

# Sichere Desinfektion von Trinkwasser und Möglichkeiten der Tränkwasserdesinfektion

**W**asser ist sowohl für Menschen als auch für Tiere ein nicht zu ersetzendes, lebenswichtiges Nahrungsmittel. Hierbei ist der Anspruch, den wir an das Trinkwasser stellen in der Trinkwasserverordnung vom 12. Dezember 1990 geregelt. Die Einhaltung von Grenzwerten aber auch die Freiheit des Trinkwassers von Krankheitserregern nimmt hierbei einen hohen Stellenwert ein. Trinkwasser als Überträger von Seuchenkrankheiten führte in den vergangenen Jahrhunderten zum Aussterben ganzer Regionen. Somit ist Wasser auch ein potentieller Überträger von Krankheitserregern. Die Desinfektion dieses als Nahrungs-/Futtermittel vorgesehenen Wassers führte zu einem sicheren und in mikrobiologischer Hinsicht einwandfreiem Lebensmittel.

Auch im Bereich des Tränkwassers ist der Ausschluss der Übertragung von Krankheitserregern durch das Medium Wasser in der Tierproduktion anzustreben, um einer Erkrankung des Tierbestandes vorzubeugen. Bei der Wahl des Desinfektionsmittels ist ferner darauf zu acht-

en, dass es zu keinerlei Beeinträchtigung der aus den Tieren gewonnenen Lebensmittel z.B. durch Anreicherung von Nebenreaktionsprodukten oder den Desinfektionsmitteln selber im Falle von z.B. organischen Bioziden kommt.

## Desinfektionsmittel

Die bei der Wasserdesinfektion im Bereich der Trinkwasserdesinfektion und im Bereich der Prozesswasser einzusetzenden Desinfektionschemikalien dürfen keine Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit und des Lebensmittels ergeben. Insofern sollten die sich aus dieser Vorgabe ergebenden geltenden rechtlichen Regelungen auch bei der Tränkwasserdesinfektion Beachtung finden.

Die für die Trinkwasserdesinfektion gemäß Trinkwasserverordnung zulässigen Chemikalien sind durchweg Oxidationsmittel. Es sind dies im einzelnen Chlor, Ozon und Chlordioxid. Das Desinfektionspotential einer Chemikalie ist eng mit ihrem Oxidationspotential verbunden. So konnten Carlson und Hässelbarth [1] 1968 nach-

*“Tränkwasser und Futtermittel sind die Rohstoffe tierischer Lebensmittel, die Bedeutung der Hygiene für die Ausgangsstoffe wächst.”*

weisen, dass eine hinreichend desinifizierende Wirkung gegen eine Vielzahl von wassergängigen Mikroorganismen bei einem Redoxpotential  $E$  von  $> 900$  mV, gemessen gegen eine Normalwasserstoffelektrode, gegeben ist.

Aus diesem Grunde sind nur die starken Oxidationsmittel Chlor, Ozon und Chlordioxid als Desinfektionsmittel zugelassen, da sie in der Lage sind dieses Redoxpotential im Trinkwasser zu erreichen. Die schwächeren Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat aber auch Silberionen sind als Desinfektionsmittel für Trinkwasser nicht zugelassen.

## Chlor

Chlor in Wasser gelöst kann je nach pH-Wert des Mediums in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Im pH-Wertbereich des Trinkwassers, der zwischen pH 6,5 und pH 9,5 liegt, liegt überwiegend die gut desinifizierende hypochlorige Säure ( $\text{HOCl}$ ;  $E_0 = 1,495\text{V}$ ) vor und bei pH-Werten größer pH 7,5 das nur noch schwachdesinifizierende Hypochlorit ( $\text{OCl}^-$ ;  $E_0 = 0,885\text{V}$ ).

Nachteilig beim Einsatz von Chlor in der Trinkwasserdesinfektion ist neben der pH-Abhängigkeit, die den Einsatz dieses Desinfektionsmittels auf pH Werte kleiner pH 7,5 beschränkt, auch die chlorierende Wirkung der hypochlorigen Säure. Im Trinkwasser reagiert Chlor mit den hier natürlich vorkommenden Huminsäuren unter Bildung von Trihalogenmethanen [21]. Hier ist das Hauptprodukt das Chloroform, welches im Verdacht steht krebserregend zu sein.

