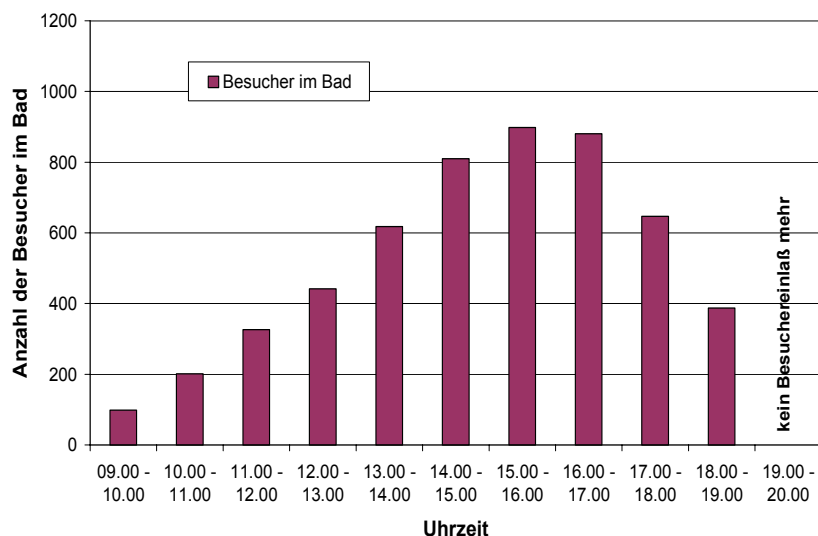


Abb. 6: Tagesprofil der Besucher an einem Hochlasttag im Jahr 2002.

Abbildung 7 zeigt ein typisches Tagesprofil der Belastung an einem Ferientag im August 2003. Die Messwerte für die Parameter AOX und TOC waren stark beeinflusst durch die Zugabe von Frischwasser zum Beckenwasserkreislauf. Dieser Frischwasserzusatz, der abhängig vom Becken und der Besucherzahl auf 3 bis 10 % beziffert werden konnte, führte zu einer Verdünnung der Belastungsparameter bei einem gleichzeitigen Austrag von Belastungsstoffen mit dem im gleichen Umfang anfallenden Abwasser. Mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit und der Sulfat-Konzentration des Beckenwassers und des Frischwassers wurde dieser Einfluss über eine Mischungsrechnung jedoch rechnerisch korrigiert.

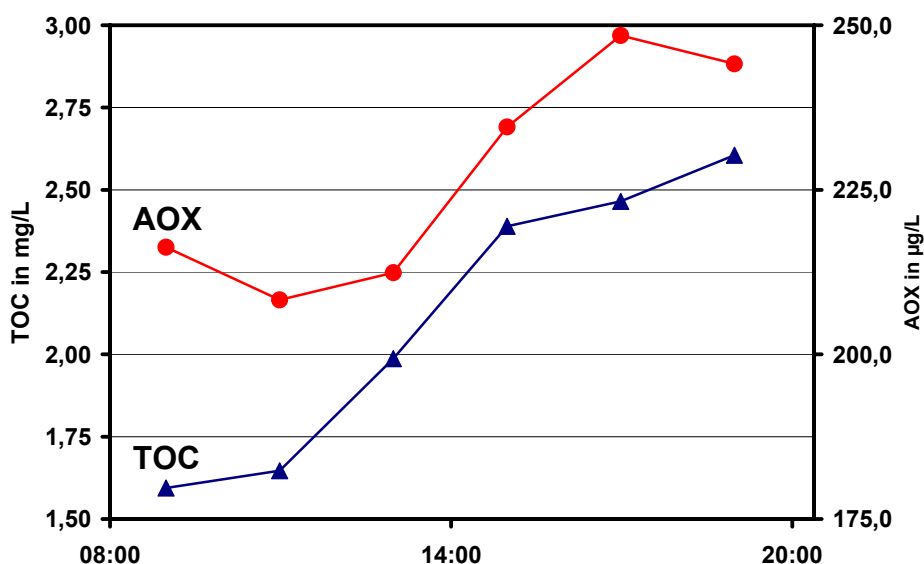


Abb. 7: Tagesprofil der Belastung im untersuchten Freibad an einem Hochlasttag im Jahr 2003 – korrigiert um den Frischwasserzusatz

Es war eine starke tageszeitliche Dynamik der Belastungsparameter TOC und AOX, mit einer Hauptbelastung zwischen 13:00 und 18:00 Uhr zu erkennen, die sich in einer sehr starken Steigung des Konzentrationsprofils äußerte. Dabei konnte auch hier eine leichte zeitliche Verschiebung des Ansteigens der AOX-Konzentration im Vergleich zur TOC-Konzentration beobachtet werden. Auch die Konzentration des gebundenen Chlors stieg im Verlauf des Tages an. Gleichzeitig war jedoch zu beobachten, dass beim Überschreiten des Grenzwertes für das gebundene Chlor von 0,2 mg/L der Frischwasseranteil im Beckenwasserkreislauf erhöht wurde. Das gebundene Chlor dient dem Betriebspersonal als Kontrollparameter für die Wasserbelastung und wird gleichzeitig als Steuergröße für den Frischwasserzusatz verwendet, um die Belastung durch Verdünnung zu reduzieren.

4.1.2 Hallenbad

Hallenbäder erreichen im Allgemeinen nicht die Besucherzahlen, wie sie Freibäder in Zeiten mit hochsommerlichen Temperaturen verzeichnen können. Dies muss natürlich relativ zur Attraktivität des Bades betrachtet werden, da in den sogenannten „Spaßbädern“ mit den unterschiedlichsten Attraktionen und Angeboten gleichermaßen „heiße“ Phasen mit hohen Besucherzahlen auftreten können. Extreme Belastungsspitzen treten jedoch üblicherweise seltener auf. Ein weiterer Unterschied zu den Freibädern liegt in der Charakteristik der Belastung. Hallenbäder weisen im Allgemeinen einen viel geringeren Eintrag an kosmetischen Produkten wie z.B. Sonnenschutzmitteln und Hautpflegemitteln sowie fast keinen Eintrag an natürlichen organischen Materialien wie z.B. Gras, Erde und Laub auf. Tabelle 9 zeigt einige Daten für 2 Lehrschwimmbecken in den Jahren 2001 bis 2003, die sich am unteren Ende der Belastungsskala befinden.

Tab. 9: Besucher und Belastungsdynamik in den untersuchten Hallenbädern in den Jahren 2001-2003

	Besucher	TOC (in mg/L)	AOX (in µg/L)	THM (in µg/L)	Geb. Chlor (in mg/L)
Mittelwert	38	1,6	138	11	0,1
Median	25	1,3	147	9	0,1
Min.	7	0,6	31	2	0,0
Max.	150	3,0	353	49	0,2

n = 34

Es zeigte sich, dass die untersuchten Hallenbäder im Mittel eine deutlich geringere Belastung an TOC, AOX und THM aufwiesen als die untersuchten Freibäder. Das kann auf die sehr geringen Besucherzahlen zurückgeführt werden, die darin

begründet waren, dass es sich bei den untersuchten Becken um 2 Lehrschwimmbecken handelte. Da für weitere Untersuchungen kein höher belastetes Becken, z.B. eines sogenannten „Spaßbades“ zur Verfügung stand, wurden alle weiteren Untersuchungen in Freibädern durchgeführt.

4.1.3 Analysenmethoden

Aufgrund der DNP-Problematik sind in der Wasseraufbereitung alternative Desinfektionsmittel und -verfahren von großem Interesse. Im Schwimmbadbereich sind das vor allem die Membranfiltration und weitergehende Oxidationsverfahren (AOP). Deren ausreichende Beurteilung kann jedoch nur auf der Basis einer umfassenden Analyse von evtl. gebildeten DNP erfolgen. Ein deutlicher Informationsbedarf ist hier vor allem im Bereich der polaren, mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgestatteten, DNP zu verzeichnen. Diese Analyten entziehen sich jedoch weitgehend der Bestimmung mit gaschromatographischen Verfahren, weshalb hier moderne LC/MS-Techniken verwendet wurden.

4.1.3.1 Carbonylverbindungen

Die Carbonylverbindungen wurden - wie bereits weiter oben erwähnt - ausgewählt, da diesen eine Schlüsselrolle bei der Umsetzung von Desinfektionsmitteln mit natürlichem organischem Material (natural organic matter, NOM) unter Bildung von DNP zukommt (Boyce and Hornig 1983; Langvik and Holmbom 1994)). Weiterhin sind auch etliche Carbonylverbindungen von toxikologischem Interesse und sollten deshalb in einer Gesamtbewertung von DNP nicht außer Acht gelassen werden.

4.1.3.1.1 DNPH-Derivatisierung und MS-Fragmentierung

Die Carbonylverbindungen wurden über die altbekannte Derivatisierung mit dem Reagenz 2,4,-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) und der Kopplung von Flüssigkeitschromatographie und Tandemmassenspektrometrie (LC-MS-MS) erfasst. Die Derivatisierung zu den entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazonen bietet für die Analyse mit LC-MS einige Vorteile, die sowohl auf der Seite der Anreicherung und HPLC-Trennung als auch auf der massenspektrometrischen Seite liegen:

- Ionisierbarkeit des Derivats mit der ESI
- Verschiebung der Derivate in einen höheren – und damit rauschärmeren - Massenbereich
- Gemeinsame Fragmente bei der MS-MS durch kollisionsinduzierte Dissoziation (CID)
- Verbesserte Wiederfindung bei der Festphasenextraktion (SPE)
- Verbesserte Trennbarkeit der Analyten auf HPLC-Umkehrphasen
- Einfache Durchführbarkeit der Reaktion in wässriger Lösung bei Raumtemperatur

Für die Derivatisierungsreaktion wurde der Reagenzüberschuss und die Reaktionszeit optimiert, wobei sie als „Eintopfreaktion“ durch Zugabe eines Derivatisierungsgemisches zur Probe bei Raumtemperatur durchgeführt wurde (Zwiener et al. 2002). Die Analyten mit Carbonylfunktionen werden dabei in die entsprechenden Hydrazone überführt (Abbildung 8).

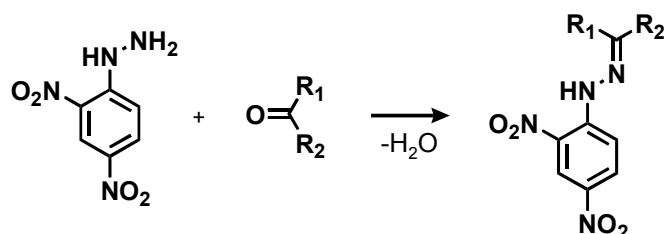


Abb. 8: Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (R_1 und R_2 repräsentieren organische Reste).

Die DNPH-Derivate ergeben bei der kollisionsinduzierten Fragmentierung (CID) mit der Tandemmassenspektrometrie typische Fragmentierungsmuster, beispielsweise durch den Verlust der Neutralteilchen NO und NO_2 , oder durch das Auftreten der Fragmente bei den Masse-zu-Ladungsverhältnissen 122 und 152 (Abbildung 9). Weitere substanzklassenspezifische Fragmente werden für Dicarboxyle und α -Hydroxycarbonyle bei m/z 182 (Abbildung 10), für Aldehyde bei m/z 163 gefunden.

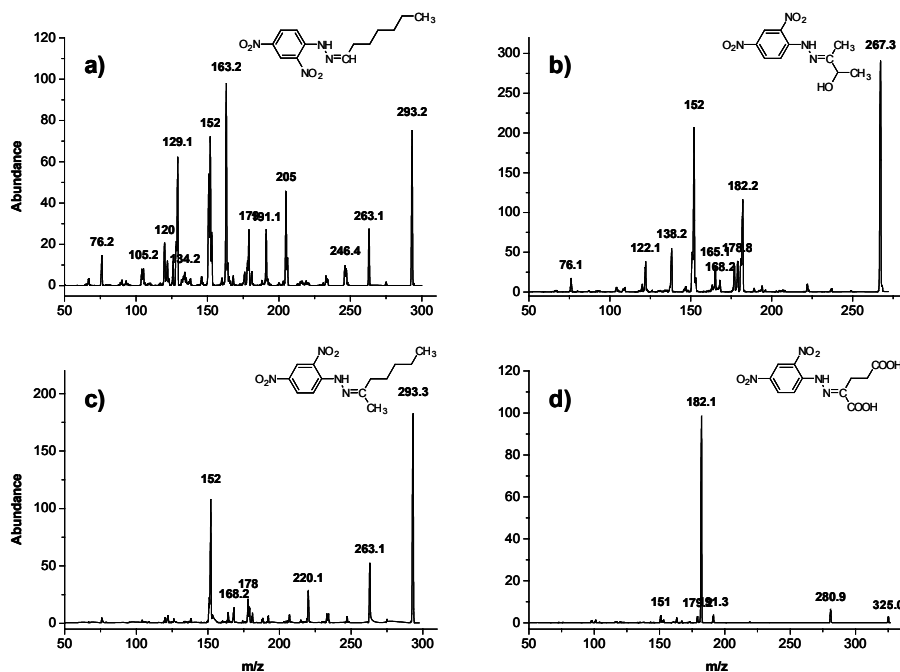


Abb. 9: Massenspektren von DNPH-Derivaten nach kollisionsinduzierter Dissoziation (CID-MS); a) Heptanal; b) 3-Hydroxy-2-butanon; c) 2-Heptanon; d) 2-Oxoglutaric acid.

