

Jörg Strähle
Dr. sc. hum.

Risikoabschätzung der gesundheitlichen Belastung von Schwimmern durch die bei der Desinfektion von Schwimmbeckenwasser entstehenden Nebenreaktionsprodukte

Geboren am 10.04.1969 in Stuttgart
Reifeprüfung am 03.05.1988 in Stuttgart
Studiengang der Lebensmittelchemie an der Universität Stuttgart vom WS 1988/89 bis WS 1994/1995
Vorexamen am 28.10.1991 an der Universität Stuttgart
Staatsexamen Teil A am 21.12.1994 an der Universität Stuttgart
Praktische Ausbildung für Lebensmittelchemiker an der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart
Staatsexamen Teil B am 13.5.1996 an der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart

Promotionsfach: Hygiene
Doktorvater: Prof. Dr. Dr. h.c. H.-G. Sonntag

Bei der Desinfektion von Schwimmbeckenwasser mit Chlor bzw. Brom sowie bei einer zusätzlichen Aufbereitung mit Ozon laufen unerwünschte Nebenreaktionen ab. Dabei können sowohl organische als auch anorganische Desinfektionsnebenprodukte (DNP) entstehen. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden vergleichende Untersuchungen zur Exposition von Schwimmern mit diesen Desinfektionsnebenprodukten in Hallen- und Freibädern unter dem Aspekt verschiedener Aufbereitungstechniken und unterschiedlicher Füllwasserzusammensetzung vorgenommen.

Anorganische DNP im Schwimmbeckenwasser

Die Ergebnisse der Untersuchung von insgesamt 66 Bädern auf ihre Belastung mit Bromat, Chlorat und Chlorit können wie folgt zusammengefaßt werden:

- **Bromat** entstand hauptsächlich bei der Ozonung in Thermal-, Sole- und Meerwasserbädern mit bromidhaltigem Füllwasser. Das Ausmaß der Bromatkontamination im Beckenwasser war vom Bromidgehalt des Füllwassers abhängig und lag im Mittel bei etwa 0,8 mg/l BrO_3^- . Bromat wird abhängig vom

Volumenstrom und vom Füllwasserzusatz durch die wiederholte Ozonung im Aufbereitungskreislauf stark angereichert. Eine Reduktion der Bromatkonzentrationen im Verlauf der Beckenwasseraufbereitung beispielsweise durch Filtration über Aktivkohle konnte nicht festgestellt werden. Die nachträgliche Entfernung bereits gebildeter Bromatmengen dürfte mit hohem technologischem Aufwand verbunden sein. Zur Senkung der Belastung ist daher eine Verminderung bzw. Vermeidung der Bromatbildung bei der Ozonung durch Optimierung der Verfahrensparameter anzustreben.

- In „Trinkwasserbädern“ bildete sich Bromat nur bei der Desinfektion mit Brom (Mittelwert: 0,4 mg/l BrO_3^-) und Chlorbleichlauge (Mittelwert: 0,15 mg/l BrO_3^-). Die Anwendung von Chlorgas oder Chlor-Chlordioxid führte dagegen zu keiner meßbaren Bromatverunreinigung im Beckenwasser. Chlorbleichlaugen können herstellungsbedingt mit Bromat in Konzentrationen von mehr als 1 g/l verunreinigt sein und stellen somit eine bisher unerwartete Quelle für Bromatkontaminationen im Beckenwasser dar. Eine Minimierung der Bromatkontaminationen im Schwimmbeckenwasser bei der Anwendung von Chlorbleichlauge könnte durch Reinheitsanforderungen bei der Herstellung erreicht werden.
- **Chlorat** war bei der Desinfektion mit Chlorbleichlauge in „Trinkwasserbädern“ in teilweise sehr hohen Mengen von mehr als 140 mg/l im Beckenwasser nachweisbar (Mittelwert: 32 mg/l). Als Ursache wurden Chloratverunreinigungen in den Chlorbleichlaugen von z.T. mehr als 40 g/l gefunden. Das Chlorat entsteht in den Chlorbleichlaugenlösungen durch Disproportionierung von Hypochlorit während der Lagerung bei Raumtemperatur und unter katalytischem Einfluß von Licht.

Chlorat verhält sich wie Bromat im Rahmen des Aufbereitungskreislaufs sehr stabil und wurde nachträglich durch Sorption, Filtration oder Flockung nicht minimiert. Durch geeignete Lagerbedingungen und Reinheitsvorschriften für die Chlorbleichlaugen lassen sich jedoch die Belastungen des Beckenwassers mit Chlorat senken.

- Die Chloratverunreinigungen bei Anwendung von Chlorgas bzw. Chlor-Chlordioxid waren in Freibädern aufgrund des UV-katalysierten Zerfalls von Hypochlorit bzw. Chlordioxid deutlich höher als in Hallenbädern. Bei der Desinfektion mit Chlorgas in Hallenbädern wurde keine nennenswerten Chloratkontamination im Beckenwasser festgestellt, da

verfahrensbedingt kein Chlorateintrag über verunreinigtes Desinfektionsmittel erfolgen kann.

