

Screening af bassinvand for kemiske biprodukter

Anders Feilberg, Bjørn Malmgren-Hansen, Adam Brun
Og Ole Bisted
Teknologisk Institut

Miljøprojekt **Nr. 1201** 2007

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	6
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 FORMÅL	12
2 METODIK	13
2.1 DANNELSE AF NEDBRYDNINGSPRODUKTER	13
2.2 UDVÆLGELSESKRITERIER FOR DELTAGENDE SVØMMEBADE	15
2.3 BESKRIVELSE AF BASSINER OG RENSEPROCESSER	15
2.3.1 Bassiner	17
2.4 INDSAMLING AF DATA OG MÅLING AF VANDKVALITETSPARAMETRE	18
2.4.1 Indsamling af data fra driftspersonale	18
2.4.2 Online måling af TOC og MIMS	18
3 UDFØRTE AKTIVITETER	20
3.1 INDKØRING OG KALIBRERING AF TOC-APPARAT OG MIMS	20
3.2 ONLINE MÅLINGER	22
3.2.1 Besøgstal	23
3.2.2 Driftsparametre	23
3.2.3 Analyseforhold	24
3.3 MÅLINGER I ANDRE SVØMMEHALLER	25
4 RESULTATER	26
4.1 FREMGANGSMÅDE	26
4.2 HVILKE STOFFER ER FUNDET	26
4.3 EGENSKABER AF DE FUNDNE STOFFER	27
4.4 HVILKE KONCENTRATIONSNIVEAUER ER DER MÅLT?	27
4.4.2 Andre bassiner	29
4.5 HVAD STYRER DANNELSEN / FJERNELSEN	30
4.5.1 (1) TOC koncentrationen stiger i løbet af dagen	30
4.5.2 (2) Kloroform stiger om natten	31
4.4.1 (3) DCAN stiger som funktion af bassinaktivitet	32
4.4.2 (4) Cyanogenklorid stiger som funktion af bassinaktivitet	34
4.4.3 (5) Der afgives kloroform fra aktive kulfiltre	35
4.4.4 (6) UV-behandling øger koncentrationen af cyanogenklorid	35
4.4.5 (7) Aktive kulfiltre fjerner DCAN	36
4.4.6 (8) Aktive kulfiltre fjerner CNCl	36
4.5 GENERELLE BEMÆRKNINGER	38
5 KONKLUSIONER	39
REFERENCER	41

Forord

Denne rapport med bilag omhandler undersøgelser udført i forbindelse med gennemførelse af Miljøstyrelsens projekt: "Screening af bassinvand for kemiske biprodukter". Undersøgelserne har omfattet koncentrationen og variationen af en række stoffer, som forekommer i badevand i svømmehaller, og det er undersøgt, om benyttede rensprocesser har potentiel indvirkning på stofkoncentrationen.

Projektet er gennemført af Teknologisk Institut ved Center for Svømmebadsteknologi og Center for Kemi- og Vandteknik.

Ud over forfatterne Adam Brun, Anders Feilberg, Bjørn Malmgren-Hansen og Ole Bisted har Jørgen Schou Hansen fra Center for Svømmebadsteknologi deltaget i planlægningen af, hvor online målingerne skulle foretages, og Eva Jakobsen har udført en del af MIMS-målingerne.

Der skal rettes en tak til driftspersonalet fra Herning Svømmehal og Århus Svømmehal, Spanien, for assistance og hjælp i forbindelse med etablering af online målinger og indsamling af driftsdata.

Sammenfatning og konklusioner

Kortlægning af kemiske biprodukter i bassinvand samt undersøgelser af faktorer af betydning for forekomsten.

Baggrund og formål

I svømmebade dannes en række nedbrydningsprodukter ved reaktion mellem det desinficerende klor og stoffer afgivet fra badegæsterne. Fokus har været på dannelse af trihalomethaner (THMer), som der er fastsat grænseværdier for. Koncentrationen og typen af nedbrydningsprodukter vil kunne variere afhængigt af belastningen fra badegæster, samt funktionen af vandbehandlingsanlæggene i svømmebassinerne. Nærværende undersøgelse er iværksat for at identificere andre mulige nedbrydningsprodukter end THMer og for at analysere den tidlige variation i forskellige typer bassiner over perioder på omkring en uge.

Undersøgelsen

Der er udført online målinger af totalt organisk stof samt flygtige organiske stoffer i bassinerne i to danske svømmehaller i en periode på en uge, hvor dagsvariationerne er analyseret. Målingerne er suppleret med enkeltmålinger af stofferne fra prøver udtaget fra en række danske svømmehaller.

Hovedkonklusioner

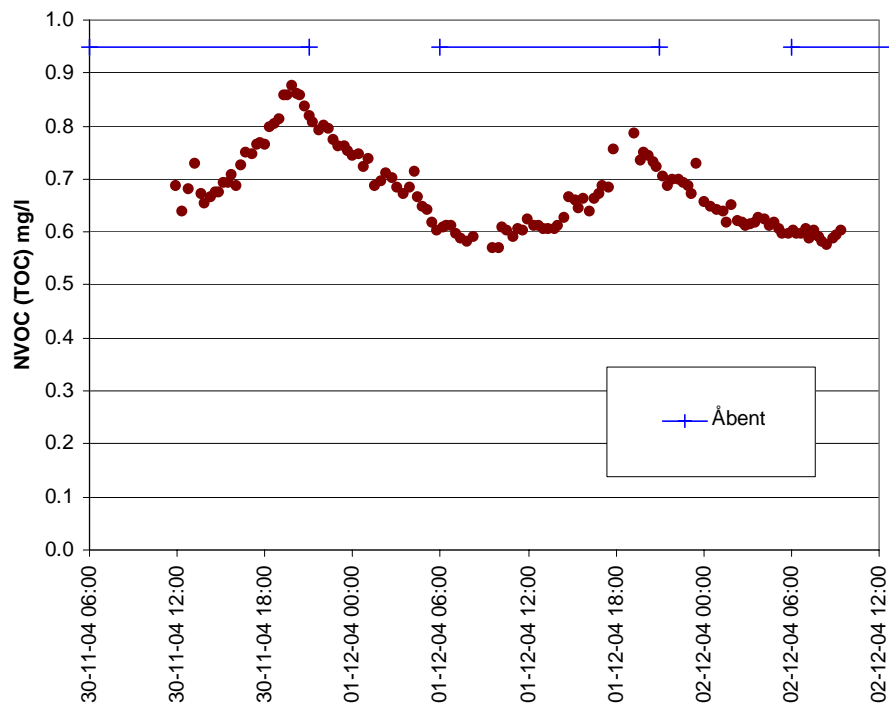
- Identificerede stoffer i de undersøgte svømmebassiner omfatter ud over trihalomethaner, stofferne cyanogenklorid og dichloracetonitril i næsten alle bassiner.
- Cyanogenklorid er fundet i meget høje koncentrationsniveauer (over 100 µg/l) i mange tilfælde.
- Data kan ikke anvendes til at påvise eller afvise en korrelationsstruktur mellem THM'er og cyanogenklorid grundet stor tidlig variation og afhængighed. Dog syntes der at være en korrelation mellem høje TOC-koncentrationer og forhøjede koncentrationer af nedbrydningsprodukter.
- Med baggrund i målinger af den tidlige variation af nedbrydningsprodukter kan det konkluderes, at koncentrationsniveauerne udviser en markant tidlig variation. Enkelte helt fra 10 µg/l til over 160 µg/l i løbet af dagen. Dette tages der ikke højde for i den nuværende overvågning af vandkvaliteten. Der kræves online målinger for at kunne kortlægge de tidlige variationer.
- Der er opstillet en række hypoteser for, hvordan behandlingsprocesserne påvirker koncentrationsniveauet af nedbrydningsprodukterne. Disse kan anvendes som udgangspunkt ved et udviklingsarbejde, der stræber mod behandlingsmetoder, der minimerer tilstedeværelsen af nedbrydningsprodukter i bassinvandet.
- Enkeltmålinger af kemiske vandkvalitetsparametre skal anvendes med forsigtighed ved vurdering af kvaliteten af bassinvandet, effekten af rensetek-

nologi med mere.

- De udførte screeningsundersøgelser har vist, at der er behov for at få af-dækket følgende :
 - Hvordan opstilles kriterier for kemiske kontrolmålinger, der tager højde for de store dagsudsving ved kontrol af svømmebade?
 - Hvilke supplerende behandlingsmetoder er i stand til at minimere de dannede biprodukter

Projektresultater

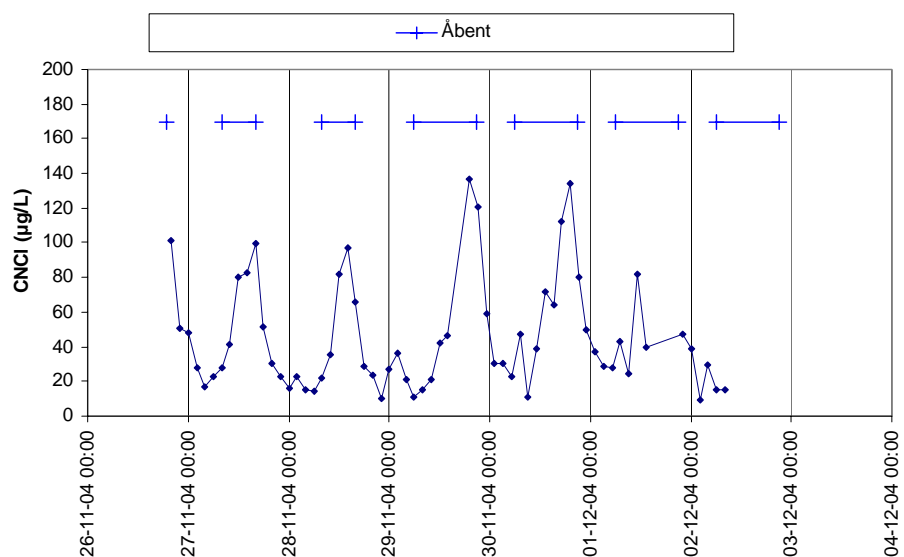
Projektresultaterne viser en tydelig dagsvariation i total organisk kulstof (TOC) med en stigning i løbet af perioden, hvor badegæsterne benytter bassinet, på 40 til 90 %.



Figur 0.1 Måling af dagsvariationen af TOC i Herning Svømmehal.

Stofferne dichloracetonitril og cyanogenklorid følger den tidlige variation i TOC, og koncentrationen er således størst, når bassinerne lukker, mens dannelse af kloroform er forskudt, så koncentrationen er størst, når bassinerne åbner.

Den tidlige variation af stoffet cyanogenklorid er, som det ses af Figur 0.2, meget stor. Der kan således måles koncentrationer, som er 10 til 16 gange højere, når bassinet lukker, end om morgenen, når bassinet åbner.



Figur 0.2 Måling af dagsvariationen af cyanogenchlorid i Herning Svømmehal.

Der er konstateret forskellig indflydelse af komponenterne i vandbehandlingsanlæggene. Under UV-behandling øges koncentrationen af cyanogenchlorid på afgang efter behandlingen.

Ligeledes stiger koncentrationen af kloroform i en række tilfælde efter kulfiltrene på de undersøgte bassiner.

Summary and Conclusions

Screening of disinfection-by-products in swimming pool water including investigations of factors of importance for their occurrence.

