

# Gebundenes Chlor

## 1. Allgemeines

Bei der Desinfektion von Schwimm- und Badebeckenwasser mittels Chlor oder Natrium- und Calciumverbindungen der hypochlorigen Säure stellt sich nach der Dosierung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Beckenwassers ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem Hypochlorit und der hypochlorigen Säure (alte Bezeichnung unterchlorige Säure) ein.

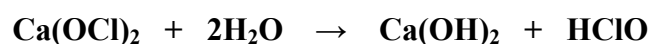
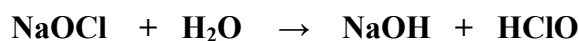
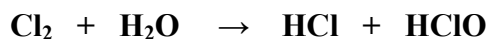
Als „unerwünschtes“ Nebenprodukt der Desinfektion bilden die hypochlorige Säure und das Hypochlorit (Meßwert: **freies Chlor**) bei Anwesenheit von Ammoniumionen, Aminen und organischen Stickstoffverbindungen im Beckenwasser die chlorierten anorganischen und organischen Amine (Chloramine), die in dem Summenparameter **gebundenes Chlor** als Meßwert miteinander vereint sind.

Während der Ursprung von Ammonium im Füllwasser auch geogen sein kann, werden Ammonium, Amine und organische Stickstoffverbindungen durch den Badegast in Form von Urin, Schweiß und Hautabschürfungen eingetragen.

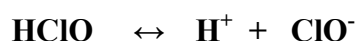
Unter den Bedingungen im Schwimm- und Badebeckenwasser sind hypochlorige Säure und das Hypochlorit nicht flüchtig und damit geruchlos. Dagegen verursachen bereits geringe Konzentrationen an Chloraminen (gebundenes Chlor) den typischen, unangenehmen Hallenbadgeruch, der irrtümlicherweise oft als „Chlorgeruch“ bezeichnet wird. Da Chloramine zu Reizungen von Augen und Schleimhäute führen können, wurde in der DIN 19643 vom April 1997 die maximale Konzentration an Chloraminen im Rein- und Beckenwasser auf 0,2 mg/l gebundenes Chlor limitiert.

## 2. Chemie der hypochlorigen Säure

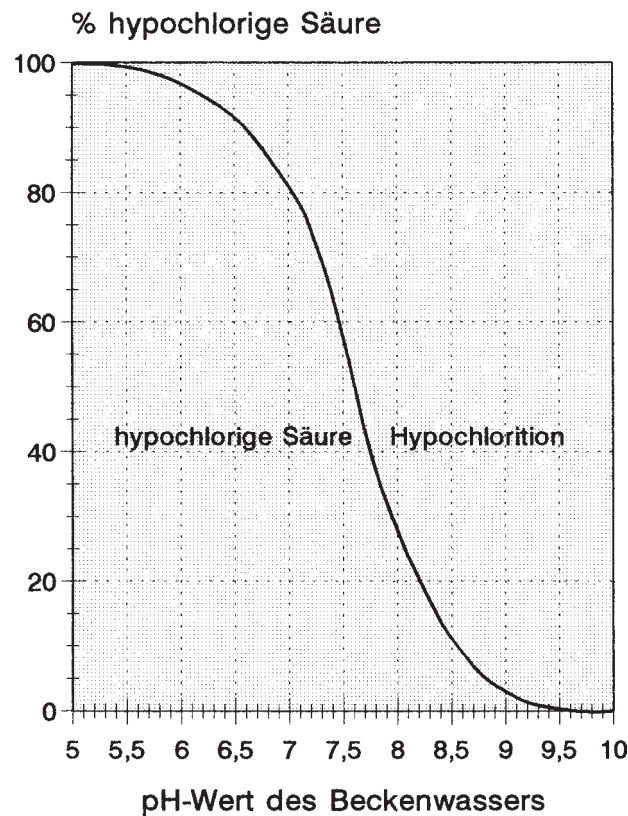
Die in der DIN 19643 v. April 1997 zugelassenen Desinfektionsmittel für die Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser sind das Chlorgas und die Calcium- und Natriumsalze der hypochlorigen Säure. Die gemeinsame Eigenschaft dieser Desinfektionsmittel ist, dass sich im Wasser hypochlorige Säure (HClO) bildet.