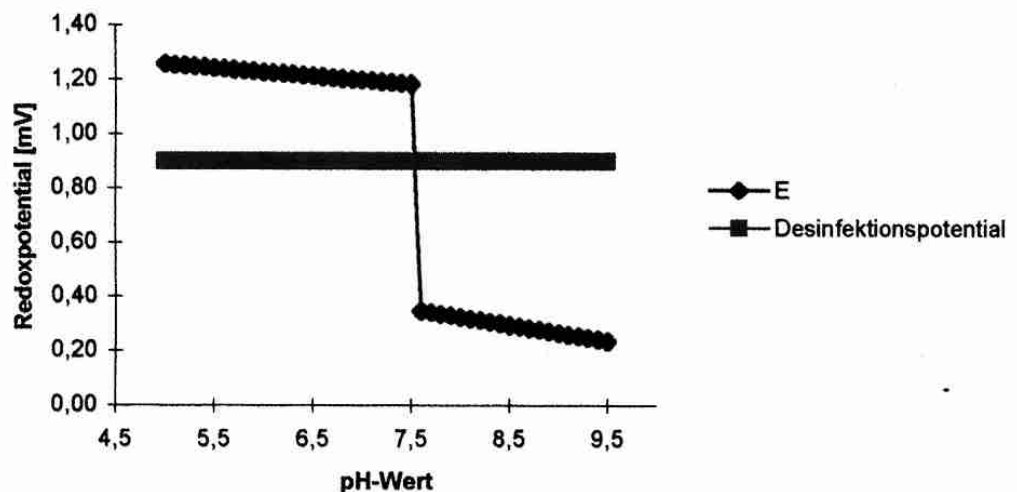


Abbildung 0-1 Redoxpotential als Funktion des pH Wertes für  $\text{HOCl}$

## Ozon

Ozon ist ein instabiles Gas und muss durch einen Ozonisator nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung aus Luft/Sauerstoff hergestellt werden. Aufgrund seines hohen Standardpotentials von 2,07 Volt und 1,24 V bei pH-Werten  $> 8$  ist es ein sehr gutes Desinfektionsmittel. Nachteilig an der Desinfektion mit Ozon ist, dass es zum einen, aufgrund seines schnellen Zerfalls, nicht stabil

in Leitungsnetzen ist, und nur eine sehr schlechte Löslichkeit in Wasser hat, zum anderen ein hochgiftiges Gas ist. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration für Ozon liegt bei  $0,2\text{ mg } 031\text{m}^3$ . Bei  $20^\circ\text{C}$  wird diese Konzentration in der Luft über Wasser bereits bei einer Ozonkonzentration im Wasser von  $0,0473\text{ mg } 031\text{L}$  erreicht [3].

## Chlordioxid

Chlordioxid wird aufgrund seines instabilen Charakters als wässrige Lösung aus Natriumchlorit am Einsatzort hergestellt. Sein hohes Standardpotential von  $E^0$  0,95 V gilt über den gesamten Trinkwasser pH Bereich.

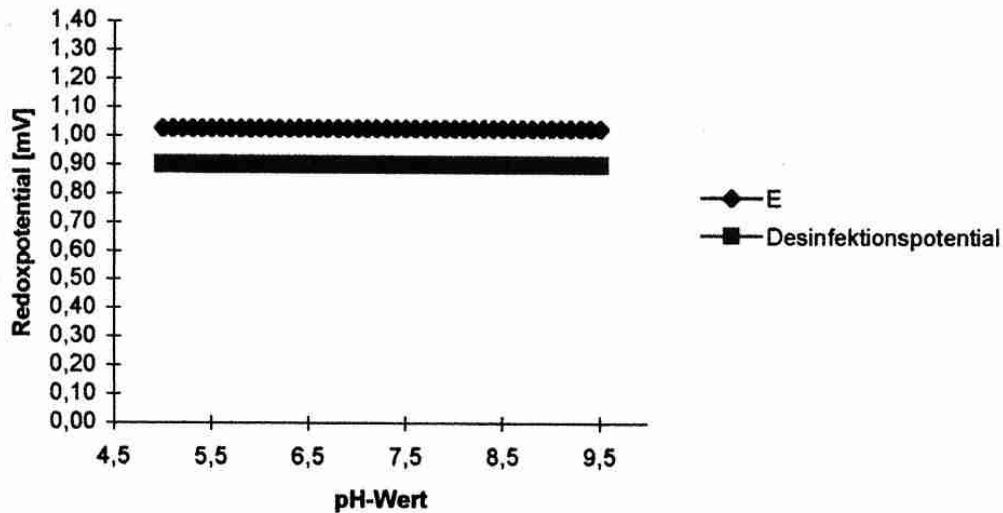


Abbildung 0-2 Redoxpotential als Funktion des pH Wertes für  $\text{ClO}_2$

Der Einsatz von Chlordioxid in der Wasserdesinfektion hat im Vergleich zur reinen Chlorung den großen Vorteil, dass die bei der Chlorung auftretenden oxidativen Nebenprodukte aufgrund des anderen Chemismus vermieden werden. Als