Background and objective

A number of disinfection-by-products are formed in swimming pool water from reactions of disinfecting active chlorine with organic material released from the pool guests.

Formation of trihalomethanes in particular has attracted public interest, and authorities in Denmark and other countries have defined limit values for the concentration of trihalomethanes based on single point measurements. The type of by-product and its concentration is variable and depends on the human load of the pool and the efficiency of the water treatment process. The current investigation has been put forward in order to identify possible disinfection-by-products other than trihalomethanes, and to analyse the temporal variation of by-products in different types of pools over a weekly period.

The investigation

On-line measurements of total organic compounds (TOC) and volatile organic compounds have been carried out in two Danish swimming pools in campaigns up to a week long during which diurnal variations have been analysed. In addition, point measurements were done on a number of samples from Danish swimming pools.

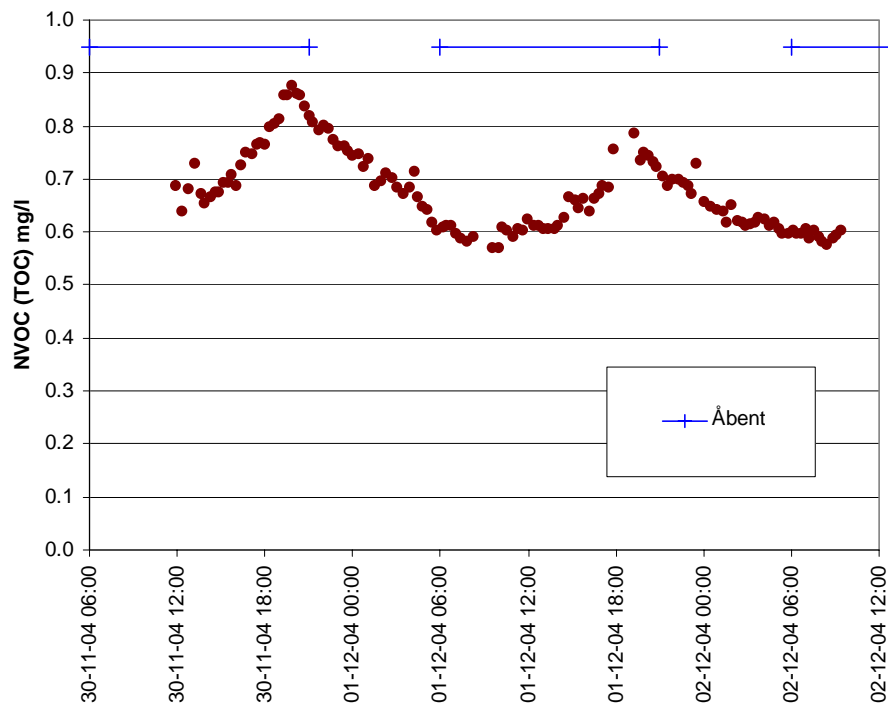
Main conclusions

- Apart from trihalomethanes, identified compounds comprise cyanogen chloride and dichloroacetonitrile in almost all samples.
- Cyanogen chloride was detected in very high concentrations ($>100 \mu\text{g/L}$) in many occasions.
- The data material cannot be used to either demonstrate or discard a correlation between trihalomethanes and cyanogen chloride due to large temporal variations and temporal dependency. The obtained data indicate a relationship between high TOC concentrations and elevated concentrations of disinfection by-products.
- Based on actual observations of temporal variations of by-products, it can be concluded that the concentration levels exhibit a pronounced temporal variation, in some cases from 10 to over $160 \mu\text{g/L}$ during the same day. This is not accounted for in the current water quality surveillance. On-line measurements are required in order to survey temporal variations, and in order to establish criteria for taking out representative samples as a part of the routine control program for swimming pool water.
- A number of hypotheses regarding the effect of water treatment on the concentration levels. These can be used as a basis for further investigations aiming at minimising the occurrence of disinfection by-products in pool water.
- Single point measurements of water quality parameters should be used with great caution for evaluation of water quality and treatment technologies.

- The accomplished investigations have revealed a demand for clarification of the following questions:
 - How can guidelines that take the large diurnal variations into account be defined for routine control of swimming pool water.
 - Which supplemental treatment methods and technologies are capable of minimising the formed by-products.
 - Is there a need for regulating the maximum levels of disinfection by-products other than THMs, e.g. cyanogen chloride, in swimming pool water?

Project results

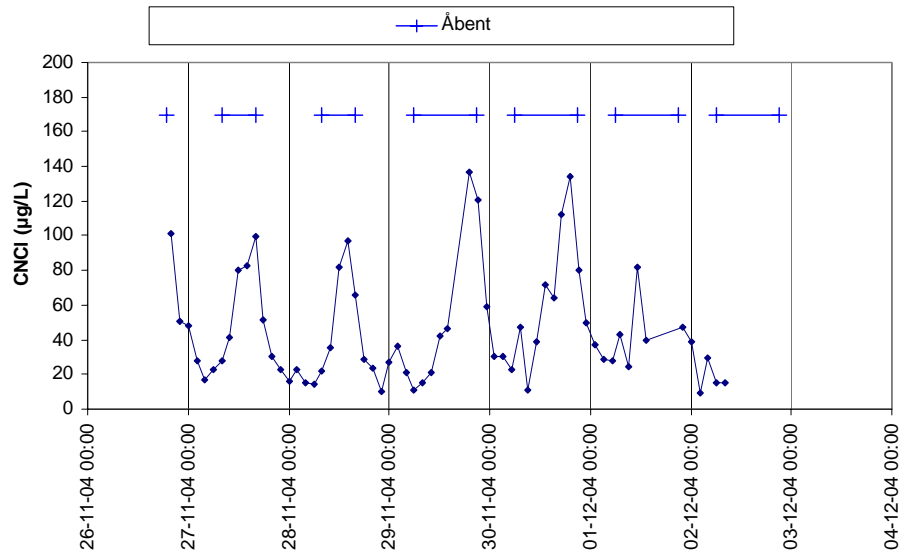
The results demonstrate a clear diurnal variation of the amount of total organic carbon (TOC) with an increase during opening hours of 40 to 90 %.



Figur 0.1 Measurements of temporal variation of TOC in Herring Swimming Pool.

Two compounds, dichloroacetonitrile and cyanogen chloride, follow the temporal variation in TOC, and therefore the concentrations of these compounds are highest when the pools close down at night. Formation of THM is temporarily shifted so that the concentration increases during the night and is at its maximum at opening time.

As can be seen below, the temporal variation of cyanogen chloride is very large. The measured concentrations can be 10 to 16 times higher at closing time compared to opening time. In this case point measurements are not very valuable.



Figur 0.2 Diurnal variation of cyanogen chloride in Herning Swimming Pool .

The effect of water treatment steps differ from compound to compound. During treatment with ultraviolet light (UV) there is an increase in the concentration of cyanogen chloride, observed immediately at the outlet of the UV reactor.

In a number of facilities the concentration of chloroform is higher at the outlet of activated charcoal filters compared to the filter inlets whereas in most cases charcoal filters are able to remove or reduce cyanogen chloride and dichloroacetonitrile.

1 Formål

Det er en velkendt problemstilling, at ved kloring af vand nedbrydes indholdet af organisk stof, og der dannes forskellige nedbrydningsprodukter, hvoraf nogle har en sundhedsmæssig relevans. I de rutinemæssige undersøgelser af svømmebade indgår udvalgte nedbrydningsprodukter opsummeret i betegnelsen THM'er. THM er synonym for en gruppe af nedbrydningsprodukter, der dækker over trihalomethan-forbindelser.

Teknologisk Institut har ved en tidligere undersøgelse anvendt en måleteknologi, MIMS, der ud over at måle THM'er også kan registrere tilstedeværelsen af andre organiske forbindelser med potentiel sundhedsmæssig betydning. Ved disse undersøgelser er der identificeret flere nedbrydningsrelaterede organiske stoffer, der ikke er inkluderet i THM-gruppen. Det har været ønsket at belyse den eksisterende situation under normale driftsforhold i typiske svømmehaller.

Formålet med dette projekt er at belyse tilstedeværelsen af disse komponenter mere detaljeret samt i hvor høje niveauer de optræder.

Det er desuden formålet at belyse, hvilken effekt renseprocesser (UV-behandling og kulfilter) har på disse stoffer.

2 Metode

2.1 Dannelse af nedbrydningsprodukter

Fra svømmebadsteknologi og fra kloring af drikkevand er der et forholdsvis stort kendskab til de processer, der overordnet er styrende for den generelle dannelse af nedbrydningsprodukter. Fokus har typisk været på dannelsen af THM'er. THM'er er en undergruppe af den pulje af nedbrydningsprodukter, der dannes ved kloring af vand. Den samlede pulje kaldes i den engelsksprogede litteratur for disinfection-by-products og forkortes "DBP". De halogene-rede organiske forbindelser betegnes ofte samlet som AOX (adsorberbare organiske halogenforbindelser).

AOX er en empirisk parameter, der udtrykker den samlede mængde halogeneret organisk materiale, der kan adsorberes til aktivt kul. Den kemiske sammensætning af AOX er meget kompleks og delvis ukendt (Richardson, 2003; Glauner et al., 2005).

Undersøgelser har vist, at THM'er udgør en forholdsvis stor andel af AOX, 10-30 % for svømmebadsvand (Glauner et al., 2005) og ca. 20 % ved kloring af drikkevand (Richardson, 2003). Af de AOX-komponenter, der er identificeret, er THM'er den dominerende komponent. Endvidere er det vist, at den letteste AOX-fraktion, der også indeholder THM'er (molvægt < 200 g/mol) er sundhedsmæssigt den mest problematiske (Glauner et al., 2005). Af internationale studier fremgår det, at dannelsen af nedbrydningsprodukter er styret af specielt følgende forhold:

- Koncentrationen og typen af organisk stof
- Klordosering
- pH
- Reaktionsid
- Temperatur
- Bromidkoncentration (Bromid findes i lave koncentrationer i drikkevand og har betydning for specifik THM-dannelse)

Der eksisterer i litteraturen en række modeller for, hvordan man kan beregne THM-dannelsen. En af disse (Rodriguez et al., 2003) er gengivet nedenstående:

$$THM = 0,0031(pH - 2,6)^{0,715} (UV * TOC)^{0,044} D^{0,409} t^{0,265} T^{1,06} (Br + 1)^{0,036}$$

hvor

THM	Total THM i $\mu\text{mol/l}$
UV	Er UV absorbans ved 254 nm angivet som cm^{-1} - et mål for organisk stof i vandet
TOC	Total organisk stof i mg/l
D	Klordosering i mg/l
T	Reaktionsid i timer
T	Vandtemperatur i $^{\circ}\text{C}$
Br	Bromid i $\mu\text{g/l}$

Denne model er udarbejdet med baggrund i klorning af overfladevand, men der eksisterer også andre modeller. Ovennævnte model er medtaget her, idet den meget godt illustrerer afhængigheden af de enkelte parametre og tidshorizonten for dannelse af stofferne. De empiriske værdier, der indgår i formlen vil givetvis være anderledes for svømmebadsvand, men tendensen for de forskellige parametre vurderes at være sammenlignelig, idet det overordnet er de samme typer reaktioner, der forløber.

