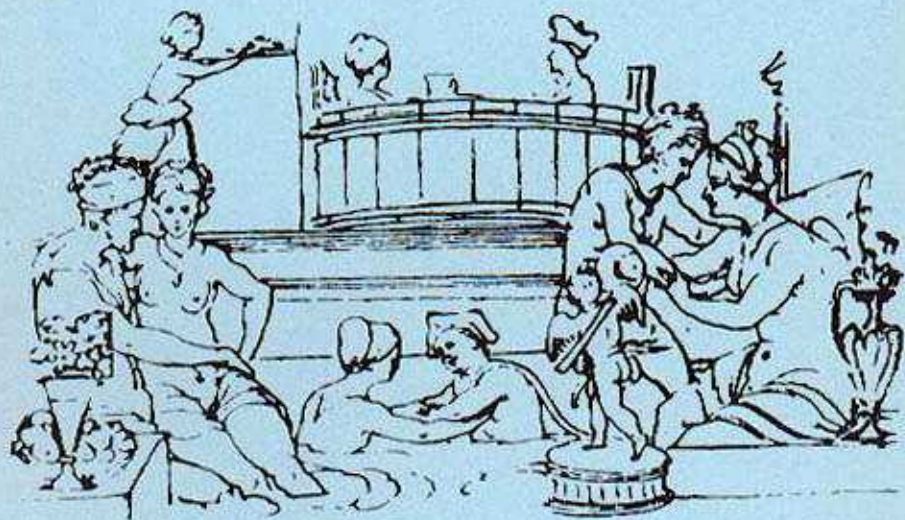


Luft – og vandkvalitet i Helsingebadet ved henholdsvis kloring og ozonering



Eli Dahi
Jens Chr. Pedersen
Ib K. Larsen
Hans H. Ulso
Karl T. Mohr

LUFT- OG VANDKVALITET I HELSINGEBADET
VED HENHOLDSVIS KLORING OG OZONERING

Eli Dahi¹⁾, Jens Chr. Pedersen¹⁾, Ib K. Larsen²⁾, Hans H. Ulsø³⁾
og Karl T. Mohr⁴⁾

1) Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole.

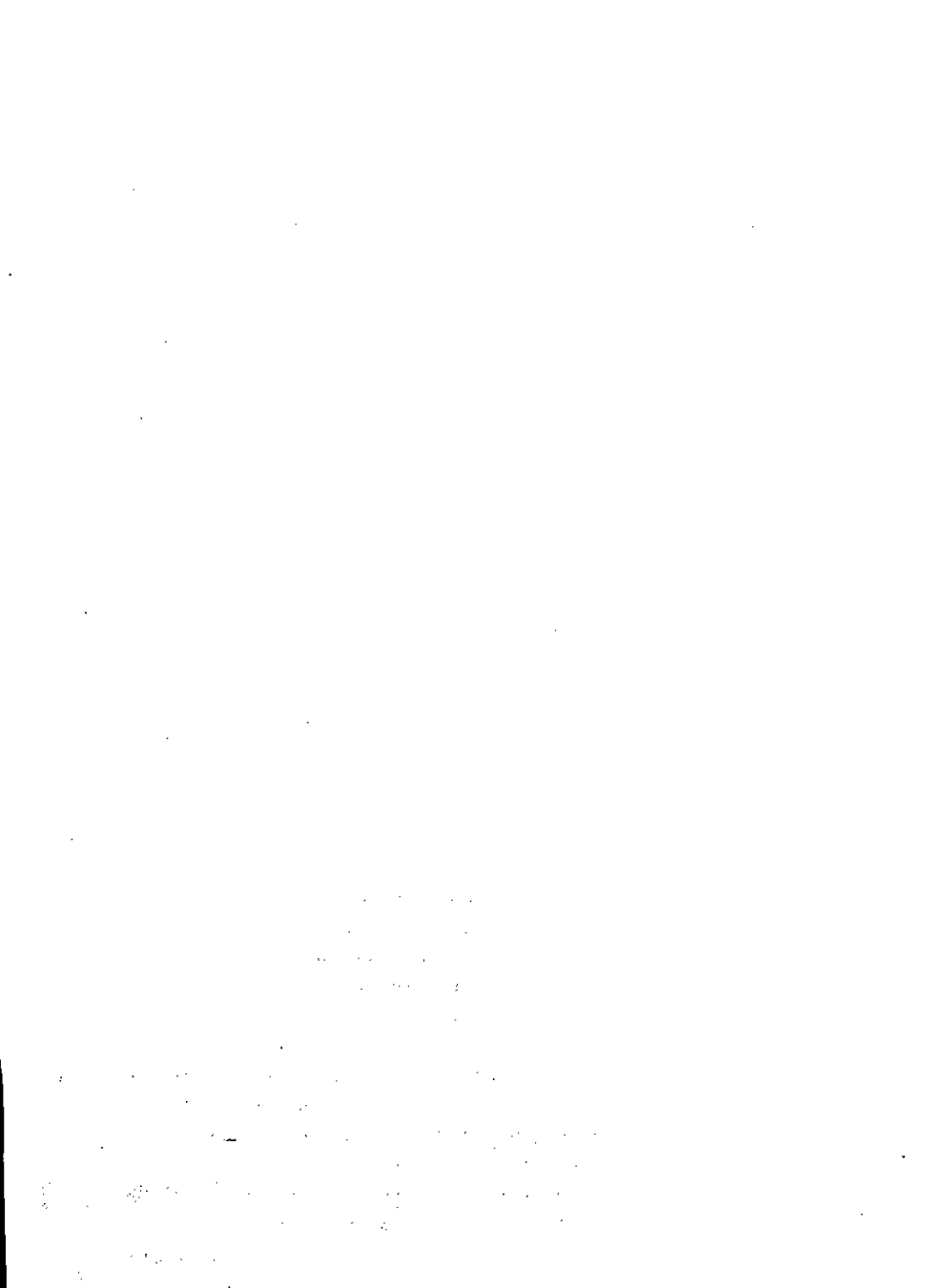
2) Teknologisk Institut.

3) Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen i Hillerød.

4) Helsingebadet.

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
Strandgade 29
1401 København K

August 1984



INDHOLDSFORTEGNELSE

	Side
Forord,	5
1. Resumé,	7
2. Indledning,	13
2.1. Klors problemstilling,	13
2.2. Ozons problemstilling,	14
2.3. Undersøgelsens formål,	16
3. Anlægs- og proceskombinationer,	17
3.1. Beskrivelse af anlæg,	17
3.2. Valg af proceskombinationer,	21
3.3. Praktisk driftsforløb,	24
3.4. Kunstig belastning af bassinet,	27
4. Sikkerhed og nærmiljø,	31
4.1. Ozons toksikologi,	31
4.2. Ozon i vandet,	36
4.3. Ozon i luften,	38
4.4. Simulering af uheld,	40
4.5. Ozons henfald og udvaskning,	44
4.6. Returskylning af filtre,	47
4.7. Diskussion,	47
5. Forurening med mutagene forbindelser,	57
5.1. Indledning,	57
5.2. Undersøgelse af svømmebadsvand,	58
5.3. Mutagen aktivitet i luft,	65
5.4. Diskussion,	65
6. Forurening med trihalometaner,	67
6.1. THM-dannelse,	67
6.2. THM i danske svømmebade,	69
6.3. THM i Helsingebadet,	69
6.4. THM i luft,	73
6.5. Diskussion,	73

	Side
7. Bakteriologisk inaktivering,	75
8. Driftserfaringer,	83
8.1. Indledning,	83
8.2. Bakteriologiske problemer,	83
8.3. Dosering af ozon og klor,	83
8.4. Arbejdsmiljø,	84
9. Konklusion,	85
10. Referencer,	87
11. Bilag: Analysemetodik,	91
11.1. Parametre målt på stedet,	91
11.2. Kemiske laboratorie-analyser,	94
11.3. Mikrobiologiske undersøgelser,	97
11.4. Referencer,	100

FORORD

Ozon benyttes i dag i mere end 2000 europæiske svømmebade, men har ikke tidligere været afprøvet i Danmark til dette formål.

For at tilvejebringe et grundlag for eventuel indførelse af ozon i danske svømmebade var det aktuelt at gennemføre en afprøvning under kontrollerede forhold, bl.a. fordi danske krav til sikkerhed og hygiejne i svømmebade afviger væsentligt fra udenlandske.

I marts 1981 ansøgte Helsingebadet Helsingørskommune om tilladelse til at indføre desinfektion med ozon ved badets undervisningsbassin, forsøgsvis i en étårig periode.

Da ozon er et meget giftigt stof, blev tilladelsen efter samråd bl.a. med Miljøstyrelsen og Arbejdstilsynet givet i marts 1982, på følgende betingelser:

- At der gennemføres en række videregående sikkerhedsforanstaltninger, herunder nedbrydning af ozonoverskudsluft i kulfilter, installation af følsomme ozondetektorer, ventilation af maskinrum samt information til badets personale og gæster.
- At badevandets og halluftens kvalitet undersøges og overvåges nøje bl.a. ved brug af mutagenforsøg (Ames test) og specifikke målinger for ozon.
- At forsøget ledes af en projektgruppe. I projektgruppens arbejde har deltaget:

Henrik Berg,	Cand.Scient., Teknologisk Institut
Ole Bisted,	Ingeniør, Teknologisk Institut
Eli Dahi,	Lektor (Formand), Lth, DTH
Günter Kumini,	Ingeniør, A/S HOH-Vandteknik
Ib Krog Larsen,	Ingeniør, Teknologisk Institut
Karl T. Mohr,	Inspektør, Helsingebadet
Jens Chr. Pedersen,	Cand.Scient., (Sekretær), Lth, DTH
Anne Rancke-Madsen,	Ass. embedslæge, Frederiksborg Amt

Bent Rasmussen,	Amtslæge, Frederiksborg Amt
Jens Steensberg,	Embedslæge, Frederiksborg Amt
H.H. Ulsø,	Stadsdyrlæge, Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen i Hillerød.

Det er klart at ozonering medfører forøgede anlægsudgifter til ozongenerator, aktivt kulfilter samt måle- og sikkerhedsudstyr afhængigt af hvor høj grad af sikkerhed der ønskes/kræves.

Det lå dog uden for projektgruppens målsætning at sammenligne økonomien ved henholdsvis kloring og ozonering af badevand.

Gruppen iværksatte et samarbejdsprojekt: "Sammenligning af luft- og vandkvalitet i Helsingebadet ved henholdsvis kloring og ozonering". Laboratoriet for teknisk Hygiejne stod for forsøgsplanlægning og mutagenforsøg, Teknologisk Institut for måling af klor og ozon, Levnedsmiddelkontrollen i Hillerød for bakteriologiske målinger og Helsingebadet for justering af drift m.v.

Cand.pharm Jørgen Beck ved Sjælsø Vandværk var behjælpelig med analysering af vandprøver for indhold af trihalometaner. Trihalometaner i luften blev målt af Teknologisk Institut.

Laborant Hanne Henriksen og laborant Nils Juul Larsen, begge ved Laboratoriet for teknisk Hygiejne, var behjælpelig med analyse af vandprøver for henholdsvis mutagen aktivitet og kvælstof-forbindelser, kemisk iltforbrug m.v. I forbindelse med projektet fik Laboratoriet for teknisk Hygiejne financieret støtte fra Statens teknisk-videnskabelige Forskningsråd (STVF), fra HOH-Vandteknik og fra Miljøstyrelsen. Endvidere udførte HOH-Vandteknik de maskinmæssige installationer ved Helsingebadet, stillede ozongeneratoren til rådighed og financerede de af Teknologisk Institut udførte målinger.

I henhold til projektet gennemførtes i juli 1982 et intensivt forsøgsprogram, hvor badet var lukket for badegæsterne. På basis af disse forsøg blev det besluttet at åbne badet med det nye anlæg for publikum og fortsætte forsøget indtil juli 1983.

Formålet med denne rapport er, at fremlægge resultaterne af kontrollerede forsøg samt et års drift som grundlag for en stillingtagen til eventuelle fremtidige ozonanlæg i danske svømmebade.

1. RESUME

- Klors problemstilling:** Klor er i dag det altdominerende middel til desinfektion og konservering af svømmebadsvand i Danmark. Efter reaktion med forurenende forbindelser afgivet af de badende giver klor anledning til en eksponering af badende og personale for såvel akutgenererende kloraminer som for langtidsvirkende mutagene og kræftfremkaldende forbindelser.
- Mutagen aktivitet:** Forurening af svømmebadsvand med mutagene forbindelser blev undersøgt efter opkoncentrering v.h.a. XAD2/7 med Salmonella/mikrosomtesten. Kloret svømmebadsvand var såvel i Helsingebadet som i to andre sjællandske undervisningsbassiner mutagent overfor Salmonella typhimurium TA1535 uden levertilsætning. De ved testningen anvendte koncentrationer af organisk stof var endvidere kraftigt bakteriehæmmende. Der blev ikke påvist mutagen aktivitet i luftprøver.
- Trihalometaner:** Bassinvand fra 8 sjællandske svømmebade udviste alle et indhold af trihalometaner, bestemt som summen af kloroform, monobromdichlorometan, dibrommonoklorometan og bromoform, på fra 20 til 120 µg/l. Svømmebadning og arbejde i svømmehaller er derfor i kraft af kloringen forbundet med en vis eksponering for halørganiske forbindelser, hvoraf nogle er vist at være mutagene og/eller kræftfremkaldende i biologiske testsystemer.
- Ozon:** Ozonering synes at være et lovende supplement til klorning, idet der opnås en række umiddelbare fordele ved reduktion af kloraminindholdet og et æstetisk bedre badevand.

Da ozon er et meget giftigt stof må ozonering efterfølges af afozonerung i et aktivt kulfilter inden vandet recirkuleres til badebassinet.

- Helsingebad forsøg:** Ved forsøg i Helsingebadets undervisningsbassin blev en traditionel rensning med flokkulering, sandfilter, delstrøms kulfilter og klordosering (klor/delstrøms kul-drift) sammenlignet med kombinationen flokkulering, sandfilter, ozontilsætning, aktivt kulfilter, kloring. Sammenligningen blev foretaget dels ved naturlig belastning (badebesøg), dels ved kunstig belastning med urin, fæces, sæbe og bakterier under kontrollerede forhold.
- Vandkvalitetsforbedring:** Der blev såvel ved kunstig som ved naturlig belastning opnået en betydelig forbedring af vandkvaliteten ved ozon/kul/klor-driften.
- Trihalometaner:** Ved kunstig belastning af bassinvandet opbyggedes der relativt hurtigt en koncentration af trihalometaner på ca. 50 µg/l. Forureningen nedbringes til 3-4 µg/l ved herefter at gå over til en kombineret behandling med ozon, frisk aktivt kul og klor. Ved længere tids drift stiger indholdet af trihalometaner igen, og nåede i Helsingebadet ved naturlig belastning et niveau på ca. 40 µg/l ved ozon/aktiv kul/klor-drift mod tidligere ca. 60 µg/l ved klor/delstrøms kul-drift.
- Mutagener:** Overgang til ozon/kul/klor-drift var i Helsingebadet forbundet med en mindskning af forureningen med mutagene forbindelser.
- Bundet klor:** Indhold af bundet klor faldt fra et niveau på ca. 1,2 mg/l ved klor/delstrøms kul-drift til 0,3-0,4 mg/l ved ozon/kul/klor-drift og indholdet af organisk stof, målt ved permanganatforbrug, faldt fra 18 mg/l til 8-9 mg/l.

- Bakterietal:** Kulfiltrering under de givne omstændigheder giver anledning til en formodentlig godartet bakteriel vækst efter aozoneringen. For at overholde de bakterielle krav til bassin-vandet er det derfor nødvendigt at klore vandet.
- Et tilfredsstillende lavt indhold af bakteriekim kunne ved det ønskede pH på 7,2-7,4 opnås ved et indhold af frit klor på 0,7-1,0 mg/l. En forurening af overfladen med bakteriebærende urenheder opstod i Helsingebadet, men ville kunne undgås i et bassin med overfladerender.
- Procesvurdering:** De konstaterede vandkvalitetsforbedninger kan ikke tilskrives ozon alene, men derimod kombinationen af ozon, den ved ozonering indbyggede luftning samt kulfiltrering, som tilsammen reducerer indholdet af kloraminer og organisk stof, og (formodentlig derigennem) også reducerer indholdet af mutagene forbindelser og af trihalometaner. Endvidere kan et nyinstalleret og lidt større sandfilter også have medvirket til at forbedre vandkvaliteten.
- Bassinhydraulik:** Driftserfaringerne fra Helsing har vist, at indføring af ozonering eller muligvis blot beluftning i maskinrum, kan bevirke at en del af bassinets forurening med suspenderede stoffer ikke synker til bunds, men holder sig på overfladen. Effekten vil være udtalt i bassiner uden overflade-skvulprender og er uheldig fra såvel æstetisk som infektionshygiejnisk synsvinkel.
- O₃-sikkerheden:** Da ozon er en meget stærk gift, der tillige er tungtopløselig og letflygtig i vand, blev der udover vand- og luftkvaliteten lagt vægt på at undersøge mulighederne for at indføre

ozonering af svømmebadevand sikkerhedsmæssigt forsvarligt.

- O_3 - i halluft: Forsøgene i Helsingebadet viste, at under normal drift, hvor alt ozoneret vand strømmer igennem et velfungerende aktivt kulfilter, inden vandet ledes ind til bassinet, afozoneres vandet totalt, således, at de badende ikke bliver eksponeret for ozon fra generatoren.
- O_3 - i maskinrum: Det blev konstateret, at den afprøvede ozongenerator var fuldstændig tæt. Ved korrekt installation og betjening af anlæg blev det ligeledes vist, at ozonkoncentrationen i maskinrum var lavere end i udeluften.
- O_3 -udslip: I maskinrummet kan udslip af ozon ske ved rørbræk, ved fejlagtig aftapning af ozonholdigt vand eller ved fejlagtig udluftning af de lukkede anlægsdele f.eks. under returskyllning af filtre og udskiftning af filtermateriale. Ved fejlbetjening og mangel på vedligeholdelse af kulfiltre kan der ske udslip af ozon dels til atmosfærisk luft, dels via vandet til halluften.
- Simulerede uheld: Ved simulering af forskellige uheldssituationer blev det vist, at ozonindholdet i halluften kun vil stige langsomt og til et beskedent niveau, afhængigt især af generatorens kapacitet. Selv hvis Helsingeanlæggets maksimale ozonproduktion ledtes ind i bassin vandet, blev den hygiejniske grænseværdi på 0,1 ppm først overskredet efter ca. 140 minutter.
- Vandkontrol: En rédoxsikring monteret ved aktiv kulfiltret vil afbryde ozongeneratoren såfremt et forøget redoxpotentiale, og hermed en forhøjet ozonkoncentration, bliver registreret i det afozo-

nerede vand. Kontinuert overvågning af vandet med redoxafbrydere er et effektivt værn mod de mest oplagte former for driftsuheld ved korrekt vedligeholdelse af elektroderne.

Luftkontrol:

En direkte kontinuert måling af ozonindholdet i halluft og maskinrum med henblik på alarm ved uheld vil betyde en yderligere sikkerhed mod eventuelle ozonudslip.

Skulle der dispenseres for en sådan luftovervågning p.g.a. omkostningerne for ozonmonitor, bør det ved stikprøvekontrol sikres at anlægsdriften er korrekt, således at de badende og badepersonalet ikke bliver eksponeret for ozonudslip.

Personaleuddannelse: Personalet ved bade, som skal benytte ozon, skal forud for installation gives særlig og omhyggelig instruktion om ozons egenskaber og om betjening og vedligeholdelse af anlæg og instrumenter, samt om sikkerhedsforanstaltninger og kontrolmuligheder ved ozoneringsring.

Anlægsgodkendelse: Svømmebade der skal installere ozoneringsring skal forelægge de planlagte anlægs- og kontrolkonstruktioner hos miljømyndigheden med henblik på godkendelse og senere kyndig kontrol af installation og drift.

Konklusion: Forsøgene og den etårige driftsperiode i Helsingebadet har vist, at det er teknisk realistisk at anvende en kombination af ozon/aktivt kul/klor på tilfredsstillende vis m.h.t. sikkerhed, vand- og luftkvalitet til rensning af svømmebadsvand i Danmark.

2. INDLEDNING

2.1. Klor's problemstilling.

Danmark er blandt verdens førende lande indenfor indendørs svømmebadning. Med den tiltagende fritids- og sportsaktivitet må interessen for badningen forventes at tiltage i fremtiden. I Danmark benyttes der ca. 500 tons klor om året i svømmebade, hvilket svarer til et klorforbrug på ca. 20 g pr. badebesøg.

I svømmebadssammenhæng formodes Danmark pr. indbygger at være det mest klorforbrugende land.

Indenfor vandrensningsteknologi råder man i dag over et bredt spektrum af rensningsprocesser. I svømmebade benyttes dog et begrænset udvalg af processer, og blandt disse indtager flokkulering, sand- og kulfiltrering og kloring en dominerende placering /1/. Kloring er hidtil blevet betragtet som enestående og uerstattelig, når det gælder inaktivering af patogene mikroorganismer i cirkulationsvandet og konservering af bassin vandet. Endvidere har det længe været kendt og benyttet, at kloring forbedrer vandets æstetiske kvalitet.

