

**Untersuchungen zur Desinfektionswirkung und Sicherheit
der *In-line*-Elektrolyse von Chlor als umweltschonendes
Verfahren für die Desinfektion von Trinkwasser
(*In-line*-Elektrolyse für die Trinkwasserdesinfektion)**

Abschlussbericht
DVGW-F & E-Vorhaben 10/02/08
und
DBU-Verbundprojekt (AZ 25386)

Projektleitung: Dr. W. Schmidt
Bearbeiter: DVGW – Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (Außenstelle
Dresden),
Hochschule Anhalt (Köthen),
Umweltbundesamt (Bad Elster / Berlin-Marienfelde)

November 2012

O Kurzbeschreibung neues F&E-Vorhaben O Statusbericht laufendes F&E-Vorhaben X Kurzfassung Abschlussbericht	Datum 24.10.2012	Projektnummer 10/02/08-A	
Titel: „Untersuchungen zur Desinfektionswirkung und Sicherheit der <i>In-line</i>-Elektrolyse von Chlor als umweltschonendes Verfahren für die Desinfektion von Trinkwasser, (<i>In-line</i>-Elektrolyse für die Trinkwasserdesinfektion“)			
Forschungsstelle : DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden	Laufzeit 1.07.08 – 31.03.12		
Projektleiter Forschungsstelle Wido Schmidt	Mitglieder der Projektbegleitgruppe, Leiter Nissing, Wollgam, Suchenwirth, Heidenreich, Stemmik, Gerhardy, Klümper		
Gesamtkosten des Vorhabens 574.352,00	Mitförderer (Name/Betrag) DBU, Industrie		
Beantragte DVGW-Förderung 71.337,00	Bewilligung DVGW am 30.06.08		

1. Zielstellung

Das Ziel des Projektes bestand darin, die offenen Fragen zu *In-line*-Desinfektionsanlagen (elektrolytische Chlorerzeugung unter Nutzung der natürlichen Salzmatrix des Wassers) in Bezug auf die Art, Reinheit und Desinfektionswirksamkeit der gebildeten Wirkstoffe, die Kontinuität der Desinfektionsmittelbildung sowie die gebildeten Reaktionsprodukte insbesondere unerwünschter, möglicher toxischer Nebenprodukte auf der Basis wissenschaftlicher Untersuchungen und evaluierter Analysenverfahren zu klären. Des Weiteren sollte bei Eignung des Verfahrens zur Trinkwasserdesinfektion ein erster Entwurf für eine Prüfvorschrift zur Zertifizierung derartiger Anlagen erarbeitet werden.

Die Bearbeitung des Projektes wurde von der HS Anhalt und dem TZW als Koordinator übernommen. Im Unterauftrag des TZW fungierten die Zweigstellen des Umweltbundesamt (UBA) in Berlin-Marienfelde und Bad Elster.

2. Stand von Wissenschaft und Technik, eigene Arbeiten

Die elektrolytische Erzeugung von Chlor vor Ort im Wasserwerk aus Sole oder unter Nutzung der natürlichen Salzmatrix des Wassers ist ein zukunftssträchtiges Verfahren für die Desinfektion. Das Potenzial für die Anwendung ist beträchtlich. Bisher fehlen jedoch eindeutige Aussagen bezüglich der Zusammensetzung und der Desinfektionswirksamkeit der desinfizierenden Agenzien, der Bildung unerwünschter oder toxischer Begleitprodukte im Ergebnis der Elektrolyse und der Bildung der durch die Trinkwasserverordnung regulierten Desinfektionsnebenprodukte. Erschwert wird die Kontrolle der gebildeten Wirkstoffe durch die Unzulänglichkeit der verfügbaren Analysenverfahren.

Am TZW wurden in den letzten Jahren im Rahmen eines vom DVGW geförderten Projektes zur Kontrolle der Chlorelektrolyse aus Sole (W4/05/06) wichtige Erfahrungen im Hinblick auf die einzusetzenden Analysenverfahren für eine weitestgehend selektive Analyse der Chlorprodukte gesammelt. Die UV-VIS-Spektroskopie bietet im Gegensatz zur weit verbreiteten DPD-Methode einige Vorteile. Daneben wurde nachgewiesen, dass die Bildung von Bromat und Perchlorat zu den limitierenden Faktoren bei der Anwendung des Verfahrens im Trinkwassersektor zählt.

Sämtliche Erfahrungen des DVGW-Projektes W4/05/06 fließen in die Bearbeitung des aktuellen F+E-Projektes ein.

Die Arbeitsgruppe der HS Anhalt hat in den vergangenen Jahren zahlreiche Projekte zur systematischen Untersuchung der *In-line*-Elektrolyse unter Einsatz verschiedener Elektrodenmaterialien durchgeführt. Dabei konnte u.a. die Bildung von Chlorat und Perchlorat nachgewiesen werden.

Für die Untersuchungen zur Desinfektionswirksamkeit wurde der Teststand am UBA Berlin-Marienfelde genutzt, der die Trinkwasserdesinfektion im Wasserwerk (Durchflussprinzip) simuliert. 2009 wurden Wirksamkeitskriterien für Wirkstoffe in der Trinkwasserdesinfektion entwickelt. Als Referenz für eine ausreichende Wirksamkeit wurden die Effizienzen von Chlor und Chlordioxid untersucht. Daher kann die Desinfektionswirkung neuer Verfahren bzw. Desinfektionsmittel mit der Wirksamkeit von Chlor und Chlordioxid verglichen und im Ergebnis der Untersuchung eine Bewertung zur Eignung für den Trinkwasserbereich vorgenommen werden.

Für die Gentoxizitätsprüfung sind harmonisierte Teststrategien festgeschrieben. Danach sind in der ersten Stufe durch den Einsatz von zwei bis drei *In-vitro*-Testverfahren sichere Aussagen im Sinne einer Ja/Nein-Entscheidung zur gentoxischen Wirkung des entsprechenden Prüfgegenstandes (Einzelsubstanz oder Wasserprobe als komplexes Gemisch) möglich. Hierfür werden z.B. der bakterielle Ames-Test und der Mikrokerntest in der Säugerzellkultur eingesetzt. Für beide Methoden gibt es ein an die Wassertestung angepasstes DIN-Verfahren.

3. Arbeitspläne

Der Arbeitsplan der HS Anhalt konzentrierte sich auf die Untersuchung spezieller Elektrodenmaterialien im Durchfluss- und Kreislaufverfahren unter Variation der Elektrolysebedingungen sowie der Wasserzusammensetzung. Die eingesetzten Analysenverfahren wurden mit dem TZW abgeglichen. Es wurde eine neue Analysenmethode für Perbromat als mögliches Nebenprodukt der Elektrolyse mittels Ionenchromatographie erarbeitet.

Die Arbeiten des TZW beinhalteten die Erfassung und den Reinheitsnachweis der gebildeten Wirkstoffe für die Desinfektion. Daneben wurden die Begleitprodukte der Elektrolyse Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat sowie die Bildung der Trihalogenmethane (THM) unter variierenden Betriebsbedingungen und verschiedener Wasserzusammensetzung im kleintechnischen Maßstab erfasst.

Am Teststand des UBA Marienfelde wurden Untersuchungen zur Desinfektionswirksamkeit der erzeugten Wirkstoffe unter Einsatz ausgewählter Bakterien, Viren und Sporen sowie Langzeittests über 30 Tage durchgeführt. Neben den Einzeluntersuchungen zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte wurden die Abläufe der Elektrolyseanlagen auch toxikologisch am UBA Bad Elster untersucht.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurde von den Projektpartnern ein Entwurf für eine Prüfvorschrift erarbeitet, der als Grundlage für eine Prüfung zur Zulassung der Anlagen dienen kann und nur Anlagen mit Mischoxidelektroden berücksichtigt.

4. Ergebnisse und Fazit

Wirkstoffbildung:

Für die Elektrolyseanlagen mit Mischoxidelektroden (MO-Elektroden) konnte mit Hilfe eines selektiven Verfahrens auf Basis der UV-VIS-Spektroskopie die Bildung von reinem Chlor nachgewiesen werden.

Die Chlorkonzentration wird von der Stromdichte, dem Durchfluss und der Chloridkonzentration im Wasser bestimmt. Je höher die Stromdichte und die Chloridkonzentration sind, desto mehr Chlor wird gebildet. Hingegen bewirkt eine Durchflusserhöhung eine Verringerung der Chlorkonzentration.

In den Untersuchungen zeigte sich, dass bei einem Großteil der Elektroden eine signifikante Chlorbildung erst ab Stromdichten zwischen 50 und 100 A/m² einsetzt.

Die in das Projekt eingebundene Anlage mit bordotierten Diamantelektroden (BDD-Elektroden) erzeugte OH-Radikale. Daneben wurde die Bildung eines oder mehrerer Oxidationsmittel mit dem DPD-Verfahren nachgewiesen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass freies Chlor entsteht. Eine Verifizierung des Ergebnisses durch die UV-VIS-Methode war in diesem Fall nicht möglich.

Nebenproduktbildung

Infolge der Elektrolyse werden bei beiden Elektrodentypen Chlorat und Bromat gebildet. Dabei steigt die Chloratkonzentration innerhalb der Betriebszeit bei beiden Elektrodentypen an. Sie lag bei den Anlagen mit MO-Elektroden unabhängig von den Elektrolysebedingungen innerhalb der 60minütigen Versuche jeweils unter dem Trinkwasserrichtwert von 200 µg/L. Durch angepasste Reinigungsintervalle sollte die Chloratbildung beherrschbar sein. Die Bromatbildung lag unter dem Trinkwassergrenzwert (10 µg/L). Perchlorat wird an MO-Elektroden nicht gebildet.

An BDD-Elektroden werden vergleichsweise deutlich höhere Konzentrationen an Chlorat gebildet. Zudem entsteht Perchlorat, dessen Konzentration analog zu Chlorat während der Betriebszeit ansteigt. Die Konzentrationen dieser Ionen lagen über den für Trinkwasser geltenden bzw. zu erwartenden Richtwerten für Chlorat (200 µg/L) und Perchlorat (5 µg/L). Für Bromat lagen die Werte unterhalb des Grenzwerts für Trinkwasser (10 µg/L).

Die Komponenten Chlorit und Perbromat wurden bei keiner Anlage nachgewiesen. Die Bildung von Nitrit an der Katode wurde in allen Versuchen nicht nachgewiesen. Die THM-Bildung ist unabhängig vom Elektrodenmaterial mit der herkömmlichen Desinfektion mit Hypochloritlösung vergleichbar.

Desinfektionswirksamkeit

Unter den Versuchsbedingungen konnte gezeigt werden, dass das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse für die Desinfektion von Trinkwasser ausreichend wirksam sein kann. Die Wirksamkeit ist vergleichbar mit der einer Hypochloritlösung.

Nur Anlagen mit Säurespülung zur Regeneration der Elektroden konnten 30 Tage betrieben werden. Die Desinfektion wurde während der Regeneration unterbrochen.

Toxikologische Bewertung

Die Toxizitätstests zum Nachweis von Gentoxizität ergaben für keine der Proben der verschiedenen Anlagen eine Einstufung als gentoxisch. In Einzelproben aller Testreihen waren intrazellulär verstärkt freie Radikale nachzuweisen, die als gentoxische Vorläufermechanismen in Betracht zu ziehen sind. Diese Effekte konnten hinsichtlich der auslösenden Parameter im Rahmen des Projektes nicht abgeklärt werden.

Prüfvorschrift

Für den Fall, dass das Verfahren in die Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) als zulässiges Desinfektionsverfahren aufgenommen wird, wurde ein Entwurf für eine Prüfvorschrift für die Anlagen mit MO-Elektroden erarbeitet .

Fazit

Der Einsatz der Anlagen mit MO-Elektroden für die Trinkwasserdesinfektion ist nach den Ergebnissen vorstellbar. Im Durchflussverfahren werden die Anforderungen der TrinkwV 2001 im Hinblick auf die Reinheit der gebildeten Desinfektionsmittel und der Nebenproduktbildung zwar erfüllt, aber es besteht bezüglich der Langzeitstabilität der Anlagen und der kontinuierlichen Wirkstoffbildung noch Entwicklungsbedarf. Weiterhin sollten die Wirkstoffbildung unter Verwendung von salzarmen Wasser und die Abgabe von Stoffen aus dem Elektrodenmaterial systematisch untersucht werden.

Im Gegensatz zu MO-Elektroden sind BDD-Elektroden aufgrund der Chlorat- und Perchloratbildung zur Trinkwasserdesinfektion derzeit nicht einsetzbar.

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



AZ	25386	Referat	23	Fördersumme	294.214 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel **Untersuchungen zur Desinfektionswirkung und Sicherheit/Unschädlichkeit der In-line-Elektrolyse von Chlor als umweltschonendes Verfahren für die Desinfektion von Trinkwasser**

Stichworte Desinfektion, Trinkwasser, Elektrolyse

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre	01.01.2009	31.12.2011	1

Zwischenberichte	Ende 2009	Ende 2010
------------------	-----------	-----------

Bewilligungsempfänger	DVGW Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW), Außenstelle Dresden	Tel	0351/8521143
		Fax	0351/8521110
		Projektleitung	Dr. Wido Schmidt
		Bearbeiter	Frau Michaela Fischer

Kooperationspartner HS Anhalt Köthen
 UBA Berlin-Marienfelde
 UBA Bad Elster

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das Ziel des Verbundvorhabens bestand darin, die offenen Fragen bei In-line-Anlagen in Bezug auf die Reinheit und Desinfektionswirksamkeit der erzeugten Agenzien, zur Kontinuität der Desinfektionsmittelbildung sowie zu den unerwünschten, möglicherweise toxischen Nebenprodukten auf der Basis wissenschaftlicher Untersuchungen und evaluierter Analysenverfahren zu klären. Die Bearbeitung des Projektes wurde von der HS Anhalt und dem TZW als Koordinator übernommen. Im Unterauftrag des TZW fungierten die Zweigstellen des Umweltbundesamt (UBA) in Berlin-Marienfelde und Bad Elster.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der Arbeitsplan der HS Anhalt konzentrierte sich auf die Ermittlung optimaler Operationsbedingungen verschiedener Elektrodenmaterialien im Labormaßstab unter Variation der Elektrolysebedingungen und der Wasserzusammensetzung. Hierzu wurde ein Experimentalstand für Kreislauf- und kontinuierliche Versuche eingesetzt. Des Weiteren wurde eine neue Analysenmethode für Perbromat als mögliches Reaktionsnebenprodukt mittels Ionenchromatographie erarbeitet.

Die Arbeiten des TZW beinhalteten die Erfassung und Reinheit der gebildeten Wirkstoffe für die Desinfektion. Daneben wurden die Begleitprodukte der Elektrolyse *Chlorit*, *Chlorat*, *Perchlorat* und *Bromat* sowie die Bildung der *Trihalogenmethane* (THM) unter variierenden Betriebsbedingungen und verschiedener Wasserzusammensetzung im kleintechnischen Maßstab erfasst. Hiefür kamen moderne spurenanalytische und nach DIN genormte Verfahren zum Einsatz, die mit der HS Anhalt abgeglichen wurden.

Am Teststand des UBA Marienfelde wurden Untersuchungen zur Desinfektionswirksamkeit der erzeugten Wirkstoffe unter Einsatz ausgewählter Bakterien, Viren und Sporen sowie Langzeittests über 30 Tage durchgeführt. Neben den Einzeluntersuchungen zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte wurden die Abläufe der Elektrolyseanlagen auch toxikologisch am UBA Bad Elster untersucht.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurde von den Projektpartnern ein Entwurf für eine Prüfvorschrift erarbeitet, der als Grundlage für eine Prüfung zur Zulassung der Anlagen dienen kann und nur Anlagen mit Mischoxidelektroden berücksichtigt.

Ergebnisse und Diskussion

Wirkstoffbildung:

Für die Elektrolyseanlagen mit Mischoxidelektroden (MO-Elektroden) konnte mit Hilfe eines selektiven Verfahrens auf Basis der UV-VIS-Spektroskopie die Bildung von reinem Chlor nachgewiesen werden.

Die Chlorkonzentration wird von der Stromdichte, dem Durchfluss und der Chloridkonzentration im Wasser bestimmt. Je höher die Stromdichte und die Chloridkonzentration sind, desto mehr Chlor wird gebildet. Hingegen bewirkt eine Durchflusserhöhung eine Verringerung der Chlorkonzentration.

In den Untersuchungen zeigte sich, dass bei einem Großteil der Elektroden eine signifikante Chlorbildung erst ab Stromdichten zwischen 50 und 100 A/m² einsetzt.

Die in das Projekt eingebundene Anlage mit bordotierten Diamantelektroden (BDD-Elektroden) erzeugte OH-Radikale. Daneben wurde die Bildung eines oder mehrerer Oxidationsmittel mit dem DPD-Verfahren nachgewiesen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass freies Chlor entsteht. Eine Verifizierung des Ergebnisses durch die UV-VIS-Methode war in diesem Fall nicht möglich.

Nebenproduktbildung

Infolge der Elektrolyse werden bei beiden Elektrodentypen Chlorat und Bromat gebildet. Dabei steigt die Chloratkonzentration innerhalb der Betriebszeit bei beiden Elektrodentypen an. Sie lag bei den Anlagen mit MO-Elektroden unabhängig von den Elektrolysebedingungen innerhalb der 60minütigen Versuche jeweils unter dem Trinkwasserrichtwert von 200 µg/L. Durch angepasste Reinigungsintervalle sollte die Chloratbildung beherrschbar sein. Die Bromatbildung lag unter dem Trinkwassergrenzwert (10 µg/L). Perchlorat wird an MO-Elektroden nicht gebildet.

An BDD-Elektroden werden vergleichsweise deutlich höhere Konzentrationen an Chlorat gebildet. Zudem entsteht Perchlorat, dessen Konzentration analog zu Chlorat während der Betriebszeit ansteigt. Die Konzentrationen dieser Ionen lagen über den für Trinkwasser geltenden bzw. zu erwartenden Richtwerten für Chlorat (200 µg/L) und Perchlorat (5 µg/L). Für Bromat lagen die Werte unterhalb des Grenzwerts für Trinkwasser (10 µg/L).

Die Komponenten Chlorit und Perbromat wurden bei keiner Anlage nachgewiesen. Die Bildung von Nitrit an der Kathode wurde in allen Versuchen nicht nachgewiesen. Die THM-Bildung ist unabhängig vom Elektrodenmaterial mit der herkömmlichen Desinfektion mit Hypochloritlösung vergleichbar.

Desinfektionswirksamkeit

Unter den Versuchsbedingungen konnte gezeigt werden, dass das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse für die Desinfektion von Trinkwasser ausreichend wirksam sein kann. Die Wirksamkeit ist vergleichbar mit der einer Hypochloritlösung. Nur Anlagen mit Säurespülung zur Regeneration der Elektroden konnten 30 Tage betrieben werden. Die Desinfektion wurde während der Regeneration unterbrochen. Weiterer Forschungsbedarf besteht u.a. zur Wirkstoffbildung unter Verwendung von salzarmen Wasser, zur Abgabe von Stoffen aus dem Elektrodenmaterial sowie zur Optimierung der Umpolung der Elektroden.

Toxikologische Bewertung

Die Toxizitätstests zum Nachweis von Gentoxizität ergaben für keine der Proben der verschiedenen Anlagen eine Einstufung als gentoxisch. In Einzelproben aller Testreihen waren intrazellulär verstärkt freie Radikale nachzuweisen, die als gentoxische Vorläufermechanismen in Betracht zu ziehen sind. Diese Effekte konnten hinsichtlich der auslösenden Parameter im Rahmen des Projektes nicht abgeklärt werden.

Prüfvorschrift

Für den Fall, dass das Verfahren in die Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) als zulässiges Desinfektionsverfahren aufgenommen wird, wurde ein Entwurf für eine Prüfvorschrift für die Anlagen mit MO-Elektroden erarbeitet.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Über die Zielstellung des Projektes wurde die Öffentlichkeit z.B. durch den Eintrag in die internetbasierte Forschungsdatenbank des DVGW, des Landes Sachsen-Anhalt und ein Poster auf der Jahrestagung der Internationalen Gesellschaft für Elektrochemie 2010 in Beijing sowie in mündlicher Form innerhalb der Working Party of Electrochemical Engineering der EFCE informiert. Des Weiteren wurden ausgewählte Ergebnisse im Rahmen des Trinkwasserkolloquiums des TZW 2012 und auf einem Poster zur Tagung der Wasserchemischen Gesellschaft in Neu-Ulm 2012 präsentiert. Die Ergebnisse des Projektes wurden regelmäßig in Gremien des DVGW diskutiert.

Fazit

Der Einsatz der Anlagen mit MO-Elektroden für die Trinkwasserdesinfektion ist nach den Ergebnissen vorstellbar. Im Durchflussverfahren werden die Anforderungen der TrinkwV 2001 im Hinblick auf die Reinheit der gebildeten Desinfektionsmittel und der Nebenproduktbildung zwar erfüllt, aber es besteht bezüglich der Langzeitstabilität der Anlagen und der kontinuierlichen Wirkstoffbildung noch Entwicklungsbedarf. Im Gegensatz dazu sind BDD-Elektroden aufgrund der Chlorat- und Perchloratbildung zur Trinkwasserdesinfektion derzeit nicht einsetzbar.

Inhalt

Projektkennblatt DBU

Kurzfassung für DVGW

Vorwort

Abschnitt 1: Teilbericht der Hochschule Anhalt, Köthen

Abschnitt 2: Teilbericht des DVGW – Technologiezentrum
Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden

Abschnitt 3: Teilbericht des Umweltbundesamtes, Bad Elster
/ Berlin-Marienfelde

Vorwort

Die *In-line*-Elektrolyse ist ein Verfahren, welches die natürliche Chloridkonzentration des Wassers nutzt, um Chlor zum Zweck der Desinfektion zu erzeugen.

Im Gegensatz zur so genannten Onsite-Chlorelektrolyse mittels konzentrierter Sole ist dieses Verfahren bisher nicht für die Desinfektion von Trinkwasser zugelassen.

Da das Verfahren den Vorteil verspricht, keine Chemikalien zu transportieren, lagern bzw. dosieren zu müssen, wurde zur Klärung noch offener Fragen ein Forschungsprojekt initiiert, welches von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfachs (DVGW) und interessierten Firmen gefördert wurde.

Mit den Ergebnissen dieses Projekts bekommen die in Deutschland für die Zulassung des Verfahrens für die Trinkwasserdesinfektion verantwortlichen Stellen eine fundierte Grundlage.

Zu nennen sind insbesondere die Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Betriebsbedingungen und den in der Elektrolysezelle ablaufenden Reaktionen.

Eine jederzeit wirksame und störungsfreie Desinfektion ist für jene Wässer, die desinfiziert werden müssen, eine grundlegende Voraussetzung. Von daher konzentrierten sich die Arbeiten auf die Überprüfung der Kontinuität der Bildung des Chlors und die Stabilität der Anlagen.

Ein zentraler Punkt war zudem der Reinheitsnachweis des gebildeten Chlors in Bezug auf die spezifischen Betriebsbedingungen der Anlagen. Zu diesem Zweck war die Entwicklung eines im Gegensatz zu den bisher üblichen DPD-Verfahren selektiven Chlor-Nachweises nötig.

Insbesondere sollte die Bildung der unerwünschten Begleitprodukte Bromat und Perchlorat wissenschaftlich und praxisbezogen geklärt werden. Dazu waren systematische Laborversuche notwendig.

Die Bildung von Nebenprodukten im Sinne der Desinfektionsnebenprodukte war zu klären. Diese Arbeiten konzentrierten sich auf die Erfassung der Trihalogenmethane (THM).

Eckversuche wurden darüber hinaus zur möglichen Bildung der in jüngster Zeit in den Fokus gerückten toxischen Stickstoffkomponenten wie beispielsweise NDMA (*N*-Nitrosodimethylamin) durchgeführt.

Mit Hilfe der Anwendung verschiedener toxikologischer Nachweisverfahren sollten mögliche Gefährdungspotenziale in Bezug auf die *In-line*-Elektrolyse überprüft werden.

Letztendlich sollte ein Vorschlag für die Prüfvorschrift erarbeitet werden, der im Fall der Zulassung des Verfahrens für die Trinkwasserdesinfektion als Maßstab für die Zulassung einzelner Anlagen und für den Betreiber als Informationsquelle für die Leistungsfähigkeit der jeweiligen Produkte herangezogen werden kann.

Ungeachtet der Tatsache, dass die Hersteller der *In-line*-Elektrolyseanlagen das Einsatzgebiet vornehmlich in der Trinkwasser-Installation sehen, hatte das Thema nur die wissenschaftlich-technische Überprüfung des Desinfektionsverfahrens zum Ziel. Es wurden keine Fragen zum grundsätzlichen Einsatz der Desinfektion in der Trinkwasser-Installation bearbeitet.

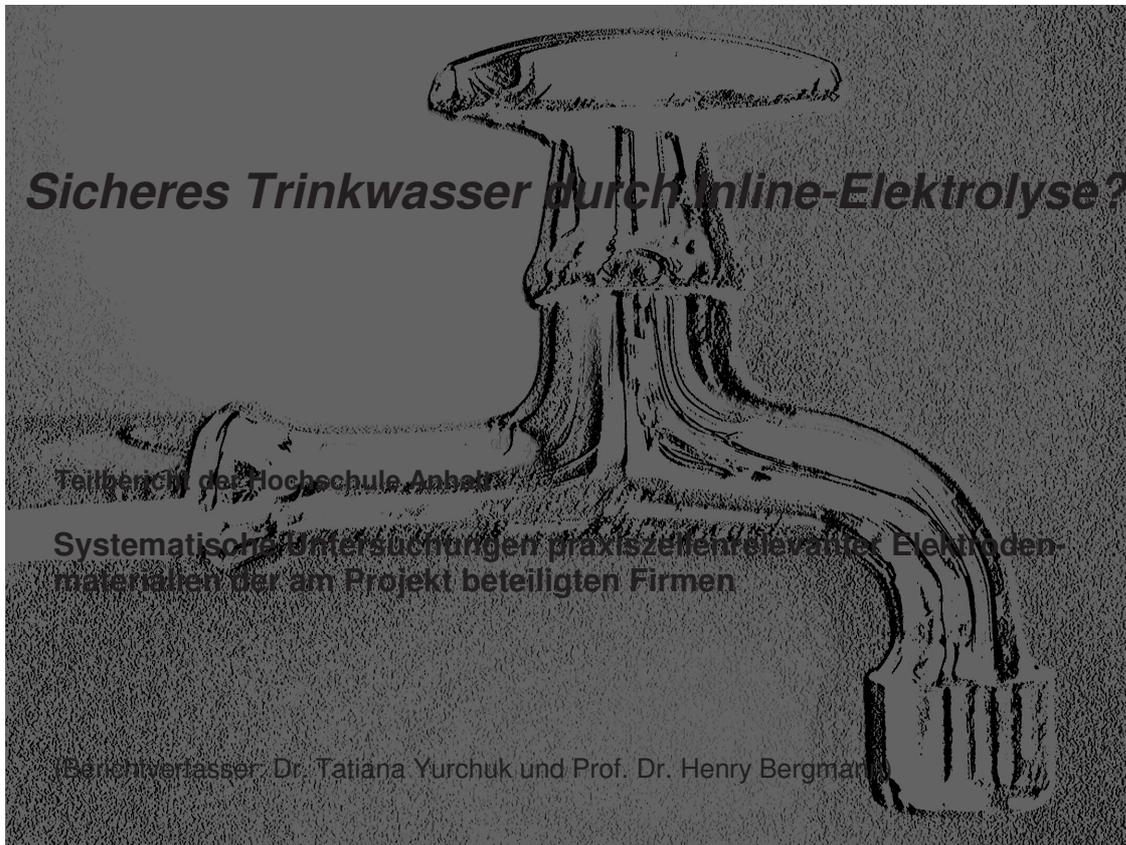
Die verschiedenen Untersuchungskomplexe wurden zwischen der Hochschule Anhalt (Köthen), dem Umweltbundesamt (Berlin Marienfelde/Bad Elster) und dem DVGW - Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (Außenstelle Dresden) abgestimmt. Das Untersuchungsprogramm beinhaltete systematische Laborversuchen und Pilotversuche sowie Messungen unter praxisrelevanten Bedingungen.

Die Projektbearbeiter

Juli, 2012

Abschnitt 1

Teilbericht der Hochschule Anhalt



Abschlussbericht zu einem Verbundprojekt, gefördert durch den DVGW
(AZ: W10/02/08-B)

und die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
(AZ: 25386-23)

Köthen, März 2012

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
1 Einleitung	6
2 Elektrochemische Wasserdeseinfektion und Probleme der Nebenproduktbildung einschließlich Literaturteil	8
3 Experimentelle Bedingungen	18
3.1. Verwendete Chemikalien	18
3.2. Analysenmethoden	18
3.2.1. Bestimmung von Aktivchlor und Ozon	18
3.2.2. Bestimmung von Anionen mittels Photometrie	19
3.2.3. Bestimmung von Anionen und Kationen mittels Ionenchromatographie	19
3.2.4. Bestimmung von Perbromat nach einer neu entwickelten Methode	20
3.2.5. Bestimmung von AOX	22
3.2.6. Bestimmung von THM mittels Gaschromatographie	23
3.2.7. Messung von pH-Wert und Leitfähigkeit des Wassers	23
3.2.8. Toxikologie	23
3.3. Verwendete Wasser	24
3.3.1. Ansatz synthetischen Wassers	24
3.3.2. Auswahl von realen Wässern	25
3.3.3. Aufstockungen mit Chlorid und Bromid	25
3.4. Beschreibung von Anlagen und Prozessparametern	25
3.4.1. Versuchszelle und Versuchsaufbau für die Prüfung von Elektroden der Firmen „A“ und „B“	26
3.4.2. Beschreibung der Versuchszelle der Firma „C“ und des Versuchsaufbaus	28
3.4.3. Zellen für Versuche mit BDD-Elektroden	29
3.5. Versuchsprogramm	29
4. Ergebnisse und Diskussion	30
4.1. Untersuchung von Elektroden der Firma „A“ (Mischoxidelektroden)	30
4.2. Untersuchung von Elektroden der Firma „B“ (Mischoxidelektroden)	41
4.3. Prüfung der Elektroden der Firma „C“ (Mischoxidelektroden)	55
4.4. Versuche mit BDD-Elektroden	61
4.5. Toxikologieversuche in Bad-Elster	70
5. Zusammenfassung und Fazit	71
6. Verzeichnis von Symbolen und Abkürzungen und Indices	73
7. Liste von Veröffentlichungen im Projektzeitraum	74
Danksagung	76

1. Einleitung

Ausgangslage

Verfahren der so genannten *Inline-Elektrolyse*, *Rohrzellenelektrolyse*, *Anodischen Oxidation*, *Elektrochemischen Inaktivierung* etc. (es existieren sehr viele Bezeichnungen in der Literatur) werden seit vielen Jahrzehnten auch für Trinkwasser weltweit eingesetzt. Hauptkennzeichen dieses Verfahrens ist die Verwendung natürlicher Wässer, die im direkten Durchfluss durch Elektrolysezellen infolge elektrochemischer Desinfektionsmittelbildung desinfiziert werden. Dabei sind verschiedene technologische Varianten möglich, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Es ist aber leicht vorstellbar, dass durch die hohe Variabilität der Wasserzusammensetzung und der Vielzahl von Betriebsbedingungen und verwendeter Elektrodenmaterialien und Zellenkonstruktionen eine schwer zu übersehende Anzahl von Betriebscharakteristika auftritt, die nur schwer zu bewerten sind. Daher wurden trotz der langen Nutzungszeit über die Jahre hinweg nie systematische Untersuchungen zur Kinetik, Produkt- und Nebenproduktbildung sowie Toxizität realisiert (Eine Zusammenstellung relevanter Literatur befindet sich am Ende des Abschnitts 2 dieses Berichts). Vor diesem Hintergrund wurde das hier dargestellte Projekt konzipiert und realisiert mit der Zielsetzung, durch systematische, komplexe und zwischen verschiedenen Fachgruppen abgestimmte Arbeiten Aussagen zu gewinnen, die eine bessere Verfahrensbewertung ermöglichen und die Grundlagen für sichere Anwendungen in der Wasserbehandlungspraxis darstellen können. Derzeit befindet sich die Inline-Elektrolyse nicht im deutschen Regelwerk für Trinkwasser.

Zielsetzungen

Die schwerpunktorientierten Zielsetzungen für die einzelnen Arbeitsgruppen lassen sich in Kürze wie folgt charakterisieren:

- a. Untersuchungen zur Desinfektionswirkung von Anlagen der am Projekt beteiligten Partner
- b. Untersuchungen ausgewählter Elektrodenmaterialien hinsichtlich der Bildung von Desinfektionsprodukten sowie von Nebenprodukten. (Typische potentielle Nebenprodukte sind Chlorat, Perchlorat, Bromat, Nitrit, unter Umständen H_2O_2 und Ozon, THM und AOX.)
- c. Untersuchungen von Anlagen beteiligter Hersteller hinsichtlich der Erzeugung von freiem Aktivchlor sowie von Nebenprodukten
- d. Untersuchung von Anlagen hinsichtlich einer dauerhaften sowie gleichmäßigen Chlorerzeugung.
- e. Untersuchungen zur Toxizität von Proben behandelten Trinkwassers.
- f. Erarbeitung einer Prüfvorschrift für die Möglichkeit der Zertifizierung von Anlagen

Die Aufgaben der Arbeitsgruppe der Hochschule Anhalt waren im Wesentlichen dem Schwerpunkt b) zuzuordnen.

Aufgabenstellungen

Die konkreten Aufgaben lassen sich in nachfolgend aufgeführte Unterstellungen einteilen:

- Vermessung von Elektrodenmaterialien in einer neukonzipierten Versuchsanlage für einen thermostatierten kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betrieb. Drei der vermessenen Elektrodenmaterialien waren auf der Basis von Mischoxidmischungen aufgebaut (Firmen „A“, „B“ und „C“. Eine weitere Firma verwendet bordotierte Diamantelektroden in ihren Anlagen, die in der Regel nicht im Trinkwasser eingesetzt werden. Als Bewertungsparameter dienten die Mengen, Konzentrationen, Bildungseffizienzen von Produkten und Nebenprodukten von

Desinfektion und Elektrolyse. Die genauen Parameter und Methoden sind im experimentellen Teil dieses Berichts aufgeführt.

- Mitwirkung an der Erstellung eines Entwurfs einer Prüfvorschrift für Anlagen der Inline-Elektrolyse. Federführend für den Prüfvorschriftsentwurf war das TZW Dresden.
- Teilnahme an vorbereitenden Messungen zur Toxikologie am UBA Bad Elster
- Erstellung einer Übersicht zur Perchloratbildung (Abschnitt 2 dieses Berichts), ausgehend von der aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnislage.

2. Elektrochemische Wasserdeseinfektion und Probleme der Nebenproduktbildung (Berichterstatter: Prof. H. Bergmann)

Einführung und Probleme

Eine Elektrolyse mit ausgewählten Anoden ist entsprechend den gegebenen Verhältnissen mit Oxidationsprozessen verbunden, die direkt an der Elektrodenoberfläche durch direkten Elektronentransfer (Gl. 2.1) oder durch Folgeprodukte (Mediatoren) an oder nahe der Elektrodenoberfläche oder im Inneren des Elektrolyten, also außerhalb von Grenzschichten, verlaufen (Gl. 2.2-2.3)



Die Intensität entsprechender Umsetzungen hängt von der Reaktivität der betrachteten Spezies, d.h. von Bedingungen, die als Konzentrations-, Temperatur- und Aktivierungsfaktoren zusammengefasst werden können, ab. Wichtige Einflussgrößen bei der Elektrolyse sind zudem Stofftransportbedingungen, da Komponenten für Reaktionen durch eine Grenzschicht zur Elektrodenoberfläche transportiert werden müssen (Migration, Diffusion) oder als Produkt (auch Zwischenprodukt) von der Elektrodenoberfläche ins Elektrolytinnere abtransportiert werden müssen. Auch ist an der Elektrode der Effekt der Adsorption von Spezies zu beachten, der die Reaktivität im Allgemeinen positiv beeinflusst. Die Oberfläche ist in der Regel nicht eben, sondern stellt eine zerklüftete Struktur dar, deren wahre Oberfläche oft nicht bekannt ist. Die Reaktionsorte der Elektrode sind so genannte aktive Zentren, d.h. Atome oder Atomgruppen, die direkt in Adsorption und Elektronentransfer involviert sind und spezifische elektro-katalytische Effekte aufweisen, d.h. gewünschte Reaktionen begünstigen und andere Reaktionen damit indirekt unterdrücken. Ihre Konzentration scheint bei Diamantelektroden deutlich kleiner zu sein, verglichen mit Mischoxidelektroden [1]. Die Vielzahl der Einflussfaktoren einschließlich der verschiedenen Wasserqualitäten verdeutlicht, dass streng reproduzierbare Ergebnisse, selbst an formal gleichen Elektroden, nur sehr schwierig zu erhalten sind. Will man die Aufwendungen zur exakten Charakterisierung von Elektrodenoberflächen vor dem Experiment, die sich zudem während des Experiments verändern können, in Grenzen halten, ist eine hohe Zahl von Experimenten und eine Bewertung hinsichtlich der Plausibilität von Ergebnissen oft der einzige Ausweg aus dem Dilemma. Gleichzeitig sind Verallgemeinerungen und Prognosen auf andere Betriebszustände schwierig, was letztlich die Ausarbeitung und Anwendung von Prüfvorschriften für konkrete Elektroden und besser überschaubaren Prüfbedingungen rechtfertigt bzw. notwendig macht. Um das Gesagte zu verdeutlichen: Mischoxidelektroden gleicher Größe und gleicher Zusammensetzung, aber von unterschiedlichen Herstellern bereitgestellt, zeigen oft unterschiedliche Ergebnisse der Chlorbildungseffizienz unter vergleichbaren Bedingungen. Folgende Ursachen lassen sich benennen:

- Die Hersteller verwenden zusätzliche Bestandteile in der aktiven Elektrodenschicht, die aber nicht offen gelegt werden.
- Die Herstellungsmethoden unterscheiden sich und führen zu verschiedenen Morphologien der Elektrodenoberfläche
- Die Elektrodenoberflächen (evtl. auch tiefer liegende poröse Schichten) enthalten Rückstände aus der Herstellung.

Für die BDD-Anoden (Bordotierte Diamantanoden) ist es beispielsweise bekannt, dass sie an vielen Stellen H-determiniert sind, d.h. -H-Gruppen aufweisen. Oxidationsverhältnisse bzw. anodische Behandlung führen zu einer Sauerstoffdeterminiertheit. Außerdem sind C- bzw. CO-Gruppen an der Oberfläche enthalten, neben Anteilen mit Graphitstruktur (d.h. sp^2 -Struktur; Diamant hat eine sp^3 -Struktur). Das gezielte Vorbehandeln oder „Einfahren“ von Elektroden wird auch als Annealing (Ausheilen) bezeichnet. Zahlreiche Literaturarbeiten sind zu diesem Thema bekannt. Weiterhin kann eine anodische Polarisation zu einer Änderung des Oxidationszustandes, z.B. bei Ru als Bestandteil von Mischoxidelektroden (MIO) führen.