En generel opsummering resulterer i følgende:

- Koncentrationen og typen af organisk stof.
For bassinvand vil der blive tilført organisk stof fra drikkevandet, der anvendes; fra de kemikalier, der anvendes i forbindelse med vedligehold og rengøring af bassiner og omgivelser, samt det organiske stof, der tilføres fra badegæster. Situationen umiddelbart efter en genopfyldning af bassinet vil ikke optræde så hyppigt, og det er derfor valgt at belyse en situation, hvor det organiske stof primært stammer fra almindelig rengøring og vedligehold samt fra badegæster. Det er valgt at belyse problemstillingen ud fra målinger af TOC.
- Klordosering
Klordingen er meget betydende for udviklingen af DBP. I bassiner recirkuleres vandet, og doseringen styres ud fra et ønske om at have et vist indhold af frit klor i udløbet af bassinet. Dette er ensbetydende med, at der bibeholdes en forholdsvis ensartet mængde af frit klor i vandet hele tiden, typisk 1,0 mg/L. Niveauet af frit klor vil således ikke variere meget i det enkelte bassin. Det er dermed ikke muligt at belyse betydningen af valget af niveauet af aktivt klor, idet denne holdes konstant.
- pH
pH betyder meget for kloringsprocessen, da pH bestemmer mængden af HOCl, som har kraftigere effekt over for mikroorganismer end ClO. Dette er årsagen til, at pH styres meget præcist og automatisk ved hjælp af kemikaliedosering. Variationen i pH i det enkelte bassin er normalt lille, og pH blev ikke vurderet at være relevant at medtage i undersøgelsen. Det daglige pH niveau er dog registreret.
- Reaktionstiden
Reaktionstiden i bassinet kan ikke umiddelbart måles eller bestemmes, idet vandet recirkuleres gennem rensprocesser, der potentielt kan påvirke DBP-dannelsen. Med udgangspunkt i litteraturen forventes dannelsen af DBP at have en tidshorizont på få timer. En effekt af en høj tilførsel af organisk stof forventes således at optræde med en tidsforskydning ikke større end 1-8 timer.
- Temperaturen
Temperaturen holdes konstant i det enkelte bassin. Ifølge formlen på foregående side forventes en næsten lineær sammenhæng mellem dannelsen af DBP og temperaturen målt i grader celsius i et for svømmebade relevant temperaturinterval. Eventuelle variationer i intervallet 29-31 °C vil således teoretisk betyde ændringer på 1-3 % i dannelsesraten for DBP. Dannelse af DBP som funktion af temperatur kan ikke undersøges i dette projekt, da det ikke har været muligt at variere temperaturen i bassinerne systematisk.

Ændringer i koncentrationen af DBP som følge af ændringer i en eller flere af de ovenstående faktorer vil ske med en vis tidsforskydning, hvilket hænger sammen med bassinvandets opholdstid og gennemstrømningshastighed. Denne tidsforskydning vurderes at være i størrelsesordenen 1-8 timer. Det vurderes relevant at måle løbende på mængden af organiske stof (TOC), da denne parameter vil udvise den største variation i forhold til produktion af DBP og dermed indirekte vil være styrende for de temporære variationer i dannelsen.

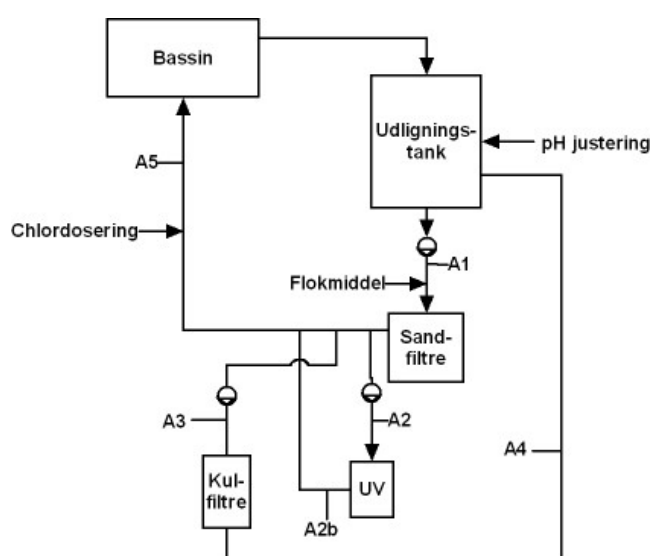
2.2 Udvælgelse af kriterier for deltagende svømmebade

I projektet er det valgt at anvende de to svømmehaller, som dannede udgangspunkt for de første målinger af DBP, nemlig Herning Svømmehal samt Århus Svømmehal, "Spanien". Disse to lokaliteter er typiske danske bassiner og er således repræsentative. Med baggrund i målinger fra 6 forskellige bassiner fra de to lokaliteter verificeres ovenstående hypoteser om dannelse af DBP samt den temporære variation af disse. Hypoteserne underbygges efterfølgende med punktvis målinger i yderligere 29 bassiner fra en række forskellige danske svømmehaller.

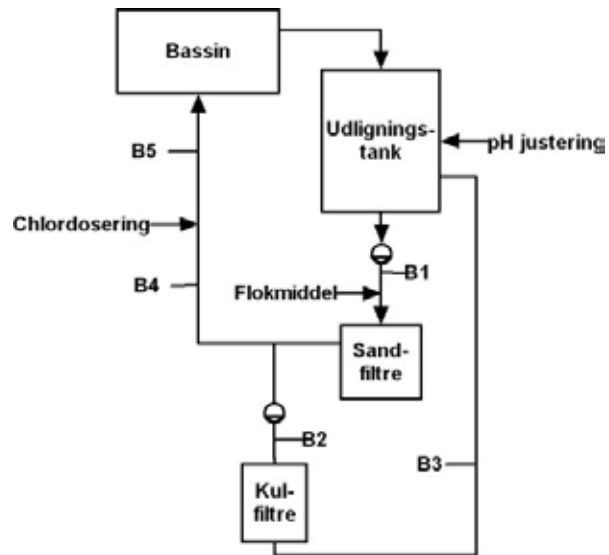
2.3 Beskrivelse af bassiner og renseprocesser

Principskitser for bassiner i Herning Svømmehal og Århus Svømmehal, Spanien er gengivet i nedenstående figurer. De steder, hvor der er målt, er markeret med bogstaver. For at kunne foretage målingerne er der monteret specielle udtag med ventiler og fittings til at lede vandet til måleudstyret.

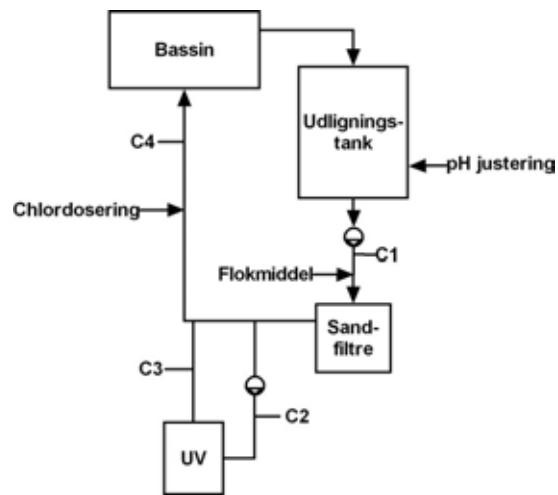
Målepunkterne er så vidt muligt udvalgt på en sådan måde, at det er muligt at vurdere effekten af de forskellige processtrin. Således måles der typisk før og efter kulfiltre, UV-anlæg og sandfiltre. Desuden er der i alle tilfælde valgt et målepunkt, der repræsenterer bassin vandet.



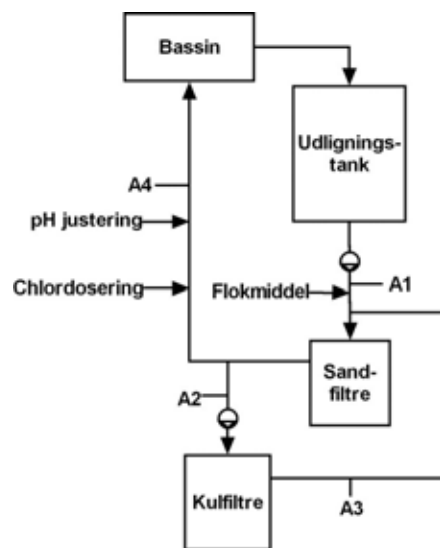
Figur 2.1 Herning Svømmehal, svømme/springbassin



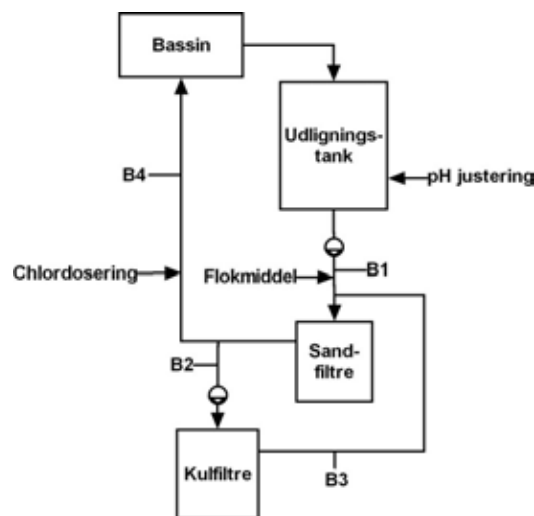
Figur 2.2 Herning Svømmehal, familieafdeling



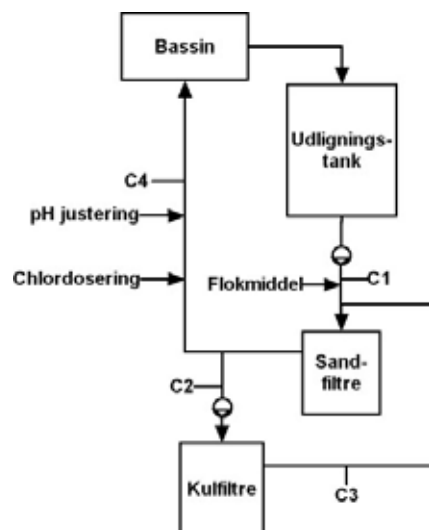
Figur 2.3 Herning Svømmehal, koldt vandsbassin



Figur 2.4 Århus Svømmehal, Spanien svømme/springbassin



Figur 2.5 Århus Svømmehal, Spanien, småbørnsbassin



Figur 2.6 Århus Svømmehal, Spanien, spabad

Som det ses af figurerne, er der sandfiltre på alle anlæg samt kulfiltre med undtagelse af Herning Svømmehals koldtandsbassin, som i stedet har et UV-anlæg. Herudover har Herning Svømmehals svømme/springbassin et supplerende UV-anlæg.

Der er for de enkelte bassiner opstillet en tabel med nøgleparametrene, dvs. flow, temperatur, styringsmål for pH og klor samt anvendte type af klor.

2.3.1 Bassiner

I Tabel 2.1 er vist data for Herning Svømmehals bassiner, styringsmål og anvendte kemikalier, mens tilsvarende data er vist for Århus Svømmehal, Spanien i Tabel 2.2.