Imidlertid rummer kloringsprocessen en række uønskede virkninger:

- Klor reagerer med ammoniak og aminostoffer under dannelse af især mono- og dikloraminer. Disse biprodukter er stærkt slimhindeirriterende og giver i højere koncentrationer lugtgener og evt. overfølsomhedsreaktioner /2/. Det er almindeligt kendt, at de fleste badende kan tilvænes disse gener, medens andre må undgå badningen helt.
- Klor reagerer med de fleste organiske stoffer under dannelse af kloro-organiske forureninger /3/. De fleste af disse forureninger vil ikke være til nogen form for akut toksicitet eller direkte gener, da de normalt vil forekomme i meget små koncentrationer. Alligevel må de tillægges stor opmærksomhed, da adskillige af disse stoffer i laboratorieforsøg er vist at være mutagene overfor bakterier og pattedyrceller dyrket i kultur og/eller kræftfremkaldende overfor dyr /4/.

- Klor reagerer med halogenider, især bromid, under dannelse af brom /5/. Denne vil igennem tilsvarende reaktioner med organiske stoffer være årsag til dannelse af de mere toksiske bromo-organiske stoffer.
- Under ovennævnte reaktioner fragmenteres molekylerne, således at der dannes letflygtige halo-organiske forureninger /6/. På grund af vandets temperatur og badeaktiviteten vil en del af disse forureninger overgå til halluften. Såvel personalet som de badende eksponeres derved via luftvejene / 7/.

På basis af kendskabet til svømmebadspraksis og viden om tilsvarende forureningsproblemer fra vandværker må det konkluderes, at svømmebadningen og arbejdsmiljøet i svømmehaller, qua kloringen, er forbundet med en vis eksponering dels for akut-generende klora-miner, dels for umærkbare, men muligt kræftfremkaldende stoffer.

2.2. Ozons problemstilling.

Der kendes i dag alternative muligheder for at desinficere svømmebadsvand, f.eks. ozonering, klordioxidering, UV-behandling samt kombinationsprocesserne: klorbromering, klorofotolyse, sonozonering og fotoozonering. Af disse muligheder synes ozonering at rumme en række fordele i forhold til klor /8/:

- Ozon er stærkere desinficerende.
- Ozoneret vand er betydeligt mere æstetisk end klore vand, det gælder både lugt, smag og klarhed.
- Ozon foranlediger ikke inhibering af mikrobiel rensning i filtre - tværtimod vil ozonering bevirke øget bionedbrydelighed.
- Ozon fremstilles på stedet og indebærer derfor ingen transport af gifttromler på landeveje og igennem urbaniserede områder.
- Ozon kan ikke fremstilles i høje koncentrationer, hvorfor akutte forgiftninger ikke kan indtræffe ved eventuelle udslip eller uheld, hvilket kan være tilfældet med klor.

Imidlertid er der tre meget væsentlige usikkerheder knyttet til ozonering i svømmebade:

- Ozon er mutagen /9, 10/ og er toksisk i meget små koncentrationer /11/.
- Ozon er mere flygtig og tungtopløselig i vand end klor.
- Ozon danner i lighed med klor nogle mikroforureninger af typen ozonider, epoxider og peroxider m.fl. /12/, som kan være mutagene /13/.

En absolut forudsætning for brug af ozon i svømmebade er at vandet bliver afozoneret, f.eks. i et aktivt kulfilter, før strømning til badebassinet. Aktivt kul kan være med til at rense vandet yderligere, men er selvfølgelig også med til at fordyre vandbehandlingen.

2.3. Undersøgelsens formål.

Det er projektets overordnede mål, udfra en sundheds- og miljø-mæssig synsvinkel, at skaffe fornøden viden om ozonering især med henblik på senere kvalificeret vurdering af eventuelle fordele og/eller ulemper ved indføring af denne teknologi i danske svømmebade.

Endvidere er det projektets umiddelbare sigte, at Helsingebadets gæster og personale på intet tidspunkt i forsøgsperioden bliver eksponeret for sundhedsskadelige påvirkninger.

3. ANLÆGS- OG PROCESKOMBINATIONER

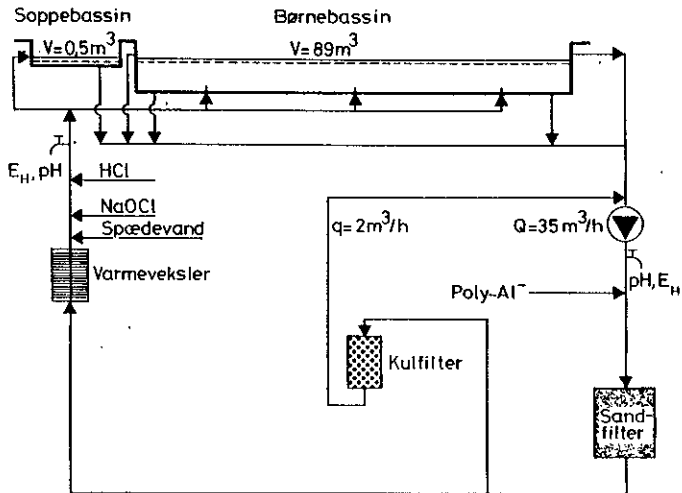
3.1. Beskrivelse af anlæg.

Helsingebadet rummer to bassiner, med to totalt adskilte rensningsanlæg. De i nærværende rapport omtalte installationer, forsøg og resultater gælder kun det lille bassin, børnebassinet. Dette bassin er hydraulisk forbundet med et mindre soppebassin.

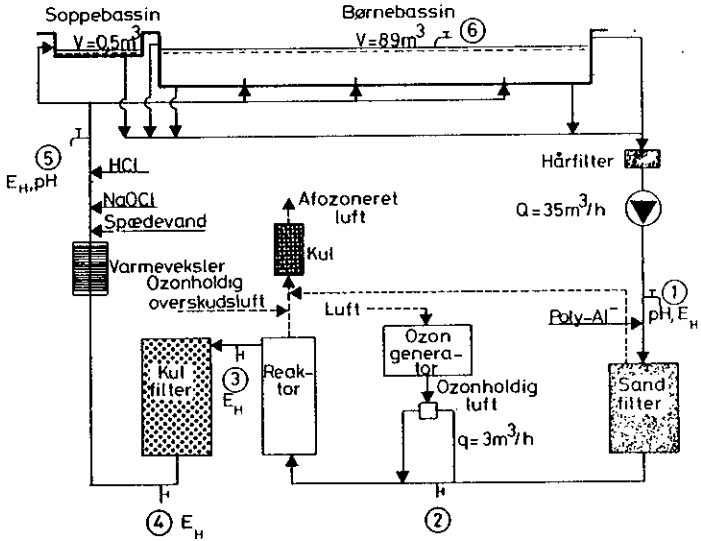
Indtil ultimo juni 1982, blev vandet rensset, som fremgår af figur 3.1, ved aluminiumsflokning, partiel kulfiltrering, sandfiltrering og kloring (Anlæg I).

Primo juli 1982, blev anlægget ombygget som fremgår af figur 3.2 (Anlæg II). Anlæg II har et større sandfilter og et større helstrøms-kulfilter. Ozonbehandling med Bonozon ozongenerator type U25/200D fra Chemie und Filter GMBH er indskudt mellem disse to filtre. Al overskudsluft fra sandfilter, ozonreaktor og kulfilter bliver ført til udeluften via et luftkulfilter.

Anlægsdimensioneringen fremgår af tabel 3.1. Svømmehallen rummer totalt ca. 3000 m³ luft. Luftsiftet reguleres automatisk efter luftfugtighed, og luften udskiftes gennemsnitligt 5 gange i timen.



Figur 3.1. Principskitse for anlæg I, hvor bassinvandet blev renset ved Al-flokning, partiel kulfiltrering og højkloring ved $\text{pH} = 7,8$.



Figur 3.2. Principskitse for anlæg II, hvor bassin vandet bliver renset ved Al-flokning, kulfiltrering af hele vandstrømmen, ozonering, kulfiltrering og kloring.

Tabel 3.1. Specifikation for anlæggene.

ANLÆG	REAKTOR	Dimensioner i m l x b x d - Ø x h	Total volu- men m ³	Flow m ³ /h	Nomin. opholds- tid min.	Aktiv højde m	Filter hastig- hed m/h
I + II	Børnebassin	12,5 x 7 x 1	89	35	156	1	-
	Soppebassin	2,5 x 1 x 0,2	0,5	?	?	0,2	-
I	Sandfilter	- 1 x 1,2	1,2	35	2,1	0,8	45
	Kulfilter	- 0,3 x 1,5	0,45	2	12,6	1,2	6
II	Hårfilter	- 0,3 x 0,4	0,12	35	0,2	-	495
	Sandfilter	- 1,3 x 1,8	2,3	35	3,9	1	26
	Ozondosator	- - -	-	3	-	-	-
	Ozonskakt	- 1 x 1,2	1,2	35	2,1	1,2	31
	Kulfilter	- 0,9 x 1,8	1,6	35	2,7	1,5	55
	Luft kulfil- ter	- 0,3 x 0,6	0,18	?	?	0,5	-

3.2 Valg af proceskombinationer.

De på figurerne 3.1 og 3.2 skitserede proceskombinationer i anlæg I og II gælder perioderne henholdsvis indtil 30. juni og efter 1. august 1982. I den mellemliggende juli måned udførtes forsøg med anlæg II under forskellige driftsbetingelser og hermed proceskombinationer. De benyttede proceskombinationer og forsøgsperioders rækkefølge m.v. fremgår af figur 3.3.

Der skelnes mellem fem proceskombinationer IIa-IIe. Af tabel 3.3 fremgår at disse forsøg kan være egnede til undersøgelse af ozondriftens sikkerheds- og arbejdsmiljømæssige aspekter, samt til undersøgelse af ozon/kuls indflydelse på vand/luftkvalitet. Derimod tillader de udvalgte proceskombinationer ikke en nærmere skelnen mellem henholdsvis ozons og kuls virkninger.

I driftsperioden efter 1. august 1982 har ozongeneratoren periodvis været slukket (jfr. tabel 3.2) for at sammenligne vandkvaliteten ved ozon/kul/klor-drift med (partiel) kul/klor-drift under naturlig belastning af svømmebadsvand.

1982	UGE		27					28					29					30					31												
	23	24	25	26	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33		
	DATE																																		
BADEGÆSTER			HALLEN ER LUKKET FOR B.G.																																
BELASTNING			NATURLIG					INGEN (DRIKKEVAND)					KUNSTIGT MIXT					*MIXT STR. FACALIS					INGEN					NATURLIG							
BASSINDÆKKE			LUKKET HAL																																
ANLÆG			ÅBEN HAL • HEAD SPACE • KLOKKE																																
PROCES			LUKKET HAL																																
	I	II _a	II _b	II _c	II _d	II _e	II _f	II _g	II _h	II _i	II _j	II _k	II _l	II _m	II _n	II _o	II _p	II _q	II _r	II _s	II _t	II _u	II _v	II _w	II _x	II _y	II _z	II _{aa}	II _{ab}	II _{ac}	II _{ad}	II _{ae}	II _{af}		
HÅRFILTRERING	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
AI-FLOKNING	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
SANDFILTRERING	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
OZONERING	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
KULFILTRERING	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
KLORING	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Figur 3.3. Forsøgsbetingelser og proceskombinationer ved de kontrollerede desinfektionsforsøg, juli 1982.

Tabel 3.2. Driftsbetingelser i perioden august 1982 - juni 1983 med naturlig belastning af bassinvandet.

Periode	Fase	Procesmæssig karakteristik
1/8-30/9	II	ozon/kul/klor
1/10-29/10	I'	delstrøms kul/klor
30/10-3/11	III	kul/klor
4/11-22/12	II	ozon/kul/klor
23/12-1/1	III	kul/klor
2/1-20/1	II	ozon/kul/klor
21/1-26/1	III	kul/klor
27/1-30/3	II	ozon/kul/klor
1/4-16/5	III	kul/klor
17/5-16/6	II	ozon/kul/klor
17/6-20/6	III	kul/klor
21/6-30/6	II	ozon/kul/klor

Tabel 3.3. Forsøgsperioderne med deres respektive overordnede procesmæssige karakteristik og formål.

Anlæg/fase	Procesmæssig/karakteristik	Formål
I	Kul/klor	Gl. drift
IIfa	Kul	Rensning af vand og anlæg.
IIfb	Ozon/kul	Sikkerhedsmæssig undersøgelse af O ₃ -drift.
IIfc	Ozon	Simulering af uheld med udslip af ozon.
IIfd	Klor	Vand/luft-kvalitets undersøgelse.
IIfe	Ozon/kul/klor	Vand/luft-kvalitets undersøgelse.
IIff	Ozon	Simulering af uheld med udslip af ozon.
II	Ozon/kul/klor	Ny drift
III	Kul/klor	Ny drift uden ozon

3.3. Praktisk driftsforløb.

Samtidig med at Helsingebadet blev lukket for publikum den 30. juni 1982, blev anlæg II installeret, soppebassinet koblet to-talt fra og bassinvandet skiftet ud med frisk vandværksvand. Bassinet blev overdækket med en 0,15 mm tyk plastdug, der sluttede rimelig tæt til kantfliserne og var hævet ca. 30 cm over vandoverfladen.

Vandcirkulationspumpen blev sat igang og vandet blev sand- og kulfiltreret uden nogen form for kemikaliedoseringer i 2 døgn (fase IIa, jfr. figur 3.3).

Herefter blev ozongeneratoren sat igang med fuld ydelse i 5 døgn (faserne IIb og IIc), og målinger blev foretaget som beskrevet i kapitel 3. Der blev derefter slukket for ozongeneratoren og plastmembranen blev fjernet.

I de efterfølgende to faser (II d og II e) blev bassinet belastet ved kontinuert tilsætning af en urinmix, jfr. afsnit 3.4.

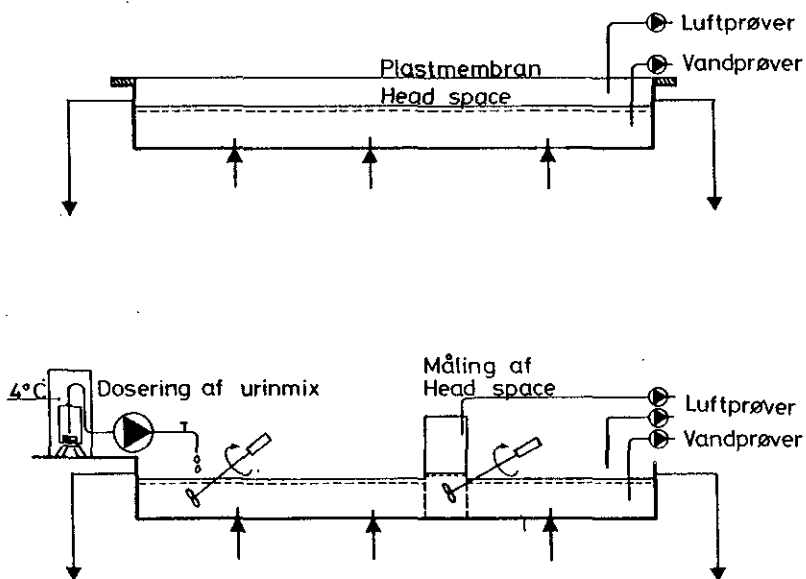
I stedet for plastmembrandækket, blev der nu etableret et "dynamisk head space" ved at placere en 200 l beholder, med bunden i vejret og åbningen 5 cm nede i vandet midt over en roterende propel, se figur 3.4.

I kloringsperioden (fase II d), blev hypoklorit- og saltsyre-doseringen styret for at opnå et frit kloroverskud på 1,2 mg/l og et pH på 7,7.

I ozon/kul/klor-perioden (fase II e) var ozongeneratoren i funktion på automatisk reguleret ydelse, vandet cirkulerede igennem kulfiltret og der blev tilstræbt et frit kloroverskud på 0,3 mg/l og pH på 7,3 ved hjælp af hypoklorit og saltsyre doseringerne.

Ved alle forsøg i faserne IIa, IIb, II d og II e, tilstræbtes der stationær proceshydraulik; d.v.s. doserings- og kontrolforhold således at vand- og luftkvalitetsparametre forbliver konstante med tiden eller bevæger sig jævnt mod en ligevægtstilstand. I modsætning hertil repræsenterer faserne IIc og II f en momentan ændring, der bestod i afkobling af kulfiltrering for derved at simulere en uheldssituation og måle følgevirkningerne for bassinets vand og luft som funktion af tid.

I driftsperioden 1/8-82 til 30/6-83 blev der åbnet for badning i bassinet, således at bassinvandet blev naturligt belastet. Det blev tilstræbt at finde et kloringsniveau som ved pH 7,2-7,4 og lavest mulig klordosis giver en sikker bakteriocid effekt. I to perioder blev ozongeneratoren slået fra med henblik på en særskilt vurdering af effekten af det ny sandfilter og af kulfilteret.



Figur 3.4. Principskitse for de to opstillinger til kontrol af luft/væskemassetransport af ozon og trihalometaner ved forsøgsbassinet.

3.4 Kunstig belastning af bassinet.

Den naturlige belastning af svømmebade er kun undersøgt i ringe omfang og formodes at være meget varierende. Følgende tal blev lagt til grund for sammensætning og dosering af kunstig belastning:

En badegæst udskiller pr. badebesøg:

0,6 g N fra urin og sved /1, 2, 14/

0,5 g opløseligt organisk stof fra kroppens overflade i
øvrigt /14/

10^7 bakteriekim /1, 14/.

Der blev fremstillet en "urinmix" ud fra dagsfrisk human urin og fæces. Det ville selvsagt være mere bekvemt at fremstille en sådan blanding syntetisk ved at blande kemikalier med en velkendt sammensætning; men ved at bruge de naturlige ekskretorer blev der opnået en mere kompleks sammensætning. For at efterligne svømmebadsvandets belastning med sæbe, blev der tilsat natriumlaurylsulfat, der endvidere virkede stabiliserende på suspensionen. Desuden blev der tilblandet en kultur af *Streptococcus faecalis* for at undersøge anlæggets desinficerende kapacitet.

Da urin indeholder ca. 1,2% N, /15/, svarer den ønskede N-belastning til ca. 50 ml urin pr. badebesøg. Idet ca. 20% af fæces er organisk stof* /16/ kan de 0,5 g organisk stof tilføres med 2,5 g fæces pr. badebesøg eller f.eks. 2,0 g fæces plus 0,3 g natriumlaurylsulfat. Endelig indeholder en opdyrket bakteriekultur erfaringsmæssigt ca. 10^9 kim pr. ml, hvorfor der skal doseres ca. 0,01 ml bakteriekultur pr. badebesøg.

Ved en belastning af bassin vandet på 1 badebesøg pr. 2 m^3 rensed vand (0,5 badegæster pr. time pr. m^3 bassin vand) kan bassinets badebesøg opgøres til 200 badebesøg pr. dag (12 h). For at undgå

*Her tages ikke hensyn til at en væsentlig del af fækal organisk stof er uopløselig, samt at en del af fæces består af kvælstofholdige forbindelser.

diskontinuitet i doseringen blev der beregnet med 400 badebesøg pr. døgn. Fornøden dosering pr. døgn bliver således:

20 ℓ urin
 0,8 kg fæces
 0,12 kg natriumlaurylsulfat
 0,004 ℓ Str. faecalis kultur (10^9 kim/ml)

Under planlægningen af forsøgene syntes ovennævnte dosering urimelig høj m.h.t. C og N, medens det blev anset for ønskeligt at overdosere bakterietilsætningen noget. Der blev derfor doseret pr. døgn:

5,8 ℓ urin
 1,7 ℓ natrenovation (ca. 25% fæces, 75% urin)
 1,7 ℓ vand
 0,007 kg natriumlaurylsulfat
 0,004 ℓ Str. faecalis kultur ($0,52 \times 10^9$ kim/ml)

 9,3 ℓ "urinmix" pr. døgn

I alt blev ca. 110 ℓ urinmix fremstillet og homogeniseret. Blandingen blev fordelt på 10 liters polyætylen beholdere og frosset ved -20°C . Disse beholdere blev optøet og benyttet ad hoc.

Det har siden vist sig, jfr. tabel 3.4, at belastningen af bassinvandet har været stærkt underdimensioneret, således at de grundliggende beregninger ovenfor må anses for at være mere realistiske end den foretagne belastning. Medvirkende hertil har været, at den indsamlede urin med et N-indhold på ca. 0,5% har været væsentligt mindre koncentreret end de benyttede tabelværdier, der gælder for en døgn gennemsnitlig urin.

Endvidere blev urinmixens bakterieflora stærkt decimeret ved dybfrysning og henstand i den koncentrerede mix, men dette blev omgået ved separat dosering af frisk Str. faecalis kultur ($2,4 \times 10^9$ kim/ml).

Tabel 3.4. Sammensætning af urinmix (g/l) bestemt ved analysering før og efter en henstand af optøet urinmix i køleskab svarende til doseringstiden.