So sind für Ru Oxidationsstufen zwischen 2 und 6 bekannt. Dies bedeutet, dass der Betrieb einer Elektrode oft in einem Zustand erfolgt, der sich vom ursprünglichen Fertigungszustand stark unterscheidet, was zu Fehlinterpretationen führen kann. Im Falle der Herstellung von Elektroden für die Chlorgenerierung kommt hinzu, dass verschiedene Oxide als Mischung in der aktivierten Schicht vorliegen. Neben dem elektrokatalytisch vorteilhaften RuO₂ und dem stabilisierenden TiO₂ werden häufig IrO₂, aber auch Ta-Oxide beigemischt, deren Wertigkeit ebenfalls verschieden sein kann unter Bedingungen anodischer Polarisierung. Allgemein üblich ist daher unter praktischer Sichtweise, dass Elektroden unter Anwendungsbedingungen zunächst „eingefahren“ werden, was in der Regel zu reproduzierbaren Versuchsergebnissen vor Ort führt. Es sei noch erwähnt, dass unter Langzeitbetriebsbedingungen eine Korrosion vieler Mischoxidelektroden erfolgt, die den Abtrag und die Aushöhlung des Materials bewirken kann.

Die Oxidation von Halogenidionen

Liegen im zu elektrolysierenden Wasser Halogenidionen vor, so sind durch Aufnahme von Sauerstoff und unter Elektronenabgabe verschiedene Oxidationsstufen der Form X, X₂, X₃⁻, XO_n^{m-}, die entsprechenden Säureformen und andere Verbindungen vorstellbar, die als Zwischen- oder Endprodukte fungieren können. Analytisch zugänglich sind oft die Formen X₂, HOX, XO₂, XO₃⁻ und XO₄⁻. Daneben müssen jedoch zahlreiche kurzlebige Zwischenverbindungen, oft mit radikalischem Charakter bzw. als aktivierter Komplex, erwartet werden. Als Beispiel sei genannt, dass die erste Oxidationsform des Chloridions nach Elektronenabgabe ein Cl-Radikal ist, das weiteren Reaktionspfaden folgt.



Die Reaktion von Bromid mit einem Hydroxylradikal verläuft ähnlich der Reaktion des Chlorids mit Bildung einer Zwischenstufe, die wieder zerfällt und ebenfalls ein Halogenidradikal liefert:

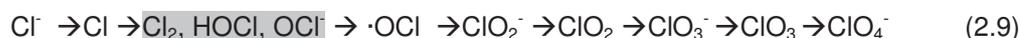


Das Hydroxylradikal entstammt dabei der Zersetzung des Wassers oder der des Hydroxidions:



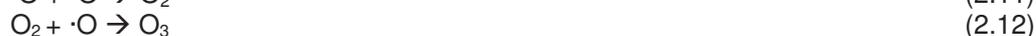
Das Beispiel zeigt, dass selbst für den ersten Schritt verschiedene Mechanismen möglich sind. Eine Unterscheidung ist schwer möglich, wenn beide Reaktionen mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen.

Bezüglich der Nebenprodukte einer Trinkwasserelektrolyse sind in den letzten zehn Jahren verstärkt die Halogenate und Perhalogenate in den Mittelpunkt der Aufmerksamkeit gerückt [2]; hierbei sind es besonders das Chlorat, Bromat, Perchlorat und Perbromat. Ihre Relevanz ist ebenfalls im Entwurf der Prüfvorschrift für Inline-Elektrolyseanlagen berücksichtigt. Halogenat- und Perhalogenatbildungen sind mit Änderungen der Oxidationsstufe (bezogen auf das Halogenid) von + 6 bzw. + 8 verbunden. Da es ausgeschlossen ist, dass entsprechend viele Elektronen gleichzeitig übertreten, muss ein stufenweise Oxidationsprozess ablaufen. Bei Änderungen um jeweils eine Stufe wäre die Oxidationskette entsprechend Gl. 2.9 vorstellbar, wenn vom Chloridion ausgegangen wird.



Stabil und nachweisbar sind in diesem Schema nur das freie Aktivchlor, das Chlorat und das Perchlorat, so dass die konkreten Reaktionswege noch ungeklärt bleiben. Das Chlorit konnte nur unter Konstruktion angepasster Reaktionsbedingungen und bei sehr kleinen Chlorkonzentrationen gefunden werden [3]. In der Regel ist es nicht nachweisbar, aber offenbar ein Zwischenprodukt. Auch Chlordioxid ist nicht nachweisbar. Radikale wie das $\cdot\text{OCl}$ - und das ClO_3 -Radikal, die in radiolytischen Versuchen gefunden wurden, sind auch hier zu erwarten, konnten aber noch nicht für den Prozess nachgewiesen werden. Gleiches gilt für Spezies wie Cl_2O_2 , Cl_2O_7 usw. Unstrittig ist, dass Chlor und Brom wesentliche Zwischenprodukte der Umwandlung bis zum Perhalogenat sind. Gleiches gilt für die Halogenate. Neben den elektrochemischen Reaktionen bzw. radikalische Umwandlungen können noch weitere chemische Prozesse wie z.B. die der Chloratbildung existieren. Sie dürften aber mit deutlich geringerer Geschwindigkeit ablaufen, wie ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nahe legt.

An den Reaktionen sind mit großer Wahrscheinlichkeit neben elektrochemischen Durchtrittsreaktionen Reaktionen mit gebildeten Hydroxylradikalen beteiligt, die stärker (MIO) oder schwächer (BDD) an der Oberfläche adsorbiert sind. Die Präsenz von Hydroxylradikalen auch an MIO-Elektroden bei der Elektrolyse von Pufferlösungen wurde von verschiedenen Autoren nachgewiesen. Dies bedeutet aber nicht automatisch, dass in jedem Fall unter realen Bedingungen Hydroxylradikale in den Reaktionsmechanismus der Halogenide eingreifen. Sind adsorbierte Organikverbindungen in ausreichender Zahl an der Elektrode vorhanden, so verbrauchen sie einen Großteil der gebildeten Radikale bis hin zur vollständigen Mineralisierung (an BDD) mit Stromausbeuten, die anfangs bei 100% liegen, d.h. ohne frei werdenden Sauerstoff zu liefern. Fehlen diese Voraussetzungen und nimmt ein $\cdot\text{OH}$ -Radikal schneller ein Elektron auf, als es wegdiffundieren oder reagieren kann, so wird es allerdings zum Sauerstoffradikal oxidiert und kann eine Disauerstoff- (O_2) oder sogar Ozonbildung (O_3) hervorrufen:



Sowohl Disauerstoff als auch Ozon lassen sich an BDD in bestimmten Lösungen nachweisen. Alle beteiligten Spezies können mehr oder weniger stark adsorbiert an der Elektrodenoberfläche vorliegen. Besonders Ozon kann partiell in die Kette nach Gl. 2.9 reaktiv eingreifen. Ob auch Sauerstoffradikale an den Halogenidumsetzungen beteiligt sind, ist derzeit noch spekulativ. Ein derartiger Mechanismus war vor Jahren schon für die Bromatbildung an Mischoxidelektroden vermutet worden. Es ist auch vorstellbar, dass z.B. an den BDD-Anoden die so genannten nicht aktiven Bereiche der Elektrode in die Bindung und Reaktion von Sauerstoffspezies einbezogen sind. Obwohl es bis heute eine verbreitete

Lehrmeinung ist, dass an BDD-Elektroden Oxidationen mit hoher Geschwindigkeit und nichtselektiv verlaufen, dürfte diese Meinung nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechen. Zwar sind radikalische Reaktionen extrem schnell, aber dennoch existieren im Vergleich der Reaktionen von Radikalen mit verschiedenen Spezies Unterschiede in den Werten der Geschwindigkeitskonstanten von vielen Größenordnungen.

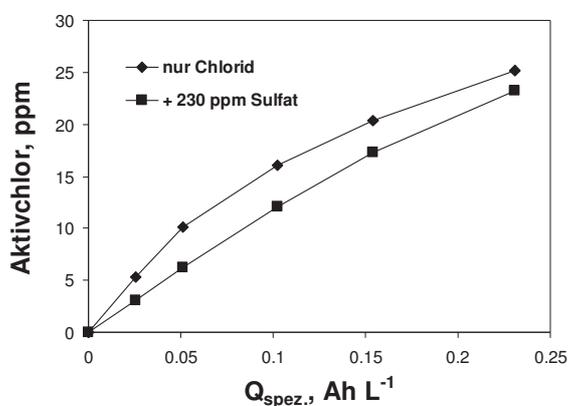
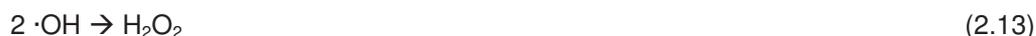


Abb. 2.1 Chlorbildung in einer diskontinuierlichen Elektrolysezelle mit BDD-Parallelplattenelektroden [5]

Auf dieses Verhalten war auch durch uns mehrfach hingewiesen worden [4,5]. So reagiert das Chloridion an BDD deutlich stärker bevorteilt als das Chloration und eine deutliche Perchloratbildung setzt erst dann ein, wenn das Chlorid überwiegend zum freien Aktivchlor und weiter zum Chlorat umgesetzt wurde [6]. Offenbar kann auch das Sulfation mit dem Chloridion konkurrieren. Vergleicht man die Chlorbildung einer 250 ppm-Chloridlösung (ppm als mg/l) mit und ohne Zusatz von Natriumsulfat (**Abb. 2.1**), so lassen sich deutliche Unterschiede feststellen.

Unter Umständen lässt sich sogar eine Änderung in der Sulfatkonzentration messen, da Peroxodisulfat gebildet wird, das aber wieder langsam zum Sulfat zurück reagiert.

Sind potentielle Reaktionspartner organischer oder anorganischer Art nur unzureichend an der Elektrode vorhanden, ist eine extrem schnelle Reaktion (Geschwindigkeitskonstante ca. $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) für die Reaktion der Hydroxylradikale verantwortlich:



Tatsächlich wurde der Nachweis für die Wasserstoffperoxidbildung an BDD eindeutig erbracht [7]. Bei diskontinuierlicher Versuchsführung steigt die H_2O_2 -Konzentration mit der Zeit an und erreicht einen stationären Wert (**Abb. 2.2**). Die an Mischoxidkathoden stattfindende Sauerstoffreduktion mit gleichzeitiger Wasserstoffperoxidbildung ist marginal. Die Ursache für das Plateau ist die konkurrierende Reaktion zum Disauerstoff:

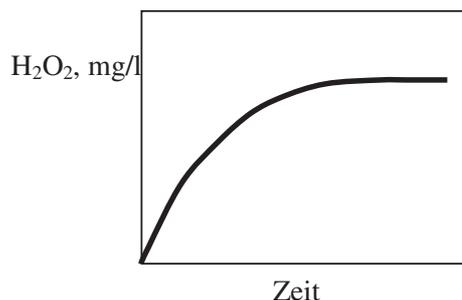


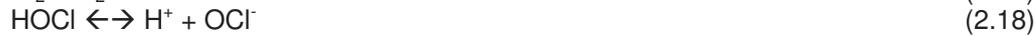
Abb. 2.2 Typischer Verlauf der Wasserstoffperoxidbildung an BDD

Reaktionen der Art nach Gl. 2.14 und Gl. 2.15 scheinen unter allen Umständen abzulaufen, denn die Peroxidausbeuten sind in der Regel gering. Versuche, die Prozesse ohne die Sauerstoffbildung zu modellieren ergaben prinzipiell keine Lösbarkeit und stützen die Annahme.

Fasst man die beobachteten Trends der Chlorat- und Perchlorat- sowie der Bromat- und Perbromatbildung zusammen, so lassen sich folgende Aussagen treffen:

1. Sowohl die Chlorat-, als auch die Bromatbildung verlaufen über die Chlor- und Brombildung an MIO und BDD. Die entsprechenden Konzentrationen von Chlor und Brom bilden über die Elektrolysezeit ein Maximum aus. Die Umsetzungen des Bromids und des Chlorids sind kinetisch sehr schnell.

2. Während die Chloratbildung über die Chlorbildung durch Lösung von gebildetem Cl_2 entsprechend den Reaktionen 2.16-2.18 verläuft und die erreichbare Stromausbeute von vornherein auf 50% begrenzen, scheinen die hohen Stromausbeuten der Bromatbildung an BDD auf radikalische Mechanismen, evtl. unter Beteiligung von Sauerstoffradikale, hinzuweisen. An MIO wurde ein kombiniert elektrochemischer/chemischer Mechanismus der Bromatbildung gefunden [8].



3. Die Perchlorat- und Perbromatbildung erfolgt hauptsächlich über das Chlorat und das Bromat (Ausbildung von Maxima). Die Reaktionen an BDD sind beim Perbromat kinetisch gehemmt, wie sich aus den relativ geringen Stromausbeutewerten ableiten lässt. Auch beim Perchlorat reagiert das Chlorat erst bevorzugt, wenn vorherige reaktionsfähige Spezies nahezu verbraucht sind (**Abb. 2.3**). Dies ist konsistent mit Angaben zu Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen verschiedener Spezies mit Hydroxylradikalen.

4. Die Gesamtgeschwindigkeiten der Umsetzung des Halogenidions zum Halogenat und Perhalogenat unterscheiden sich um zwei bis drei Größenordnungen, wenn BDD- und MIO-Anoden verglichen werden. Die Unterschiede sind selbst bei isolierter Betrachtung der Chloratumsetzung an beiden Elektroden erkennbar, wie die **Abb. 2.3** zeigt. Bei relativ geringen spezifischen Ladungsflüssen wird oft kein Chlorat bzw. Perchlorat an MIO-Anoden gefunden.

5. Die Chloratreaktion mit Hydroxylradikalen ist um Größenordnungen kleiner als vergleichbare Reaktionen von Chlorid-, Hypochlorit- und Chloritionen. Dieser Fakt und weitere Messergebnisse ließen uns vor Jahren schlussfolgern [4,5], dass der erste Teilschritt der Elektronentransfer an der BDD-Elektrode ist, während in einem zweiten Teilschritt die Reaktion mit Hydroxylradikalen dominiert:



Neuere Untersuchungen scheinen diese Theorie zu bestätigen [9].

Der aktuelle Erkenntnisstand ist weiterhin in einer Reihe von Veröffentlichungen unserer Arbeitsgruppe dargelegt [10-18].

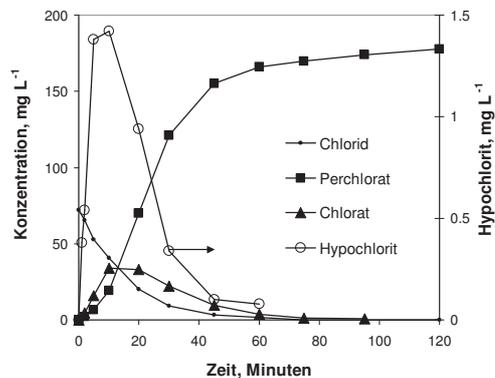


Abb. 2.3a Verläufe der Konzentrationen von Chlor, Chlorid, Chlorat und Perchlorat bei der Elektrolyse einer 2 mM Chloridlösung An einer BDD-Anode (100ml, 25°C, 200A/m², 300rpm)

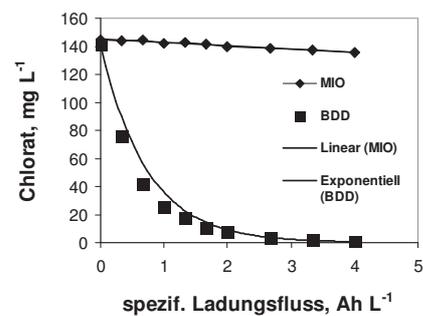


Abb. 2.3b Chloratabbau an MIO und BDD in einer diskontinuierlichen Elektrolysezelle (50ml, 25°C, 200A/m²)

Weitere reaktionstechnische Besonderheiten

- Chlorat/Perchlorat

Insbesondere das Chlorat und Perchlorat können in der Elektrolyse von Trinkwasser ein Problem darstellen, wenn bestimmte Regeln und Randbedingungen nicht eingehalten werden. Die hier aufgeführten Maßnahmen und Regelempfehlungen ersetzen aber nicht konkrete Überprüfungen, da im Falle der Wasserelektrolyse ein extrem multifaktorieller Zusammenhang besteht. Folgende signifikante Einflussparameter können genannt werden:

-- Elektrodenart

Unabhängig von der Wasserqualität neigen offenbar bestimmte Elektrodenmaterialien zu einer stärkeren Ausbildung von besser verfügbaren Radikalen. Das bekannteste Beispiel sind die korrosionsbeständigen Diamantelektroden, die eine sehr hohe Oxidationskraft besitzen und z.B. Organika vollständig abbauen können. Diesem Vorteil steht der bisher noch existierende Nachteil der schnellen Chlorat- und Perchloratbildung über radikalische Mechanismen entgegen, wenn Chlorid im Elektrolyten vorhanden ist. Selbst bei Verweilzeiten im Sekundenbereich wird häufig Perchlorat in Konzentrationsbereichen gebildet [6], die höher sind, als es Empfehlungen ausweisen. Daher sollten nach bisherigem Erkenntnisstand diese Elektroden nicht ungeprüft im Trinkwasserbereich (direkte/indirekte Anwendung) verwendet werden. Neuere Forschungsprojekte sind auf eine Verbesserung des Zustandes ausgerichtet.

-- Wassermatrix und Chloridkonzentration

Im Trinkwasserbereich variieren Wasserzusammensetzungen von fast ionenfreiem Quellwasser bis hin zu Wässern, die die maximal zulässige Leitfähigkeit von $2500 \mu\text{S cm}^{-1}$ infolge höheren Salzgehalts erreichen. Die Chloridkonzentration kann sich dabei zwischen 0 und 250mg/l bewegen. Generell sind ionenarme und gleichermaßen chloridarme Wässer wenig für eine Direktelektrolyse geeignet. Die Ursachen liegen darin begründet, dass bei Ionenarmut sich der fließende Strom auf die vorhandenen reaktionsfähigen Spezies verteilt, d.h. auch Folgereaktionen des Chlors zu Chlorat etc. begünstigen. Weiterhin wird die Zersetzung des Wassers gefördert, die auch bei MIO-Elektroden von verstärkter Radikalbereitstellung für Nebenreaktionen begleitet ist. Dieser Effekt ist besonders stark bei BDD-Anoden ausgeprägt. Daher sollten möglichst nur „ionenreichere“ Wässer ab einer bestimmten Mindestchloridkonzentration von ca. 20mg/l elektrolysiert werden, um nicht ein unbestimmtes Produktspektrum zu erhalten. Der Effekt mangelnder Chlorerzeugung bei geringen Chloridgehalten ist empirisch seit langem bekannt und wurde von uns als Reaktion von gebildetem freien Aktivchlor mit oxidativen Nebenprodukten gedeutet [11]. Interessanterweise kann an BDD eine erhöhte Chloridkonzentration zu einer verminderten Chlorat- und Perchloratbildung führen, da, vereinfacht ausgedrückt, Chlorid reaktiver als Chlorat ist (**Abb. 2.4**). Wird allerdings z.B. eine diskontinuierliche Elektrolyse längere Zeit durchgeführt, so setzt sich schließlich das gesamte Aktivchlor bzw. Chlorat zu Perchlorat um und die erwartete Korrelation mit der Chloridkonzentration setzt ein [6].

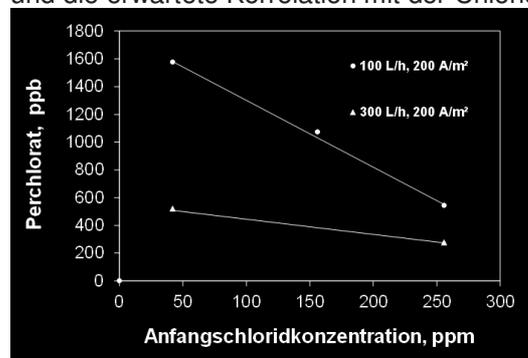


Abb. 2.4 Perchloratbildung in Abhängigkeit von der Anfangschloridkonzentration in einer technischen Durchflusszelle

Versuche, z.B. mit H₂O₂-Dosierungen Einfluss auf die Perchloratbildung an BDD zu nehmen, waren nicht erfolgreich, da zugleich wie auch schon in Versuchen mit MIO-Elektroden [7] die Chlorbildung reduziert wird. Die im Rahmen der durchgeführten Arbeiten gemessenen Perchloratkonzentrationen lagen danach immer noch oberhalb von Empfehlungswerten.

-- Stromdichte (Elektrodenpotential)

Die Wahrscheinlichkeit des Verlaufs elektrochemischer Reaktionen wird durch das Elektrodenpotential bestimmt. In der Praxis betreibt man aber oft die Anlagen nicht potential- sondern Stromstärke- bzw. Stromdichte-kontrolliert. Elektrodenpotential und Stromdichte sind in der Polarisationskurvendarstellung miteinander verknüpft. Während z.B. für die Aktivchlorherstellung ein Stromdichteoptimum existiert, hat sich bei der Betrachtung der Chlorat- und Perchloratbildung gezeigt, dass sich eindeutig höhere Konzentrationen mit Erhöhung der Stromdichte einstellen. Eine anodische Stromdichte von ca. 50A/m² stellt dabei einen Mindestwert dar, will man noch nennenswert Aktivchlor produzieren. Die Bildung von Chlorat- und Perchlorat an MIO-Anoden sind in der Regel zu vernachlässigen, wenn Stromdichten über 200A/m² vermieden werden. Generell senkt auch eine verminderte Stromdichte an BDD die Perchloratwerte (**Abb. 2.5**).

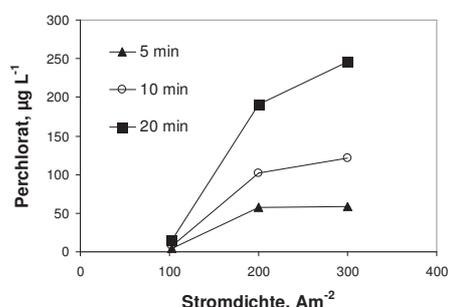


Abb. 2.5 Perchloratbildung im diskontinuierlichen Experiment
(Trinkwasser, 300L, 200l h⁻¹, technische Zelle mit BDD-Anoden)

-- Spezifischer Ladungsfluss

Um verschiedene Zellen miteinander vergleichen zu können, bezieht man häufig die Ergebnisse einer Elektrolyse (z.B. erzielte Konzentrationen) auf den spezifischen Ladungsfluss (Q_{spez}). Er verdeutlicht die geflossene Ladungsmenge pro Volumeneinheit des Elektrolyten in Ah/l und berechnet sich nach den Gleichungen 2.21 und 2.22.

$$\text{Diskontinuierlicher Betrieb} \quad Q_{\text{spez}} = (I \cdot t)/V \quad (2.21)$$

$$\text{Kontinuierlicher Betrieb} \quad Q_{\text{spez}} = I/Q \quad (2.22)$$

mit dem wirksamen Zellenstrom I, der Zeit t, dem Elektrolytvolumen V bzw. dem Elektrolytvolumenstrom Q. Man erkennt leicht, dass in einer kleinen diskontinuierlichen Zelle bei sehr langer Betriebszeit derselbe spezifische Ladungsfluss erzielt wird, wie in einem technischen bipolaren Zellenpaket, das relativ schnell vom Elektrolyten durchströmt wird. Bedingt durch die Elektrodengröße und die Addition der Ströme, die in jedem Elektrodenpaar wirksam werden kann man daher auch bei kurzen Verweilzeiten in Zellen mit BDD-Anoden mit deutlich überhöhten Chlorat- und Perchloratwerten rechnen. Dies gilt evtl. auch für die Chloratwerte in größeren bipolaren Stackzellen, die mit MIO-Anoden ausgestattet sind. Bei vorhandener mikrobieller Wirksamkeit sollte man deshalb immer bestrebt sein, den spezifischen Ladungsfluss gering zu halten, z.B. durch Vermeidung eines längeren Zellenbetriebs in Wasserkreisläufen, aus denen kein oder nur wenig Wasser von Verbrauchern entnommen wird. Nach dem Faraday-Gesetz kann man für jedes Produkt

entsprechend den Betriebszuständen nach Gl. 2.21 oder 2.22 für die erzielbare Konzentration bzw. Konzentrationsänderung schreiben:

$$\Delta c = (I \cdot t \cdot M \cdot \varphi) / (n \cdot F \cdot V) \quad (2.23)$$

$$\Delta c = (I \cdot M \cdot \varphi) / (n \cdot F \cdot Q) \quad (2.24)$$

(φ – Stromausbeute, F – Faraday-Konstante, M – Molmasse, n – Anzahl übertretender Elektronen)

Es ist erkennbar, dass bei kontinuierlicher Prozessführung die Konzentrationswerte sinken, wenn der Volumenstrom erhöht wird. Dieser triviale Zusammenhang wird auch für das Perchlorat in „BDD-Zellen“ gefunden (**Abb. 2.6**). Wie jedoch bereits erwähnt, bedeutet eine Erhöhung des Volumenstroms aber auch eine Absenkung der Chlorkonzentration, so dass dessen Desinfektionswirkung evtl. nicht mehr gegeben ist. Der Anwender befindet sich hierbei in einem Dilemma, kann aber im konkreten Fall versuchen, eine Optimierung zu erzielen. In technischen Zellen gestaltet sich die Beeinflussung der Perchloratkonzentration noch schwieriger, als es das Faraday-Gesetz schlussfolgern lässt. Viele technische Zellen sind im Inneren strömungstechnisch nicht optimiert. Dies bedeutet, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer stärkeren Rückvermischung in der Zelle und somit zu höheren mittleren Verweilzeiten führt. Das scheint auch die Ursache dafür zu sein, dass bei 300l/h in Abb. 6 nur für die beiden kleineren Stromdichten kein Perchlorat gemessen wurde, während für die restlichen Versuche deutlich hohe Perchloratmengen bei erhöhtem Durchsatz gefunden wurden (nicht dargestellt). Somit sind Prognosen schwierig.

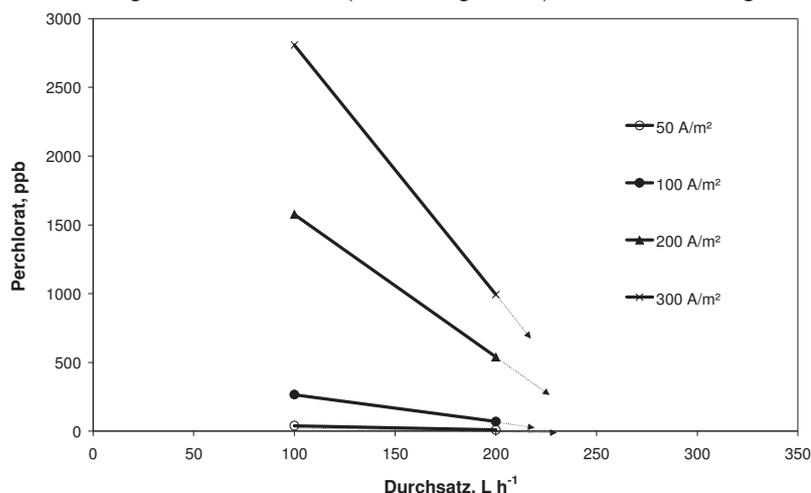


Abb. 2.6 Perchloratbildung im kontinuierlichen Experiment (Trinkwasser, technische Zelle mit BDD-Anoden)

-- Temperatur

Zum Einfluss der Temperatur liegen derzeit noch zu wenige Aussagen vor. Chemische Nebenreaktionen wie die der chemischen Chloratbildung werden dabei beschleunigt. Aus Versuchen mit offenen Zellen ist aber bekannt, dass die Temperaturerhöhung zu einer Verringerung der Chlorkonzentration führt; da sich offenbar die Flüchtigkeit erhöht. In den hier auch ausgewerteten Arbeiten des Verbundprojekts mit Zellen, die eine rotierende BDD-Anode aufweisen, können diese Trendaussagen bestätigt werden. Bei Temperaturerhöhungen von 20°C auf 50°C nimmt die messbare Chlorkonzentration um den Faktor 3-8 ab. Gleichzeitig sinken die Chlorat- und Perchloratkonzentrationen ca. um 50%, bleiben aber in der Regel kritisch.

-- Hydrodynamik

Der Transport von Reaktionspartnern und Reaktionsprodukten vor einer Elektrode muss bekanntlich durch eine Grenzschicht erfolgen, in der eine äußere Strömung nicht mehr wirksam wird. Bei Diamantelektroden ist zudem noch zu berücksichtigen, dass innerhalb dieser Schicht eine so genannte Reaktionsschicht mit Abmessungen von wenigen Mikrometern existiert, in der die meisten radikalischen Reaktionen ablaufen, so dass viele Radikale nie ins Innere des Elektrolyten gelangen. Will man den Stofftransport in der Diffusionsgrenzschicht erhöhen, ist eine Verkleinerung ihrer Dicke notwendig. Dies erreicht man effektiv durch eine größere Gasblasenbildung an der Elektrode oder im Allgemeinen durch erhöhte Turbulenz bzw. Anströmung vor der Elektrode. Bei der Betrachtung komplexer Reaktionen ist eine Voraussage der Wirkung erhöhter Anströmung (höhere Reynolds-Zahlen) oft schwierig, da der Antransport von Ausgangsstoffen zwar erhöht, der Abtransport von Zwischenprodukten aber ebenfalls verbessert werden kann. Überlagert wird dies noch durch Adsorptionseffekte. Vergleicht man gleiche spezifische Ladungsflüsse in der Abb. 6 so wird deutlich, dass höhere Strömungen zu einer stärkeren Perchloratbildung führen, was aber auch auf Nichtidealitäten zurück geführt werden kann, wie oben dargelegt. In den Versuchen mit einer rotierenden BDD-Anode (Durchmesser von ca. 32 mm) zeigte sich bei Variation der Drehzahl zwischen 100 und 500rpm, dass die Chlorausbeute sich nur geringfügig änderte mit leichter Tendenz der Verringerung mit erhöhter Drehzahl. Gleiches gilt für die Chlorat- und Perchloratwerte. Die Erklärung dafür ist einfach. Unter Trinkwasserbedingungen liegen die reagierenden Spezies im mg/l-Bereich vor. Das heißt, bei den meisten Stromdichten herrscht bezüglich des Stofftransports eine Limitierung durch Diffusion auf Grenzstromniveau vor, die nur geringfügig mit Erhöhung der Reynoldszahl verringert wird.

- Bromat/Perbromat

In allen Versuchen mit realen Trinkwässern konnte bisher kein Perbromat nachgewiesen werden. Die Brom- und Bromatbildung sind allerdings energetisch sehr begünstigt. Selbst bei Bromidkonzentrationen um 1mg/l lassen sich Spuren von Bromat und Bromoform, Folgeprodukte des Broms, in den untersuchten Wässern nachweisen. Ähnliches ist für die Wasserozonung bekannt.

Aus systematischen Untersuchungen mit deutlich höheren Bromidkonzentrationen ist ermittelt worden, dass hinsichtlich der Bewertung der Einflussfaktoren gleiche Aussagen wie für die Chlorat- und Perchloratbildung gelten [18]. Im Unterschied zur Perchloratbildung wird allerdings Perbromat an BDD deutlich besser aus Bromid als aus Bromat gebildet, was auf unterschiedliche mechanistische Zusammenhänge hinweist. Bromatstromausbeuten nahe 100 % sind möglich, während Chlorat mit maximalen Stromausbeuten von 50 % gebildet wird.

Schrifttum

[1] Becker, D.; Jüttner, K.: Influence of surface inhomogeneities of boron doped CVD-diamond electrodes on reversible charge transfer reactions, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 959-967

[2] Bergmann, H.; Iourtchouk, T.: Zur Bildung einiger Halogenate und Perhalogenate an bordotierten Diamantelektroden – Stand des Wissens und Relevanz für den Umweltschutz, *Jahrbuch Oberflächentechnik* 2010, Bd. 66, Leuze Verlag, Saulgau 2010, S. 282-291

[3] Bergmann, M.E.H.; Schmidt, W.; Dommaschk, A.-K.: Detection of ClO_2 and ClO_3^- in electrolysed water of very low ionic strength using LGB method and IC, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Beijing (China), August 2009

[4] Bergmann, M.E.H.: Mechanistic consideration of OH radical behaviour on BDD anodes, lecture, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Nice (France), September, 26th-October 1st 2010

- [5] Bergmann, H.: Neue Ergebnisse zur Anwendung von Diamantelektroden für die Wasserhygienisierung, Jahrbuch Oberflächentechnik, Leuze Verlag, Saulgau 2009, S. 317-329
- [6] Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.; lourtchouk, T.: The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7, 2102-2107
- [7] Michaud, P.-A.; Panizza, M.; Ouattara, L.; Diaco, T.; Foti, G.; Comninellis, C.: Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 2, 151–154
- [8] Cettou, P., Robertson, P.M., Ibl, N.: On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 875-885
- [9] Azizi, O.; Hubler, D.; Schrader, G.; Farrell, J.; Chaplin, B.P.: Mechanism of perchlorate formation on boron-doped diamond film anodes, *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 10582-10590
- [10] Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.: Product and by-product formation in disinfection electrolysis of drinking water using boron-doped diamond anodes, *Catalysis Today* 124 (2007) 3-4, 198-203
- [11] Bergmann, M.E.H.: Drinking Water Disinfection by In-line Electrolysis-Product and Inorganic By-Product Formation, in: Comninellis, Ch., Chen, G. (eds.) *Electrochemistry for the Environment*, Springer 2009, pp. 163-205
- [12] Bergmann, H.; Rollin, J.; Czichos, C.; Römer, D.: Perchloratanalyse in der Trinkwasserelektrolyse - eine neue Anwendung der Ionenchromatographie, *Germ, Labo*, (2007) 10, 26-28
- [13] Bergmann, H.: Zur Bewertung von Diamantelektroden für die Wasserdeseinfektionselektrolyse, *GWF- Wasser/Abwasser* 151 (2010) 6, 604-612
- [14] Bergmann, H.; lourtchouk, T.; Rollin, J.: Perbromate - Eine neue Synthese- und Nachweismöglichkeit, *Labo* 41 (2010) 8-10
- [15] Bergmann, H.; lourtchouk, T.: Zur Bildung einiger Halogenate und Perhalogenate an bordotierten Diamantelektroden – Stand des Wissens und Relevanz für den Umweltschutz, *Jahrbuch Oberflächentechnik* 2010, Bd. 66, Leuze Verlag, Saulgau 2010, S. 282-291
- [16] Bergmann, H.; lourtchouk, T.; Rollin, J.: Eine neue Synthese- und Nachweismöglichkeit für Perbromate, *Galvanotechnik* 103 (2011) 1, 1109-1123
- [17] Bergmann, M.E.H.; lourtchouk, T.; Schmidt, W.; Nüske, G.; Fischer, M.: Perchlorate formation in electrochemical water disinfection, Paperback Imprint Nova Science Publishers Inc., N.Y. 2011, ISBN-13: 9781612096902, ISBN- 9781612096902
- [18] Bergmann, M.E.H.; lourtchouk, T.; Rollin, J.: The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide-first systematic studies, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 (2011) 9, 1109-1123

3 Experimentelle Bedingungen

3.1. Verwendete Chemikalien

Wasser für synthetische Lösungen wurde über Aufbereitungsanlagen der Typen *USF/Seral* und *Seralpur* in mehreren Stufen bis zu Leitfähigkeiten unterhalb $0,15\mu\text{S cm}^{-1}$ gereinigt bzw. entionisiert. Ultrareine Substanzen (A.C.S. reagent) von *Sigma Aldrich* (NaCl, NaOH, NaHCO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , KI, KBr, KBrO_3 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Natriumindigotrisulfonat, Malonsäure), von *Riedel-de Haen* (Na_2CO_3), und analytische reine Chemikalien (puriss p.a.) von *Fisher Scientific* (NaNO_2), von *Merck* (HCl, Na_2SO_4 , NaNO_3 , H_2O_2), *Chempur* (NaCl, NaNO_3), *Fluka* (NaClO_4 , NaClO_3 , NaClO_2 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4-Hydroxybenzonnitril) wurden in weiteren Experimenten verwendet. Analysensätze für die Photometrie (Chlorid 200, Chlorid, Chlor/Ozon 2, Chlordioxid 5, Peroxid 2, Sulfat 200) wurden von der Firma *Macherey & Nagel* erworben. Leitungswasser wurde sowohl durch das örtliche Wasserwerk als auch im eigenen Labor auf wesentliche Ionen photometrisch und ionenchromatographisch analysiert.

3.2 Analysenmethoden

Im Analytikbereich der Hochschule wurden alle Analysenmethodiken für die Analyse von Trinkwasser angepasst. Zur Anwendung kamen im Wesentlichen Analysetechniken der Photometrie, HPLC, Gaschromatographie, AOX- und TOC-Bestimmung.

Die während der Elektrolyse in Trinkwasser entstehenden desinfektionswirksamen Agenzien wie Aktivchlor, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid wurden photometrisch zumeist mit dem DPD-Test bestimmt. Ozon wurde nach der Indigo-Methode analysiert. Die Messungen erfolgten sofort nach den Probenahmen. Weitere potentielle Nebenprodukte wie Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Perbromat, sowie Nitrit wurde mittels HPLC innerhalb von 24h nach den Probenahmen analysiert. Für die Bestimmung von THM mittels Gaschromatographie wurde eine spezielle Methodik erarbeitet. Die THM- sowie ausgewählte AOX-Proben wurden nach 0,5h und 24h durch Zugabe von 0,1N Natriumthiosulfatlösung gestoppt und danach vermessen.

3.2.1. Bestimmung von Aktivchlor und Ozon

Die Konzentrationen von Aktivchlor und Ozon wurden photometrisch nach der DPD-Methode und wahlweise mittels UV-Spektroskopie ermittelt. Die Ozonkonzentration wurde zusätzlich nach der Indigo-Methode photometrisch bestimmt.

Die DPD-Methode beinhaltet die Bestimmung von freiem Chlor, Gesamtchlor und Ozon mittels N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD) und Kaliumiodid. Diese Messungen wurden mit Hilfe von Photometern *NANOCOLOR 100 D und 200 D* und Analysensätzen *Chlor/Ozon2* der Firma *Macherey&Nagel* bei einer Messwellenlänge von 540nm durchgeführt. Die Probemenge betrug 4ml. Die Messbereiche für Aktiv- und Gesamtchlor lagen zwischen $0,05\text{mg}[\text{Cl}_2]/\text{l}$ und $2,5\text{mg}[\text{Cl}_2]/\text{l}$ und zwischen $0,05\text{mg}/\text{l}$ und $2,0\text{mg}/\text{l}$ für Ozon. Die Bestimmung von Aktivchlor als Hypochlorit ion wurde wahlweise mittels UV-Spektroskopie vorgenommen. Dafür wurde ein Photometer *NANOCOLOR 100 D und 200 D* verwendet. Eine Probemenge von 10ml sowie $50\mu\text{l}$ 2M NaOH wurden in eine 50mm-Rechteckküvette gegeben und vermessen. Für die Nullpunktsfestlegung dienten zumeist 10ml entionisiertem Wasser mit einer Zugabe von $50\mu\text{l}$ 2M NaOH. Der Extinktionsmesswert des Peaks bei einer Wellenlänge von 290nm ($\epsilon=360 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$) wurde zur Berechnung der Aktivchlorkonzentration (freies Aktivchlor) verwendet. Die Aktivchlorkonzentration wurde aus der Gleichung $C(\text{mol/l}) = 5,6 \times 10^{-4} \times E$ (E-Extinktionsmesswert) berechnet. Der Kalibrierbereich für Aktivchlor lag zwischen 1 und 50 $\text{mg}[\text{Cl}_2]/\text{l}$.