Tabel 2.1 Bassiner, Herning Svømmehal

Bassin	Svømme/springbassin	Familieafdeling	Koldtandsbassin
Volumen (m ³)	1070	140	8
Temperatur (°C)	28	32	19
Klortilsætning	Elektrolyseanlæg	Elektrolyseanlæg	Elektrolyseanlæg
pH – værdi	7,2-7,6	7,2-7,6	7,2-7,6
Aktiv klor – værdi	0,5-2	1-3	1-3

Tabel 2.2 Bassiner Århus Svømmehal, Spanien

Bassin	Svømme/springbassin	Småbørnsbassin	Spabad
Volumen (m ³)	350	25	1,5
Temperatur (°C)	28	32	36
Klortilsætning	Elektrolyseanlæg	Elektrolyseanlæg	Elektrolyseanlæg
pH – værdi	7,2-7,6	7,2-7,6	7,2-7,6
Aktiv klor- værdi	0,5-2	1-3	1-3

2.4 Indsamling af data og måling af vandkvalitetsparametre

Til brug for vurdering af de målte vandkvalitetsparametre er det nødvendigt med kendskab til aktiviteten i svømmehallen i form af besøgende, driftsmæssige forhold af alle bassiner og især ændringer i de driftsmæssige betingelser.

De vandkvalitetsparametre, som det har været muligt at måle online, er total organisk kulstof (TOC), samt de stoffer, som kan måles ved hjælp af membran-inlet-massespektroskopi (MIMS).

2.4.1 Indsamling af data fra driftspersonale

I forbindelse med online målingerne er fremstillet skemaer til driftspersonalet i svømmehallerne, hvor der for hvert bassin kan noteres:

- Recirkulerede mængder til renseanlæg
- pH
- Fri klor
- Bunden klor
- Driftsændringer, herunder filterskylninger af sandfiltre, kulfiltre samt periodevis drift af andet renseudstyr

Endvidere er der fremskaffet data om besøgstal, åbningstider og rengøringsprocedurer.

2.4.2 Online måling af TOC og MIMS

TOC er målt på et bassin ad gangen ved at indsætte et T-stykke på måleudtaget, så væsken splittes mellem MIMS og TOC, samt en drøvleventil, så flowet til TOC-apparatet kunne reguleres til ca. 500 ml/min.

TOC apparatet er vist på Figur 2.7.



Figur 2.7 TOC-apparat

Væsken til MIMS ledes fra alle udtag til trykudligningsflasker med overløb til kloak og herfra suges på skift via en 24 punkts ventil til MIMS, jf. figur 8.



Figur 2.8 membran-inlet Massespektroskopi apparat

3 Udførte aktiviteter

3.1 Indkøring og kalibrering af TOC-apparat og MIMS

I løbet af projektet blev det vurderet relevant at udføre online TOC-målinger. TOC-målingen blev udført med en Shimadzu TOC-apparat af mærket TOC-V_{CSH} med online modul.

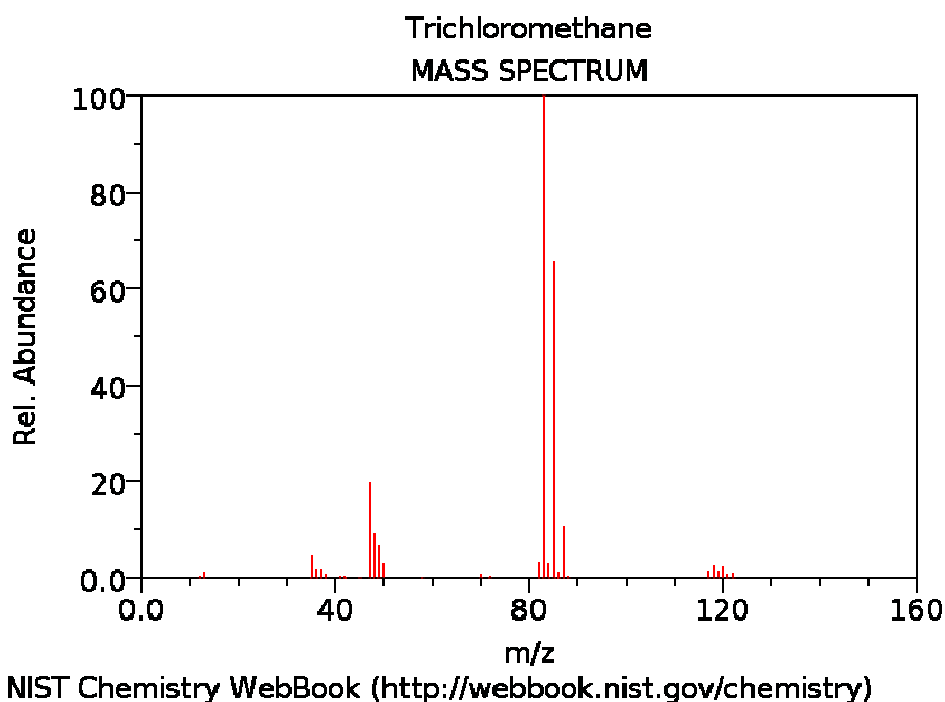
Inden hvert online forsøg blev apparatet kalibreret, ligesom der blev kalibreret regelmæssigt gennem hver forsøgsperiode (med 1-3 dages interval).

Standarder blev fremstillet til formålet med 5 mg/l TOC ud fra kaliumhydrogenphthalat. MilliQ-vand til 0-punkts kalibrering blev skiftet inden hver kalibrering. Driften i målesignalet på apparatet var lille med en samlet drift i løbet af en måleuge på omkring 1 % ud fra sammenligning af kalibreringer. Detektionsgrænsen af apparatet er under 0,1 µg/l.

MIMS-målinger blev udført med et Pfeiffer QMA massespektrometer udstyret med en membran-inlet til separation af flygtige organiske komponenter fra den vandige matrice.

Detektionen i massespektrometret foregår ved at ionisere stofferne ved hjælp af en elektronbestråling. Herved dannes ioniserede former af stofferne, molekylar-ioner, samt ioniserede molekylfragmenter (fragment-ioner). Ionerne adskilles i et kvadropol magnetfelt og detekteres ved hjælp af en elektron-multiplier. Forekomsten af dannede ioner giver anledning til et veldefineret massespektrum i form af intensitet som funktion af forholdet mellem masse og ladning (m/z), hvor ladningen normalt er +1.

Som eksempel er vist massespektret for chloroform i Figur 3.1.



Figur 3.1 Massespektrum af chloroform.

Halogenerede desinfektionsbiprodukter blev målt ved at monitere udvalgte ioner (target-ioner) fra stoffernes respektive massespektre over tid. Target-ioner er ioner, der giver signaler, der er velegnede til at kvantificere stofferne. Derudover måles et varierende antal kvalificerende ioner, hvilket er ioner, der anvendes til at verificere stoffernes identitet. De target-ioner og kvalificerende ioner, der dannes for de forskellige stoffer, fremgår af Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Primære dannede ioner ved MIMS-målinger

Desinfektionsbiprodukt	Target-ioner	Kvalificerende ioner
Chloroform	83	85
Dichlorobromomethan	129	83, 85, 127
Chlorodibromomethan	208	127, 129
Bromoform	175	173, 252
Dichlormethan	86	
Dichloroacetonitril	74	76
Cyanogenchlorid	61	63

Som det fremgår af Tabel 3.1, er der for de chlorholdige trihalomethaner et vist overlap mellem stoffernes massespektre. Ud fra sammensætningen af THM'er verificeret ved hjælp af GC/MS (se nedenfor) er det imidlertid muligt at foretage nogle enkle tilnærmelser, der gør det muligt at bestemme koncentrationer af enkeltstoffer. Normalt gælder det for kløret svømmebadsvand, at koncentrationsniveauerne for THM falder med stigende antal bromatomer ($\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3$). Koncentrationen falder i størrelsesordenen en faktor 10 for hvert Br-atom, hvilket skyldes, at der er meget stort overskud af chlor i forhold til brom. Chlorodibromomethan har et unikt signal ved m/z 208, der ikke er påvirket af interferens fra de øvrige stoffer. Ud fra dette signal kan bidraget fra dette stof til m/z 127 og 129 estimeres, og herefter kan bidraget fra dichlorobromomethan til m/z 83 og 85 estimeres. Det skal pointeres, at de nævnte bidrag er forholdsvis små som følge af ovennævnte koncentrationsgradient. Ovennævnte korrektioner bidrager i et vist omfang til den samlede måleusikkerhed, se nedenfor.

I praksis viste det sig, at hverken bromoform eller chlorodibromomethan kunne detekteres ved hjælp af MIMS i de aktuelle undersøgelser. I de supplerende prøver analyseret i laboratoriet ved GC/MS, kunne chlorodibromomethan detekteres i meget lave koncentrationer, mens bromoform ikke kunne detekteres, hvilket bekræfter, at disse to stoffer generelt er til stede i lave koncentrationer. Der er generelt god overensstemmelse mellem MIMS og GC/MS, dog er detektionsgrænsen for GC/MS lidt lavere.

For at verificere MIMS-målingerne blev 10 prøver udtaget i Herning Svømmehal til efterfølgende analyse ved hjælp af gaschromatografi kombineret med massespektrometri (GC-MS). Vandprøverne blev ekstraheret ved fast-fase mikroekstraktion (SPME) ved 35 °C i 20 minutter og analyseret ved direkte termisk desorption af den eksponerede fiber. GC/MS-målingerne blev udført med det formål at screene for evt. andre udvalgte stoffer end de, der detekteres ved hjælp af MIMS.

Kalibrering blev udført ved hjælp af autentiske standarder for de kvantificerede stoffer. Der blev endvidere løbende udført kontrolmålinger med en blanding af stofferne.

Den samlede usikkerhed indeholder usikkerheden på en enkelt måling, usikkerheden på kalibreringsstandarderne, den tidlige variation af instrumentets respons samt usikkerheden på eventuelle korrektioner som beskrevet ovenfor. Den samlede usikkerhed estimeres til at være $\pm 15\%$ af den målte koncentration.

Detektionsgrænserne er estimeret ud fra 3 gange standardafvigelsen på blindværdierne og er for udvalgte stoffer eller stofgrupper vist i Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Detektionsgrænser for MIMS og GC/MS-målinger

Stof	Detektionsgrænse MIMS ($\mu\text{g/L}$)	Detektionsgrænse GCMS ($\mu\text{g/L}$)
Chloroform	0,4	0,1
Dichlorobromomethan	0,5	0,1
Dibromochloromethan	2	0,1
Bromoform	1	0,1
Cyanogenchlorid	5	1
Dichloroacetonitril	0,5	0,2
Haloketoner	-	1
Halocarboxylsyrer	-	5-10

3.2 Online målinger

Måleperioden i online forsøgene er:

Herning Svømmehal: 26/11-2004 19:30 til 2/12-2004 7:30
 Århus Svømmehal, Spanien 3/12-2004 13:30 til 9/12-2004 9:00

Perioderne er valgt som hele uger. Herved forventes, at man vil kunne se forskelle som følge af varierende åbningstider (weekend/hverdage), antal af besøgene og evt. filterskyl eller andre ændrede driftsparametre ved renselanlæggene.

3.2.1 Besøgstal

Herning Svømmehal og Århus Svømmehal, Spanien har registreret det samlede besøgstal per dag (jf. Tabel 3.3 og Tabel 3.4). Det er ikke muligt at bedømme fordelingen mellem de enkelte bassiner. Endvidere er åbningstiderne i svømmehallerne i perioden angivet.