Parameter	Frisk	Efter 24 hs henstand
Suspenderet stof	2,02	2,06
Suspenderet stofglødetab	1,42	1,34
Tørstof, total	18,8	21,4
Tørstof glødetab	10,3	11,7
Kemisk iltforbrug med dikromat	18,0	21,1
Filtrerbart kemisk iltforbrug	14,2	17,5
Ammoniak-N	2,3	3,1
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- - \text{N}$	0,0	0,0
Kjeldahl-N, total	4,4	4,7
Opløst Kjeldahl-N	3,8	4,2

4. SIKKERHED OG NÆRMILJØ

4.1. Ozons toksikologi.

Ozons toksiske effekter kendes næsten udelukkende fra eksponering for gasformigt ozon. Det hænger sammen med, dels ozons vigtige rolle indenfor luftforureningen, dels at ozon er tungt opløseligt og derfor let flygtigt fra vand, jfr. figur 4.1.

Traditionelt beskæftiger man sig med ozons akutte giftighed. Af sådan litteratur kan fremgå, at korttids eksponering for koncentrationer op til 2000 ppm er uden toksiske følger, jfr. figur 4.2.

Nyere undersøgelser af ozons toksikologi har imidlertid afsløret, at ozon er betydelig farligere end først antaget. Det er rapporteret, at 5 ppb ozon kan bevirke nedsat elektrisk aktivitet i hjernen, selv ved kortvarig eksponering, jfr. tabel 4.1.

Endvidere menes ozon at være mutagent overfor mennesker. Ozon har vist sig at kunne forårsage kromosomforandringer på biologiske testsystemer såvel som i mennesker /9, 10/. Disse effekter er væsentlige i betragtning af, at en del forskere mener, at der næppe findes en hygiejnisk helt sikker grænseværdi for genotoksiske stoffer /17/. Ved brug af ozon i svømmebade er der således al mulig grund til at sikre badepersonalet og badegæsterne mod ekstraeksponering for ozon.

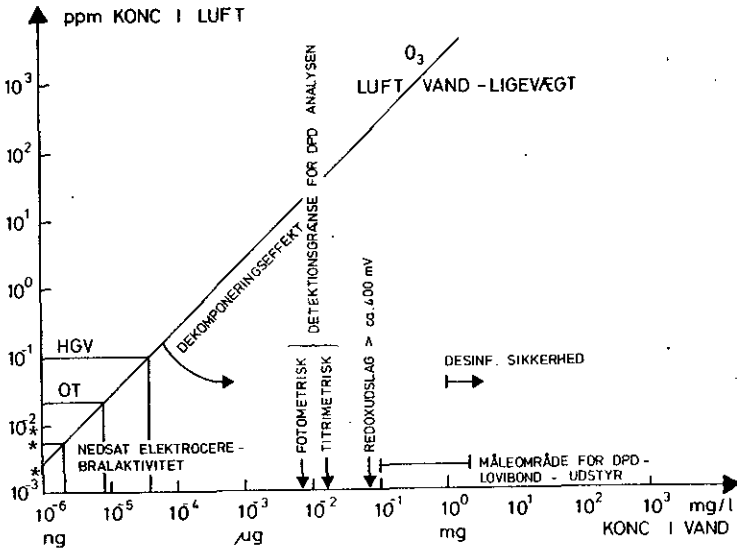
Problematikken som er illustreret i figur 4.1 blev påpeget af Axt /18/ allerede i 1950'erne, men senere tilbagevist som stærkt overdrevet /19/. Spørgsmålet om den mulige ekstraeksponering for ozon i svømmebade er derfor kun undersøgt i begrænset omfang; i Schweiz tillades endog direkte ozonering af bassin vandet. Undersøgelser i sådanne bade /20/ har vist at

- halveringstiden for ozon i svømmebadsvand er meget variabel fra bad til bad (25-90 min.)
- elimineringen af ozon fra svømmebadsvandet forøges kraftigt under badning

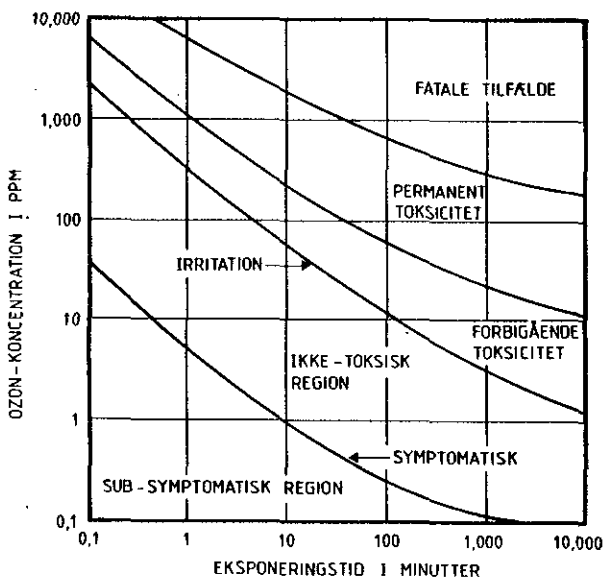
- forholdet mellem luft- og vandkoncentrationer af ozon er stærkt variabelt fra bad til bad
- den hygiejniske grænseværdi (HGV) på 0,1 ppm ozon i svømmehalsluft kan overskrides ved ozonkoncentrationer i bassinvand på 0,01 mg/l.

Tiefenbrunner /21/ har målt overskridelser på indtil 13 gange HGV i halluft over direkte ozonbehandlet bassinvand.

En effektiv og sikker afozonerings af cirkulationsvandet er derfor nødvendig for at sikre badegæster og -personale mod ekstraeksponering for ozon.



Figur 4.1. Teoretisk kurve for koncentrationen af ozon i luft, der er i lige-vægt med ozon i vand ved 28°C. Figuren viser måleområderne for stoffet i vand (DPD- og redoxmetoder) samt i luften (angivet med * for forskellige metoder).
 HGV: Hygiejnisk grænseværdi (for arbejdsmiljø).
 OT: Organoleptisk tærskel (lugt).



Figur 4.2. Traditionelt angives ozons akutte giftighed; det siger noget om hvad man kan forvente ved uheld, men intet om eventuelle skader ved langtidseksposering for mindre koncentrationer /22/.

Tabel 4.1. Helbredsskader på mennesker som følge af miljøbetinget eksponering for ozon og fotokemiske oxidanter samt anbefalede alarmniveauer. Fra /11/.

Ozonkonc. ppb	Ekspone- ringstid h	Anbefalet ¹⁾ alarm niveau	Effekt
5 ²⁾	-	-	Nedsat elektrisk aktivitet i hjerne.
20 ²⁾	-	-	Kan sanses ved lugt.
50	15-30	-	Tærskel for irritation af respirationsveje.
65	-	-	Hæmning af sportslig præstation ved konkurrenceløb.
70	2	I	
100	1	II	Indåndingsbesvær. Skolebørn i Tokyo fik ved længere exponering hovedpine og nedsat respiratorisk funktion.
250	2,75	-	Biokemiske ændringer i blodserum's enzymatiske aktivitet.
250	-	-	Astmatilfælde ved døgn-maxima igennem 14 dage.
300	-	III	Brat hosteanfald og brystgener hos unge.
370	2.75	-	Biokemiske ændringer i serum enzym aktivitet og membran ændringer for blodlegemer. Tab af arbejdsevne i adskillige timer.
370	2	-	Nedsat lungefunktion p.g.a. reduceret lunge elasticitet, øget luftvejsmodstand og alveoleansamlinger.
500	2,75	IV	Tydligere biokemiske ændringer i blodenzymerne samt beskadigelse af røde blodcellemembraner. Personerne blev syge og var ude af stand til at arbejde i flere timer.
700	2	-	Betændelse i de øvre respiratoriske veje. Hoste ved dyb indånding. Åndenød. Forværring af symptomerne ved let kraftudfoldelse.

1) I - årvågenhed, II - Gul alarm, III - Rød alarm, IV - Katastrofealarm.

2) Der blev målt op til 30 ppb uder Helsingforsøgene i udeluft under fint sommervejr.

4.2. Ozon i vandet.

For at undersøge generatorens ydeevne og de maksimalt opnåelige ozonkoncentrationer med henblik på vurdering af sikkerheden ved normaldrift, gennemførtes ozoneringsforsøg med et minimum af ozonforbrugende stoffer i anlægget.

Bassinet blev fyldt med vandværksvand og dette blev cirkuleret igennem sand- og kulfiltre i to dage svarende til 17 hydrauliske gennemstrømninger (fase IIa, jfr. figur 3.3). Herefter blev der tændt for ozongeneratoren på 100% ydelse i yderligere fem dage (fase IIb). Herved blev vandet så rent som praktisk opnåeligt, og ozonforbruget i vandet reduceredes til det mindst mulige. De målte ozonkoncentrationer må derfor formodes at være de højest opnåelige i Helsingebadet.

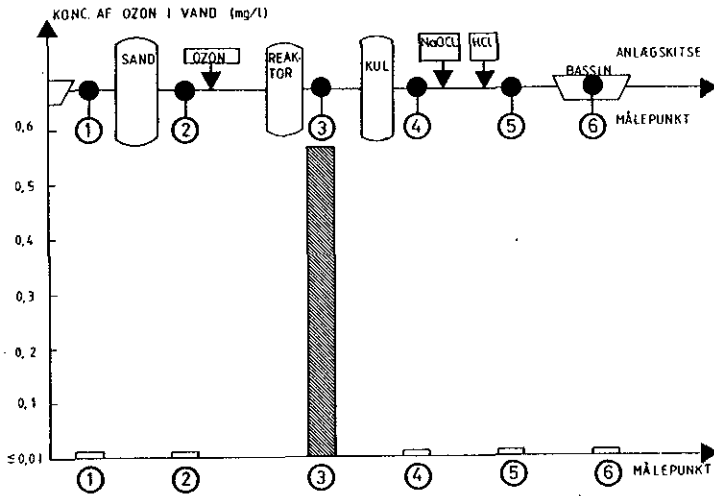
Af figur 4.3 fremgår, at den maksimalt opnåelige ozonkoncentration ved ozonreaktoren er på 0,57 mg/l, samt at ozon er umålelig (<0,01 mg/l) efter kulfilter og følgelig også i de øvrige målepunkter i anlægget.

Nettoydeevnen for ozongenerator og -doseringsudstyr kan således beregnes til $35 \times 0,57 = 20$ g/h. Dette er i rimelig overensstemmelse med at ozongeneratorens nominelle ydeevne er, fra fabrikantens side, angivet til 25 g/h.

Forsøget viser klart at kulfiltret, under "normal" drift, er i stand til at fjerne selv de højest opnåelige ozonkoncentrationer, således at ozon ikke længere kan spores i vandet.

Under forsøget rummede kulfiltret friskt kul. Det formodes at konditionering og ældning af kulmaterialet ikke kan have negativ virkning på filtrets evne til at afozonere vandet.

Det må bemærkes, at ozonkoncentrationen ved ozonreaktoren (målepunkt 3), tilsyneladende kan variere væsentligt ved automatisk drift af generator. Under automatisk drift, skifter ozongeneratorens ydeevne mellem 100, 75, 50 og 0% af det maksimale. Det blev konstateret, at ozonkoncentrationen ved reaktoren kan falde til 0,06 mg/l når ozonydelsen er styret af et redoxpotential på minimum 740 og maksimum 840 mV.



Figur 4.3. Ozonkoncentrationsprofil for anlægget i fase IIb; renest mulig vand, maksimal ozondosering, ingen andre tilsætninger.

4.3. Ozon i luften.

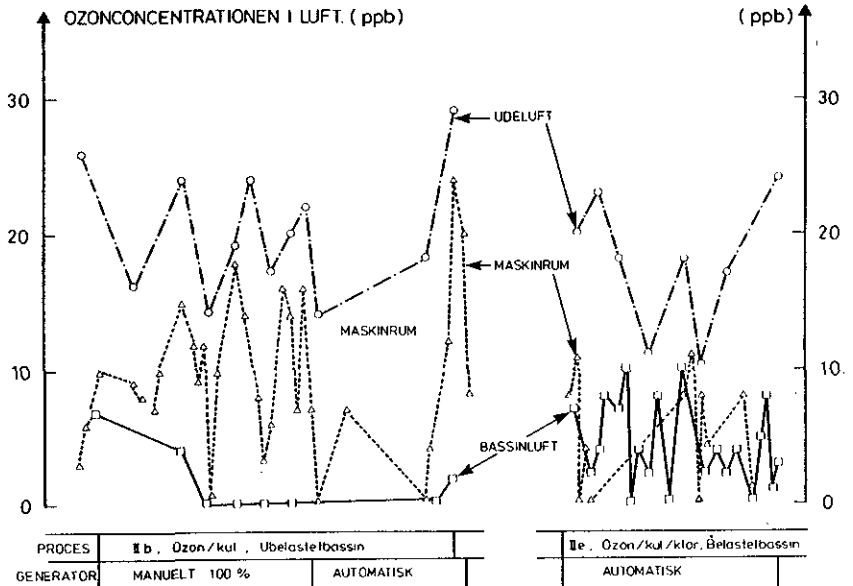
Under ozoneringsforsøgene i faserne IIa, IIb og IIe, blev koncentrationen af ozon målt ved bassinoverfladen i maskinrummet og i udeluften. Måleresultaterne er angivet i figur 4.4, punkterne repræsenterer maksimumsværdierne for de kontinuert målte ozonkoncentrationer.

Af figur 4.4 fremgår at udeluften i måleperioderne under hallens lukning juli 1982 indeholdt 10-29 ppb ozon. De højeste koncentrationer er målt hen på eftermiddagen i fint sommervejr.

Under kulfiltrets "normale" drift er der ikke i denne måleperiode målt ozonkoncentrationer i bassinluften, der er højere end 10 ppb. I perioden med badende i ozonbehandlet vand er der i halluften konstant fundet lavere ozonkoncentrationer end i udeluften. I situationer med 50 ppb i udeluften er der målt op til 40 ppb i halluften. De højeste halluftkoncentrationer er målt under kraftig badebelastning, hvilket kan skyldes det heraf følgende større friskluftskifte.

Som nævnt i afsnit 4.2, har ozonkoncentrationen i bassinvandet været under detektionsgrænsen for ozon/vandanalysen. De her angivne målinger viser klart, at opløst ozon i bassinvandet, under normal drift, er totalt uden betydning for bassinluftens indhold af gasformigt ozon.

Endvidere fremgår af figur 4.4, at maskinrumluftens ozonindhold til enhver tid, var lavere end udeluften, men ofte noget højere end bassinluften. Det kan således ikke udelukkes at ozongeneratoren eller de øvrige installationer forurener maskinrumluftens med ozon, men det kan konstateres at denne forurening er mindre end normalt i udeluften ved solskinsvejr. De noget øgede ozonkoncentrationer i maskinrummet i forhold til halluften kan i høj grad skyldes tilførsel fra udeluften eller selve håndteringen ved udtagning af vandprøverne.



Figur 4.4. Målte maksimumskoncentrationer af ozon i udeluften, i maskinrumluften og bassinluften under ozonatorens drift. Bassinluften blev udtaget under plastmembran i I Ib og under "klokke" med luft/vandmøring i I Id.

4.4. Simulering af uheld ved afkobling af kulfilter.

Da kulfiltret er det egentlige værn mod eksponering af badepersonalet og -gæsterne for ozon, var det af betydning at undersøge, hvor hurtigt og i hvilke koncentrationer ozon vil udslippe til bassinvandet og bassinluften ved afkobling af kulfiltret. Total afkobling af kulfilter kan tænkes at indtræffe f.eks. ved fejlbetjening af anlægget under returskylning af filtret.

Helsingebadets ozoneringsanlæg er således installeret at generatoren automatisk bliver slået fra, hvis redoxpotentialen nedstrøms for kulfiltret (målepunkt 4, jfr. figur 3.2) overstiger en vis værdi f.eks. 450 mV. De ved disse eksperimenter simulerede uheld må således betragtes som de "værst tænkelige" hvor såvel kulfilter som redox-sikringsmekanismen svigter.

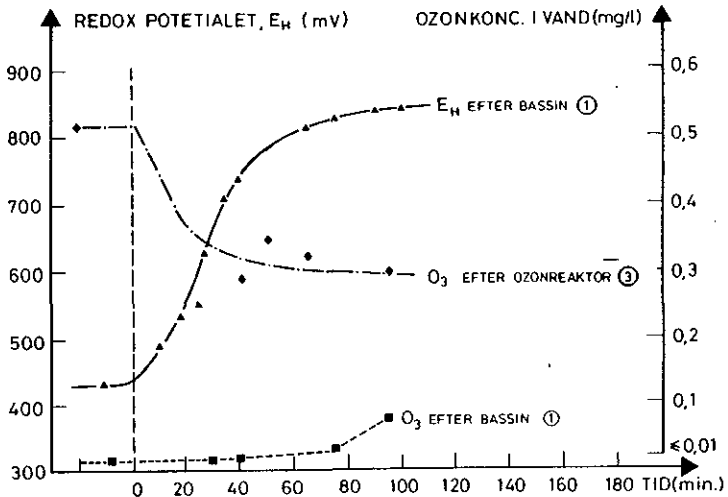
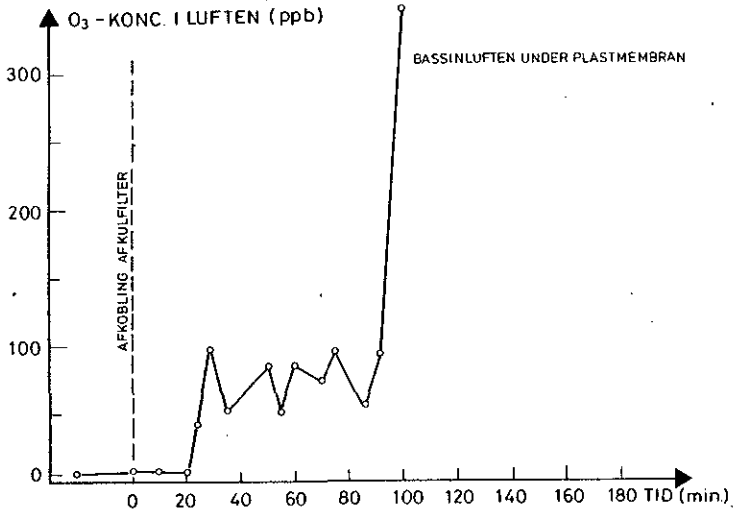
Resultaterne er vist på figur 4.5 for ikke-belastet rent vand (fase IIc) og figur 4.6 for belastet vand (fase II f).

Afkobling af kulfilter har vist sig at reducere koncentrationen af ozon i målepunkt 3, efter ozonreaktor. Dette hænger formodentlig sammen med at nivellering af trykfaldet over kulfiltret i sig selv kan medføre begrænsning i ozondosatorens effektivitet.

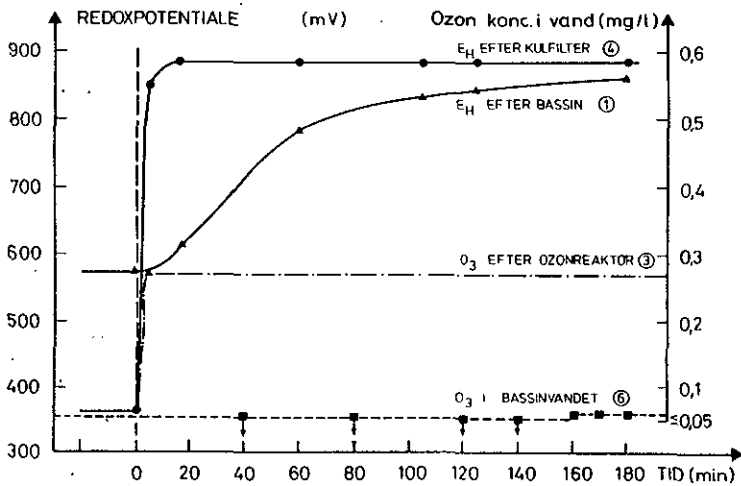
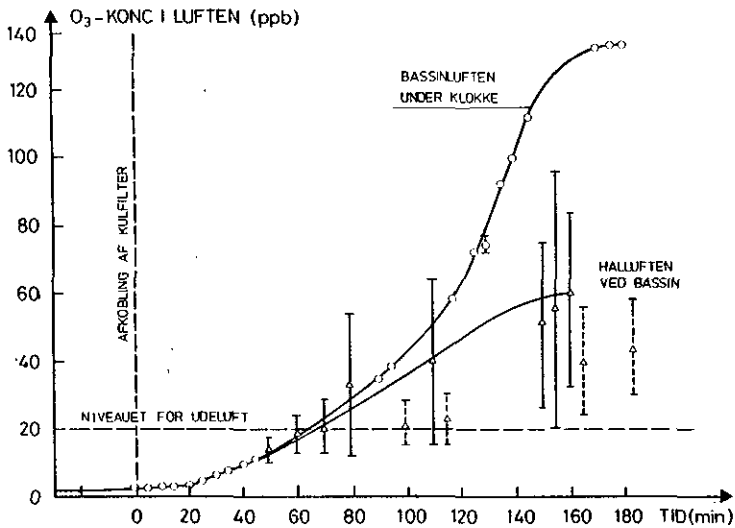
Af figurerne 4.5 og 4.6 fremgår at redoxpotentialen efter kulfilter stiger momentant ved afkobling af kulfiltret. Såfremt ozongeneratoren ikke slår fra vil ozon forekomme i målelige og sundhedsskadelige koncentrationer i bassinvandet og i bassinluften. Under de betragtede forsøgsomstændigheder tog det dog mere end 60 minutter før bassinluften nåede op på en koncentration svarende til den hygiejniske grænseværdi på 100 ppb.