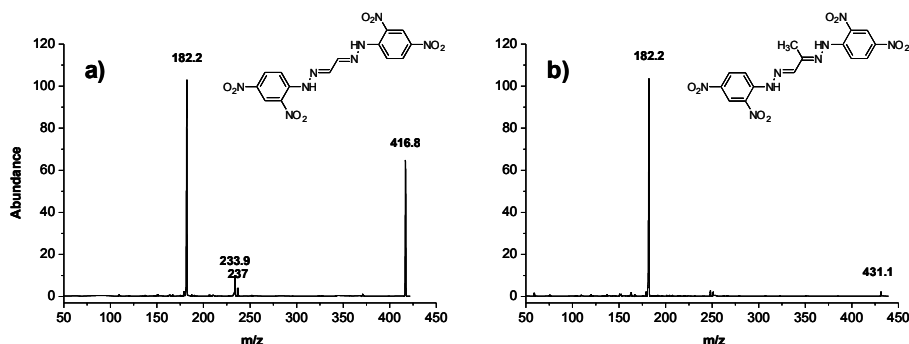


Abb. 10: CID-MS von DNP-Derivaten von Glyoxal (a) und Methylglyoxal (b), wobei jeweils beide Carbonylfunktionen derivatisiert wurden.

Damit ergibt sich die Möglichkeit für derivatisierte Aldehyde einen Precursorionenscan für m/z 163 durchzuführen. Das ist ein MS-MS-Experiment bei dem gezielt alle Precursorionen (z.B. Molekülionen) registriert werden, deren CID-Fragmente ein Ion bei m/z 163 bilden (Abbildung 11). Damit lassen sich mit Hilfe des Precursorionenscans für m/z 163 aus einer komplex zusammengesetzten Probe die DNP-Derivate von Aldehyden selektieren und damit weitere Informationen für eine nachfolgende Identifizierung gewinnen. Analog kann mit den CID-Fragmenten m/z 182 oder m/z 152 verfahren werden (Abbildung 11).

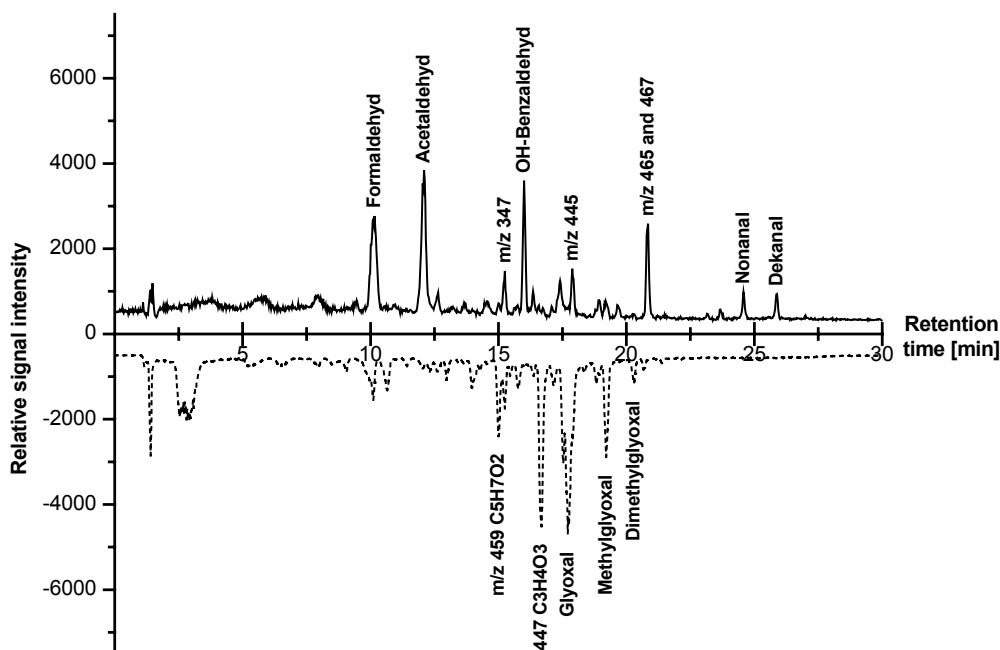


Abb. 11: Precursorionenscan für m/z 163 (oben) und m/z 182 (unten) einer Schwimmbeckenwasserprobe nach DNP-Derivatisierung.

In Schwimmbeckenwässern konnten Aldehyde im unteren Mikrogramm pro Liter-Bereich nachgewiesen werden (Tabelle 10). Neben den über authentische Standardverbindungen identifizierten Aldehyden, können auf der Basis der

Precursorionenscans weitere Carbonyle zugeordnet werden, von denen nur zum Teil Standards zur Verfügung stehen (Tabelle 11).

Tab. 10: Vorkommen und typische Konzentrationen von Aldehyden in Schwimmbadwässern.

Aldehyde	Konzentration in µg/L
Butanal	1.1
Pentanal	2.7
Octanal	1.7
Nonanal	0.7
Dekanal	0.8

Für diese z.Zt. unbekanntes Verbindungen sind aus den Daten weitere Informationen erhältlich. Aus dem Precursorionenscan werden primär die Masse-zu-Ladungsverhältnisse der Precursorionen erhalten. Weitere Informationen über die Identität lassen sich nach folgendem Schema gewinnen:

- Retentionszeit der HPLC-Trennung (Elutionsabfolge)
- Masse-zu-Ladungsverhältnis, hauptsächlich der Molekülonen $[M-H]^-$ (z.B. über Stickstoffregel, Isotopencluster, Massenbereich)
- Verbindungsklasse anhand der Derivatisierung (z.B. Carbonyle) und des Precursorionenscans (z.B. Aldehyde)
- Strukturinformation aus der Fragmentierung des Produktionenscans (CID-Massenspektrum)

Nach Zusammenfügen der ganzen Informationen, die in Form einzelner Puzzleteile anfallen, können in vielen Fällen Strukturklassen vorgeschlagen werden, wie sie in Tab. 12 aufgelistet werden. Die endgültige Identifizierung und Verifizierung der vorgeschlagenen Verbindungen kann jedoch erst mit Hilfe von authentischen Standards abgeschlossen werden. Für die häufigen Fälle bei denen ein Standard nicht kommerziell erhältlich ist, muss der Weg über die Synthese beschriftet werden, was als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Identifizierung angesehen werden muss. Weitere Möglichkeiten der Substanzidentifizierung liegen bei Methoden wie der LC-NMR (Kernresonanzspektroskopie) oder der akkuraten Massenbestimmung durch hochauflösenden Massenspektrometrie, die in diesem Fall aber nicht zur Verfügung standen.

Tab. 11: Vorschläge für Carbonylverbindungen in Schwimmbeckenwässern, die für die unterschiedlichen Precursorionenscans (Prec) erhalten wurden.

[M-H] ⁻ -Ion des DNPH-Derivats	C- Atome	Retentionszeit (min)	Prec m/z 182	Prec m/z 163	Prec m/z 152
Oxosäuren					
253.4	2	1.4	X		X
267.3	3	1.4	X		X
281.4	4	2.4	X		
295.4	5	3.1			X
309.3	6	4.0			X
Hydroxydicarbonyle					
461.5	4	7.9 / 9.1	X		
489.6	6	10.1 / 10.6	X		
503.4	7	11.1	X		
Dicarbonyle					
445.5	4	15.6 / 17.7	X		
459.5	5	18.5 / 21.1	X		

Tab. 12: Vorgeschlagene Verbindungsklassen in Schwimmbeckenwässern und ihre Charakterisierung über die Anzahl der Kohlenstoffatome.

Verbindungsklasse	Anzahl der C-Atome in den DNP-Strukturen
Aldehyde	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
Hydroxyaldehyde u. -ketone	1, 2, 9, 10, 11
Dicarbonylverbindungen	2, 3, 4, 5
Hydroxydicarbonylverbindungen	3, 4, 6, 7
Oxosäuren	2, 3, 4, 5, 6

4.1.3.2 UV-Filtersubstanzen (UFiS)

In Untersuchungen zur DNP-Bildung verschiedener Modellverbindungen, die durch die Badegäste in das Beckenwasser eingetragen werden, wurden die UV-Filtersubstanzen als Substanzgruppe identifiziert, die bei der Desinfektion von Schwimmbeckenwasser mit Chlor zu einer erhöhten DNP-Bildung neigten. Zum Teil wurden AOX- und THM-Bildungspotentiale ermittelt, die um Faktor 10 über denen natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe lagen. Dies war ein Grund, diese Substanzgruppe eingehender zu untersuchen. Ein weiterer Grund waren die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften, aufgrund derer sich diese Stoffe als Modellsubstanzen für die Bewertung der Schwimmbeckenwasseraufbereitung besonders gut eignen. Eine sensitive Analysenmethode auf der Basis flüssigkeitschromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Detektion ermöglichte nach Festphasenanreicherung mit einem Anreicherungsfaktor von 1000 die Quantifizierung von 6 ausgewählten UFiS im Bereich weniger ng/L in Schwimmbeckenwasser. Abbildung 12 zeigt ein Chromatogramm eines Kalibrierstandards und einer angereicherten Beckenwasserprobe im Vergleich.

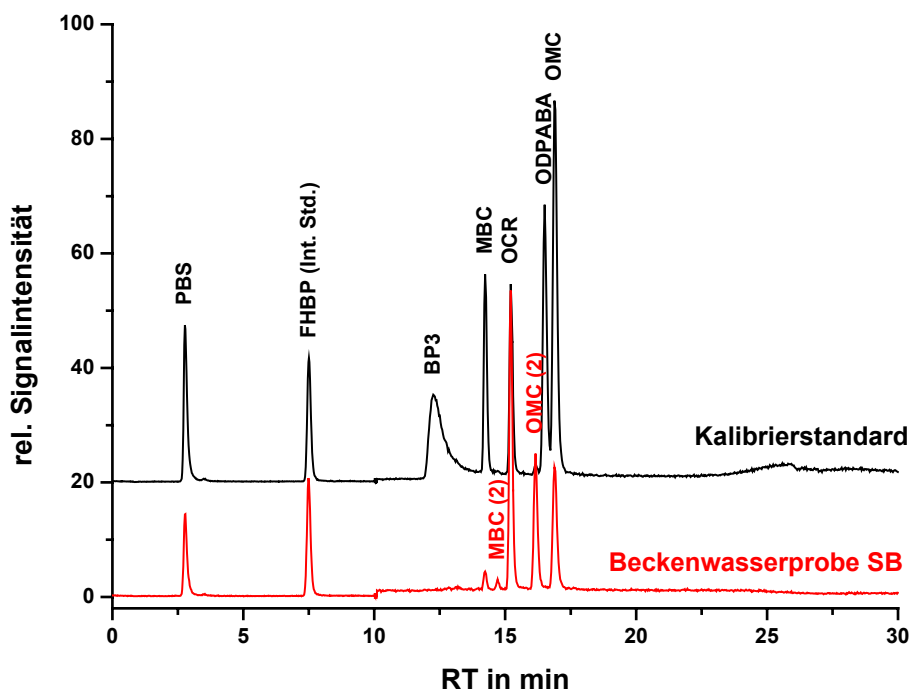


Abb. 12: Chromatogramm einer Beckenwasserprobe aus dem Schwimmbecken von Freibad A und eines Kalibrierstandards mit 0,1 $\mu\text{mol/L}$ PBS, OCR und ODPABA, 0,2 $\mu\text{mol/L}$ BP3 und OMC und 0,5 $\mu\text{mol/L}$ MBC, (Erklärung der Abkürzungen siehe Tabelle 4).

Es zeigte sich, dass in allen untersuchten Proben die UV-Filter OMC, PBS, OCR und MBC stets oberhalb der Nachweisgrenze enthalten waren, BP3 konnte teilweise nachgewiesen werden, ODPABA war in den untersuchten Proben niemals enthalten. In den Realproben wurden stets isobare Verbindungen zu MBC und OMC (im

Chromatogramm als MBC (2) bzw. OMC (2) bezeichnet) detektiert, die in der Literatur als Isomere beschrieben werden, die aus einer Photoisomerisierungsreaktion hervorgehen. Bei der Untersuchung von Kalibrierstandards, die einige Zeit dem Tageslicht ausgesetzt wurden, konnte diese Zuordnung bestätigt werden.

Mit dieser Analysenmethode wurden im Sommer 2003 in Freibad A die unterschiedlichen Becken auf ihre Gehalte an UFiS untersucht. Dabei ergaben sich z.T. deutliche Unterschiede in den Konzentrationen und in der Verteilung der einzelnen Substanzen. Abbildung 13 zeigt die mittlere Konzentration der UFiS im Verlauf eines Hochsommertages im August 2003. Im Wasser des Kinderbeckens wurden mit bis zu 25 µg/L OCR und 24 µg/L PBS die höchsten Konzentrationen an UFiS gemessen. In der Summe der 5 UFiS lagen die Konzentrationen damit etwa 3-fach über den Konzentrationen im Nichtschwimmerbecken und sogar 8-fach über den Konzentrationen im Schwimmerbecken. Dies ist bemerkenswert, da das Wasser des Kinderbeckens bei hohem Besucheraufkommen nahezu täglich erneuert wurde, eine Anreicherung über die Zeit also nicht stattfinden konnte. Eindrucksvoll war auch die deutlich verschiedene Verteilung der Substanzen in den einzelnen Becken, die auf ein unterschiedliches Verbraucherverhalten hindeutete. Während im Schwimmerbecken hauptsächlich die lipophilen UFiS OMC, MBC und OCR auftraten, die vor allem in wasserfesten, als Creme oder Milch formulierten Sonnenschutzprodukten enthalten sind, erhielt PBS als besser wasserlösliche Substanz, die hauptsächlich in sprühbaren Formulierungen Verwendung findet, im Kinderbecken stärkere Bedeutung. BP3 wurde nur vereinzelt im Kinderbecken nachgewiesen.

