

Ing. Ivan ČERNÝ
Ekologická laboratoř PEAL, s.r.o.

Trichloramin v ovzduší plaveckých bazénů

Trichloramin in Swimming Pools Atmosphere

Recenzent
Ing. Václav Šimánek

Trichloramin je v prostředí plaveckých bazénů nejvýznamnějším reakčním produktem chloru s dusíkatými látkami (amoniak, močovina). Vzniká ve vodě, ale rychle se uvolňuje do vzduchu a může tam vytvářet i dosti vysoké koncentrace v řádu jednotek až desítek mg/m³. Trichloramin dráždí a narušuje epitel horních dýchacích cest, způsobuje vyšší náchylnost k astmatu (zejména u dětí) a alergické projevy u citlivých osob. Při dlouhodobé expozici, např. u personálu v plaveckých bazénech, může vést až k profesionálnímu onemocnění. Tyto nové poznatky vedou k většímu zájmu o problémy vzduchotechniky v plaveckých bazénech a obecně o řízení provozu bazénů způsobem, který minimalizuje tvorbu nežádoucích vedlejších produktů chlorování vody. Článek se zabývá interakcí chloru s amoniakem a močovinou, bilančními úvahami a uvádí též vlastní výsledky měření trichloraminu v ovzduší několika pražských bazénů ve vztahu k návštěvnosti. Navrhuje postupy vedoucí ke zmenšení tvorby trichloraminu.

Klíčová slova: plavecký bazén, trichloramin, chlor, močovina, zdravotní rizika, ovzduší

In the swimming pools milieu trichloramin is the most important reaction product of chlorine with nitrogen substances (ammonia, urea). It is created in water but it is quickly liberated into the air where it can create rather high concentrations of up to tens orders of magnitude in units of mg/m³. Trichloramine irritates and breaks epithelium of the upper respiratory passages, it evokes a higher inclination to asthma (especially in children) and allergic symptoms of susceptible persons. Under the long lasting exposure, for example at swimming pools personally, it can lead to a work-related disease. These new pieces of knowledge lead onwards to a higher interest in ventilation engineering problems at swimming pools and generally in the management of swimming pools operation in the way of minimizing the production of undesirable by-products of water chlorination. The article deals with the interaction of chlorine with ammonia and urea, with balance considerations, and it also presents author's own measuring results of trichloramin content in the atmosphere of some Prague swimming pools as related to their visit rate. The author also proposes procedures that would lead to reducing the trichloramin production.

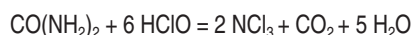
Key words: swimming pool, trichloramin, chlorine, urea, health risks, atmosphere

PLAVECKÝ BAZÉN JAKO CHEMICKÝ REAKTOR

Při úpravě vody probíhá několik chemických reakcí, jejichž výsledkem má být co možná čistá a hygienicky nezávadná voda. Do vody se proto, kromě jiných, dávají také dezinfekční látky. Tradičním a dosud nepřekonaným prostředkem dezinfekce bazénové vody je chlor a sole kyseliny chlorné. Jsou levné a účinné, a mají schopnost udržet se dlouhou dobu v aktivním stavu (tj. ve stavu kdy velmi rychle usmrcují bakterie), na rozdíl např. od ozonu, který reaguje s organickou hmotou velmi rychle a není možné udržovat jeho reziduální obsah potřebnou dobu na účinné úrovni. V tomto směru je chlor jedinečný a nenahraditelný. Největším negativem chloru a solí kyseliny chlorné je jeho schopnost reagovat s amonnými solemi a s močovinou, přičemž přes mezistupně různé chlorovaných močovinn vznikají postupně mono-, di- a trichloramin (NH₂Cl, NHCl₂, NCl₃). Trichloramin je konečným produktem, který vytěká do vzduchu a voda se tak na účet vzduchu zbaví nežádoucí zátěže. Chloraminy jsou hlavní skupinou látek, které řadíme do kategorie „vázaný chlor“. Vázaný chlor je nežádoucí a je to ukazatel zcela zásadní a jeden z nejvíce sledovaných při kontrole jakosti vody v plaveckých bazénech. Chloraminy mají sice také jistý dezinfekční účinek (přibližně o dva řády nižší než kyselina chlorná, jinak nazývaná „volný chlor“), zároveň však mají charakteristický chlorový pach a v případě trichloraminu i velmi negativní účinky zdravotní [1], [2], [4]. Druhou reakční složku, močovinu, do vody vnášejí návštěvníci formou potu, inkontinence, výluhu pokožky. Nezmiňuji se zde o dalších vedlejších produktech chloru (např. trihalomethanech) – jejich význam je ve srovnání s chloraminy okrajový.

