

**Trichloramine in swimming pool water: analysis methods,
factors influencing its fate and effects of UV treatment**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCE of ETH Zurich
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

FABIAN SOLTERMANN

MSc ETH Environ. Sc. ETH Zurich

born on November 24, 1981

citizen of Vechigen (BE), Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Urs von Gunten, examiner

Dr. Silvio Canonica, co-examiner

Prof. Dr. Kristopher McNeill, co-examiner

Dr. Gérard Donzé, co-examiner

Dr. Nicolas Cimetiere, co-examiner

Summary

Trichloramine is a disinfection by-product of concern in indoor swimming pools due to its adverse health effects. The goals of this doctoral thesis were to develop an analytical method for the measurement of trichloramine in swimming pool water, to quantify its concentrations in Swiss pool water and to investigate the factors influencing its formation and degradation. Furthermore, ultraviolet light (UV) treatment of pool water was studied not only as a mitigation strategy to reduce trichloramine concentrations, but also as a possible source of further disinfection by-products.

The use of swimming pools for sport and recreation is popular worldwide for every age class. Swimmers/bathers introduce human substances such as hair, skin particles, urine, sweat and personal care products but also viruses and bacteria into the pools. Therefore, pool water must be treated, disinfected and replaced regularly. In public swimming pools, pool water is commonly filtered and chlorinated continuously. This practice guarantees a proper disinfection of the pool water but results in the formation of numerous disinfection by-products, which can be carcinogenic and genotoxic in extreme cases. A volatile disinfection by-product of concern is trichloramine, which irritates the skin, the eyes and the respiratory tract and is suspected to cause asthma. Trichloramine belongs to the inorganic chloramines (mono-, di- and trichloramine) and is assumed to be formed by the reaction of free chlorine with nitrogenous precursors such as urea. It has been rarely measured in pool water due to the lack of an adequate analytical method. Therefore, little is known about its concentration in pool water, its formation and possible mitigation strategies.

An extraction-based, colorimetric method for trichloramine analysis was developed in this thesis (chapter 4). This low-cost and easy-applicable method was validated by measurements of pool water samples with the more sophisticated technique of membrane introduction mass spectrometry (MIMS). The measurements further showed that trichloramine concentration in Swiss pool water reached up to 0.5 μM and was strongly correlated with the free chlorine and HOCl concentration ($R^2 = 0.64$ and 0.79 , respectively). A correlation with pH and the total inorganic chloramine concentration was much less pronounced and no correlation was observed with the urea concentration. Continuous on-site measurements over several days with a high time-resolution (< 40 min) confirmed that the trichloramine was strongly influenced by the residual free chlorine concentration.

The on-site measurements with MIMS were facilitated by a software, which was engineered in this thesis (chapter 3). This software supports the automated sample collection for continuous,

long-term sampling. It further assists the analysis of large data sets from sampling campaigns by assisting steady-state, flow-injection and continuous measurements. Thanks to the software, manual time-consuming work such as peak recognition and mean determination is minimized, thereby also reducing the arbitrariness of the operator.

The MIMS was also used to investigate the reactivity of trichloramine with model compounds such as primary and secondary amines, amides, hydroxylated phenolic compounds and fulvic acids (chapter 2). At pH 7 the second-order reaction rate constant with trichloramine were found to be low for amides ($k_{\text{app}} = 10^{-2} - 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), slightly higher for primary amines ($k_{\text{app}} = 10^{-1} - 10^0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and significant for secondary amines ($k_{\text{app}} = 5 \times 10^1 - 5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Measurements of the reaction products revealed that trichloramine mainly induces a chlorine addition but is also able to undergo an electron transfer reaction. Typically, free chlorine has a higher reactivity with most substances than trichloramine. Chlorination of many substances leads to a lower reactivity of trichloramine with these substances (e.g. secondary amines, fulvic acids and uric acid). UV irradiation of pool water, which breaks the nitrogen-chlorine bond of pool water compounds, increases the overall reactivity of trichloramine with the pool water matrix (chapter 5). Hence, residual free chlorine competes with trichloramine for the same substances in pool water and its presence hampers trichloramine degradation. Therefore, as long as free chlorine is present in pool water, the decay of trichloramine is close to the self-decay of trichloramine in pure water at the same pH.