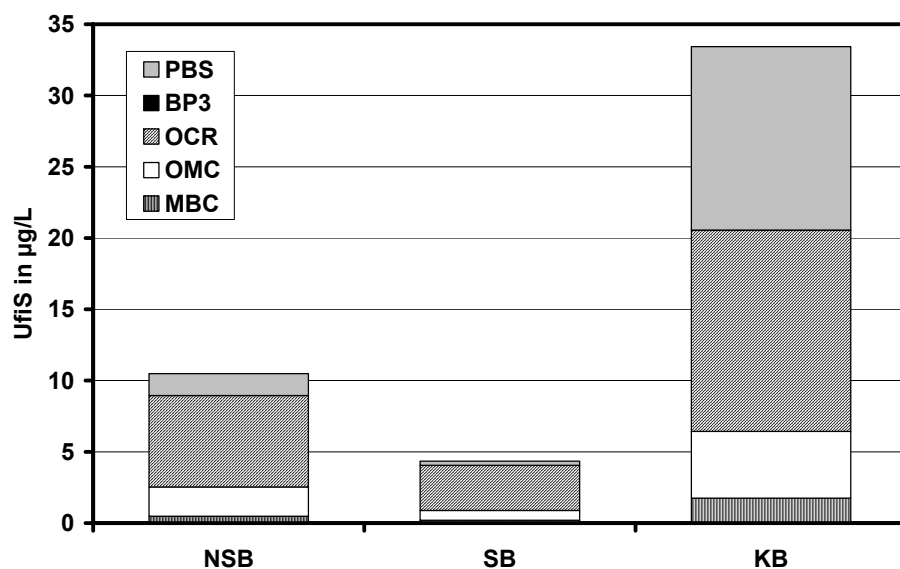


Abb. 13: Tagesmittelwerte ($n = 8$) der Konzentration der wichtigsten UV-Filtersubstanzen in den Becken von Freibad A.

Abbildung 14 zeigt sowohl die Elimination der UFiS, als auch der Parameter TOC und AOX, im Filtrat bezogen auf das Rohwasser. Wie bereits in den vorangegangenen Untersuchungen war für die Parameter TOC und AOX keine Elimination zu beobachten. Demgegenüber wurden die UFiS mit Ausnahme des

OCR im Mittel um 10 bis 30 % eliminiert. Die besser wasserlöslichen UFiS PBS und BP3 verhielten sich bei einer mittleren Elimination von etwa 15 % sehr ähnlich. Demgegenüber zeigten die beiden lipophilen Substanzen MBC und OMC, die beide eine Wasserlöslichkeit von deutlich kleiner 1 mg/L aufweisen, ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während OMC im Mittel um 30 % eliminiert wurde, zeigte MBC fast keine Elimination. Es zeigte sich auch, dass diese Substanzen eine sehr starke Schwankungsbreite der Messwerte aufwiesen, die weit über der Schwankungsbreite der Analysenmethode lag. Eine Ursache dafür könnte der Rückspülzustand des Sandfilters sein, der bei geringer Beladung eine hohe Elimination der lipophilen UFiS zeigte, während diese Substanzen bei starker Beladung des Filters sogar wieder ausgetragen wurden.

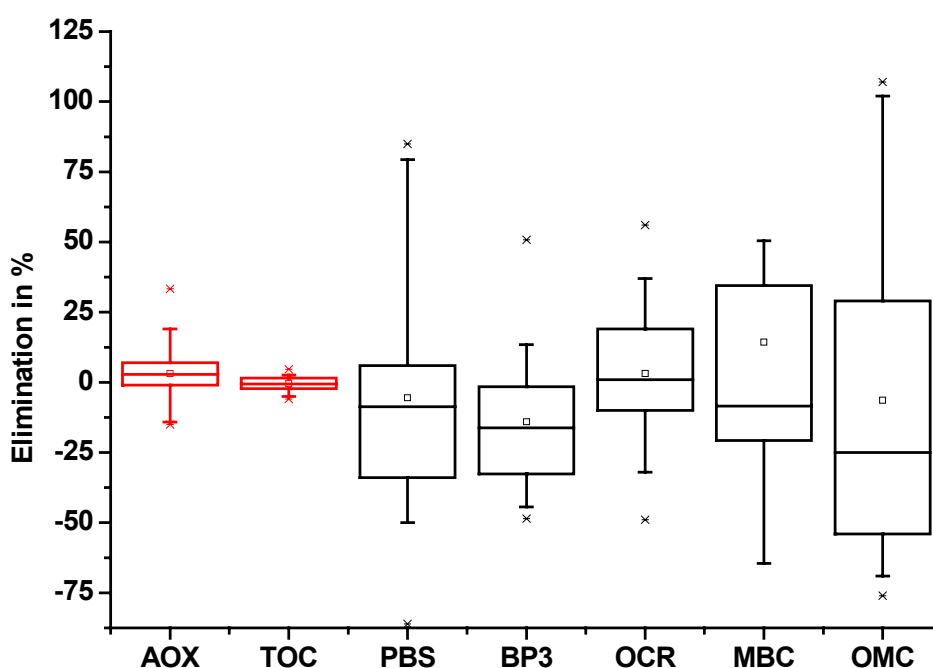


Abb. 14: Aufbereitungsleistung der Flockungsfiltration, dargestellt anhand der Parameter AOX, TOC und 5 verschiedener UFiS im Filtrat, jeweils relativ zum Rohwasser.

In einer weiteren Untersuchung wurden im Verlauf von 3 Wochen im Sommer 2003 das Rohwasser und das korrespondierende Filtrat der Flockungsfiltration untersucht, um zu einer Bewertung der Schwimmbeckenwasseraufbereitung hinsichtlich der Elimination der UFiS zu kommen.

Um zu einer besseren Bewertung der Eliminierbarkeit der UFiS im Verlauf der Flockungsfiltration zu kommen, wurde zusätzlich das Rückspülwasser des Sandfilters untersucht. Abbildung 15 zeigt die Anreicherung der UFiS im Rückspülwasser. Die Anreicherung wurde definiert als die Differenz der UFiS-Konzentrationen im Rückspülwasser und des zur Rückspülung verwendeten Rohwassers, bezogen auf das Rohwasser ($(C_{\text{Spülw.}} - C_{\text{Rohw.}}) / C_{\text{Rohw.}}$).

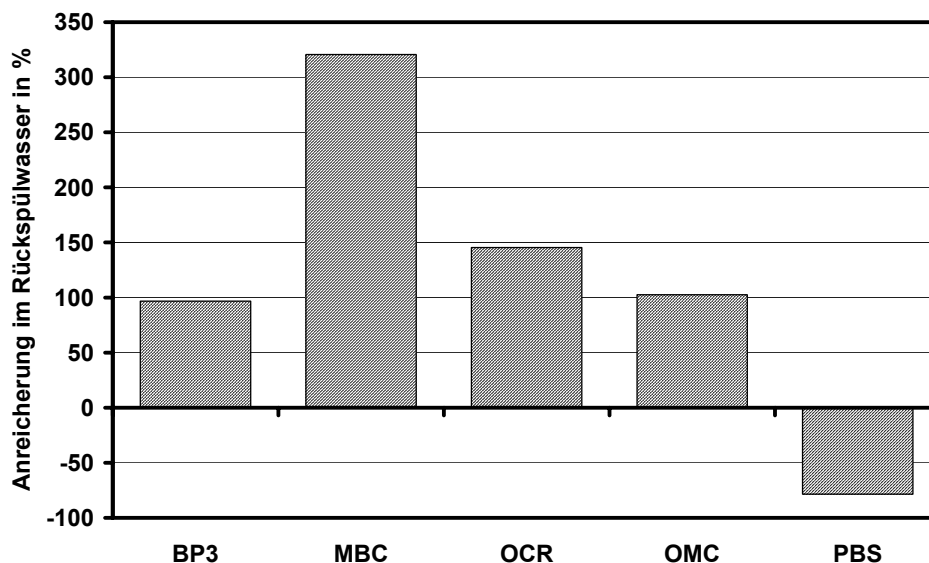


Abb. 15: Anreicherung der UFIs im Rückspülwasser des Sandfilters im Verhältnis zum Rohwasser, das zur Filterspülung verwendet wurde.

Es zeigte sich, dass die meisten UFIs im Rückspülwasser angereichert wurden. Insbesondere beim MBC konnte eine Anreicherung im Rückspülwasser von über 300 % im Vergleich zum Rohwasser ermittelt werden, OCR war um etwa 150 % höher konzentriert als im entsprechenden Rohwasser. Aber auch BP3 und OMC wiesen im Rückspülwasser etwa die doppelte Konzentration auf wie im Rohwasser der Filterrückspülung. Beim PBS wurde demgegenüber eine geringere Konzentration im Rückspülwasser gefunden als im Rohwasser, obwohl für diese Substanz zuvor eine deutliche Elimination bei der Flockungsfiltration ermittelt wurde. Der Grund dafür könnte aufgrund seines anionischen Charakters eine starke Bindung des PBS an die Metallhydroxidflocken sein, so dass dieser Anteil mit dem Rückspülwasser ausgetragen wird, ohne für die HPLC/MS-Messung zugänglich zu sein.

Es zeigte sich, dass die UFIs eine Substanzgruppe darstellen, die in messbaren Konzentrationen in das Wasser von Freischwimmbekken eingetragen werden. Aufgrund ihrer aromatischen Struktur bilden viele von ihnen chlorierte Desinfektionsnebenprodukte, deren toxikologische Relevanz weitgehend unbekannt ist. Darüber hinaus sind sie aufgrund ihrer Zugehörigkeit zu unterschiedlichen Substanzgruppen und der damit verbundenen Unterschiede in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften als Modellsubstanzen für unpolare und stärker polare Belastungsstoffe der Schwimmbekkenwasseraufbereitung geeignet. Anhand dieser Substanzen konnte gezeigt werden, dass der Rückspülzustand des Sandfilters einen deutlichen Einfluss auf die Elimination lipophiler Substanzen aus Schwimmbekkenwasser hat.

4.2 Alternative Aufbereitung

Eines der Ziele in diesem Teilprojekt war die Erprobung und Anwendung von Technologien der Wasseraufbereitung, die hinsichtlich der chemischen Qualität und

hygienischen Sicherheit des Schwimmbeckenwassers Vorteile versprechen. Neue Aufbereitungstechnologien sollten im Vergleich zur konventionellen Aufbereitung vor allem eine erhöhte Effizienz bezüglich der Elimination von TOC und AOX sowie von Mikroorganismen aufweisen. Daneben ist eine höhere Flexibilität der Aufbereitungsleistung bei unterschiedlichem Besucheraufkommen und eine weitgehende Automatisierbarkeit der Aufbereitung wünschenswert.

Generell bieten sich Membranverfahren als Alternative zur Flockungsfiltration an, die zur Zeit bei den konventionellen Aufbereitungsanlagen generell verwendet wird. Die Leistung der Membranverfahren lässt sich durch die Verwendung unterschiedlicher Membranfilter in einem weiten Trenngrenzenbereich gezielt den jeweiligen Anforderungen anpassen. Moderne Membranfiltrationsanlagen lassen sich darüber hinaus vollständig automatisieren.

Ein weiteres Verfahren, das qualitative Vorteile verspricht, ist die Oxidation mit erweiterten Oxidationsverfahren (AOP). Dabei macht man sich die starke Oxidationskraft von Hydroxylradikalen zunutze. Im Vergleich zur Ozonung ergeben sich eine schnellere Reaktionskinetik und eine um Faktor 10^2 bis 10^7 höhere Oxidationskraft (von Gunten, 2003).

Die vorgestellten Verfahren wurden im Rahmen dieses Teilprojekts im Labor und z.T. im By-Pass der konventionellen Aufbereitung eines Freibades untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

4.2.1 Laborversuche

4.2.1.1 Membranfiltration

Bei der Untersuchung von verschiedenen Nano- und Ultrafiltrationsmembranen mit einem nMWCO von 1 kDa, 5 kDa und 10 kDa kamen Membranrührzellen zum Einsatz. Zur Charakterisierung des Rückhalts dieser Membranen hinsichtlich hochmolekularer Verbindungen und Kolloide, wurden die Parameter TOC und AOX herangezogen. Die TOC- und AOX-Konzentrationen des Rohwassers und der jeweiligen Konzentrate (Anreicherungsfaktor 5) und Permeate sind in Abbildung 16 bzw. Abbildung 17 dargestellt.

Anhand des Parameters TOC war bei der Ultrafiltration mit einer Membran der Trenngrenze 10 kDa kein Rückhalt erkennbar. Sowohl die TOC-Konzentration des Rohwassers als auch die des Permeats und Konzentrats war im Rahmen der Messwertschwankung des TOC-Analysators ($\pm 5\%$) gleich. Demgegenüber konnte bei einer Membran mit einer Trenngrenze von 5 kDa im Konzentrat eine TOC-Anreicherung von 12 % im Vergleich zum Rohwasser festgestellt werden. Im Permeat sollte damit eine TOC-Eliminierung von 2,4 % zu sehen sein, was jedoch wiederum innerhalb der Schwankungsbreite des TOC-Analysators lag. Bei der Membrane mit einer Trenngrenze von 1 kDa war im Permeat ein deutlicher Rückhalt von 16% im Vergleich zum Rohwasser zu erkennen. Bei einer Anreicherung des TOC auf 81,5% im Konzentrat kann die Bilanz als ausgeglichen betrachtet werden.

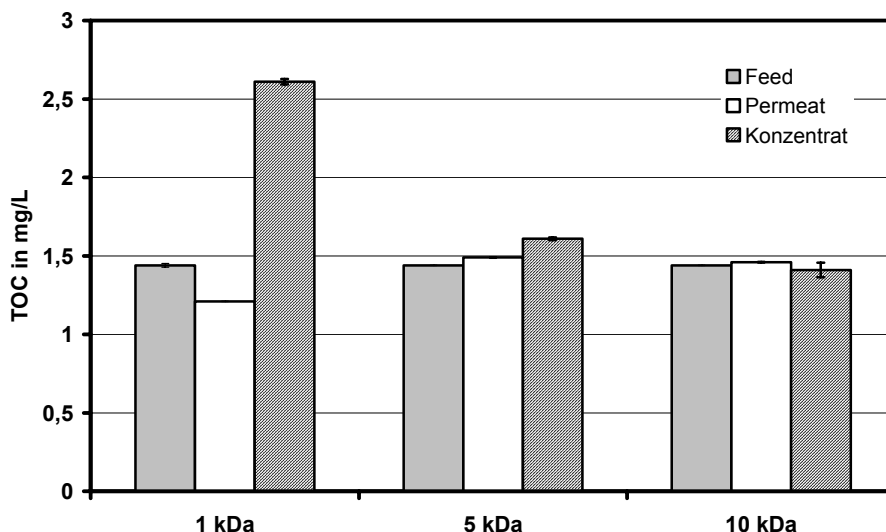


Abb. 16: TOC-Konzentrationen bei der Filtration von Schwimmbeckenwasser mit Ultrafiltrationsmembranen in Rührzellenmodulen.