Für die Ozonbestimmung mittels UV-Spektroskopie wurde in ausgewählten Versuchen das UV-Photometer *Specord 40* der Firma *Analytik Jena* eingesetzt. Die Probemenge von 10ml wurde in eine 50mm-Rechteckküvette gegeben und vermessen. Für die Nullpunktsbestimmung dienten 10ml Wasser ohne Ozon. Der Extinktionsmesswert wurde bei einer Wellenlänge von 258nm ermittelt und für die Berechnung der Ozonkonzentration

verwendet ($\epsilon=3300 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$). Die Ozonkonzentration wurde mit Hilfe der Gleichung $C(\text{mol/l})= 6,06 \times 10^{-5} \times E$ berechnet.

Die Ozonkonzentration wurde partiell nach der Indigo-Methode (DIN 38408-3) photometrisch analysiert (Verwendung des UV-Photometers *Spekol 1200* bei einer Wellenlänge von 599nm oder des Photometers *NANOCOLOR 100 D* bei einer Wellenlänge von 620nm). Der Kalibrierbereich für Ozon lag zwischen 1 und 10mg[O₃]/l.

3.2.2 Bestimmung von Anionen, H₂O₂ und ClO₂ mittels Photometrie

Die Messungen von Chlorid- und Sulfatkonzentrationen, sowie des Wasserstoffperoxids und des Chlordioxids wurden photometrisch mit Hilfe der Photometer *NANOCOLOR 100 D und 200 D* sowie mit Analysensätzen der Firma *Macherey&Nagel* durchgeführt.

Die Messungen von Chloridkonzentrationen wurden mit Hilfe der Analysensätze *Chlorid 200* und *Chlorid* bei einer Messwellenlänge von 470nm durchgeführt. Die Methode bestand in der Bestimmung von Chlorid mittels Quecksilber(II)-thiocyanat und Eisen(III)-nitrat. Die Probenmengen bei Verwendung der Analysensätze *Chlorid 200* und *Chlorid* betragen 1ml und 20ml. Die Messbereiche für *Chlorid 200* und *Chlorid* lagen entsprechend zwischen 5 und 200mg[Cl⁻]/l und 0,2 und 125mg[Cl⁻]/l.

Die Bestimmung von Sulfatkonzentrationen wurde unter Verwendung des Analysensatzes *Sulfat 200* bei einer Messwellenlänge von 445nm durchgeführt. Die Methode bestand in der photometrischen Trübungsmessung als Bariumsulfat. Die Probenmenge betrug 4ml. Der Messbereich lag zwischen 10 und 200mg[SO₄²⁻]/l.

Die Vermessung von Wasserstoffperoxid wurde mit Hilfe des Analysensatzes *Peroxid 2* bei einer Wellenlänge von 620nm durchgeführt. Die Methode bestand in der photometrischen Bestimmung von Peroxid durch katalytische Oxidation eines Indikators mittels Peroxidase. Die Probenmenge entsprach 4ml. Der Messbereich lag zwischen 0,03 und 2mg[H₂O₂]/l.

Die Bestimmung von Chlordioxid wurde mit Hilfe des Analysensatzes *Chlordioxid 5* bei einer Wellenlänge von 540nm durchgeführt. Die Methode bestand in der photometrischen Bestimmung von Chlordioxid mittels N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD). Die Probenmenge betrug 4ml. Der Messbereich lag zwischen 0,15 und 5mg[ClO₂]/l. Freies Chlor wurde bei dieser Bestimmung nicht miterfasst und störte somit nicht.

3.2.3 Bestimmung von Anionen und Kationen mittels Ionenchromatographie

Zur Analyse von Anionen wurde eine HPLC-Anlage des Typs *Metrohm 761 Compact IC* einschließlich Leitfähigkeitsdetektor mit chemischer Suppression und 831 Autosampler eingesetzt. Die chromatographische Trennung von Perchlorat und Perbromat erfolgte mittels einer monolithischen *Dual 4-50/4,6* - Trennsäule (*Metrohm*) mit einer angepassten Vorsäule *Metrosep Dual 4*. Die Flussrate des Eluenten betrug 1,75ml pro Minute, eingestellt über ein isokratisches Eluentenprogramm. Das Injektionsvolumen betrug 1ml. Die Peaks bei Retentionszeiten von ca. 8min und 11min entsprachen den Perchlorat- und Perbromationen. Die Nachweisgrenze für die Perchloratanalyse lag bei 1µg/l, für die Perbromatanalyse bei ca. 10µg/l.

Die chromatographische Trennung anderer Anionen wie Fluorid-, Chlorit-, Bromat-, Chlorid-, Nitrit-, Chlorat-, Bromid-, Nitrat-, Phosphat- und Sulfationen erfolgte mit Hilfe einer monolithischen *Metrosep A Supp 5-250* -Trennsäule mit angepasster Vorsäule *A Supp 1 Guard* von *Metrohm*. Die Flussrate des Eluenten betrug 0,85ml pro Minute, eingestellt über ein isokratisches Eluentenprogramm. Das Injektionsvolumen betrug 1ml. Die Nachweisgrenze für Bromat lag bei 1µg/l, für die anderen Anionen bei ca. 10µg/l.

Zur Analyse von Kationen wie die des Natriums, Kaliums, Magnesiums und Kalziums wurde eine HPLC-Anlage der Firma *Knauer* einschließlich Leitfähigkeitsdetektor *L-3720* der Firma *Merck Hitachi* eingesetzt. Die chromatographische Trennung erfolgte mittels einer monolithischen Trennsäule *Ultra Sep WCX 44* von *Sepserv*. Die Säule wurde bei 30°C thermostatiert. Der Eluent hatte folgende Zusammensetzung: 0,75mM Zitronensäure, 0,37mM Oxalsäure, 0,75mM 18-Crown-6. Die Flussrate des Eluenten betrug 1,2ml pro

Minute, eingestellt über ein isokratisches Eluentenprogramm. Das Injektionsvolumen betrug 20µl. Die Nachweisgrenze für Kationen lag bei ca. 0,1mg/l.

3.2.4. Bestimmung von Perbromat nach einer neu entwickelten Methode

Perbromat ist kommerziell nicht erwerbbar und musste daher vor Ort synthetisiert werden. Wegen seiner Reaktivität ist mit Zerfallsreaktionen zu rechnen. Derzeit beinhaltet die in Köthen praktizierte Arbeitsweise folgende Schritte:

1. Synthese des Perbromats
2. Konzentrationsbestimmung/Kalibrierung mit Hilfe einer Referenzmethode
3. Ionenchromatographischer Nachweis

1. Synthese des Perbromats

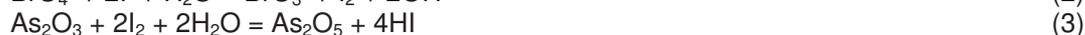
Perbromat wurde elektrochemisch während der Elektrolyse und vergleichend nach einem Verfahren nach Appelman unter Verwendung von Xenondifluorid hergestellt, wobei der entstehende Fluorwasserstoff mit 1M KOH neutralisiert wurde.



Zur Herstellung von Perbromat für die beabsichtigte quantitative Analyse wurden jeweils 3,075mM KBrO₃ und XeF₂ in einen 25ml Maßkolben eingewogen, in Reinstwasser gelöst und mit der äquivalenten Menge 1M KOH versetzt, um HF zu neutralisieren. Zur Perbromatsynthese wurde Xenondifluorid zur Synthese (Reinheit>99% von VWR) verwendet. Die Reaktion verlief unter deutlicher Gas- und Wärmeentwicklung. Der pH-Wert konnte durch Tüpfeln mit Unitestpapier kontrolliert werden. (In einem Vorversuch mit ca. 65mg KBrO₃, 66mg XeF₂ und 1ml 1M KOH in einem 5ml- Kolben war nach gleicher Vorgehensweise bereits qualitativ Perbromat nach Zugabe von Iodid nachgewiesen worden.)

2a. Analyse des Perbromats mittels Referenzverfahrens

Das Perbromat wurde analog zu Arbeiten von Keil mit Iodid bei Siedetemperatur in hydrogencarbonathaltiger Lösung zu Bromat reduziert (in ein 50 ml-Becherglas wird 5ml Probe gegeben und mit 20ml Wasser verdünnt. Danach werden 0,15g Natriumhydrogencarbonat und 0,15g KI zugegeben. Unter Rühren (Magnetrührer mit Heizung) wird das Gemisch schnell zum Sieden gebracht und das gebildete I₂ unter Verwendung einer 0.02669 N As₂O₃-Lösung (*Fixanal Riedel de Haen*, 0,1g/l[As]) amperometrisch (0-50µA, *Dead-Stop-Titrator TR 151 von Schott*) titriert. Die Methode besitzt nach Keil eine Standardabweichung von 0,07%.



$$\text{Aus } C_{\text{Perbromat}} = 72 \frac{V_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{As}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Bromat}}} \quad (4)$$

berechnet sich die Perbromatkonzentration in g/l.

Die erhaltenen Messwerte einer Stammlösung wurden für die HPLC-Kalibrierung in einem Bereich zwischen 0,01212,3mg/l und 12,3mg/l verwendet.

2b. Analyse des Perbromats mittels IC

Zur Analyse wurde eine HPLC-Anlage des Typs *Metrohm 761 Compact IC* einschließlich Leitfähigkeitsdetektor mit chemischer Suppression und 831 Autosampler eingesetzt. Die chromatographische Trennung erfolgte mittels einer monolithischen *Dual 4-50/4,6* - Trennsäule (*Metrohm*) mit angepasster Vorsäule. Die Flussrate des Eluenten betrug 1,75ml pro Minute, eingestellt über ein isokratisches Eluentenprogramm. Das Injektionsvolumen betrug 1000µl.

Der Peak bei einer Retentionszeit von ca. 11min entsprach dem Perbromat. Die Nachweisgrenze für die Perbromatanalyse lag bei ca. 10µg/l. Die **Abbildungen 1-4** zeigen entsprechende Angaben.

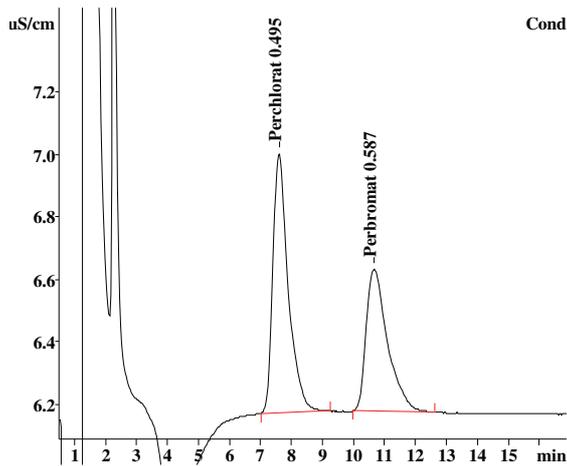


Abb. 1 Chromatogramm mit einem Perchloratpeak und einem Perbromatpeak (Konzentration in mg/l)

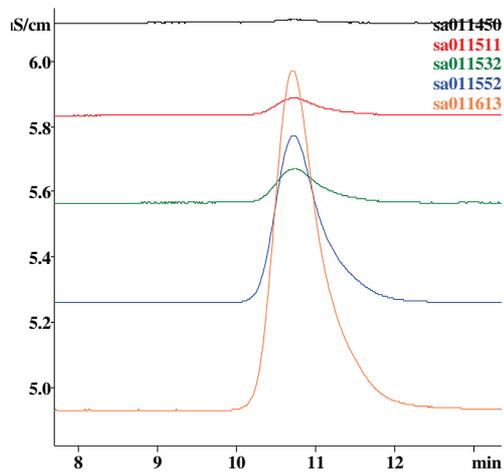


Abb. 2 Perbromatpeaks bei verschiedenen Perbromatkonzentrationen im Konzentrationsbereich 0,01 – 6,15 ppm

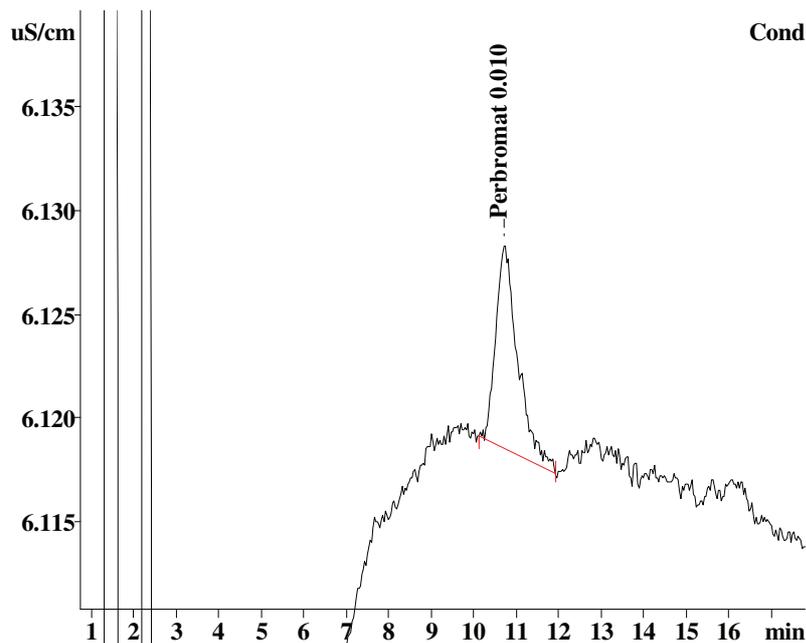


Abb. 3 Nachweisgrenzenmessungen für die Perbromatanalyse

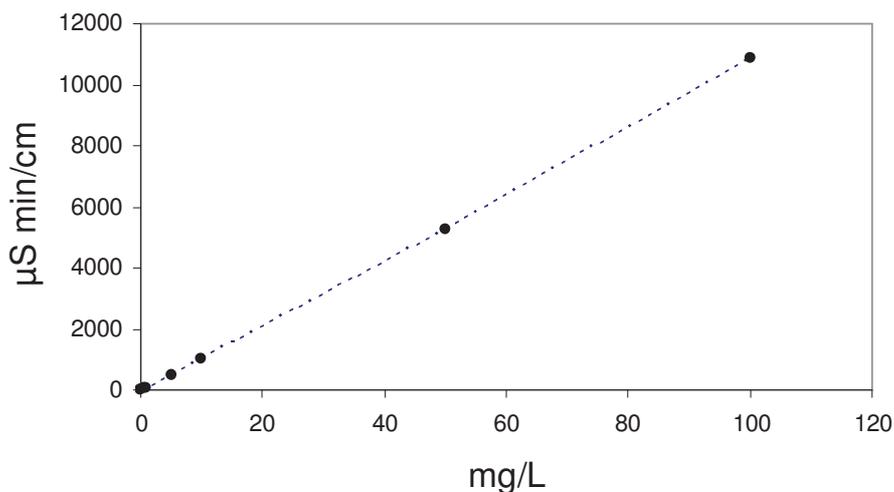


Abb. 4 Kalibrierungskurve für Perbromat

3.2.5. Bestimmung von AOX

Zur AOX-Analyse wurde ein AOX TOX10-Gerät der Firma *Mitsubishi* mit *Sample Preparator* und *Microcoulometer* von *ABIMED* eingesetzt. Es wurde eine 4-Elektrodenmesszelle mit einer Kathode *TX 2 ECT*, einer Anode (Arbeitselektrode) *TX2 EGE* einer Sensorelektrode *TX 2 EAQ* und einer Referenzelektrode *TX 2 ERE* von *Mitsubishi* eingesetzt. Als Elektrolyt diente eine Na-Acetat-Lösung mit einer Konzentration von 1,35g/l und Eisessig (850ml/l). Für die Kalibrierung wurde ein Standard von 4-Chlorphenol der Firma *Fluka* und 0,01M HCl von *Merck* eingesetzt. Kalibrierungen wurden täglich mit 10µl, 20 µl, 30 µl, 40 µl und 50 µl 0,01M HCl-Lösung und 4-Chlorphenol (10µg/l) überprüft. Für die AOX-Adsorption wurde Aktivkohle des Typs *a1* von *Envirotech* verwendet.

Es wurden von jedem Versuch zwei Proben (jeweils 0,5l) genommen. Eine Probe wurde nach 0,5h und die andere nach 24h mit 0,1N Na₂S₂O₃ gestoppt und mit 0,8ml konz. HNO₃

angesäuert. Für jede Probe (nach 0,5h und 24h) wurden drei Messungen notwendig. Es wurden für jede Messung in 100ml Probe 5ml Nitratstammlösung (NaNO_3 -17g/l, HNO_3 -1,4ml/l) eingesetzt. Der pH-Wert wurde mit HNO_3 auf ca. 2 und 3 eingestellt. Danach wurde die Probe durch zwei, mit Aktivkohle gefüllte Säulen mit einem Durchfluss von 3,3ml/min geleitet. Im Anschluss wurde jede Säule mit 25ml Nitratwaschlösung (20-mal verdünnte Nitrat-Stammlösung) mit einer Durchflussrate von 3ml/min gewaschen, um vorhandene anorganische Halogenidrückstände zu entfernen. Die beladene Aktivkohle wurde bei einer Temperatur von 950°C im *TOX-10* verbrannt. Das im Verbrennungsprozess entstehende Wasser wurde in einer Trockenfalle mit Schwefelsäure gebunden. Die Halogenwasserstoffe wurden in einer Essigsäurelösung der Messzelle aufgefangen und mittels mikrocoulometrischer Titration vermessen. Das Ergebnis wurde in $\mu\text{g}[\text{Cl}]/\text{l}$ angegeben. Der Messbereich lag zwischen 2 und 20 $\mu\text{g}[\text{Cl}]/\text{l}$.

3.2.6. Bestimmung von THM mittels Gaschromatographie

Zur THM-Analyse wurde der Gas-Chromatograph (GC) *Auto System XL* von *Perkin Elmer* mit einem ECD Detektor sowie ein *Headspace Sampler HS40* (HS) von *Perkin Elmer* eingesetzt. Die chromatographische Trennung erfolgte mittels einer *DMS Säule* von *Perkin Elmer* mit einer Länge von 50m und einem Durchmesser von 0,32mm sowie mit einer stationären flüssigen Phase. Die Proben wurde in 22ml *Headspace Vials* pipettiert und jeweils mit einem mit PTFE beschichteten *Septum* verschlossen. Als flüssige Phase diente *Permaphase DMS* (1 μm), als Trägergas wurde Helium und als Make-up-Gas wurde ein Argon-Methan Gemisch verwendet. Für die Bestimmung von THM mittels Gaschromatographie wurde eine spezielle Methodik erarbeitet. Dazu wurden folgende HS-Bedingungen eingestellt: Verweilzeit-0,2min, Druckaufbauzeit-0,7min, Injektionszeit-0,15min, Thermostatierzeit-30min, Probentemperatur-75°C, Nadeltemperatur-95°C, Transfertemperatur-110°C. Der GC wurde nach folgendem Programm betrieben: Die Anfangstemperatur von 80°C wurde während 10min gehalten. Die Probe wurde 7min mit einer Heizrate von 20°C pro Minute auf 150°C erhitzt.

Für die Vorbereitung der Kalibrierlösungen und für eine Verdünnung von Proben wurde in 30min ausgekochtes Trinkwasser verwendet. Zur Vorbereitung einer Standardreihe zur THM-Kalibrierung (0,1 $\mu\text{g}/\text{l}$, 0,5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 1,0 $\mu\text{g}/\text{l}$, 5,0 $\mu\text{g}/\text{l}$, 10,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ und 15,0 $\mu\text{g}/\text{l}$) wurde als Standard *Trihalogenmethan Cal Mix* von *Supelko* verwendet. Dieser Standard bestand aus vier in Methanol gelösten Komponenten: Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlor-methan und Bromoform, jeweils mit einer Konzentration von 2mg/ml.

Die THM-Proben (10ml) wurden nach 0,5 und 24h durch Zugabe von 0,1N Natriumthiosulfat abgestoppt und danach vermessen. Der THM-Messbereich lag zwischen 0,1 und 15 $\mu\text{g}[\text{THM}]/\text{l}$.

3.2.7. Messung von pH-Werten und Leitfähigkeit des Wassers

Die Messung des pH-Wertes der Wässer wurde mit Hilfe eines pH-Messgeräts *pH597-S* der Firma *WTW* durchgeführt. Die Leitfähigkeit der Wässer wurde mit dem Leitfähigkeitstaschenmessgerät *LF340* mit einer Standard-Leitfähigkeitsmeßzelle *TetraCon 325* von *WTW* gemessen.

3.2.8. Toxikologie

Ausgewählte toxikologische Voruntersuchungen von elektrochemisch behandeltem Leitungswasser wurden am UBA in Bad Elster in der Zeit vom 14.-16.06. 2010 durchgeführt. Ziel der Versuche war eine toxikologische Vorbewertung von Trinkwasserdesinfektionsproben nach der Elektrolyse.

Für die Elektrolyse wurde Bad Elsteraner Trinkwasser verwendet. Weil Bad-Elster-Wasser nur ca. 2,4mg/l Chlorid beinhaltet, wurde der Chloridgehalt im Wasser durch Zugabe von 0,4M NaCl-Lösung (2,5ml auf 1 Liter Leitungswasser) auf ca. 38 mg/l angehoben. Es wurden zwei verschiedene rotierende Anoden - eine bordotierte Diamantelektrode (BDD) und eine

Mischoxidelektrode (MIO) (Elektrodenfläche jeweils 10 cm²) verwendet. Die Anodendrehzahl betrug 300U/min, das Volumen des Wassers 0,1l. Zwei Anodenstromdichten (100 A/m² und 200 A/m²) wurden in den Versuchen eingestellt. Die produzierte Aktivchlormenge lag im Bereich 0,3-6mg/l. In jedem Einzelversuch wurde nur eine Probe (insgesamt sechsmal) analysiert, d.h. in einem Versuch eine Probe nach 0,5 Minuten (6x), im anderen Versuch eine Probe nach 1 min (6x) usw. mit Abstoppszeiten nach 30 Minuten (3x) und nach 24 h (3x). Die Proben wurden photometrisch auf Aktivchlor analysiert. Für toxikologische Untersuchungen waren somit von jedem Versuch 6 Proben zu 10ml notwendig: Die ersten drei Proben wurden nach 30min mit 0,1ml von 0,1M Na₂SO₃ gestoppt, die anderen drei nach 24h. Die Null-Proben (jede ebenfalls 3mal) wurden von Leitungswasser (Elsterwasser-EW), von Leitungswasser mit Chloridzugabe (EW+Cl⁻) und von mit Sulfit gestoppter Probe (EW+Cl⁻ + Na₂SO₃) genommen. In jeder Versuchsreihe wurden 6 Null-Proben entnommen. Die ersten drei wurden nach 30min, die zweiten drei nach 24h mit Sulfit gestoppt. Die Proben wurden vor Ort auf Toxizität von den UBA-Kollegen analysiert und ausgewertet. Es wurden die Gentoxizität nach dem Ames-Test und Mikrokerntest, sowie die Zytotoxizität nach Nekrose P1 und ROS-Bildung geprüft. Analoge Versuche mit dem gleichen Wasser wurden danach an der HS Anhalt in Köthen wiederholt. Die Proben wurden weiterhin auf Aktivchlor und Ozon sowie auf Chlorat, Perchlorat, Bromat und Nitrit analysiert. THM-Werte wurden nach 0,5h und 24h bestimmt.

3.3. Verwendete Wässer

3.3.1. Vorbereitung synthetischer Wässer

Es wurden für die Projektarbeiten drei Wassertypen synthetischen Wassers verwendet. Das Modellwasser mit einer Chloridkonzentration von 240mg/l wurde aus entionisiertem Wasser durch eine Zugabe von NaCl hergestellt. Zwei andere Modellwässer-MW-1 sowie MW-2 wurden durch Zugabe von Stammlösungen (SL) in entionisiertem Wasser nach **Tabelle 1** angesetzt.

Tabelle 1 Herstellung und Zusammensetzung von MW-1 und MW-2

Stoff in SL	Stoff in SL g/l	Ion	Ion in SL g/l	MW-1 ml(SL)/l	MW-1 mg/l	MW-2 ml(SL)/l	MW-2 mg/l	MW-1 mg/l	MW-2 mg/l
CaCl ₂ · 2H ₂ O	86,9	Cl ⁻	42,0	0,5	20	2,5	105	20	250
		Ca ²⁺	23,6	0,5	12	2,5	59		
MgSO ₄ · 7H ₂ O	77,9	SO ₄ ²⁻	30,4	2,0	60	6,6	200	60	200
		Mg ²⁺	7,7	2,0	15	6,6	51		
NaHCO ₃	67,2	HCO ₃ ⁻	48,8	2,5	122	2,5	122		
KBr	1,5	Br ⁻	1,0	0,1	0,1	1,0	1	0,1	1
NaNO ₃	13,7	NO ₃ ⁻	10,0	1,0	10	5,0	50	10	50
NaCl	49,7	Cl ⁻	30,2			4,8	145		
Na ₂ SO ₄	1,5	SO ₄ ²⁻	1,0						
KI	1,3	I ⁻	1,0			0,1	0		0,1
						Gesamthärte °dH		5	20
						pH-Wert		8,5	8,3

MW-1 repräsentierte ein reales Wasser mit kleinerer Wasserhärte und hatte folgende Zusammensetzung: Cl⁻=20mg/l, SO₄²⁻=60mg/l, Br⁻=0,1mg/l, NO₃⁻=10mg/l, Gesamthärte=5°H, pH=8,5. MW-2 repräsentierte ein reales Wasser mit größerer Wasserhärte und hatte

folgende Zusammensetzung: Cl^- =250mg/l, SO_4^{2-} =200mg/l, Br^- =1mg/l, NO_3^- =50mg/l, I^- =0,1g/l, Gesamthärte=20 °H, pH=8,3.

3.3.2. Auswahl von realen Wässern

Für den größten Teil der Versuche wurde Leitungswasser aus dem Wasserwerk der MIDEWA in Köthen mit folgender Zusammensetzung verwendet: F^- =0,19mg/l Cl^- =36mg/l, Br^- =0,04mg/l, NO_3^- =15mg/l, SO_4^{2-} =242mg/l, Na^+ =10mg/l, Mg^{2+} =23mg/l, Ca^{2+} =148mg/l, TOC =2mg/l verwendet (s.a. **Abb. 5**). Für Versuche mit unbehandeltem Wasser wurde ein Gemisch aus Brunnenwasser und Fernwasser aus dem Wasserwerk der MIDEWA (Köthen) im Verhältnis 1:2 hergestellt. Danach hatte das unbehandelte Wasser folgende Zusammensetzung: Cl^- =40mg/l, Br^- =0,05mg/l, NO_3^- =14mg/l, SO_4^{2-} =195mg/l, TOC =2mg/l.

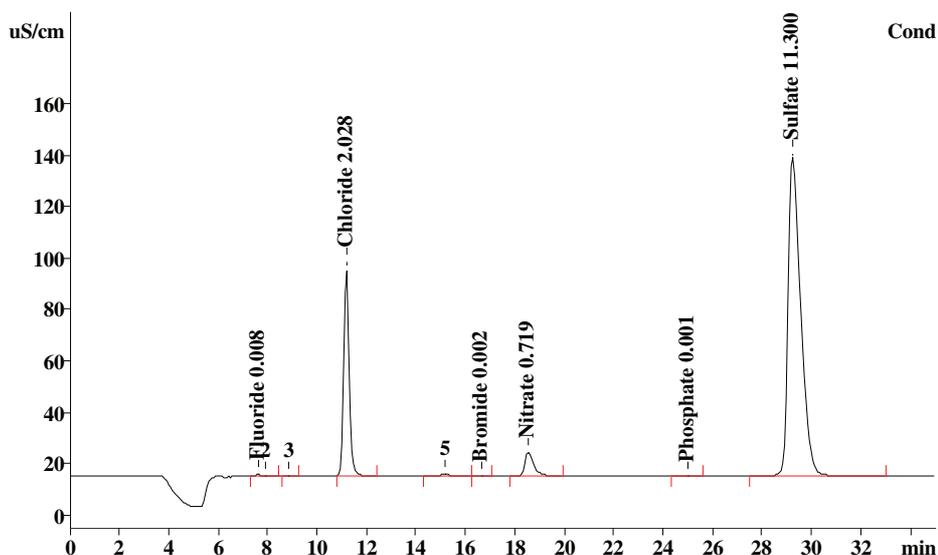


Abb.5 Chromatogramm von Leitungswasser (Verdünnung:1/20): F^- =0,18mg/l, Cl^- =40,6mg/l, Br^- =0,04mg/l, NO_3^- =14,8mg/l, HPO_4^{2-} =0,02mg/l, SO_4^{2-} =226mg/l

3.3.3. Aufstockung mit Chlorid und Bromid

Für die Vorbereitung von Wässern mit erhöhten Chlorid- oder Bromidkonzentrationen wurde Leitungswasser aus dem Wasserwerk der MIDEWA in Köthen mit einer Chloridkonzentration von ca. 40mg/l und einer Bromidkonzentration von ca. 0,04mg/l verwendet. Dieses Leitungswasser wurde mit NaCl auf Chloridkonzentrationen von 100mg/l, 130mg/l und 250mg/l oder mit KBr auf Bromidkonzentrationen von 1mg/l, 5mg/l und 10mg/l aufgestockt.

3.4. Beschreibung von Anlagen und Prozessparametern

Die Teststände wurden an der HS Anhalt gefertigt. Die Durchflusszelle für die Prüfung von Elektroden wurde aus Plexiglas konstruiert (**Abb. 6**). In dieser Zelle wurden Elektroden der Firmen „A“ und „B“ untersucht. Die Firma „C“ hatte eine eigene Zelle zur Verfügung gestellt. Für Versuchen mit BDD-Elektroden wurden Elektroden von *CONDIA*S eingesetzt.



Abb.6 Durchflusszelle für die Elektrodenprüfung im Teststand nach **Abb. 7**

3.4.1. Versuchszelle und Versuchsstand für die Prüfung von Elektroden der Firmen „A“ und „B“

Der errichtete Teststand ermöglichte eine kontinuierliche (**Abb. 7**) sowie diskontinuierliche (**Abb. 8**) Prozessführung. Die Konstruktion der Testzelle ist in **Abb. 9** angedeutet. Für den Stand notwendige Geräte, Vorlagen und Schlauchverbinder wurden von der HS Anhalt zur Verfügung gestellt. Die Lösungen wurden im Bereich von 10 bis 50 °C thermostatiert. Die Prozessführung war sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich (Wasservolumina von 6l). Es wurde ein Wasserdurchsatz von 0,2m³/h bei der kontinuierlichen und Durchsätze von



0,2m³/h, 0,4m³/h, 0,6m³/h, und 0,8m³/h bei der diskontinuierlichen Versuchsführung realisiert. Die Konstruktion der Testzelle ermöglichte relativ gleichmäßige Strömungsprofile. Die Testzelle war mit zwei parallelen Mischoxidplattenelektroden ausgestattet, d.h. mit einer Anode und Kathode mit einer Arbeitsfläche von jeweils 0,5dm². Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 4mm. Alle Versuche wurden bei drei Stromdichten, 50A/m², 100A/m² und 200A/m², durchgeführt. Die Zelle arbeitete wahlweise mit einem Gleichrichter mit einer Stromumpoleinheit. Zur Verhinderung einer kathodischen Kalkbildung wurden die Elektroden nach 15min umgepolt. Zwischen den Umpolphasen herrschte eine zweiminütige stromlose Pause.

Abb.7 Photo des Teststands mit wahlweise größeren Vorlagen (rechts im Bild)

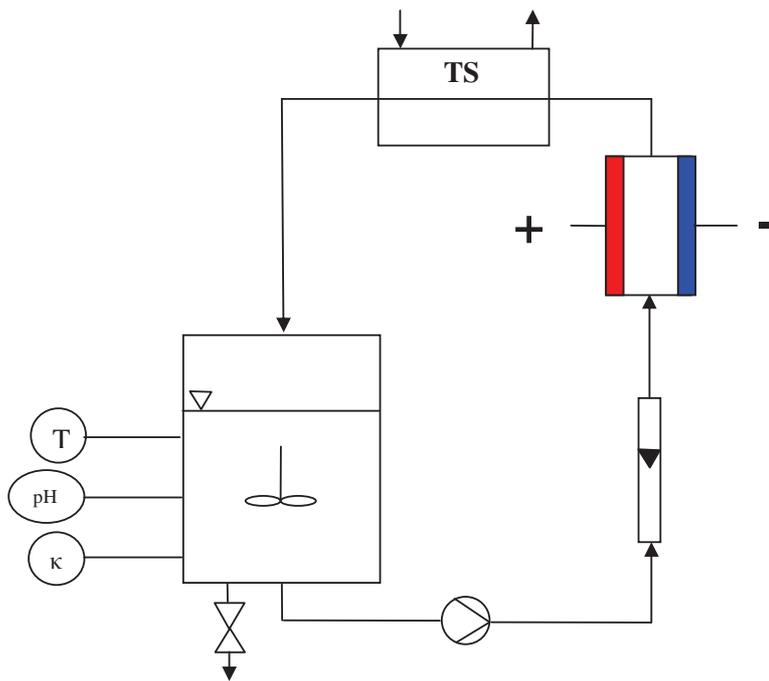


Abb. 8 Diskontinuierliche Prozessführung (TS-Thermostat)

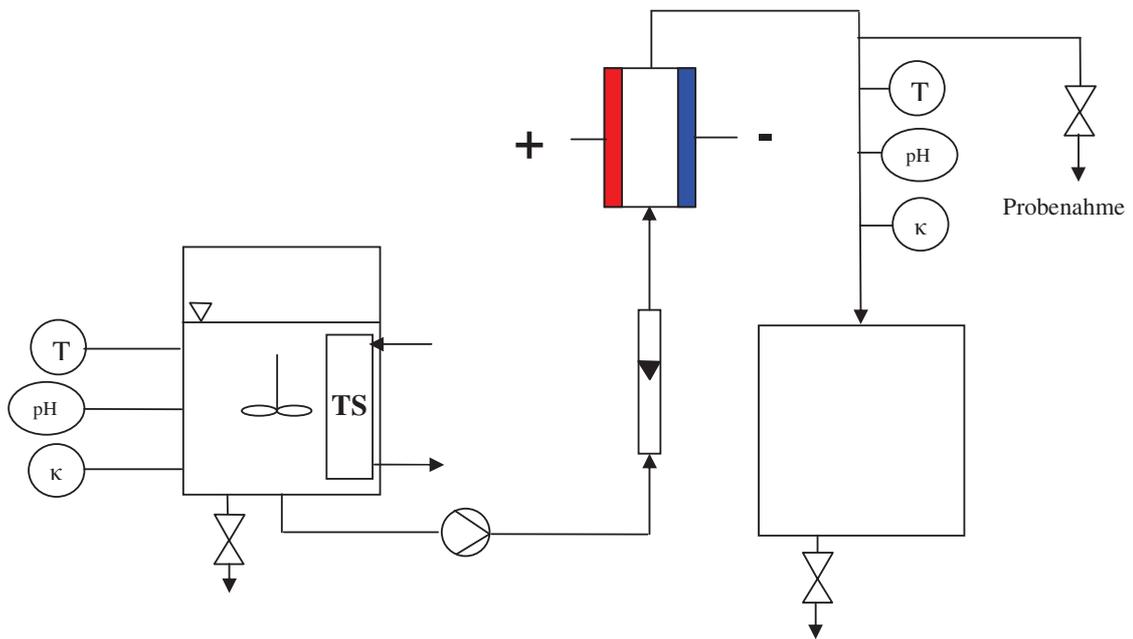


Abb. 9 Kontinuierliche Prozessführung

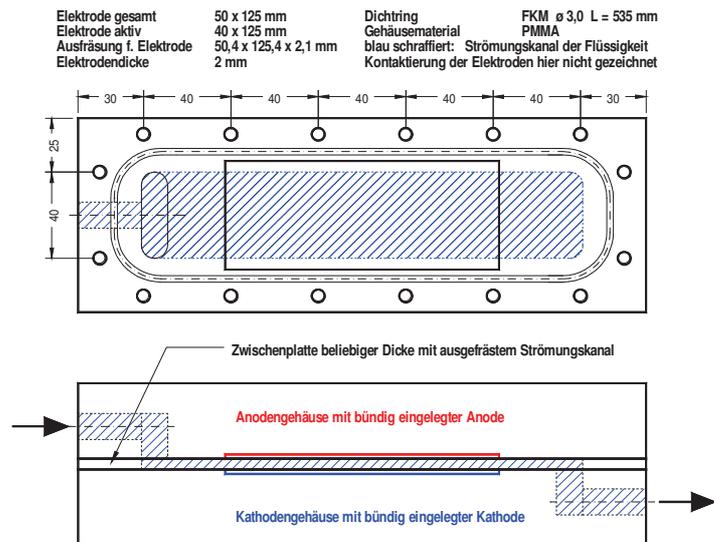


Abb. 10 Aufbau der verwendeten Testzelle

3.4.2. Beschreibung der Versuchszelle der Firma „C“ und des Versuchstands

Die Wasservorlage betrug maximal 4L. Die Lösungen wurden in einem Bereich zwischen 10-50°C thermostatiert. Die Prozessführung war sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich. Es wurden Wasserdurchsätze von 0,02m³/h, 0,04m³/h, und 0,06m³/h realisiert. Die Testzelle besaß eine Mischoxidelektrode als Anode und eine Edelstahlelektrode als Kathode mit einer Arbeitsfläche von je 0,93dm². Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 1mm. Die Zelle arbeitete mit einem Gleichrichter ohne Stromumpoleinheit bei drei Stromdichten: 50A/m², 100A/m² und 200A/m². Zur Verhinderung der kathodischen Kalkbildung wurden die Elektroden nach 12 Arbeitsstunden mit 20% HNO₃ gewaschen. Der Stand ist in **Abb. 11** dargestellt.