Ved gradvis tilførsel af ozonholdigt vand udenom kulfiltret, vil redoxpotentialen efter kulfilter ved målepunkt 4 stige ganske langsomt samtidig med at ozonkoncentrationen også stiger, jfr. figur 4.7 øverst. Aftegnes redoxpotentialen som funktion af ozonkoncentrationen, fremgår det tydeligt at redoxpotentialområdet mellem 400 og 550 mV er praktisk anvendeligt som et kritisk område. Stiger redoxpotentialen over dette kritiske interval vil ozonkoncentrationen i vandet være over 0,03 mg/l og ozongeneratoren bør afbryde automatisk.

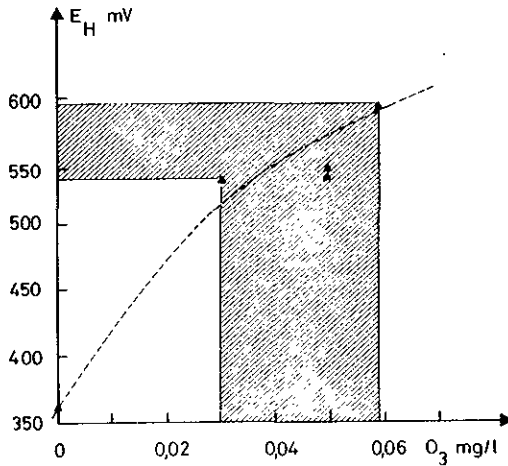
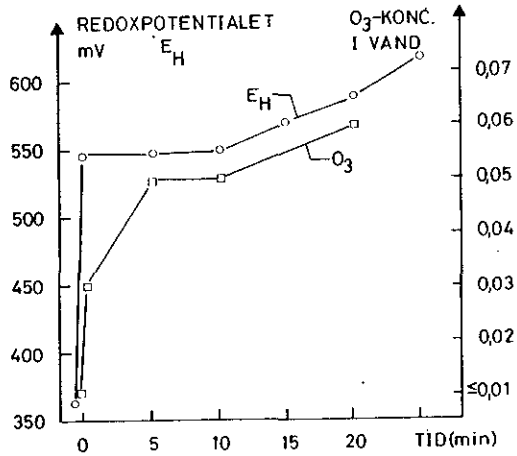
Redoxafbryderen synes at være en god og følsom sikring mod eventuelle uheld, hvor afozonering af vandet i kulfiltret svigter helt eller delvist.



Figur 4.5. Ændringer af ozonkoncentrationen i bassinluften samt af ozonkoncentrationen og redoxpotentialet i vandet som følge af afkobling af kulfiltret under ozonering af vand med et minimum af ozonforbrug (forsøgsfase IIc).



Figur 4.6. Ændringer af ozonkoncentrationen i bassinluften, samt af ozonkoncentrationen og redoxpotentialet i vandet som følge af afkobling af kulfiltret under ozonering og kloring af kunstigt belastet anlæg (forsøgsfase IIf).



Figur 4.7. Samhørende målinger af redoxpotentialet og ozonkoncentrationen i vandet efter kulfilter ved delvis udslip af ozonholdigt vand uden om filtret (ubelastet vand, pH=7,4, ozondosator på 50% ydelse).

4.5 Ozons henfald og udvaskning.

En meget væsentlig faktor ved forklaring af ovennævnte forsøgsresultater er ozons henfald og hastigheden herfor i de givne medier og anlæg. Det er almindelig kendt, at ozon henfalder ved kemiske reaktioner med især organisk stof, samt at henfaldshastigheden er afhængig især af pH, temperaturen og af de i vandet eller luften forekommende forureninger (katalyse + reaktioner).

Der blev gennemført to henfaldsforsøg i rent vand ved fase IIb, jfr. figur 3.2 og 3.3. Resultaterne af disse forsøg fremgår af figur 4.8.

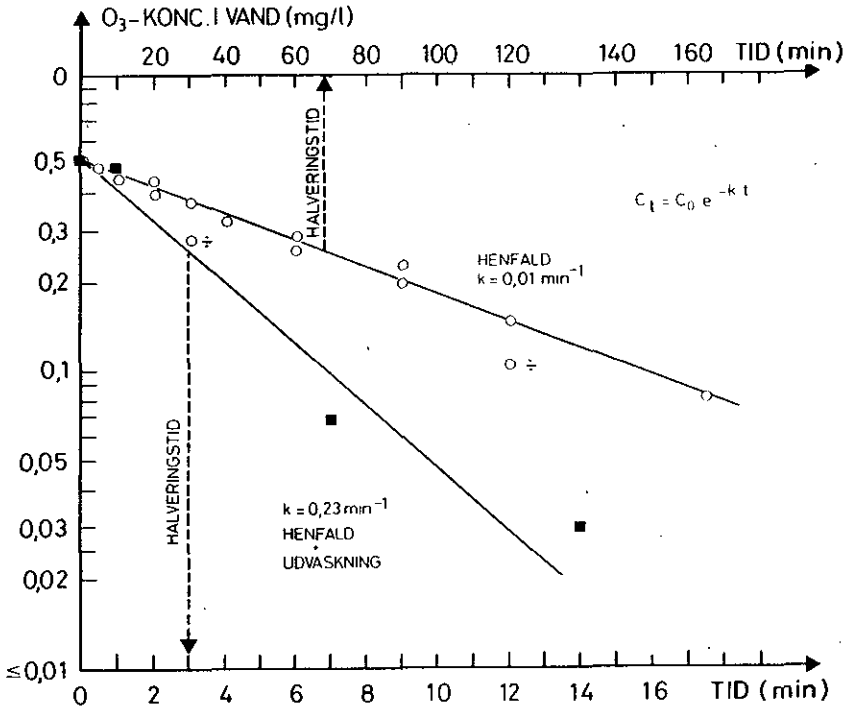
Ozons henfald i rent vand blev estimeret ved at udtage en vandprøve ved målepunkt 3 efter ozonreaktoren, og i een liters kolbe at følge koncentrationen som funktion af tid. Ozon henfalder i god overensstemmelse med 1. ordensreaktion med hensyn til ozonkoncentrationen. I dette batchforsøg er hastighedskonstanten estimeret: $k = 0,01 \text{ min}^{-1}$ ved 25°C og $\text{pH} = 7,3$.

Henfald og udvaskning af ozon blev estimeret ved at afbryde for ozonatoren og måle koncentration af ozon ligeledes efter ozonreaktoren ved målepunkt 3. Her estimeres: $k = 0,23 \text{ min}^{-1}$.

Under forudsætning af at ozonkoncentrationen er $0,6 \text{ mg/l}$, kan det således beregnes, at hele anlægget under normal drift vil indeholde $0,7 \text{ g}$ ozon. Ved integration af koncentrationsprofilen efter ozonreaktoren, i forbindelse med generatorafbrydelsen, kan der imidlertid gøres rede for $1,8 \text{ g}$. Af figur 4.8 fremgår at det tager ca. 16 minutter at tømme ozonreaktoren for ozon.

Tilføres hele denne ozonmængde momentant til bassin vandet uden om kulfiltret vil vandets indhold af ozon andrage $0,02 \text{ mg/l}$. Denne koncentration er næppe målelig ved sædvanlig kemisk analyse af klorholdigt vand (detektionsgrænse ca. $0,05 \text{ mg/l}$).

Under ovennævnte forudsætninger vil ozonkoncentrationen i ligevægtsluften principielt kunne komme op på ca. 3000 ppb, jfr. figur 4.1. Udfra de i figur 4.5 givne data (rent vand, membrandække $0,07 \text{ mg/l}$ ozon i vand), må man forvente en koncentration på ca. 100 ppb i bassinluften.



Figur 4.8. Henfaldshastigheden for ozon i en batch rent vand fra ozonreaktor (o) samt henfalds- og udvaskningshastigheden for ozon i rent vand strømmende fra ozonreaktoren, hvor ozongeneratoren er afbrudt til tiden $t=0$ (■). Bemærk de forskellige tidsakser.

Derimod viser resultaterne på figur 4.6 (belastet vand), at koncentrationen vil andrage ca. 60 ppb (klokkeforsøg) eller endnu mindre ca. 30 ppb (åbent bassin). Endelig vil en momentan opblanding af 1,8 g ozon i halluft^{en} give en ozonkoncentration på 280 ppb.

Disse tal bygger på grove tilnærmelser. F.eks. er bassinet på ingen måde totalt opblandet og ozonudslip er ikke momentane.

På basis af de her nævnte erfaringer og beregninger må det skønnes, at et uheld hvor opløst ozon strømmer til bassinet uden om kulfiltret, og hvor ozongeneratoren automatisk bliver afbrudt, vil være forbundet med forekomst af ozon i bassinluften. Det må dog formodes, at disse forekomster vil være sporadiske og forbigående, samt af en sådan størrelsesorden at akutte forgiftninger blandt eventuelle badegæster og -personale ikke vil indtræffe i Helsingebadet.

4.6. Returskylning af filtre.

Returskylning af filtre i rensningsanlæg hvor ozon benyttes kan være forbundet med en signifikant eksponering for ozon, og hermed et arbejdsmiljøproblem, hvis der ikke tages særlige forholdsregler i brug. Det gælder især skylning af kulfiltret hvor skyllevandet kan være stærkt ozonholdigt.

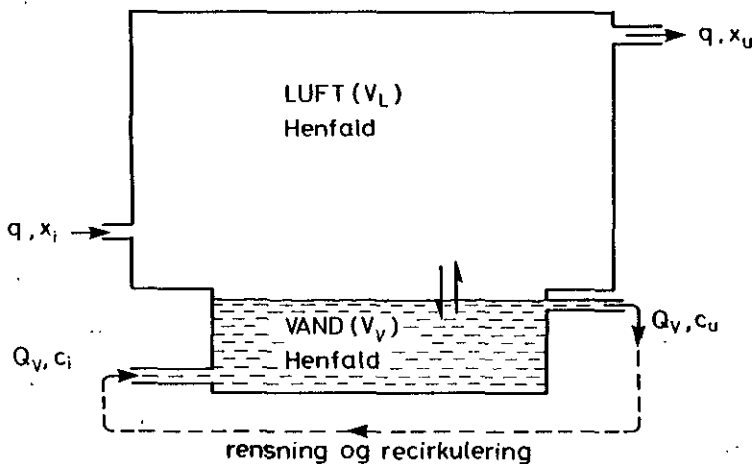
I Helsingebadet kan ozon i mindre mængder slå tilbage til sandfiltret hvorfor det endvidere er nødvendigt at træffe sikkerhedsforanstaltninger i forbindelse med skylning af dette filter. Ved returskylning af kulfilter i Helsingebadet er der målt op til 72 ppb ozon i maskinrummet, hvor døren stod åbent til det fri. Følgende retningslinie anbefales gennemført:

- Returskylning må kun gennemføres efter at ozongeneratoren har været slukket i mindst 1 time, jfr. figur 4.8.

4.7. Diskussion.

De foretagne undersøgelser vil i dette afsnit blive sammenfattet med henblik på en vurdering af de mulige sikkerhedsforanstaltninger ved dosering af ozon til svømmebadsvand i Danmark. Specielt har det været ønsket at få afklaret værdien af det aktive kulfilter, redoxafbryderen samt en eventuel kontinuert overvågning af ozonindholdet i halluft og maskinrumsluft.

En principiel sammenfatning af omsætningen af ozon i et indendørs svømmebad er vist i figur 4.9 og gennemregnet i det følgende.



Figur 4.9: Den dynamiske sammenhæng mellem ozonindhold i udeluft, bassinindløbsvand og halluft. Under normal drift bestemmes halluftens ozonindhold af udeluftens ozonindhold (x_i), luftens opholdstid i hallen (V_L/q) og henfaldet af ozon i luft. Ved forskellige driftsuheld vil der yderligere kunne tilføres halluften en ozonmængde fra bassin vandet bestemt dels af bassin vandets ozonkoncentration (som bestemmes af ozonindholdet i indløbs vandet (c_i), opholdstiden i bassinet (V_V/Q) og henfaldet af ozon i vand), dels af transporten af ozon fra vand- til luftfase.

$$K_L^a = \frac{(C_i - C_u)Q}{(C_B - C^*)V} = \frac{1}{T_h} \cdot \frac{C_i - C_u}{C_u - C^*} = \frac{1}{T_h} \cdot \frac{C_i - C_u}{C_u - X_{O_2} / \phi_{O_2}} \quad (16)$$

For hvilket som helst delsystem i svømmebadet kan der opstilles en massebalance for ozon, hvor der tages hensyn til de to væsentligste medier vand og luft. Der ses bort fra f.eks. de badendes bidrag til omsætning og transport. Generelt gælder kontinuitetsligningen:

$$\begin{aligned} \text{IND} &= \text{OMSAT} + \text{UD} + \text{AKKUMULERET} \\ I_V + I_L &= F_V + F_L + U_V + U_L + AK_V + AK_L \end{aligned} \quad (1)$$

Hvor:

I står for indflow

F står for negativ omsætning d.v.s. forbrug/nedbrydning

U står for udflow

AK står for akkumulation

V står for indexet vand

L står for indexet luft

For et bassin er alle luftled i ligning 1 ude af betragtning. Til gengæld må gas/væske massetransporten tages i betragtning:

$$\begin{aligned} \text{IND} &= \text{OMSAT} + \text{UDLUFTET} + \text{UD} + \text{AKKUMULERET} \\ I_V &= F_V + E_V + U_V + AK_V \end{aligned} \quad (2)$$

For halluften er alle vandled i ligning 1 ude af betragtning. Til gengæld må gas/væske massetransporten medtages:

$$\begin{aligned} \text{IND} + \text{UDLUFTET} &= \text{OMSAT} + \text{UD} + \text{AKKUMULERET} \\ I_L + E_V &= F_L + U_L + AK_L \end{aligned} \quad (3)$$

I ovennævnte ligninger er de forskellige led givet ved:

$$I_V = Q \cdot C_i \quad (4)$$

$$U_V = Q \cdot C_u \quad (5)$$

$$I_L = q \cdot X_i \quad (6)$$

$$U_L = q \cdot X_u \quad (7)$$

$$AK_V = V_V \cdot \frac{dC}{dt} \quad (8)$$

$$AK_L = V_L \cdot \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

For omsætning kan antages, at nedbrydning af ozon er afhængig af ozonkoncentration i 1. potens, jfr. figur 4.8:

$$F_V = k_V \cdot C_B \cdot V_V \quad (10)$$

$$F_L = k_L \cdot X_H \cdot V_L \quad (11)$$

Hvor:

B er index for bassin

H er index for halluft

k er en 1. ordens hastighedskonstant for ozons nedbrydning.

Gas/væske massetransporten antages normalt at være styret af koncentrationsdeficiten i vandet. Koncentrationsdeficiten er forskellen mellem den aktuelle gaskoncentration og ligevægtskoncentrationen i vandet. Proportionalitetskonstanten er luftningsparameteren $K_L a$, der er et udtryk for hvor effektiv luft-vandkontakten er:

$$E_V = V \cdot K_L a (C_B - C^*) \quad (12)$$

Koncentrationen C^* er en teoretisk størrelse afhængig af ozons opløselighed i vand, som igen er direkte proportional med ozons koncentration i luften under ligevægt. I overensstemmelse med Henry's lov udtrykkes forholdet mellem ligevægtskoncentrationerne i luft og i vand som en temperaturafhængig fysisk konstant; fordelingskoefficienten ϕ .

$$\phi = \frac{X^*}{C^*} = \frac{X_H}{C^*} \quad (13)$$

Hvor * indikerer ligevægt.

Tabel 4.2 Ozons opløselighed i vand ved forskellige temperaturer og under forudsætning af ligevægt. Udarbejdet efter data fra /24/.

Temperatur	5	10	15	20	25	30
Henry's konstant $H = \frac{\text{Part. tryk (L)}}{\text{Molfrak. (V) atm. molfrak.}}$	2180	2480	2880	3760	4570	5980
Fordelelingskoeff. $\phi = \frac{X^*}{C^*} = \frac{Z(L)}{Z(V)}$	1,72	1,92	2,19	2,81	3,36	4,33
for $C^* = 1 \text{ mg/l}$ $X^* =$	1,72	1,92	2,19	2,81	3,36	4,33
for $HGV = X^* = 0,2 \text{ ug/l} \sim 0,1 \text{ ppm}$; $C^* = \text{ug/l}$	0,12	0,10	0,091	0,071	0,060	0,046

Estimering af ozons nedbrydning i halluft:

Eksakt måling eller beregning af ozons nedbrydning i svømmehalsluften under autentiske forhold kan ikke lade sig gøre bl.a. fordi ozon ikke må forekomme i kunstigt øgede koncentrationer under badning.

Ozons nedbrydning i halluften kan dog estimeres udfra ligning 3 for Helsingebadet hvor halluften bliver ventileret med ozonholdig, atmosfærisk luft; idet:

$$\begin{aligned}
 AK_L &= 0 \text{ (stationære forhold)} \\
 E_V &= 0 \text{ (der ses bort fra luft/vand massetransporten)} \\
 X_i &= 20 \text{ ppm} \sim 40 \text{ } \mu\text{g/l} \\
 X_U = X_H &= 10 \text{ ppm} \sim 20 \text{ } \mu\text{g/l} \\
 q &= 6 \cdot 10^6 \text{ l/h} \\
 V_L &= 3 \cdot 10^6 \text{ l} \\
 k_L &= \frac{(X_i - X_u)q}{X_H \cdot V_L} \\
 &= \frac{(20-10) \cdot 6 \cdot 10^6}{10 \cdot 3 \cdot 10^6} = 2 \text{ h}^{-1} \sim 0,03 \text{ min}^{-1}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Estimering af luftningsparameteren.

Eksakt beregning af luftningsparameteren K_L a for svømmebade, hvor ozon's massetransport under autentiske forhold bliver lagt til grund for målingerne, kan ikke lade sig gøre. Dels må badende ikke udsættes for kunstigt øgede ozonkoncentrationer og dels kræver beregningen nøje kendskab til omdannelserne af ozon i både luft og vand, jfr. ligning 2 m.v.

Luftningsparameteren antages normalt med rimelig tilnærmelse at være uafhængig af pågældende luftart. Den kan derfor estimeres for et bad, der er i brug hvor f.eks. ilt lægges til grund for målingerne. I henhold til ligning 2 m.v. hvor:

$$\begin{aligned}
 AK_V &= 0 \text{ (stationære forhold)} \\
 F_V &= 0 \text{ (iltforbrug i bassin negligeres)} \\
 C_B &= C_u \\
 T_h &= \frac{V}{Q}
 \end{aligned} \tag{15}$$

For at få et indtryk af størrelsesordenen for luftningsparameteren i et svømmebassin, blev den bestemt ud fra ilt i Helsingebadets undervisningsbassin under belastning med 2 voksne til $K_L a = 0,29 \text{ h}^{-1}$.

Ud fra ligning 12 kan det nu beregnes, hvor stor ozontransporten fra vand- til luftfase vil være med denne moderate beluftning og ved en given vandkoncentration. Eks.: $C_{B_3} = 0,05 \text{ mg/l}$ giver $E_V = 1,3 \text{ g/h}$. Med et luftskifte på $16000 \text{ m}^3/\text{h}$ vil denne udluftning ved fuldstændig opblanding give anledning til en luftkoncentration på 40 ppb.

Mulige uheldssituationer.

De fundne relationer mellem indendørs og udendørs ozonkoncentrationer er i god overensstemmelse med observationer fra andre bygningstyper /23/. Nedbrydningshastigheden for ozon er her fundet især at afhænge af overflade/rumfangsforholdet og for soveværelser og kontorer blev der fundet halveringstider på henholdsvis 5,7 og 11 minutter. For Helsingebadet og de af Wanner undersøgte schweiziske bade /20/ synes det på baggrund af de målte ozonkoncentrationer rimeligt at antage en halveringstid af samme størrelsesorden.

Ved et rensningsanlæg med ozongenerator og aktivt kulfilter med efterfølgende redox-afbryder, men uden overvågning af ozonindhold i luften kan følgende 5 uheldstyper tænkes at forekomme:

1. I tilfælde af uheld, hvor ozon slipper udenom kulfiltret, (fuldt udslip), f.eks. ved fejlagtig betjening af haner under returskylning af filter, er der ved i øvrigt korrekt indstilling og pasning af kontroludstyret (redox afbryderen) stor sikkerhed for at ozongeneratoren automatisk bliver afbrudt. Herved vil ozonproduktionen blive stoppet momentant. En vis ozonmængde (ca. 2 g) vil dog slippe ud i det til bassinet udstrømmende vand. På grund af ozonforbrugende stoffer i bassin vandet samt ozons egen dekomponering, vil et sådant udslip ikke give anledning til nogen kritisk eksponering af eventuelle badende.