Tabel 3.3 Besøgende i Herning Svømmehal i måleperioden

Dato	Dag	Besøgende totalt	Åbningstid
26-11-2004	Fredag	431	6-19
27-11-2004	Lørdag	185	8-16
28-11-2004	Søndag	234	8-16
29-11-2004	Mandag	517	6-21
30-11-2004	Tirsdag	621	6-21
01-12-2004	Onsdag	625	6-21
02-12-2004	Torsdag	255	6-21

Tabel 3.4 Besøgende i Århus Svømmehal, Spanien i måleperioden

Dato	Dag	Besøgende totalt	Åbningstid
03-12-2004	Fredag	596	7-21
04-12-2004	Lørdag	560	7-17
05-12-2004	Søndag	581	7-19
06-12-2004	Mandag	666	7-21
07-12-2004	Tirsdag	725	7-21
08-12-2004	Onsdag	734	7-21
09-12-2004	Torsdag	796	7-21

3.2.2 Driftsparametre

I Tabel 3.5 er driftsparametre for Herning Svømmehal vist, mens tilsvarende data er vist for Århus Svømmehal, Spanien i Tabel 3.6. Tabellerne viser den recirkulerede mængde fra bassinerne til rensningsanlæg om dagen og om natten, hvor der kan være benyttet natsenkning. Ligeledes er den recirkulerede mængde gennem kulfiltre fra hovedstrømmen efter sandfiltre vist. Der ledes 14 % af vandmængden fra sandfiltrene til kulfiltrene om dagen for renskredsen i Herning svømme/springbassin, mens den tilsvarende mængde er 6 % for Århus svømme/springbassin. I Tabel 3.6 er endvidere angivet de målte intervaller for pH, fri klor og bundet klor i perioden. Det er angivet, hvornår eventuelle UV-anlæg har været i drift, hvornår der er foretaget returskylning af sandfiltre og kulfiltre, samt mængder og tidspunkter for tilsætning af spædevand.

Tabel 3.5 Driftsparametre bassiner, Herning Svømmehal

Bassin	Svømme/springbassin	Familieafdeling	Koldtandsbassin
Volumen (m ³)	1070	140	8
Temperatur (°C)	28	32	19
Recirkuleret dag (periode) m ³ /time	250 (7-19)	200 (6-20:30)	8
Recirkuleret nat (periode) m ³ /time	150 (19-7)	100 (20:30-6)	8
Recirkuleret kulfilter (m ³ /h)	36	20	Ingen
pH	7,2	7,1-7,2	7,2-7,3
Fri klor (mg/l)	0,7-0,8	0,7-0,8	0,7-0,8
Bundet klor (mg/l)	0,2	0,2-0,3	0,2-0,4
Drift af UV	5 timer om natten	Ingen	Altid
Returskylning, sandfiltre		30/11 8-8:12	2/12 7:20-7:30
Spædevand	1/12: 11 m ³	26-29/11: 3 m ³ , 30/11: 1m ³ , 1/12: 6m ³ , 2/12: 2m ³	26-29/11: 4 m ³ , 30/11: 1 m ³ , 1/12: 2 m ³ , 2/12: 1 m ³

Tabel 3.6 Driftsparametre bassiner, Århus Svømmehal, Spanien

Bassin	Svømme/springbassin	Småbørnsbassin	Spabad
Volumen (m ³)	350	25	1,5
Temperatur (°C)	28	32-34	36
Recirkuleret dag (periode) m ³ /time	130 (6-23)	55 (6-23)	3
Recirkuleret nat (periode) m ³ /time	95 (23-6)	35 (23-6)	?
Recirkuleret kulfilter (m ³ /h)	8	5,5	3
pH	7,3	7,3-7,4	7,2-7,3
Fri klor (mg/l)	0,9-1,2	0,7-1,2	0,9-1,1
Bundet klor (mg/l)	0,3	0,1-0,2	0,1
Returskylning, sandfiltre	7/12 7:15-7:45 (1), 8/12 7:30-7:50 (2), 9/12 7-7:30 (3)	6/12 20-21:30	6/12 6-6:20, 9/12 6-6:20
Returskylning, kulfiltre	7/12 7:15-7:45, 8/12 7:30-7:50		9/12 6-6:20

3.2.3 Analyseforhold

TOC måles online på et udtag ad gangen, hvorefter der manuelt flyttes til næste udtag. Igangsætning af måling med TOC-apparatet var først mulig fra 30/11, hvor der blev målt i 2 døgn på familieafdeling i Herning Svømmehal.

Ved målingerne i Århus Svømmehal, Spanien målt i perioden 4/12 0:00 til 7/12 13:00 på svømme/springbassin, og fra 7/12 14:30 til 8/12 8:00 på småbørnsbassin, og 8/12 9:00 til 9/12 9:00 på spabad. I forbindelse med målingerne på svømme/springbassin konstateredes efterfølgende en for lav væsketilførsel fra bassin til TOC-apparatet fra 6/12 6:00 til 7/12 12:00, hvorfor disse data måtte kasseres. Dette har ingen indflydelse på MIMS-målingerne. TOC-apparatet vurderes at have målt korrekt for alle gengivne data.

Der er udtaget prøver til TOC bestemmelse i laboratoriet fra alle måleudtag i bassinerne. Prøverne blev konserveret med HCl til pH = 2.

De af laboratoriet analyserede enkeltmålinger kan sammenlignes med online målinger på tidspunktet for prøveudtagning. Der er god overensstemmelse med online resultaterne inden for en usikkerhed på ca. 0,1 µg/l.

TOC-apparatet vurderes at have målt korrekt for alle gengivne data.

Ved MIMS målingerne mangler data fra 5/12 2:30 til 6/12 12:30 grundet manglende væske til nulpunktskalibrering, idet der anvendes en beholder med rent vand som reference til fastlæggelse af baggrundsværdier for analysen.

3.3 Målinger i andre svømmehaller

Der er desuden indsamlet vandprøver fra andre svømmebassiner til punktmåling for TOC samt analyse med MIMS.

Prøverne er transporteret til måling på MIMS samme dag (få timer) efter udtagelsen af prøverne. Prøverne til TOC-analyse blev konserveret ved modtagelsen i laboratoriet og efterfølgende analyseret inden for 1-2 dage.

4 Resultater

4.1 Fremgangsmåde

Koncentrationsniveauet af en række komponenter er målt som funktion af tid og sted. Der er således målt på relevante steder i renseprocessen for hvert bassin fra afløb fra bassin til tilbageledning af det rensede vand som vist på Figur 2.1 til Figur 2.6. For at strukturere præsentationen og diskussionen er der valgt en fremgangsmåde baseret på at besvare nedenstående spørgsmål:

- Hvilke stoffer er fundet i undersøgelsen, og er der stoffer, som ikke er medtaget?
- Hvilke koncentrationsniveauer vil de badende blive eksponeret for?
- Hvilke processer danner eller fjerner disse stoffer?

4.2 Hvilke stoffer er fundet

Der er i projektet anvendt MIMS som den primære analyseteknologi, men fund og koncentrationsniveauer er verificeret med GC-MS. Ud over at GC/MS kun kunne identificere et meget lille indhold af dichlormethan, er der ikke uoverensstemmelse mellem koncentrationsniveauer og fundne stoffer ved anvendelse af GC/MS eller MIMS. Der er ikke fundet uidentificerede stoffer ved anvendelse af de to analyseteknologier/-metoder. Som supplement til måling af enkeltstoffer er der i nogle tilfælde målt den totale koncentration af organisk stof (TOC), idet biprodukterne dannes ud fra den tilførte organiske stofmængde.

Der er i projektet fundet en temporær eller konstant tilstedeværelse af følgende stoffer, jf. Tabel 4.1:

Tabel 4.1 Fundne stoffer

	Kemisk formel	Forkortelse	Bemærkning
Chloroform	HCCl_3	Chloroform	THM'er
Dichlorbromomethan	HCCl_2Br	DCBM	THM'er
Cyanogenchlorid	CNCl	CNCl	Indeholder kvælstof
Dichloracetonitril	$\text{C}_2\text{H-Cl}_2\text{-N}$	DCAN	Indeholder kvælstof

Følgende nedenstående stoffer er enten fundet i meget lave koncentrationer eller ville være fundet, hvis deres koncentrationsniveau havde været større.

Tabel 4.2 Negativliste (kun udvalgte stoffer er medtaget)

	Kemisk formel	Forkortelse	Bemærkning
Trihalomethaner			
Dibromchlormethan	HCBr_2Cl	DBCMB	THM (lav konc. detekteret ved GC/MS)
Bromoform	HCBr_3	Bromoform	THM (ikke detekteret)
Haloeddikesyrer	$\text{CCl}_2\text{H}_{(3-x)}\text{-COOH}$		Ikke detekteret
Bromchloracetonitril	CClBrH-CN		Haloacetonitril (ikke detekteret)
Dibromacetonitril	$\text{CBr}_2\text{H-CN}$		Haloacetonitril (ikke detekteret)
Trichloracetonitril	$\text{CCl}_3\text{-CN}$		Haloacetonitril (ikke detekteret)
Haloketoner			Ikke detekteret
Chlorfenoler			Ikke detekteret

4.3 Egenskaber af de fundne stoffer

For de stoffer, som er angivet i Tabel 4.1, er kort listet nogle relevante fysisk-kemiske egenskaber, jf. Tabel 4.3.

Der er ikke foretaget en sundhedsmæssig vurdering af stofferne i denne rapport, men for at kunne vurdere hvilke stoffer, der kan være mest relevante at screene for/undersøge for, er der om muligt foretaget en sammenligning med data fra listen over farlige stoffer og arbejdshygiejniske grænseværdier, jf. Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Egenskaber ved de fundne stoffer

	CHCl ₃ Chloroform	CNCI Cyanogenchlorid	DCAN Dichloroacetonitril	DCBM Dichlorobromomethan
CAS-nr	67-66-3	506-77-4	3018-12-0	75-27-4
Kogepunkt (°C)	61,2	12,7	112,5	90
Damptryk (mmHg) 25C	197	1230		
R-sætninger	Xn; R22-38-40-48/20/22	Ikke angivet, men sammenlignelig med 75-90-8: cyanider Fx,Tx,N;R12-26-50/53	Ikke angivet, men forventes sammenlignelig med 107-14-2: chloracetonitril: T,N;R23/24/25-51/53	Ikke angivet, men klassificeret som 2B, EPA (tilstrækkelige beviser for carcinogenitet i dyr) (Toxnet)
Langtidseffekter	Kræftfremkaldende (R40) samt R48			Kræftfremkaldende
Arbejdshygiejnisk grænseværdi (Arbejdstilsynet, 2004) (luft) mg/m ³	10	0,3	Ikke angivet	Ikke angivet
WHO guideline for drikkevand (µg/L) (WHO, 2004)	200	70 ^a	20 ^b	60 ^c

^aSundhedsvurderet som cyanid. ^bBegrænset viden. ^cKræftfremkaldende jf. WHO.

Af tabellen konstateres, at cyanogenchlorid er meget giftig, og at stoffet let fordamper. Stoffet omdannes til cyanid i kroppen (Toxnet; WHO 2004).