Abb.11 Versuchsstand und Versuchszelle der Firma „C“

3.4.3. Zelle für Versuche mit einer BDD-Elektrode

Die diskontinuierlichen Diamantelektrodenversuche wurden in einer Elektrolysezelle mit rotierender Anode und einem Volumen von 0,1l durchgeführt. Es wurden die Modellwässer (MW-1 und MW-2) verwendet mit einer Zusammensetzung nach dem Entwurf der Prüfvorschrift, die im Projektzeitraum erarbeitet wurde. Die Wässer wurden bei 20°C thermostatiert. Das Wasservolumen in der Elektrolysezelle betrug 0,1l. Als Anode diente eine mit 100U/min, 300U/min, 500U/min rotierende BDD-Elektrode mit einer aktiven Fläche von 10cm². Die Kathode war eine Mischoxid-Elektrode (Streckmetall). Der Abstand zwischen den Elektroden betrug ca. 4mm. Alle Versuche bei Anodenstromdichten von 10A/m², 50A/m², 100A/m² und 200A/m² wurden für einen besseren Vergleich bei gleichen spezifischen Ladungsflüssen in einem Bereich bis 0,167Ah/l durchgeführt.

Kontinuierliche Versuche wurden in einer Durchflusszelle realisiert. Die Wasservorlagen betragen maximal 3l. Die Lösungen wurden bei 20°C thermostatiert. Die Prozessführung wurde kontinuierlich bei einem Wasserdurchsatz von 0,02m³/h realisiert. Die Testzelle besaß als Anode und als Kathode BDD-Elektroden, mit einer Arbeitsfläche von je 10cm². Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 4mm. Alle Versuche wurden bei Anodenstromdichten von 100A/m², 200A/m² und 300A/m² durchgeführt. Die Zelle arbeitete mit einem Gleichrichter ohne Stromumpoleinheit. Die Kalkentfernung erfolgte durch eine Elektrodenreinigung mit Essigsäure.

3.5. Versuchsprogramm

Die Untersuchung der Elektroden wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

- Vorbereitung der Elektroden
- Versuche mit einem synthetischen Wasser
- Versuche mit Leitungswasser
- Versuche mit Chloridaufstockung
- Versuche mit Bromidaufstockung
- Versuche mit unbehandeltem Wasser
- Versuche mit MW-1 und MW-2

Zunächst erfolgte eine Elektrodenkonditionierung durch diskontinuierliche Elektrolyse innerhalb 2h bei einer Stromdichte von 200A/m² unter Verwendung von Leitungswasser. Im Falle der Elektrodenuntersuchung der Firmen „A“ und „B“ wurde eine Umpolung realisiert. Durch die Konditionierung wurden die Elektrodenoberflächen gereinigt und aktiviert. Die weiteren Elektrolyseversuche wurden diskontinuierlich und kontinuierlich in einem Stromdichtenbereich zwischen 50 A/m² und 300A/m² durchgeführt. In den diskontinuierlichen Versuchen wurden zeitabhängig die Proben aus einer Elektrolysevorlage entnommen. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wurden Proben direkt am Zellenaustritt entnommen. Die Proben wurden auf freies Chlor, teilweise auf Ozon und Peroxid sowie auf Nebenprodukte wie Chlorit, Chlorat, Chlordioxid, Perchlorat, Bromat, Perbromat, Nitrit analysiert. Die Analyse von Aktivchlor, Ozon, Wasserstoffperoxid und Chlordioxid erfolgte unmittelbar nach den Probenahmen. Die Anionen wurden innerhalb von maximal 40h analysiert. Die Proben wurden bis zur Analyse in einem Kühlschrank bei einer Temperatur von 15°C aufbewahrt. Dafür wurden Proben in einem Kühlschrank bei einer Temperatur von 15°C aufbewahrt. THM und AOX wurden 0,5h und 24h nach der Elektrolyse analysiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1. Untersuchung von Elektroden der Firma "A" (Mischoxidelektroden)

4.1.1 Diskontinuierliche Versuche unter Verwendung von Leitungswasser

In diskontinuierlichen Versuchen mit Leitungswasser zeigte sich, dass eine deutliche Bildung von Aktivchlor erst ab Stromdichten von 100A/m^2 einsetzt (**Abb.12**). Bei einer Stromdichte von 50A/m^2 war die Bildung freien Aktivchlors sehr gering (maximal $0,18\text{ mg/l}$). Die Bildung von Aktivchlor erwies sich als konvektionsabhängig und sank mit steigender Konvektion. So war die Aktivchlorbildung z.B. bei einer Durchflussrate von $0,2\text{m}^3/\text{h}$ dreimal größer als bei $0,6\text{m}^3/\text{h}$.

Es wurde im Bereich von 50A/m^2 - 200A/m^2 keine Bildung von Chlorit und Chlorat festgestellt. Es wurden weder Ozon noch Wasserstoffperoxid nachgewiesen

Die **Abb. 13-14** zeigen die THM-Bildung in elektrochemisch behandeltem Leitungswasser bei Stromdichten von 200A/m^2 und 100A/m^2 , $0,5\text{h}$ und 24h nach der Elektrolyse. Die THM-Bildung, die fast zur Hälfte aus einer Chloroformbildung bestand, wuchs mit Erhöhung der Stromdichte und Aktivchlorkonzentration. Bei einer Stromdichte von 50A/m^2 war nur eine geringe THM-Bildung zu verzeichnen. Bei Stromdichten von 200A/m^2 und 100A/m^2 war die THM-Bildung bei einem Durchsatz von $0,2\text{m}^3/\text{h}$ fast 1,5 mal größer als bei größeren Durchsatz von $0,6\text{m}^3/\text{h}$ (**Abb.15**). Dies ist wiederum auf eine größere Aktivchlorbildung bei $0,2\text{m}^3/\text{h}$ zurückzuführen. Erwartungsgemäß war die THM-Bildung nach 24h geringfügig größer im Vergleich mit Werten nach $0,5\text{h}$. Bei allen Stromdichten war die Summe der THM kleiner als $50\mu\text{g/l}$.

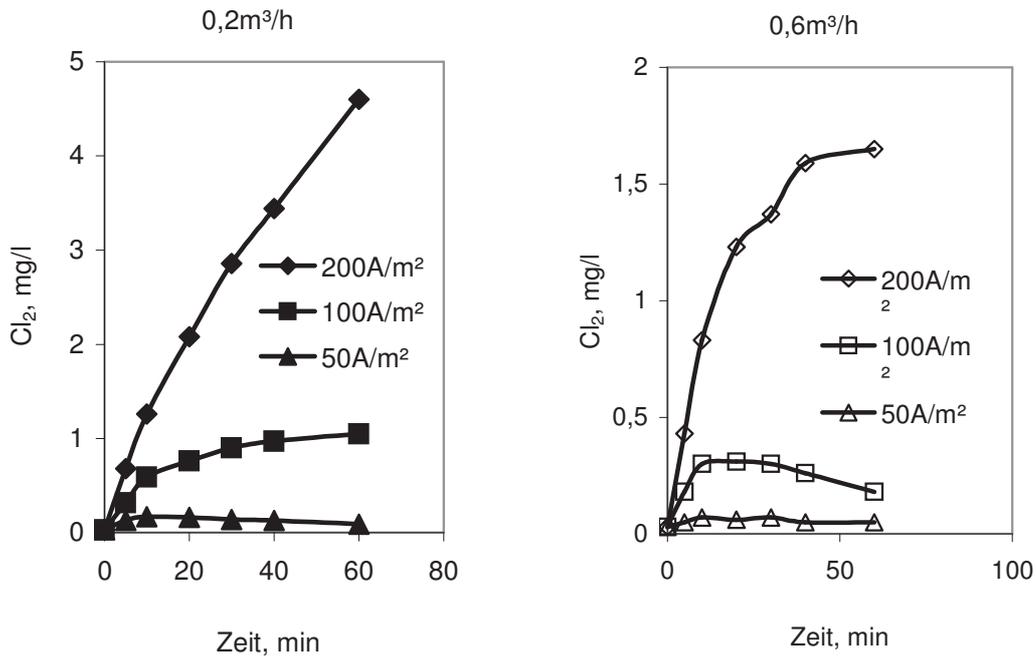


Abb. 12 Bildung von Aktivchlor an der Elektrode der Firma "A" in Leitungswasser bei verschiedenen Stromdichten und Durchflussraten von $0,2\text{ m}^3/\text{h}$ und $0,6\text{m}^3/\text{h}$

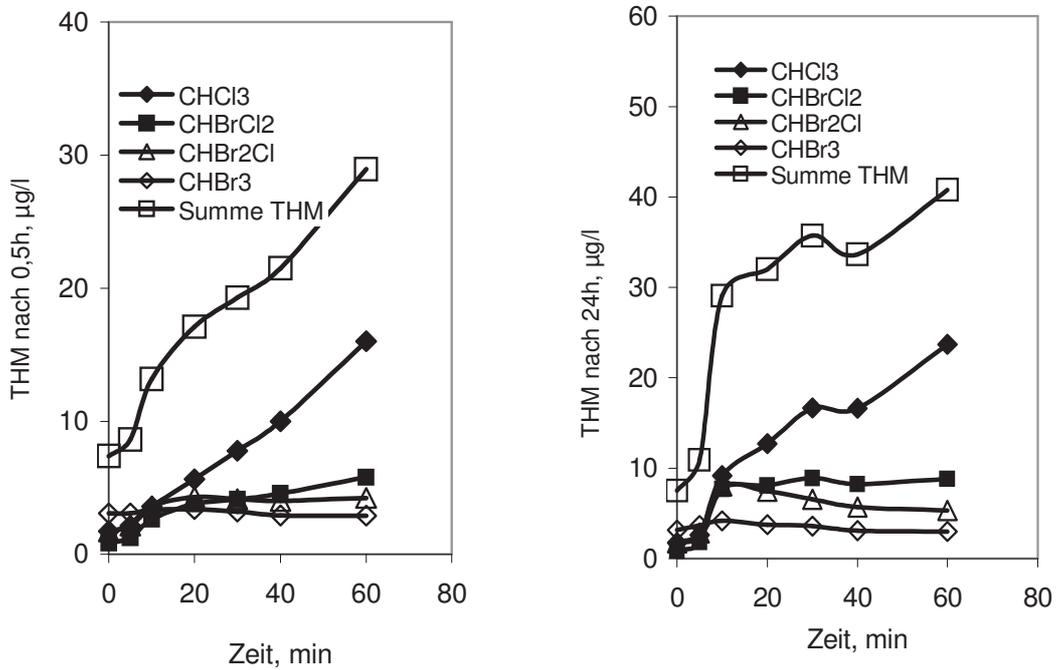


Abb. 13 Bildung von THM, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse in Leitungswasser bei einer Stromdichte von 200A/m² und einer Durchflussrate von 0,2 m³/h

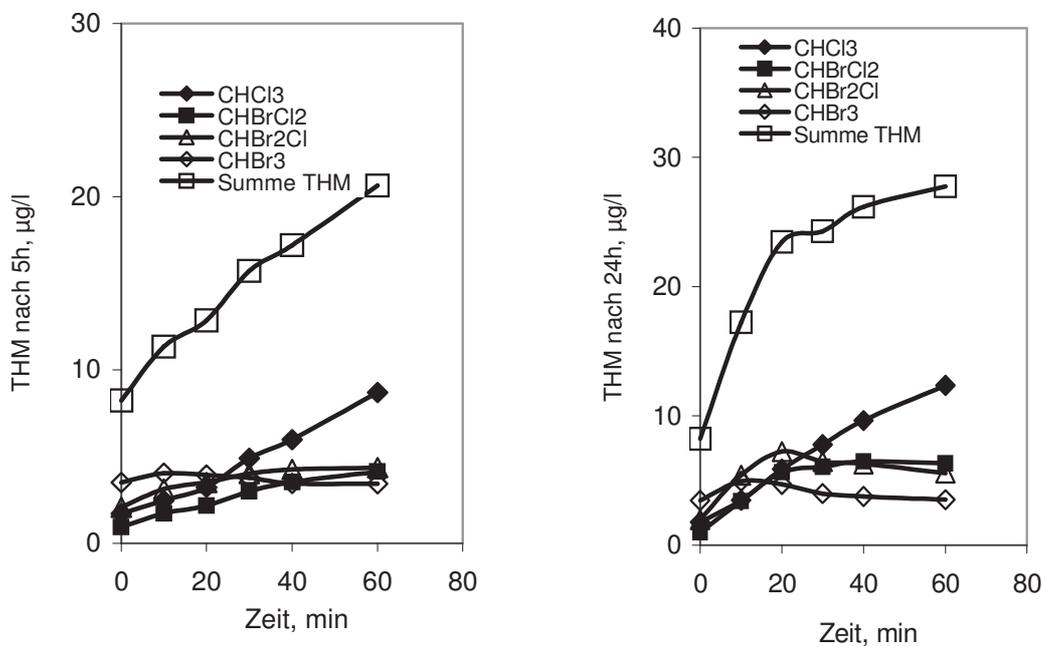


Abb. 14 Bildung von THM, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse in Leitungswasser bei einer Stromdichte von 100A/m² und einer Durchflussrate von 0,2 m³/h

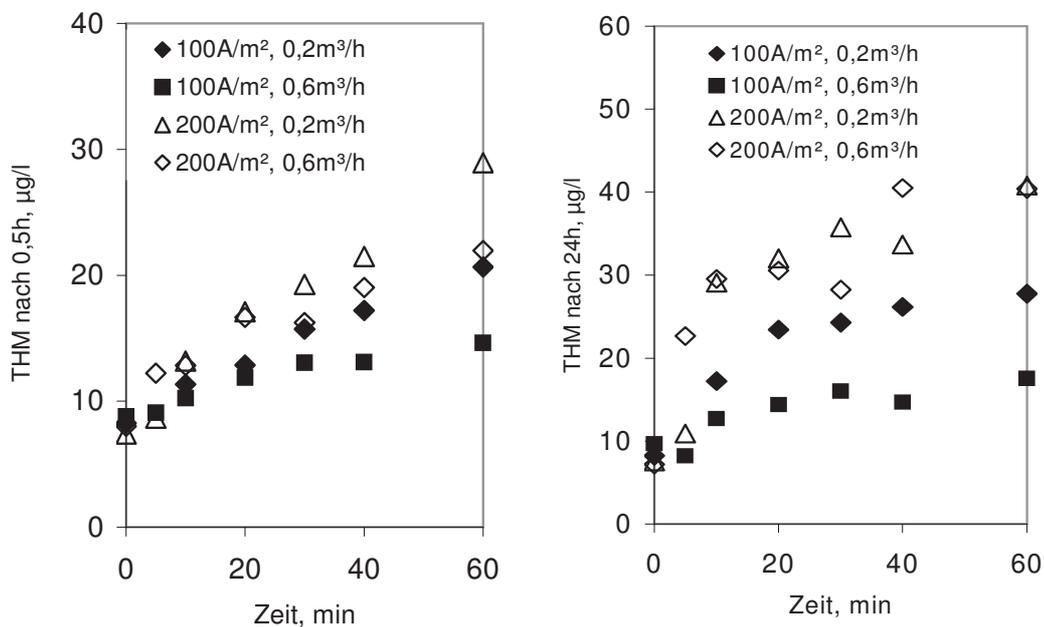


Abb. 15 Vergleich der THM-Bildung bei Durchflussraten von 0,2 m³/h und 0,6m³/h

4.1.2 Kontinuierliche Versuche unter Verwendung von Leitungswasser

Die kontinuierlichen Versuche wurden in Leitungswasser bei Wasserdurchsätzen von 0,1m³/h, 0,2m³/h, 0,4m³/h, 0,6m³/h und 0,8m³/h bei 20°C sowie bei den Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² durchgeführt. Es wurden Null-Proben sowie eine Probe nach 6 Minuten nach Beginn der Stromzuschaltung genommen. Dabei zeigte es sich auch hier, dass eine deutliche Bildung von Aktivchlor erst ab Stromdichten von 100A/m² bei einem Durchfluss von 0,1m³/h einsetzte (**Abb. 16**) und dass eine deutliche Bildung von THM auftrat (**Abb. 17 und 18**).

Das bei 100A/m² und 200A/m² und bei einem Durchsatz von 0,1m³/h behandelte Wasser wies 24h nach der Elektrolyse fast 2 bis 3mal größere THM-Werte auf, als 0,5h nach der Elektrolyse. Das bei 50A/m² behandelte Leitungswasser war bei gleichem Durchsatz durch relativ kleine THM-Werte gekennzeichnet. In allen Fällen war die Summe der THM kleiner als 50µg/l. Es wurde im Bereich von 50-200A/m² keine Bildung von Chlorit, Chlorat und Perchlorat festgestellt. Es wurden in den Untersuchungen weder Ozon noch Wasserstoffperoxid nachgewiesen.

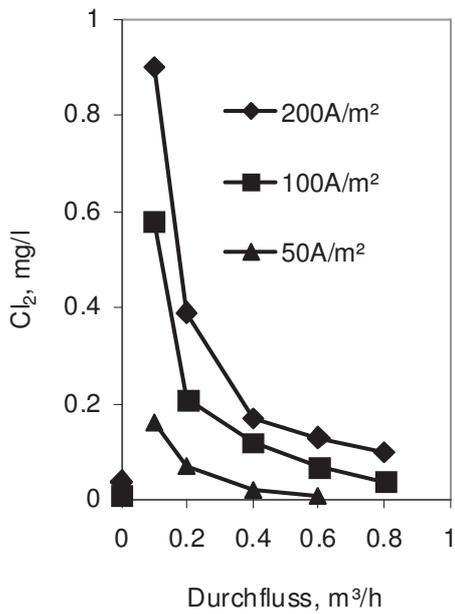


Abb. 16 Bildung von freiem Aktivchlor an der in Leitungswasser bei verschiedenen Stromdichten

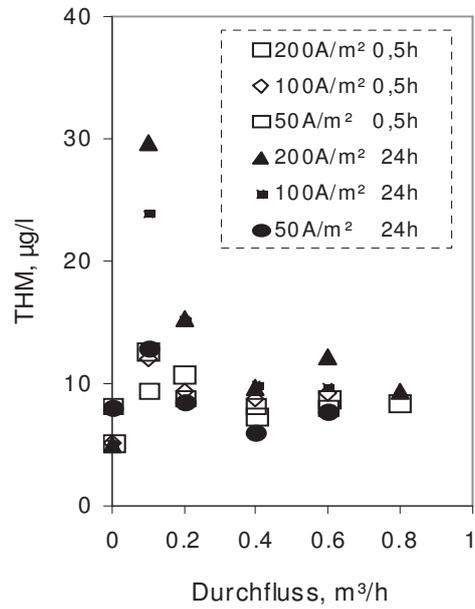


Abb. 17 THM-Bildung, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

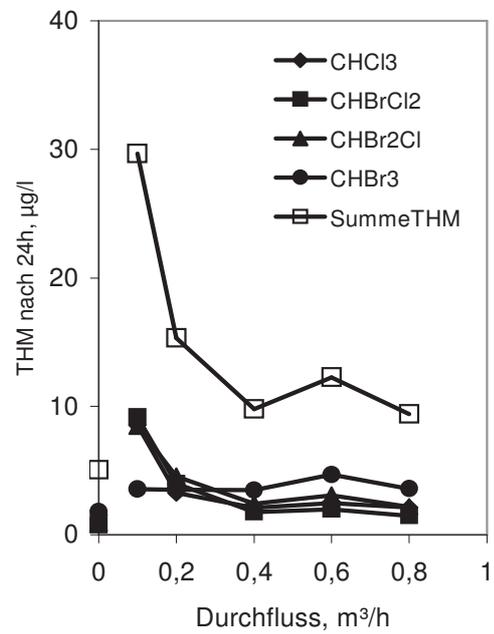
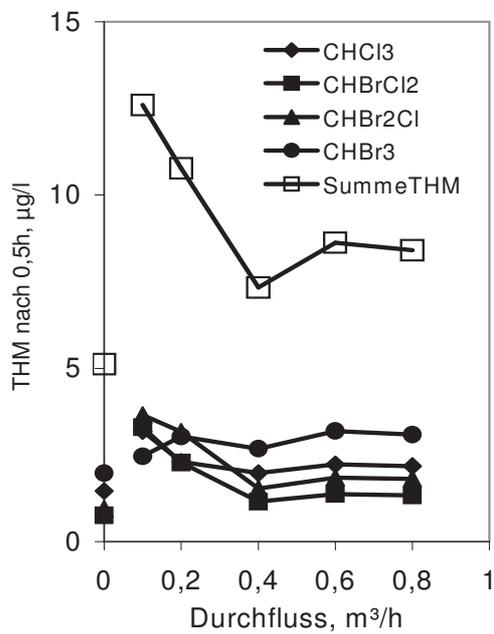


Abb. 18 THM - Bildung in kontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser bei 200A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

4.1.3 Versuche unter Verwendung von unbehandeltem Wasser

Bei diskontinuierlicher Prozessführung bei einem Durchsatz von 0,2m³/h unter Verwendung von unbehandeltem Wasser (UW) wurde eine sehr geringe Aktivchlorbildung bei den Stromdichten von 50A/m² und 100A/m² beobachtet. Bei einer Stromdichte von 200A/m² bildete sich Aktivchlor in für die Wasserdeseinfektion typischen Mengen, begleitet von einer entsprechenden THM- und AOX-Bildung (**Abb. 19**). Die THM- und AOX-Bildung bei 200A/m² bewegte sich aber im normalen Rahmen (**Tab. 2**). Bei kleineren Stromdichten wurde eine geringe THM- und AOX-Bildung festgestellt (**Tab. 3**). Es wurden kein Chlorat, Perchlorat, Chlordioxid, Bromat, Perbromat und Nitrit nachgewiesen.

Tabelle 2 Ergebnisse diskontinuierlicher Versuche mit Elektroden der Firma "A" in Leitungswasser bei 200A/m²

Zeit	Q	Cl ₂	AOX		THM	
			0,5 h	24 h	0,5 h	24 h
min	Ah/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
0	0	0,02	25	30,7	3,2	3,01
5	0,014	0,41	36,5	42,4	12,14	23,54
10	0,028	0,87	41,7	84,4	13,27	24,87
20	0,056	1,23	46,6	89,4	18,99	33,84
30	0,083	1,54	61,8	111,2	23,44	35,35
40	0,111	1,69	74,8	109	29,52	42,53
60	0,167	1,83	87	168,8	37,66	49,09

Tabelle 3 Ergebnisse diskontinuierlicher Versuche mit Elektroden der Firma "A" in Leitungswasser bei 100A/m²

Zeit	Q	Cl ₂	AOX		THM	
			0,5 h	24 h	0,5 h	24 h
min	Ah/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
0	0,000	0,02	12,8	30,2	3,23	2,77
5	0,007	0,03	19,4	25,3	4,00	3,79
10	0,014	0,07	27,3	27,2	4,42	4,40
20	0,025	0,09	33,2	24,9	4,63	4,80
30	0,036	0,07	40,6	37,3	6,07	6,18
40	0,047	0,06	32,2	35,9	6,03	5,68
60	0,069	0,04	39,3	40,1	6,94	6,67

Die kontinuierlichen Versuche mit Leitungswasser wurden bei Durchsätzen von 0,2m³/h und 0,4m³/h und Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² durchgeführt (**Tabelle 4**). Es wurde eine nur geringe Aktivchlorbildung bei einer Stromdichte von 50A/m² beobachtet. Eine signifikante Chlorbildung begann erst bei einer Stromdichte von 100A/m². Sie stieg mit der Erhöhung der Stromdichte und des spezifischen Ladungsflusses. Es wurden keine anorganischen Nebenprodukte festgestellt. Die THM- und AOX-Bildung war vergleichsweise gering.

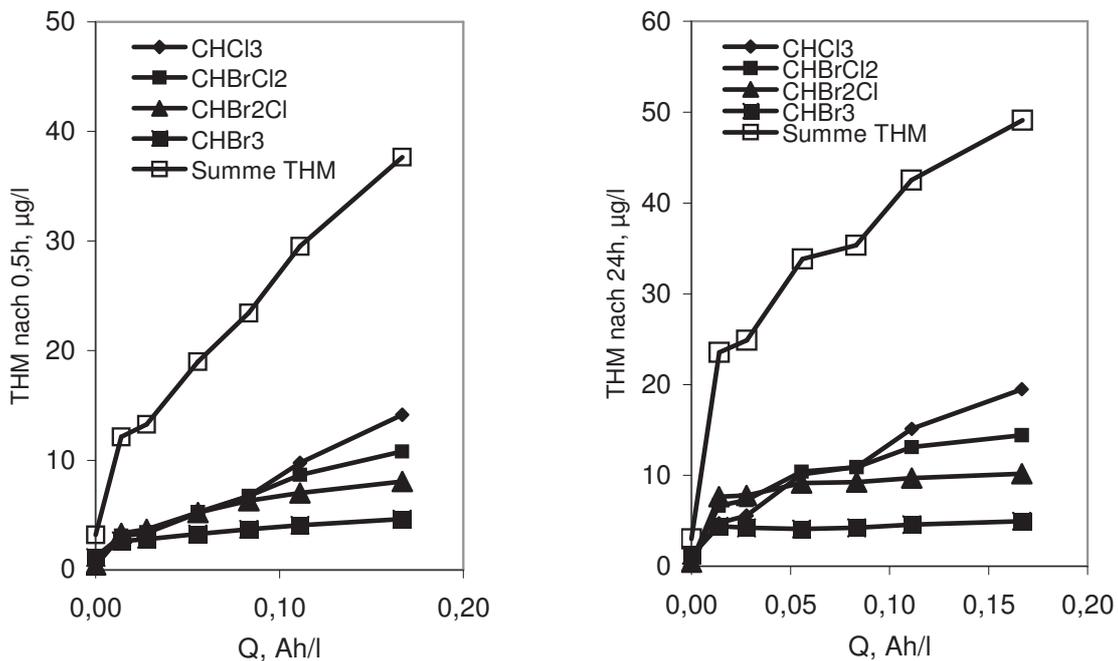


Abb. 19 THM-Bildung in diskontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser bei 200A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse (Firma "A")

Tabelle 4 Ergebnisse kontinuierlicher Versuche mit Elektroden der Firma "A" in Leitungswasser

Durchsatz	Stromdichte	Q	Cl ₂	AOX	AOX	THM	THM
m ³ /h	A/m ²	Ah/l	mg/l	0,5h	24 h	0,5h	24h
				µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
0-Probe	0	0	0,04	26,6	29,1	14,0	12,9
0,2	50	0,00125	0,07	30,6	35,7	13,8	14,1
0,2	100	0,00250	0,13	28,8	38,0	14,9	17,3
0,2	200	0,00500	0,36	40,1	49,5	15,9	26,9
0,4	50	0,00063	0,03	39,0	39,3	14,0	13,6
0,4	100	0,00125	0,13	28,8	38,0	13,8	14,9
0,4	200	0,00250	0,17	43,3	55,1	14,6	16,0

4.1.4 Versuche mit Chloridaufstockung

Für die Untersuchung des Einflusses der Chloridkonzentration auf die Bildung von Nebenprodukten bei der elektrochemischen Desinfektion wurde eine Aufstockung durch Zugabe von NaCl realisiert.

Diskontinuierliche Versuche bei Chloridkonzentrationen von 117mg/l und 250mg/l wurden bei einem Durchsatz von 0,2m³/h und Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² durchgeführt (**Abb. 20**).

Trotz der Chloridzugabe wurde keine Aktivchlorbildung bei 50A/m^2 analytisch festgestellt. Die Aktivchlorbildung bei Stromdichten von 100A/m^2 und 200A/m^2 erhöhte sich mit Vergrößerung der Chloridkonzentration und Stromdichte. Es wurden jedoch kein Chlorat, Perchlorat, Chlordioxid, Bromat, Perbromat, Nitrit und Ozon nachgewiesen.

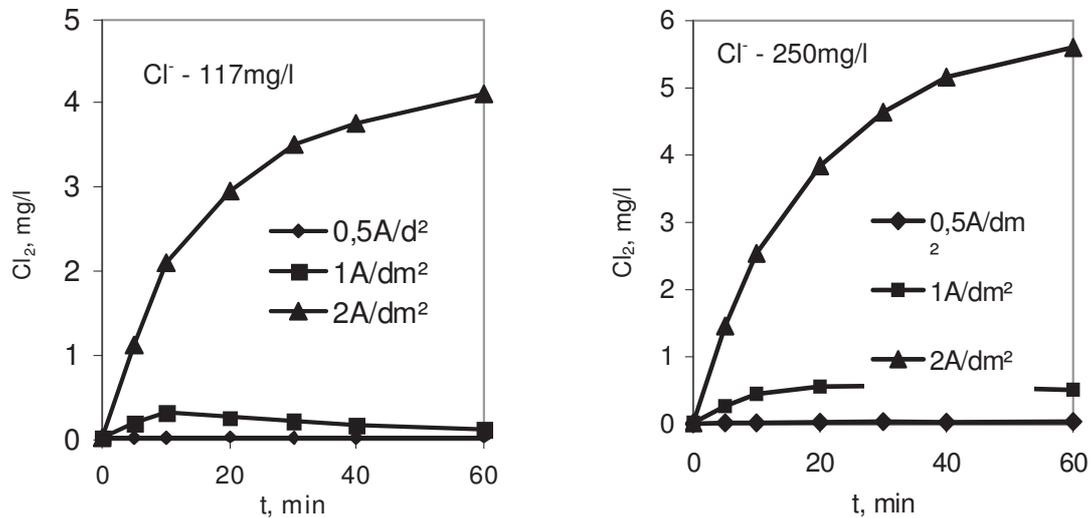


Abb. 20 Aktivchlorbildung in Leitungswasser mit Chloridkonzentrationen von a) 117mg/l und b) 250mg/l .

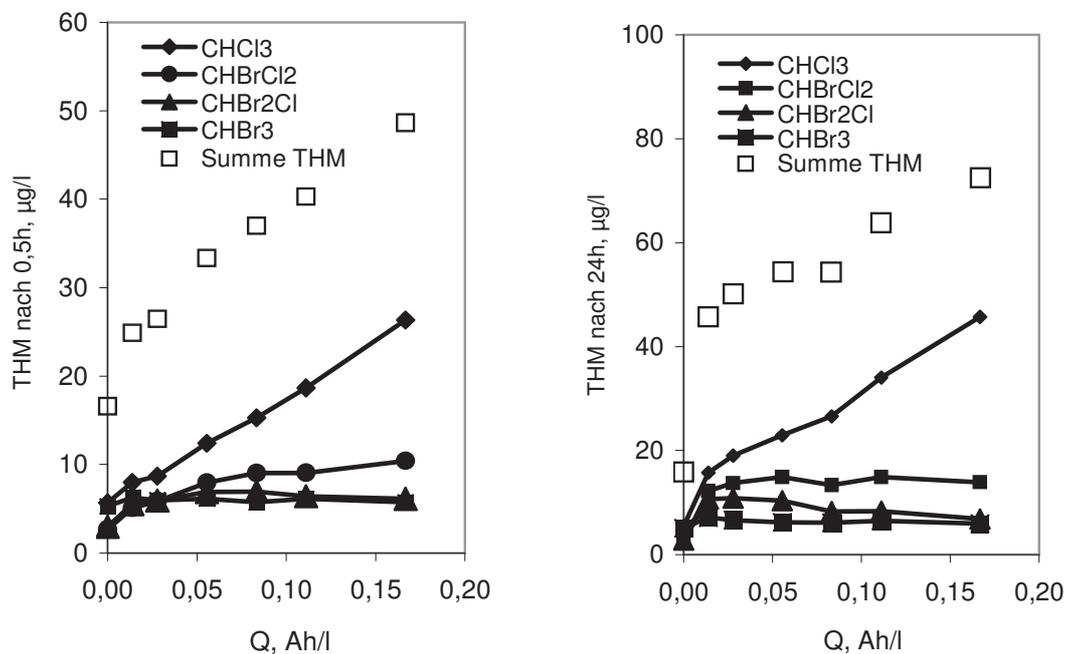


Abb. 21 THM-Bildung in kontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser (Cl^- - 250mg/l , Br^- - $0,05\text{mg/l}$, NO_3^- - 14mg/l , SO_4^{2-} - 195mg/l , TOC - 2mg/l) bei 200A/m^2 , 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

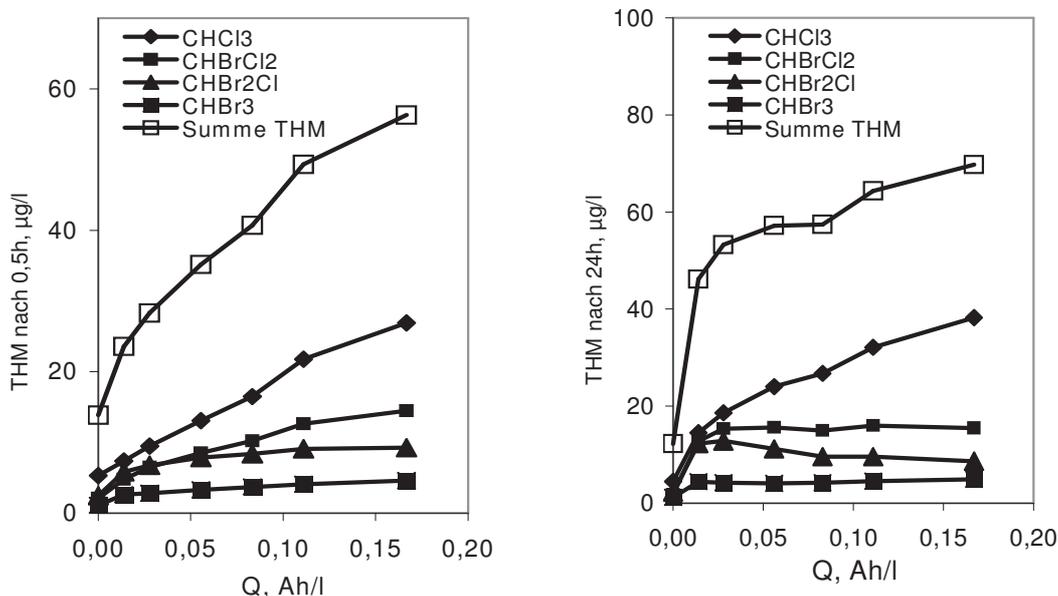


Abb. 22 THM-Bildung in kontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser ($\text{Cl}^- = 117\text{mg/l}$) bei 200A/m^2 , 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

Die **Abb. 21** zeigt die THM-Bildung in elektrochemisch behandeltem Leitungswasser (200A/m^2 , Chloridkonzentration 250mg/l) 24h nach der Elektrolyse. Die THM-Bildung, die ca. zu 50% aus einer Chloroformbildung bestand, stieg mit Erhöhung von Stromdichte und Aktivchlorkonzentration. Sie war fast 1,5mal größer nach 24h im Vergleich mit den Werten für 0,5h. Die Erhöhung der Aktivchlorkonzentration auf ca. 4mg/l führte nach 24h zu einem geringfügigen Überschreiten der $50\mu\text{g/l}$ -Grenze für THM in Trinkwasser. Analoge Ergebnisse wurden auch für die THM-Bildung in Leitungswasser mit einer Chloridkonzentration von 117mg/l festgestellt (**Abb.22**).

4.1.5 Versuche mit Bromidaufstockung

Versuche mit Bromidaufstockung wurden diskontinuierlich und kontinuierlich mit Trinkwasser ohne Zugabe von Bromid und mit einer Zugabe von NaBr (Bromidkonzentrationen von 1mg/l , 5mg/l und 10mg/l) durchgeführt. Haupttestbedingungen bei den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuchen waren: Durchflussrate von $0,2\text{m}^3/\text{h}$, Wassertemperatur von 20°C sowie bevorzugte Stromdichten von 50A/m^2 , 100A/m^2 und 200A/m^2 . In den entsprechenden Versuchen wurde der Einfluss von Bromid auf die Bildung von Nebenprodukten untersucht. In allen Versuchen mit Leitungswasser ohne Bromidzugabe wurde kein Bromat gefunden. Die Summe von gemessenen THM-Werten war stets kleiner als $50\mu\text{g/l}$.

Dagegen wurde in Leitungswasser mit Bromidzugabe bei Bromidkonzentrationen von 1mg/l , 5mg/l und 10mg/l ein deutlicher Anstieg der THM-Bildung beobachtet. Dies war besonders markant in den diskontinuierlichen Versuchen bei Stromdichten von 200A/m^2 und 100A/m^2 (**Abb. 23 und 24**). Die THM-Bildung stieg erwartungsgemäß mit Erhöhung der Stromdichte an. Bei einer Stromdichte von 200A/m^2 wurden die größten Anstiege gemessen. Die THM-Bildung stieg im Wesentlichen durch eine verstärkte Bromoformentwicklung (**Abb. 25**). 24h nach der Elektrolyse war die THM-Bildung wiederum größer als nach 0,5h. In den kontinuierlichen Versuchen (Durchsatz $0,2\text{m}^3/\text{h}$) mit Elektroden der Firmen „A“ und „B“ wurden ähnliche Tendenzen beobachtet. Die THM-Konzentrationen der behandelten Wässer lag aber unter $50\mu\text{g/l}$.