Det skønnes at følgende værdier vil være gældende:

Bassinvandets ozonindhold < ca. 0,01 mg/l.

Bassinluftens ozonindhold < ca. 30 ppb.

2. I tilfælde af uheld med fuldt udslip, som under 1, men hvor redoxafbryderen svigter f.eks. på grund af dårlig pasning af elektrode eller fejlagtig indstilling, vil ozonkoncentrationerne stige ganske langsomt i bassinvandet og bassinluften.

Figur 4.6 viser, hvorledes luftkoncentrationen stiger i en lukket klokke under kraftig omrøring. I halluften vil ozonkoncentrationen formentlig stige noget langsommere og dermed tidligst overskride den hygiejniske grænseværdi på 100 ppb efter 140 minutter.

Fortsætter udslippet over tre timer må det formodes, at bassinvandets ozonforbrug vil falde og ozonkoncentrationerne i bassinvand og i bassinluft vil derfor stige udover de fundne værdier. Ozons lugtgrænse angives af nogle forfattere at være 20 ppb. I forbindelse med ophold i svømmebade må det forventes at lugtgrænsen er højere end den normale.

3. I tilfælde af uheld hvor en del af det producerede ozon slipper ud via eller udenom kulfilter, f.eks. ved defekt filter eller defekte rørlukninger, men hvor redox-sikkerhedsafbryderen fungerer korrekt, må det skønnes at ozonkoncentrationerne stiger snigende, men forbliver som følger:

Bassinvandets ozonindhold < 0,01 mg/l

Bassinluftens ozonindhold < 130 ppb.

4. I tilfælde af uheld med delvis udslip af ozon som under 3, men hvor redox-sikkerhedsafbryderen endvidere svigter, sker følgende: Ozonkoncentrationerne vil stige i bassinvand og -luft skønsmæssigt som beskrevet under 2, dog med en kortere eller længere tidsforsinkelse.

5. I tilfælde af uheld med rørbræk, fejlagtig returskylning eller lignende, hvor ozon slipper igennem anlægget i maskinrummet i Helsingebadet er der teoretisk mulighed for, at ozon via eventuelle åbne døre siver ud i hallen. Ozongeneratoren er p.t. ikke sikret mod sådanne uheld, som i øvrigt vedrører arbejdsmiljøproblematikken i lige så høj grad som det vedrører de badende.

I ovennævnte skøn er der regnet med luften umiddelbart over det ozonbehandlede vand, hvorfor de anførte principper antages at være af generel værdi.

Det kan konkluderes at:

Under normal drift afzoneres cirkulationsvandet effektivt på aktiv kulfilteret.

Anlæggets indbyggede redox-afbrydersikring er et effektivt værn ved de mest oplagte former for driftsuheld.

En yderligere afbryder-sikring ved ozon-luftmåling i halluft og maskinrum vil betyde øget sikkerhed ved visse uheldssituationer.

At halluftens ozonindhold kun kan kontrolleres ved en direkte måling heraf er i god overensstemmelse med de udenlandske rapporter, hvor dette problem er behandlet /20, 25/.

5. FORURENING MED MUTAGENE FORBINDELSER

5.1. Indledning

I svømmebadsvand er der på grund af temperaturen og den konstante tilstedeværelse af klor og organisk stof rige muligheder for dannelse af kloroorganiske forbindelser. Det er derfor velbegrunderet, at være opmærksom på uheldbredelige langtidseffekter, såsom kræftsygelighed, fosterskader og arvelige sygdomme på badende og bade-personale. Ydermere vides det, at ozoneringsprodukter kan have tilsvarende ubehagelige egenskaber. Ved afprøvningen af ozons positive og negative egenskaber ved brug i svømmebade har det derfor været væsentligt også at få belyst i det mindste nogle af disse langtids-effekter. Dette er gjort, dels ved at undersøge svømmebadsvandets evne til at fremkalde mutationer i bakterier (dette kapitel), dels ved at måle indholdet af de letflygtige trihalometaner (kapitel 6). Svømmebadsvandets indhold af mutagene forbindelser er undersøgt ved opkoncentrering af ikke-flygtige organiske forbindelser og biologiske forsøg med Salmonella/mikrosomtesten (= Ames' test). Blandt de mange korttidsforsøg, som anvendes til screening for kræftfremkaldende stoffer, er Salmonella/mikrosomtesten blandt de allermest pålidelige og samtidigt den mest udbredte. Metoden kan anvendes semikvantitativt til at sammenligne kvalitativt ens prøver.

Derimod må der advares kraftigt imod en kvantitativ sammenligning og direkte overførsel af resultaterne til mennesker, når der er tale om effekter på forsøgsorganismer af vidt forskellige prøvetyper, såsom cigaretrøg og svømmebadsvand.

I litteraturen er der rapporteret om mutagen aktivitet i klorret svømmebadsvand i to undersøgelser, begge med Salmonella/mikrosomtesten /26, 27/. Der er endnu ikke omtalt hverken langtids-dyreforsøg eller epidemiologiske undersøgelser af om svømmebade er kræftfremkaldende.

5.2 Undersøgelse af svømmebadsvand.

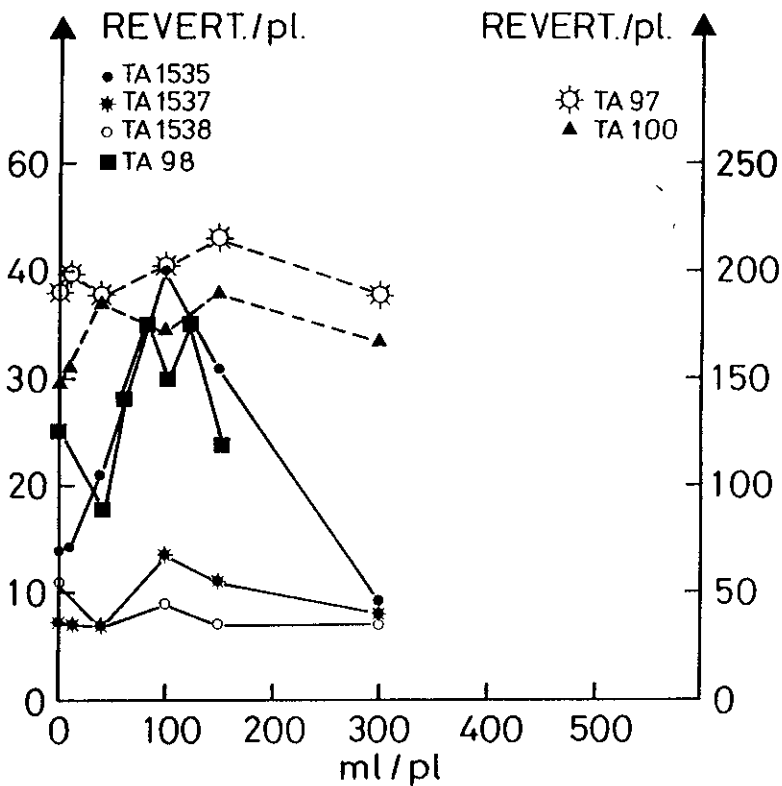
Et indledende forsøg viste (figur 5.1), at af de 6 Salmonella typhimurium stammer, som hyppigst anvendes til mutagenforsøg, var TA1535 den bedste til undersøgelse af koncentratet af kloreret svømmebadsvand. Dette og alle senere forsøg viste også, at svømmebadsvand indeholder organiske forbindelser, som hæmmer testbakteriernes vækst, hvorfor der ses et lavere antal revertanter (muterede bakterier) ved de højeste koncentrationer af teststof. Forsøg med tilsætning af rotteleverhomogenat viste uændret respons, hvorfor dette blev udeladt i de resterende forsøg.

I naturligt belastet svømmebadsvand blev der med delstrøms kulfilter og kloring (driftsfase I) påvist mutagen aktivitet overfor TA1535 (figur 5.2).

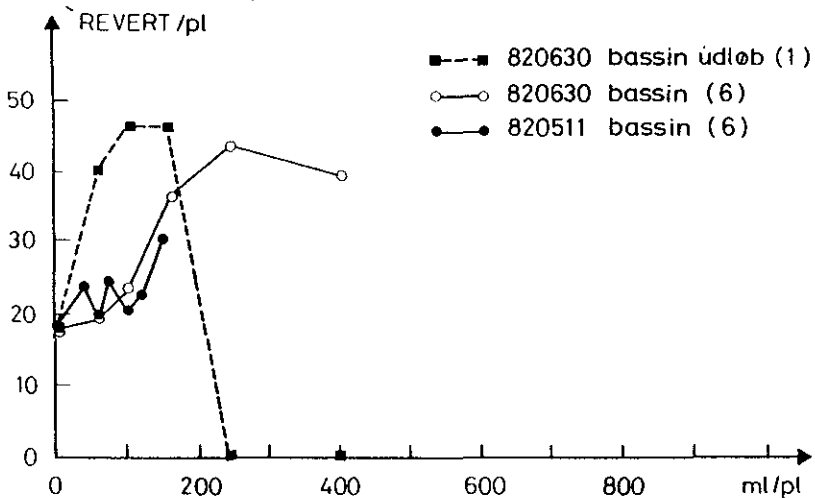
Til sammenligning hermed er på figur 5.3 vist tilsvarende målinger fra Frankrigsgade Svømmehal og fra Kildeskovshallen, hvor der også ses såvel mutagen som bakteriehæmmende effekt.

Under forsøgsperioden med kunstig belastning blev traditionel klordrift (fase IIId, fig. 5.4) sammenlignet med ozon/kul/klor-drift (fase IIe, fig. 5.5 og 5.6). Teststamme TA98 blev her medtaget idet mutagene ozoneringsprodukter vides at være særligt virksomme overfor denne stamme /28/. Resultaterne viste en signifikant mutagen aktivitet 820714 (fig. 5.4), mens de øvrige forsøg var negative eller inkonklusive.

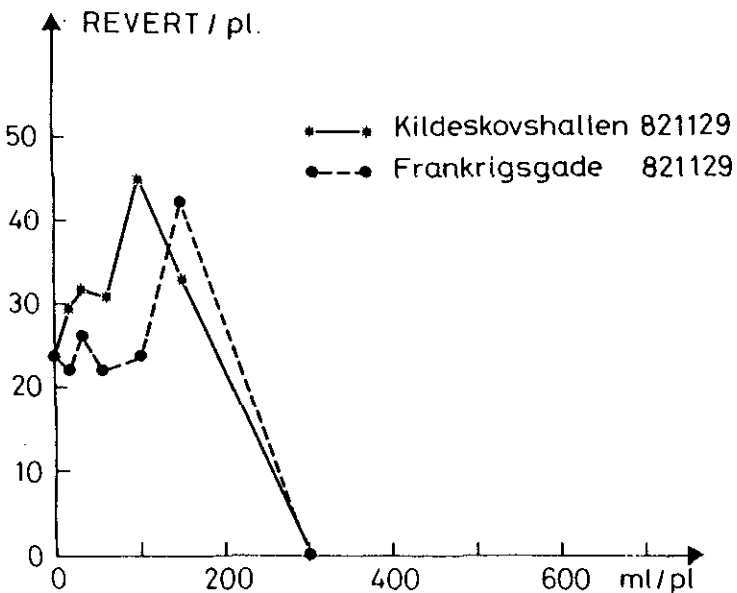
Under driftsfase II med naturlig belastning og ozon/kul/klor-drift er der fundet tilsvarende negative - svagt mutagene resultater (figur 5.7 og 5.8).



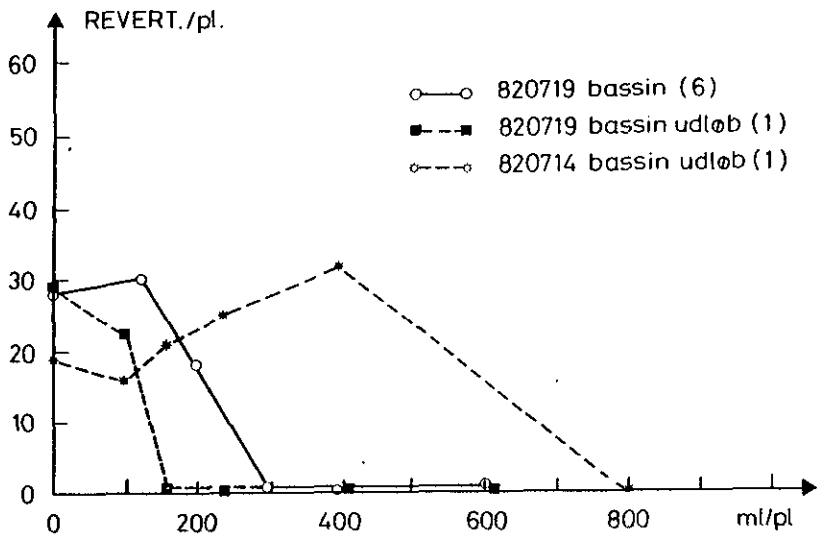
Figur 5.1. Indledende mutagenforsøg med naturligt belastet bassinvand fra Helsingebadet udtaget 820511, driftsfase I: delstrøms kul/klor. Det koncentrerede svømmebads vand er testet med de angivne stammer af *S. typhimurium* i én replika.



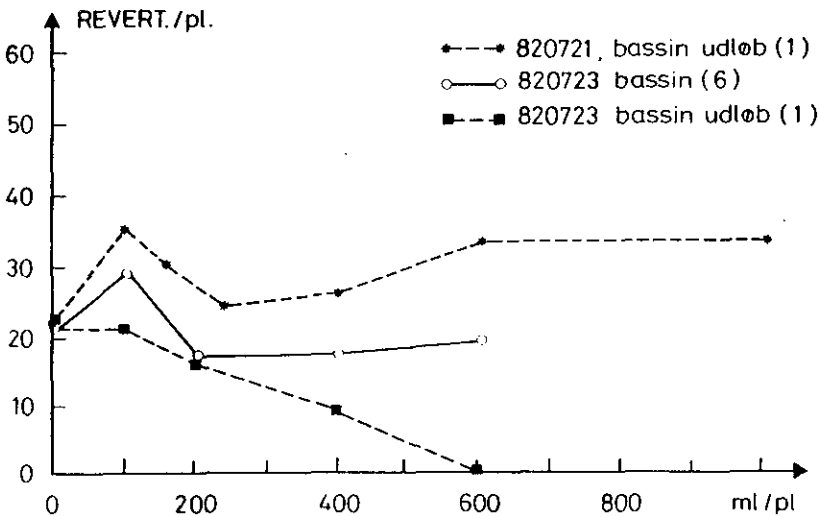
Figur 5.2. Mutagen aktivitet overfor *S. typhimurium* TA1535 +S9 af naturligt belastet svømmebadsvand, driftsfase I: delstrøms kul/klor. 3 replika pr. dosis.



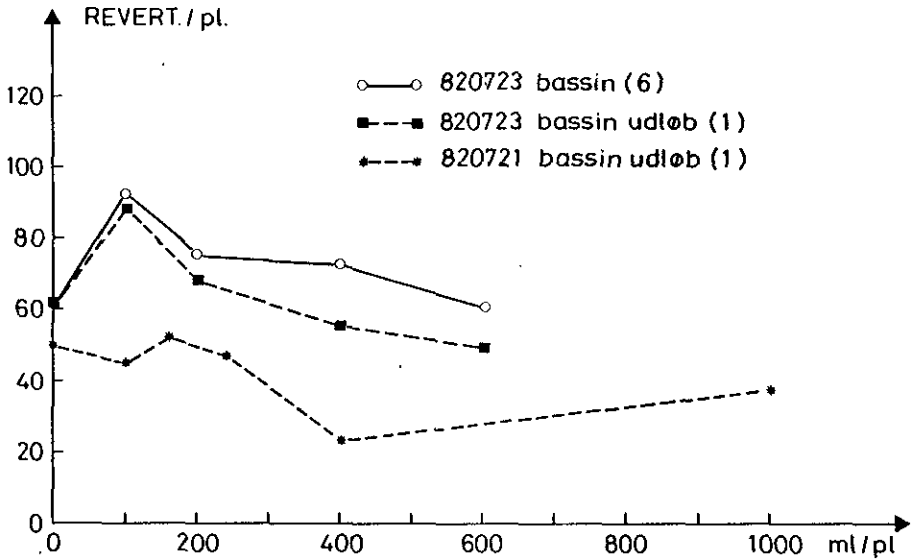
Figur 5.3. Mutagen aktivitet overfor *S. typhimurium* TA1535 +S9 af naturligt belastet klorat svømmebassin vand fra undervisningsbassiner i henholdsvis Frankrigsgade svømmehal (delstrøms kulfilter) og Kildeskovshallen (+kulfilter).



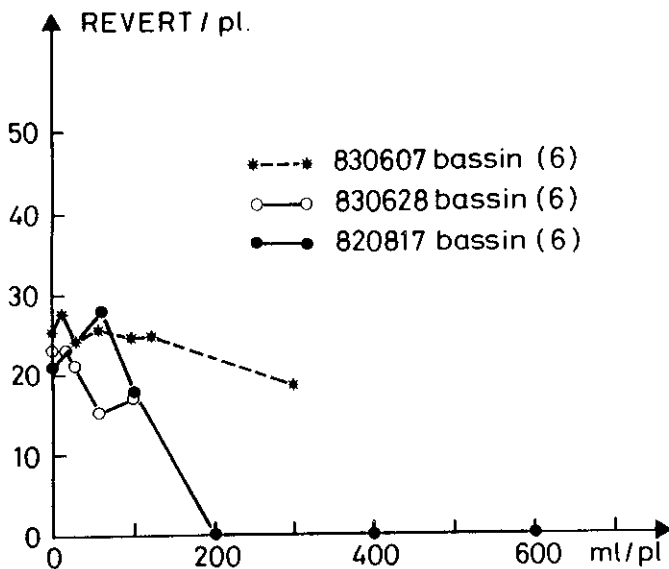
Figur 5.4. Mutagen aktivitet overfor *S. typhimurium* TA1535 +S9 af kunstigt belastet svømmebadsvand, driftsfase IID: klor. 3 replika pr. dosis.



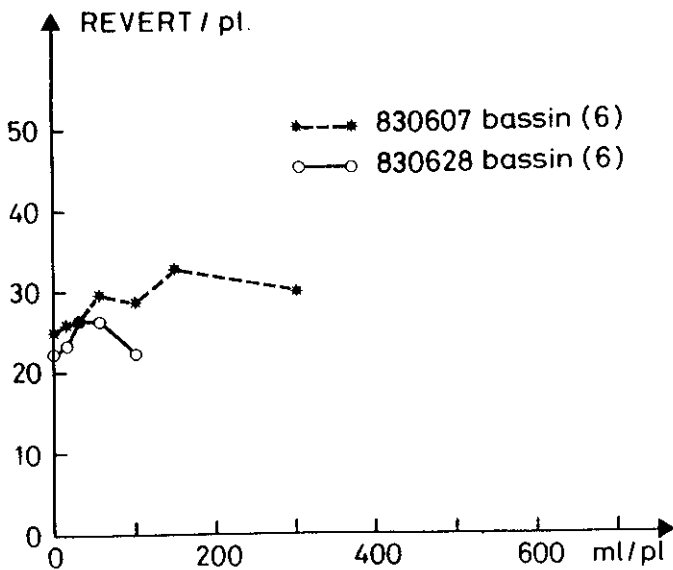
Figur 5.5. Mutagen aktivitet overfor *S. typhimurium* TA1535 +S9 af kunstigt belastet svømmebadsvand, driftsfase IIE: ozon/kul/klor. 3 replika pr. dosis.



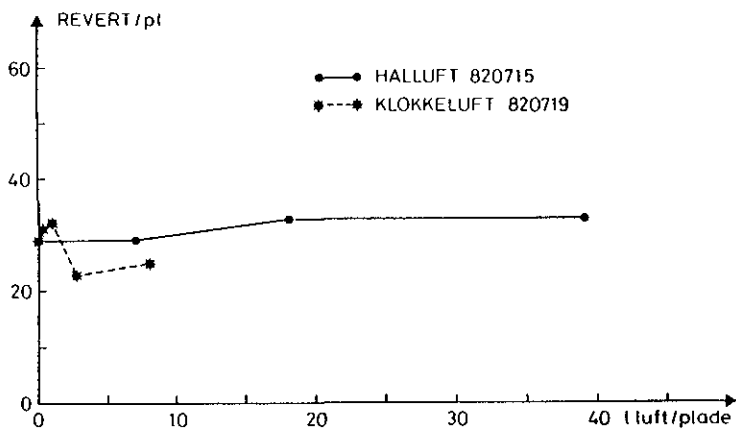
Figur 5.6. Mutagen aktivitet overfor *S.typhimurium* TA98 + 150 μ l Aroclorinduceret S9 af kunstigt belastet svømmebadsvand, driftsfase IIe: ozon/kul/klor. 3 replika pr. dosis.