Reaktionspartner im Trinkwasser sind in erster Linie die Huminsäuren zu nennen. Ihre phenolischen Anteile werden im Gegensatz zur Reaktion mit unterchloriger Säure nicht chloriert, sondern mit Masse in chinoiden Verbindungen umgesetzt.

In der Bundesrepublik Deutschland ist der Trinkwassergrenzwert für Chlordioxid auf 0,2 mg/kg festgelegt [4].

## Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid darf gemäß der Trinkwasserverordnung [4] ausschließlich zum Zweck der Oxidation eingesetzt werden. Wasserstoffperoxid ist ein Oxidationsmittel

mit einem Standardpotential von 1,776 V im sauren Milieu und lediglich von 0,878 V bei pH Werten  $>7$ . Aufgrund dessen ist es als Desinfektionsmittel im pH-Bereich des Trinkwassers nicht geeignet. Eine sichere Desinfektion ist nicht durchführbar. Im alkalischen

Bereich sinkt das Redoxpotential von Wasserstoffperoxid soweit, dass es Sauerstoff freisetzt und Aerobier sich sogar vermehren können.

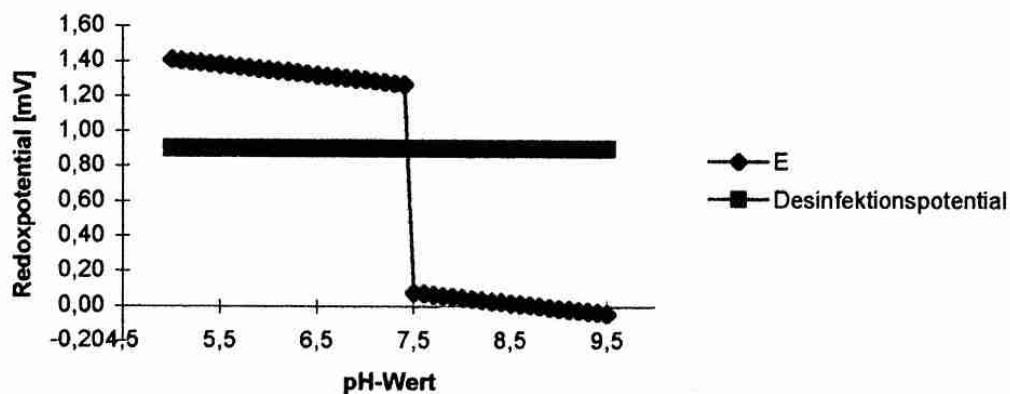


Abbildung 0-3 Redoxpotential als Funktion des pH Wertes für  $\text{H}_2\text{O}_2$

## Desinfektion von wasserführenden Systemen

Für die Desinfektion von Trinkwasser gilt, dass das Desinfektionsmittel eine sichere Desinfektion im gesamte pH-Wertbereich des Trinkwassers gewährleisten muss. Dieses Postulat muss auch für Trinkwasser gelten, das wie Trinkwasser gleichfalls einen pH-Wertbereich von 6,5 bis 9,5 umfasst. Aus diesem Grund kommen gleichfalls nur die Desinfektionsmittel Chlor, Ozon und Chlordioxid in Betracht. Da Chlor aufgrund

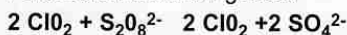
seiner chlorierenden Eigenschaften mit den in Trinkwassersystemen und Trinkwasser vorkommenden organischen Verunreinigungen chlorierte Verbindungen (AOX) erzeugt, welche wiederum im Tierkörper angereichert werden können und somit in die Nahrungskette gelangen, sollte auf dieses Desinfektionsmittel verzichtet werden. Das Desinfektionsmittel Ozon muss mit einem Ozonisator vor Ort hergestellt werden. Dies

erfordert entsprechend hohe Investitionskosten. Zudem muss darauf geachtet werden, dass das Ozon, bevor es zu den Trinkwasserentnahmestellen gelangt - aufgrund seiner Giftigkeit - dem Wasser entzogen wird. Somit ist nur eine Stossdesinfektion mit Ozon möglich während eine permanente Desinfektion nicht durchführbar ist und es nach der Entfernung des Ozons zu einer Rekontamination des Trinkwassers aus z.B.