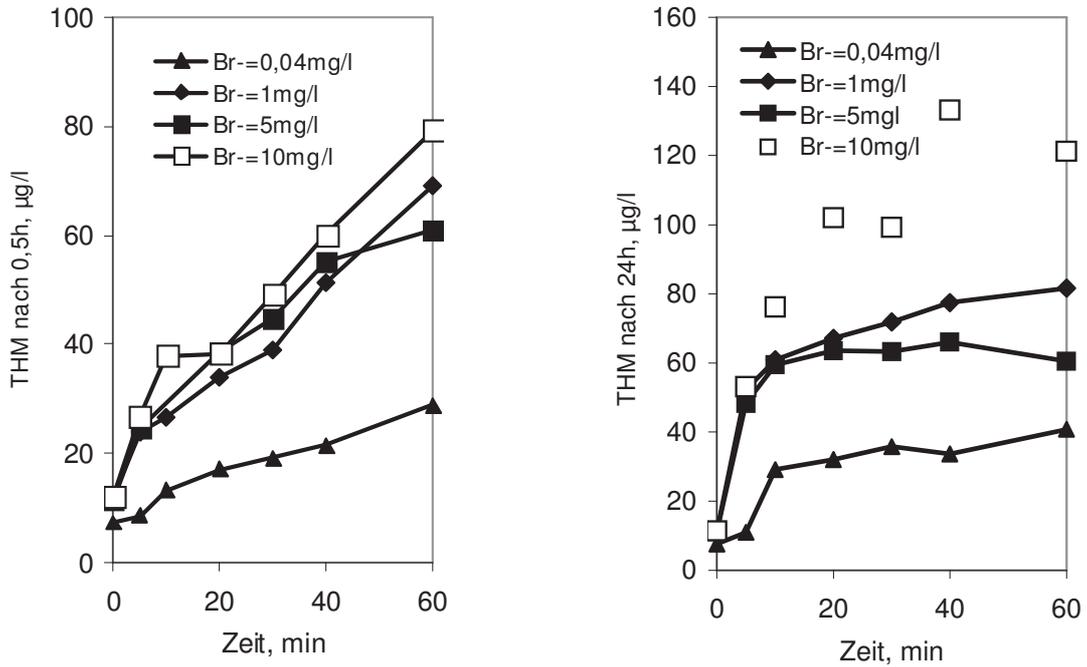


Abb. 23 THM-Bildung bei einer Stromdichte von 200A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse (Firma „B“)

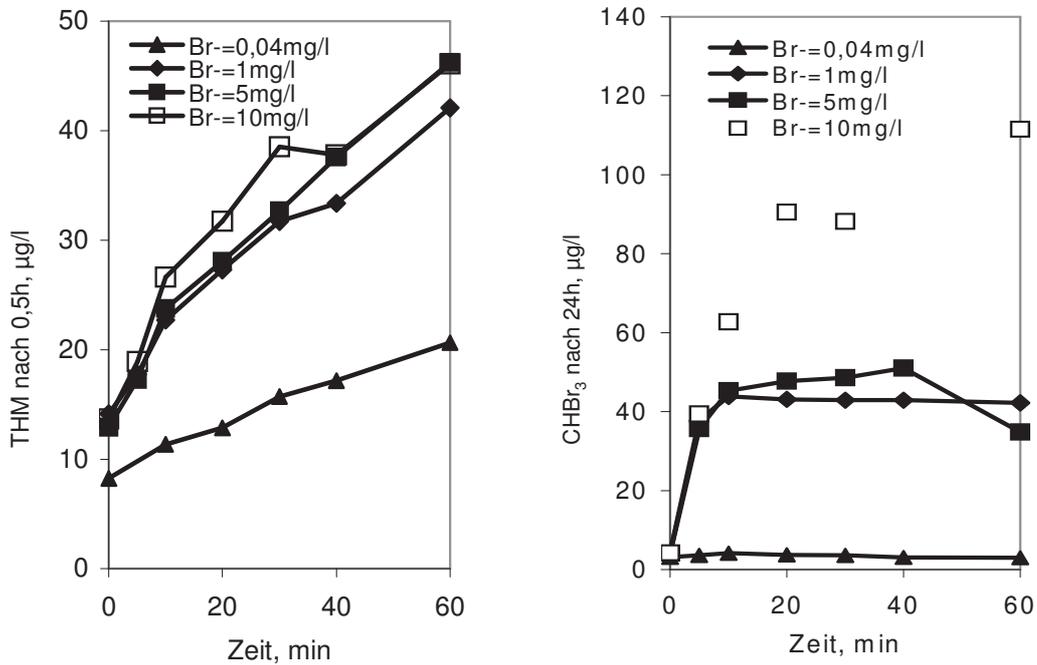


Abb. 24 THM - Bildung bei einer Stromdichte von 100A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

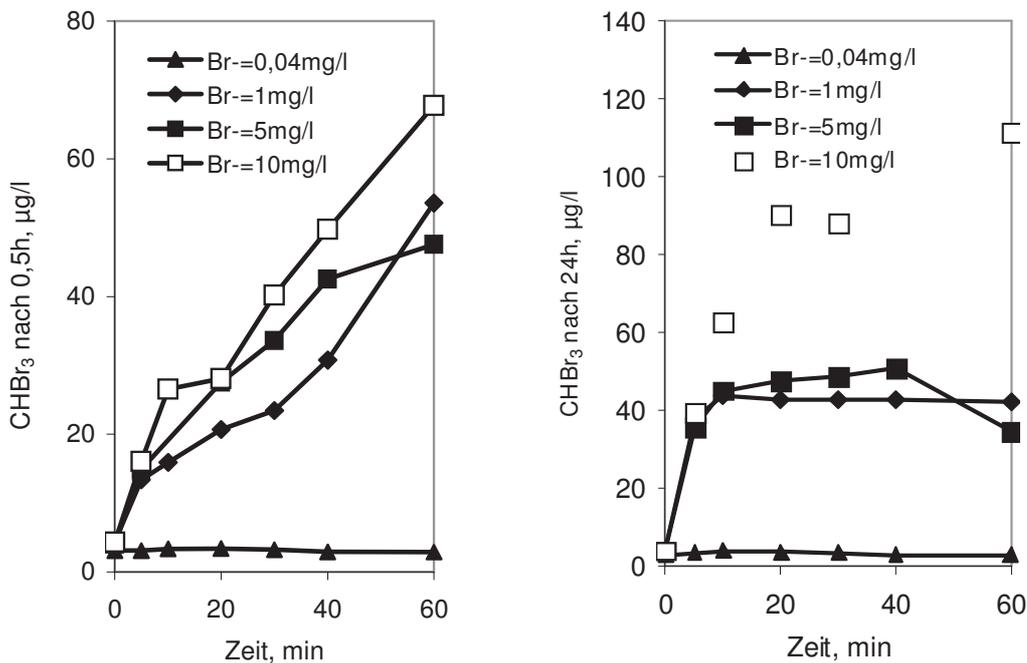


Abb. 25 Bromoformbildung bei einer Stromdichte von 200A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse (Firma "A")

Es wurde keine Bromatbildung in diskontinuierlichen Versuchen mit Leitungswasser bei Bromidkonzentrationen von 0,04mg/l und 1mg/l beobachtet. Bei Bromidkonzentrationen von 5mg/l und 10mg/l wurde eine für Trinkwasser erhöhte Bromatbildung festgestellt (**Tab. 5**). Die Bromatbildung wuchs mit Erhöhung der Stromdichte.

Die gleiche Tendenz wurde bei kontinuierlichen Versuchen bei einem Durchfluss von 0,2m³/h beobachtet (**Tab. 6**). Eine erhöhte Bromatbildung wurde hier in Leitungswasser mit einer Bromidkonzentration von 5mg/l bei einer Stromdichte von 200A/m², und in Leitungswasser mit einer Bromidkonzentration von 10mg/l bei allen drei Stromdichten gefunden.

Tabelle 5 Bildung von Bromat während der Elektrolyse in Wasser mit Bromidkonzentrationen von 5mg/l und 10mg/l (Firma "A")

Zeit,min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l
0	0,001	0,001	0,001
5	0,01	0,01	0,001
10	0,01	0,02	0,006
20	0,02	0,02	0,011
30	0,08	0,02	0,013
40	0,12	0,02	0,015
60	0,14	0,04	0,019

Zeit,min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l
0	0	0	0
5	0,02	0,02	0,02
10	0,06	0,02	0,02
20	0,09	0,04	0,04
30	0,1	0,04	0,04
40	0,11	0,04	0,04
60	0,15	0,06	0,06

Tabelle 6 Bildung von Bromat in kontinuierlichen Versuchen mit Leitungswasser in Abhängigkeit von der Bromidkonzentration (Firma "A")

Br-, mg/l	0,04	1	5	10
i, A/m ²	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l
0	0	0,00	0,003	0,003
50	0	0,002	0,003	0,019
100	0	0,001	0,009	0,026
200	0	0,004	0,012	0,035

4.1.6 Untersuchung der Elektroden der Firma "A" bei kontinuierlicher Prozessführung in MW-1, MW-2 und LW

In den Versuchen unter Verwendung von MW-1 mit einer Chloridkonzentration von 20mg/l wurde eine kleinere amperestundenbezogene Aktivchlorbildung als unter Verwendung von LW mit einer Chloridkonzentration von 40mg/l und von MW-2 mit einer Chloridkonzentration von ca. 250mg/l beobachtet (**Tab. 7**).

Am kleinsten fiel die Chlorbildung bei einer Stromdichte von 50A/m² aus. Sie entsprach in MW-1 einem Wert von 21mg/Ah. Die Chlorbildung stieg bei einer Erhöhung der Stromdichte und der Chloridkonzentration. Es wurden keine Chlorat-, Bromat-, und Perchloratbildung in MW-1 und MW-2 sowie in Leitungswasser festgestellt.

Tabelle 7 Bildung von Aktivchlor an Elektroden der Firma "A"

Strom- dichte A/m ²	Q Ah/l	Cl ₂					
		mg/l	mg/Ah	mg/l	mg/Ah	mg/l	mg/Ah
		MW-1	MW-1	MW-2	MW-2	LW	LW
0	0,0000	0	0	0	0	0	0
50	0,0125	0,47	38	2,62	210	1,00	80
100	0,0250	1,34	54	5,96	238	1,98	79
200	0,0500	3,06	61	10,76	215	3,64	73

4.2 Untersuchung der Elektroden der Firma "B" (Mischoxidelektroden)

Vor jeder Versuchsserie wurden die Elektroden durch eine zweistündige Elektrolyse von Trinkwasser mit einer Stromdichte von 200A/m^2 , einem Durchfluss von $0,4\text{m}^3/\text{h}$ und mit Umpolung aktiviert.

Die während der Elektrolyse in Trinkwasser entstehenden desinfektionswirksamen Agenzien wie Aktivchlor, Chlordioxid, Ozon, Wasserstoffperoxid wurden photometrisch zumeist mit dem DPD-Test analysiert. Weitere Desinfektionsnebenprodukte wie Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Perbromat, sowie Nitrit wurde mit Hilfe der HPLC analysiert. Die Messungen erfolgten sofort nach Probenahme und wahlweise nach 0,5h und 24h. THM wurden mittels Gaschromatographie bestimmt. Die THM-Proben wurden nach 0,5h und 24h durch Zugabe von $0,1\text{N}$ Natriumthiosulfatlösung gestoppt und danach vermessen.

Diskontinuierliche Versuche wurden in einem Behälter mit 6l Trinkwasser durchgeführt. Haupttestbedingungen bei diskontinuierlichen Versuchen waren: Durchflussraten von $0,2\text{m}^3/\text{h}$ und $0,6\text{m}^3/\text{h}$ (bei Bromidzugabe nur $0,2\text{m}^3/\text{h}$), eine Wassertemperatur von 20°C und 50°C sowie bevorzugte Stromdichten von 50A/m^2 , 100A/m^2 und 200A/m^2 . Die Zelle arbeitete mit einem Gleichrichter und mit einer Stromumpoleinheit. Es wurden Nullproben vor der Elektrolyse, sowie Proben nach 5min, 10min, 20min, 30min, 40min und 60min Elektrolysezeit genommen.

Kontinuierliche Versuche wurde bei gleichen Stromdichten und Durchflussraten von $0,2\text{m}^3/\text{h}$, $0,4\text{m}^3/\text{h}$, $0,6\text{m}^3/\text{h}$ und $0,8\text{m}^3/\text{h}$ (bei Bromidzugabe nur $0,2\text{m}^3/\text{h}$) durchgeführt.

4.2.1 Diskontinuierliche Versuche unter Verwendung von synthetischem Wasser und Leitungswasser

In den diskontinuierlichen Versuchen mit synthetischem Wasser bei 50°C zeigte sich, dass eine deutliche Bildung von Aktivchlor erst ab Stromdichten von 100A/m^2 einsetzt (**Abb. 26**). Es wurde im Bereich von $50\text{-}200\text{A/m}^2$ keine Bildung von Chlorit, Chlorat und Perchlorat festgestellt. Es wurden weder Ozon noch Wasserstoffperoxid nachgewiesen.

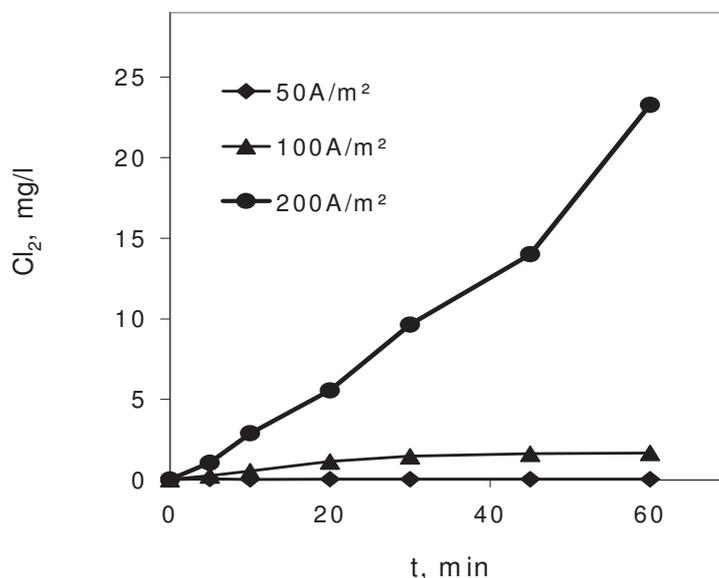


Abb. 26 Bildung von freiem Chlor bei $T=50^\circ\text{C}$ in einem Modelwasser ($\text{Cl}^- = 224\text{mg/l}$, $V=6\text{l}$, $0,6\text{m}^3/\text{h}$)

Die Elektroden der Firmen „A“ wurden weiterhin in diskontinuierlicher Arbeitsweise in Leitungswasser aus dem Wasserwerk der MIDEWA in Köthen ($\text{Cl}^- = 36\text{mg/l}$, $\text{Br}^- = 0,04\text{mg/l}$,

NO₃⁻=15mg/l, SO₄²⁻=242mg/l, TOC=2mg/l) getestet. In den diskontinuierlichen Versuchen mit Leitungswasser bei 30 °C wurden kein Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat gefunden. Die Aktivchlorbildung bei Durchsätzen von 0,2m³/h und 0,6m³/h zeigen die **Tabellen 8a und 8b**. Es wurde eine sehr geringere Chlorbildung bei einer Stromdichte von 50A/m² beobachtet. Eine Erhöhung der Stromdichte führte zur Steigerung der Chlorbildung. Eine Reduzierung des Wasserdurchsatzes von 0,6m³/h auf 0,2m³/h führte ca. zur Verdopplung der Chlorproduktion.

Tabelle 8a Bildung von Aktivchlor (0,2m³/h)

Zeit, min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	Cl ₂ mg/l	Cl ₂ mg/l	Cl ₂ mg/l
0	0,03	0,03	0,03
5	0,68	0,32	0,13
10	1,26	0,59	0,17
20	2,08	0,76	0,16
30	2,86	0,9	0,14
40	3,44	0,97	0,13
60	4,6	1,05	0,09

Tabelle 8b Bildung von Aktivchlor (0,6m³/h)

Zeit, min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	Cl ₂ mg/l	Cl ₂ mg/l	Cl ₂ mg/l
0	0,03	0,03	0,03
5	0,43	0,18	0,05
10	0,83	0,3	0,07
20	1,23	0,31	0,06
30	1,37	0,3	0,07
40	1,59	0,26	0,05
60	1,65	0,18	0,05

Zur besseren Darstellung wurde hierbei die Zeitachse gewählt. Zur Orientierung sei angegeben, dass eine Zeit von 10 Minuten spezifischen Ladungsflüssen bei den drei Stromdichten von 0,007Ah/l, 0,014 Ah/l und 0,028Ah/l entspricht.

Die THM-Bildung wurde bei einem Wasserdurchsatz von 0,2m³/h und bei einer Wassertemperatur von 30 °C untersucht. Die THM-Werte wurden 0,5h und 24h nach der Elektrolyse gemessen (**Tab. 9a, 9b**). Es konnte nur eine relativ geringe THM- Bildung bei 50A/m² und 100A/m² nachgewiesen werden. Dies ist auf die geringere Bildung von Aktivchlor zurückzuführen. Überraschenderweise wurde aber gefunden, dass sich der THM-Gehalt nach der Elektrolyse bei einer Stromdichte von 50A/m² nach 24h wieder verringert. Die THM-Menge in Versuchen bei einer Stromdichte von 200A/m² verdoppelt sich nach 24h nach der Elektrolyse im Vergleich mit der THM-Menge nach 0,5h.

In diskontinuierlichen Versuchen mit Leitungswasser bei 50 °C wurde eine noch geringere THM- und AOX-Bildung in einem Stromdichtenbereich zwischen 50A/m² und 200A/m² beobachtet. Dies ist ebenfalls auf die geringere Aktivchlorbildung zurück zu führen.

Tabelle 9a Bildung von THM nach 0,5h (0,2m³/h)

Zeit, min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	THM µg/l	THM µg/l	THM µg/l
0	3,2	2,7	2,61
5	6,42	2,68	2,69
10	12,06	2,87	3,84
20	14,1	2,84	3,74
30	20,26	2,75	4,12
40	22,06	2,89	3,64
60	25,84	3,41	3,52

Tabelle 9b Bildung von THM nach 24h

Zeit, min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	THM µg/l	THM µg/l	THM µg/l
0	2,6	2,5	2,42
5	8,44	2,44	0,95
10	16,86	2,47	1,36
20	27,96	2,28	1,47
30	40,02	2,75	1,3
40	46,64	2,96	1,78
60	51,51	3,34	1,19

4.2.2 Kontinuierlichen Versuche unter Verwendung von Leitungswasser

Die kontinuierlichen Versuche wurde in Leitungswasser bei Durchsätzen von 0,02m³/h, 0,04m³/h, 0,06m³/h und 0,08m³/h bei 20°C und bei Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² durchgeführt. Es wurden Nullproben sowie eine Probe 6 Minuten nach Beginn der Stromzuschaltung entnommen.

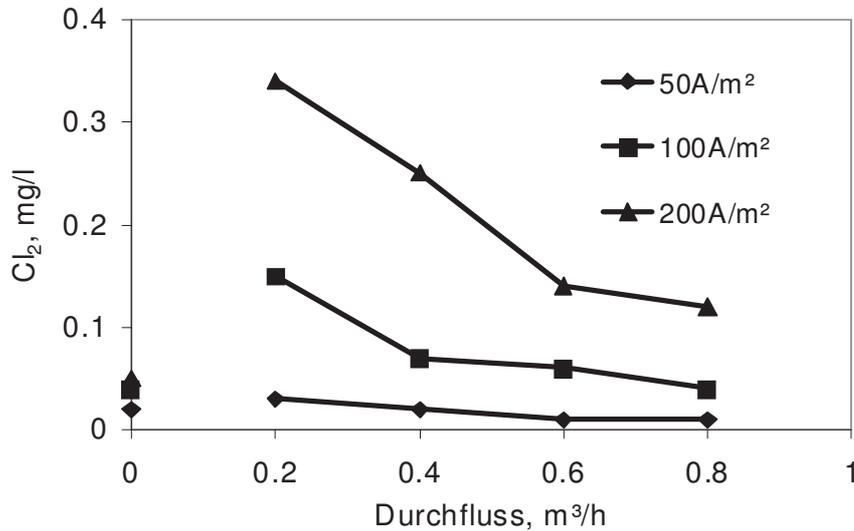


Abb. 27 Bildung von Aktivchlor an der Elektroden der Firma "B" in Leitungswasser bei verschiedenen Stromdichten

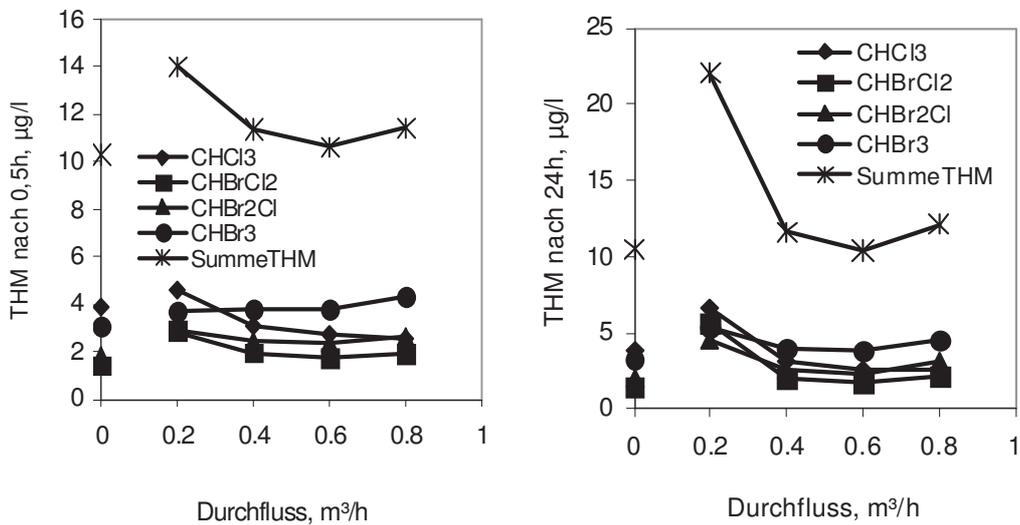


Abb. 28 THM - Bildung in kontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser bei 200A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

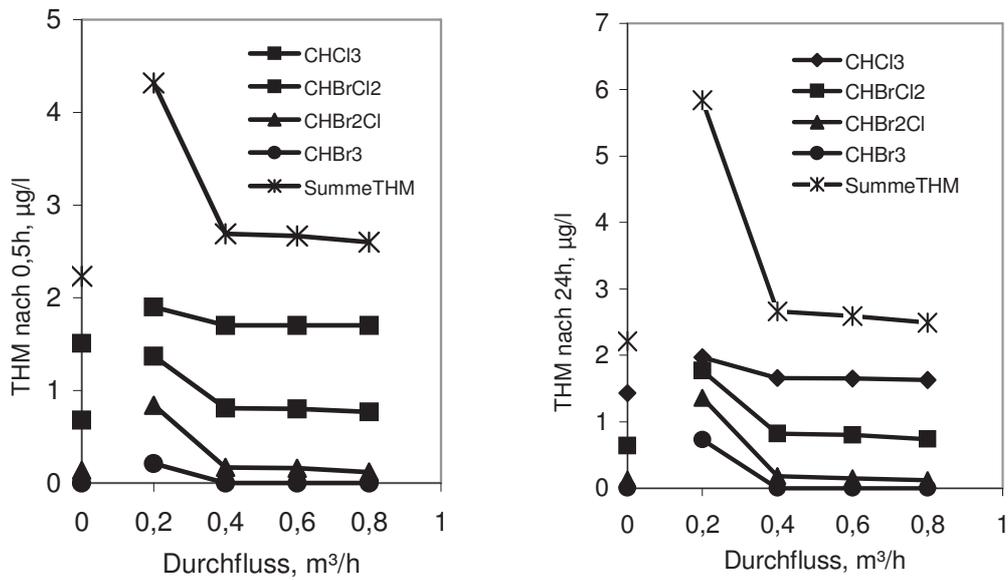


Abb. 29 THM - Bildung in kontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser bei 100A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

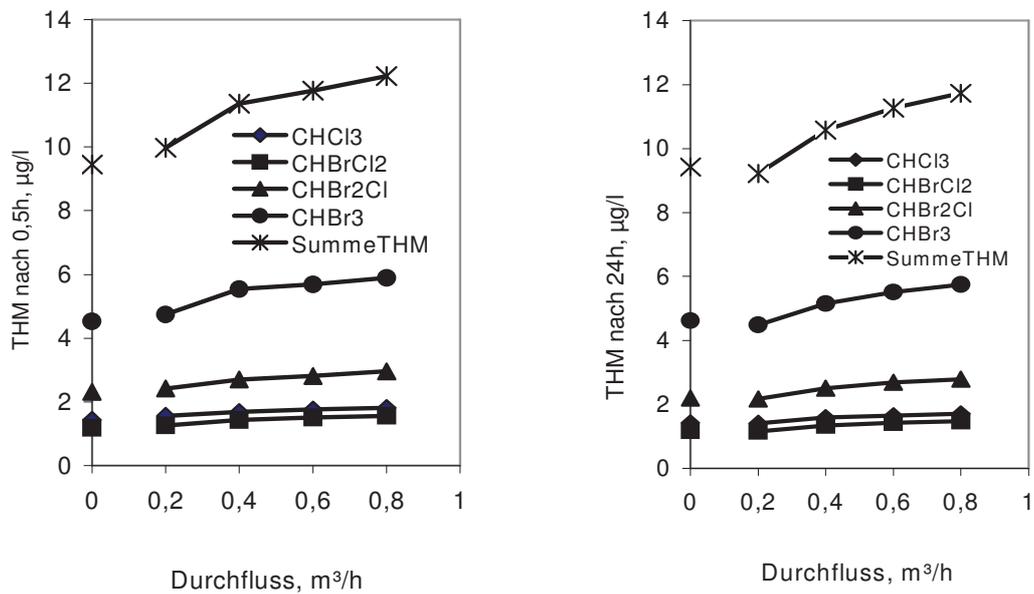


Abb. 30 THM - Bildung in kontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser bei 50A/m², 0,5 und 24h nach der Elektrolyse

Es zeigte sich, dass eine deutliche Bildung von Aktivchlor erst ab einer Stromdichte von 100A/m² bei einem Durchsatz von 0,2m³/h einsetzt (**Abb. 27**) und bei gleichen Bedingungen auch eine deutliche Bildung von THM und AOX stattfindet (**Abb. 28-31**). Das bei 100A/m² und 200A/m² und bei einem Durchsatz von 0,2m³/h behandelte Wasser hatte 24h nach der Elektrolyse geringfügig größere THM-Werte als 0,5h nach der Elektrolyse. Das bei 50A/m²

behandelte Leitungswasser zeigte bei einer Erhöhung des Durchsatzes eine geringfügige Tendenz zur Erhöhung der THM-Bildung. Dies ist möglicherweise mit der Verbesserung des Stofftransports organischer Stoffe zur Elektrode und ihrer dortigen Oxidation zu erklären. In allen Fällen verlief die THM-Bildung in einem normalen Rahmen, d.h. die Summe aller THM war kleiner als $50\mu\text{g/l}$.

Es wurde im Bereich von 50A/m^2 - 200A/m^2 keine Bildung von Chlorit, Chlorat und Perchlorat festgestellt. Weder Ozon noch Wasserstoffperoxid konnten nachgewiesen werden.

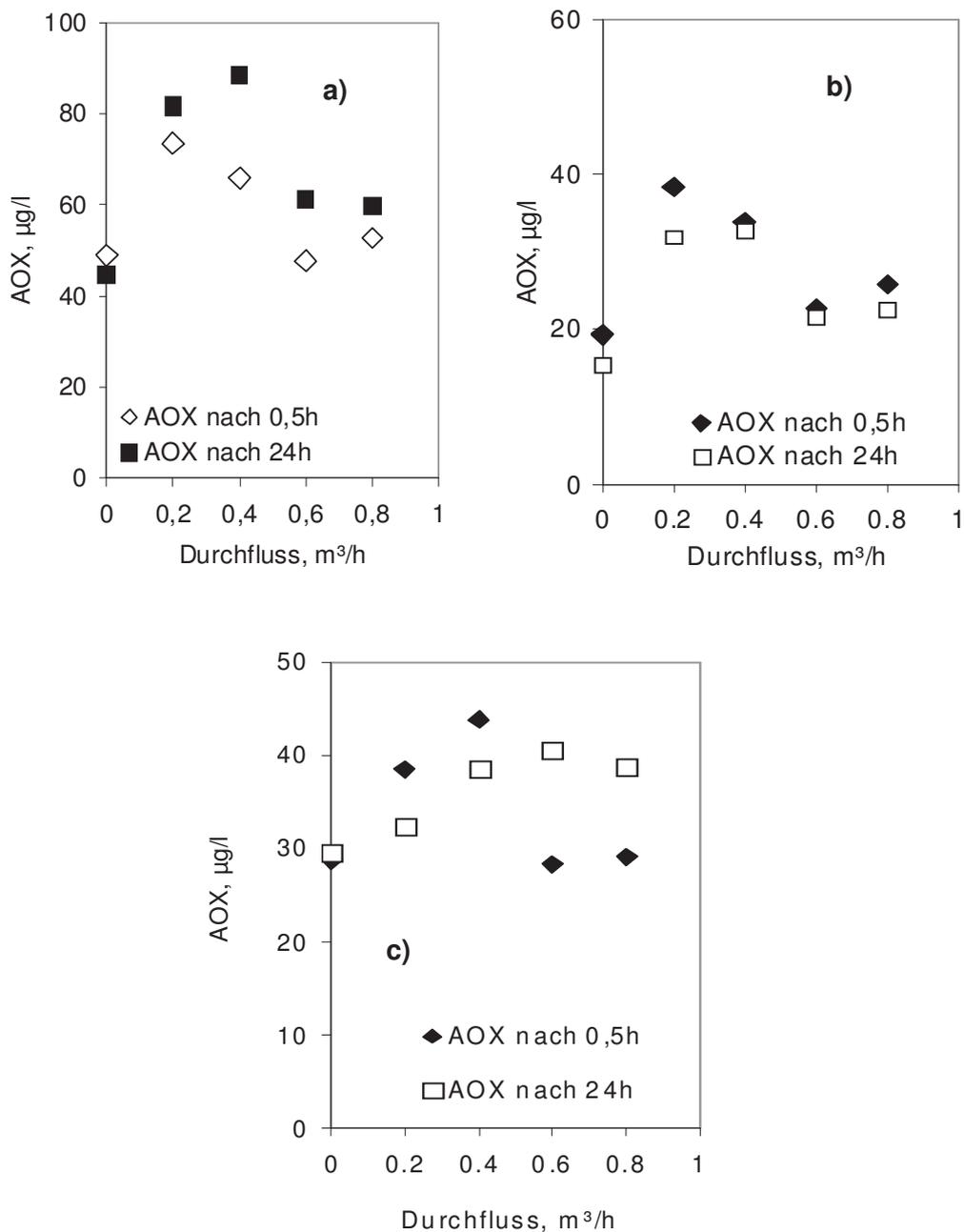


Abb. 31 AOX - Bildung 0,5 und 24h nach der Elektrolyse in kontinuierlichen Versuchen in Leitungswasser bei Stromdichten von: a) 200A/m^2 b) 100A/m^2 und c) 50A/m^2

4.2.3 Diskontinuierliche Versuche unter Verwendung von unbehandeltem Wasser

Die nachfolgend beschriebenen diskontinuierlichen Versuche wurden unter Verwendung von unbehandeltem Wasser aus dem Wasserwerk der *MIDEWA* in Köthen (SO_4^{2-} -180,8mg/l, Cl^- -36,7mg/l, NO_3^- -13,2mg/l, TOC -2mg/l) bei einem Durchsatz von 0,6m³/h durchgeführt. Die Aktivchlorbildung war im unbehandelten Wasser bei einer Betriebstemperatur von 50°C im Bereich von 50A/m²-100A/m² und bei 30°C (**Abb. 32**) bei 50A/m² und 100A/m² allerdings sehr gering (maximale Konzentrationen 0,08 mg/l).

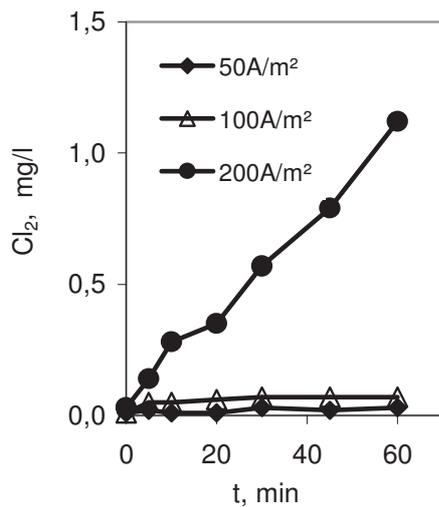


Abb. 32 Bildung von freiem Chlor bei T=30°C in unbehandeltem Wasser bei verschiedenen Stromdichten (30°C)

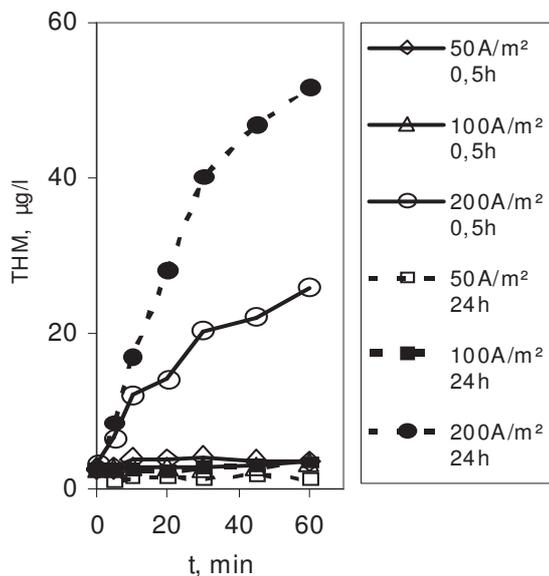


Abb.33 Bildung von THM, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse bei T=30°C in unbehandeltem Wasser bei verschiedenen Stromdichten

Es wurde eine nur geringe THM- und AOX- Bildung bei einer Betriebstemperatur von 50°C im Bereich von 50-200A/m² und bei einer Betriebstemperatur von 30°C bei Stromdichten von

50A/m² und 100A/m² gefunden. Dieses Verhalten ist auch hier auf eine geringere Bildung von freiem Chlor zurückzuführen.

Die Elektrolyse von Trinkwasser bei 30°C und bei einer Stromdichte von 200A/m² mit einer deutlichen erhöhten Aktivchlorbildung resultierte in eine steigende Tendenz für die Bildung von THM und AOX (**Abb. 33 und 34**).

Perchlorat und andere Nebenprodukte wie Chlorat, Bromat und Perbromat wurden bei 200A/m² (bei 30°C und 50°C) nicht gefunden.

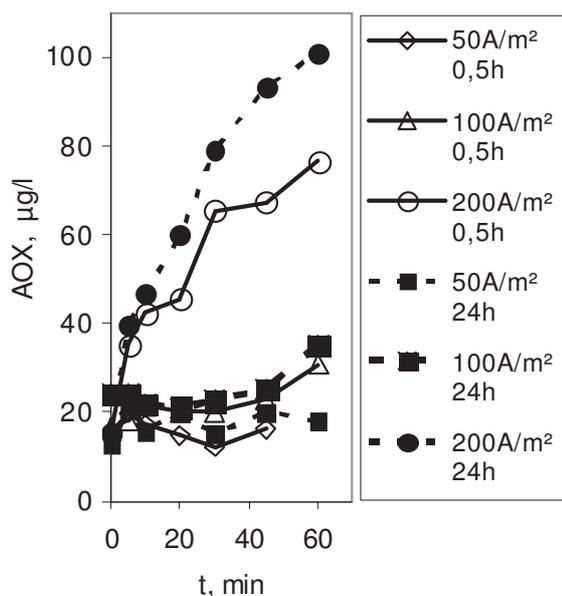


Abb. 34 Bildung von AOX, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse bei 30°C in unbehandeltem Wasser bei verschiedenen Stromdichten

4.2.4 Versuche mit Chloridaufstockung

Diskontinuierliche Versuche mit Chloridkonzentration von 117mg/l und 250mg/l wurden bei einem Durchsatz von 0,2m³/h und bei Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² durchgeführt.

Die **Abb. 35** zeigt die Aktivchlorbildung in Leitungswässern mit einer Chloridkonzentration von 117mg/l und 250mg/l. Trotz der Chloridzugabe wurde nahezu keine Aktivchlorbildung bei 50A/m² analytisch festgestellt. Die Aktivchlorbildung bei Stromdichten von 100A/m² und 200A/m² erhöhte sich mit größerer Chloridkonzentration und Stromdichte. Es wurden kein Chlorat, Perchlorat, Chlordioxid, Bromat, Perbromat, Nitrit sowie Ozon nachgewiesen. Die **Abb. 36** zeigt die THM-Bildung in elektrochemisch behandeltem Leitungswasser mit Chloridkonzentrationen von 117mg/l und 250mg/l, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse. Die THM-Bildung, die hauptsächlich aus der Chloroformbildung bestand, wuchs mit Erhöhung von Stromdichte und Aktivchlorkonzentration. Sie war fast 1,5mal größer nach 24h im Vergleich mit Werten nach 0,5h. Die Erhöhung der Aktivchlorkonzentration auf ca. 4mg/l führte nach 24h zu einem geringfügigen Überschreiten der 50µg/l-Grenze für THM in Trinkwasser unter den gegebenen Bedingungen.

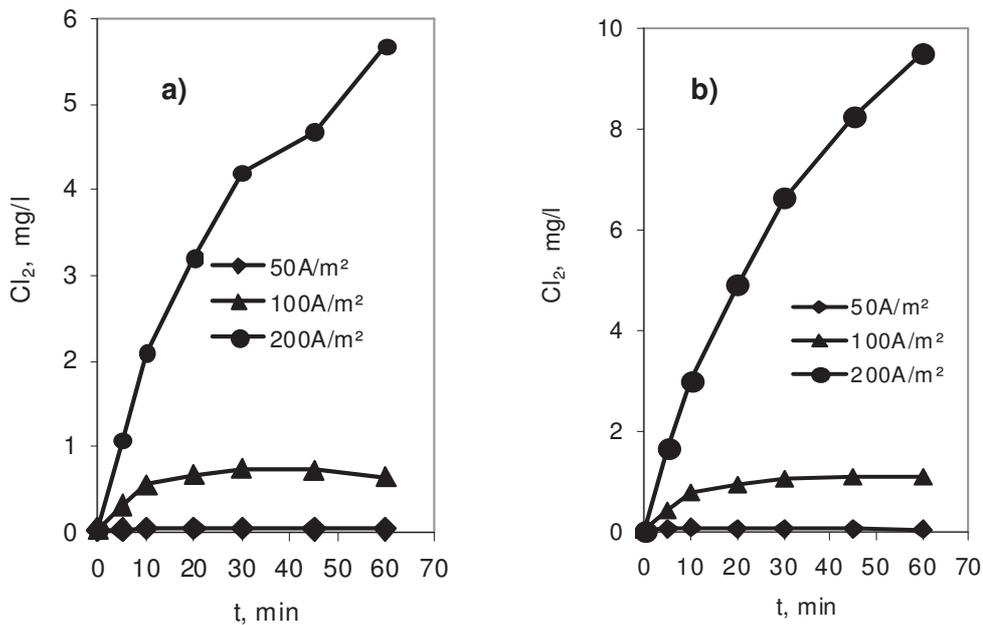


Abb. 35 Aktivchlorbildung in Leitungswässern mit Chloridkonzentrationen von a) 117mg/l und b) 250mg/l.

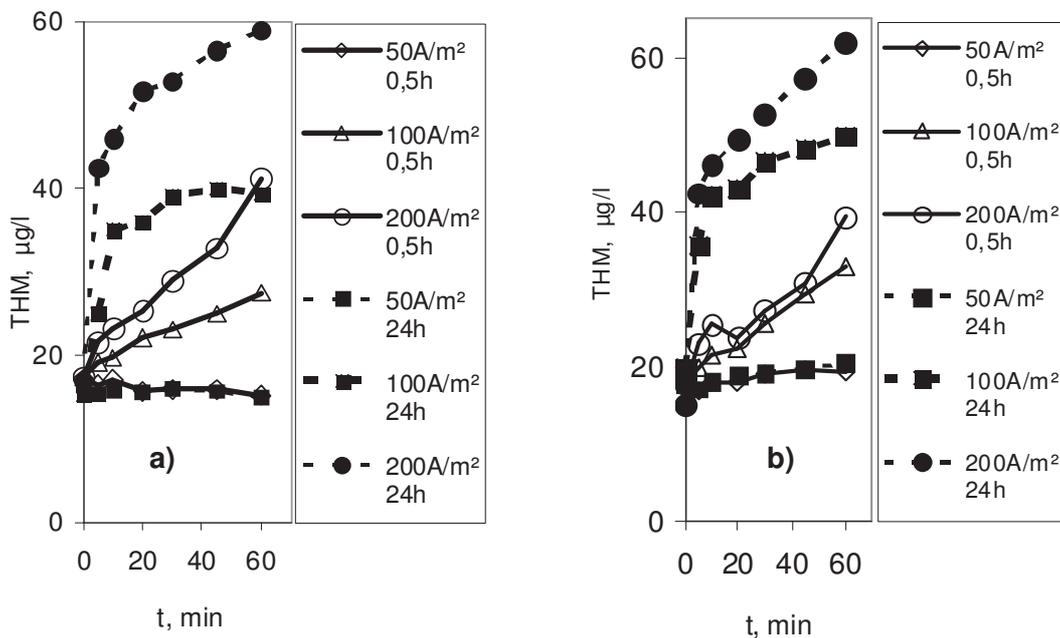


Abb. 36 THM-Bildung in Leitungswässern mit Chloridkonzentrationen von a) 117mg/l und b) 250mg/l, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

4.2.5 Versuche mit Bromidaufstockung

Versuche mit Bromidaufstockung wurden diskontinuierlich und kontinuierlich mit Trinkwasser ohne Zugabe von Bromid und mit einer Zugabe von NaBr (Bromidkonzentrationen von 1mg/l, 5mg/l und 10mg/l) durchgeführt. Haupttestbedingungen bei den Versuchen waren:

Durchsatzrate von 0,2m³/h, eine Wassertemperatur von 20°C sowie bevorzugte Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m². Es wurde im Wesentlichen der Einfluss von Bromid auf die Bildung von Nebenprodukten untersucht.