Sehr ähnliche Ergebnisse wurden für den Parameter AOX erhalten. Weder im Permeat der Ultrafiltrationsmembrane mit einer Trenngrenze von 10 kDa noch im Permeat der Membrane mit einer Trenngrenze von 5 kDa wurde im Vergleich zum Rohwasser ein Rückhalt erzielt. Allerdings gab es im Konzentrat der Membrane der Trenngrenze von 5 kDa eine leichte AOX-Anreicherung von 12%. Im Konzentrat der Membrane der Trenngrenze von 1 kDa wurde sogar eine Anreicherung von 38% erreicht. Der Rückhalt im Permeat lag mit 2,4 % deutlich unter dem errechneten von 7,6%, was jedoch mit der Messwertschwankung der AOX-Bestimmung ($\pm 5\%$ ermittelt anhand von Mehrfachbestimmungen) erklärt werden konnte.

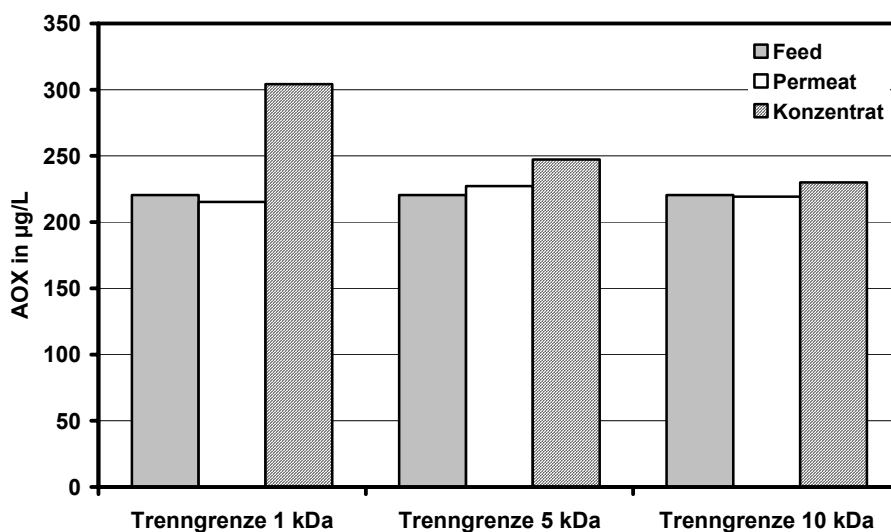


Abb. 17: AOX-Konzentrationen bei der Filtration von Schwimmbeckenwasser mit Ultrafiltrationsmembranen in Rührzellenmodulen.

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so wurden sowohl für den Parameter TOC als auch für den Parameter AOX nur mit der Nanofiltrationsmembrane der Trenngrenze 1 kDa ein deutlicher Rückhalt festgestellt. Die Ultrafiltrationsmembrane der Trenngrenze 10 kDa zeigte demgegenüber keinen Rückhalt hinsichtlich der Messparameter. Man kann daher schlussfolgern, dass der kolloidale Anteil bzw. die hochmolekulare Fraktion am TOC und AOX als gering einzustufen ist. Als Konsequenz sollte eine weitergehende Schwimmbeckenwasseraufbereitung mit dem Ziel einer verbesserten Wasserqualität eine Nanofiltration vorsehen. Aufgrund des hohen Energieaufwands und der damit verbundenen Kosten, kann eine Aufbereitung auf Basis der Nanofiltration, die bei Druckdifferenzen im Bereich von 5 bar betrieben wird, nur optional und im Teilstrom zu einer anderen Aufbereitung sinnvoll betrieben werden.

4.2.1.2 Fraktionierung mit Membranverfahren

Um zu einer Aufschlüsselung der Summenparameter TOC und AOX hinsichtlich der Molekülgröße zu gelangen, wurde mit Hilfe der Membranrührzellen eine Fraktionierung verschiedener Beckenwässer aus Freibad A und Hallenbad C durchgeführt. Dabei wurden Fraktionen in den Molmassenbereichen > 1 kDa (**F1**), 0,2 bis 1 kDa (**F2**) und $< 0,2$ kDa (**F3**) hergestellt. Die Fraktionierung wurde zum einen als analytisches Werkzeug für eine weitere Charakterisierung der Schwimmbadwasserinhaltsstoffe mit instrumentellen analytischen Methoden und gentoxizitätsgeleiteten Tests herangezogen, zum anderen sollte die Untersuchung zeigen, in welchen Trennbereichen eine Membranfiltration angelegt sein sollte, die zu einer weitergehenden Eliminierung der Belastungsstoffe erforderlich ist.

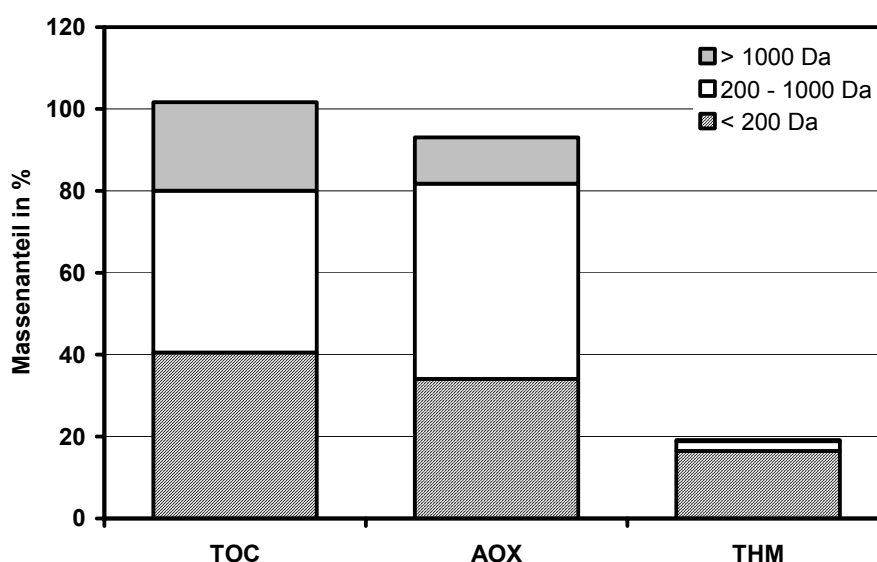


Abb. 18: Bilanzierung der TOC- und DNP-Belastung in den einzelnen Molekülgrößenfraktionen bei der Fraktionierung mit Membranrührzellen (Millipore) bezogen auf das jeweilige Rohwasser.

Abbildung 18 zeigt einen Mittelwert der Fraktionierung von 3 unterschiedlichen Schwimmbadwasserproben anhand der Parameter TOC, AOX und THM. Obwohl es sich dabei um sehr unterschiedlich belastete Wässer handelte, waren die Anteile der einzelnen Fraktionen hinsichtlich der chemisch-physikalischen Charakterisierung weitgehend vergleichbar (Unterschiede < 10 %).

Etwa 20 % der organischen Verbindungen (bezogen auf den Parameter TOC) gehörten der Fraktion **F1** an. Die verbleibenden 80 % verteilten sich zu gleichen Teilen auf die Fraktion **F2** und **F3**. Von den nichtflüchtigen halogenorganischen Verbindungen (bezogen auf den Parameter AOX) gehörten etwa 50 % der Fraktion **F2** an, 35 % gehörten zur Fraktion **F3** und immerhin 10 – 15 % des AOX entsprachen der hochmolekularen Fraktion **F1**. Die Fraktion **F3** umfasste, bei Molmassen von weniger als 0,2 kDa und mindestens einem Chloratom im Molekül, polare, nicht flüchtige organische Verbindungen mit weniger als 12 C-Atomen.

Es fällt auf, dass die Bilanz der einzelnen Fraktionen im Vergleich zum Rohwasser bei den Parametern TOC und AOX ausgeglichen war, während es bei den Trihalogenmethanen eine ausgeprägte Bilanzlücke von 81 % gab. Betrachtet man die Haloforme als Indikatorparameter für flüchtige, halogenorganische Verbindungen, so kann man sagen, dass die Methodik der Fraktionierung mit Membranverfahren die leichtflüchtigen halogenorganischen Verbindungen nicht erfasste. Es zeigte sich jedoch, dass die Methodik sehr gut geeignet war für den Hauptanteil der halogenierten und nicht halogenierten organischen Verbindungen (gemessen als AOX und TOC) in Schwimmbeckenwasser.

Tab. 13: Ergebnisse der Extraktuntersuchungen mit Hilfe des Comet-Assays (Kooperation mit Dr. Waldmann, AMMUG, Universität Mainz)

Extrakt	Tailmoment Lehrschwimmbecken Hallenbad D, 17.03.03	Tailmoment Nichtschwimmerbecken Freibad A, 09.07.03
Negativkontrolle	3,87	2,53
Rohwasser		13,67
F1 (nMWCO = 1 kDa)	1,79	13,51
F2 (nMWCO = 0,2 bis 1 kDa)	11,15	16,85
F3 (nMWCO = 0,2 kDa)	33,3	13,21

Es wurden Fraktionierungen einer Probe aus dem Hallenbad und verschiedener Freibadproben durchgeführt. Anhand der chemischen Charakterisierung unterschieden sich die jeweiligen Fraktionen von Freibad und Hallenbad kaum. Es

konnten jedoch anhand der Bioassays, die an den Lösemittlextrakten der Fraktionen bei den Kooperationspartnern in Köln und Mainz durchgeführt wurden, teilweise Unterschiede aufgezeigt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen der AMMUG in Mainz sind in Tabelle 13 dargestellt.

Anhand der Extraktuntersuchungen mit Hilfe des Comet-Assays wurden mit einer humanen Leberzelllinie das gentoxische Potential der unterschiedlichen Extrakte erfasst. Es zeigte sich, dass bei der Fraktionierung des Hallenbadwassers in Fraktion F2 und insbesondere in Fraktion F3 eine Anreicherung des gentoxischen Potentials erfolgte. Die Fraktionierung des Freibadwassers zeigte demgegenüber keine Fraktionierung der Effekthöhe, sowohl Rohwasser als auch alle Fraktionen wiesen ein gegenüber der Negativkontrolle erhöhtes Tailmoment auf.

Die Arbeitsgruppe aus Köln verwendete einen modifizierten umu-Test für die gentoxikologische Bewertung von DNP in den Extrakten der Schwimmbeckenwasserfraktionen. Für alle Extrakte der Fraktionierung des Schwimmbeckenwassers aus dem untersuchten Hallenbad waren die Ergebnisse jedoch negativ. Aus weiteren Untersuchungen der Arbeitsgruppe aus Köln wurde bekannt, dass positive Effekte bei diesem Test insbesondere durch halogenierte flüchtige Verbindungen ausgelöst werden. Diese Stoffgruppe geht bei der angewandten Fraktionierungsmethode jedoch verloren. Daher wurde dieser Test auch nicht für die Charakterisierung der Extrakte aus der Freibadwasserfraktionierung angewandt.

Es deutet sich anhand der Ergebnisse im Comet-Assay der Trend an, dass die Anwendung von Membranverfahren mit einem nMWCO < 0,2 kDa auf die Aufbereitung des untersuchten Hallenbads zwar den Hauptteil der Belastungsstoffe (gemessen als TOC und AOX) eliminieren würde, jedoch gerade die Substanzen nicht, die für das gentoxische Potential des Schwimmbeckenwassers im Comet-Assay verantwortlich waren.

4.2.1.3 Oxidationsverfahren

Als weitere Alternative zur Reduzierung der Komponenten von TOC und AOX bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser bieten sich oxidative Verfahren an. Dazu wurde ein Laborreaktor verwendet, der neben dem Eintrag von Ozon die Möglichkeit der UV-Bestrahlung und der Dosierung von Wasserstoffperoxid bot. Damit konnten neben der in DIN 19643 Teil 4 vorgesehenen Ozonung, sogenannte Advanced Oxidation Processes (AOP, erweiterte Oxidationsverfahren) untersucht werden. Dabei wurden durch die Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid und die Kombination Ozon und UV-Strahlung hoch reaktive, unselektive OH-Radikale erzeugt. Gegenüber der selektiven Oxidation der Ozonung mit teilweise jedoch sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann die Effizienz der Oxidation und auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der erweiterten Oxidationsverfahren stark erhöht werden. Die Abbildungen 19 bis 22 zeigen die Elimination der Parameter TOC, AOX und des AOX- und THM-Bildungspotentials bei der Oxidation von Schwimmbeckenwasser aus Hallenbad B mit Ozonung sowie den erweiterten

Oxidationsverfahren Ozon / H₂O₂ und Ozon / UV bei verschiedenen Oxidationsmitteldosen.