dem in den Trinkwassersystemen vorhandenen Biofilm kommen kann. Chlordioxid hingegen ist ein in Wasser gut lösliches Gas, welches sich durch eine hinreichende Langzeitstabilität in Leitungsnetzen auszeichnet. Auch Chlordioxid muss vor Ort aus Natriumchlorit hergestellt werden. Durch das neu entwickelte DK-DOX®-Verfahren ist es erstmals möglich dieses Desinfektionsmittel durch einfaches Vermischen von zwei Komponenten zu erhalten.

## Das DK-DOX®-Verfahren

Grundlage dieses Verfahrens ist die Umsetzung des Chlorits mit dem Peroxodisulfat Anion gemäß



Die Reaktionszeit bis zum quantitativen Umsatz des Chlorits zu Chlordioxid lässt sich durch die Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators in ionischer Form auf 24 Stunden abkürzen. Vorteilhaft haben sich hierbei die Verwendung von Silber- und Kupferionen erwiesen. Sowohl die Reaktions- als auch die Produktlösung wird durch ein sich selbst ausbildendes Puffersystem in einem neutralen pH Wertebereich gehalten. Dies hat zur Folge, dass die so erzeugten reinen Chlordioxidlösungen eine Haltbarkeit bei dunkler und kühler Lagerung in dicht verschlossenen Gebinden von mehreren Wochen haben.

Die Darstellung der reinen Chlordioxidlösung erfolgt derart, dass in ein Volumenteil einer ca. 3 g  $\text{ClO}_2/\text{L}$  enthaltenen wässrigen Lösung ein dazu im genauen Verhältnis stehendes, in Wasser vorgelöstes Salzgemenge aus Natriumperoxodisulfat und einer festen Säure gegeben, das Gebinde verschlossen und nach einer 24 Stunden.

Reaktionszeit die dann ca. 3g  $\text{ClO}_2/\text{L}$  enthaltene Lösung aus dem Reaktionsgebilde dosiert wird.

Es ergeben sich folgende Vorteile:

- keine spontane Bildung von Chlordioxid und damit die Möglichkeit der gefahrlosen manuellen Vereinigung der beiden Eduktkomponenten
- zu keinem Zeitpunkt der Reaktionsführung werden explosionsfähige Chlordioxidkonzentrationen erzeugt
- die Produktlösungen sind chlorfrei
- die Produktlösungen sind pH-neutral

Durch dieses neue Verfahren ist es erstmals möglich, in einem „Eintopf“ Verfahren reine Chlordioxidlösungen zu erzeugen, die unmittelbar für die Trink- und Trankwasserdesinfektion verwendet werden können. Die Darstellung von reinen, wässrigen und haltbaren Chlordioxidlösungen als Kanisterware ermöglicht den Einsatz dieses hocheffizienten Desinfektionsmittels in Anwendungsfeldern, die ihm bisher verschlossen geblieben sind.

## Das Biofilm - Removing

Betrachtet man ältere Leitungssysteme, so bilden sich an den wasserberührten Oberflächen mit der Zeit Biofilme. Dies sind mikrobielle Aggregate, die aus Mikroorganismen und sie zusammenhaltenden extrazellulären polymeren Substanzen bestehen. [5]. Aus diesen Biofilmen heraus kann es zu einer permanenten Kontamination durch Mikroorganismen oder auch deren Stoffwechselprodukten in das Trink-Trankwasser kommen. Aufgrund des Vorhandenseins einer Vielzahl von reduzierenden Substanzen und einer oftmals beträchtlichen Masse dieser Biofilme, kommt es bei der permanenten Desinfektion des Wassers

zu einer sofortigen Zehrung des Desinfektionsmittels. Dadurch kann die Kontamination des in solchen Leitungssysteme vorhandenen Wassers nicht vermieden werden. Aus diesem Grund ist vor der Einführung einer permanenten Chlordioxiddesinfektion, die das erneute Aufwachsen eines Biofilms stark reduziert, die Entfernung desselben aus dem Leitungssystem zu erwirken. Dies lässt sich durch eine Stoßdesinfektion mit Chlordioxid erreichen. Hierbei lässt man Wasser mit einer hohen Chlordioxidkonzentration im Leitungsnetz solange zirkulieren, bis der gesamte Biofilm abgetötet ist und seine Haftung auf den Oberflächen verliert. Im Anschluss wird die Lösung mit Trinkwasser ausgespült und die permanente Desinfektion setzt ein.