In Versuchen mit Leitungswasser ohne Bromidzugabe wurde kein Bromat gefunden. Die THM-Bildung bewegte sich im normalen Rahmen. Dagegen wurde in Leitungswasser mit Bromidzugabe bei Bromidkonzentrationen von 1mg/l, 5mg/l und 10mg/l ein deutlicher Anstieg der THM-Bildung beobachtet. Dies war besonderes auffällig in den diskontinuierlichen Versuchen bei Stromdichten von 200A/m² und 100A/m² (**Abb. 37 und 38**). Die THM-Bildung stieg hauptsächlich durch eine Erhöhung der Bromoformentwicklung (**Abb. 39 und 40**). 24h nach der Elektrolyse war die THM-Bildung bei Stromdichten von 200A/m² und 100A/m² erwartungsgemäß größer als nach 0,5h. Die THM-Bildung stieg mit der Erhöhung der Stromdichte und Elektrolysezeit. Das Verhalten ist auf eine größere Bildung von freiem Chlor (**Tab. 10**) zurückzuführen. Bis zu einer Aktivchlorkonzentration von ca. 0,7mg/l stieg die THM-Konzentration nicht über 50µg/l an. Diese Chlorkonzentration wurde bei Stromdichten von 200A/m² und 100A/m² in diskontinuierlichen Versuchen nach 5min und 10min der Elektrolyse erreicht. Danach überschritten die THM-Konzentrationen bei 200A/m² nach Zeiten von 24h nach der Elektrolyse den Wert von 50µg/l. Bei einer Stromdichte von 100A/m² wurde dieser Grenzwert nur nach 24h Reaktionszeit überschritten. Bei einer Stromdichte von 50A/m² (**Abb. 41**) wurde nach 24h kein Anstieg der THM-Bildung beobachtet. Dies ist auf eine kleinere Aktivchlorbildung bei dieser Stromdichte zurückzuführen (**Tab. 10**). Eine ähnliche Tendenz wurde auch in den kontinuierlichen Versuchen beobachtet (**Tab. 11**). Die THM-Werte von behandeltem Wasser in den kontinuierlichen Versuchen lagen aber sogar nach 24h noch unter 50µg/l.

Höhere Bromidkonzentrationen von 5mg/l und 10mg/l führten eindeutig zu höheren Bromatwerten (größer als 10µg/l) bei den diskontinuierlichen sowie bei den kontinuierlichen Versuchen (**Tab. 12 und 13**). In Deutschland sind aber Trinkwässer mit entsprechend hoher Bromidkonzentration sehr selten. Bei Bromidkonzentrationen von 1mg/l und kleiner waren die gemessenen Bromatwerte bei allen Stromdichten kleiner als 10µg/l.

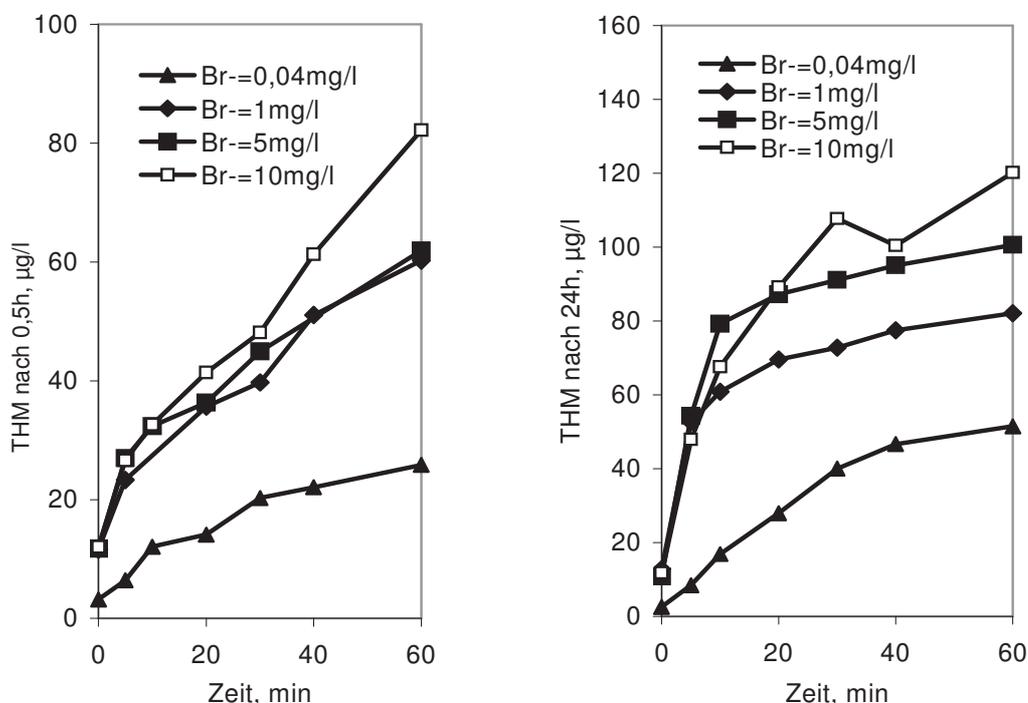


Abb. 37 THM - Bildung bei einer Stromdichte von 200A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

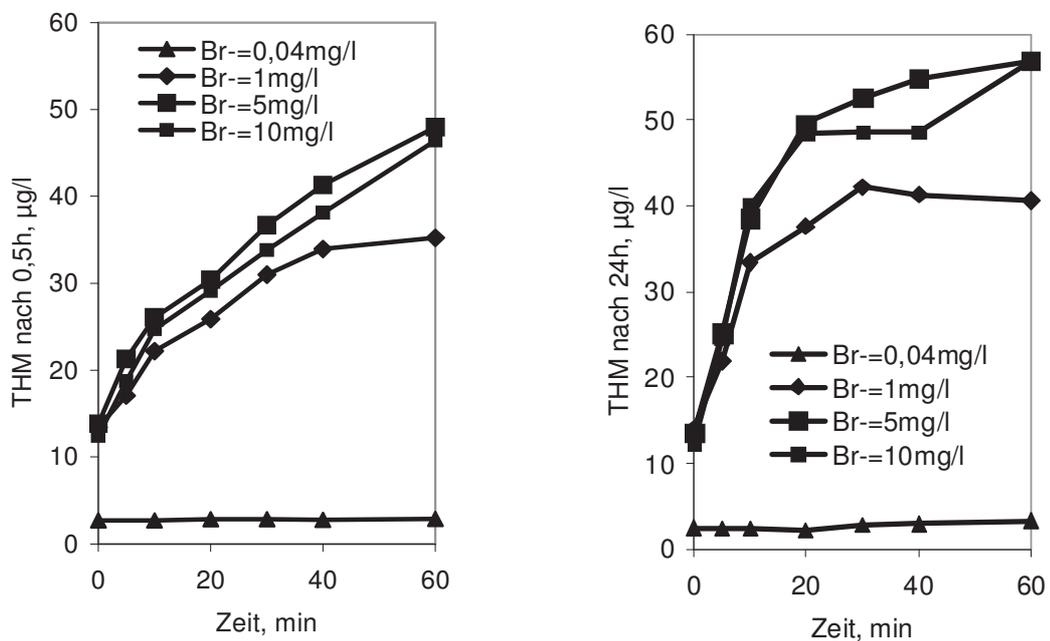


Abb. 38 THM - Bildung bei einer Stromdichte von 100A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

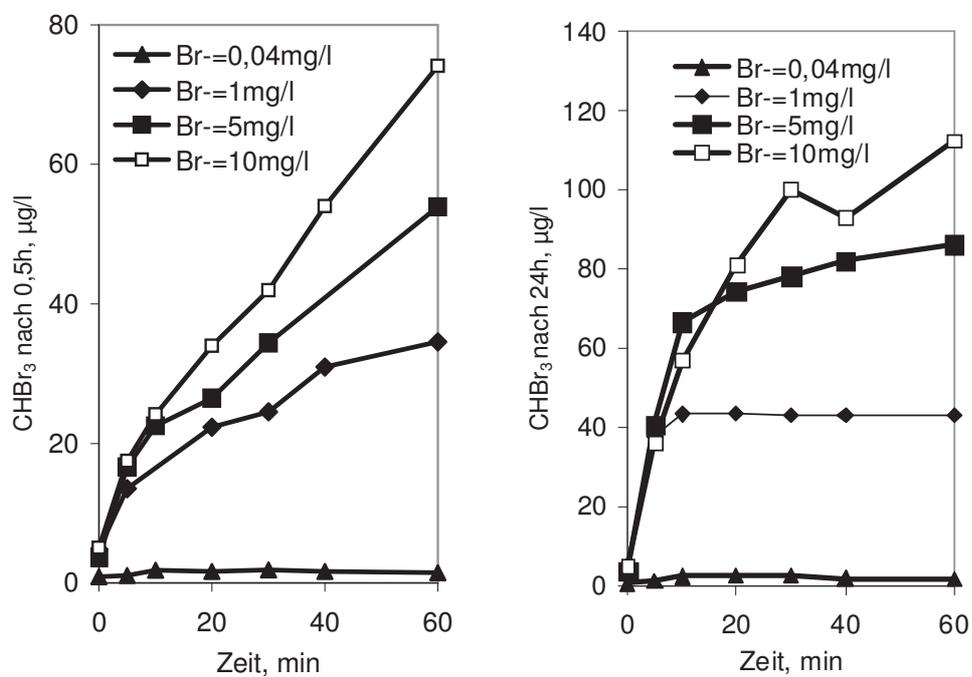


Abb. 39 Bildung von Bromoform bei einer Stromdichte von 200A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

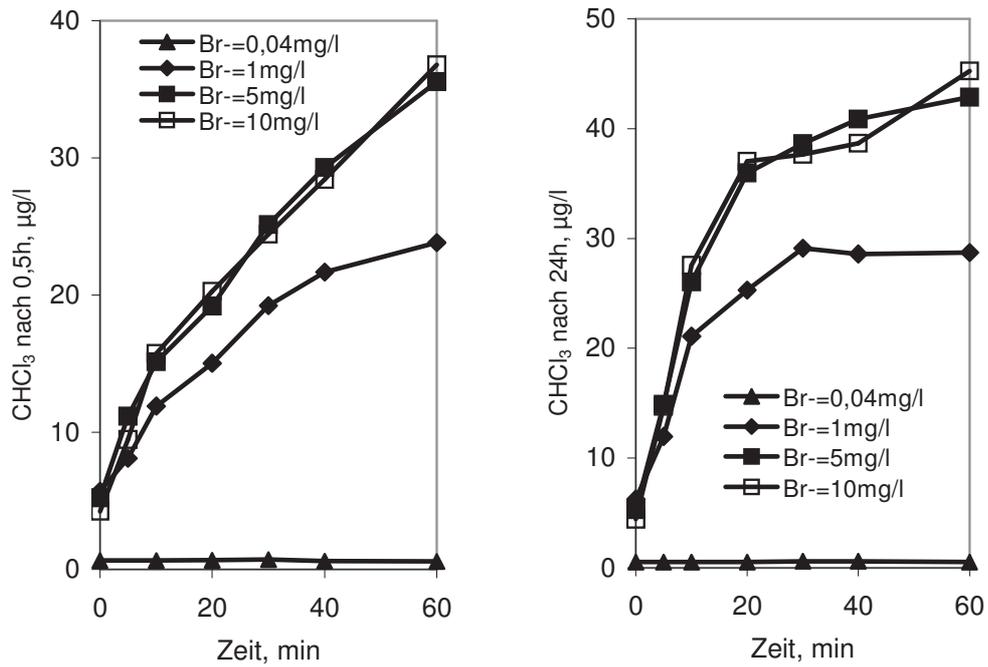


Abb. 40 Bildung von Bromoform bei einer Stromdichte von 100A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

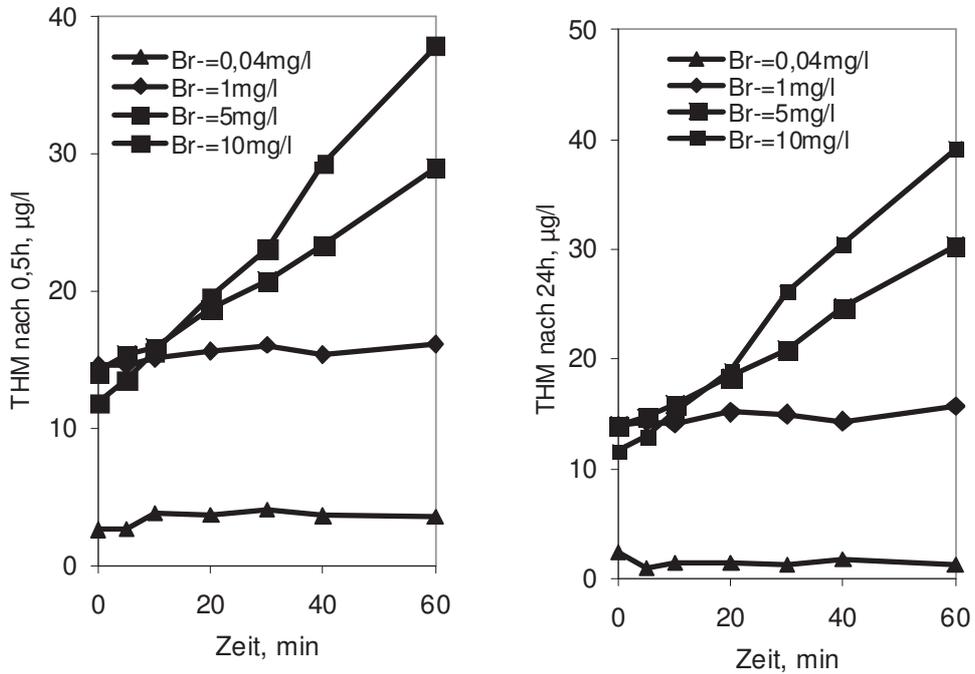


Abb. 41 THM-Bildung bei einer Stromdichte von 50A/m², 0,5h und 24h nach der Elektrolyse

Tabelle 10 Bildung von Aktivchlor in diskontinuierlichen Versuchen

Zeit, min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	Cl ₂ mg/l	Cl ₂ mg/l	Cl ₂ mg/l
0	0,03	0,03	0,03
5	0,68	0,032	0,13
10	1,26	0,59	0,17
20	2,08	0,76	0,16
30	2,86	0,9	0,14
40	3,44	0,97	0,014
60	4,6	1,05	0,09

Tabelle 11 THM-Bildung in kontinuierlichen Versuchen (Durchsatz von 0,2m³/h) unter Verwendung von bromidhaltigem Wasser, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse.

nach 0,5h

Br ⁻ , mg/l	1	5	10
i, A/m ²	THM, µg/l	THM, µg/l	THM, µg/l
0	12,6	12,4	12,7
50	13,2	12,2	13,7
100	17,2	15,0	16,8
200	23,9	22,9	24,5

nach 24h

Br ⁻ , mg/l	1	5	10
i, A/m ²	THM, µg/l	THM, µg/l	THM, µg/l
0	11,1	11,8	11,8
50	12,3	12,1	13,1
100	16,2	13,8	19,9
200	38,6	30,0	39,4

Tabelle 12 Bildung von Bromat bei einer Bromidkonzentration von 5mg/l in diskontinuierlichen Versuchen

Zeit, min	200A/m ²	100A/m ²	50A/m ²
	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l	BrO ₃ ⁻ mg/l
0	0,001	0,001	0,001
5	0,019	0,014	0,001
10	0,034	0,013	0,006
20	0,046	0,02	0,01
30	0,056	0,016	0,012
40	0,067	0,032	0,014
60	0,073	0,04	0,018

Tabelle 13 Bildung von Bromat und Aktivchlor in kontinuierlichen Versuchen (Durchsatz von 0,2m³/h) unter Verwendung von bromidhaltigen Wässern .

Br ⁻ , mg/l	0,04	1	5	10	
i, A/m ²	BrO ₃ ⁻ mg/l	Cl ₂ , mg/l			
0	0	0,002	0,002	0,003	0,03
50	0	0,002	0,006	0,009	0,05
100	0	0,003	0,011	0,014	0,15
200	0	0,009	0,015	0,023	0,34

4.2.6 Untersuchung der THM- und Bromatbildung während der chemischen Desinfektion in Wasser mit und ohne Bromidzugabe

Für vergleichende Versuche mit Nebenproduktbildung durch „chemische“ Chlorzugabe wurde eine Stammlösung mit Kalziumhypochlorit vorbereitet. Dafür wurden 0,1g Ca(ClO)₂ in 100ml entionisierten Wassers gelöst. Die durchgeführte DPD-Analyse zeigte einen Wert für Aktivchlor von 0,6g/l. Der Wert diente als Grundlage für Ansätze von Leitungswasser ohne Bromidzugabe (Br⁻=0,04mg/l) und mit Bromidzugabe (Br⁻=1mg/l, 5mg/l und 10mg/l) in jeweils 100ml. Die verwendeten Aktivchlorkonzentrationen betragen 0mg/l, 0,1mg/l, 0,3mg/l, 1mg/l, 3mg/l und 6mg/l. Dies entspricht dem erlaubten Wertebereich für die Desinfektion von Trinkwasser. Aus jedem 100ml - Kolben wurden zwei Proben mit 10ml für die THM-Analyse entnommen. Die Proben wurden mit 0,1ml 0,1N Na₂S₂O₃ nach 30min und 24h gestoppt und danach mittels Gaschromatographie analysiert.

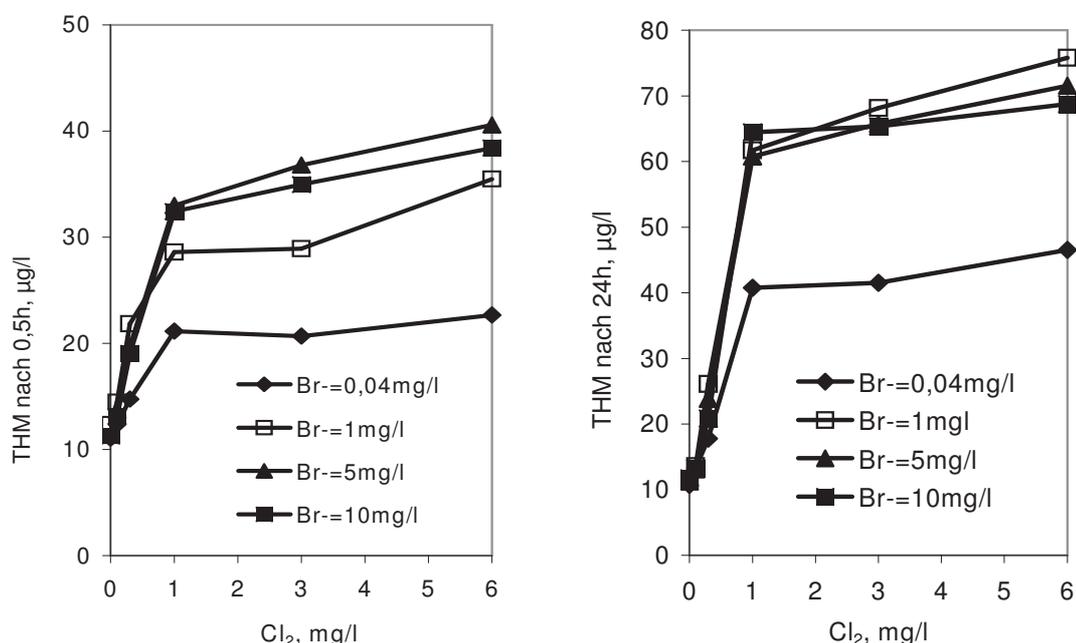


Abb. 42 THM-Bildung bei chemischer Wasserdeshinfektion, 0,5h und 24h nach der Hypochloritzugabe

Für die Bromatanalyse wurde 1ml Probe mit 4ml entionisierten Wasser verdünnt und danach mit Hilfe der HPLC analysiert. Bei der Hypochloritzugabe wurde jedoch keine Bromatbildung wie bei der Elektrolyse beobachtet. Die Tendenzen bei der THM-Bildung bei chemischer und elektrochemischer „Chlorzugabe“ (in Trinkwasser mit und ohne Zugabe von Bromidionen)

waren einheitlich. Die **Abb. 42** und **43** zeigen die THM- und Bromoformbildung 0,5h und 24h nach Chlorzugabe in Abhängigkeit von der Aktivchlorkonzentration. Bei chemischer Hypochloritzugabe wurde im Wasser mit einer Bromidkonzentration zwischen 1mg/l und 10mg/l eine erhöhte Bromoformbildung beobachtet. Die Summe der THMs bestand zum größten Teil aus Bromoform. Die Bromoform- sowie THM-Bildung stieg mit der Erhöhung der Aktivchlorzugabe und war stets größer nach 24h im Vergleich mit 0,5h.

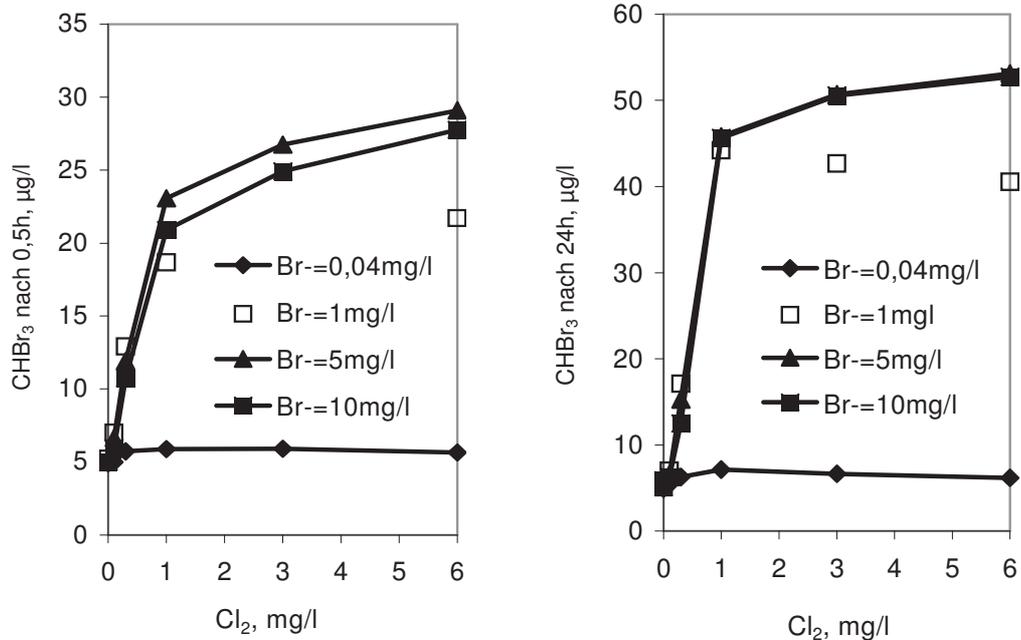


Abb. 43 Bildung von Bromoform bei einer simulierten chemischen Wasserdesinfektion, 0,5h und 24h nach Hypochloritzugabe

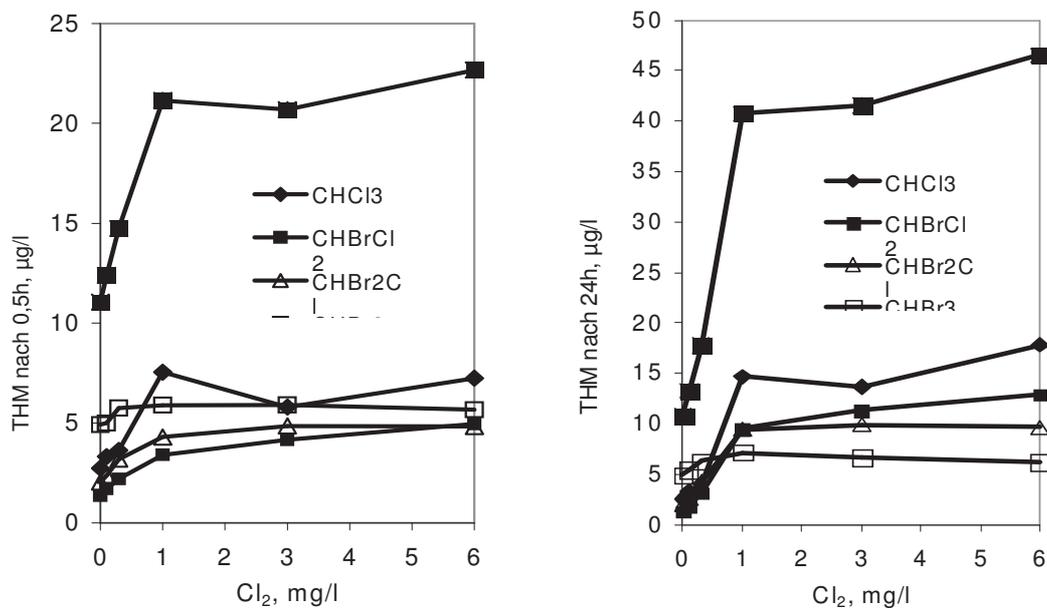


Abb. 44 Bildung von THM bei einer simulierten chemischen Wasserdesinfektion, 0,5h und 24h nach Hypochloritzugabe für Br=0,04mg/l

Die **Abb. 44** zeigt die THM-Bildung in Wasser mit einer Bromidkonzentration von 0,04mg/l, 0,5 h und 24h nach Hypochloritzugabe. Die Messungen zeigten keine erhöhte THM-Bildung. Die Summe der THMs bestand fast zu einem Drittel aus Chloroform. Die THM-Bildung stieg mit Erhöhung der Aktivchlorkonzentration und war stets größer nach 24h im Vergleich mit 0,5h.

4.2.7 Untersuchung der Elektroden von Firma "B" bei kontinuierlicher Prozessführung in MW-1 und MW-2 und LW

Die Wasservorlagen betragen maximal 10l. Es wurden die im Prüfvorschriftsentwurf empfohlenen Modellwässer (MW-1 und MW-2) sowie Leitungswasser (LW) verwendet. Die Lösungen wurden bei 20°C thermostatiert. Die Prozessführung wurde kontinuierlich bei einem Durchsatz von 20l/h realisiert. Alle Versuche wurden bei Anodenstromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² und entsprechenden spezifischen Ladungsflüssen von 0,0125Ah/l, 0,025Ah/l und 0,05Ah/l durchgeführt. Die Proben für die Analyse wurden während der Stromphase genommen.

In Versuchen unter Verwendung von MW-1 mit einer Chloridkonzentration von 20mg/l wurden eine kleinere amperestundenbezogene Aktivchlorbildung als unter Verwendung von LW mit einer Chloridkonzentration von 40mg/l und von MW-2 mit einer Chloridkonzentration von ca. 250mg/l beobachtet (**Tabelle 14**).

Am geringsten war die Chlorbildung bei einer Stromdichte von 50A/m²; sie entsprach in MW-1 einem Wert von 21mg/Ah. Die Chlorbildung stieg bei einer Erhöhung der Stromdichte und Chloridkonzentration.

Es wurden keine Chlorat-, Bromat-, und Perchloratbildung in MW-1 und MW-2 sowie in Leitungswasser festgestellt.

Tabelle 14 Bildung von Aktivchlor an Elektroden der Firma "B"

Strom- dichte A/m ²	Q Ah/l	Cl ₂		Cl ₂		Cl ₂	
		mg/l MW-1	mg/Ah MW-1	mg/l MW-2	mg/Ah MW-2	mg/l LW	mg/Ah LW
0	0,0000	0	0	0	0	0	0
50	0,0125	0,26	21	1,28	102	0,66	53
100	0,0250	1,05	42	4,8	192	2,00	80
200	0,0500	2,76	55	9,6	192	4,18	84

4.3. Prüfung der Elektroden der Firma „C“ (Mischoxidelektroden)

4.3.1 Versuche unter Verwendung von Leitungswasser

In den kontinuierlichen Versuchen mit der Zelle der Firma „C“ unter Verwendung von Leitungswasser, das eine Chloridkonzentration von 40mg/l, Sulfatkonzentration von 160mg/l, Nitratkonzentration von 10mg/l und einen TOC-Gehalt von 2mg/l aufwies, wurde zusammen mit der Aktivchlorbildung Chlorat als Nebenprodukt festgestellt (**Tabelle 15**). Perchlorat wurde nicht gefunden. Desinfektionsspezies nach dem DPD-Test bildeten sich ausreichend schon bei Stromdichte von 50A/m². Die Chlorbildung stieg mit Erhöhung der Stromdichte an, die Chlorstromausbeuten sanken allerdings. Es wurden keine nennenswerten konvektionsabhängigen Unterschiede für die Stromausbeuten der Aktivchlorbildung im Durchsatzbereich zwischen 0,02m³/h und 0,06m³/h festgestellt. Dagegen erwies sich die Chloratbildung als stark von der Konvektion und Stromdichte abhängig. Die Stromausbeute von Chlorat stieg mit Erhöhung der Stromdichte und Verringerung des Durchsatzes. Die AOX- und THM-Bildung war bei kontinuierlicher Prozessführung relativ gering von den Elektrolyseparametern und der Konvektion abhängig; sie lagen in für Trinkwasser erlaubten

Grenzen (**Tabelle. 16**).

Tabelle 15 Bildung von Aktivchlor und Chlorat bei kontinuierlicher Prozessführung in Leitungswasser bei 20 °C (Firma „C“)

Durchsatz	Stromdichte	Q	Cl ₂ (DPD)	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	ClO ₃ ⁻
m ³ /h	A/m ²	Ah/l	mg/l	mg/l	mg/Ah	mg/Ah
0-Probe	0	0	0,04			
0,02	50	0,024	2,56	0,04	104,6	1,6
0,02	100	0,049	4,96	0,21	101,3	4,3
0,02	200	0,098	7,68	0,62	78,5	6,3
0,04	50	0,012	1,08	0,03	92,9	2,6
0,04	100	0,023	2,48	0,08	106,7	3,4
0,04	200	0,047	3,32	0,23	71,4	4,9
0,06	50	0,008	0,78	0,01	97,3	1,2
0,06	100	0,016	1,48	0,05	92,3	3,1
0,06	200	0,032	2,36	0,14	73,6	4,4

In weiteren kontinuierlichen Versuchen mit der Zelle der Firma „C“ wurde vierfach und achtfach verdünntes Leitungswasser verwendet. Die Zelle arbeitete bei Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m². Es wurde ein Durchfluss von 0,02m³/h eingestellt. Dabei wurden nur anorganische Spezies analysiert (**Tabelle 17**). Man erkennt, dass eine Verdünnung des Leitungswassers mit Verkleinerung der Chloridkonzentration zu einer Abnahme der Chlor- und Chloratbildung führt.

Tabelle 16 Bildung von THM und AOX, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse in Leitungswasser bei 20 °C

Durchsatz	Stromdichte	Q	AOX 0,5h	AOX 24 h	THM 0,5h	THM 24h
m ³ /h	A/m ²	Ah/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
0-Probe	0	0	31,8	33,2	16,1	14,7
0,02	50	0,024	46,0	59,6	22,9	46,4
0,02	100	0,049	47,9	69,3	24,3	50,8
0,02	200	0,098	57,0	88,1	25,5	56,5
0,04	50	0,012	44,7	58,0	21,7	42,7
0,04	100	0,023	52,0	66,9	23,6	49,2
0,04	200	0,047	53,3	90,4	24,3	48,6
0,06	50	0,008	46,0	90,4	20,6	40,1
0,06	100	0,016	47,9	85,1	21,8	45,0
0,06	200	0,032	57,0	97,3	22,0	46,5

Tabelle 17 Bildung von Aktivchlor und Chlorat bei variierten Chloridkonzentrationen in Leitungswasser (Firma „C“)

Verdü- nung	Strom- dichte	Q	Cl ⁻	Cl ₂ (DPD)	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	ClO ₃ ⁻
	A/m ²	Ah/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/Ah	mg/Ah
1/8	50	0,024	5	0,78	0,017	32,5	0,7
1/8	100	0,049	5	1,68	0,072	34,3	1,5
1/8	200	0,098	5	2,56	0,182	26,1	1,9
1/4	50	0,024	10	1,04	0,03	43,3	1,3
1/4	100	0,049	10	2,2	0,113	44,9	2,3
1/4	200	0,098	10	3,76	0,35	38,4	3,6
1	50	0,024	40	2,56	0,06	106,7	2,5
1	100	0,049	40	4,96	0,24	101,2	4,9
1	200	0,098	40	7,68	0,74	78,4	7,6
Aufstockung	50	0,024	100	4,72	0,02	196,7	0,8
	100	0,049	100	8,72	0,26	178,0	5,3
	200	0,098	100	16,64	0,9	169,8	9,2
Aufstockung	50	0,024	154	6,96	0,02	290,0	0,8
	100	0,049	154	12,8	0,26	261,2	5,3
	200	0,098	154	21,4	0,9	218,4	9,2
Aufstockung	50	0,024	250	10,48	0,09	436,7	3,8
	100	0,049	250	16,48	0,38	336,3	7,8
	200	0,098	250	24,64	1,315	251,4	13,4
50°C.	50	0,024	40	0,61	0,005	25,4	0,2
	100	0,049	40	4,56	0,06	93,1	1,2
	200	0,098	40	11,05	0,27	112,8	2,8
SO ₄ ²⁻ =50mg/l	200	0,098	0,2	0,2	0	2,0	0

In den weiteren kontinuierlichen Versuchen (Elektroden der Firma „C“) mit Chloridaufstockung des Leitungswassers bis 100mg/l, 150mg/l und 250mg/l wurde eine tendenzielle Erhöhung der Aktivchlorbildung nachgewiesen (**Tab. 17**).

Die Chloratbildung war intensiver mit Erhöhung der Stromdichte. Dieser Effekt trat bei allen verwendeten Chloridkonzentrationen auf. Bei 50A/m² fiel die gemessene Chloratkonzentration in mit NaCl aufgestocktem Wasser mit Konzentrationen von 100mg/l und 154mg/l bezüglich der Chloridionen sogar kleiner aus als in unbehandeltem Leitungswasser. In den kontinuierlichen Versuchen mit der Zelle der Firma „C“ (unter Verwendung von bis zu 50°C temperiertem Leitungswasser) wurde die Aktivchlor- und Chloratbildung vermessen. Eine starke Reduktion der Chlorbildung im Vergleich mit den Versuchen bei 20°C trat bei einer verwendeten Stromdichte von 50A/m² auf. Die Erhöhung der Wassertemperatur bis 50°C führte vergleichsweise zur Reduzierung der Chloratbildung. Die THM-Bildung blieb nahezu unverändert. In allen Versuchen wurden kein Perchlorat, Perbromat und Nitrit nachgewiesen.

Die **Tabelle 18** zeigt die Bildung von THM und AOX 0,5h und 24h nach der Elektrolyse in Leitungswasser mit und ohne Chloridaufstockung. Die THM-Bildung 0,5h nach der Elektrolyse war für alle vier Chloridkonzentrationen (40mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l und 250mg/l) fast identisch und lag in den für Trinkwasser erlaubten Grenzen (bis 50µg/l). Nach 24h waren die THM-Werte allerdings fast doppelt so hoch und geringfügig größer als 50µg/l. Jedoch

war das verwendete Leitungswasser schon vor der Elektrolyse mit THM belastet gewesen. Die nur durch die Elektrolyse entstandene THM-Menge war kleiner als 50µg/l.

Tabelle 18 Bildung von THM, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse in Leitungswasser mit und ohne Chloridaufstockung

Chlorid	Strom-	Q	THM	THM
	dichte		0,5h	24h
mg/l	A/m ²	Ah/l	µg/l	µg/l
0-Probe	0	0	16,1	14,7
40	50	0,024	22,9	46,4
40	100	0,049	24,3	50,8
40	200	0,098	25,5	56,5
0-Probe	0	0	13,4	14,9
100	50	0,024	20,8	44,3
100	100	0,049	23,1	53,1
100	200	0,098	25,7	61,5
0-Probe	0	0	15,6	16,4
150	50	0,024	23,8	57,8
150	100	0,049	25,0	62,5
150	200	0,098	28,9	65,6
0-Probe	0	0	16,6	14,9
250	50	0,024	30,5	58,7
250	100	0,049	31,7	65,7
250	200	0,098	35,9	68,5

4.3.2 Versuche unter Verwendung von unbehandeltem Wasser

Die nachfolgend beschriebenen kontinuierlichen Versuche wurden unter Verwendung von unbehandeltem Wasser aus dem Wasserwerk der *MIDEWA* in Köthen (SO_4^{2-} -162mg/l, Cl⁻-37,8mg/l, NO_3^- -11,2mg/l, TOC-2mg/l) bei einem Durchsatz von 0,02m³/h durchgeführt (**Tabelle 19**). Die Aktivchlorbildung war im unbehandelten Wasser im Bereich von 50A/m² bis 200A/m² ausreichend für eine Wasserdesinfektion; sie stieg mit Erhöhung der Stromdichte.

Tabelle 19 Bildung von Aktivchlor, Chlorat und THM in unbehandeltem Wasser (Firma „C“)

Strom-	Q	Cl ₂	ClO ₃ ⁻	THM	THM
dichte				0,5h	24h
A/m ²	Ah/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l
0	0	0	0,015	1,77	1,74
50	0,024	1,76	0,055	13,48	41,06
100	0,049	3,28	0,133	15,27	46,87
200	0,098	5,87	0,195	17,21	47,65

Chlorat und THM konnten nachgewiesen werden. Die Chlorat- sowie die THM-Bildung stiegen mit Erhöhung der Stromdichte. Die THM-Konzentration, gemessen 24h nach der Elektrolyse, war fast 2-3mal größer als nach 0,5h

4.3.3 Versuche mit Bromidaufstockung

In weiteren Versuchen mit der Zelle der Firma „C“ wurde der Einfluss der Bromidzugabe in LW auf die Bildung von Nebenprodukten untersucht. Es wurden Versuche im kontinuierlichen Regime bei einem Durchfluss von 0,02m³/h und Bromidkonzentrationen von 1mg/l, 5mg/l und 10mg/l sowie bei drei Stromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse zeigt die **Tabelle 20**. Eine Erhöhung der Bromidkonzentration führte zur Steigerung der Aktivchlorproduktion und zur Senkung der Chloratentwicklung.