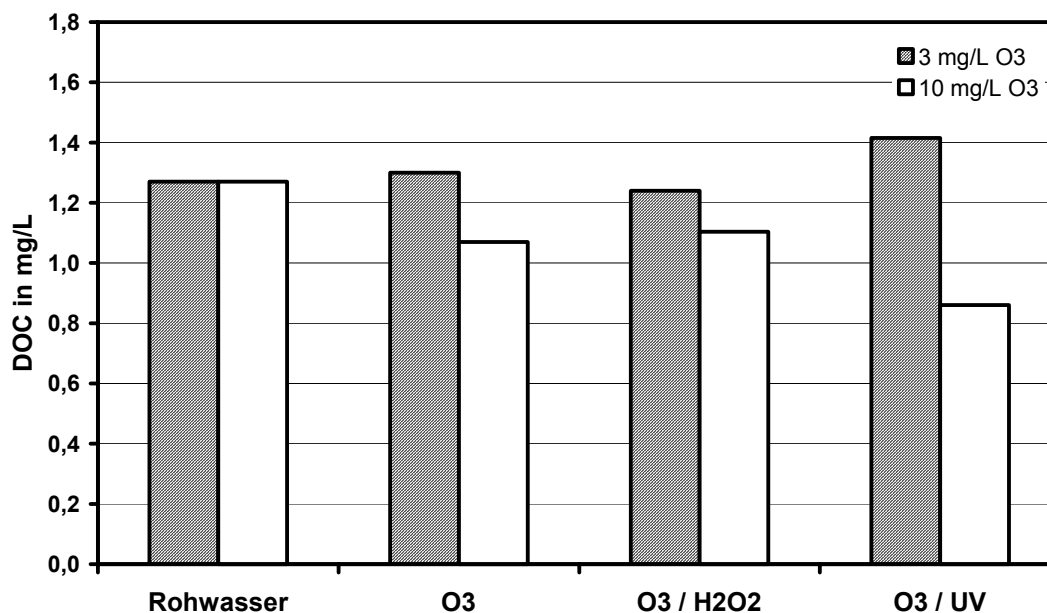


Abb. 19: DOC-Elimination bei der Oxidation von Schwimmbeckenwasser mit Ozon und AOP.

Bei einer Ozondosis von 3 mg/L war bei keinem der verwendeten Oxidationsverfahren eine nennenswerte Elimination festzustellen. Teilweise war sogar eine geringfügig höhere TOC-Konzentration festzustellen, was jedoch durch einen größeren Response der TOC-Detektion der oxidierten Verbindungen erklärt werden kann. Bei einer höheren Ozondosis von 10 mg/L wurde bei allen Oxidationsverfahren eine TOC-Elimination festgestellt. Dabei zeigte das Ozon / H₂O₂-Verfahren die höchste TOC-Elimination von 32 %. Im Vergleich zur Nanofiltration bewirkten die Oxidationsverfahren eine relativ geringe TOC-Elimination. Diese war jedoch auch nicht das primäre Ziel der Oxidation, da eine Mineralisierung zu CO₂ sehr energieintensiv, und daher teuer ist.

Betrachtet man den Parameter AOX, so kann man erkennen, dass es bei allen Oxidationsverfahren bereits bei einer niedrigen Ozondosis von 3 mg/L eine deutliche Elimination gab. Dabei war die Elimination beim Ozon / H₂O₂-Verfahren mit 52 % deutlich höher als bei der Ozonung mit 37 %. Bei einer Steigerung der Ozondosis auf 10 mg/L wurden die AOX-Konzentrationen weiter vermindert, das Ozon / H₂O₂-Verfahren und das Ozon / UV-Verfahren waren bei dieser Ozonkonzentration nahezu gleich effizient, sie eliminierten über 70 % der AOX-Verbindungen.

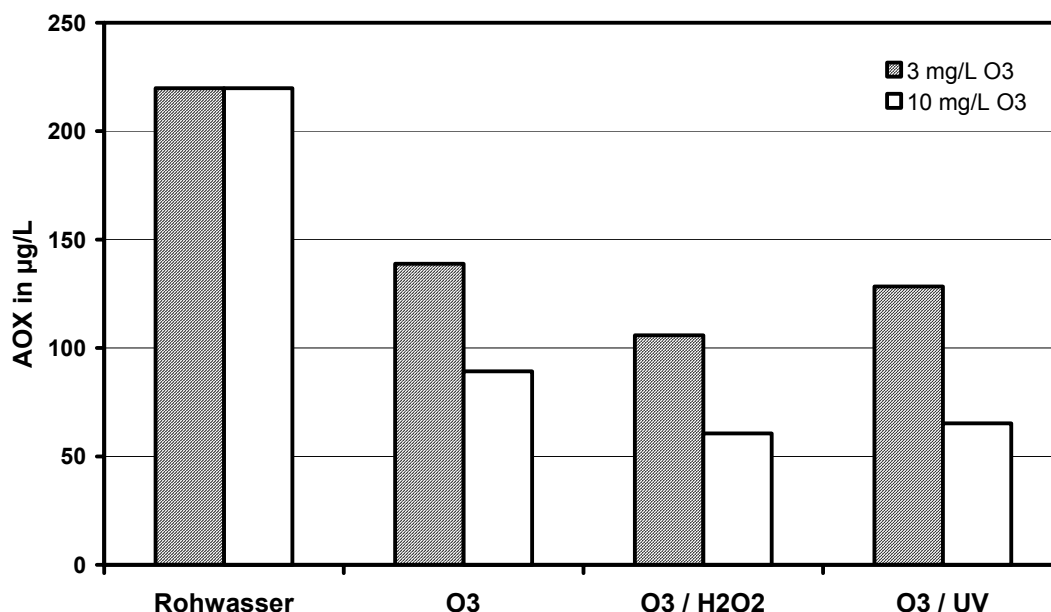


Abb. 20: AOX-Elimination bei der Oxidation von Schwimmbeckenwasser mit Ozon und AOP.

Da das aufbereitete Reinwasser vor Zuführung ins Becken wieder mit Chlor beaufschlagt wird, ist das AOX- bzw. THM-Bildungspotential ein weiterer wichtiger Parameter zur Beurteilung der Aufbereitungsleistung. In Abbildung 21 und 22 sind deshalb die AOX- und THM-Bildungspotentiale als maximale Bildungspotentiale dargestellt, d.h. die AOX- bzw. THM-Konzentration des eingesetzten Beckenwassers wurde nicht abgezogen, da diese Darstellung die Verhältnisse der Schwimmbeckenwasseraufbereitung (Zerstörung von AOX-Verbindungen bei der Oxidation bzw. Verlust der THM beim Gasaustausch mit der Atmosphäre und Neubildung weiterer halogener Verbindungen durch das freie Chlor im Becken) am besten abbildet.

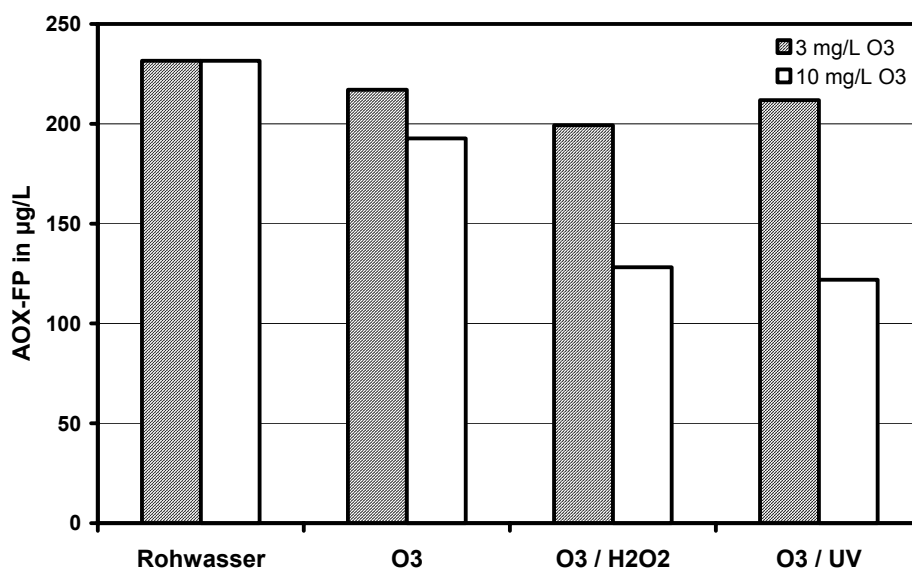


Abb. 21: Verringerung des AOX-Bildungspotentials bei der Oxidation von Schwimmbeckenwasser mit Ozon und AOP.

Entgegen der bereits bei geringen Ozondosen relativ hohen AOX-Elimination, zeigte sich, dass die AOX-Precursoren unter diesen Reaktionsbedingungen nur sehr wenig eliminiert wurden. Das Ozon / H₂O₂-Verfahren zeigte mit einer Elimination von 14 % noch die besten Ergebnisse. Bei einer Erhöhung der Ozonkonzentration konnte mit den erweiterten Oxidationsverfahren jedoch eine deutliche Elimination von 45 % erreicht werden. Wiederum waren die beiden AOP nahezu gleichwertig, während die Ozonung nur 17 % der AOX-Verbindungen und ihrer Precursoren eliminierte.

Mit dem THM-Bildungspotential verhielt es sich ähnlich wie beim AOX-Bildungspotential, niedrige Ozondosen waren nicht in der Lage die THM-Precursoren zu eliminieren, während bei 10 mg/L Ozon mit allen Verfahren eine deutliche Elimination zu beobachten war. Das Ozon / H₂O₂-Verfahren zeigte mit 54 % die beste Elimination gegenüber 30 % bei der Ozonung und 38 % für das Ozon / UV-Verfahren.

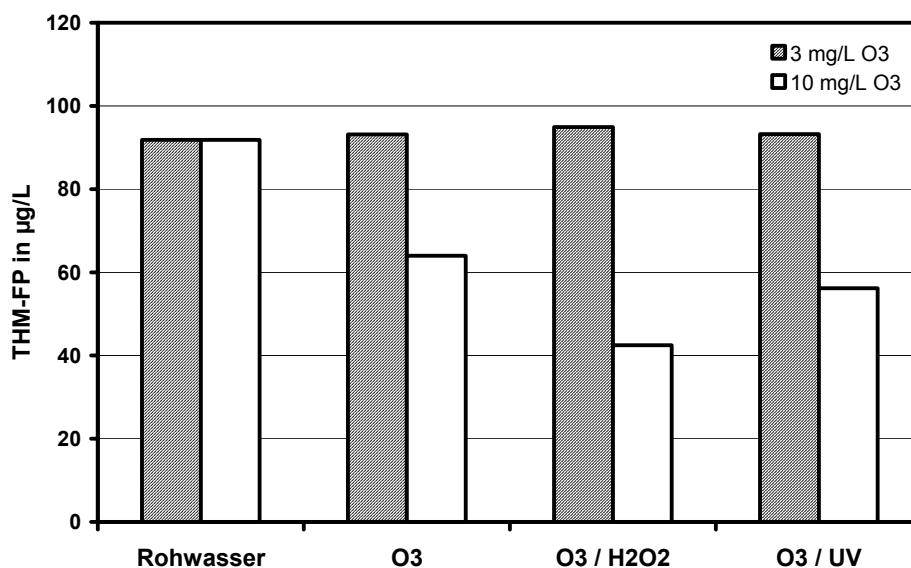


Abb. 22: Verringerung des THM-Bildungspotentials bei der Oxidation von Schwimmbeckenwasser mit Ozon und AOP.

Schließlich wurden auch Untersuchungen zum Verhalten der chemischen Parameter im Schwimmbeckenwasser bei der Bestrahlung mit UV-Licht eines 150 Watt Hg-Mitteldruckstrahlers (150 W MD, Heraeus IO 150, Strahlungsfluss im UVC-Bereich 6,2 W) mit unterschiedlicher Bestrahlungsdauer durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.

Es zeigte sich, dass eine UV-Bestrahlung insbesondere die AOX-Konzentration verringerte. Dies kann auf die Spaltung der C–Cl-Bindung durch UV-Strahlung der Wellenlänge < 350 nm zurückgeführt werden. Eine längere Bestrahlungsdauer führte dabei zu einer verstärkten Elimination aller Parameter. Im Vergleich zu den zuvor diskutierten erweiterten Oxidationsverfahren war die Aufbereitungsleistung der UV-Bestrahlung jedoch als gering einzustufen.

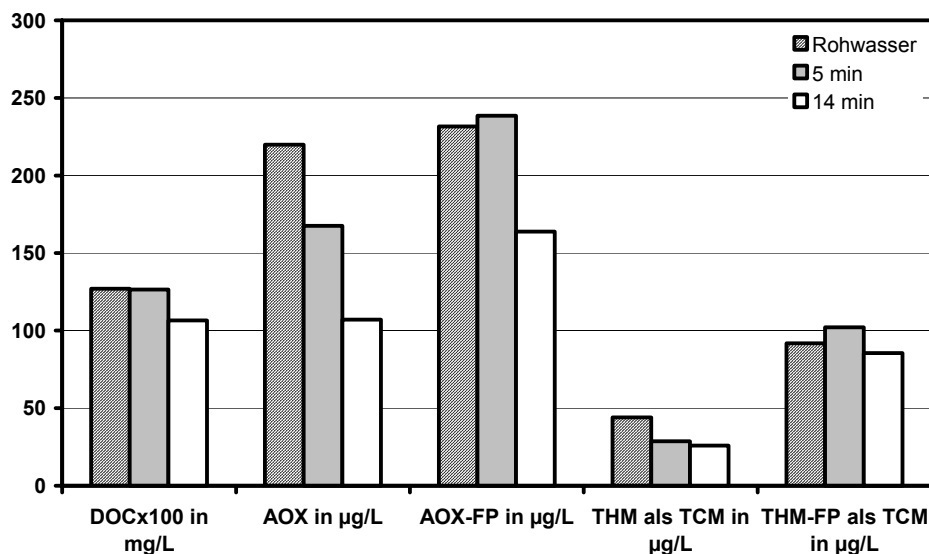


Abb. 23: Verringerung des THM-Bildungspotentials bei der Bestrahlung mit UV-Licht eines Hg-Mitteldruckstrahlers.

Zusammenfassend kann man sagen, dass hinsichtlich der Eliminationsleistung aller chemischen Parameter, die erweiterten Oxidationsverfahren Vorteile gegenüber der Ozonung und der Bestrahlung mit UV-Licht boten. Dabei waren geringere Oxidationsmitteldosen insgesamt weniger effektiv als höhere. Bei der Elimination der AOX- und THM-Precursoren, die für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung die Schlüsselparameter darstellen, waren geringe Oxidationsmitteldosen bei den beiden erweiterten Oxidationsverfahren vergleichbar mit einer Ozondosis von 10 mg/L bei einer ausschließlichen Ozonung. Vor diesem Hintergrund ist das Ozon / H₂O₂-Verfahren als das effizienteste anzusehen, insbesondere daher, da evtl. bestehende Ozonungsanlagen relativ leicht nachgerüstet werden können.