## Die permanente Desinfektion

Die Durchführung der permanenten Desinfektion lässt sich im einfachsten Fall durch eine mengenproportionale Dosierung des DK-DOX® - Chlordioxids durchführen.

Hierbei wird ein elektronisches Signal durch das durch den Wassermesser fließende Leitungswasser erzeugt. Dieses Signal gelangt in eine elektronische Steuerung einer Dosierpumpe, die wiederum 1 Volumenteil der DK-DOX®-Chlordioxidlösung in 15000 Volumenteile Wasser eindosiert. Die Dosierstelle wird hinter der Wasseruhr angebracht und beimpft das gesamte aus dem öffentlichen Versorgungsnetz entnommene Wasser mit Chlordioxid in einer Konzentration, die der Trinkwasserverordnung entspricht. Aufgrund der Netzstabilität des Chlordioxids, wird ein hinreichendes Desinfektionspotential im gesamten Leitungsnetz erzeugt.

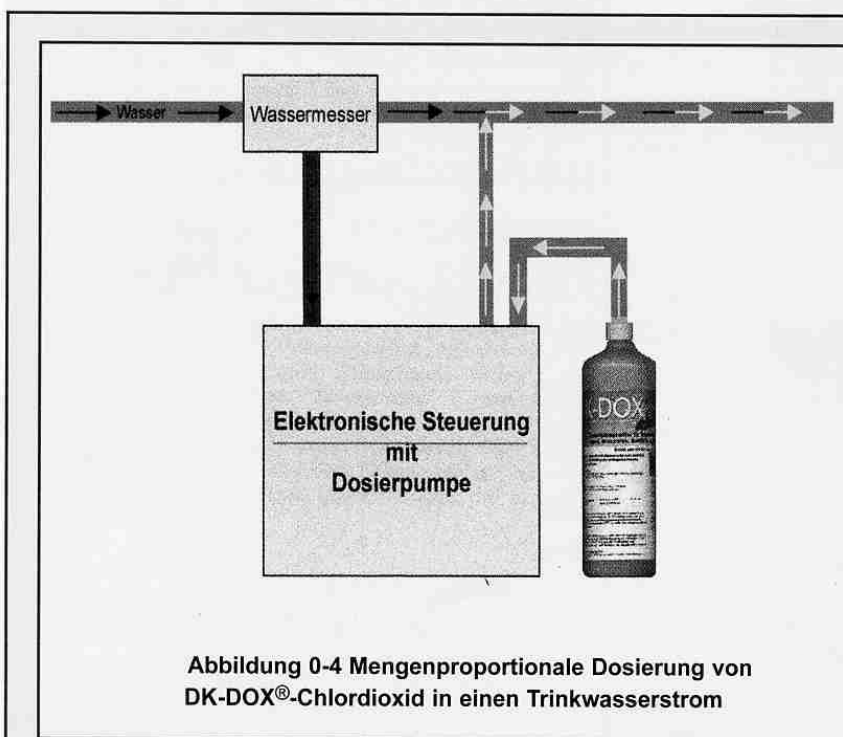


Abbildung 0-4 Mengenproportionale Dosierung von DK-DOX®-Chlordioxid in einen Trinkwasserstrom

### Literatur:

- [1] Carlson, S., Hässelbarth, U., Vom Wasser; (1968), S. 266.
- [2] Rook, J.J.; Water Treatment Examination; (1974), S.478-482.
- [3] Kirk-Othmer; Encyclopedia of chemical Technology; Ozone; (1967), S.412
- [4] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 05.12.1990, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1990, Teil 1.
- [5] Flemming, H.C.; Biofilme - das Leben am Rande der Wasserphase; Nachrichten aus der Chemie; 4 (2000), S.442-447.

Dr. Kücke GmbH

Callinstr. 3

D-30167 Hannover

Tel/Fax.: 0049-(0)5 11-7625544

e-mail: kuecke@kuecke.de