A reduction of disinfection by-products, including trichloramine, in pool water may be achieved by lowering chlorine dosage. However, such a reduction is limited by the prescribed free chlorine concentration, which is needed to guarantee disinfection. A common technique to further mitigate trichloramine and the other inorganic chloramines is UV treatment. UV treatment in Swiss pool facilities is mainly performed with medium-pressure mercury lamps and less frequently with low-pressure mercury lamps. This thesis confirmed that trichloramine is degraded by 30–50 % with a UV irradiation of a medium-pressure lamp under similar conditions as in pool water treatment. This corresponded nicely to the UV-induced trichloramine degradation in two UV reactors during on-site measurements in a pool facility. However, the trichloramine degradation of about 50 % in the UV reactor resulted in a decrease of the trichloramine concentration in pool water of only about 10 and 20 % in a competition and a wading pool, respectively. This little effect of the UV treatment might be explained by a fast trichloramine formation in the pool water, which leads to almost the same steady-state concentration as without UV treatment in the competition pool (long residence time of 4–5 h before treatment) and to a slightly lower concentration in the wading pool (shorter residence

time of about 1 h). Hence, UV treatment does only effectively reduce trichloramine concentration in swimming pools with a short residence time and even in these pools, its effect is limited by the trichloramine formation in pool water.

The results described in chapter 5 also indicate that the other inorganic chloramines might be mitigated by UV treatment. However, to confirm these results, further long-term measurements would be necessary. This is also the case for the effect of UV irradiation on trihalomethanes. The results only show that trihalomethane concentrations remain unchanged after treatment in the UV reactor. The effect of UV irradiation on nitrosamines, a carcinogenic disinfection by-product, was investigated in chapter 6. Previous studies showed that nitrosamines, such as *N*-nitrosodimethylamine (NDMA), are photodegraded by UV irradiation from low- and medium-pressure mercury lamps. However, it could be shown in the present investigation that UV irradiation of swimming pool water also enhances NDMA formation. This enhancement was ascribed to the formation of reactive NDMA precursors (e.g. nitric oxide) from the phototransformation of chlorinated substrates, as it could be shown for monochloramine and chlorinated dimethylamine. Whether UV irradiation decreases the NDMA concentration in pool water depends on the initial NDMA concentration and the concentration of its precursors as well as on the applied UV dose. It is shown in chapter 6 that this formation pathway is also valid for other nitrosamines. Hence, whether UV treatment of pool water results in an increase or a decrease of the nitrosamine concentration depends on the specific conditions of the pool water and the treatment.

In conclusion, a low-cost and easy-applicable trichloramine measurement method was established. Pool water measurements showed that trichloramine concentrations are commonly below 0.5 μM in Switzerland and depend strongly on the residual free chlorine concentration. Lowering free chlorine concentration in pool water might be a more effective trichloramine mitigation strategy than implementing a UV treatment. The overall effect of UV irradiation on pool water quality is difficult to assess since this thesis reveals positive and negative aspects of UV treatment in accordance with literature.

Zusammenfassung

Trichloramin ist ein Desinfektionsnebenprodukt im Badewasser, welches die Gesundheit der Badegäste und des Personals in Hallenbädern gefährden kann. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine Methode zur Trichloraminmessung in Badewasser entwickelt. Mit Hilfe dieser Messmethode wurden die Trichloraminkonzentration in verschiedenen Wasserproben von Hallenbädern bestimmt und Faktoren, welche die Bildung und den Abbau von Trichloramin beeinflussen, erruiert. Des Weiteren wurde der Trichloraminabbau in Badewasser mittels UV-Behandlung sowie der Einfluss der UV-Behandlung auf andere Desinfektionsnebenprodukte untersucht.

Schwimmbäder sind weltweit bei jeder Altersklasse beliebt, sei es um sportliche Aktivitäten auszuüben oder die Freizeit zu verbringen. Dabei geniessen die Badegäste nicht nur das Wasser, sondern geben auch körpereigene Substanzen wie Haare, Hautpartikel, Urin oder Schweiss ins Wasser ab. Zusätzlich gelangen auch Viren und Bakterien durch Badegäste ins Badewasser. Aus diesem Grund muss das Badewasser behandelt, desinfiziert und regelmässig ersetzt werden. In öffentlichen Schwimmbädern wird das Badewasser normalerweise kontinuierlich filtriert und gechlort, um eine stete Desinfektion zu gewährleisten. Allerdings entstehen dadurch gesundheitsgefährdende Desinfektionsnebenprodukte, welche sogar kanzerogen oder gentoxisch sein können. Eines dieser problematischen Nebenprodukte ist das flüchtige Trichloramin. Trichloramin reizt die Augen und die Haut, kann zur Entzündung der Atemwege führen und steht im Verdacht, Asthma zu verursachen. Trichloramin gehört zu den anorganischen Chloraminen (Mono-, Di- und Trichloramin, ebenfalls bekannt als gebundenes Chlor) und entsteht bei der Reaktion von freiem Chlor mit stickstoffhaltigen Vorläufersubstanzen wie zum Beispiel Harnstoff. Da bisher eine geeignete Methode zur Messung von Trichloramin in Wasser fehlte, wurden selten Trichloraminmessungen im Badewasser durchgeführt. So ist wenig bekannt über Trichloramin im Badewasser, über dessen Entstehung und die Möglichkeiten, die Trichloraminkonzentration im Badewasser zu verringern.