4.2.2 Pilotversuche zur Ultrafiltration

Zur Ultrafiltration wurden mehrere Untersuchungskampagnen im Pilotmaßstab durchgeführt. Dabei wurde zum einen eine Ultrafiltrationsanlage des Kooperationspartners VA Tech WABAG im Kreislauf eines Bewegungsbeckens eines Hallenschwimmbades betrieben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, an denen das EBI mit der chemischen Charakterisierung beteiligt war, sind Inhalt eines anderen Teilberichts.

Im Folgenden werden daher nur Ergebnisse dargestellt, die mit der Ultrafiltrationsanlage des EBI, die in Abschnitt 3.7 vorgestellt wurde, diskutiert. Dabei handelt es sich um zwei dreimonatige Versuchszeiträume in den Jahren 2001 und 2002, in denen die Anlage in Freibad A im By-Pass der konventionellen Beckenwasseraufbereitung installiert war. Die gewählte Trenngrenze der Membrane sollte sehr gut geeignet sein für die Abtrennung von Partikeln und hinsichtlich der hygienischen Sicherheit wesentlich besser als ein Sandfilter sein. Entsprechende Untersuchungen mit einem on-line Partikelzähler und häufigen hygienischen

Kontrolluntersuchungen wurden im Verlauf der gemeinsamen Untersuchung an der WABAG-Anlage durchgeführt, die mit einer nMWCO von 40 kDa eine erheblich größere Porenweite aufwies als die vorliegende Membrane (nMWCO = 10 kDa). Auf der anderen Seite war die Trenngrenze für gelöste Stoffe und auch Partikel – die mit den Parametern DOC oder AOX erfassbar sind – nicht ausreichend, wie bereits aus den Laborversuchen hervorging. Dementsprechend ist hier die Trenngrenze von 10 kDa als Kompromiss zwischen einer noch vertretbaren, ökonomischen Betriebsweise und einer maximalen Trennleistung für Partikel anzusehen. Das Ziel der Untersuchungen war es daher, neben einer umfassenden chemischen Charakterisierung des aufbereiteten Wassers, zu einer Ermittlung der wichtigsten Betriebsparameter für einen Langzeitbetrieb zu kommen. Es zeigte sich, dass die bevorzugte Betriebsweise bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser aufgrund der höheren Permeatproduktion das Dead-End-Verfahren war. Eine irreversible Verblockung der Membrane konnte durch regelmäßige Rückspülung des Membranmoduls mit Permeat wirkungsvoll verhindert werden. Es wurde mit Rohwasser vor und nach der Dosierung von Flockungsmittel (Witty Flocal) gearbeitet, dabei gab es keine Veränderung des Verhaltens der Membrane. Obwohl nach der Membrane keine erhöhten Eisen und Aluminiumkonzentrationen ermittelt wurden, hatte die Zugabe von Flockungsmittel jedoch auch keine Auswirkung auf die Elimination der Belastungsstoffe (gemessen an den Parametern TOC und AOX). Bei allen durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen des Permeats (n = 3) mit dem Untersuchungsumfang nach DIN 19643 wurden keine erhöhte mikrobiologische Belastung festgestellt. Dies konnte durch die einwandfreie Funktion der Membran als physikalische Barriere für Mikroorganismen und die stets vorhandenen Konzentrationen an freiem Chlor erklärt werden, die generell über den Konzentrationen an freiem Chlor im korrespondierenden Ablauf des Sandfilters lagen. Abbildung 24 fasst nun die Eliminationsleistung der konventionellen Aufbereitung und der Membrananlage im gesamten Untersuchungszeitraum im Vergleich zur Belastung des Rohwassers zusammen.

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 dargestellt zeigte die TOC-Konzentration des Rohwassers eine sehr starke Variationsbreite der Messwerte über den Untersuchungszeitraum. Das wirkte sich auch auf die TOC-Konzentrationen der aufbereiteten Wasser aus. Insgesamt wurde jedoch eine eher geringe TOC-Elimination von 16 % im Verlauf der Flockungsfiltration und 12 % im Verlauf der Ultrafiltration (nMWCO = 10 kDa, ohne Dosierung von Flockungsmittel) ermittelt. Auch die weiteren beobachteten Parameter zeigten eine hohe Variationsbreite der Messwerte im Untersuchungszeitraum. Alle Parameter wurden im Verlauf der beiden Aufbereitungsverfahren ebenfalls nur in geringem Maße eliminiert. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die vorgestellten Ergebnisse ein Bild über die mittlere Aufbereitungsleistung vermittelt. Unterschiede, die sich aus dem Belastungsgrad des Beckens oder aus dem Rückspülzustand des Sandfilters ergeben, blieben

unberücksichtigt. Ein frisch zurückgespülter Sandfilter zeigt u.U. jedoch eine bessere Charakteristik als ein stark belastetes Filter.

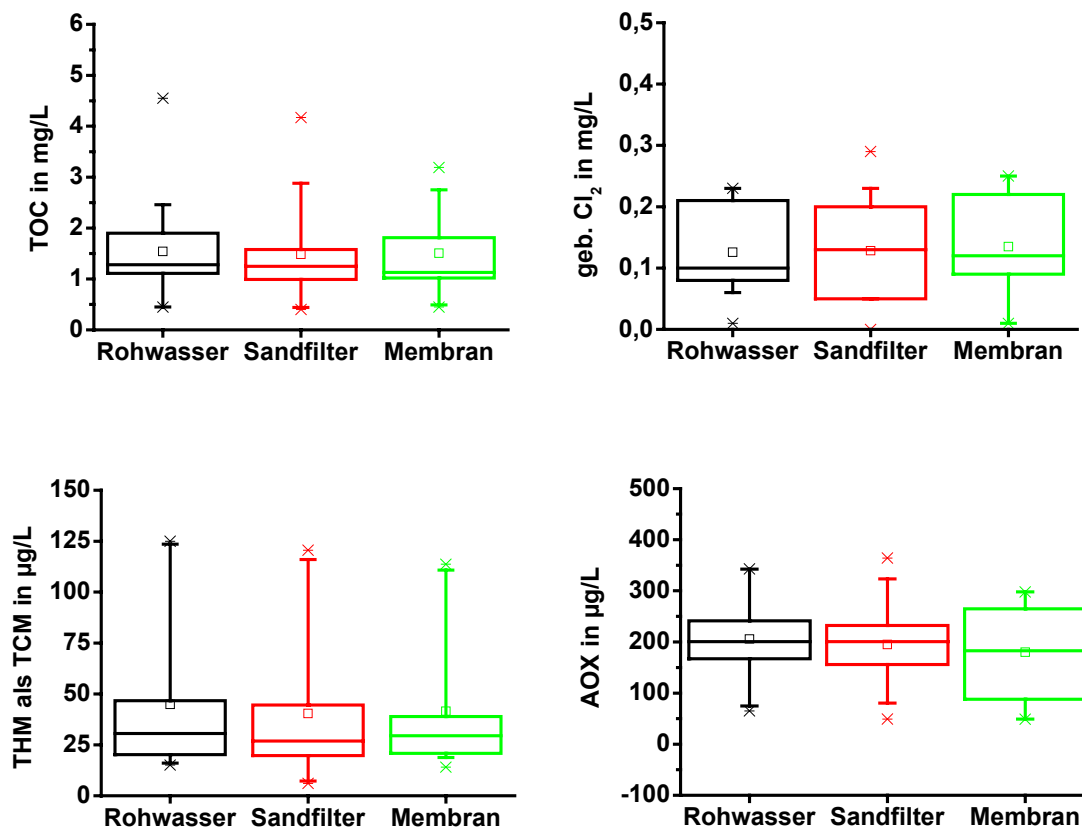


Abb. 24: Belastungssituation im Freibad, dargestellt anhand der wichtigsten Untersuchungsparameter – Schwankungsbreiten und Mittelwerte über alle Untersuchungen.

Bei der Untersuchung des Parameters gebundenes Chlor zeigte sich, dass die Mehrzahl der Messwerte unterhalb des Grenzwertes der DIN 19643 lagen. Dass dieser Parameter im Gegensatz zu den anderen betrachteten Parametern eher im unteren Bereich der Belastung angesiedelt war, lag daran, dass dies der Steuerparameter für das Betriebspersonal der Freibäder darstellt, der täglich mehrmals kontrolliert wurde. Eine Grenzwertüberschreitung wurde in der Regel durch einen verstärkten Frischwasserzusatz kompensiert. Generell zeigte die Ultrafiltration eine ähnliche Aufbereitungsleistung wie die Flockungsfiltration. Aus den Laboruntersuchungen war bereits bekannt, dass eine Elimination der TOC-Belastung und der DNP (gemessen am Parameter AOX) sehr viel kleinere Porengrößen erfordert hätte. Eine solche Behandlung des gesamten Beckenkreislaufs eines Beckens wäre jedoch bei gegebenen Volumenströmen nach DIN 19643 aufgrund der erforderlichen Membranfläche bzw. Druckdifferenzen wirtschaftlich nicht tragbar. Das Ziel einer Ultrafiltration des Schwimmbeckenwassers ist jedoch vielmehr die Elimination von Partikeln und Kolloiden. Als Partikel werden in diesen Fällen auch

Mikroorganismen betrachtet, wodurch die Membrantrennung gemäss dem Multi-Barrieren-Konzept die Desinfektion unterstützen soll. Dazu ist eine Trenngrenze von nMWCO = 10 bis 40 kDa ausreichend. Und in der Tat wurde von der Arbeitsgruppe Hygiene-Institut, HD an der Anlage des Kooperationspartners VA Tech WABAG im Rahmen der gemeinsamen Untersuchungen gezeigt, dass die hygienische Sicherheit der Ultrafiltration dem Sandfilter überlegen war.

4.2.3 Modellrechnungen

Eine Modellrechnung, bei der die Eliminationsrate und der Volumenstrom der Aufbereitung variiert werden konnte, sollte zeigen, inwieweit sich die Schwimmbeckenwasseraufbereitung bei gegebener Elimination der Parameter TOC und AOX längerfristig auf die Wasserqualität auswirkt. Dabei sollte insbesondere der Belastungsverlauf bei eher niedriger Elimination und hohem Volumenstrom, wie es bei der konventionellen Aufbereitung charakteristisch ist, mit dem Verlauf bei einer Verfahrenskombination mit hoher Elimination der Parameter und kleinem Volumenstrom verglichen werden. Dies könnte mit einer Kombination von Ultrafiltration des Hauptstroms zur Abtrennung von Keimen und Kolloiden und einer Nanofiltration mit einem nMWCO < 200 Da im Teilstrom zur Elimination von Belastungsstoffen (gemessen am Parameter TOC) und DNP (gemessen am Parameter AOX) erreicht werden.

Betrachtet man dabei die Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers ausgehend von einem gegebenen Wert ohne weitere Zufuhr von Belastungsstoffen, kann man das Schwimmbecken und die Aufbereitung als einen Kreislaufreaktor mit unendlichem Rücklaufverhältnis ohne Zu- und Ablauf betrachten. Die Elimination von TOC bzw. AOX wird dabei als Reaktion betrachtet, die sich proportional der Eliminationsrate X_{TOC} bzw. X_{AOX} und dem Volumenstrom und umgekehrt proportional zum Gesamtvolumen verhält. Für die Berechnung wurde folgende Bilanzgleichung angewendet:

$$C_{TOC} = C_0 \cdot e^{-kt} \text{ bzw. } \beta_{TOC} = \beta_0 \cdot e^{-kt}$$

und $k = \frac{\dot{V}_{TS}}{V_{Ges}} \cdot X_{TOC}$

C_{TOC}, β_{TOC} = akt. TOC -Konzentration

C_0, β_0 = Startkonzentration

V_{Ges} = Gesamtvolumen des Wassers im System Becken und Aufbereitung

\dot{V}_{TS} = Volumenstrom des aufbereiteten Teilstroms

X_{TOC} = Eliminationsrate für den Parameter TOC

Als Rahmenbedingungen wurden die Betriebsdaten des Nichtschwimmerbeckens von Freibad A in einer Hochlastsituation im Sommer 2003, über eine Dauer von 14 Stunden herangezogen, was einem Betrieb über Nacht mit 2,9 Aufbereitungszyklen

entspricht. In gleicher Weise wurde auch die Berechnung für den Verlauf der AOX-Elimination durchgeführt. Abbildung 25 zeigt den Verlauf der Belastung anhand des Parameters TOC.

Bei einer Umwälzung von $160 \text{ m}^3/\text{h}$, wie es für die Verfahrenskombination Flockung – Filtration – Chlorung in der DIN für ein entsprechendes Freibad vorgesehen ist, und einer angenommenen Eliminationsrate von 10 %, ergibt sich unter Berücksichtigung des gesamten Wasservolumens (Becken und Aufbereitung) eine Elimination der TOC-Konzentration von 25 %. Eine Elimination in diesem Bereich konnte auch im Realbetrieb des Freibads beobachtet werden, allerdings nur bei einem, durch häufiges Rückspülen aufrecht erhaltenen guten Zustand des Sandfilters. In einer Hochsommersituation mit mehreren aufeinanderfolgenden Tagen hohen Besucher-aufkommens kann die Belastung auf diese Weise jedoch nicht ausreichend eliminiert werden ohne dass es zu einer Anreicherung der organischen Belastungsstoffe im Schwimmbeckenwasser kommt, was wiederum zu einem erhöhten Aufkommen von Desinfektionsnebenprodukten führt (siehe Abschnitt 4.1.1).