Andererseits führte eine Erhöhung der Bromidkonzentrationen zu höheren Bromatwerten. Die Bromatwerte überschritten in allen Versuchen den in der Trinkwasserverordnung vorgeschriebenen Grenzwert von 10µg/l unter den gegebenen Versuchsbedingungen, bei denen auch Chlorwerte auftraten, die oberhalb der Orientierung für Trinkwasser lagen.

Es wurde in Wasser mit Bromidkonzentrationen zwischen 1mg/l und 10mg/l eine erhöhte Bromoform- sowie THM-Bildung, die nach 24h stets größer war als nach 0,5h, beobachtet (**Tabelle 21**). In allen Versuchen mit Bromidzugabe überschritten die THM-Werte nach 24h den in der Trinkwasserverordnung festgesetzten Grenzwert von 50µg/l.

Tabelle 20 Bildung von Aktivchlor, Chlorat, Bromat und THM bei verschiedenen Bromidkonzentrationen in LW (Firma „C“)

Strom- dichte	Q	Br ⁻	Cl ₂ (DPD)	BrO ₃ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	BrO ₃ ⁻	ClO ₃ ⁻
A/m ²	Ah/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/Ah	mg/Ah	mg/Ah
50	0,024	0,04	2,56	0	0,06	106,7	0,0	2,5
100	0,049	0,04	4,96	0	0,24	101,2	0,0	4,9
200	0,098	0,04	7,68	0	0,74	78,4	0,0	7,6
50	0,024	1	2,72	0,02	0,01	113,3	0,8	0,4
100	0,049	1	5,04	0,03	0,16	102,9	0,6	3,3
200	0,098	1	8,48	0,046	0,62	86,5	0,5	6,3
50	0,024	5	2,04	0,09	0,01	85,0	3,8	0,4
100	0,049	5	3,64	0,12	0,08	74,3	2,4	1,6
200	0,098	5	6,03	0,2	0,38	61,5	2,0	3,9
50	0,024	10	2,41	0,22	0,01	100,4	9,2	0,4
100	0,049	10	4,05	0,4	0,09	82,7	8,2	1,8
200	0,098	10	6,56	0,6	0,36	66,9	6,1	3,7

Tabelle 21 Bildung von THM, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse in LW mit und ohne Bromidaufstockung (Firma „C“)

Strom- dichte	Q	Br ⁻	Cl ₂	CHBr ₃	CHBr ₃	THM	THM
	Ah/l	mg/l	(DPD) mg/l	0,5h µg/l	24h µg/l	0,5h µg/l	24h µg/l
50	0,024	0,04	2,6	6,3	9,4	22,9	46,4
100	0,049	0,04	5,0	6,1	8,0	24,3	50,8
200	0,098	0,04	7,7	6,0	7,2	25,5	56,5
50	0,024	1	2,7	21,6	103,3	33,9	115,3
100	0,049	1	5,0	22,3	103,5	34,3	128,1
200	0,098	1	8,5	21,8	87,3	36,9	123,0
50	0,024	5	2,0	30,8	122,0	45,0	136,2
100	0,049	5	3,7	33,5	127,3	49,1	138,2
200	0,098	5	6,0	34,3	157,6	50,6	172,1
50	0,024	10	2,4	32,8	132,0	47,5	147,6
100	0,049	10	4,1	35,1	140,6	50,2	150,2
200	0,098	10	6,6	39,3	163,8	55,8	176,0

4.3.3 Untersuchung von Elektroden der Firma „C“ bei kontinuierlicher Prozessführung in MW-1 und MW-2

Alle Versuche wurden bei Anodenstromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² und entsprechenden spezifischen Ladungsflüssen von 0,024Ah/l, 0,049Ah/l und 0,098Ah/l durchgeführt.

Es wurde eine kleinere Aktivchlorbildung in den Versuchen unter Verwendung von MW-1 im Vergleich mit MW-2 beobachtet (**Tabelle 22**). Die Aktivchlorbildung lag in allen Versuchen unter Verwendung von MW-1 mit den verwendeten Stromdichten in einem Bereich zwischen 70mg/Ah und 80mg/Ah. In Versuchen unter Verwendung von MW-2 war die Aktivchlorbildung mehrfach höher als in einem Bereich zwischen 274mg/Ah und 407mg/Ah. Sie sank mit Erhöhung der Anodenstromdichte.

Eine Chloratbildung trat in allen Versuchen mit beiden Wässern auf (**Tabelle 23**). Bei einer Stromdichte von 50A/m² wurde in beiden Systemen die gleiche Chloratmenge gefunden. Die Chloratbildung entsprach damit einem Wert von 1,25mg/Ah. Mit Erhöhung der Stromdichte von 100A/m² auf 200A/m² stieg die Chloratbildung von 1,33mg/Ah auf 2,3mg/Ah in MW-1 und von 4,29mg/Ah auf 7,04mg/Ah in MW-2. Diese Werte sind nicht kritisch bei Stromdichten von 50A/m² und 100A/m² in beiden Wässern, da das Chlorat/Chlor- Verhältnis (CCV) relativ klein ausfiel (**Tabelle 25**).

Tabelle 22 Bildung von Aktivchlor an Elektroden der Firma „C“ in MW-1 und MW-2

Strom- dichte	Q	Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂
		mg/l	mg/Ah	mg/l	mg/Ah
A/m ²		MW-1	MW-1	MW-2	MW-2
0	0	0	0	0	0
50	0,024	1,9	78	9,8	407
100	0,049	3,9	80	17,0	348
200	0,098	6,8	70	26,9	274

Tabelle 23 Bildung von Chlorat an Elektroden der Firma "C" in MW-1 und MW-2

Strom- dichte A/m ²	Q Ah/l	ClO ₃ ⁻ mg/l MW-1	ClO ₃ ⁻ mg/Ah MW-1	ClO ₃ ⁻ mg/l MW-2	ClO ₃ ⁻ mg/Ah MW-2
0	0	0	0	0	0
50	0,024	0,03	1,25	0,03	1,25
100	0,049	0,065	1,33	0,2	4,29
200	0,098	0,225	2,3	0,7	7,04

Tabelle 24 Bildung von Bromat an Elektroden der Firma "C" in MW-1 und MW-2

Strom- dichte A/m ²	Q Ah/l	BrO ₃ ⁻ mg/l MW-1	BrO ₃ ⁻ mg/Ah MW-1	BrO ₃ ⁻ mg/l MW-2	BrO ₃ ⁻ mg/Ah MW-2
0	0	0	0	0	0
50	0,024	0,000	0,00	0,03	1,25
100	0,049	0,000	0,00	0,02	0,41
200	0,098	0,005	0,05	0,01	0,10

Eine Bromatbildung von 0,05mg/Ah wurde in Versuchen unter Verwendung von MW-1 nur bei einer Stromdichte von 200A/m² beobachtet (**Tabelle 24**). Sie entsprach einer Bildung von 0,7µg BrO₃⁻ pro 1mg Aktivchlor. Die Bromatbildung war somit sehr gering. In allen Versuchen unter Verwendung von MW-2 konnte eine Bromatbildung beobachtet werden. Die amperestundenbezogene Bromatbildung sank mit Erhöhung der Stromdichte. Die größte Bromatbildung von ca. 1,25mg/Ah wurde bei einer Stromdichte von 50A/m² in MW-2 beobachtet. Das entsprach einem Bromat/Chlor Verhältnis von 0,0031. Bei einer Stromdichte von 100A/m² betrug die Bromatbildung in MW-2 0,41mg/Ah und bei 200A/m² 0,1mg/Ah. Sie entsprach einem vergleichsweise geringeren BCV von 0,0012 und 0,0004. Perchlorat wurde nicht gefunden.

Tabelle 25 Verhältnisse von Chlorat und Bromat zu Aktivchlor an Elektroden der Firma "C"

Strom- dichte A/m ²	Q Ah/l	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂ mg/mg MW-1	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂ mg/mg MW-2	BrO ₃ ⁻ /Cl ₂ mg/mg MW-1	BrO ₃ ⁻ /Cl ₂ mg/mg MW-2
0	0	0		0	
50	0,024	0,016	0,003	0,0000	0,0031
100	0,049	0,017	0,012	0,0000	0,0012
200	0,098	0,033	0,026	0,0007	0,0004

4.4 Versuche mit BDD-Elektroden

4.4.1 Untersuchung einer Diamantelektrode (BDD) bei diskontinuierlicher Prozessführung

Die Diamantversuche wurden in Abstimmung mit der kooperierenden Firma und dem TZW in einer Elektrolysezelle mit rotierender Anode bei einem Volumen von 0,1l durchgeführt. Die Wässer wurden bei 20°C thermostatiert. Als Anode diente eine mit 300 U/min rotierende BDD-Elektrode (*Condias*) mit einer Fläche von 10cm². Alle Versuche bei

Anodenstromdichten von 50A/m², 100A/m² und 200A/m² wurden für einen besseren Vergleich bei gleichen spezifischen Ladungsflüssen in einem Bereich bis 0,167Ah/l durchgeführt.

Mit Erhöhung der Stromdichte stieg die Chlorbildung. Es wurde im Stromdichtebereich zwischen 50A/m² und 200A/m² fast die gleiche, für eine Desinfektion ausreichende Aktivchlorbildung (bei gleichem spezifischen Ladungsfluss), beobachtet. In einem Stromdichtebereich zwischen 50A/m² und 200A/m² sank die Chloratkonzentration mit der Erhöhung der Stromdichte. Die Perchloratwerte stiegen allerdings mit Erhöhung der Stromdichte an. Das Perchlorat/Chlor Verhältnis (PCV) lag zwischen 0,3 und 7 und war somit relativ hoch für das betrachtete Trinkwasser. Es war am kleinsten in einer Elektrolyse bei einer Stromdichte von 50A/m². Die THM-Werte stiegen mit der Erhöhung der Stromdichte, aber blieben unter 50µg/l.

Tabelle 26 Bildung von Aktivchlor und Nebenprodukten an BDD in LW (Cl⁻=40mg/l)

Strom- dichte	Zeit	Q	Cl ₂	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	THM	THM	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	ClO ₄ ⁻ /Cl ₂
			DPD			0,5h	24h		
A/m ²	min	Ah/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	CCV	PCV
0	0	0		0,00	0,00	14,5	12,0		
50	1	0,008	0,27	0,56	0,08	16,5	15,7	2,1	0,3
50	2	0,017	0,44	1,16	0,15	17,1	16,5	2,6	0,3
50	5	0,042	0,62	2,91	0,45	18,7	20,7	4,7	0,7
50	10	0,083	0,86	5,56	1,02	22,7	20,6	6,5	1,2
50	20	0,167	1,23	11,55	1,96	23,7	24,3	9,4	1,6
100	0,5	0,008	0,22	0,50	0,11	16,5	14,7	2,3	0,5
100	1	0,017	0,41	0,95	0,35	16,6	17,0	2,3	0,9
100	2	0,033	0,6	1,87	0,79	18,6	19,8	3,1	1,3
100	5	0,083	1	4,83	2,53	22,3	33,6	4,8	2,5
100	10	0,167	1,49	9,54	4,79	23,4	41,8	6,4	3,2
200	0,25	0,008	0,15	0,49	0,16	13,3	11,9	3,3	1,1
200	0,5	0,017	0,3	0,71	0,47	16,3	16,1	2,4	1,6
200	1	0,033	0,43	1,54	1,11	19,1	18,6	3,6	2,6
200	2	0,067	0,68	2,95	3,90	22,0	26,1	4,3	5,7
200	5	0,167	1,47	6,42	10,48	22,9	42,8	4,4	7,1

4.4.2 Versuche mit Chloridaufstockung des Leitungswassers auf 135mg/l und 250mg/l

In den Versuchen mit Chloridaufstockung des Leitungswasser auf 135mg/l und 250mg/l wurde eine Erhöhung der Bildung des Aktivchlors bei allen Stromdichten festgestellt (**Tabellen 27 und 28**). Das ist zu erwarten, da der Transport von Chloridionen an die Elektrode mittels Migration und Diffusion erfolgt und chlorkompensierende Nebeneffekte prozentual geringer ausfallen. So führt eine Erhöhung der Chloridkonzentration gleichzeitig zur Erhöhung des Diffusionsgrenzstroms sowie der Aktivchlorkonzentration. Als Nebenprodukte wurden Chlorat und Perchlorat sowie als organische Desinfektionsnebenprodukte verschiedene THM gefunden. Die Erhöhung der Chloridkonzentration führte zur Verkleinerung des CCV und PCV. Die kleinsten PCV-Werte von ca. 0,05 wurden bei einer Stromdichte von 50A/m² und einer Chloridkonzentration von 250mg/l beobachtet. Die Perchloratwerte sind aber auch hier für Trinkwasser zu hoch. Die THM - Bildung bewegte sich im tolerierbaren Rahmen.

Tabelle 27 Bildung von Aktivchlor und Nebenprodukten an BDD in LW mit einer Chloridaufstockung auf 135mg/l

Strom- dichte	Q	Cl₂	ClO₃⁻	ClO₄⁻	THM	THM	ClO₃⁻/Cl₂	ClO₄⁻/Cl₂
		DPD			0,5h	24h		
A/m²	Ah/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	CCV	PCV
0	0	0	0	0	14,5	12,0		
50	0,008	0,81	0,81	0,080	10,7	20,4	1,00	0,10
50	0,017	1,60	1,74	0,130	12,7	41,2	1,09	0,08
50	0,042	3,72	4,55	0,390	13,9	24,5	1,22	0,10
50	0,083	6,64	9,68	1,240	15,9	27,9	1,46	0,19
50	0,167	11,52	17,73	3,240	18,0	26,1	1,54	0,28
100	0,008	0,72	0,78	0,110	8,6	17,9	1,08	0,15
100	0,017	1,37	1,59	0,390	9,1	21,5	1,16	0,28
100	0,033	2,92	3,29	0,750	10,5	23,0	1,13	0,26
100	0,083	7,00	8,63	3,100	14,1	24,6	1,23	0,44
100	0,167	12,49	16,61	4,800	15,3	24,4	1,33	0,38
200	0,008	0,51	0,66	0,320	6,2	11,6	1,28	0,63
200	0,017	1,00	1,32	0,725	7,6	17,4	1,32	0,73
200	0,033	2,08	2,65	1,510	8,8	20,4	1,27	0,73
200	0,067	4,08	4,91	3,740	9,8	23,0	1,20	0,92
200	0,167	9,52	13,72	9,020	9,8	22,3	1,44	0,95

Tabelle 28 Bildung von Aktivchlor und Nebenprodukten an BDD in LW mit einer Chloridaufstockung auf 250mg/l

Strom- dichte	Q	Cl₂	ClO₃⁻	ClO₄⁻	THM	THM	ClO₃⁻/Cl₂	ClO₄⁻/Cl₂
					0,5h	24h		
A/m²	Ah/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	CCV	PCV
0	0	0	0	0	13,6	14,0		
50	0,008	1,50	1,08	0,22	17,7	27,3	0,72	0,15
50	0,017	3,12	2,60	0,14	18,6	34,4	0,83	0,04
50	0,042	7,13	6,34	0,41	24,3	32,3	0,89	0,06
50	0,083	14,00	12,89	0,70	22,7	37,5	0,92	0,05
50	0,167	29,44	27,58	1,73	25,1	38,2	0,94	0,06
100	0,008	1,37	0,89	0,17	13,6	22,8	0,65	0,12
100	0,017	2,76	1,92	0,28	14,0	26,0	0,70	0,10
100	0,033	5,56	4,03	0,78	16,5	28,5	0,72	0,14
100	0,083	14,4	10,64	1,71	17,8	28,6	0,74	0,12
100	0,167	27,84	21,41	4,19	20,1	34,8	0,77	0,15
200	0,008	1,16	0,71	0,29	16,7	22,7	0,61	0,25
200	0,017	2,36	1,53	0,62	13,7	25,0	0,65	0,26
200	0,033	4,6	3,20	1,48	15,0	26,9	0,70	0,32
200	0,067	9,04	6,39	3,36	17,9	28,2	0,71	0,37
200	0,167	22,87	16,78	7,61	18,8	32,1	0,73	0,33

4.4.3 Versuche mit Bromidaufstockung

In Versuchen mit Leitungswasser unter Zugabe von Bromidionen (1mg/l und 5mg/l) wurde außer einer höheren Bildung von Chlorat und Perchlorat auch eine erhöhte Bildung von Bromat und Bromoform festgestellt. Die Bromatbildung sank mit Erhöhung der Stromdichte (**Abb. 45**). Sie ist aber bei allen Stromdichten zu groß, wenn mit existierenden Grenzwerten verglichen wird. Die Chloratbildung sank mit der Erhöhung der Stromdichte in einem Bereich zwischen 50A/m² und 200A/m² (**Abb. 46**). Die Perchloratbildung fiel in bromidhaltigem Wasser relativ groß aus (**Abb. 47**). Sie sank mit Absenkung der Stromdichte. Diese Ergebnisse sind zunächst überraschend, da zu erwarten wäre, dass die Chlorat- und Perchloratkonzentrationen mit steigender Stromdichte zunehmen. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass auch hier ein sehr komplexes Reaktionssystem vorliegt. So konkurrieren bevorzugt Chlorid-, Bromid- und Chlorationen um den Ladungsfluss. Gebildetes Chlor kann mit Hypobromiger Säure Aktivchlor abbauen und zum Chlorat reagieren. Aktivbrom reagiert sehr schnell mit dem TOC zu THM. Das Verhältnis dieser Reaktionen zueinander hängt zudem noch vom Ladungsfluss bzw. von den Absolutkonzentrationen betrachteter Spezies ab. So überwiegt zu Beginn eine elektrochemische Bildung von Aktivchlor, die zudem stromdichteabhängig ist (**Abb. 48**). Auch Brom bzw. THM (**Abb. 49**) werden zu Beginn mit höherer Geschwindigkeit gebildet als bei höheren Betriebszeiten (Ladungsflüssen). Erst wenn die Chlorbildung abklingt, wird mehr Perchlorat gebildet (**Abb. 47**). Es ist bemerkenswert, dass trotz relativ kleiner Bromidkonzentrationen das Bromidion sehr schnell umgesetzt wird.

Die Bromoformkonzentration, gemessen nach 24h, ist wieder deutlich höher als nach 0,5h (**Abb. 49**). Die THM-Konzentration, gemessen nach 24h, bewegte sich nur im Stromdichtenbereich bis 50A/m² im normalen Rahmen von Grenzwerten. Die Konzentrationen von Bromat und Bromoform stiegen mit Erhöhung der Bromidkonzentration. Auch bei einer größeren Bromidzugabe wurde keine Perbromatbildung an BDD-Elektroden nachgewiesen.

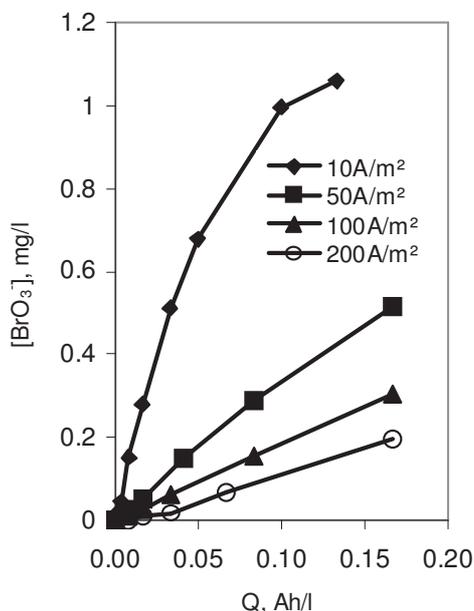


Abb. 45 Bildung von Bromat in bromhaltigem Leitungswasser bei einer Bromidkonzentration von 1mg/l

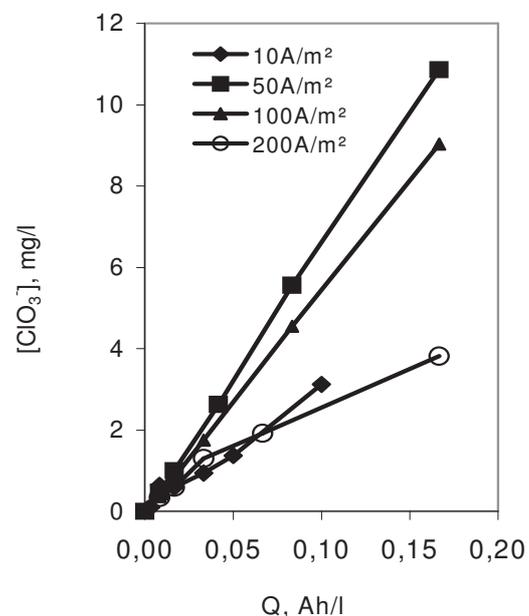


Abb. 46 Bildung von Chlorat in bromhaltigem Leitungswasser bei einer Bromidkonzentration von 1mg/l

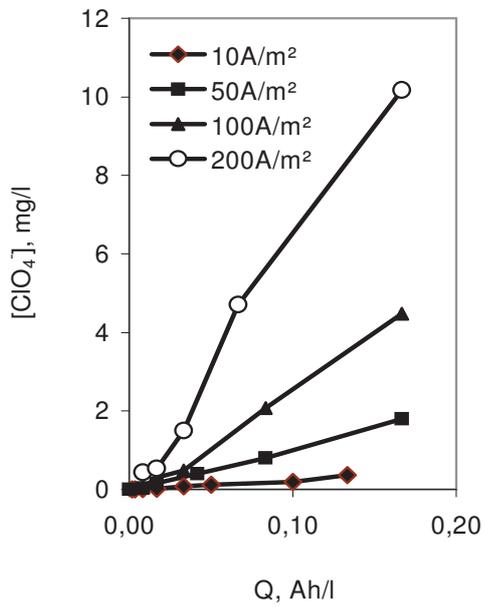


Abb. 47 Bildung von Perchlorat in bromhaltigem Leitungswasser bei einer Bromidkonzentration von 1mg/l

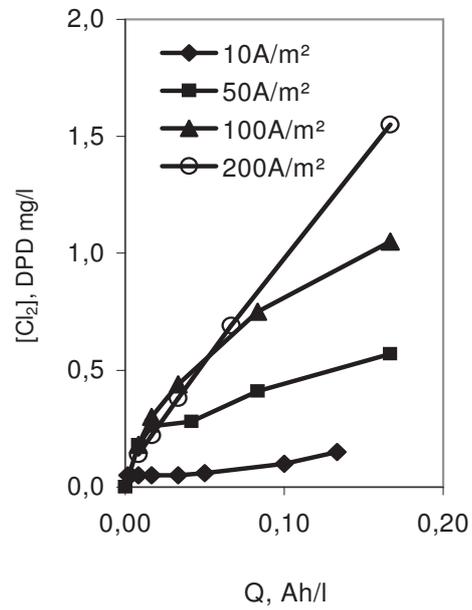


Abb. 48 Bildung von Aktivchlor in bromhaltigem Leitungswasser bei einer Bromidkonzentration von 1mg/l

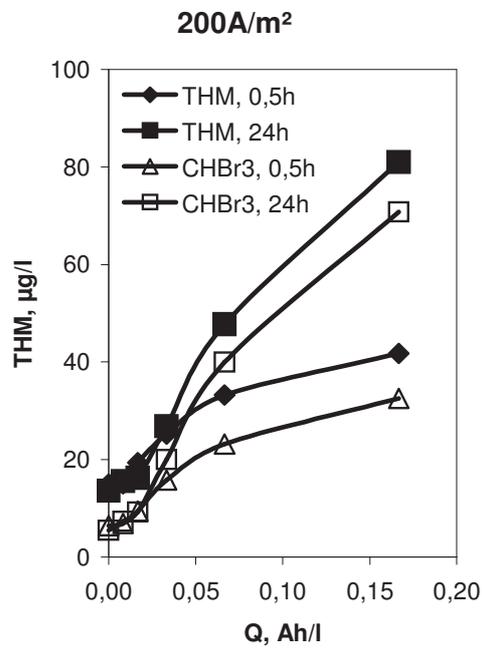


Abb. 49 Bildung von THM und Bromoform, 0,5h und 24h nach der Elektrolyse bei 200A/m² in bromhaltigem Leitungswasser bei einer Bromidkonzentration von 1mg/l

4.4.4 Versuche unter Verwendung von unbehandeltem Wasser

In Versuchen unter Verwendung von unbehandeltem Wasser wurde wie in den Versuchen mit Leitungswasser eine relativ große Chlorat- und Perchloratbildung festgestellt. Die gemessenen THM-Konzentrationen waren jedoch kleiner als 50µg/l.

4.4.5 Untersuchung einer Diamantelektrode (BDD) bei diskontinuierlicher Prozessführung in MW-1 und MW-2

In den Versuchen unter Verwendung von MW-1 mit einer Chloridkonzentration von ca. 20mg/l wurde eine kleinere amperestundenbezogene Aktivchlorbildung als unter Verwendung von MW-2 mit einer Chloridkonzentration von ca. 250mg/l beobachtet (**Tabelle 29**). (Bei der weiteren Diskussion von Ergebnissen werden nur amperestundenbezogene Werte verwendet). Die maximale Bildung von Aktivchlor in beiden Wässern wurde bei einem spezifischen Ladungsfluss von ca. 0,008Ah/l beobachtet. Dies entsprach 99,6mg/Ah bei einer Stromdichte von 50A/m², 132mg/Ah bei 100A/m² und 115mg/Ah bei 200A/m². Bei einer weiteren Erhöhung des spezifischen Ladungsflusses reagierte Aktivchlor zu Nebenprodukten und seine effektive Bildungsrate sank. In Versuchen unter Verwendung von MW-1 stieg die Aktivchlorbildung mit Erhöhung der Stromdichte; in Versuchen unter Verwendung von MW-2 sank sie dagegen. Der Effekt wurde hier wiederholt durch die unterschiedlichen Aufteilungsbedingungen des elektrochemischen Stromes auf vorhandene Reaktionspartner erklärt. Obwohl die Chloridkonzentrationen in MW-1 und in MW-2 sich ca. um das 12,5-fache unterschieden, unterschieden sich die amperestundenbezogene Aktivchlorkonzentrationen bei gleichem spezifischem Ladungsfluss bei Stromdichten von 100A/m² und 200A/m² nur ca. um den Faktor 3. Eine Ausnahme war die Aktivchlorbildung bei einer Stromdichte von 50A/m².

Die amperestundenbezogene Chloratbildung (**Tabelle 30**) war an der BDD-Elektrode relativ hoch, besonders für größere Chloridkonzentration. Die erreichte Chloratkonzentration war in allen Versuchen größer als 100µg/l. Die Chloratbildung lag für das MW-1 in einem Bereich zwischen 41mg/Ah und 79mg/Ah sowie für MW-2 zwischen 100mg/Ah und 184mg/Ah. In MW-1 und MW-2 verlief die amperestundenbezogene Chloratbildung bei Erhöhung des spezifischen Ladungsflusses durch ein Maximum, verbunden mit einer Senkung der Chloridkonzentration und einer Reaktion von Chlorat zu Perchlorat.

Die Perchloratbildung wurde in beiden Wässern bei drei Stromdichten untersucht (**Tabelle 31**). Die geringste Perchloratkonzentration von ca. 40µg/l wurde in einem Versuch unter Verwendung von MW-1 bei einer Stromdichte von 50A/m² und einem spezifischem Ladungsfluss von 0,008Ah/l gemessen. Die Perchloratbildung war größer bei der höheren Chloridkonzentration in MW-2 und stieg mit der Erhöhung der Stromdichte. Die Werte lagen zwischen 4mg/Ah und 41mg/Ah in Versuchen unter Verwendung von MW-1 und zwischen 19mg/Ah und 66mg/Ah in Versuchen unter Verwendung von MW-2. Das Perchlorat/Chlor Verhältnis war am kleinsten bei 0,008Ah/l; es lag zwischen 0,2 und 1,2 für MW-1 sowie zwischen 0,07 und 0,38 für MW-2 und war somit sehr hoch für die betrachteten Wässer.

Es wurde keine Bromatbildung an der BDD-Elektrode in MW-1 mit einer Bromidkonzentration von 0,1mg/l festgestellt. In MW-2 mit einer Bromidkonzentration von 1mg/l wurden aber überhöhte Werte in allen Versuchen bei Stromdichten von 50A/m² und 100A/m² und in Versuchen bei 200A/m², d.h. bei Werten von spezifisches Ladungsflüssen ab 0,033Ah/l beobachtet (**Tabelle 32**). Bei einem spezifischen Ladungsfluss von ca. 0,008Ah/l und Stromdichten von 50A/m² und 100A/m² war das BCV entsprechend 0,031 und 0,079 und somit für Trinkwasser zu hoch.

Tabelle 29 Bildung von Aktivchlor an BDD-Elektroden in MW-1 und MW-2

Strom- dichte A/m ²	Q Ah/l	Cl ₂	Cl ₂	Cl _{2,ges}	Cl _{2,ges}	Cl ₂	Cl ₂
		mg/l	mg/Ah	mg/l	mg/Ah	mg/l	mg/Ah
		MW-1	MW-1	MW-1	MW-1	MW-2	MW-2
0	0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
50	0,008	0,16	19,2	0,16	19,2	2,54	305
50	0,017	0,20	12,0	0,20	12,0	4,30	258
50	0,042	0,17	4,1	0,17	4,1	3,88	93
50	0,083	0,13	1,6	0,13	1,6	7,28	87
50	0,167	0,13	0,8	0,13	0,8	12,48	75
100	0,008	0,22	26,4	0,23	27,6	0,76	91
100	0,017	0,31	18,6	0,38	22,8	1,40	84
100	0,033	0,33	9,9	0,42	12,6	3,68	110
100	0,083	0,32	3,8	0,53	6,4	7,56	91
100	0,167	0,18	1,1	0,55	3,3	13,32	80
200	0,008	0,30	36,0	0,28	33,6	0,96	115
200	0,017	0,34	20,4	0,39	23,4	1,44	86
200	0,033	0,34	10,2	0,46	13,8	2,60	78
200	0,067	0,40	6,0	0,63	9,5	4,92	74
200	0,167	0,45	2,7	0,93	5,6	10,72	64

Tabelle 30 Bildung von Chlorat an BDD-Elektroden in MW-1 und MW-2

Strom- dichte A/m ²	Q Ah/l	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂				
		mg/l	mg/Ah	mg/l	mg/Ah	CCV	CCV
		MW-1	MW-1	MW-2	MW-2	MW-1	MW-2
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
50	0,008	0,34	40,8	0,83	99,6	2,1	0,3
50	0,017	0,84	50,4	2,84	170,4	4,2	0,7
50	0,042	1,89	45,4	6,40	153,6	11,1	1,6
50	0,083	3,82	45,8	14,50	174,0	29,4	2,0
50	0,167	7,58	45,5	30,20	181,2	58,3	2,4
100	0,008	0,66	78,6	1,10	132,0	3,0	1,4
100	0,017	1,20	72,0	2,30	138,0	3,9	1,6
100	0,033	1,62	48,6	6,70	201,0	4,9	1,8
100	0,083	3,93	47,2	13,50	162,0	12,3	1,8
100	0,167	8,25	49,5	30,70	184,2	45,8	2,3
200	0,008	0,58	69,6	1,42	170,4	1,9	1,5
200	0,017	1,11	66,6	3,38	202,8	3,3	2,3
200	0,033	1,60	48,0	4,81	144,3	4,7	1,9
200	0,067	2,74	41,1	11,76	176,4	6,9	2,4
200	0,167	7,15	42,9	30,26	181,6	15,9	2,8

Tabelle 31 Bildung von Perchlorat an BDD-Elektroden in MW-1 und MW-2

Strom- dichte A/m ²	Zeit min	ClO ₄ ⁻ /Cl ₂	ClO ₄ ⁻ /Cl ₂				
		mg/l	mg/Ah	mg/l	mg/Ah	PCV	PCV
		MW-1	MW-1	MW-2	MW-2	MW-1	MW-2
0	0	0	0	0	0	0	0
50	1	0,04	4,2	0,18	21,6	0,22	0,07
50	2	0,14	8,4	0,37	22,2	0,70	0,09
50	5	0,42	10,0	0,80	19,2	2,44	0,21
50	10	0,80	9,5	1,60	19,2	6,12	0,22
50	20	1,85	11,1	3,20	19,2	14,23	0,26
100	0,5	0,21	25,2	0,23	27,6	0,91	0,30
100	1	0,40	24,0	0,52	31,2	1,05	0,37
100	2	0,59	17,7	1,18	35,4	1,40	0,32
100	5	1,53	18,3	2,66	31,9	2,88	0,35
100	10	3,50	21,0	5,99	35,9	6,36	0,45
200	0,25	0,34	40,8	0,36	43,2	1,21	0,38
200	0,5	0,61	36,6	1,10	66,0	1,56	0,76
200	1	0,95	28,5	1,45	43,5	2,07	0,56
200	2	1,65	24,8	3,48	52,2	2,62	0,71
200	5	5,48	32,9	7,89	47,3	5,89	0,74

Tabelle 32 Bildung von Bromat an BDD- Elektroden in MW-1 und MW-2

Strom- dichte A/m ²	Zeit min	Q	BrO ₃ ⁻	BrO ₃ ⁻	BrO ₃ ⁻ /Cl ₂
		Ah/l	mg/l	mg/Ah	BCV
			MW-2	MW-2	MW-2
0	0	0	0	0	0
50	1	0,008	0,08	9,6	0,031
50	2	0,017	0,12	7,2	0,028
50	5	0,042	0,17	4,1	0,044
50	10	0,083	0,27	3,2	0,037
50	20	0,167	0,32	1,9	0,026
100	0,5	0,008	0,06	7,2	0,079
100	1	0,017	0,07	4,2	0,050
100	2	0,033	0,11	3,3	0,030
100	5	0,083	0,18	2,2	0,024
100	10	0,167	0,31	1,9	0,023
200	0,25	0,008	0,00	0,0	0,000
200	0,5	0,017	0,00	0,0	0,000
200	1	0,033	0,02	0,6	0,008
200	2	0,067	0,07	1,1	0,014
200	5	0,167	0,16	1,0	0,015

4.4.6 Untersuchung der Perchloratbildung an BDD-Elektroden bei kontinuierlicher Prozessführung in Leitungswasser mit und ohne Zugabe von H₂O₂

In allen Versuchen wurde Leitungswasser mit einer Chloridkonzentration von ca. 40mg/l verwendet. Gleiche Versuche wurde ohne und mit einer Zugabe von 1,3mg/l Wasserstoffperoxid durchgeführt. Die Wasservorlagen betragen maximal 3l. Die Lösungen wurden bei 20°C thermostatiert. Die Prozessführung wurde kontinuierlich bei einem Wasserdurchfluss von 20l/min realisiert. Die Zelle arbeitete mit einem Gleichrichter ohne Stromumpoleinheit. Die Kalkbeseitigung erfolgte durch Kathodenreinigung mit Essigsäure. Es wurde in allen Versuchen eine Perchloratbildung festgestellt (**Tabelle 33**). Eine Zugabe von Wasserstoffperoxid erhöhte die Perchloratkonzentration bei einer Stromdichte von 100A/m² um den Faktor 5 von 0,22mg/l auf 1,03mg/l. Bei 200A/m² und 300A/m² war dieser Unterschied jedoch sehr gering. Andererseits wurden in den Versuchen mit Zugabe von Wasserstoffperoxid kleinere Aktivchlorkonzentrationen analysiert. Vermutlich reagiert gebildetes Aktivchlor sofort mit dem vorliegenden Wasserstoffperoxid.

Tabelle 33 Aktivchlor- und Perchloratbildung an BDD-Elektroden in LW mit und ohne H₂O₂-Zugabe

Strom- dichte	H₂O₂ Zugabe	Cl₂	Cl_{2, ges}	ClO₄⁻	ClO₄⁻/Cl₂ PCV
A/m²	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
100	0	0,07	0,17	0,22	1,3
200	0	0,13	0,34	1,17	3,4
300	0	0,17	0,47	1,86	3,9
100	1,3	0,01	0,08	1,03	12,9
200	1,3	0,06	0,14	1,28	9,1
300	1,3	0,01	0,32	1,97	6,2

4.4.7 Einfluss der Temperatur und der Konvektion auf die Bildung von Aktivchlor, Chlorat und Perchlorat

In weiteren Untersuchungen wurden der Einfluss der Temperatur und der Konvektion auf die Bildung von Aktivchlor, Chlorat und Perchlorat an BDD-Elektroden untersucht. Es wurden Temperaturen von 5°C, 20°C und 50°C und Umdrehungsdrehzahlen von 100U/min, 300U/min, und 500U/min ausgewählt. Alle Versuche wurden bei einer Stromdichte von 50A/m² durchgeführt. Bei dieser Stromdichte bilden sich in geringerer Intensität Nebenprodukte wie Chlorat, Perchlorat und THM. Weiterhin wurden Aktivchlor (DPD), Chlorat und Perchlorat analysiert und die Verhältnisse von Chlorat und Perchlorat zu Aktivchlor berechnet. Die besten PCV-Werte ergaben Versuche bei einer Temperatur von 20°C (**Tabelle 4**). Die kleinsten PCV-Werte wurden bei Umdrehungsdrehzahlen von 300U/min und 500U/min gemessen.

Tabelle 34 Verhältnisse von Chlorat und Perchlorat zu Aktivchlor während der Leitungswasser-Elektrolyse an BDD-Elektrode (T=20°C, i=50A/m²)

Zeit	Q	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	ClO ₄ ⁻ /Cl ₂	ClO ₄ ⁻ /Cl ₂	ClO ₄ ⁻ /Cl ₂
min	Ah/l	CCV	CCV	CCV	PCV	PCV	PCV
		100U/min	300U/min	500U/min	100U/min	300U/min	500U/min
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,017	1,32	0,90	0,97	1,03	0,52	0,62
5	0,042	1,63	1,79	1,82	1,35	0,81	0,97
10	0,083	2,12	2,14	2,62	1,84	1,33	1,47
20	0,167	2,95	2,76	3,00	3,22	1,97	2,00

4.4.8 Kontinuierliche Versuche in einer Durchflusszelle mit BDD-Elektroden

In kontinuierlichen Versuchen mit einer Durchflusszelle (0,02m³/h, T=20°C, A_a= A_k=10cm²) unter Verwendung von Leitungswasser wurden die Bildung von Aktivchlor, gebundenem Chlor (DPD), Ozon (Indigo) und Perchlorat untersucht (**Tabelle 35**). Bei kleinen Stromdichten 50A/m² und 100A/m² bildete sich eine vergleichsweise kleine Ozonmenge. Bei einer Stromdichte von 200A/m² war die Ozonkonzentration nur halb so groß im Vergleich mit der Chlorkonzentration (gebundenes Chlor). Perchlorat wurde bei allen Stromdichten gebildet und war um so stärker anzutreffen, je größer die Anodenstromdichte war.