- **Chlorit** entsteht zwar als Nebenprodukt beim Chlor-Chlordioxidverfahren. Aufgrund des hohen Überschusses an freiem Chlor stellt Chlorat jedoch das stabile Endprodukt dar. Die gemessenen Chloritkonzentrationen lagen daher weit unterhalb des für eine Schwimmbeckenwasserverordnung diskutierten Richtwerts von 0,1 mg/l.

Schlußfolgerung aus den vorliegenden Ergebnissen über anorganische DNP:

- Die Ergebnisse zeigen, daß den anorganischen DNP auf dem Gebiet des Schwimmbeckenwassers bislang zu wenig Beachtung beigemessen wurde. Durch die Kreislaufführung des Beckenwassers kann es verglichen mit der Trinkwasseraufbereitung zu einer starken Anreicherung von Bromat und Chlorat kommen. Chlorit ist dagegen im Schwimmbeckenwasser mengenmäßig von untergeordneter Bedeutung, da es in Gegenwart von Hypochlorit instabil ist und sich in Chlorat umwandelt.
- Die im Vergleich zu Trinkwasser sehr hohen Belastungen des Schwimmbeckenwassers mit Chlorat und Bromat sind von gesundheitlicher Relevanz. Eine toxikologische Interpretation und Risikoabschätzung anhand von Trinkwasserrichtwerten gestaltet sich allerdings schwierig, da die orale Aufnahmemenge beim Schwimmen und Baden sich schwer abschätzen läßt und für eine dermale Exposition momentan keine Daten verfügbar sind. Insbesondere der unzureichende toxikologische Erkenntnisstand zu Chlorat läßt derzeit keine abschließende gesundheitliche Bewertung zu. Aus Tierexperimenten ist bekannt, daß Chlorat ein Methämoglobinbildner ist und hämolytische Effekte verursacht. Bromat wird von der IARC in die Gruppe 2B als möglicherweise kanzerogen für den Menschen eingestuft. Für eine tägliche, lebenslange Aufnahmemenge von 6 µg gibt die WHO unter Anwendung eines linearen Modells für die Dosis-Wirkungsbeziehung das zusätzliche Krebsrisiko mit 10^{-5} an. Auf dieser Datengrundlage können toxikologisch noch tolerable Bromatkonzentrationen im Schwimmbeckenwasser zu etwa 0,6 mg/l errechnet werden.
- Aus hygienischer Sicht und im Sinne einer Gesundheitsvorsorge sollten Anstrengungen unternommen werden, die Belastung des Schwimmbeckenwassers mit anorganischen DNP auf die technologisch machbare Minimalkonzentration zu senken.

Organische DNP im Schwimmbeckenwasser und in der Luft:

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Beckenwassers und der Luft von insgesamt 5 Freibädern und 23 Hallenbädern lassen wie folgt zusammenfassen:

- Aufgrund des erhöhten Chlorverbrauchs bildeten sich in Freibädern erheblich höhere Konzentrationen an Organohalogenverbindungen als in Hallenbädern. Der erhöhte Chlorverbrauch in Freibädern ist ursächlich auf den größeren Eintrag an organischen DNP-Präkursoren durch die Badegäste zurückzuführen (Schweiß, Sonnenschutzmittel und Belastungsstoffe aus dem Liegewiesenbereich). Zudem wird das Chlor in Freibädern durch UV-Licht katalytisch zersetzt. Als Hauptkomponenten unter den organischen DNP traten Chloroform sowie die polaren DNP Di- und Trichloressigsäure und Chloralhydrat auf. Die jeweiligen Konzentrationen dieser Substanzen lagen an Tagen mit hoher Besucherbelastung teilweise über 200 µg/l. Das Ausmaß der Verunreinigung mit organischen DNP hing primär von der Anzahl der Badegäste ab und war daher an einzelnen Untersuchungstagen hohen Schwankungen unterworfen. Chloroform kann nur sehr bedingt als Indikatorsubstanz für die Belastung von Freibädern mit organischen DNP gelten, da die Chloroformkonzentrationen nur mit den Gehalten an unpolaren DNP aber nicht mit den Gehalten an polaren DNP korrelieren.
- Das Verteilungsspektrum an organischen DNP in Hallenbädern war abhängig vom Bromidgehalt des Füllwassers sowie von der Art des verwendeten Desinfektionsmittels. Bei der Anwendung von Chlor in „Trinkwasserhallenbädern“ entstanden als mengenmäßig bedeutendste Nebenprodukte Chloroform, Dichlor- und Trichloressigsäure sowie Chloralhydrat in mittleren Konzentrationen zwischen etwa 20 µg/l und etwa 60 µg/l. Chloroform kann in diesen Bädern als Indikatorsubstanz für die Belastung mit anderen Organohalogenverbindungen dienen. Die Desinfektion mit Brom in „Trinkwasserhallenbädern“ führte hauptsächlich zur Bildung von Bromoform, Dibromacetonitril und Dibromessigsäure. Die Konzentrationen an organischen DNP waren im Durchschnitt höher als bei der Anwendung von Chlor, da Brom eine höhere Reaktivität besitzt.
- In Thermal- und Solebädern variierte der Bromidgehalt des Füllwassers sehr stark, so daß sich hier kein einheitliches Bild in der Verteilung der organischen DNP zeigte. Mit zunehmendem Bromidgehalt im Füllwasser dominieren Bromierungsreaktionen gegenüber den Chlorierungsreaktionen und das Verteilungsspektrum verschiebt sich zu den Organobromverbindungen. Es konnte eine lineare Korrelation zwischen dem Bromidgehalt

des Füllwassers und dem prozentualen Bromoformanteil am Gesamt-THM-Gehalt im Beckenwasser hergestellt werden.