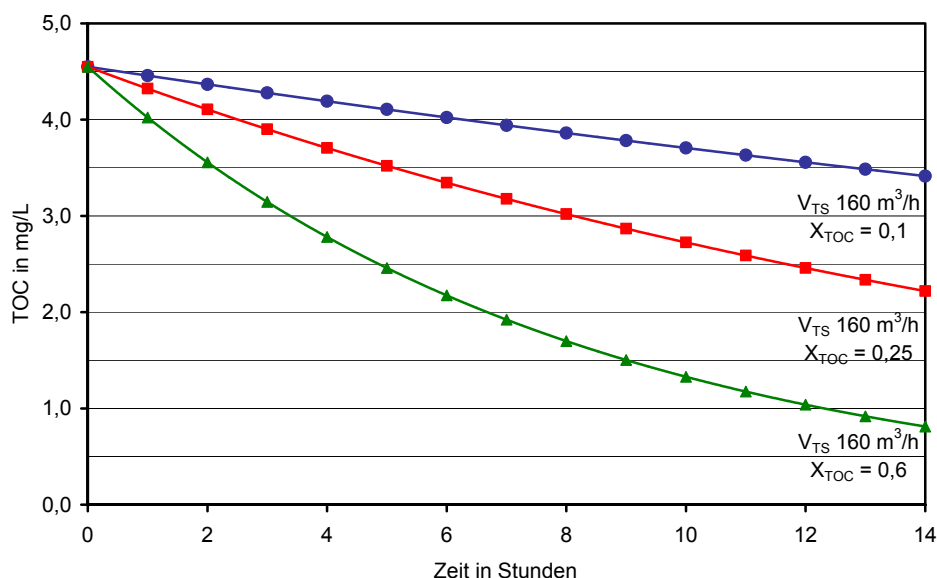


Abb. 25: Modellrechnung zur TOC-Elimination im NSB des Freibads A bei höchster Belastung mit unterschiedlichen Eliminationsraten (X_{TOC}).

Umgekehrt könnte durch eine Aufbereitung des vollständigen Volumenstroms über eine Nanofiltration ($n\text{MWCO} < 0,2 \text{ kDa}$) bei einer Eliminationsrate von 60 % eine vollständige Elimination der organischen Belastung bis unter die Grundbelastung des Füllwassers erreicht werden. Dies ist jedoch aus wirtschaftlichen Gründen und aufgrund der nach DIN 19643 vorgegebenen Frischwasserzugabe nicht sinnvoll. Daher wurde eine Elimination der Belastung über Nacht von mindestens 50 % angestrebt, die mit einer Aufbereitung erreicht werden kann, die eine Eliminationsrate von 25 % aufweist. Das gleiche Aufbereitungsziel wird erreicht, wenn ein Teilstrom der konventionellen Aufbereitung von 30 %, über eine Nanofiltration ($n\text{MWCO} < 0,2 \text{ kDa}$) bei einer Eliminationsrate von 60 % geleitet wird.

Zur Überprüfung des verwendeten Modells, wurde ein Zeitraum von einer Woche mit dem Modell abgebildet und mit den Messwerten aus dem gleichen Zeitraum verglichen. Der TOC-Eintrag wurde über die Besucherzahlen des Freibads kalkuliert, indem ein mittlerer TOC-Eintrag pro Badegast von $1,31 \times 10^{-6}$ g/L angenommen wurde. Die Basis dafür waren die TOC-Konzentrationen aus allen am EBI durchgeführten Freibaduntersuchungen mit den zugehörigen Besucherzahlen. Diese Werte wurden mit den Besucherzahlen im Zeitraum vom 26. Juli bis 1. August 2002 verrechnet. Die tageszeitliche Varianz des TOC-Eintrags wurde über die Besucherzahlverteilung aus Abschnitt 4.1.1 in das Modell integriert. Ein Frischwasserzusatz wurde zunächst nicht berücksichtigt. Abbildung 26 zeigt das Ergebnis der Modellrechnung und die zugehörigen Messwerte.

Obwohl ein sehr einfaches Modell angewendet wurde, ließ sich der Verlauf der TOC-Konzentrationen relativ gut abbilden. Sehr deutlich war sowohl bei den Messwerten als auch bei den Modelldaten, der starke Anstieg der TOC-Konzentration am 3. Tag zu erkennen, dem ein Plateau folgte. Das Maximum wurde am 30. Juli erreicht, danach nahm die TOC-Konzentration wieder ab. Die Modelldaten mit einer angenommenen Elimination von 10 % bildeten die Wirklichkeit am besten ab, obschon die Vorhersagekonzentrationen vom 28. bis 30. Juli die tatsächlichen Konzentrationen überschritten. Aufgrund des starken Besucheraufkommens an diesen Tagen konnte jedoch von einer deutlichen Frischwasserzugabe ausgegangen werden, so dass sich die niedrigeren Messwerte erklären lassen.

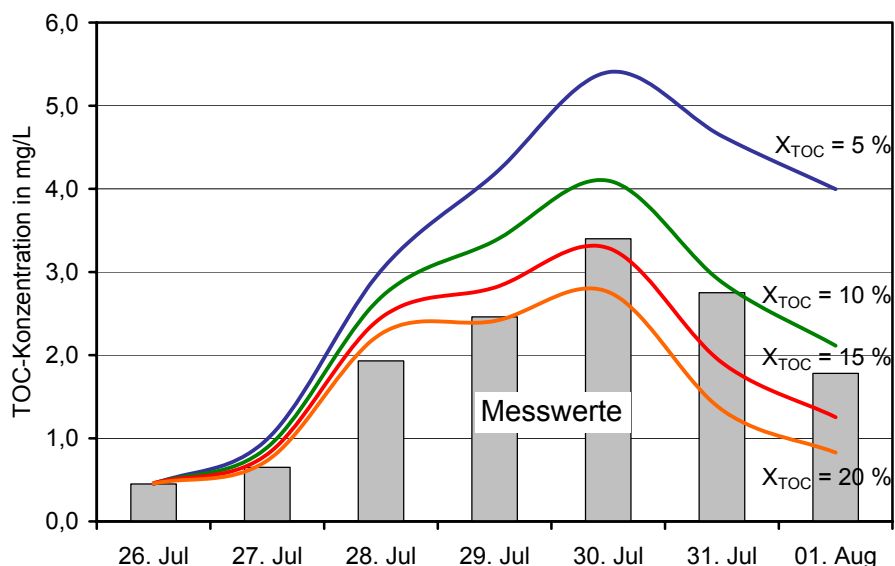


Abb. 26: Modellrechnung zur TOC-Belastung im NSB des Freibads A im Verlauf einer Hochlastsituation im Sommer 2002 bei unterschiedlichen Eliminationsraten der Aufbereitung. Die gemessenen TOC-Konzentrationen sind grau hinterlegt.

Das verwendete Modell ist also dazu geeignet, die zu erwartende TOC-Belastung abzuschätzen und frühzeitig mit entsprechenden Maßnahmen wie rechtzeitiger Filterspülung, Frischwasserzusatz oder weitergehenden Aufbereitungsverfahren

gegenzusteuern. Insbesondere vor dem Hintergrund der beobachteten, zeitlich verzögerten DNP-Bildung (gemessen am Parameter AOX), besteht damit eine Möglichkeit das Schwimmbeckenwasser qualitativ hochwertig zu erhalten.

5 Zusammenfassung

Eine Zusammenschau der Versuchsergebnisse der Labor- und Pilotversuche, sowie der analytischen Untersuchungen führte hinsichtlich der Aufbereitung zu den folgenden Schlussfolgerungen, die in Form eines alternativen Aufbereitungskonzepts präsentiert werden sollen.

Beim Vergleich der Belastungssituation der untersuchten Frei- und Hallenbäder, wurde festgestellt, dass die Freibäder deutlich stärker belastet waren. Es zeigte sich, dass die Belastung im Freibad stark von der Witterung und Tageszeit abhing. Daraus resultierte eine sehr hohe Belastungsdynamik, die zusätzliche Anforderungen an die Flexibilität der Wasseraufbereitung stellte. Daher wurden im vorliegenden Teilprojekt vorwiegend öffentliche Freibäder untersucht. Es zeigte sich, dass im Hinblick auf diese Variationsbreite der Belastung, eine Anpassung der Aufbereitungsleistung an die jeweilige Belastungssituation erforderlich ist. Aufgrund der festgestellten zeitlich verzögerten Bildung der DNP (gemessen an den Parametern AOX und THM) im Vergleich zum Eintrag an organischen Stoffen (gemessen am Parameter TOC), könnte eine unmittelbare Entfernung der Precursoren in der Aufbereitung, die Bildung der DNP minimieren. Dabei erwiesen sich Membranverfahren als prädestiniert, da sie aufgrund des relativ kurzen Rückspülintervalls nicht zu einem Verblocken, und damit zu einer Anhäufung von Belastungsstoffen neigten. Es zeigte sich, dass beim Einsatz der Ultrafiltration im Vergleich zum Sandfilter eine deutlich geringere Chlorzehrung zu verzeichnen war. Damit kann der Chlorverbrauch bei gleicher Desinfektionsleistung gesenkt werden. Die Ultrafiltration war dazu geeignet, Mikroorganismen und Partikel aus dem Rohwasser zu entfernen, für eine Elimination gelöster Substanzen war sie jedoch nicht geeignet. Für die Elimination gelöster Substanzen war eine erheblich geringere Trenngrenze von 200 Da erforderlich, die im Rahmen einer Aufbereitungsanlage nur mit einem erheblichen Energieaufwand und den damit verbundenen Kosten verwirklicht werden kann. Es zeigte sich, dass die erweiterten Oxidationsverfahren zur Verminderung von DNP und Precursoren (gemessen als TOC und AOX) geeignet waren. Sie waren der Ozonung hinsichtlich der Effizienz und der Reaktionsgeschwindigkeit überlegen.

Abbildung 27 zeigt ein Verfahrensschema, das die untersuchten Technologien in einem Konzept integriert. Die Aufbereitung des gesamten Volumenstroms (rot) erfolgt zur Abtrennung von Keimen und Partikeln über eine Ultrafiltration, die in variablen Intervallen, abhängig von der Belastung des Beckens, mit Permeat rückgespült werden kann. Gleichfalls abhängig von der Belastung des Beckens wird der Teilstrom (grün) geregelt, der über eine Nanofiltration zur Elimination gelöster organischer Verbindungen beiträgt. Aufgrund des festgestellten gentoxischen Potentials von niedermolekularen DNP wird das Permeat zusätzlich mit erweiterten

Oxidationsverfahren behandelt, die auf diese Weise gezielt die verbleibenden Verbindungen eliminieren können.

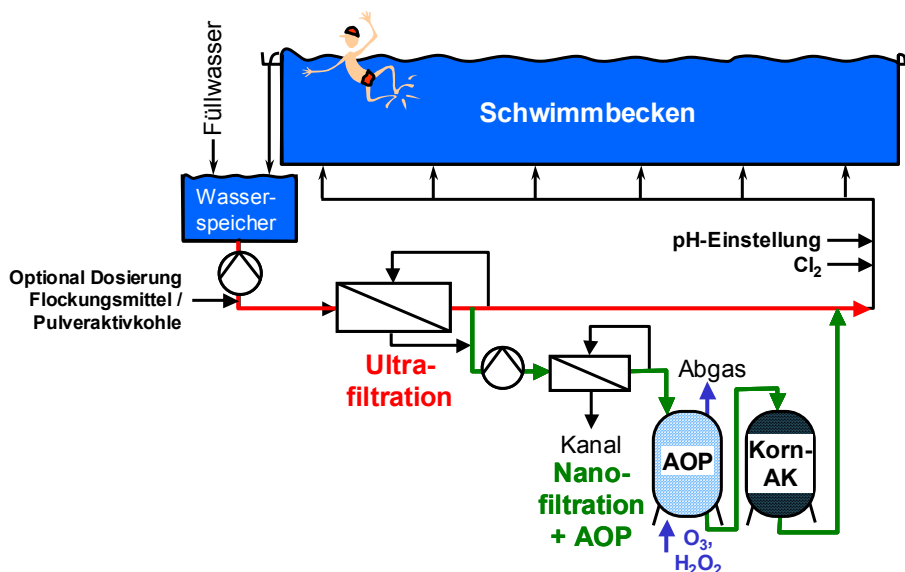


Abb. 27: Aufbereitungsschema unter Einbeziehung moderner Wasseraufbereitungsverfahren.

Zur Ozonelimination passiert das Wasser einen Aktivkohlefilter bevor es, mit Chlor beaufschlagt, als Reinwasser wieder ins Becken geleitet wird. Das Rückspülwasser der Ultrafiltration, das den Großteil des anfallenden Schmutzwassers ausmacht, kann durch eine Behandlung mit der Nanofiltration zurückgewonnen werden. Das Rückspülwasser der Nanofiltration wird ins Abwasser abgeführt. Der Teilstrom, der über Nanofiltration und AOP aufbereitet wird, kann, abhängig von der Beckenbelastung, zwischen 0 und 30 % des Gesamtvolumenstroms betragen. Mit einer ermittelten Elimination von > 60 % für die Parameter TOC und AOX kann damit auch bei einer längerfristigen Phase mit hohen Besucherzahlen ohne Frischwasserzusatz eine gleichbleibend hohe Qualität und Sicherheit des Schwimmbeckenwassers erhalten werden.

6 Literatur

Boyce, S D, Hornig, J F (1983). "Reaction Pathways of Trihalomethane Formation from the Halogenation of Dihydroxyaromatic Model Compounds for Humic Acid." Environ. Sci. Technol. 17: 202-211.