Tabel 4.4 Tilladte koncentrationer af trihalomethaner i svømmebade i henhold til MST vejledning nr. 3 (Miljøstyrelsen 1988)

	Mål	Vejledende	Maksimum
THM >=bassiner 25 m(ug/l)	10	25	50
THM øvrige bassiner (ug/l)	10	50	100

4.4 Hvilke koncentrationsniveauer er der målt?

I nedenstående tabel er gengivet det koncentrationsinterval for stofferne kloroform, dichloracetonitril, cyanogenchlorid, som er målt i udløbet fra bassinerne i måleperioderne 26.11 til 3.12 for Herning Svømmehal og i perioden 3.12 til 9.12 for Århus Svømmehal, Spanien. I tabellen er endvidere angivet indholdet af TOC, idet biprodukternes dannelse vil være afhængig af den totale TOC-koncentration, inklusive mængden af tilført organisk materiale fra badegæsterne.

Tabel 4.5 Målte koncentrationer af stoffer og TOC

Lokalitet	Chloroform CHCl ₃ (µg/l)	Dichloroace- tonitril DCAN (µg/l)	Cyanogen- chlorid CNCl (µg/l)	Organisk stof TOC (µg/l)
Herning				
Svømme/springbassin (A1)	15-40	1-5	10-50	
Familieafdeling (B1)	15-50	1-5	10-150	500-900
Koldtandsbassin (C1)	90-160	20-25	100-250	
Århus Svømmehal, Spanien				
Svømme/springbassin (A1)	8-12	2-5	10-100	800-1800
Småbørnsbassin (B1)	15-25	2-7	15-400	400-700
Spabad (C1)	5-12	<2	20-400	1200-2000

Værdierne i tabellen kan genfindes på de detaljerede målekurver for TOC i Bilag A og for kloroform, dichloroacetonitril og cyanogenchlorid i Bilag B.

Det ses af tabellen, at cyanogenchlorid opnår de højeste koncentrationer fulgt af kloroform og dernæst dikloroacetonitril.

Der er i projektet ikke taget stilling til, om de til tider forholdsvis høje koncentrationer af cyanogenchlorid udgør et sundhedsproblem, da en sundhedsvurdering ikke indgår i denne undersøgelse. Dog må det konstateres, at koncentrationerne til tider kan være højere end WHO's guideline for drikkevand (Tabel 4.3).

Tabellernes variationer afspejler dels variationer gennem ugen dels dagsvariationer, som vil blive behandlet senere. Det ses, at det har stor betydning for koncentrationerne hvornår der måles i løbet af en uge, hvilket betyder, at enkeltmålinger af stofferne ikke nødvendigvis repræsenterer den eksponering, som badegæsterne kan blive udsat for.

I Århus Svømmehal, Spanien, småbørnsbassinet, kan det beregnes, at CNCl udgør op til 20 mol% af den totale mængde TOC i mol C, mens mængden udgør 6,5 mol% i spabadet. Det kan således være en betragtelig del af det organiske indhold i bassinerne, som omdannes til letfordampelig cyanogenchlorid.

I Tabel 4.6 er vist enkeltmålinger foretaget i analyselaboratoriet af TOC på prøver udtaget 2/12-04 10:30.

Tabel 4.6 Enkeltmålinger for TOC i Herning Svømmehal

Nr.	Sted	TOC (mg/l)
A2	Svømme/springbassin, sandfiltre ud	1,04
A4	Svømme/springbassin kulfiltre ud	0,89
B2	Familieafdeling, sandfiltre ud	0,75
B3	Familieafdeling, kulfilter ud	0,51
C2	Koldtandsbassin, sandfiltre ud	4,28

Af Tabel 4.6 ses, at TOC-koncentrationen i "kulfiltrene ud (A4)" udgør 85 % af den tilførte mængde efter sandfiltre (A2) for svømme/springbassin og 68 % for familieafdelingen, hvilket kan skyldes, at filtrene ikke fanger partikler, og at filtrene ikke er i stand til at absorbere visse opløste organiske stoffer.

Der ses en højere TOC-koncentration i koldtandsbassinet end i de andre bassiner, hvilket kan skyldes, at bassinet ikke har tilkoblet et kulfilter til fjernelse af organisk stof.

Tabel 4.7 er vist enkeltmålinger foretaget i analyselaboratoriet af TOC på prøver udtaget 9/12-04 9-9:30.

Tabel 4.7 Enkel tmålinger for TOC i Århus Svømmehal, Spanien

Nr.	Sted	TOC mg/l
A1	Svømme/springbassin, udløb	1,11
A2	Svømme/springbassin, sandfiltre ud	1,05
A3	Svømme/springbassin, kulfiltre ud	0,78
B1	Småbørnsbassin, udløb	0,59
B3	Småbørnsbassin, kulfiltre ud	0,37
B4	Småbørnsbassin, indløb	0,53
C1	Spabad, udløb	1,58
C3	Spabad, kulfiltre ud	1,52

Af tabellen ses, at TOC-niveauet i spabadet er lidt højere end i de andre bassiner.

Det ses, at TOC-koncentrationen i "kulfiltrene ud (A3)" udgør 74 % af den tilførte mængde efter sandfiltre (A2) for svømme/springbassin, hvilket dels kan skyldes, at filtrene ikke fanger partikler, dels at filtrene ikke er i stand til at absorbere visse opløste organiske stoffer.

TOC-mængden ud af sandfiltrene (A2) er lavere end den tilførte mængde fra bassin (A1), da afgangen fra kulfiltrene med lavere TOC-indhold ledes retur til sandfiltrene.

4.4.2 Andre bassiner

Der er udført TOC-målinger på en række bassiner i andre svømmehaller.

Tabel 4.8 TOC-enkel tmålinger i udvalgte svømmehaller

Sted	mg/l NVOC
Odense Universitetssvømmehal - før sandfilter	1,7
Klosterbakken Odense - før sandfilter	2,6
Nyborg badelandsbassin - fra bassin	1,4
Nyborg, nyt sportsbassin - fra bassin	1,4
Nyborg, undervisningsbassin - fra bassin	1,7
Nyborg, spa - fra bassin	1,3
Nyborg, svømmebassin - fra bassin	1,9
Blåvandshuk, undervisningsbassin - fra bassin	2,6
Blåvandshuk, svømmebassin - fra bassin	3,1
Blåvandshuk, spa - fra bassin	4,1
Ikast, vandlandsbassin - fra bassin	2,5
Ikast, babybassin - fra bassin	2,4
Ikast, sportsbassin - fra bassin	2,3
Ikast, spa - fra bassin	5,6

Af målingerne ses, at TOC-niveauet varierer en faktor 5, afhængigt af hvor der måles.

Bassinerne i Nyborg og Odense universitetssvømmehal er på samme niveau som Herning Svømmehal og Århus Svømmehal, Spanien, mens Klosterbakken Odense, Ikast og Blåvandshuk ligger noget højere. Spa i Blåvandshuk og

Ikast viser de højeste TOC-værdier, ca. 3 gange over niveauet i spa i Århus Svømmehal, Spanien og Nyborg.

Data for enkeltmålinger for stofferne kloroform, dichloracetonitril, samt cyanogenchlorid med MIMS på vandprøver er angivet i Bilag C. Vandprøverne er indhentet fra næsten 30 forskellige bassiner fra et stort antal danske svømmehaller og er analyseret få timer efter udtagelsen af prøverne.

Koncentrationerne i badevandet varierer meget afhængigt af anlægstype. Variationerne er vist i Tabel 4.9.

Tabel 4.9 Variationer i stofkoncentrationer ved enkeltmålinger fra andre bassiner

Stof	Koncentrationer µg/l
Chloroform	10-150
Dichloracetonitril	5-100
Cyanogenchlorid	0-330

Variationerne vil efterfølgende blive diskuteret i afsnit 4.5.

De TOC-værdier, der er signifikant højere end resten, altså over ca. 2,5, er korreleret til høje koncentrationer af nedbrydningsprodukter. Der er ikke en tilsvarende korrelation mellem lave værdier, så samtidige målinger af lav TOC og høj koncentration af nedbrydningsprodukter er ikke usædvanligt.

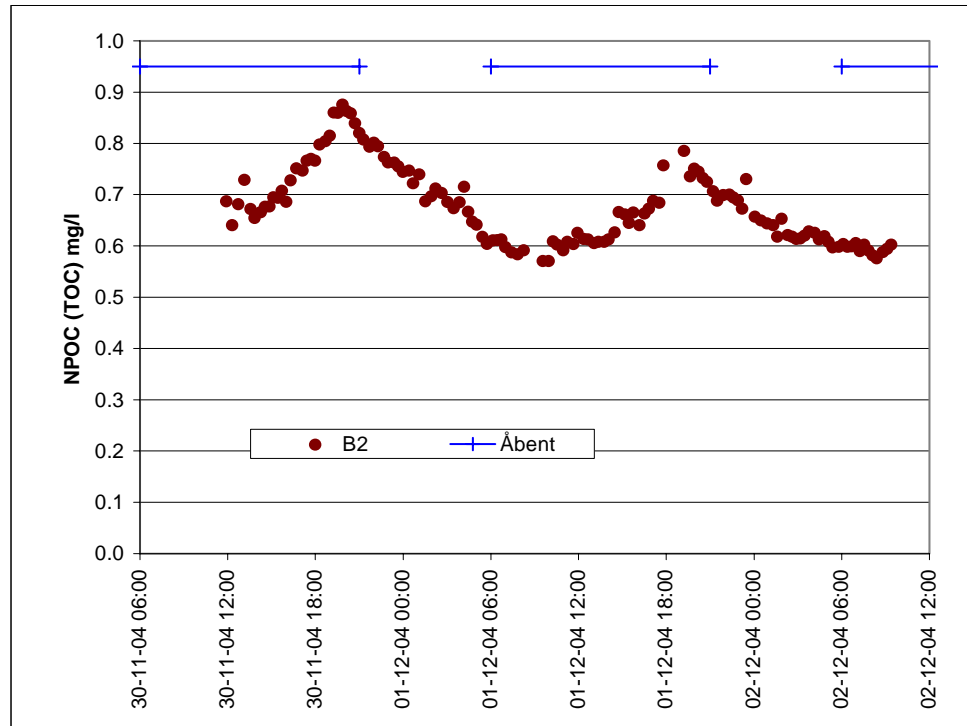
4.5 Hvad styrer dannelsen / fjernelsen

I det følgende opstilles en række hypoteser baseret på data i Herning Svømmehal og Århus Svømmehal, Spanien. Hypoteserne vurderes dernæst i forhold til målepunkterne.

4.5.1 (1) TOC koncentrationen stiger i løbet af dagen

Idet badegæsterne afgiver organisk materiale til badevandet, vil der kunne ses en stigning i TOC-indholdet i løbet af dagen, hvis vandbehandlingsanlægget ikke kan nå at fjerne det organiske materiale tilstrækkeligt hurtigt. Dette kan lede til en øget mængde af producerede biprodukter i løbet af dagen.

Alle målte TOC online kurver (se Bilag A) bekræfter denne tendens med et eksempel over 2 døgn vist på Figur 4.1. Stigningen i TOC varierer i størrelsesordenen 40-90 % på et døgn for de forskellige bassiner.