Bilanční úvahy

Bilance trichloraminu vychází z množství vnesené močoviny. Různí autoři se shodují v tom, že průměrný návštěvník přináší do bazénu přibližně 1 g močoviny. Souhrn reakcí, při kterých dochází k tvorbě finálního trichloraminu, můžeme zapsat rovnicí

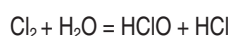


Pokud by veškerá močovina a amonné sole reagovaly tímto způsobem, znamenalo by to tvorbu 3,9 g trichloraminu na každého návštěvníka bazénu, a tedy přísun tohoto množství NCl₃ do vzduchu. Ve vodě plaveckých bazénů nacházíme jistou rovnovážnou koncentraci močoviny na úrovni desetín mg/l a až na naprosté výjimky nenacházíme měřitelné koncentrace amonných iontů. Je tedy zřejmé, že interakce močoviny a chloru skutečně probíhají podle naznačeného schématu. Močovina ani její rozkladné produkty se v bazénové vodě nehromadí, ale ve formě těkavých chloraminů odchází do ovzduší. Jediným dalším významným hmotovým tokem chloraminů (vázaného chloru) je voda přidávaná (resp. vypouštěná) na jednoho návštěvníka – zpravidla kolem 50 l a v ní obsah vázaného chloru málokdy přesáhne hodnotu 1 mg/l. To naši bilanci nijak výrazně neovlivní. Ať už tedy počítáme s bilanční hodnotou 3,9 g trichloraminu na návštěvníka, nebo s hodnotou o něco nižší, jde o velkou zátěž vzduchu v bazénové hale.

Trichloramin nebo chlor

Často se ve spojení s páchnoucím vzduchem v bazénech mluví o chloru. Vhodnější a daleko bližší skutečnosti by bylo používat termín „sloučeniny chloru“ nebo trichloramin. Plynný chlor se pro výrobu chlorové vody v bazénových úpravárnách příliš nepoužívá, většinou se dnes dává roztok chloranu sodného.

V obou případech se však nakonec ve vodě v bazénu nejedná o chlor, ale o kyselinu chlornou, která je nositelem dezinfekčního efektu (ten stoupá v kyselé oblasti pH, spolu s poměrem HClO/CLO⁻). Chlor s vodou snadno reaguje a rozpouští se v ní, když disproportionuje za vzniku kyseliny chlorné a kyseliny chlorovodíkové, podle schématu



Za podmínek jaké jsou v bazénové vodě, bez ohledu na to, zda se chloruje chlorovou vodou vyrobenou z plynného chloru, nebo roztokem chlornanu sodného, neuvolňuje se do vzduchu plynný chlor v měřitelných koncentracích. V bilancích a v chemických rovnováhách se proto chlor objevuje ve formě HClO (kyselina chlorná). Rovnováhami voda – vzduch se u chloraminů podrobně zabývá práce [6], která uvádí Henryho konstanty (poměr rovnovážné koncentrace dané látky ve vzduchu ku rovnovážné koncentraci ve vodě) pro trichloramin 435, pro dichloramin 1,52, pro monochloramin 0,45 a pro kyselinu chlornou (tu můžeme v dané souvislosti označit jako chlor) jen 0,069. Poměr těchto hodnot ukazuje, že v ovzduší bazénů nemá smysl zkoumat koncentraci chloru, a že obsah mono- a dichloraminu bude ve srovnání s trichloraminem velmi nízký. Dominuje trichloramin, který na rozdíl od chloru, mono a dichloraminu z vody rychle téká do vzduchu (jeho „poločas rozpadu“, tj. doba za kterou se jeho koncentrace ve vodě sníží na polovinu, je 218 minut).

Limitní hodnoty pro trichloramin

Informace o trichloraminu ve vzduchu v bazénových halách se začaly objevovat v devadesátých letech minulého století [4], [6] a s větší intenzitou až po r. 2000 [1], [3]. Světová zdravotnická organizace reagovala v květnu 2006 vyhlášením limitu pro trichloramin v ovzduší bazénových hal, hodnotou 0,5 mg/m³ [5].

Limity pro vázaný chlor ve vodě jsou používány od poloviny minulého století a t.č. jsou normovány v ČR maximem 0,3 mg/l (v Německu 0,2 mg/l).

Zdravotní rizika trichloraminu

Otázkou zdravotního dopadu opakované expozice trichloraminu v bazénových halách se podrobně zabývá prof. Bernard [3]. Vztah mezi zvýšeným výskytem astmatu u dětské populace a mezi návštěvností bazénů zjistil náhodně, při studii vlivu znečištěného ovzduší v Belgii na onemocnění horních cest dýchacích, a jako první upozornil na roli trichloraminu. Již před ním se objevilo několik prací popisujících případy poškození dýchacího aparátu plavčků a závodních plavců [4].

Měření trichloraminu

Trichloramin ve vzduchu se měří postupem podle [4]. Metoda je poměrně jednoduchá a snadno proveditelná. Spočívá v předběžné separaci mono- a dichloraminu z proudu vzduchu na zvlhčeném teflonovém filtru, dále na záchytu a přeměně trichloraminu na chlorid na filtru preparovaném arsenitanem, na eluci exponovaného filtru a stanovení chloridů iontovou chromatografií. V naší laboratoři používáme pro finální stanovení chloridů jednodušší a dostatečně citlivý postup fotometrický, s rhodanortuňtanem a železitou solí.