DIN 19643-1 (1997-04). Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Deutsche Norm DIN 19643-1, Normausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

DIN 19643-2 (1997-04). Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 2: Verfahrenskombination: Adsorption - Flockung - Filtration - Chlorung. Deutsche Norm DIN 19643-2, Normausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

DIN 19643-3 (1997-04). Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 3: Verfahrenskombination: Flockung - Filtration- Ozonung - Sorptionsfiltration - Chlorung. Deutsche Norm DIN 19643-3, Normausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

DIN 19643-4 (1999-02). Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 4: Verfahrenskombination: Flockung - Ozonung - Mehrschichtfiltration - Chlorung. Deutsche Norm DIN 19643-4, Normausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

DIN 19643-1 (2000-09). Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 5: Verfahrenskombination: Flockung - Filtration - Adsorption an Aktivkohle - Chlorung. Deutsche Norm DIN 19643-5, Normausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

DVGW-Arbeitsblatt W 295 "Ermittlung von Trihalogenmethanbildungspotentialen von Trink-, Schwimmbecken- und Badebeckenwässern." DVGW-Arbeitsblatt W 295.

Eichelsdörfer, D, Jandik, J (1984). "Erforschung und Entwicklung der Schwimmbadwasseraufbereitung - III. Mitt.: Badwasseraufbereitung mit Ozon im Langzeitkontakt." Z. Wasser Abwasser Forsch. 17: 148-153.

Eichelsdörfer, D, Slovak, J, Dirnagl, K Schmid, K (1975). "Zur Reizwirkung (Konjunktivitis) von Chlor und Chloraminen im Schwimmbeckenwasser." Vom Wasser 45: 17.

Erdinger, L, F. Kirsch, et al (1998). "Irritierende Wirkung von Nebenprodukten der Schwimmbadwasserdesinfektion." Zent. bl. Hyg. Umweltmed. 200: 491-503.

Erdinger, L und H-G Sonntag (1990). "Schwerflüchtige halogenorganische Verbindungen als Nebenprodukte der Schwimmbadwasseraufbereitung." Forum Städte-hygiene 41: 185-188.

Hörsch, P., Wörz, A, Frimmel, F H (2003). "Konstruktion eines Reaktors für erweiterte Oxidationsverfahren in der Abwasserbehandlung." GWF Wasser Abwasser 144(1): 57-65.

Infektionsschutzgesetz – IfSG, I. (2000). "Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen (Infektionsschutzgesetz – IfSG)." Bundesgesetzblatt Teil I 1045.

Judd, S J, Black, S H (2000). "Disinfection By-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance." Water Research 34(5): 1611-1619.

Judd, S J, Bullock, G (2003). "The fate of chlorine and organic materials in swimming pools." Chemosphere 51(9): 869-880.

Langvik, V-A and Holmbom, B (1994). "Formation of Mutagenic Organic By-Products and AOX by Chlorination of Fractions of Humic Water." Wat. Res. 28(3): 553-557.

Maierski, H, Eichelsdörfer, D, Quentin, K-E (1982). "Organische Halogenverbindungen im Schwimmbeckenwasser III. Mitteilung: Differenzierte Summenbestimmung des Chlors flüchtiger und nichtflüchtiger chlororganischer Verbindungen." Z. Wasser Abwasser Forsch. 15(6): 292-295.

Petersen, U, Knepper, T D, Mayer, P, Haberer, K (1996). Entwicklung von Methoden zur weitergehenden Erfassung und Vermeidung von Nebenprodukten bei der Desinfektion von Trinkwasser., BMBF.

Richardson, S D (1998). "Drinking Water Disinfection By-Products." Environmental Analysis and Remediation 3: 1398-1420.

Rook, J J (1974). "Formation of haloforms during chlorination of natural waters." Water Treatment Examination 23: 351-357.

von Gunten, U (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." Wat. Res. 37: 1443-1467.

Weinberg, H (1999). "Disinfection by-products in drinking water: The analytical challenge." Analytical Chemistry News & Features: 801-808A.

Zwiener, C, Glauner, T, Frimmel, F H (2002). "Method optimization for the determination of compounds in disinfected water by DNPH derivatization an LC-ESI-MS-MS." Anal Bioanal Chem 372: 615-621.

7 Publikationen im Rahmen des Projekts

Die mit * gekennzeichneten Publikationen sind dem Bericht als Kopie beigelegt.

7.1 Buchbeiträge

- * C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: Liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry and derivatization for the identification of polar carbonyl disinfection by-products. In: I. Ferrer, E.M. Thurman (Eds.), Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, MS/MS and Time-of-Flight MS – Analysis of Emerging Contaminants. ACS Symposium Series, Vol. 850, Chapter 21, pp 356-375, American Chemical Society and Oxford University Press, Washington, 2003.
- * C. Zwiener, F.H. Frimmel: Organic trace analysis by GC-ITD/MS and LC-ESI/MS/MS applied to MX and other disinfection by-products in water treatment. In: P.A. Wilderer, J. Zhu, N. Schwarzenbeck (Eds.), Water in China - Water and Environmental Management Series, pp 59-67, IWA Publishing, London, 2003.

7.2 Publikationen in Zeitschriften

- * C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: Analytik von Desinfektionsnebenprodukten mit LC-MS/MS nach Derivatisierung und on-line-Anreicherung. Schriftenr. Biol. Abwasserreing. 16, 75-90 (2001).

- * C. Zwiener, L. Kronberg: Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) and its analogues by GC/ITD-MS/MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 591-597 (2001).
- * C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel, G. Glish: Collision-activated dissociation of DNPH derivatives applied to LC/MS/MS analysis of polar disinfection by-products. *Proc. of the 49th Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. American Society for Mass Spectrometry ASMS, Chicago, 2001.
- * C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: Method Optimization for the Determination of Carbonyl Compounds in Disinfected Water by DNPH Derivatization and LC-ESI/MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 615–621 (2002).
- * C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: Prospects and limits of derivatization-LC-ESI/MS/MS for the analysis of polar disinfection by-products. *Proc. of the 50th Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. American Society for Mass Spectrometry ASMS, Orlando, 2002.
- * C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: LC-ESI/MS/MS analysis with derivatization applied to polar disinfection by-products in water treatment. *Water Supply* 3 (1-2), 321–328 (2003).

7.3 Tagungsbeiträge – Vorträge

C. Zwiener: Desinfektionsnebenprodukte — was wir wissen - was wir messen. Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe, 16. Februar 2001.

C. Zwiener: Von AOX zu MX — die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten. Universität Heidelberg, Hygiene Institut, Heidelberg, 20. Februar 2001.

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: The Missing Link — Ein neues Konzept zur Analytik polarer Desinfektionsnebenprodukte mit LC/MS/MS. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe der GDCh, Bad Wildungen, 21.-23. Mai 2001.

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: LC-ESI/MS/MS analysis of derivatized polar disinfection by-products in water. Aldehydes, Münster, Germany, June 6-8, 2001.

C. Zwiener: Analytik von Desinfektionsnebenprodukten mit LC-MS/MS nach Derivatisierung und on-line Anreicherung. 2. Kolloquium "Die Anwendung der LC-MS in der Wasseranalytik", TU Berlin, June 11-12, 2001.

C. Zwiener: LC/MS/MS Analysis – the First Choice for Polar Disinfection By-products in Water Treatment? 32nd Meeting Nancy-Karlsruhe-Enschede, La Petite Pierre, France, June 15-17, 2001.

C. Zwiener: Polar disinfection by-products - experienced by derivatization LC-ESI/MS/MS. The Society of Chemical Industry, First pan-European younger chemists' meeting, London, United Kingdom, July 2-3, 2001.

C. Zwiener: Jenseits der THMs – Die Analytik polarer Desinfektionsnebenprodukte mit LC/MS/MS. GDCh-Jahrestagung Chemie 2001, Würzburg, Sept 23-29, 2001.

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: Derivatisierung wässriger Proben mit DNPH – Nebenreaktionen und Matrixeffekte bei der Messung mit LC/MS/MS. 4. Diskussionsstreffen "Aktuelle Probleme in der Quantifizierung mit LC/MS(MS) – ESI & APCI, Wuppertal, Nov 27, 2001.

C. Zwiener: Analytische Untersuchungen von Desinfektionsnebenprodukten mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Tandemmassenspektrometrie (MS/MS). Wasserchemisches und -technologisches Kolloquium "Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht", Forschungszentrum Umwelt, Universität Karlsruhe, Feb 01 (2002).

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: LC-ESI/MS/MS analysis with derivatization applied to polar disinfection by-products in water treatment. IWA World Water Congress, Melbourne, Australia, April 08 - 11, 2002.

C. Zwiener: Prospects and limits of derivatization-LC-ESI/MS/MS for the analysis of polar disinfection by-products. 50th ASMS Conference, Orlando, FL, June 03 – 06, 2002.

C. Zwiener: Vorkommen und Bildung von Desinfektionsnebenprodukten aus dem Blickwinkel der Analytik. Vortrag am Institut für Umwelt-Geochemie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, July 18, 2002.

C. Zwiener: GC/MS und LC/MS – Komplementäre Methoden für die Analytik von Desinfektionsnebenprodukten am Beispiel von MX und polaren Carbonylverbindungen. Chemiedozententagung 2003 der GDCh, Chemnitz, 16.-19. März 2003.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Analytik und Verhalten organischer UV-Filtersubstanzen (UVFS) in Schwimmbeckenwässern. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe der GDCh, Stade, 26.-28. Mai 2003.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Artefacts of the measurement of carbonyl compounds by derivatization-LC-ESI/MS/MS. 3rd Workshop on Analytical Artefacts in Environmental Analysis and Related Areas (Artefacta). Munich, June 16-17, 2003.

C. Zwiener, F.H. Frimmel: MS-MS methods for the analysis of disinfection by-products like halogenated hydroxyfuranones and carbonyls in water treatment. 16th International Mass Spectrometry Conference (IMSC), Edinburgh, August 31 – September 5, 2003.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Belastungsdynamik in Freibädern – Auftreten und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten. Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasseraufbereitung, Karlsruhe, 22.-23. September 2003.

C. Zwiener, F.H. Frimmel: Analysis and occurrence of organic disinfection by-products with GC-MS-MS and LC-MS-MS in water treatment – halogenated hydroxyfuranones and carbonyls. Conference on Pool Water Chemistry and Health, Karlsruhe, September 24, 2003.

C. Zwiener, F.H. Frimmel: Die nächste Generation von Desinfektionsnebenprodukten – Ist das Problem noch nicht gelöst? GDCh-Jahrestagung Chemie 2003, München, 6.-10. Oktober 2003.

F.H. Frimmel: Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser – Ergebnisse eines Forschungsprojektes. Kongress für das Badewesen 2003, Göttingen, 25.-27. September 2003.

F.H. Frimmel, T. Glauner, C. Zwiener: Wasserchemie und Freizeit: Die Chemie im Schwimmbadwasser. GDCh-Jahrestagung Chemie 2003, München, 6.-10. Oktober 2003.

7.4 Tagungsbeiträge - Poster

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Aldehyde als Desinfektionsnebenprodukte der Schwimmbadwasseraufbereitung: Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Bestimmung mit HPLC-ESI/MS/MS. Anakon 2001, Konstanz, 4.-7. April 2001.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Bestimmung von Carbonylverbindungen als Desinfektionsnebenprodukte der Schwimmbadwasseraufbereitung mit HPLC-ESI/MS/MS nach Derivatisierung. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe der GDCh, Bad Wildungen, 21.-23. Mai 2001.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Application of DNPH Derivatization and LC-ESI/MS/MS Analysis for the Determination of Carbonyl Compounds in Pool Water. Aldehydes, Münster, Germany, June 6-8, 2001,.

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel, G. Glish: Collision-activated dissociation of DNPH derivatives applied to LC/MS/MS analysis of polar disinfection by-products. 49th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics. American Society for Mass Spectrometry, Chicago, IL, USA, May 28-31, 2001.

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: Polar disinfection by-products - experienced by derivatization LC-ESI/MS/MS. The Society of Chemical Industry, First pan-European younger chemists' meeting, London, United Kingdom, July 2-3, 2001.

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel: Derivatization LC-ESI/MS/MS for the determination of disinfection by-products. IWA 2nd World Water Congress, Berlin, Oct 15-19, 2001.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Aldehyde als Desinfektionsnebenprodukte der Schwimmbadwasseraufbereitung: Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) und Bestimmung mit HPLC-ESI/MS/MS. Wasserchemisches und -technologisches Kolloquium "Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus

gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht", Forschungszentrum Umwelt, Universität Karlsruhe, Feb 01 (2002).

H. Hinkl, T. Glauner, A. Gorenflo, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Pilotversuche zur Aufbereitung von Schwimmbadwasser durch Ultrafiltration. Wasserchemisches und -technologisches Kolloquium "Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht", Forschungszentrum Umwelt, Universität Karlsruhe, Feb 01 (2002).

C. Zwiener, T. Glauner, F.H. Frimmel, G. Glish: Tandem mass spectrometric properties of DNPH derivatives of polar disinfection by-products. Analytica Conference 2002, München, April 23 – 25, 2002.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Carbonylverbindungen in gechlorten und ozonten Schwimmbadwässern – Bestimmung mit HPLC-ESI/MS/MS nach Derivatisierung. Analytica Conference 2002, München, April 23 – 25, 2002.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Carbonylverbindungen in gechlorten und ozonten Schwimmbadwässern – Bestimmung mit HPLC-ESI/MS/MS nach Derivatisierung. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe der GDCh, Eichstätt, May 6 – 8, 2002.

H. Hinkl, T. Glauner, A. Gorenflo, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Pilotversuche zur Aufbereitung von Schwimmbadwasser durch Ultrafiltration. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe der GDCh, Eichstätt, May 6 – 8, 2002.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Strategy for the identification of carbonyl compounds as disinfection by-products with LC-ESI/MS/MS after DNPH derivatization. 24th International Symposium on Chromatography, Leipzig, September 15 – 20, 2002.

T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Determination of carbonyl compounds in pool water treatment by DNPH derivatization and LC-ESI/MS/MS analysis. Conference on Pool Water Chemistry and Health – Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasseraufbereitung, Karlsruhe, 22.-24. September 2003.

A. Gorenflo, H. Hinkl, T. Glauner, C. Zwiener, F.H. Frimmel: Ultrafiltration of swimming pool water: a promising alternative to conventional treatment? Conference on Pool Water Chemistry and Health – Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasseraufbereitung, Karlsruhe, 22.-24. September 2003.