Figur 5.7. Mutagen aktivitet overfor *S. typlimurium* TA1535 +S9 af naturligt belastet svømmebadsvand, driftsfase II: ozon/kul/klor. 3 replika pr. dosis.



Figur 5.8. Mutagen aktivitet overfor *S. typlimurium* TA98 +S9 af naturligt belastet svømmebadsvand, driftsfase II: ozon/kul/klor. 3 replika pr. dosis.



Figur 5.9. Mutagen aktivitet af luftprøver overfor *S. typhimurium* TA1535 +S9 i en forseget petriskål. Driftsfase IID, kloring af kunstigt belastet svømmebadsvand.

5.3 Mutagene forbindelser i luft.

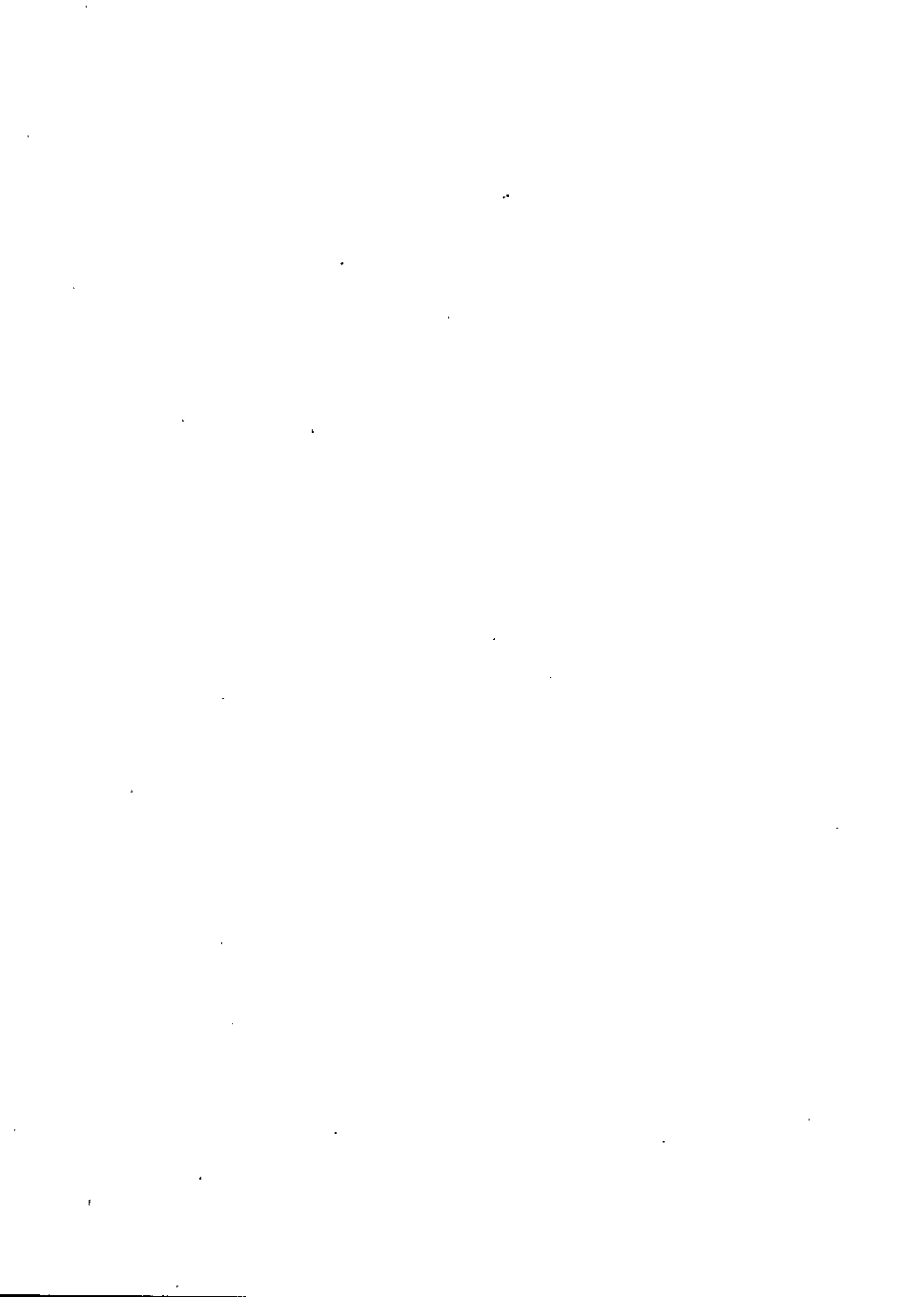
Som fremgår af afsnit 11.3 vedrørende laboratoriemetodik er det ved disse forsøg tilstræbt at måle gasformig mutagen aktivitet, d.v.s. mutagen aktivitet af ikke partikelbundne stoffer. Denne metodik er endnu ikke rapporteret i litteraturen. De nærværende resultater må tages med forbehold, idet prøvetagningsmetodikken endnu ikke er veletableret eller gennemafprøvet (ingen recovery forsøg).

Der blev gennemført to undersøgelser af luftprøver opkoncentreret på aktivt kul for mutagen aktivitet (fig. 5.9). Begge var negative.

5.4 Diskussion.

Der er påvist mutagen aktivitet i 3 sjællandske svømmebade, hvilket er i overensstemmelse med de omtalte udenlandske rapporter.

En kvantificering af den påviste mutagene aktivitet har ikke været mulig p.g.a. de testede koncentraters bakteriehæmmende virkning. Ved sammenligning af perioderne med naturlig belastning ses det imidlertid, at påvisningen af mutagen aktivitet er blevet mere usikker ved overgang til ozon/kul/klor-drift, hvorfor det må konkluderes, at denne vandrensning er forbundet med et lavere niveau af forurening med mutagene forbindelser.



6. FORURENING MED TRIHALOMETANER

6.1 THM-dannelsen.

Trihalometaner vides at blive dannet hvor klor forekommer sammen med organisk stof /6/, og det vil i praksis sige overalt hvor klor bliver anvendt: I vandværker, i mejerier, ved husholdning og selvfølgelig i svømmebade.

Endvidere vides trihalometanerne at være mutagene og/eller kræftfremkaldende /29,30/; om deres forekomst i drikke- eller svømmebadsvand også kan være årsag til en påviselig kræftsygelighed vides der intet om. Man har ganske vist nogle undersøgelser, hvor man finder korrelation mellem forekomst og kloring af drikkevand /31/, men dette siger intet om at der er tale om en årsags-sammenhæng eller at netop THM er skyld i denne sygelighed.

Samtidig med, eller rettere forud for, dannelse af trihalometaner dannes en række haloorganiske forbindelser, jfr. figur 6.1, som kan være, toksikologisk set, betydelig mere interessante end THM. Når interessen alligevel samler sig omkring THM, så hænger det sammen med at de forekommer i relativ store koncentrationer, samt at de er lette at påvise gaskromatografisk.

For svømmebade er det endvidere af afgørende betydning, at THM p.g.a. deres flygtighed forurener såvel bassinvandet som hal-luften. Optagelse igennem lungerne og kroppens overflade menes at være betydeligt større end igennem mave-tarmkanalen, jfr. tabel 6.1. Det er imidlertid koncentrationen i bassinvandet, der i væsentlig udstrækning er afgørende for den samlede eksponering. I kraft af at THM optræder i svømmehalsluft, vil både de badende og svømmebadenes personale være eksponeret. Det vil derfor være af væsentlig interesse, at få undersøgt THM-forureningens omfang i danske svømmehallers vand og -luft, samt denne forurenings toksikologiske betydning.

Tabel 6.1 Estimeret kloroformoptagelse fra bassinvand og halluft pr. person pr. times badning. Optagelse ved indtagelse og indånding antages 100%. (>50% ifølge /39/). For optagelse igennem huden antages aktiviteten af en vandig mættet kloroform-opløsning (1%) lig aktiviteten af ren kloroform. Øvrige optagelsesveje menes at være negligibile /40/.

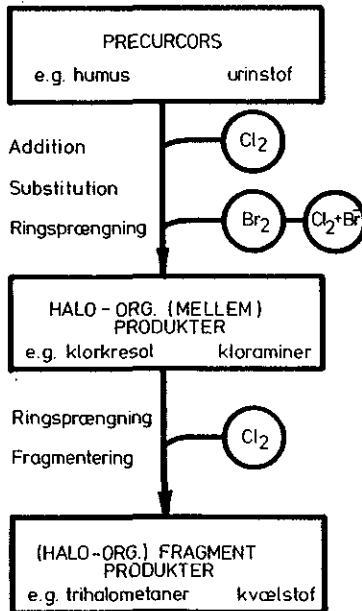
Parameter	Indtagelse	Hudabsorption	Inhalation
Eksponering	50 ml vand	17.000 cm ² hud	3600 l luft
Koncentration	50 µg/l	50 µg/l	0,2 ^a -31 ^b g/l
Absorption	2,5 µg	106 ^c -196 ^d µg	720-111.000 µg

a) Koncentration målt umiddelbart over vandoverfladen /37/.

b) Teoretisk ligevægtskoncentration /7/.

c) Permeabilitet 0,125 cm/h for ren kloroform målt på mennesker /40/.

d) Permeabilitet 0,23 cm/h for ren kloroform målt på mus /39/.



Figur 6.1 Simplificeret reaktionsmønster, hvorved der dannes flygtige halcoorganiske forbindelser ved kloring af svømmebadsvand.

6.2 THM i danske svømmebade

Koncentrationerne af kloroform CHCl_3 , monobromdiklormetan CHBrCl_2 og dibrommonoklormetan CHBr_2Cl i udvalgte sjællandske svømmebade er angivet i figur 6.2.

Der synes at være en bemærkelsesværdig forskel i THM-forureningsniveauet i de forskellige svømmebade. Årsagerne hertil er endnu ikke opklarede.

6.3 THM i Helsingebadet.

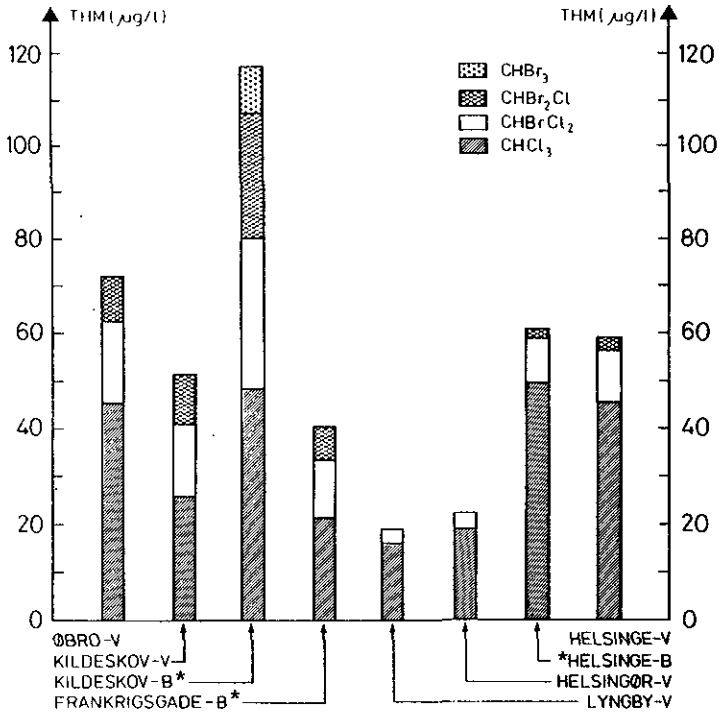
Helsingebadets forureningsniveau ligger relativt højt indenfor det observerede interval.

I forsøgsperiode IID indledtes kunstig belastning af Helsingebadets børnebassin. Samtidigt blev vandet rensset med klor som beskrevet i afsnit 3.3 og 7. I den efterfølgende forsøgsperiode IIE blev vandet rensset ved ozon/kul/klorbehandlingen. Ændringer i koncentrationerne af THM i bassinudløbsvandet fremgår af figur 6.3.

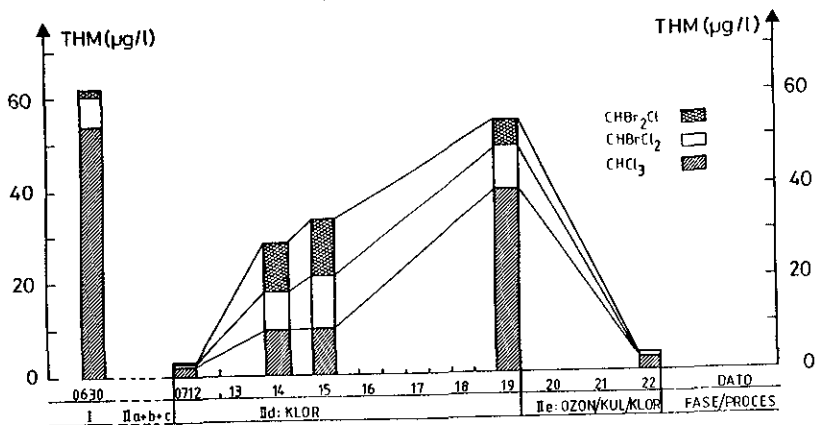
THM-koncentrationen opbygges i anlægget under 8 dages "rensning" med klor, men decimeres hurtigt ved overgang til ozon/kulbehandlingen.

Ved naturlig belastning (figur 6.4) reduceres THM ligeledes drastisk ved overgang til ozon/kul/klor-drift, men kun for en kort periode. Herefter stiger THM-indholdet til ca. 60% af indholdet i fase I med klordrift og delstrøms kulfilter.

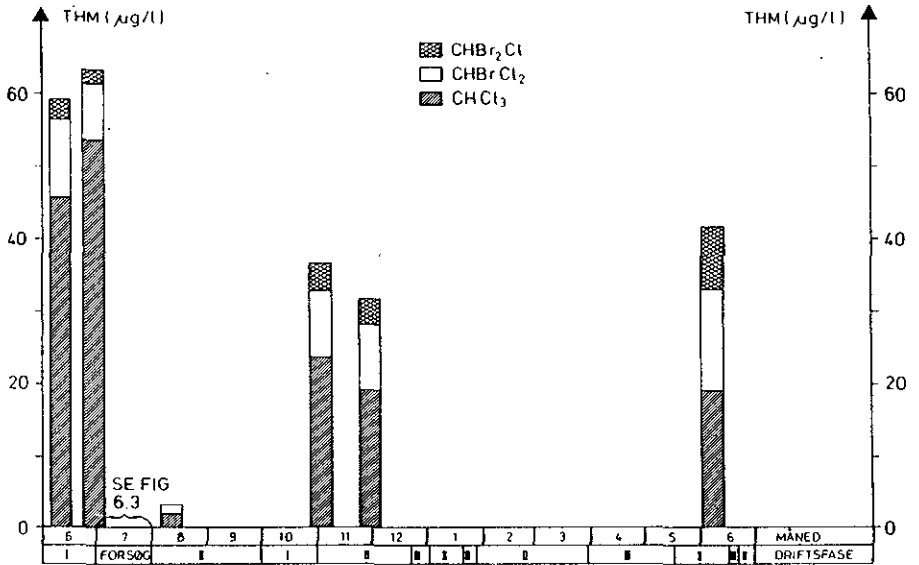
Detaljerede målinger af THM i anlæggets forskellige trin under såvel kunstig som naturlig belastning viser, at koncentrationen af THM er næsten den samme overalt i svømmebadets cirkulerende vand.



Figur 6.2 Koncentrationen af trihalometaner i svømmebadsvand fra forskellige sjællandske indendørsbade. Prøverne er udtaget samtidig, ultimo juni 1982 (* = gennemsnit af 2 måledage). V ~ Voksenbassin og B ~ Børnebassin.



Figur 6.3 Koncentrationen af trihalometaner i bassinudløbsvandet (1) med kunstig belastning dels i fase IIa hvor vandet blev kloreret, dels i fase IIb hvor vandet blev ozon/kul/klorbehandlet. Til sammenligning angives de målte koncentrationer i badets gamle anlæg hvor det naturligt belastede vand blev kul/klorbehandlet.



Figur 6.4 Koncentrationen af trihalometaner i bassin vandet med naturlig belastning. Driftsfaser: se afsnit 3.2. Den sidste måling er foretaget på DTH, øvrige på Sjælsø Vandværks Laboratorium.

6.4 THM i luft.

Som nævnt må det antages, at en væsentlig indtagelse af THM sker via luften. Der blev derfor foranstaltet en serie målinger af THM i halluft (ved bassinkant) og under en 200 liters luftklokke med kraftig omrøring (jfr. afsnit 3.3).

Målinger af halluftens indhold (30/6, 15/7, 19/7 og 22/7 1982) viste alle et indhold af kloroform og bromdiklormetan under detektionsgrænsen ($\sim 0,1 \text{ mg/m}^3$). Under luftklokken detekteredes 19/7 $5,1 \text{ mg/m}^3$ kloroform og $0,38 \text{ mg/m}^3$ bromdiklormetan mens der var henholdsvis $38,3$ og $8,6 \text{ mg/m}^3$ i vandfasen.

6.5 Diskussion.

De ved denne undersøgelse fundne THM-niveauer er i rimelig overensstemmelse med lignende undersøgelser. Koncentrationerne i bassinvandet ligger ca. midt i, hvad der tidligere er fundet (34, 35, 36, 37, 38). Med hensyn til luftanalyserne må det konkluderes at den i nærværende sammenhæng anvendte analysemetode ikke har været følsom nok til at bestemme THM-indholdet eksakt, jfr. /37/*

Det kraftige fald og efterfølgende stigning i THM ved overgangen til ozon/kul/klor-drift må forklares ved, at aktivt kul tilbageholder trihalometaner effektivt ved adsorption indtil kullenes kapacitet er opbrugt. Det er i litteraturen veldokumenteret, at aktivt kul kun i en begrænset periode kan fjerne trihalometaner (32, 33).

Det lavere slutniveau ved ozon/kul/klor-drift kan forklares ved et mindre indhold af organisk stof, jfr. afsnit 7 /34, 35/.

Det kan konstateres, at det nye ozon/kul/klor-anlæg i henseende til THM-fjernelse er bedre end det tidligere anvendte delstrøms aktivt kul/klor-anlæg, idet THM-indholdet i bassinvandet halveres.

* Siden denne undersøgelse er metoden for måling af THM i luften blevet udviklet og udføres rutinemæssigt ved Laboratoriet for teknisk Hygiejne med særdeles tilfredsstillende præcision og nøjagtighed.

Der findes ikke, hverken i Danmark eller i udlandet, nogle grænseværdier for hvor stort et indhold af THM, der kan tolereres i badevand.

Forbindelsernes formodede kræftfremkaldende evne giver grund til at reducere eksponeringen mest muligt.

I Vesttyskland opereres med en vejledende norm på 25 µg/l THM i badevand /35/.

En evt. dansk grænseværdi bør, jfr. afsnit 6.1, primært fastsættes under hensyntagen til luftkvaliteten.

7. BAKTERIOLOGISK INAKTIVERING

De ved projektet opnåede data vedrørende bakterietal m.v. er vist i tabel 7.1, 7.2 og 7.3. Resultaterne viser, at ozon/kulbehandling er effektiv til at forbedre vandets kvalitet, hvad angår indhold af organisk stof og af bundet klor. Dermed må vandets klarhed forbedres og dets indhold af de slimhindeirriterende kloraminer reduceres.

Imidlertid er den bakterielle forurening for høj især ved ozon/kulbehandlingen alene. Resultaterne viser helt klart, at ozon/kulbehandlingen uden tilsætning af klor (som ved fase IIb) eller ved insufficient klortilsætning (som ved fase IIe) ikke kan imødekomme kravene om bakteriologisk rent vand.

Ud fra de samlede målinger under naturlig belastning (tabel 7.3) må det anbefales at holde et indhold af frit klor på 0,7-1,0 mg/l ved pH 7,2-7,4.

Indføring af ozon/kulbehandling er ikke motiveret ved denne proceskombinations desinficerende effektivitet. Alligevel må det forventes, at vandets infektionshygiejne forbedres ved denne teknik. Ozonbehandlingen kan sikre, at infektiøse patogener bliver dræbt ved vandets passage igennem ozonreaktoren.

Kulfiltreringen vil imidlertid bevirke, at alt ozon og klor dekomponeres, samt at en del af de vækst-inhiberende kloraminer tilbageholder i kulfiltret. Herved opstår mulighed for eftervækst i kulfiltret nedstrømsdele samt evt. i anlægget nedstrøms herfor. En sådan eftervækst påvistes, jfr. tabel 7.4.

Tabel 7.1.1. Resultater af undersøgelse af vandet i Helsingebadets børnebassin ved sædvanlige parametre (MLK)

Drifts- fase	Vandbehandling	Belast- ning	Dato	KMnO ₄ mg/l	pH	mg klor/l		Redoxp. mV	Bakteriekim/l	
						Bundet	Frit		Total	Coliforme
I	Kul/klor	naturlig	82XXXX ¹⁾	18	7.7	1.2	2.6	750	ca.3000 ²⁾	-
IIb	Ozon/kul	ingen	820707	-	-	-	-	-	>10000	6
	"	"	820709	-	-	-	-	-	>10000	16
IIc	Klor	kunstig	820713	-	7.4	0.1	2.4	660-750	30	0
	"	"	820714	-	7.6	0.2	1.6	"	10	0
	"	"	820716	3	7.8	0.3	1.1	"	10	0
	"	"	820719	10	7.7	0.4	0.8	"	0	0
IIe	Ozon/kul/klor	kunstig	820721	5	7.2	<0.1	0.2	540-620	9700	0
	"	"	820723	3	7.3	<0.1	0.15	"	17700	0

1) Gennemsnitsværdier for maj-juni månederne.