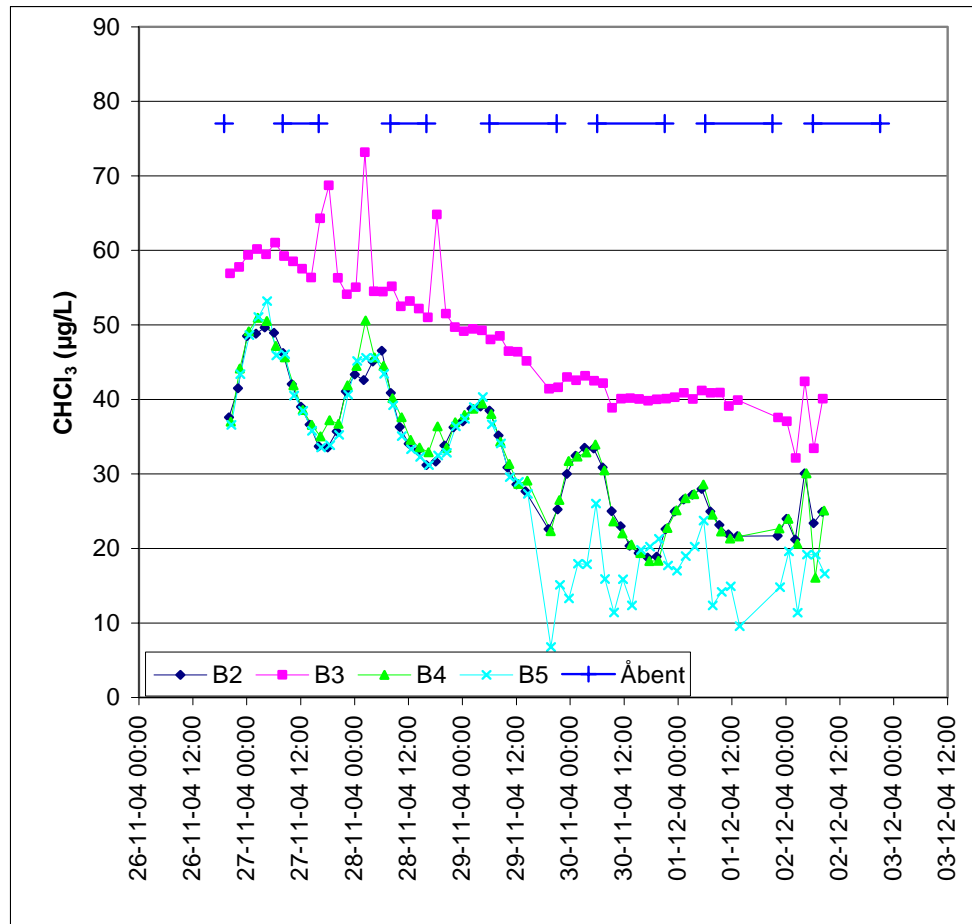


Figur 4.1 Måling af TOC i Herning Svømmehal, familieafdeling

4.5.2 (2) Kloroform stiger om natten

I Herning Svømmehal (svømme/springbassin, familieafdeling) og Århus Svømmehal, Spanien (svømme/springbassin, spa) stiger kloroformkoncentrationen om natten (se Bilag B). Kloroformkoncentrationen er således størst om morgenen.

Et eksempel er vist på Figur 4.2, hvor døgnvariationen ses af data fra målepunktet B2, som er fra bassinet efter sandfilter, og B4, der er målepunktet, før vandet sendes retur til bassinet.



Figur 4.2 Herning Svømmehal, familieafdeling, kloroform

To faktorer kan forårsage de observerede døgnvariationer. For det første er kloroform-koncentrationen afhængig af mængden af organisk materiale. TOC-målingerne viser en døgnvariation med opbygning om dagen og højeste niveauer ved lukketid. Der må forventes en vis tidsforskydning i forhold til dannelsen af chloroform, hvilket kan forklare, at koncentrationen først begynder at stige efter lukketid.

For det andet vil fordampningen af chloroform være højere om dagen end om natten. I begge haller benyttes natsenkning af den recirkulerede mængde fra bassinerne, hvilket forventes at mindske omrøring og fordampning, og kan medvirke til at forklare de stigende kloroformkoncentrationer om natten.

Fordampning vurderes at være den vigtigste mekanisme til fjernelse af kloroform fra bassinet, og de faldende koncentrationer om dagen kan kun forklares ved fordampning.

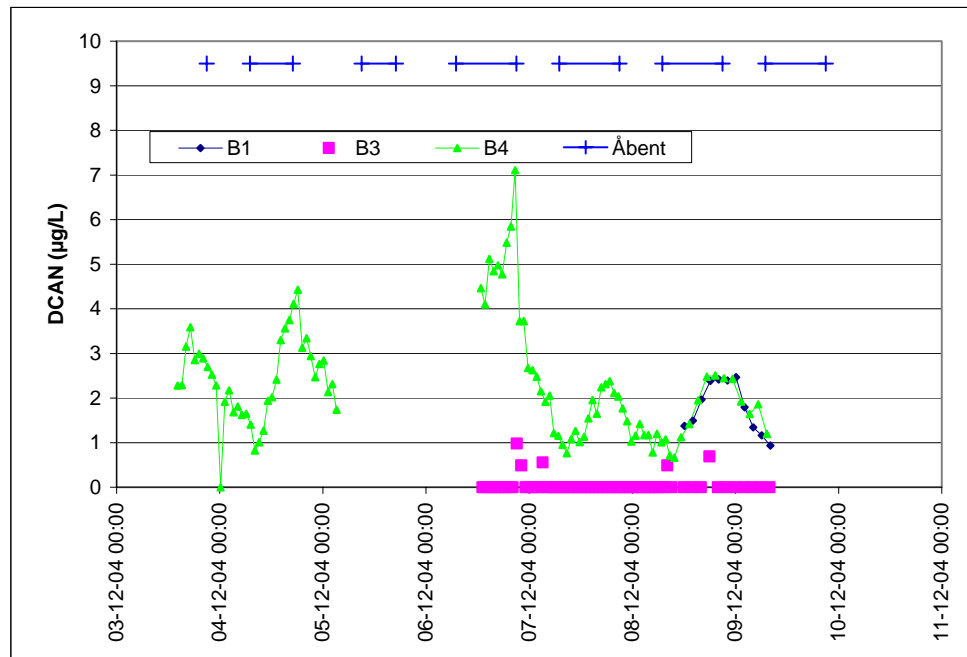
Det må på baggrund af ovenstående konkluderes, at den observerede døgnvariation skyldes en kombination af variation i fordampningshastigheden og en tidsforskydning i dannelsen af chloroform i forhold til variationen i TOC.

4.4.1 (3) DCAN stiger som funktion af bassinaktivitet

I Herning Svømmehal (familieafdeling) og Århus Svømmehal, Spanien (svømme/springbassin, småbørnsbassin) stiger koncentrationen af dichloro-

cetonitril om dagen (se Bilag B). Dichloroacetonitril er således lavest om morgenen og højest om aftenen, men falder i løbet af natten.

Et eksempel er vist på Figur 4.3. Forløbet stemmer med, at stoffet produceres ud fra det organiske materiale, som badegæsterne afgiver til bassinet, med en hastighed, som er større end den hastighed, stoffet fjernes med via behandlingsanlægget eller fordampning. Dichloroacetonitril indeholder kvælstof, og de stigende koncentrationer i åbningstiden kan derfor skyldes tilførsel af kvælstofholdige stoffer fra badegæsterne i form af fx urea og protein (Kim et al., 2002).

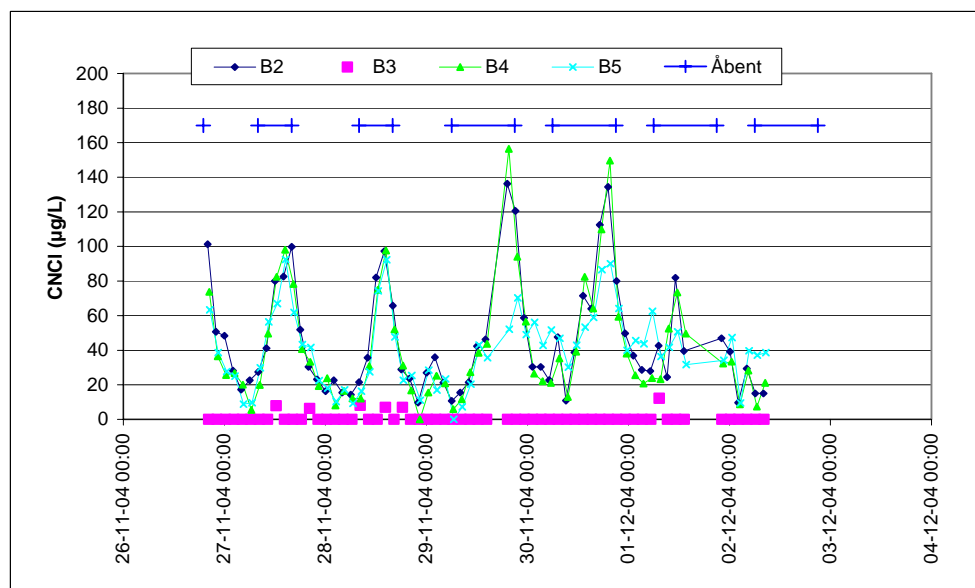


Figur 4.3 Århus Svømmehal, Spanien familiebassin, dikloracetonitril

4.4.2 (4) Cyanogenklorid stiger som funktion af bassinaktivitet

I Herning Svømmehal (svømme/springbassin, familieafdeling, koldt vand) og Århus Svømmehal, Spanien (svømme/springbassin, småbørnsbassin, spa) stiger CNCl om dagen (se Bilag B). CNCl er således lavest om morgenen og højest om aftenen, men falder i løbet af natten.

Et eksempel er vist på Figur 4.4. Forløbet stemmer med, at stoffet produceres ud fra det organiske materiale, som badegæsterne afgiver til bassinet, med en hastighed, som er større end den hastighed, som stoffet fjernes med via behandlingsanlægget eller fordampning. I lighed med dichloroacetonitril indeholder CNCl kvælstof, og dets dannelse forudsætter dermed tilførsel af kvælstofholdige stoffer.