Die hypochlorige Säure dissoziiert im Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert nach folgender Gleichung:



Die desinfizierende Wirkung geht nahezu vollständig von der hypochlorigen Säure aus, während das Hypochlorit im Vergleich nur ca. 1 % der Desinfektionswirkung der hypochlorigen Säure besitzt. Der Meßwert „freies Chlor“ - z.B. mit DPD 1 bestimmt - ist die Summe aus hypochloriger Säure und dem Hypochlorit. Der prozentuale Anteil an dem wirksamen Desinfektionsmittel hypochlorige Säure wird nur durch den pH-Wert bestimmt (Bild 1).



**Bild 1: pH-Wert-Gleichgewichtsdiagramm hypochlorige Säure/Hypochlorit bei 20°C**

Während bei einem pH-Wert von 7,0 ca. 80 % des freien Chlors als das wirksame Desinfektionsmittel hypochlorige Säure vorliegt, verringert sich der Anteil bei einem pH-Wert von 8,0 auf ca. 25 %.

Die Folgen eines steigenden pH-Wertes bedeuten eine rapide Verringerung des Desinfektionspotentials im Beckenwasser. Verkeimungs- und Algenprobleme sind häufig Folgeerscheinungen, die mit einem steigenden pH-Wert einher gehen.

Die gewünschten Eigenschaften der hypochlorigen Säure, sehr gute Desinfektions- und Oxidationswirkung, bedeuten aber auch sehr gutes Reaktionsvermögen mit Wasserinhaltsstoffen, die zu unerwünschten Reaktionsprodukten führen.

Ein Summenparameter dieser unerwünschten Reaktionsprodukte ist das gebundene Chlor. Verantwortliche Reaktionspartner der hypochlorigen Säure sind Stickstoffverbindungen unterschiedlicher Herkunft.

### 3. Reaktion von Wasserinhaltsstoffen zu gebundenem Chlor

Ammoniumverbindungen sind das Endprodukt des menschlichen und tierischen Stoffwechsels. Der Nachweis von Ammonium im Grund- und Quellwasser muß aber nicht zwangsläufig diesen bedenklichen Ursprung haben. Ammoniumionen kommen auch infolge von Nitratreaktionen im Tiefengrundwasser, aber auch in Mineralquellen und Natursole vor.

Die Trinkwasserverordnung (TVO) läßt als Höchstkonzentration 0,5 mg/l Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) zu, die DIN 19643 akzeptiert unverständlicherweise im Füllwasser einen Ammoniumwert von 2,0 mg/l. Für den Schwimmbadbetreiber bedeutet bereits ein Füllwasser mit einer Ammoniumkonzentration bis 0,5 mg/l ein erhebliches Problem, das gebundene Chlor in den „Griff“ zu bekommen, ohne dass der Badegast für zusätzlichen „Eintrag“ gesorgt hat.

Hauptquelle der Verunreinigungen des Beckenwassers mit Stickstoffverbindungen ist der Badegast. Mit Urin und Schweiß gelangen neben Ammonium u.a. Harnstoff und Aminosäuren in das Beckenwasser.

Von der menschlichen Oberhaut werden ständig kleine Hornschichtpartikel (Schuppen) abgestoßen, wobei sich auf der Kopfhaut infolge Verklebung durch Talg und Schweiß bekanntermaßen ja besonders gut sichtbare Aggregate ausbilden. Über die kondensierten Aminosäuren der Hornschichtpartikel wie Schuppen und Haare - Sammelbegriff Keratine - gelangen durch Hydrolyse ebenfalls Aminosäuren in das Beckenwasser.

Über die Zusammensetzung von Urin und Schweiß finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben. Dies ist verständlich, da die Ausscheidungen stark von der Ernährung und der körperlichen Verfassung beeinflußt werden.

Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass - ob bewußt oder unbewußt - pro Badegast ca. 50 ml Urin in das Beckenwasser abgegeben werden. Auch die durch den Badegast in das Beckenwasser eingebrachte Schweißmenge dürfte nicht unerheblich sein. Dies wird aber letztlich von Faktoren wie Wassertemperatur, Aktivität und letztlich von der Sauberkeit des Badenden bestimmt.

Einige für die Schwimm- und Badewasseraufbereitung problematische Inhaltsstoffe (ca. Angaben) im Urin und Schweiß sind:

	Urin	Schweiß
Harnstoff	20 000 mg/l	1 000 mg/l
Aminosäuren	2 000 mg/l	
Kreatine	1 200 mg/l	
Hippursäuren	1 000 mg/l	
Hornsäure	500 mg/l	
Ammonium	400 mg/l	300 mg/l
Phosphat	1 500 mg/l	

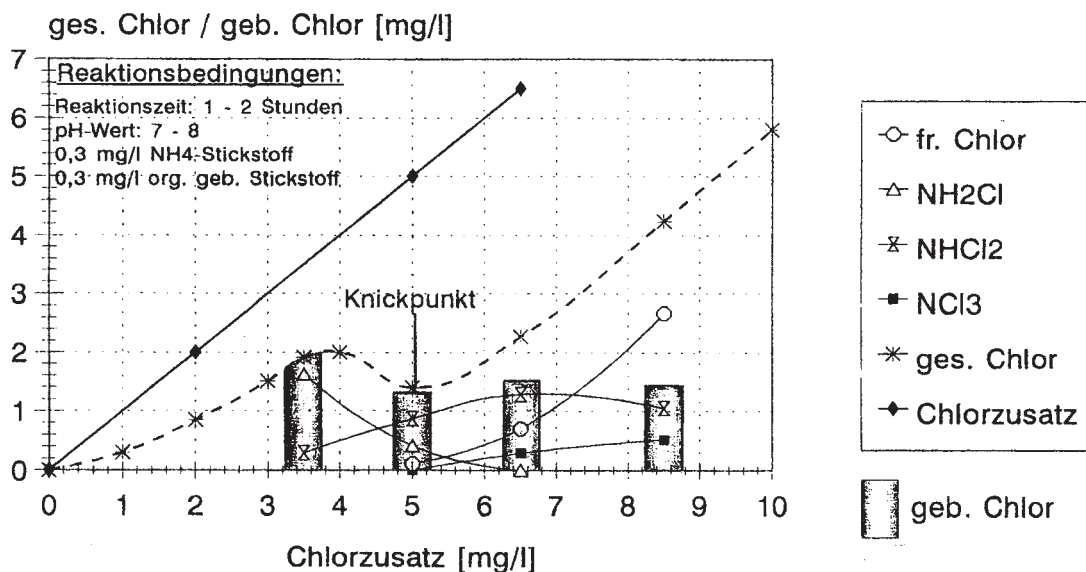


Hier hat sich in der Praxis die Adsorption an Aktivkohle oder an Produkten mit adsorptiven Eigenschaften bewährt.

## 5. Knickpunktchlorung

Die „Knickpunktchlorung“ kommt begrifflich bei der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser nach DIN 19643 nicht vor. Sehr wohl bietet die DIN einen Gestaltungsrahmen, der auch einen höheren Wert an freiem Chlor zuläßt (19643-1, Fußnote 5.3). Unter Ausschöpfung dieser Möglichkeit läßt sich gebundenes Chlor deutlich reduzieren.

Dieser Effekt soll anhand eines Beispiels erläutert werden. Bei der Reaktion von hypochloriger Säure mit den Ammoniumverbindungen des Wassers entstehen als Reaktionsprodukte unmittelbar Chloramine. Aus Bild 2 ist zu entnehmen, dass bei steigender Zugabe von Chlor die entstehende hypochlorige Säure zunächst mit dem Ammoniumion bevorzugt zu Monochloramin ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) reagiert.