2) Lejlighedsvis er langt højere tal observeret.

Tabel 7.2 Resultater af undersøgelse af vandet i Helsingebadets børnebassin ved sædvanlige kemiske (TI) og bakteriologiske (Lth) parametre.

Drifts- fase	Vandbe- handling	Belast- ning	Dato	Måle- pkt.	KMnO ₄ mg/l	pH	Bundet Frit	mg klor/l	ozon mg/l	Redoxpo- tentiale mV	Bakteriekim/l Str. total faecalis	
II d	Klor	kunstig	820714	1	2	7,5	0,2	2,1	-	660-750	2500	
				6	2	7,5	0,1	2,1	-	"	40	
	"	"	"	820715	1	<1	7,5	0,2	0,9	-	"	600
					6	2	7,5	0,2	1,0	-	"	100
					1	-	7,7	-	-	-	"	390
					6	-	7,7	-	-	-	"	20
II e	Ozon/kul/ klor	kunstig	820721	1	-	-	-	-	-	540-620	18870	
				6	-	-	-	-	-	"	11910	
	"	"	"	820722	1	<1	7,3	0,05	0,10	-	"	>50000
					2	-	7,4	0,06	0,08	<0,05	-	22440
					3	-	7,3	<0,05	0,14	<0,05	780-840	23460
					4	-	7,4	<0,05	<0,05	<0,05	~360	>50000
"	"	"	820723	1	4	7,2	0,05	0,10	<0,05	"	>50000	
				6	1	7,2	0,08	0,16	<0,05	"	>50000	

Tabel 7.3. Indhold af bakteriekim, bundet klor og organisk stof sammenholdt med pH og frit klor i driftsperioden august 1982-juni 1983 med naturlig belastning af svømmebadsvandet. Der er ikke påvist coliforme bakterier i disse prøver.

a) I denne periode blev kun en delstrøm cirkuleret over aktiv kulfilteret.

Dato	Ozon	Total kim pr. %	Klor frit	mg/l bundet	pH	KMnO ₄ mg/l
820802	+	10	0,7	<0,1	7,3	4
820805	+	530	0,5	<0,1	7,3	3
820806	+	0	0,7	<0,1	7,3	2
820809	+	10	0,5	<0,1	7,4	4
820812	+	2500	0,3	0,1	7,3	4
820813	+	2400	0,4	0,1	7,3	5
820816	+	16000	0,3	<0,1	7,2	4
820818	+	10500	0,3	0,2	7,2	5
820819	+	380	0,6	0,1	7,3	4
820820	+	3000	0,6	0,1	7,5	4
820823	+	5200	1,0	0,2	7,4	5
820825	+	850	0,9	0,1	7,4	6
820827	+	270	1,1	0,1	7,4	4
820901	+	60	1,0	0,2	7,4	6
820906	+	410	1,0	0,2	7,5	5
820915	+	140	1,0	0,3	7,5	7
820924	+	40	1,0	0,3	7,5	6
821007	-a)	2500	0,8	0,4	7,4	9
821014	-a)	500	0,7	0,4	7,4	7
821026	-a)	90	0,9	0,3	7,4	7
821125	+	3200	0,4	0,2	7,3	8
821206	+	5400	0,3	0,2	7,3	8
821221	+	90	0,4	0,2	7,0	7
830124	-	2000	0,5	0,4	7,1	9
830216	+	4500	0,4	0,3	7,2	10
830303	+	1700	0,4	0,3	7,2	9
830323	+	3400	0,4	0,3	7,2	
830413	-	4000	0,5	0,3	7,2	9
830419	-	1200	0,3	0,3	7,3	11
830517	-	14000	0,4	0,4	7,2	12
830530	+	10000	0,4	0,3	7,3	9
830613	+	8000	0,4	0,3	7,2	7

Tabel 7.4 Resultater af laboratoriemæssig undersøgelse af vandet i Helsingebadet udtaget umiddelbart før og efter kulfilter under ozon/kul/klor-drift med naturlig belastning af bassinvandet.

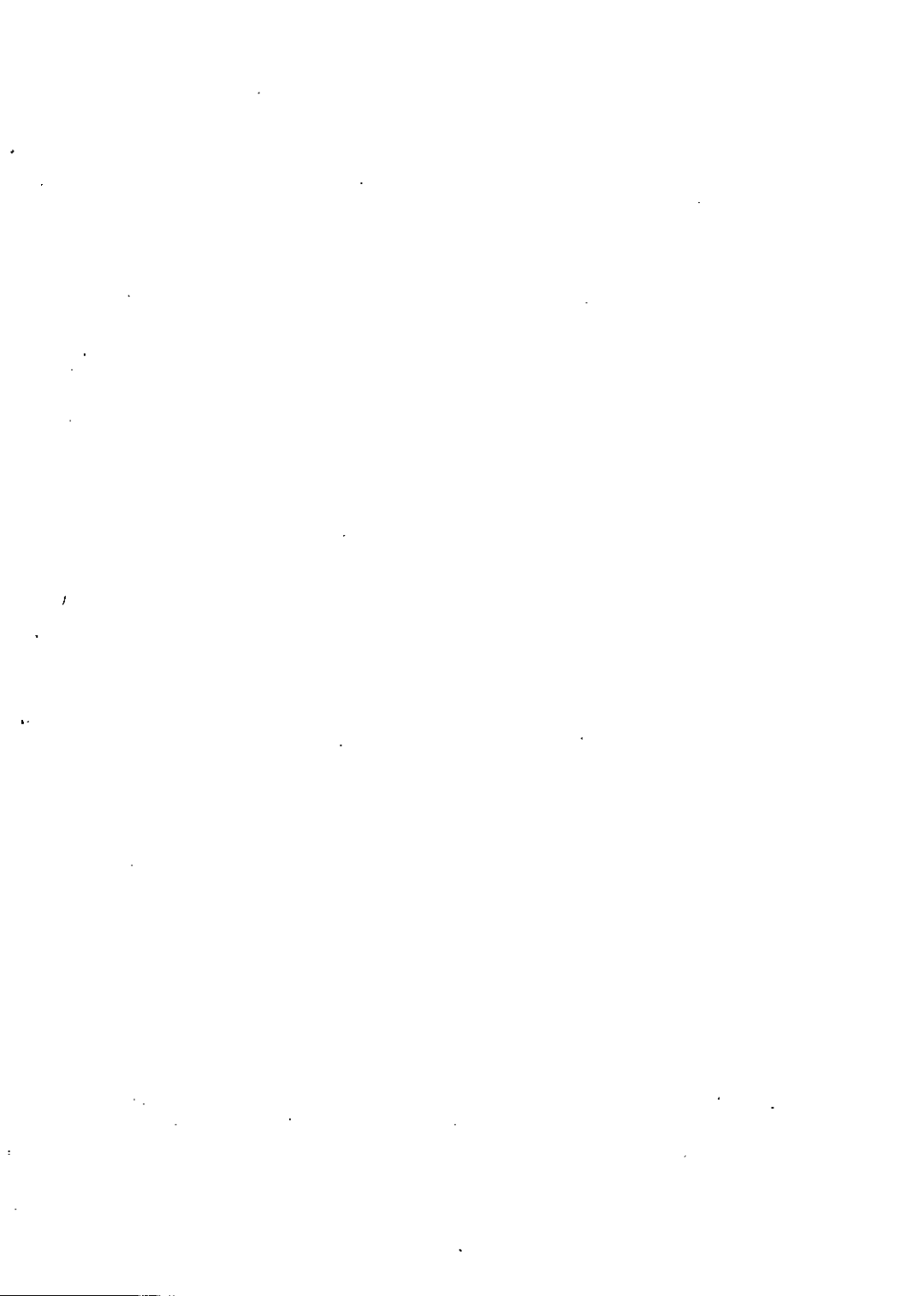
Dato	Total kim/l		Frit klor mg/l		pH	KMnO ₄ , mg/l				
	før kul- filter	efter kul- filter	før kul- filter	frit bundet		før kul- filter	efter kul- filter	før kul- filter	efter kul- filter	
820816	100	50000	0,5	<0,1	0	0	7,3	7,3	4	4
820818	50	70	0,4	0,2	3,8	0,2	7,3	7,4	5	3
820819	00	30000	0,5	0,1	0,5	<0,1	7,5	7,4	4	4
820820	00	420	0,7	<0,1	1,5	<0,1	7,6	7,5	4	2
820823	20	250	0,9	0,2	1,5	0,1	7,4	7,5	5	5
820825	10	220	0,9	0,1	2,1	0,1	7,5	7,5	5	4
820827	10	20	1,0	0,1	1,9	1,9	7,4	7,4	4	4
820901	10	10	0,9	0,2	2,1	2,1	7,4	7,4	5	4
820915	10	200	0,9	0,3	2,0	2,0	7,5	7,5	6	6

Tabel 7.5. Bakteriologisk undersøgelse af overfladevandet i det ozonbehandlede undervinsingsbassin (UB) sammenholdt med
 Helsingørdets svømmebassin (SB) som klorer. I overfladeprøven fra undervinsingsbassinet tilhører omkring 90%
 af de fundne km slagten Alcaligenes, mens de sidste 10% er stafylokokker. Ozonanlægget blev startet om morgne-
 nen 21./6. pH var i begge bassiner 7,2, KMnO_4 -forbrug 5-7 og 19-20 mg/l i henholdsvis UB og SB.

Dato:	830621		830624		830627		830629	
	dybde	overfl.	dybde	overfl.	dybde	overfl.	dybde	overfl.
Total kim pr. 100 ml	SB 3	5	2	13	23	62	9	14
	UB ca.1300	ca.1000	65	500000	27	66000	6	13000
Frit klor mg/l	SB 0,7	0,7	0,4	0,4	0,2		0,2	
	UB 0,5	0,5	0,4	0,4	0,6	0,6	0,5	0,5
Bundet klor mg/l	SB 0,8	0,8	0,8	0,8	0,7		0,7	
	UB 0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2

Den kraftige beluftning ved ozonbehandlingen fører til, at urenheder som hår o.lign. i bassinvandet bliver ført op til overfladen. Da bassinet i Helsingør ikke er udstyret med overfladerende forblev urenhederne i overfladen og bevirkede en stor koncentration af bakteriekim i overfladevandet (jfr. tabel 7.5). Netop i overfladevandet er et højt indhold af bakterier specielt problematisk med hensyn til smitterisiko, idet aerosolinhalationen, vandindtagelsen og kontakten med slimhinderne er knyttet til dette vand.

I perioderne uden ozontilsætning er der ikke ved sædvanlig analyse af det dybereliggende bassinvand fundet signifikant anderledes bakterieindhold end ved ozondrift.



8. DRIFTSERFARINGER

8.1 Indledning.

Vandbehandling med ozondosering og efterfølgende helstrømskulfiltrering er ikke tidligere afprøvet i Danmark. Under den ét-årige forsøgsperiode blev der indvundet en mængde erfaringer med drift af et sådant rensningsanlæg.

8.2. Bakteriologiske problemer.

Som det fremgår af kapitel 7 opstod der ved ozon/kul/klor-driften 2 forskelligartede bakteriologiske problemer.

I starten af driftsfase II var der eftervækst i bunden af kulfilteret, hvor der ikke er noget overskud af desinfektionsmiddel til stede. Dette problem hænger sammen med, at et aktivt kulfilter ikke kun tilbageholder forureninger. Det er samtidigt et biologisk filter, hvorfor der skal være bakterier i bunden af et kulfilter for at få en god rensning for de biologisk nedbrydelige organiske forbindelser.

Forurening af bassin vandet med bakterier fra kulfilteret blev i Helsingebadet minimeret ved

- placering af klordosering tættest muligt ved kulfilteret,
- returskylning med kloreret vand med samme tidsinterval som sandfilteret (ca. hver 8. dag),
- opretholdelse af et tilpas stort overskud af frit klor i bassin vandet.

Derimod har det ikke med Helsingebadets nuværende hydrauliske indretning været muligt at undgå urenheder i overfladen af bassin vandet. Dette er dels uæstetisk og gav derfor anledning til klager fra badets brugere, dels er der store bakteriemængder knyttet til disse urenheder (jfr. kapitel 7). Svømmebassiner, hvor vandet skal renses med ozon, må derfor være udstyret med overløbsrender.

8.3. Dosering af ozon og klor.

Tilførslen af ozon til cirkulationsvandet blev styret af en redox-

måling efter ozontilsætningen (ca. 800 mV). Denne styring gav ikke anledning til problemer, men da ozonanlægget stod på 100% ydelse døgnet rundt har det været lettere underdimensioneret.

Doseringen af klor blev ligeledes styret af en redoxmåling (ca. 740 mV); men her placeret i bassinudløbet. Denne styring er ikke robust i et lille relativt belastet undervisningsbassin, hvorfor der under kraftig belastning må styres mod et frit klor-overskud 0,2-0,4 mg/l højere end det ønskede minimums-indhold.

8.4. Arbejdsmiljø.

Ved installering af ozonanlæg må det sikres, at personalet ikke udsættes for ozonudslip. Projektgruppen har ved besøg konstateret at dette ofte forsømmes i Tyskland, ligesom heller ikke anlægget i Helsingør i starten var tilstrækkeligt sikret mod ozonudslip i maskinrummet.

For det første må al udluftning af filtre, beholdere og rør foregå via kulfilter og føres ud til det fri. Ved anlægget i Helsingør blev der således konstateret ozon i toppen af sandfilteret til trods for at dette er koblet opstrøms for ozondoseringen. Problemet blev løst, jfr. figur 3.2., ved at ventilere sandfiltret på samme måde som ozonreaktoren, d.v.s. over et luftfilter ud til det fri.

Dernæst bør ingen filterskylning foretages før 1 time efter frakobling af ozontilførsel.

Endelig må personalet instrueres omhyggeligt såvel i betjening og vedligeholdelse af anlægget, som i ozons toksikologiske egenskaber.

9. KONKLUSION

Ved rensning af svømmebadsvand er ozondosering med efterfølgende fjernelse af ozonen i et aktivt kulfilter fundet i almindelighed ikke at give anledning til nogen ekstraeksponering af badende og personale for ozon. Ved forskellige former for driftsuheld kan der imidlertid tænkes at ske en langsom forøgelse af ozonindholdet i luften til koncentrationer over den hygiejniske grænseværdi på 0,1 ppm, men under akut-toksiske niveauer. Måling af ozonindhold eller redoxniveau i badevandet giver ikke en effektiv sikring mod sådanne uheld. Dette må opnås ved direkte måling af ozonindholdet i luften. Endvidere må personalet sikres ved omhyggelige forholdsregler ved betjening af ozonanlæg.

Kloret svømmebadsvand fra tre sjællandske svømmebade var i laboratorieforsøg mutagent overfor bakterier. Overgang til ozon/kul/klor-drift kan næppe forventes helt at eliminere denne forurening, men forsøgene antyder et formindsket indhold af mutagene stoffer i Helsingebadet ved denne driftsform sammenlignet med den gamle rensning med klor og delstrøms kulfilter.

Trihalometaner påvistes ligeledes i en række sjællandske bade. Trihalometanniveauet er faldet ved ozon/kul/klor-drift i forhold til klor/delstrøms kul-driften. Ved drift med et nyt helstrøms kulfilter opnås en meget effektiv fjernelse af trihalometaner, som må tilskrives tilbageholdelse af forbindelserne på kulfilteret. Trihalometaner nedbrydes imidlertid ikke mikrobielt og efter kort tid steg indholdet i Helsingebadet til ca. 60% af niveauet ved klor/delstrøms kulfilter-driften - et niveau, der dog næppe er tilfredsstillende på langt sigt. Det lavere niveau kan forklares ved et mindre indhold af organisk stof.

Med påvisningen af såvel ikke-flygtige mutagene forbindelser som de letflygtige trihalometaner i alle undersøgte svømmebade er der eksperimentelt påvist forbindelser som indebærer en risiko for uheldredelige langtidseffekter på mennesker i form af bl.a. genetiske skader og kræft. Det vil være relevant, dels at undersøge den generelle udbredelse af disse forureninger i svømmebade, dels

at kortlægge deres toksikologiske betydning for badegæster og -personale.

I Helsingebadet blev der påvist et højt indhold af bakteriekim i overfladevandet, hvilket er problematisk a.h.t. smitterisikoen.

Derfor bør ozoneret svømmebassin vand i modsætning til forholdene i Helsingebadet returneres til rensningsanlægget 100 procent via overløbsrender.

I Helsingebadet blev det fundet at ved pH = 7,2-7,4 var et overskud af frit klor på 0,7-1,0 mg/l et passende driftsmål.

Indholdet af bundet klor har med ozon/kul/klordrift ligget på 0,3-0,4 mg/l, mod tidligere gennemsnitligt 1,2 mg/l, altså en meget væsentlig forbedring. Indholdet af organisk stof er ligeledes faldet, idet kaliumpermanganatforbruget ved ozon/kul/klordrift lå på 8-9 mg/l mod gennemsnitligt 18 mg/l ved klor/delstrømskulfiltrering.

Det vil være af såvel videnskabelig som svømmebadsteknisk interesse at få afklaret, hvorvidt de observerede vandkvalitetsforbedringer ved ozon/aktivt kul/klordrift kan opnås alene ved anvendelse af aktivt kul filtrering.

Sammenfattende kan det siges om ozon/aktivt kul/klorkombinationen, at det er teknisk realisabelt at anvende denne rensningsmetode i danske svømmebade med en stor sikkerhed for, at personale og badegæster ikke udsættes for nogen ekstraeksponering for ozon. Overgang fra en rensning med klor og delstrøms kulfilter til ozon/helstrøms kulfilter/klordrift vil give anledning til en betydelig forbedring af vandkvaliteten.

10. REFERENCER

1. Teknologisk Institut/ Jydsk Teknologisk Institut (1980), Håndbog om svømmebade. Århus.
2. Eichelsdörfer, D.; Slovak, J.; Dirnagl, K.; Schmid, K. (1976), Untersuchung der Augenreizung durch freies und gebundenes Chlor im Schwimmbekkenwasser. *Heilbad und Kurort, Zeitschrift für das gesamte Bäderwesen*, 24-33.
3. Dahi, E. (1980), Kemisk baggrund for haloorganisk forurening af drikkevand ved kloring. *Miljøprojekter*, 29, 33-57.
4. Sjöqvist, A. (1979)Klorering av vatten. Kemiska och biologiska aspekter. Statens Naturvårdsverk, Solna (SNV 1100).
5. Rook, J.J. (1974), Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Wat. Treat. & Exam.* 23, 234-243
6. Beck, J. (1980), Trihalomethaner i drikkevand. *Miljøprojekter* 29, 96-141.
7. Dahi, E.; Pedersen, J.C. (1983) Sundhedsmæssige problemer ved svømmebadsdesinfektion. *Vatten* 39 (4), 355-363.
8. Eichelsdörfer, D.; Jandik, J. (1979), Ozon som oxidationsmiddel. i: Dansk svømmebadsteknisk forening: Svømmebadsvandets kemi og hygiejne, Tåstrup. (Oversættelse fra *Archiv des Badewesens*, nr. 5, maj).
9. Guerrero, R.R.; Rounds, D.E.; Olson, R.S.; Hackney, J.D. (1979), Mutagenic effects of ozone on human cells exposed in vivo and in vitro based on sister chromatid exchange analysis. *Environ. Res.* 18, 336-346.
10. Mertz, T.; Bender, M.A.; Kerr, H.D.; Kulle, T.J. (1975), Observations of aberrations in chromosomes of lymphocytes from human subjects exposed to ozone at a concentration of 0,5 ppm for 6 and 10 hours. *Mutat. Res.* 31, 299-302.
11. Calabrese, E.J. (1978), Pollutants and high-risk groups. The biological basis of increased human susceptibility to environmental and occupational pollutants. John Wiley and Sons, New York, USA.