Im Kapitel 4 dieser Doktorarbeit wird eine auf Extraktion basierende, kolorimetrische Trichloramin-Messmethode vorgestellt, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelt wurde. Die Messmethode ist kostengünstig und einfach anwendbar. Sie wurde mittels Vergleichsmessungen mit einem kommerziellen „Membran Introduction Mass Spectrometer (MIMS)“ validiert. Diese Messungen zeigten, dass Trichloramin in Schweizer Badewasser Konzentrationen von bis zu 0.5 μM erreichen kann und dass dessen Konzentration stark mit der

Konzentration von freiem Chlor und der unterchlorigen Säure (HOCl) korreliert ist ($R^2 = 0.64$ beziehungsweise 0.79). Die Korrelation der Trichloraminkonzentration mit dem pH oder dem gebundenen Chlor ist hingegen nur sehr schwach. Keinen Zusammenhang konnte zwischen der Harnstoff- und der Trichloraminkonzentration festgestellt werden. Kontinuierliche Trichloraminmessungen in einem Hallenbad über mehrere Tage mit einer hohen Auflösung (< 40 Min.) bestätigten, dass die Trichloraminkonzentration stark von der freien Chlorkonzentration beeinflusst wird.

Die Trichloramin-Messungen im Hallenbad mit dem MIMS wurden durch eine Software ermöglicht, dessen Entwicklung Bestandteil dieser Doktorarbeit war (Kapitel 3). Die Software unterstützt die automatische Probenahme bei kontinuierlichen Langzeitmessungen. Des Weiteren vereinfacht sie die Auswertung von grossen Datensätzen für verschiedene Messmethoden (steady-state, flow-injection und kontinuierliche Messungen). Dabei wird die zeitaufwendige Handarbeit sowie der Einfluss der auswertenden Person minimiert.

Das MIMS wurde auch verwendet, um die Reaktivität von Trichloramin mit Modellsubstanzen (Aminen, Amiden, hydroxylierten Phenolen und Fulvinsäuren) zu untersuchen (Kapitel 2). Trichloramine hat bei pH 7 eine tiefe Reaktionsrate zweiter Ordnung mit Amiden ($k_{app} = 10^{-2} - 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), eine etwas höhere mit primären Aminen ($k_{app} = 10^{-1} - 10^0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und eine deutlich höhere mit sekundären Aminen ($k_{app} = 5 \times 10^1 - 5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Messung von Reaktionsprodukten zeigte, dass Trichloramin hauptsächlich mittels einer Chloraddition reagiert, aber auch zu einem Elektronentransfer fähig ist. Für die meisten der untersuchten Substanzen ist die Reaktionsrate zweiter Ordnung von freiem Chlor höher als jene von Trichloramin. Die Reaktionsprodukte der Chlorung zeigten immer eine tiefere Reaktivität mit Trichloramin als die Ausgangssubstanzen (z.B. sekundäre Amine, Fulvinsäuren und Harnsäure). Dagegen erhöhte die UV-Bestrahlung von Hallenbadwasser dessen Reaktivität mit Trichloramin, vermutlich weil die UV-Bestrahlung die Stickstoff-Chlor-Bindungen von Substanzen in der Hallenbadmatrix spaltet (Kapitel 5). Folglich konkurrenziert Trichloramin im Badewasser mit dem freien Chlor um dieselben Reaktionspartner und die Präsenz von freiem Chlor vermindert dadurch den Abbau von Trichloramin. Solange freies Chlor im Badewasser vorhanden ist, ist der Trichloraminabbau nahe beim Selbstzerfall von Trichloramin im Reinstwasser.