**Bild 2: Knickpunktchlorung, Verhalten von Ammoniak-Stickstoff und organisch gebundenem Stickstoff gegenüber Chlor (m. G.C. White, Handbook of Chlorination)**

Bei weiterer Chlorzugabe reagiert das Monochloramin zu Dichloramin - freies Chlor ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht nachweisbar. Am **Knickpunkt** wird ein Minimum an Gesamtchlor erreicht (= 100 % gebundenes Chlor).

Bei weiterer Chlorzugabe liegt neben gebundenem Chlor auch freies Chlor vor.

Dieser Zustand entspricht den Bedingungen im Schwimm- und Badebeckenwasser. Nach DIN sollte der Wert für gebundenes Chlor von 0,2 mg/l im Becken- und Reinwasser nicht überschritten werden, dabei soll sich der Wert für freies Chlor im Bereich von 0,3 bis 0,6 mg/l bewegen.

Auch unter den Betriebsbedingungen nach DIN 19643 wird permanent gebundenes Chlor abgebaut. Die Geschwindigkeit der Abbaureaktion wird von dem Verhältnis gebundenes Chlor zu freiem Chlor und den vorliegenden Konzentrationen bestimmt.

Je nach Reaktionsbedingungen erfolgt der Abbau der Amine durch Oxidation mittels hypochloriger Säure zu Nitrat und Chlorid.



Abbildung 3 zeigt die Abbaugeschwindigkeit von gebundenem Chlor durch einen Überschuß an freiem Chlor. Um den Abbau meßtechnisch besser verfolgen zu können, wurde in dem Testwasser ca. 1 mg/l freies Chlor durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Ammoniumhydroxid vollständig zu Chloraminen (gebundenes Chlor) umgesetzt.

Die Reaktion ist nach wenigen Minuten abgeschlossen. Das Redox-Potential fällt dabei auf deutlich unter den zur Aufrechterhaltung einer guten Keimtötungsgeschwindigkeit nach der DIN 19643 geforderten Wert von 750 mV ab.