- Die THM-Belastung der Luft über der Beckenwasseroberfläche war in Freibädern trotz der höheren THM-Gehalte im Beckenwasser mehr als zehnmal niedriger als in Hallenbädern (Mittelwert etwa $105 \mu\text{g}/\text{m}^3$), da die Durchlüftung in Freibädern ungleich besser ist. Die THM-Konzentrationen in der Luft unterlagen in allen Bädern einer erheblichen Streuung. Allgemein ließ sich kein Zusammenhang zwischen der THM-Konzentration im Wasser und der Belastung der Luft herstellen, da die Emission der THM aus dem Beckenwasser und die Verteilung der THM in der Luft von der Lüftungstechnik und der Intensität der Wasserbewegung beeinflusst werden.

Interne Belastung von Schwimmern mit Trihalogenmethanen

- Bei vergleichenden Untersuchungen von Gelegenheitsschwimmern in Frei- und Hallenbädern wurde eine positive Korrelation zwischen der THM-Konzentration im Blut und der THM-Belastung in der Luft festgestellt. Trotz der hohen THM-Werte im Wasser von Freibädern war daher die Belastung des Bluts beim Freibadschwimmen mit etwa $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ um Faktor vier geringer als beim Schwimmen in Hallenbädern.
- Die Blutbelastung von Leistungsschwimmern während eines 6-tägigen Trainingslagers in einem öffentlichen Freibad waren mit etwa $0,4 \mu\text{g}/\text{l}$ um Faktor 4 höher als der Mittelwert der Untersuchungen von Gelegenheitsschwimmern in Freibädern. Hauptursache für diesen Befund dürfte die höhere orale THM-Aufnahme der Leistungsschwimmer während intensivem Wasserballtraining sein. Trotz der erhöhten Aufnahme konnte aufgrund der schnellen Ausscheidungskinetik von Chloroform auch nach fünftägigem Training keine wesentliche Anreicherung im Blut festgestellt werden. Bei Leistungsschwimmern wurde unter üblichen Hallenbadbedingungen mit Luftbelastungen von etwa $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eine etwa 25%ige Erhöhung der Blutbelastung gegenüber den entsprechenden Untersuchungen bei Gelegenheitsschwimmern ermittelt. Dieser Befund ist mit der erhöhten inhalativen Aufnahmerate durch die höhere Atemfrequenz bei Leistungsschwimmern zu erklären.
- In Untersuchungen von Kindern beim Schulschwimmen lag die Blutbelastung mit THM zumeist unter der analytischen Bestimmungsgrenze. Dieser Befund ist primär mit den niedrigen THM-Werten in Wasser und Luft der Lehrschwimmbäder zu erklären.
- Durch Modellrechnungen konnte gezeigt werden, daß die THM in Hallenbädern weit überwiegend inhalativ aufgenommen werden. Nur in Freibädern trägt der orale Aufnahmepfad wesentlich zur THM-Gesamtaufnahme bei. Über die dermale

Aufnahmerate existieren momentan nur widersprüchliche Literaturdaten. Die THM-Aufnahme bei einem wöchentlichen Hallenbadbesuch von Gelegenheitsschwimmern liegt im Bereich der täglichen THM-Aufnahme über die Luft und über Lebensmittel. Bei Leistungsschwimmern kann regelmäßiges Training in Hallenbädern dagegen zu einer wesentlichen Erhöhung der täglichen THM-Belastung führen.

Schlußfolgerung aus den Ergebnissen über organische DNP

- Die toxikologische Datenlage läßt im Moment keine abschließende Risikoabschätzung für die Exposition von Schwimmern gegenüber Trihalogenmethanen und anderen Organohalogenverbindungen zu. Es sind daher weitergehende Untersuchungen notwendig, um zu einer gesicherten toxikologischen Bewertung der organischen DNP als komplexem Gemisch im Niedrigdosisbereich für den Expositionspfad Schwimmbeckenwasser zu gelangen. Einige der nachgewiesenen Verbindungen haben ein mutagenes Potential oder stehen im Verdacht kanzerogen zu sein. Zudem kann den in der vorliegenden Studie gefundenen Konzentrationen an Organohalogenverbindungen durch synergistische Effekte in Verbindung mit dem freien Chlor und als Gemisch betrachtet eine relevante schleimhautreizende Wirkung zugeschrieben werden.
- Aus Gründen des vorbeugenden Gesundheitsschutzes sollten die Belastungen von Schwimmbädern mit organischen DNP daher auf die technisch machbare Minimalkonzentration reduziert werden.