Eine Senkung der freien Chlorkonzentration zur Reduktion der Trichloraminkonzentration ist in der Praxis nur soweit möglich, als dass die Desinfektion noch gewährleistet ist. Eine gängige Technik, die Konzentration des gebundenen Chlors im Badewasser zu senken, ist die UV-

Behandlung. In Schweizer Hallenbädern kommen hauptsächlich Mitteldruck- und weniger häufig Niederdruckstrahler zum Einsatz. In dieser Doktorarbeit wurde mit Versuchen im Labor bestätigt, dass eine UV-Bestrahlung Trichloramin unter den in der Badwasserbehandlung üblichen Bedingungen bis zu 30–50 % abbaut. Eine vergleichbare Elimination wurde bei zwei UV Reaktoren in einem Hallenbad gemessen. Trotz diesem deutlichen Abbau von Trichloramin (~50 %) im UV-Reaktor, wurde als Folge der UV-Behandlung die Konzentration von Trichloramin im Schwimmer- und im Planschbecken nur um ~10 %, beziehungsweise 20 % gesenkt. Die verhältnismässig geringe Abnahme der Trichloraminkonzentration in den Becken kann darauf zurück geführt werden, dass Trichloramin im Becken einer Dynamik unterliegt. Im Schwimmerbecken, in welchem das Badewasser eine Aufenthaltszeit von 4–5 Stunden hat, wird durch die Trichloramin-Bildung fast wieder dieselbe Gleichgewichtskonzentration erreicht wie ohne die UV-Behandlung. Die UV-Behandlung war effektiver im Planschbecken, in welchem das Wasser eine Aufenthaltszeit von nur ~1 Stunde hatte. Folglich ist die UV-Behandlung von Badewasser zur Minimierung der Trichloraminkonzentration nur in Becken mit einer kurzen Aufenthaltszeit wirksam und auch dort ist der Effekt limitiert durch die Trichloramin-Bildung im Becken.

Die Resultate im Kapitel 5 zeigen zudem auf, dass die Konzentration des gebundenen Chlors durch die UV Behandlung vermutlich gesenkt werden kann. Um diese Annahme zu bestätigen, müssten jedoch Langzeitstudien durchgeführt werden. Langzeitstudien sind auch nötig, um die Frage zu beantworten, ob die UV-Behandlung von Badewasser zu einer erhöhten Trihalomethankonzentration führt. Die während der Doktorarbeit durchgeführten Messungen konnten nur bestätigen, dass die Trihalomethankonzentration zwischen Ein- und Austritt des Badewassers in den UV Reaktor unverändert bleibt.

Den Einfluss der UV-Behandlung auf die Nitrosaminkonzentration, ein kanzerogenes Desinfektionsnebenprodukt, wurde in Kapitel 6 untersucht. Bisherige Studien zeigten, dass Nitrosamine (z.B. Nitrosodimethylamin (NDMA)) mit Nieder- und Mitteldruckstrahlern abgebaut werden können. Die UV-Behandlung von Badewasser kann hingegen die Bildung von NDMA erhöhen, da die Bestrahlung von Monochloramin und Dimethylamin zu schnell reagierenden NDMA-Vorläufersubstanzen (wie z.B. Stickstoffmonooxid) führen kann. Ob die UV-Behandlung von Badewasser die NDMA-Konzentration erhöht oder senkt hängt vom Verhältnis von NDMA zu den Vorläufersubstanzen und von der angewendeten UV-Dosis ab. In Kapitel 6 wird gezeigt, dass dieser Bildungsweg nicht nur für NDMA, sondern auch für andere Nitrosamine gilt. Der Effekt der UV-Behandlung auf die Nitrosaminekonzentration hängt also von den spezifischen Bedingungen im Badewasser und der Intensität der UV-Behandlung ab.

Zusammenfassend kann man sagen, dass im Rahmen dieser Doktorarbeit eine einfache und kostengünstige Trichloramin-Messmethode entwickelt wurde. Messungen mit dieser Methode haben gezeigt, dass die Trichloraminkonzentration im Badewasser normalerweise $< 0.5 \mu\text{M}$ ist und stark von der freien Chlorkonzentration abhängt. Die Absenkung der freien Chlorkonzentration ist wahrscheinlich ein geeigneteres Mittel um die Trichloraminkonzentration im Badewasser zu senken als die Behandlung des Badewassers mit UV-Strahlung. Eine gesamtheitliche Beurteilung des Einflusses der UV-Behandlung auf die Qualität des Badewassers ist schwierig, da in dieser Doktorarbeit wie auch der bisherigen Literatur gezeigt wurde, dass sich die UV-Behandlung sowohl positiv wie auch negativ auf die Konzentration von einzelnen Desinfektionsnebenprodukten im Badewasser auswirken kann.