Figur 4.4 Herning Svømmehal, familieafdeling, cyanogenklorid

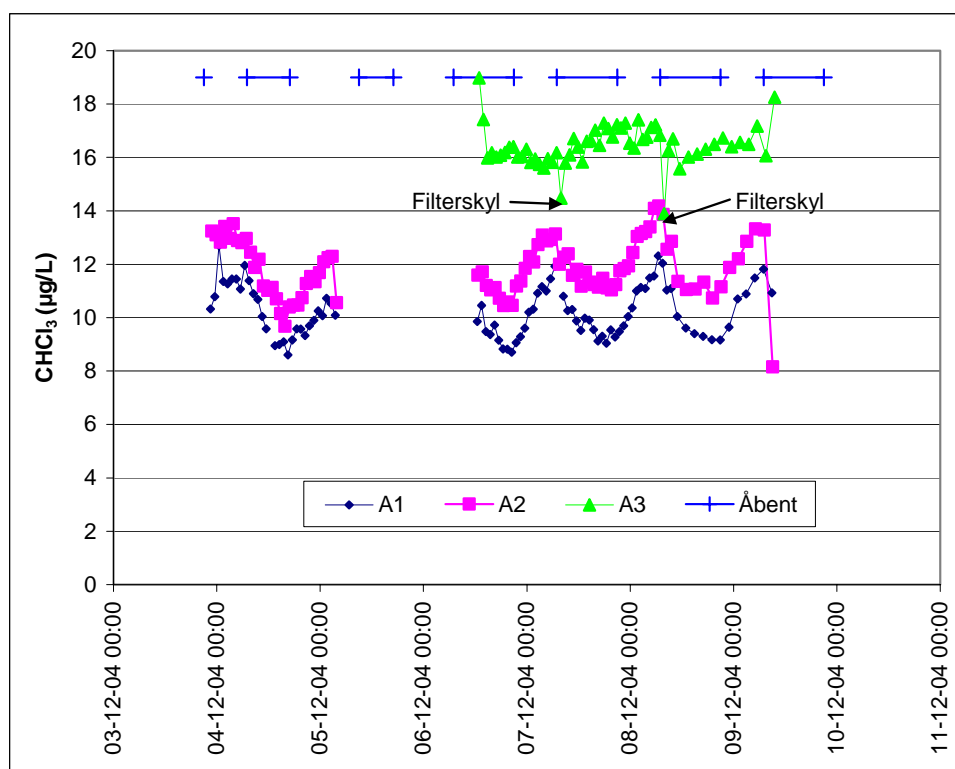
4.4.3 (5) Der afgives kloroform fra aktive kulfiltre

Målingerne på familieafdelingen i Herning Svømmehal (Figur 4.2) viser, at koncentrationen af kloroform stiger efter passage af kulfilteret. Der ses en tydelig døgnvariation i dannelsen af kloroform, men den delstrøm, der passerer kulfilteret, har et klart udjævnet forløb, hvor koncentrationsniveauet er markant højere. To fænomener enten enkeltvis eller kombineret kan forklare dette. A) Kloroform er sorberet på kulfilteret ved høje koncentrationer, og filtret afgiver nu dette til vandfasen grundet overbelastning; og B) Organisk stof er sorberet på filteret i høje koncentrationer og bliver nedbrudt af den aktive klor, der løber til filteret. Ved denne proces frigøres kloroform, der ikke sorberes på filteret.

Detailmålingerne i Århus Svømmehal, Spanien på svømme/springbassin, småbørnsbassin og til dels spa udviser også stigende koncentration af kloroform ved passage af kulfilter (se Bilag B).

Ved målingerne i Århus Svømmehal, Spanien ses endvidere en højere koncentration efter sandfiltre (A2, B2) end direkte fra bassin, hvilket muligvis kan skyldes en ophobning af organisk stof i sandfiltrene samt en opblanding med returvandet fra kulfilteret.

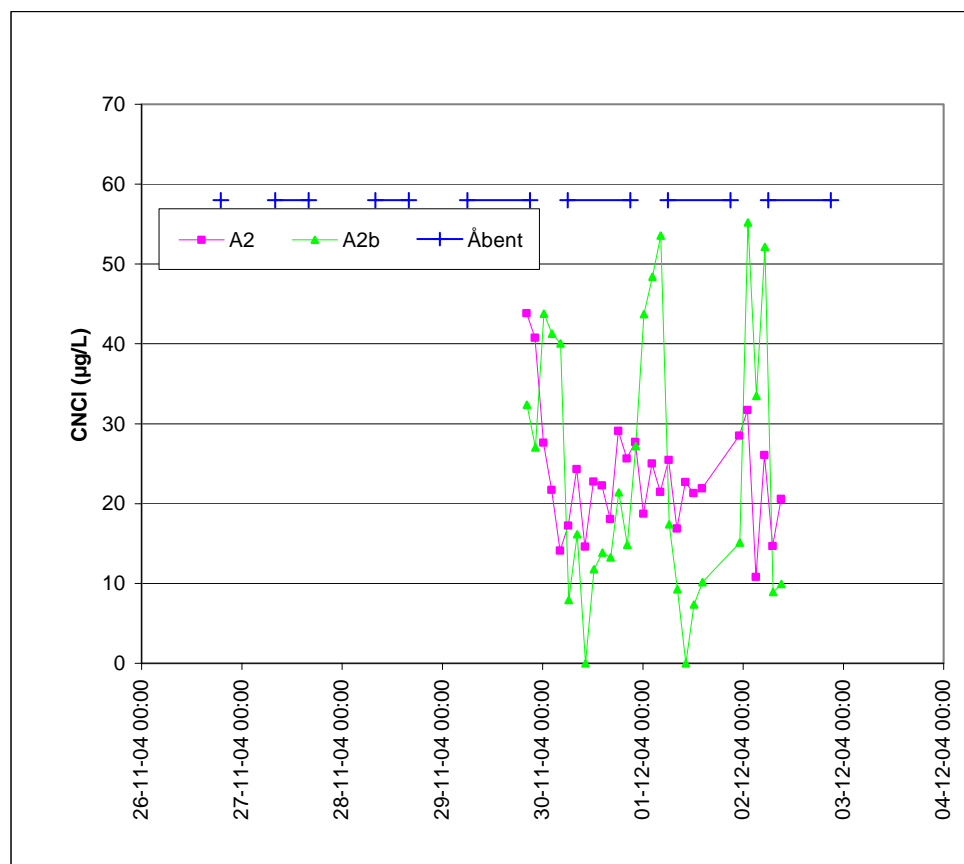
Figur 4.5 Århus Svømmehal, Spanien, svømme/springbassin, kloroform (A1 = fra bassin, A2 = sandfilter tre afgang, A3 = kulfilter tre afgang)



4.4.4 (6) UV-behandling øger koncentrationen af cyanogenklorid

I svømme/springbassinet og koldt vandsbassinet i Herning øges koncentrationen af cyanogenklorid signifikant, når vandet udsættes for UV-behandling (se bilag B). Der sker en koncentrationsstigning fra ca. 25 til 50 µg/l i 25 meter bassinet, og fra 100 til 200-500 i koldt vandsbassinet. Stigningen ses ved de 5 timers natdrift for svømme/springbassin (figur B.10) og koncentrationen fal-

der umiddelbart når behandlingen ophører. Ved koldtandsbassinet er UV altid i drift og niveauet ses at ligge jævnt over hele døgnet (Bilag B, Figur B.13, C3=UV).



Figur 4.6 Herning Svømmehal, svømme/springbassin, cyanogenklorid UV ind (A2), UV ud (A2b)

4.4.5 (7) Aktive kulfiltre fjerner DCAN

Alle steder, hvor der er målt efter kulfiltre, er det observeret, at dichloracetonitril fjernes. Dette omfatter målinger på Herning Svømmehal, svømme/spring-bassin, familieafdeling samt Århus Svømmehal, Spanien for alle tre bassiner (se bilag B).

4.4.6 (8) Aktive kulfiltre fjerner CNCI

Alle steder, hvor der er målt efter kulfiltre, er det observeret, at cyanogenklorid fjernes. Dette omfatter målinger på Herning Svømmehal, svømme/spring-bassin, familieafdeling samt Århus Svømmehal, Spanien for alle tre bassiner (se bilag B).

I Tabel 4.11 er resultaterne sammentalt:

Tabel 4.11 Resultater for hypoteser

Hypotese	++	+	0	-	--	I alt
1	4					4
2	3	2	1			6
3	3	2	1			6
4	6					6
5	8	3	8	4		23
6	8	1	1	4		14
7	20	3				23
8	7	2	4	5	1	19

Hypotese 1 og 4 er signifikante i alle observationer

Hypotese 2, 3 og 8 er overvejende signifikante og uden negative observationer

Hypotese 5, 6 og 9 har en overvægt i positive observationer, men der er også observeret modsatte effekter

4.5 Generelle bemærkninger

Sandfilter fjerner organisk stof fra vandfasen, men det organiske stof er stadig tilgængeligt for dannelse af nedbrydningsprodukter. Ved enkeltmålinger af TOC før og efter sandfilter er konstateret næsten ens resultater. Dette indikerer, at hovedparten af det målbare stof ikke afsættes på filteret, men forekommer som opløst stof, der ikke kan fanges af flokkuleringsmidlet og derfor passerer sandfilteret. Det er ligeledes sandsynligt, at det immobiliserede organiske stof stadig er til rådighed for dannelse af nedbrydningsprodukter.

Der er ved online målinger observeret en korrelation mellem processerne og koncentrationsniveauer med mere. Men disse korrelationer er observeret til at foregå tidsforskudt. Det er derfor forbundet med fejl at vurdere eventuelle processer ud fra samtidige enkeltmålinger. Dette gælder også for vurderinger af filtre og UV behandlingsanlæg, idet der også i dette tilfælde må forventes en tidsforskydning mellem ændringer i procesparametre og vandkvalitet.

5 Konklusioner

Der er i dette projekt fundet følgende:

- Ud over stoffer i THM-gruppen er der stort set for alle bassiner påvist tilstedeværelse af cyanogenklorid og dichloracetonitril.
- Cyanogenklorid er fundet i meget høje koncentrationsniveauer (over 100 µg/l) i mange tilfælde.
- Data kan ikke anvendes til at påvise eller afvise en korrelationsstruktur mellem THM'er og cyanogenklorid grundet stor tidlig variation og afhængighed. Dog syntes der at være en korrelation mellem høje TOC-koncentrationer og forhøjede koncentrationer af nedbrydningsprodukter.
- Med baggrund i målinger af den tidlige variation af nedbrydningsprodukter kan det konkluderes, at koncentrationsniveauerne udviser en markant tidlig variation. Enkelte helt fra 10 µg/l til over 160 µg/l i løbet af dagen. Dette tages der ikke højde for i den nuværende overvågning af vandkvaliteten. Det kræver online målinger at kortlægge de tidlige variationer samt fastlægge kriterier for udtagning af repræsentative prøver i forbindelse med den løbende kontrol af bassinvand.
- Der er opstillet en række hypoteser for, hvordan behandlingsprocesserne påvirker koncentrationsniveauet. Disse kan med fordel anvendes som udgangspunkt ved et udviklingsarbejde, der stræber mod behandlingsmetoder, der minimerer tilstedeværelsen af nedbrydningsprodukter i bassinvandet.
- Enkeltmålinger af vandkvalitetsparametre skal anvendes med forsigtighed ved vurdering af badevandskvalitet, effekt af renseteknologi med mere.
- De udførte undersøgelser har afdækket, at der er behov for at få svar på følgende spørgsmål:
 - Hvordan opsættes kriterier for de kemiske kontrolmålinger, der tager højde for de store dagsudsving ved kontrol af svømmebade?
 - Hvilke supplerende behandlingsmetoder er i stand til at minimere de dannede biprodukter

Referencer

- Arbejdstilsynet (2002) Grænseværdier for stoffer og materialer, At-vejledning C.0.1 oktober 2002
- Environmental Health Criteria 216, Disinfectants and Disinfectant by-products 1.draft, WHO 2000.
- T. Glauner, P. Waldmann, F. H. Frimmel, C. Zwiener (2005) Swimming pool water – fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. Water Research 39 p4494
- H. Kim, J. Shim, S. Lee (2002) Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. Chemosphere 46 p123
- M.J.Rodriguez (2003) Predicting trihalomethane formation in chlorinated waters using multivariate regression and neural networks, J. Water Supply: search and Technology-AQUA, 52.3, p199
- Miljøstyrelsen (1988) "Kontrol med svømmebade", Vejledning fra Miljøstyrelsen, Nr. 3.
- S. D. Richardson (2003) Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. Trends in Analytical Chemistry 22 p666
- Toxnet: <http://toxnet.nlm.nih.gov/> (hsdb)
- WHO (2004) Guidelines for drinking water quality, 3rd edition, WHO http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/