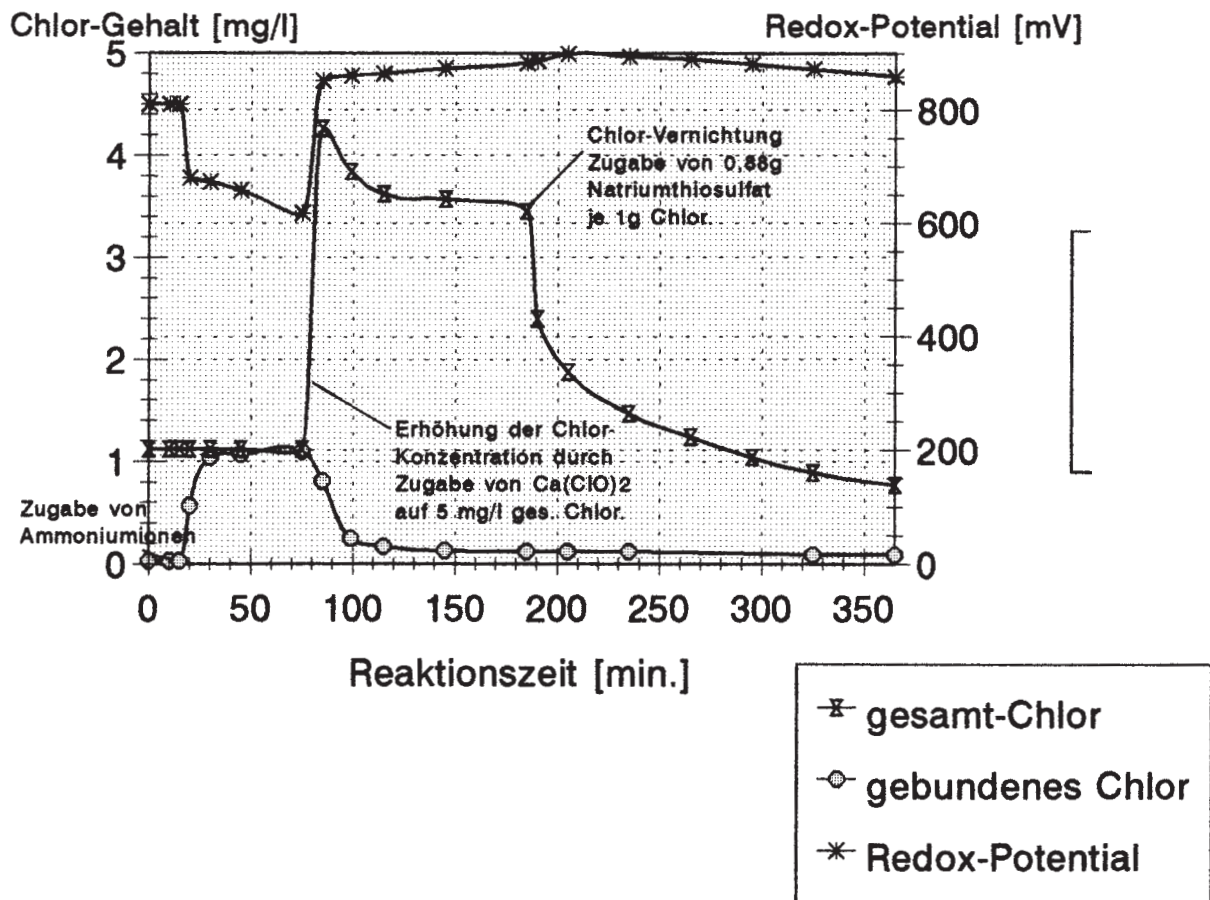


Bild 3: Knickpunktchlorung, Abbau von gebundenem Chlor durch Überschusschlorung.

Durch Anheben der Chlorkonzentration auf ca. 5 mg/l Gesamtchlor wird bereits nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten der nach DIN max. Wert für geb. Chlor von 0,2 mg/l unterschritten. Der Überschuß an Chlor wird anschließend durch Zugabe einer Lösung von Natriumthiosulfat-Pentahydrat (je Gramm abzubauenes Chlor wird 0,88 g Natriumthiosulfat eingesetzt). Nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden zeigt das Beckenwasser einen Meßwert von ca. 1mg/l Gesamtchlor und 0,09 mg/l gebundenem Chlor.

Die Abbaureaktion von gebundenem Chlor läuft auch zeitlich stark verzögert bei einem geringeren Überschuß an freiem Chlor ab. Im täglichen Badebetrieb bestätigt sich diese Aussage durch die Reduzierung von gebundenem Chlor über Nacht.

Ein Anstieg von gebundenem Chlor im Beckenwasser bedeutet in der Praxis, dass durch Anheben des Wertes für Gesamtchlor und damit auch für das freie Chlor, im Rahmen der DIN 19643 der Abbau von gebundenem Chlor beschleunigt wird.

## **6. Zusammenfassung**

Der Badespaß wird durch den „Chlorgeruch“ erheblich beeinträchtigt. Ausgelöst wird das Unbehagen durch Chloramine, an deren Entstehung jeder Badegast mehr oder weniger stark durch eingebrachte Stoffe beteiligt ist. Summenparameter für die meßtechnische Erfassung dieser Belastung ist das gebundene Chlor.

Die DIN 19643 vom April 1997 fordert für das gebundene Chlor im Rein- und Beckenwasser eine maximale Konzentration von 0,2 mg/l. In Hallenbädern bereitet die Einhaltung dieser Vorgabe häufig Probleme. Durch einen ausreichenden Überschuss an freiem Chlor lassen sich Chloramine und damit das gebundene Chlor reduzieren.

**„Chlorgeruch“ im Hallenbad ist kein Indiz für zu viel, sondern für zu wenig Chlor!**