12. Cotruvo, J.A.; Simmon, V.F.; Spanggard, R.J. (1977), Investigation of mutagenic effects of products of ozonation reactions in water. *Annals New York Academy of Sciences*,
13. Kowbel, D.J.; Nestmann, E.R.; Malayiyandi, M.; Helleur, R. (1982). Determination of mutagenic activity in *Salmonella* of residual fulvic acids after ozonation. *Water Res.*, 16 1537-1538.
14. Rieschel, H. (1975), Bringt das Baden in öffentlichen Bädern gefahren für die menschliche Gesundheit. *Gesundheitstechnik*, (12) 272-274.
15. White, A.; Handler, P.; Smith, E.L. (1973), Principles of biochemistry, 5th ed., 942. McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo.
16. Gotaas, H.B. (1956), Composting. World Health Organization, Geneva. (WHO Monograph Series No. 31).
17. Cohr, K.-H.; Danø, K.; Ebbesen, P.; Forchhammer, J.; Jensen, O.M.; Knudsen, I.; Poulsen, E.; Visfeldt, J.; Svane, O. (1981), Kræft og kemiske stoffer. En redegørelse om vurdering af kemiske stoffers muligt kræftfremkaldende virkning. Direktoratet for Arbejdstilsynet, København.
18. Axt, G. (1956), Ozon statt Chlor im Schwimmbeckenwasser, *Archiv des Badewesens* 6, 161-162.
19. Drobek, W. (1963), Ozonisierung des Trinkwassers. *Archiv des Badewesens* 3/4, 65-75 og 98-101.
20. Wanner, H.-U. (1971), Untersuchungen in Hallenschwimmbädern mit Ozonisierungsanlagen. *Arch. Hyg.* 154 (5), 462-473.
21. Tiefenbrunner, F. (1978), Problems with the direct ozonation of swimming pool waters. *Wasser Berlin* 77, 341-356. Colloquium Verlag Otto H. Hess, Berlin.
22. Diaper, E.W.J. (1972), Practical aspects of water and waste water treatment by ozone. i: Evans, F.L. III, Ozone in water and wastewater treatment, 145-179. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., USA.
23. Yocom, J.E. (1982), Indoor-outdoor air quality relationships. A critical review. *J. Air Pollution Control Association* 32 (5), 500-520.
24. Rouston, M. & Mallevalle, J. (1982), Theoretical aspects of ozone transfer into water. pp. 47-56 IN: *Ozonation Manual for Water and Wastewater Treatment* (ed. W.J. Masschelein). Wiley & Sons; Chichester.

25. Rice, R.G.; Bollyky, L.J. (1982), Fundamental aspects of ozone technology - For swimming pool water treatment. I: Rice, R.G. (ed.), Ozone treatment of waters for swimming pools, 1-20, International Ozone Association Vienna (Va), USA.
26. Payne, J.F.; Martins, I., Fagan, D.; Rahimtula, A. (1980), Mutagens in aquatic environments: Water Chlorination and petroleum sources of polycyclic aromatics as major contributors. i: Jolley, R.L.; Brungs, W.A.; Cumming, R.B. (eds.), Water Chlorination. Environmental Impact and Health Effects, Vol. 3, 845-850. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., USA.
27. Honer, W.G.; Ashwood-Smith, M.J.; Warby, C. (1980), Mutagenic activity of swimming pool water, *Mutation Res.* 78, 137-144.
28. Dahi, E.; Pedersen, J.C. (manuskript under udarbejdelse), Mutagen aktivitet i forskellige vandtyper før og efter klorering eller ozonering, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby.
29. IARC, International Agency for Research on Cancer (1979), Some halogenated Hydrocarbons. IARC, Lyon. (IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans 20).
30. Simmon, V.F.; Tardiff, R.G. (1977), The mutagenic activity of halogenated compounds found in chlorinated drinking water. i: Jolley, R.L.; Gorchev, H.; Hamilton, D.H. jr., Water Chlorination. Environmental Impact and Health Effects, vol. 2. 417-431. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., USA.
31. National Research Council (1978), Chloroform, Carbon tetrachloride and other halomethanes: An environmental assessment. National Academy of Science, Wash. D.C., USA.
32. Mullins, R.L. Jr.; Zogorski, J.S.; Hubbs, S.A.; Allgeier, G.D. (1980), The effectiveness of several brands of granular activated carbon for removal of trihalomethanes from drinking water. I: Suffet, I.H.; McGuire, M.J. (eds.), Activated carbon adsorption of organics from aqueous phase, vol. 1, 273-308. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich. USA.
33. McGuire, M.J.; Suffet, I.H. (1980), The calculated net adsorption energy concept. I: Suffet, I.H.; McGuire, M.J. (eds.), Activated carbon adsorption of organics from aqueous phase vol. 1, 91-116. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., USA.

34. Eichelsdörfer, D.; Jandik, J., (1983), Organiske halogenforbindelser i bassinvandet I: Dansk Svømmebadsteknisk Forening, Årsmøderapport 1983, 39-54. Dansk Svømmebadsteknisk Forening, Tåstrup.
35. Jørgensen, J.P. (1982), Haloformer i badevand. *Dansk Veterinær Tidsskrift*, 65, 471-479.
36. Beech, J.A.; Diaz, R.; Ordaz, C.; Palomeque (1980), Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water. *American Journal of Public Health* 70, 79-82.
37. Lahl, U.; Bätjer, K.; v. Düssel, J.; Gabel, B.; Stachel, B.; Thiemann, W. (1981). Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection *Water Research* 15, 803-814.
38. Chambon, P.; Tareau, M.; Morin, M.; Chambon, R.; Vial, J., (1983). Survey of trihalomethane levels in Rhône-Alps water supplies. Estimates on the formation of chloroform in wastewater treatment plants and swimming pools *Water Research* 17, 65-69.
39. Davidson, I.W.F.; Sumner, D.D.; Parker, J.C., (1982). Chloroform: A review of its metabolism, teratogenic, mutagenic, and carcinogenic potential. *Drug. Chem. Toxicol.* 5 (1), 1-87
40. Beech, J.A., (1980). Estimated worst case trihalomethane body burden of a child using a swimming pool. *Medical Hypotheses* 6, 303-307.

11. BILAG: ANALYSEMETODIK

11.1 Parametre målt på stedet

11.1.1 Klor, frit og bundet

Metode 1

- Laboratorium: Teknologisk Institut
- Prøvehåndtering: Prøverne udtages i rensede glaskolber og analyseres inden 10 minutter efter udtagning.
- Analysemetode: Kolorimetrisk DPD-metode efter forslag til Dansk Standard (F 168, sept. 1981):
10 ml prøve udtages, tilsættes fosfatbuffer og DPD-reagens, og farveintensiteten ved 520 nm bestemmes strakt (~frit klor). Derefter tilsættes KI og efter henstand i 2 min. bestemmes farveintensiteten igen (~total klor). Ud fra disse bestemmelser beregnes indholdet af frit og bundet klor.
- Måleudstyr: Brinkmann PC701 Colorimeter
- Detektionsgrænser: Frit klor: 0,05 mg/l
bundet klor: 0,05 mg/l

Metode 2

- Laboratorium: Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hillerød
- Prøvehåndtering: Prøverne udtages i rensede glaskolber og analyseres inden 10 minutter efter udtagning.
- Analysemetode: Titrimetrisk DPD-metode efter forslag til Dansk Standard (F 168, sept. 1981): 100 ml prøve udtages, tilsættes fosfatbuffer og DPD-reagens og titreres til affarvning med jern(II)-opløsning (~frit klor). Derefter tilsættes KI og efter henstand i 2 min. titreres igen (~total klor). Ud fra disse titreringer beregnes indholdet af frit og bundet klor.

Detektionsgrænser: Frit klor: 0,05 mg/l
 Bundet klor: 0,05 mg/l

11.1.2 Ozonindhold i vand

a) Uden samtidig tilstedeværelse af andre oxidanter

Metode 1

Laboratorium: Teknologisk Institut
 Prøvehåndtering: Prøverne udtages i omhyggeligt rensede glas og analyseres inden $\frac{1}{2}$ minut efter udtagning.
 Analysemetode: Kolorimetrisk DPD-metode med reagenser som angivet i forslag til Dansk Standard (F 168 sept. 1981): 10 ml prøve tilsættes fosfatbuffer, KI og DPD-reagens og efter henstand i 2 min. bestemmes farveintensiteten ved 520 nm.
 Måleudstyr: Brinkmann PC701 Colorimeter
 Detektionsgrænse: 0,01 mg/l

Metode 2

Laboratorium: Teknologisk Institut
 Prøvehåndtering: Prøverne udtages i omhyggeligt rensede glas og analyseres inden $\frac{1}{2}$ minut efter udtagning
 Analysemetode: Jodometrisk metode udviklet på Laboratoriet for teknisk Hygiejne efter /1/ : 9 ml prøve udtages og overhældes øjeblikkeligt 1 ml KI-reagens og rystes straks. Efter henstand i 20 min. bestemmes farveintensiteten ved 352 nm.
 Måleudstyr: Beckmann DB Spectrophotometer
 Detektionsgrænse: 0,01 mg/l

b) Med samtidig bestemmelse af frit og bundet klor

Laboratorium: Teknologisk Institut
 Prøvehåndtering: Prøverne udtages i omhyggeligt rensede glas og analyseres inden $\frac{1}{2}$ minut efter udtagning.

Analysemetode: Kolorimetrisk DPD-metode med glycin med reagenser som angivet i forslag til Dansk Standard (F 168, sept. 1981): 10 ml prøve tilsættes fosfatbuffer, KI og DPD-reagens og efter henstand i 2 min. bestemmes farveintensiteten ved 520 nm (-ozon + total klor). Andre 10 ml prøve tilsættes glycin, fosfatbuffer, KI og DPD-reagens, og efter henstand i 2 min. bestemmes farveintensiteten (-ozon). Ud fra disse bestemmelser beregnes indholdet af ozon og total klor. En tredje 10 ml prøve tilsættes fosfatbuffer og DPD-reagens, og farveintensiteten ved 520 nm bestemmes straks (-ozon + frit klor). Derefter tilsættes KI og efter henstand i 2 min. bestemmes farveintensiteten igen (-ozon + total klor). Ud fra disse bestemmelser beregnes indholdet af frit og bundet klor.

Måleudstyr: Brinkmann PC701 Colorimeter

Detektionsgrænser: Ozon: 0,05 mg/l
Frit klor: 0,05 mg/l
Bundet klor: 0,05 mg/l

11.1.3 Ozonindhold i luft

Laboratorium: Teknologisk Institut

Prøvehåndtering: Luft suges (300 ml/min.) direkte fra prøvested til detektor igennem teflonslanger

Analysemetode: Kemiluminiscens: Ved reaktion mellem ozon og ætylen dannes et aldehyd, som ved henfald til et lavere energi-niveau udsender en bredspektret kemiluminiscens med maksimal intensitet ved 430 nm. Intensiteten er lineært proportional med luftens ozon-indhold. Kalibrering mod kendt ozonkilde (Monitor Labs Ozone Calibrator Model 8520) foretages umiddelbart inden forsøg.

Måleudstyr: Analytical Instrument Development 540 koblet til automatisk registreringsenhed.

Detektionsgrænse: 1 ppb

11.1.4 pH (brintionaktivitet)

Laboratorier: Laboratoriet for teknisk Hygiejne.
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hillerød.
Helsingebadet.

Prøvehåndtering: Vandprøver udtages i beholder, som er skyllet i destilleret vand, eller pH måles direkte i bassin/vandstrøm.

Analysemetode: Spændingsforskel mellem to egnede elektroder i vandet, angives på en pH-skala, kalibreret ved hjælp af standard-buffere (jf. Dansk Standard 287, 1974).

Måleudstyr: Radiometer PHM80 pH-meter med glas/kalomel-kombinationselektrode.

11.1.5 Redoxpotentialer

Laboratorier: Teknologisk Institut.
Helsingebadet.

Prøvehåndtering: Måles direkte i cirkulationsvand/bassin

Analyseprincip: Spændingsforskel mellem to egnede elektroder angives på mV-skala.

Måleudstyr: Dulcometer-apparat med platin/kalomel-kombinationselektrode.

11.2 Kemiske laboratorie-analyser

11.2.1 Iltforbrug med kaliumpermanganat (permanganatforbrug)

Metode 1

Laboratorium: Teknologisk Institut.

Prøvehåndtering: Prøver udtages i glaskolber, konserveres med svovlsyre på stedet, opbevares på køl og analyseres inden 5 dage.

Analysemetode: Titrimetrisk bestemmelse i henhold til Dansk Standard (275, dec. 1973): Prøven, der er gjort sur og tilsat kaliumpermanganat, opvarmes i 20 min. Herefter bestemmes den uforbrugte kaliumpermanganat titrimetrisk.

Detektionsgrænse: 1 mg/l

Metode 2

Laboratorium: Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hillerød.

Prøvehåndtering: Prøver udtages i glaskolber, konserveres med svovlsyre på stedet, opbevares på køl og analyseres inden 5 dage.

Analysemetode: Titrimetrisk bestemmelse ved alkalisk metode i henhold til /2/.

Detektionsgrænse: 1 mg/l

11.2.2 Trihalometaner i vand

Laboratorium: Gentofte Vandforsyning, Sjælsø Vandværks Laboratorium (ved analyse på DTH er benyttet en modifikation af den her beskrevne metode /3/).

Prøvehåndtering: En 100 ml målekolbe med slib fyldes helt med vandprøve, hvorefter glasproppen sættes i, og prøven anbringes på køl i op til 2 timer. 90 ml vandprøve tilsættes i målekolben 10 ml pentan p.a., hvorefter der omrøres kraftigt i 5 min./4/.

Analysemetode: Efter ekstraktionen indsprøjtes 1-10 µl af pentanfasen i en gaskromatograf, hvor forbindelserne adskilles og detekteres v.h.a. elektron-capture /4/.

Bæregas: N₂, flow ca. 15 ml/min.

Temperatur, ovn: 160°C

Temperatur, injektion: 220°C

Måleudstyr: Packard 427 gaskromatograf med 1 m Chromo-sorb 101 kolonne og nikkel-ECD.

Detektionsgrænser: Kloroform: 1,2-1,4 µg/ℓ
 Bromdiklormetan: 0,5-0,6 µg/ℓ
 Dibromklormetan: 1,0-1,3 µg/ℓ

11.2.3 Trihalometaner i luft

Laboratorium: Teknologisk Institut

Prøvehåndtering: Prøverne opsamles på 200 mg aktivt kul (coconut base) anbragt i glasrør, hvorigennem der suges ca. 200 ml luft pr. minut ved hjælp af en SKC-membranpumpe med tællværk /5/. Herefter opbevaring på køl (op til 1½ måned), hvorefter de eksponerede rør estraheres ved ½ times rystning med svovlkulstof p.a.

Analysemetode: Gaskromatografisk adskillelse af forbindelser i svovlkulstoffase, efterfulgt af kvantificering med flammeionisationsdetektor /5/. Herefter beregnes indholdet af kloroform og bromdiklormetan ud fra prøvens måleudslag sammenholdt med måleudslag for standardpræparater af de pågældende forbindelser

Måleudstyr: Hewlett-Packard 5340 gaskromatograf med flammeionisationsdetektor

Detektionsgrænser: Ved indsamling af 30 liter luftprøve:
 Kloroform: 0,10 mg/m³
 Bromdiklormetan: 0,16 mg/m³

11.2.4 Øvrige kemiske parametre

Laboratorium: Laboratoriet for teknisk Hygiejne

Prøvehåndtering: Udtages i polyætylenflasker med skruelåg og opbevares på køl (1-3 dage) indtil analyse.

Analysemetoder og
detektionsgrænser:

Parameter	Metodehenvisning*	Detektionsgrænse
Suspenderet stof	DS276 (1973) samt SM208C (1979)	1 mg/ℓ
do., glødetab	DS/R243 (1975), dog udglødning ved 550 grader	1 mg/ℓ
Tørstof	DS255 (1939)	1 mg/ℓ
do., glødetab	DS/R243 (1975), dog udglødning ved 550 grader	1 mg/ℓ
Iltforbrug med dikromat	SM508 (1975)	1 mg/ℓ
do., filtrerbart	SM508 (1975)	1 mg/ℓ
Ammoniak-N	/6/	0,05 mg/ℓ
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- -\text{N}$	/7/	0,05 mg/ℓ
Kjeldahl-N	Egen udviklet modifikation af SM, /7/	0.1 mg/ℓ
do., filtrerbart	"	0.1 mg/ℓ

* DS = Dansk Standard
SM = Standard Methods

Måleudstyr: se /7/

11.3 Mikrobiologiske undersøgelser

11.3.1 Mutagen aktivitet i vand

Laboratorium Laboratoriet for teknisk Hygiejne

Prøvehåndtering: Prøver udtages (vandoverflade eller i cirkulationsvand v.h.a. prøvehaner) i 10 liters glasbeholdere, anbringes i køletaske og hjembringes straks for analyse. Prøverne opkoncentreres (100 ml/min.) på kolonner med 7,5 ml XAD7 efterfulgt af 25 ml XAD2 (begge fra Amberlite), elueres med acetone og indampes på rotationsfordamper til der opnås et vandigt koncentrat på 5-10 ml, der benyttes som testopløsning i mutagenforsøg.

Analysemetode: Pladeindstøbningsstest med stammer af *Salmonella typhimurium* efter Ames /8, 9/. Alle prøver

testes først orienterende i én replika og dernæst i 3 replika med udvalgte koncentrationer af teststof. En kurve tilpasses de opnåede resultater og H_0 = prøven er ikke mutagen, undersøges /10/.

Detektionsgrænse: På grund af udpræget cytotoxisk aktivitet i koncentrationerne er det sjældent muligt at teste mere koncentrat end svarende til 100-200 ml badevand. Ved 150 ml som højeste koncentration kan med stamme TA1535 detekteres:
160 revertanter/l, svarende til
0,4 $\mu\text{g/l}$ natriumazid.

11.3.2 Mutagen aktivitet i luft

Laboratorium: Laboratoriet for teknisk Hygiejne.

Prøvehåndtering: Prøverne opsamles på 800 mg aktivt kul (coconut base) anbragt i glasrør, hvorigennem der suges ca 1 l luft pr. minut ved hjælp af en SKC-membranpumpe med tælleværk /5/. Herefter opbevaring på køl (indtil 2 måneder), hvorefter de eksponerede rør ekstraheres ved $\frac{1}{2}$ times rystning med 2 ml dimetylsulfoxid p.a.

Detektionsgrænse: Ved en indsamlet luftmængde på 120 liter testet i stamme TA1535:
800 revertanter/ m^3 , svarende til
2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ natriumazid

11.3.3 Kimbestemmelser

Laboratorium: Metode 1: totalkim + Streptococcus faecalis
Prøver udtages i 1000 ml sterile flasker tilsat thiosulfat /11/ ved neddykning af flaske i overflade af bassin (Standard Methods 906 (1975)) eller ved aftapning under prøvehaner efter
1) skylning i klorin og 2) vandet løber i 5 min.

Prøverne anbringes i køletaske og inkuberes i varmeskab indenfor 6 timer.

- Analysemetoder:
- a) Bestemmelse af total kimtal på blodagar ved 37°C ved filtrering af 3 gange 100 ml vandprøve /11/.
 - b) Bestemmelse af Streptococcus faecalis på 5% telluritagar /12/ ved filtrering af 3 gange 100 ml vandprøve eller (fra 820717) 1 gange 750 ml.

Metode 2: differentieret kimtælling

Laboratorium: Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hillerød

Prøvehåndtering: Prøver udtages i 1000 ml sterile flasker, tilsat thiosulfat, ved hjælp af en i vandet udkastet steril slange /11/.

- Analysemetoder:
- a) Bestemmelse af total kimtal og andel hæmolyserende kim på 5% blodagar ved 37°C i 24 timer /11/.
 - b) Bestemmelse af Streptococcus faecalis på Slanetz agar efter NMK 68 (1978).
 - c) Bestemmelse af coliforme kim ved filtrering af 500 ml vandprøve. Inkuberes i 24 timer ved 37°C på eosin-metylenblåt agar /11/.

11.4 Referencer

1. Sheckter, H. (1973), Spectrophotometric method for determination of ozon in aqueous solution. *Water Res.*, 7, 729-739.
2. Teknologisk Institut/Jydsk Teknologisk Institut (1980), Håndbog om svømmebade. Århus.
3. Dreyer, N.P.; Lyngkilde, J., (1983), Undersøgelse af kloraminseparator i laboratorie og svømmehal. Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby.
4. Beck, J. et al. (1983), Organiske forbindelser i drikkevand. Teknisk Forlag.
5. NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health, (1977), Niosh Manual of Analytical Methods, vol. 3, S351, Second ed., Niosh, Cincinnati, Ohio, USA.
6. Dahi, E. (1981), Regnafstrømning i Mølleåsystemet: 3 Laboratoriemetodik. Projektprogram, prøvehåndtering, analysemetodik og proceduremæssige undersøgelser. Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH, Lyngby.
7. Technicon Industrial Systems (1971), Ammonia in water and waste water. Technicon Industrial Method AAI 98.70W. Technicon Instruments Corporation, Tarrytown, N.Y., USA.
8. Ames, B.N.; McCann, J.; Yamasaki, E. (1975), Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Research*, 31, 347-364.
9. Dahi, E.; Pedersen, J.C.; Henriksen, H. (1982), Teknisk vejledning i undersøgelse af kemikalier, vand, luft og jord for mutagen aktivitet ved hjælp af Salmonella/mikrosom-testen. 1. udgave, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH, Lyngby.
10. Stead, A.G.; Hasselblad, V.; Creason, J.P.; Claxton, L. (1981) Modeling the Ames test. *Mutation Res.* 85, 13-27.
11. Miljøstyrelsen (1974), Svømmebassiner. København. (Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5).
12. Kristensen, M.; Skadhauge, K. (1967), Bakteriologi for farmaceutiske studerende, S.182, 3. udgave. Dansk Farmaceutforenings Forlag, København.