Trichloramin ve vzduchu pražských a středočeských bazénů

Popsaným postupem jsme měřili obsah trichloraminu v ovzduší několika pražských a středočeských bazénů [2] a pokusili jsme se korelovat změřené hodnoty s údaji o návštěvnosti bazénů (zatížení). Zatížení bazénů jsme přitom vyjádřili objemem vzduchu bazénové haly, připadajícím na jednoho návštěvníka (viz. Tab. 1).

Korelace mezi objemem vzduchu na jednoho návštěvníka (v) a koncentrací trichloraminu ve vzduchu má přibližně tento tvar

$$c(\text{NCl}_3) = 1,2 - 0,04 \cdot v$$

a korelační koeficient – 0,75. Vzhledem k malému počtu dat a také s ohledem na další faktory ve hře, které byly zanedbány (zejména intenzita výměny vzduchu) považují hodnotu korelačního koeficientu za dost vysokou, svědčící o nesporném vzájemném vztahu srovnávaných veličin.

Možnosti snižování tvorby trichloraminu

Při výčtu postupů se obvykle začíná zdůrazněním hygieny návštěvníků, tedy snížením přísunu dusíkatých látek. To je určitě na místě, avšak existu-

Tab. 1 Trichloramin v ovzduší bazénů, Praha a Středočeský kraj 2006

Místo	Den	Doba expozice [min]	Objem vzorku [m ³]	NCl ₃ [mg/m ³]	v [m ³ /návštěvník] ^{***}
Bazén A	31.3.	253	0,506	0,16	25
Bazén B	4.4.	450	0,900	0,235	24
Bazén B	5.4.	281	0,562	0,221	24
Bazén C	12.4.	210	0,420	0,321	15
Bazén D	12.4.	310	0,620	0,947	7,6
Bazén E'	26.6.	90 (10 až 11:30)	0,180	1,56'	10
Bazén E''	26.6.	90 (13 až 14:30)	0,180	0,94''	10
Pozadí – exteriér	6.4.	262	0,524	0,006	–

' 25 % čerstvého vzduchu

'' 100 % čerstvého vzduchu

*** m³/návštěvník.... objem vzduchu bazénové haly na jednoho návštěvníka (v)

je zde limit – a ten je právě kdesi blízko 1g močoviny na návštěvníka. Dalšími postupy jsou všechny takové, které vedou ke snížení obsahu již vzniklých chloraminů

- sorpce na aktivním uhlí,
- využití středotlakých UV lamp,
- dávkování oxidu chloričitého,
- membránové procesy (reversní osmóza).

Zastávím se u oxidu chloričitého [7, 8], který je z hlediska nákladů nejpříznivější. Jeho účinek spočívá v tom, že pro dosažení žádoucího dezinfekčního efektu postačují nižší koncentrace než jsou nutné u chloru, a hlavně nereaguje s amoniakem na chloraminy. Přesto je nutné jeho dávkování v kombinaci s chlorem, protože vlivem chloru se snižuje nežádoucí reziduum chloritanů (produkt vznikající při použití oxidu chloričitého). Postup se v současné době zkouší v Německu, kde je s úspěchem v provozu na bazénu v Braunschweigu [9].

Další cennou vlastností oxidu chloričitého je jeho penetrační schopnost, která se uplatňuje při likvidaci povlaků na stěnách, a také (s předchozím jevem související) jeho vysoká účinnost při usmrcování zárodků bakterií rodu Legionella a Pseudomonas aeruginosa.

Oxid chloričitý se v ČR zatím používá k dezinfekci pitné vody a k dezinfekci v systémech teplé vody (prevence legionel).

Použité zdroje:

- [1] Stottmeister, Ernst und Voigt, Kerstin (Umweltbundesamt, Bad Elster): *Trichloramin in der Hallenbadluft*. Archiv des Badewesens, 59, 3/2006, str. 158-162.
- [2] Černý, I.: *Vedlejší produkty dezinfekce a jejich význam při hodnocení provozu bazénů*. Sborník konference, Praha 2006, SZÚ.
- [3] Bernard a kol.: *Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: Unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools*. Occupational & Environmental Medicine 60/2003, str. 385-394
- [4] Hery a kol.: *Exposure to chloramines in the atmosphere of INDOOR swimming pools*. Ann Occup Hyg, 1995, 39: 427-429,
- [5] WHO: Guidelines for safe recreational water environments, vol. 2: Swimming pools and similar environments
- [6] Holzwarth, G. A kol.: *The fate of chlorine and chloramines in cooling towers*. Henry's law constants for flashoff. Water research, 18, 1421-1427 (1984) .
- [7] Černý, I.: *Oxid chloričitý – renesance a nové využití jeho předností*. Sborník z konference Bazény 2004, SZÚ Praha
- [8] ČSN EN 12671: Chemické výrobky používané pro úpravu vody k lidské spotřebě – Oxid chloričitý
- [9] Kúke, Fritz: *Abbau von Biofilmen in Filtern und Rohrleitungen*. Kongres Interbad, Duesseldorf 2006. ■