Tabelle 35 Kontinuierliche Versuche in LW an BDD-Elektrode (0,02m³/h, T=20°C, A_a= A_k=0,1dm²)

Strom- dichte	Cl _{2, f} DPD	Cl _{2, geb} DPD	O ₃ Indigo	ClO ₄ ⁻ mg/l
A/m ²	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
50	0,01	0,08	0,04	0,11
100	0,06	0,14	0,04	0,49
200	0,01	0,32	0,18	0,95

4.5. Toxikologieversuche in Bad-Elster

Ausgewählte Toxizitätsversuche wurden im UBA in Bad Elster vom 14.-16.06. 2010 durchgeführt. Sie werden ausführlich im Berichtsteil der Arbeitsgruppe des UBA beschrieben. Ziel der Versuche war eine toxikologische Vorbewertung von Reaktionsprodukten der Wasserelektrolyse. Die Proben wurden vor Ort auf Toxizität von den UBA-Kollegen analysiert und ausgewertet. Es wurden die Gentoxizität nach dem Ames-Test und Mikrokerntest, sowie die Zytotoxizität nach Nekrose P1 und ROS-Bildung geprüft. Analoge Versuche zur Chlor- und Nebenproduktbestimmung mit dem gleichen Wasser wurden danach an der HS Anhalt in Köthen wiederholt. Die Proben wurden auf Aktivchlor und Ozon, auch auf Chlorat, Perchlorat, Bromat und Nitrit analysiert. Es wurden THM-Werte nach 0,5h und 24h bestimmt (**Tabelle 36**).

Trotz einer gewissen Bildung von Desinfektionsnebenprodukten wie Chlorat und Perchlorat (gering an MIO, stark an BDD) zeigten alle Elektrolyseversuche an MIO- und BDD-Elektroden eine negative Zytotoxizität sowie eine negative Gentoxizität.

Tabelle 36 Elektrolyseversuche mit Bad-Elsteraner Wasser (F^- =0,02mg/l, Cl^- =38 mg/l, Br^- =0,11mg/l, NO_3^- =2,12mg/l, SO_4^{2-} =23,63mg/l)

Elektrolysezeit, min	Cl_2 mg/l	ClO_3^- mg/l	ClO_4^- mg/l	THM 0,5h μ g/l	THM 24h μ g/l
----------------------	----------------	-------------------	-------------------	-----------------------	----------------------

• Elektrolyse mit MIO-Elektrode bei 100A/m²

0	0	0	0	4,71	4,95
0,5	0,23	0	0,011	5,52	7,55
1	0,62	0	0,019	6,04	12,91
2	1,16	0	0,037	6,89	13,35
5	2,6	0,03	0,092	6,87	14,09
10	6	0,051	0,165	7,47	15,62

• Elektrolyse mit MIO-Elektrode bei 200A/m²

0	0	0	0	4,52	4,71
0,17	0,45	0	0,011	6,01	12,18
0,33	0,76	0,002	0,023	6,57	11,13
1	1,85	0,016	0,066	6,36	12,4
2	3,64	0,049	0,107	7,02	14,36
3	5,84	0,082	0,15	6,62	13,98

• Elektrolyse mit BDD-Elektrode bei 100A/m²

0	0	0	0	3,49	3,61
0,5	0,31	0,287	0,168	4,09	5,31
1	0,58	0,572	0,34	4,95	9,53
2	0,86	1,018	0,823	5,29	12,87
5	1,8	1,826	2,875	5,43	13,38
10	2,32	2,2	5,017	6,66	14,54

• Elektrolyse mit BDD-Elektrode bei 200A/m²

0	0	0	0	4,73	4,4
0,25	0,24	0,33	0,561	4,81	3,75
0,5	0,44	0,55	0,695	4,79	7,33
1	1,8	1,208	1,397	4,8	11,71
2	1,37	1,79	2,564	5,23	12,53
5	2,44	2,77	7,441	5,01	18,56

5. Zusammenfassung und Fazit

Gegenstand der Untersuchungen war die messtechnische Bewertung von vier verschiedenen Anodenmaterialien, darunter drei Mischoxidmaterialien, für Verfahren der Inline-Elektrolyse. Die Mischoxidmaterialien wurden von drei kooperierenden Firmen bereit gestellt. Die Untersuchungen an einem Diamantmaterial erfolgten in eigener Regie.

In diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuchen wurden die Einflüsse folgender Parameter auf die Bildung von Desinfektionsprodukten und Nebenprodukten untersucht: Chloridkonzentration, Bromidkonzentration, Wasserhärte, Temperatur, Konvektion, Stromdichte bzw. spezifischer Ladungsfluss. Die untersuchten Zielgrößen waren: Bildung freien Aktivchlors, Konzentrationen von Chlordioxid, Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat,

Perbromat, Wasserstoffperoxid, Ozon, Nitrit, AOX, THM. Ein Großteil der Versuche wurde bei 20°C durchgeführt. In einzelnen Versuchen wurde die Temperatur zwischen 5°C und 50°C variiert. Es wurde bevorzugt bei Stromdichten zwischen 50A/m² und 200A/m² gearbeitet.

Es zeigte sich, dass bei einem Großteil der Elektroden signifikante Chlorbildungen erst ab Stromdichten zwischen 50A/m² und 100A/m² einsetzen. Der Effekt wird durch höhere Chloridkonzentrationen begünstigt. In praktischen Anwendungen sollten Chloridkonzentrationen nicht unter 20mg/l verwendet werden, da hierbei durch konkurrierende Nebenreaktionen gebildetes Chlor wieder vernichtet wird. Dies betrifft im Besonderen die Diamantelektroden. Bei der Vermessung eines Mischoxidelektrodenmaterials wurde jedoch auch bei diesen kleinen Chloridkonzentrationen eine deutliche Oxidantienbildung nach dem DPD-Test nachgewiesen

Bezüglich der Chloratbildung lässt sich feststellen, dass bei zwei der untersuchten Elektrodenmaterialien kein Chlorat innerhalb der verwendeten Messbereiche aufzufinden war. Eine dritte Mischoxidelektrode bildete Chlorat in tolerierbaren Grenzen, wenn ausgewählte Eckpunkte des Elektrodenbetriebs eingehalten werden. Die Diamantelektrode entwickelte im Wesentlichen zu hohe Chloratmengen.

Die Perchloratbildung konnte an allen Mischoxidelektroden nicht nachgewiesen werden. Nur die Diamantelektrode neigte zu erhöhten Werten, die nicht trinkwasserkonform sein dürften.

Eine Bromatbildung war an allen Elektroden nachweisbar, wenn Bromidkonzentrationen von 1mg/l verwendet wurden. Sie stieg mit Erhöhung der Bromidkonzentration. Die Stromdichte zeigte wegen vorherrschender Reaktionskonkurrenzen einen nichteinheitlichen Einfluss auf die Bromatbildung mit Steigerung bei den Mischoxiden und Verringerung bei der Diamantelektrode. Eine wesentliche Schlussfolgerung ist daraus, dass für praktische Einsätze in jedem Fall die Bromidkonzentration des Wassers ermittelt werden muss, um das Potential der Bromatbildung zu bewerten.

Perbromat wurde in allen Versuchen mit Bromidkonzentrationserhöhungen bis auf 10mg/l an keiner Elektrode gefunden. (Zuvor war eine spezielle Analysenvorschrift ausgearbeitet worden). Die Bildung von Perbromat scheint kein Problem bei der Inline-Elektrolyse zu sein.

Chlorit und Chlordioxid wurden in den Versuchen nicht gefunden.

Die Bildung von Nitrit kann in Spuren auftreten, wurde aber de facto in den Versuchen nicht nachgewiesen.

Ozon konnte in chloridarmen Wässern an der Diamantelektrode nachgewiesen werden. Dies ist in Übereinstimmung mit bekannten Ergebnissen und Intentionen, die BDD-Elektrode gezielt für die Ozonproduktion einzusetzen.

Die Bildung von AOX ist in der Trinkwasserverordnung nicht geregelt. Für Abwässer gelten Richtwerte von 1mg/l. In den hier beschriebenen Versuchen wurden AOX-Werte bis ca. 100µg/l aufgefunden. Dies ist vergleichbar mit Werten aus der chemischen Wasserchlorung zwecks Desinfektion. Die gebildete Menge, die bei ausreichender Chlormenge mit der Zeit ansteigt, war in den Wasserproben entsprechend bei 24h deutlich höher als nach 0,5h Reaktionszeit. In praktischen Anwendungen jeder chlorverwendenden Desinfektionsmethode muss deshalb der TOC-Kontrolle besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, da einzelne AOX- bzw. auch Nicht-AOX-Verbindungen in Konzentrationen auftreten können, die die dafür geltenden Grenzwerte überschreiten. Dies gilt im Besonderen für THM-Spezies.

Die gemessenen THM-Konzentrationen lagen für alle Elektroden in Wässern ohne Bromid im Bereich der erlaubten Grenzen nach Trinkwasserverordnung (50µg/l). Die Hauptkomponente

war in der Regel Chloroform, bei Verwendung bromidhaltiger Wässer Bromoform. Die bei der Elektrolyse bromidhaltiger Wässer bevorzugte Bromoformbildung ließ die THM-Konzentration partiell auf Werte oberhalb der Grenzwerte ansteigen. Die THM-Bildung bezüglich chlorhaltiger Komponenten lässt sich mit der bei der chemischen Chlordesinfektion vergleichen. In vergleichenden chemischen Chlorungen wurde aber de facto kein Chlorat, Bromat und Perchlorat gebildet.

Die vorbereitenden Versuche zur Toxikologie unter Anwendung von vier Messtests zeigten negative Ergebnisse.

Die durchgeführten Messungen bestätigen die Notwendigkeit der Anwendung standardisierter Prüfverfahren bei einer möglichen offiziellen Zulassung von Anlagen für den Trinkwasserbereich. Entsprechende Zuarbeiten für einen Entwurf einer Prüfvorschrift wurden geleistet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Einhaltung der bei der Chlorung geltenden Regeln auch für eine Zulassung der Inline-Elektrolyse mit Mischoxidelektroden im Trinkwasserbereich spricht, wenn entsprechende Randbedingungen eingehalten werden und die Anlagen einer Zulassungsprüfung unterzogen wurden.

Verzeichnis von Symbolen und Abkürzungen und Indices

A	Elektrodenfläche	m ²
a	Anode	
AOX	Adsorbierbare Kohlenwasserstoffe	mg/l
BDD	Bordotierter Diamant	
BCV	Bromat-zu-Chlor-Verhältnis	
C, c	Konzentration	mol/l, mg/l
CCV	Chlorat-zu-Chlor-Verhältnis	
DOC	Dissolved Organic Carbon	mg/l
f	für freies Aktivchlor	
geb	für gebundenes Aktivchlor	
I	Stromstärke	A
i	Stromdichte	A/m ²
k	Kathode	
LW	Leitungswasser	
M	Molmasse	g/mol
MIO	Mischoxid	
MW-1	Modellwasser, System 1	
MW-2	Modellwasser, System 2	
n	Anzahl ausgetauschter Elektronen	
ox	Oxidant	
PCV	Perchlorat-zu-Chlor-Verhältnis	
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
THM	Trihalogenmethane	mg/l
TOC	Total Organic Carbon	mg/l
TW	Trinkwasser	
V	Volumen	m ³
Q	Volumenstrom	m ³ /s
Q _{spez}	spezifischer Ladungsfluss	Ah/l
φ	Stromausbeute	

Liste der eigenen Veröffentlichungen und Vorträge im Projektzeitraum (mit Ergebnissen aus vorherigen Arbeiten)

Gedruckte Beiträge

1. Bergmann, M.E.H.: Drinking Water Disinfection by In-line Electrolysis-Product and Inorganic By-Product Formation, in: Comninellis, Ch., Chen, G. (eds.) *Electrochemistry for the Environment*, Springer 2009, pp. 163-205
2. Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.; Iourtchouk, T.: Electrochemical generation of disinfectants for drinking water, Germ.: *Elektrochemische Herstellung von Trinkwasserdesinfektionsmitteln*, in Kongressband 8, Würzburger Medizintechnik -Kongress Partnerschaften-Netzwerke-Lösungen, S. 163-164, Euritim Verlag Wetzlar 2007 (ISBN 978-3-937988-06-1)
3. Bergmann, H.; Rollin, J.; Czichos, C.; Römer, D.: Perchloratanalyse in der Trinkwasserelektrolyse-eine neue Anwendung der Ionenchromatographie, Germ.: *Perchlorate analysis in drinking water electrolysis-a new application for Ion Chromatography*, Labo, (2007) 10, 26-28
4. Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.; Iourtchouk, T.: The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7, 2102-2107
5. Bergmann, H.: Drinking water disinfection by direct electrolysis – state of the art, CHISA 2008 and 8th European Symposium on Electrochemical Engineering, Prague 24-28 August 2008, Proceedings pp. 30-46, ISBN 978-80-02-02053-0
6. Kresse, K.; Rollin, J.; Bergmann, H., Hummel, C.: Electrochemical studies on by-product formation during the electrolysis of waters containing bromide and using mixed oxide and diamond anodes, Germ.: *Elektrochemische Untersuchungen zur Nebenproduktbildung bei der Elektrolyse bromidhaltiger Wässer mit Mischoxid- und Diamantelektroden*, Young Scientists Conference, Anhalt University Koethen 2008, Book of Extended Abstracts: "9. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz, 29. April 2008", ISBN 978-3-86011-022-5
7. Bergmann, H.: Neue Ergebnisse zur Anwendung von Diamantelektroden für die Wasserhygienisierung, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Leuze Verlag, Saulgau 2009, S. 317-329
8. Bergmann, M.E.H., Rollin, J.: Bewertung von Diamantelektroden für die Inline-Elektrolyse, in: Tagungsband 10. Würzburger Medizintechnik-Kongress, 11.-13. Mai 2009, S. 205-206, ISBN 3-937988-08-4
9. Bergmann, H.: Assessment of diamond electrodes for water disinfection electrolysis, Germ.: *Zur Bewertung von Diamantelektroden für die Wasserdesinfektionselektrolyse*, GWF-Wasser/Abwasser 151 (2010) 6, 604-612.
10. Bergmann, H., Iourtchouk, T., Rollin, J.: Perbromate - Eine neue Synthese- und Nachweismöglichkeit, *Labo* 41 (2010) 8-10
11. Bergmann, H.; Iourtchouk, T.: Zur Bildung einiger Halogenate und Perhalogenate an bordotierten Diamantelektroden – Stand des Wissens und Relevanz für den Umweltschutz, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Leuze Verlag, Saulgau 2010, (im Druck) Bd. 66, Leuze Verlag, Saulgau 2010, S. 282-291
12. Bergmann, H.; Iourtchouk, T.; Rollin, J.: Eine neue Synthese- und Nachweismöglichkeit für Perbromate, *Galvanotechnik* 103 (2011) 1, 192-194
13. Bergmann, M.E.H.; Kresse, K.; Rollin, J.; Hartmann, J., Metoprolol behaviour in drinking water electrolysis using mixed oxide and boron doped diamond anodes, *Water Practice and Technology*, online, 5 (2010) 2, doi:10.2166/wpt.2010.032
14. Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.; Koparal, A.S., Chlorate and perchlorate – new criterions for environmentally-friendly processes in *Advanced Oxidation*, *Water Practice and Technology*, online, (2010) 2, doi:10.2166/wpt.2010.031
15. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.; Schmidt, W.; Nüske, G., Fischer, M.: Perchlorate formation in electrochemical water disinfection, In: *Perchlorates-production, uses and health effects*, Nova Science Publishers, N.Y. 2010 (in press).
16. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.; Schmidt, W.; Nüske, G., Fischer, M.: Perchlorate formation in electrochemical water disinfection, Paperback Imprint Nova Science Publishers Inc., N.Y. 2011, ISBN-13: 9781612096902, ISBN- 9781612096902
17. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.; Rollin, J.: The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide – first systematic studies, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 (2011) 9, 1109-1123
18. Bergmann, M.E.H.: Electrochemical water disinfection (EWD), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer (accepted)

Vorträge und Poster

1. Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.; Koparal, A.S.: Chlorate and perchlorate – new criterions for environmentally-friendly processes in Advanced Oxidation, lecture, International Conference on Advanced Oxidation, Berlin, May 2009
2. Bergmann, H.; Rollin, J.: Assessment of diamond electrodes for Inline electrolysis, Germ.: Bewertung von Diamantelektroden für die In line-Elektrolyse, Germ.: Bewertung von Diamantelektroden für die Inline-Elektrolyse, lecture, Verivita Wassersymposium, Würzburg 11.-12. 5. 2009
3. Bergmann, M.E.H.; Schmidt, W.; Dommaschk, A.-K.: Detection of ClO_2 and ClO_3^- in electrolysed water of very low ionic strength using LGB method and IC, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Beijing (China), August 2009
4. Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.; Kresse, K.: Destruction of Metoprolol on BDD and MIO anodes, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Beijing (China), August 2009
5. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.; Rollin, J.; Kresse, K.: The occurrence of perbromate on BDD during water electrolysis in ppm range of bromide concentration, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Beijing (China), August 2009
6. Bergmann, M.E.H.: *Save Electrochemical Disinfection of Drinking Water-a New Joint Research Project in Germany*, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Beijing (China), August 2009
7. Bergmann, M.E.H.: Charge distribution and reaction competition in BDD anode processes lecture, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Beijing (China), August 2009
8. Kodym, R.; Bergmann, H.; Bouzek, K.: Charge distribution and reaction competition in BDD anode processes, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Beijing (China), August 2009
9. Bergmann, M.E.H.: From Chloralkali electrolysis to electrochemical disinfection-30 years research and education in applied electrochemistry at Anhalt University Koethen, Institute Colloquium, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, August 2009
10. Bergmann, H.; Iourtchouk, T.; Rollin, J.; Hartmann, J.: Occurrence of perhalogenates on BDD anodes in water electrolysis, lecture 1611, CHISA and 7th European Congress of Chemical Engineering, Prague 2010
11. Bergmann, M.E.H.: Mechanistic consideration of OH radical behaviour on BDD anodes, lecture, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Nice (France), September, 26th –October 1st 2009
12. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.: Occurrence of perhalogenates in water electrolysis using BDD anodes, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Nice (France) September, 26th - October 1st 2010
13. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.; Koparal, A.S.: Electrolysis of waters containing nitrate ions at mg dm^{-3} level of concentration using BDD anodes, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Nice (France), September, 26th - October 1st 2009
14. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.: Formation of bromate and perbromate on BDD anodes, poster, Annual Meeting of the International Electrochemical Society, Nice (France), September, 26th -October 1st 2010
15. Bergmann, H.: Benefit and risks from electrochemical drinking water disinfection, Institute colloquium, Universidad Nacional de Litoral, Santa Fe (Argentina), 13th. Sept. 2010
16. Bergmann, H.; Iourtchouk, T.: Direct electrochemical disinfection – a challenge for drinking water hygienization, lecture, First United Arab Emirates Conference on Pure and Applied Chemistry (ECPAC11), 1st -3rd March 2011, American University of Sharjah
17. Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.: Is the formation of BrO_3^- and BrO_4^- a new problem in electrochemical drinking water disinfection?, lecture, 9th European Symposium on Electrochemical Engineering, 19.-23. June 2011, Chania/Crete (Greece)
18. Henquin, E.R.; Bergmann, M.E.H.; Iourtchouk, T.; Bisang, J.M.: Results on studying a technical reactor for drinking water disinfection, poster 9th European Symposium on Electrochemical Engineering, 19.-23. June 2011, Chania/Crete (Greece)
19. Henquin, E.R.; Bergmann, M.E.H.; Colli, A.N.; Bisang, J.M.; Rittel, A.: Modelling of reactors for solar-powered electrochemical disinfection, poster, International Conference on 120 years of Engineering Education, Köthen, 14. September 2011
20. Bergmann, H.; Iourtchouk, T.: Bromate and perbromate-new problems in electrochemical drinking water disinfection, Institute Colloquium, Universidad de Litoral Santa Fe, 13, October 2011

21. Henquin, ER.; Bisang, J.M.; Bergmann M.E.H.: Current distribution and experimental behaviour of a bipolar reactor for drinking water disinfection, lecture, XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 25-30 March 2012, Fortaleza, Brasil
22. Fischer, M.; Grunert, A.; Nüske, G.; Schmidt, W.; Bergmann, H.: Studies on efficacy and by-product formation in *Inline Electrolysis* of chlorine formation for drinking water disinfection, Germ.: Untersuchungen zur Wirksamkeit und Nebenproduktbildung des Inline-Elektrolyse-Verfahrens von Chlor für die Desinfektion von Trinkwasser, lecture, Wasser 2012, Fachtagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der GDCh, 14.-16. Mai 2012, Neu-Ulm (akzeptiert)
23. Bergmann, H.; Iourtchouk, T.; Hartmann, J.; Schmidt, W.; Grummt, T.; Grunert, A.: Save drinking water using *Inline Electrolysis* – joint project results, Germ.: Sicheres Trinkwasser durch Inline-Elektrolyse - Ergebnisse eines Verbundprojekts, lecture, WümeK-Würzburger Medizinkongress, 3.-5. Mai 2012, Würzburg (akzeptiert)
24. Colli A.N.; Bisang, J.M.; Bergmann, M.E.H.: Results from residence time distribution studies using a technical-scale electrochemical reactor for drinking water disinfection, poster 63. Annual ISE Meeting, Prague, Czech Republic, 19-24. August 2012 (akzeptiert)
25. Toelzer, R.; Colli A.N.; Bisang, J.M.; Bergmann, M.E.H.: Mass transfer studies in an electrochemical reactor with small interelectrode gaps, typical for drinking water disinfection, poster 63. Annual ISE Meeting, Prague, Czech Republic, 19-24. August 2012 (akzeptiert)

Danksagung

Die Arbeitsgruppe möchte sich für die hohe kooperative Zusammenarbeit bei allen beteiligten Firmen, beim TZW unter der Leitung durch Herrn Wido Schmidt sowie bei Frau Fischer und Frau Nüske, bei Frau Dr. Grummt, Herrn Grunert, Frau Dr. Heinze und Herrn Dr. Wunderlich sowie bei Dr. Bartel vom UBA bedanken. Wir danken für den unbürokratischen Umgang und die Unterstützung den Vertretern des DVGW und der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, insbesondere Herrn Heidenreich. Auch seien von der Hochschule Anhalt Herr Prof. Hartmann, Herr Dr. Rittel, Frau Gerngroß und Frau Hummel im Besonderen erwähnt.

Abschnitt 2

Teilbericht des DVGW – Technologiezentrum

Wasser Karlsruhe

- Außenstelle Dresden -

**Untersuchungen zur Desinfektionswirkung und
Sicherheit der *In-line*-Elektrolyse von Chlor als
umweltschonendes Verfahren für die
Desinfektion von Trinkwasser
(*In-line*-Elektrolyse für die Trinkwasserdesinfektion)**

**DVGW-F & E –Forschungsvorhaben 10/02/08-A bzw.
DBU-F & E – Forschungsvorhaben 25386-23**

Teilbericht des DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden

Projektleitung: Dr. W. Schmidt
Bearbeitung: Frau G. Nüske
Frau M. Fischer

Dresden, im Juni 2012

Inhalt

Tabellenverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	XI
1. Einführung	1
2. Stand des Wissens	3
3. Herangehensweise und Experimentelles	4
3.1 Analysenmethoden	4
3.1.1 Bestimmung von freiem Chlor und Chlordioxid	4
3.1.2 Bestimmung von Ozon	4
3.1.3 Bestimmung von Chlor, Chlordioxid und Ozon mittels UV-VIS-Spektroskopie	5
3.1.4 OH-Radikalnachweis	5
3.1.5 Bestimmung der anorganischen Nebenprodukte	6
3.1.6 Bestimmung der Gesamthärte	6
3.1.7 Bestimmung der Trihalogenmethane (THM)	6
3.1.8 Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX)	6
3.1.9 Bestimmung von N-Nitrosodimethylamin (NDMA)	6
3.2 Versuchswässer	7
3.3 Betriebsparameter der <i>In-line</i> -Elektrolyseanlagen	8
3.4 Versuchsdurchführung	9
3.4.1 Einführung	9
3.4.2 Versuche zum Einfluss der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- bzw. Nebenproduktbildung (VB I bis IV)	10
3.4.3 Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die Desinfektionsmittel- bzw. Nebenproduktbildung (VB V)	11
3.4.4 Vergleichsmessungen mit Natriumhypochloritlösung (VB I bis IX)	11
3.4.5 Versuche für die Bewertung der Toxizität (VB VI bis IX)	11
3.4.6 Erstellung der Kennliniendiagramme im Rahmen des Entwurfes für die Prüfgrundlage der <i>In-line</i> -Elektrolyseanlagen	12
3.4.7 Laborversuche zum Einfluss von Nitrat auf die Nebenproduktbildung	13
4. Ergebnisse und Bewertung	14
4.1 Laborversuche mit den einzelnen Elektrolysezellen	14

4.1.1	Elektrolysezelle von Hersteller A.....	14
4.1.2	Elektrolysezelle von Hersteller B.....	35
4.1.3	Elektrolysezelle von Hersteller C.....	49
4.1.4	Elektrolysezelle von Hersteller D.....	67
4.1.5	Einfluss der Temperatur.....	81
4.1.6	Vergleich der Anlagen.....	83
4.2	Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Nitrat.....	86
5.	Entwurf der Prüfvorschrift.....	88
6.	Zusammenfassung.....	90
7.	Schlussfolgerungen und Empfehlungen.....	93
	Danksagung.....	94
	Quellenverzeichnis.....	95
	Anlagenverzeichnis.....	98

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Grenz- und Richtwerte der für Trinkwasser relevanten Nebenprodukte..	4
Tabelle 2:	Ausgewählte Parameter der verschiedenen Versuchswässer	7
Tabelle 3:	Anionenkonzentrationen, Härte und TOC-Gehalt des weichen und harten Modellwassers.....	8
Tabelle 4:	Betriebsparameter der untersuchten Anlagen.....	8
Tabelle 5:	Übersicht der Versuchsblöcke für die Bewertung des Einflusses der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- bzw. Nebenproduktbildung mit Angabe der jeweiligen Chlorid- und Bromidgehalte im Versuchswasser	10
Tabelle 6:	Gesamthärte und Chloridgehalt der zur Erstellung der Kennliniendiagramme verwendeten Versuchswässer.....	12
Tabelle 7:	Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Elektrolysezelle A nachgewiesen wurde.....	23
Tabelle 8:	Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Zelle B nachgewiesen wurde.....	40
Tabelle 9:	Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Elektrolysezelle C nachgewiesen wurden	57
Tabelle 10:	Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Elektrolysezelle D nachgewiesen wurde	72
Tabelle 11:	Übersicht der Chlor-, Chlorat- und Nitritkonzentrationen sowie der Summe der THMs im Ablauf der Zellen A, B und C im Rahmen der Versuche zur Bewertung des Einflusses der Wassertemperatur.....	81
Tabelle 12:	Ergebnisse der im Betrieb beprobten Anlagen.....	85
Tabelle 13:	Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle A.....	100
Tabelle 14:	Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle B.....	101
Tabelle 15:	Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle C	102
Tabelle 16:	Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle D	103
Tabelle 17:	Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle A.....	104
Tabelle 18:	Chlorkonzentration über die Betriebszeit im Langzeitversuch mit Zelle A (120 A/m ² , 0,011 Ah/l) mit kaltem Leitungswasser	105

Tabelle 19:	Verlauf der Chlorkonzentration im Langzeitversuch mit Zelle A mit kaltem Leitungswasser (100 A/m ² ; 0,009 Ah/l) und Umpolung nach 2 Stunden:	106
Tabelle 20:	Ergebnisse der Versuche mit Elektrolysezelle B	107
Tabelle 21:	Ergebnisse der Versuche mit Elektrolysezelle C	108
Tabelle 22:	Chlor- und Chloratkonzentration während des Langzeitversuchs mit kaltem Leitungswasser bei Zelle C mit (15 A/m ² , 0,007 Ah/l):	109
Tabelle 23:	Ergebnisse der NDMA-Messungen für zwei Proben vom Ablauf der Zelle C	110
Tabelle 24:	Ergebnisse der Versuche mit Zelle D	111
Tabelle 25:	Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration gemessen mit DPD-Methode und Ozonkonzentration gemessen mit Indigo-Methode für Zelle D bei verschiedenen Versuchswässern	112
Tabelle 26:	Ergebnisse der Inbetriebnahme der Zelle D mit TW Berlin (58 mg/l Chlorid)	112
Tabelle 27:	Ergebnisse des Versuches mit Zelle D zur Perchloratbildung bei verschiedenen Elektrolysebedingungen mit TW Berlin + UO-Wasser (1:1, ca. 30 mg/l Chlorid)	113
Tabelle 28:	Ergebnisse der NDMA-Messung im Ablauf von Zelle D	113
Tabelle 29:	Ergebnisse der Laborversuche zur Nitritoxidation mit Chlor	115

Abbildungsverzeichnis

Bild 1:	Charakteristische Extinktionsmaxima der Desinfektionsmittel im UV-VIS-Bereich	5
Bild 2:	Spektrum vom Ablauf der Zelle A mit Hypochloritpeak bei 291 nm	15
Bild 3:	Normierte Spektren vom Ablauf der Zelle A und einer kommerziellen Hypochloritlösung sowie das resultierende Differenzspektrum.....	15
Bild 4:	Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss.....	16
Bild 5:	Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für verschiedene Stromdichten und konstantem Durchfluss bei Zelle A	17
Bild 6:	Verlauf der Chlorkonzentration über die Betriebszeit im Langzeitversuch von zwei Zyklen mit dazwischen liegender Umpolung bei 100 A/m ² und 0,009 Ah/l mit kaltem Leitungswasser	18
Bild 7:	Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle A.....	19
Bild 8:	Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für verschiedene Stromdichten und konstantem Durchfluss bei Zelle A	20
Bild 9:	Verlauf der Chloratkonzentration über die Betriebszeit im Langzeitversuch bei 120 A/m ² und 0,011 Ah/l mit kaltem Leitungswasser.....	21
Bild 10:	Vergleich der Chloratkonzentration nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und der Elektrolyse mit Zelle A (jeweils 120 A/m ² und 0,011 Ah/l)	22
Bild 11:	Änderung der Nitritkonzentration zwischen Ab- und Zulauf der Elektrolysezelle A in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss.....	24
Bild 12:	Summe der THMs 30 min nach Desinfektion in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle A.....	25
Bild 13:	THM-Bildung bei Zelle A in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 120 A/m ² , 0,011 Ah/l und konstantem Durchfluss (1,4 – 2,0 mg/l TOC)	26

Bild 14:	Vergleich der Konzentration der Summe der THMs nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle A (120 A/m ² , 0,011 Ah/l) für verschiedene Wässer	27
Bild 15:	AOX-Konzentration (abgestoppt nach 2 Stunden) in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle A.....	28
Bild 16:	AOX-Konzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration für verschiedene Stromdichten und gleichem Durchfluss bei Zelle A	28
Bild 17:	Mittlere Chlor- und Chloratkonzentration im Ablauf von Zelle A unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser	31
Bild 18:	Mittlere Chlorkonzentration, THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration in weichem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe bei Zelle A	32
Bild 19:	Mittlere Chlorkonzentration, THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration in hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe bei Zelle A	32
Bild 20:	Vergleich der THM-Bildung nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und der Elektrolyse mit Zelle A in TOC-haltigen Modellwässern	33
Bild 21:	Spektrum vom Ablauf der Zelle B mit Hypochloritpeak bei 291 nm	35
Bild 22:	Normierte Spektren vom Ablauf der Zelle B und einer kommerziellen Hypochloritlösung sowie das resultierende Differenzspektrum.....	36
Bild 23:	Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser bei Zelle B.....	37
Bild 24:	Verlauf der Chlorkonzentration über 180 min Betriebszeit mit kaltem Leitungswasser bei 58 A/m ² und 0,002 Ah/l	38
Bild 25:	Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser bei konstanten Elektrolysebedingungen (58 A/m ² und 0,002 Ah/l)	39
Bild 26:	Verlauf der Chloratkonzentration über die Betriebszeit bei 58 A/m ² und 0,002 Ah/l mit Howi v.D. und Chloridaufstockung auf 250 mg/l	40
Bild 27:	THM-Bildung in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 58 A/m ² , 0,002 Ah/l und konstantem Durchfluss (1,4 – 2,0 mg/l TOC).....	42
Bild 28:	Vergleich der Konzentration der Summe der THMs nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle B (58 A/m ² , 0,002 Ah/l) für verschiedene Wässer	43

Bild 29:	AOX-Gehalt im Ablauf von Zelle B (58 A/m^2 , $0,002 \text{ Ah/l}$) für verschiedene Wässer	44
Bild 30:	Mittlere Chlor- und Chloratkonzentration im Ablauf von Zelle B unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser	45
Bild 31:	Mittlere Chlorkonzentration sowie THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration im weichen Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe	46
Bild 32:	Mittlere Chlorkonzentration sowie THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration im harten Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe	46
Bild 33:	Vergleich der THM-Bildung nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und nach der Elektrolyse mit Zelle B für das harte, TOC-haltige Modellwasser	47
Bild 34:	Spektrum vom Ablauf der Zelle C mit Hypochloritpeak bei 291 nm	50
Bild 35:	Normierte Spektren vom Ablauf der Zelle C und einer kommerziellen Hypochloritlösung sowie das resultierende Differenzspektrum.....	50
Bild 36:	Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Zelle C in Howi v.D. mit 30 mg/l Chlorid und konstantem Durchfluss	51
Bild 37:	Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für 15 und 50 A/m^2 und konstantem Durchfluss bei Zelle C.....	52
Bild 38:	Verlauf der Chlorkonzentration über 600 min Betriebszeit bei Zelle C mit kaltem Leitungswasser bei 15 A/m^2 und $0,007 \text{ Ah/l}$	53
Bild 39:	Chloratbildung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei konstantem Durchfluss bei Zelle C in Howi v.D. mit 30 mg/l Chlorid.....	54
Bild 40:	Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für 15 und 50 A/m^2 bei Zelle C.....	55
Bild 41:	Konzentration an freiem Chlor und Chlorat im Langzeitversuch mit kaltem Leitungswasser mit 15 A/m^2 und $0,007 \text{ Ah/l}$	56
Bild 42:	THM-Bildung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Zelle C in Howi v.D. mit 30 mg/l Chlorid und konst. Durchfluss	58
Bild 43:	THM-Bildung in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 15 A/m^2 , $0,007 \text{ Ah/l}$ und konstantem Durchfluss ($1,4 - 2,0 \text{ mg/l TOC}$).....	59
Bild 44:	Vergleich der Konzentration der Summe der THMs nach Chlorung mit Hypochloritlösung und der Elektrolyse mit Zelle C (15 A/m^2 , $0,007 \text{ Ah/l}$) für verschiedene Wässer	60

Bild 45:	AOX-Konzentration (nach 2 Stunden) im Ablauf der Zelle C in Abhängigkeit von der Stromdichte	61
Bild 46:	Chlor- und Chloratkonzentration im Ablauf von Zelle C unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser.....	63
Bild 47:	Mittlere Chlorkonzentration, THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration in weichem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe	64
Bild 48:	Mittlere Chlorkonzentration, THM- Chlorat und AOX-Konzentration in hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe	64
Bild 49:	Vergleich der Summe der THM 30 min nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle C für die TOC-haltigen Modellwässer.....	65
Bild 50:	Konzentration der DPD-Äquivalente in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle D.....	68
Bild 51:	Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle D.....	69
Bild 52:	Verlauf der Chloratkonzentration über die Betriebszeit bei Zelle D mit 214 A/m ² und 0,012 Ah/l	70
Bild 53:	Perchloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss in TW Berlin	71
Bild 54:	Perchloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss in einer Mischung aus TW Berlin und UO-Wasser (1:1) im Ablauf von Zelle D	72
Bild 55:	Summe der THMs nach 30 min in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss.....	74
Bild 56:	THM-Bildung in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 214 A/m ² , 0,012 Ah/l und konstantem Durchfluss	74
Bild 57:	AOX-Konzentration in Abhängigkeit vom Bromid- und Chloridgehalt im Wasser bei Zelle D	75
Bild 58:	Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration, Chlorat- und Perchloratkonzentration im Ablauf von Zelle D unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser.....	76

Bild 59:	Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration sowie THM-, Chlorat-, Perchlorat- und AOX-Konzentration im weichen Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe	78
Bild 60:	Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration sowie THM-, Chlorat-, Perchlorat- und AOX-Konzentration im harten Modellwasser mit und ohne Zugabe von TOC	78
Bild 61:	Vergleich der THM-Bildung nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und nach der Elektrolyse mit Zelle D für das TOC-haltige weiche und harte Modellwasser.....	79
Bild 62:	Entwicklung der Chlorkonzentration im Ablauf von Zelle A bei abnehmender Wassertemperatur	82
Bild 63:	Chlor- bzw. DPD-Äquivalentbildungsrate, Bromat-, Chlorat- und Perchloratkonzentration im Ablauf der verschiedenen Zellen bei Erzeugung von 0,3 mg/l Chlor bzw. DPD-Äquivalenten im harten Modellwasser ohne TOC	84
Bild 64:	Summe der THM nach 30 min, Chlorat- und Perchloratkonzentration sowie Chlor- bzw. DPD-Äquivalentbildungsrate im Ablauf der verschiedenen Zellen bei Erzeugung von 0,3 mg/l Chlor bzw. DPD-Äquivalenten im harten Modellwasser mit Zugabe von 5 mg/l TOC	85
Bild 65:	Langzeittest einer Zelle von Hersteller C in einem spanischen Hotel nach verschiedenen Regenerierungen.....	85
Bild 66:	Scans nach Zugabe verschiedener Chlordosen zu jeweils 60 mg/l Nitrit und 5 min Reaktionszeit im basischen Milieu	87
Bild 67:	Beispielhaftes Kennliniendiagramm für Anlage A	89
Bild 68:	Scans der Nitritkalibrierung im Bereich von 0,25 bis 60 mg/l in MilliQ ..	114
Bild 69:	Kalibriergerade der Nitritkalibrierung	114
Bild 70:	Kennliniendiagramm der Zelle B für weiches Modellwasser.....	134
Bild 71:	Kennliniendiagramm der Zelle C für weiches Modellwasser.....	134

Abkürzungsverzeichnis

AVS	Auslegungsvolumenstrom
BDD-Elektrode	Bordotierte Diamantelektrode
BSA	Albumin aus Rinderserum
BW Berlin	Betriebswasser Berlin-Marienfelde
DOC	gelöster organischer Kohlenstoffgehalt (dissolved organic carbon)
DPD	N, N-Diethyl-1,4-phenylendiaminsulfat
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
Howi v.D.	Reinwasser vor Desinfektion aus dem Wasserwerk Hosterwitz
HSA	Hochschule Anhalt
LW Dresden	Leitungswasser Dresden = Reinwasser nach Desinfektion WW Hosterwitz
MilliQ	deionisiertes Wasser
MW	Modellwasser, Zusammensetzung siehe Anlage 1
Q_{sp}	spezifischer Ladungseintrag; entspricht dem Quotienten aus Stromstärke und Durchfluss
THM	Trihalogenmethane
TOC	gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (total organic carbon)
TrinkwV 2001	Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001 in der Fassung der Bekanntmachung vom 28.11.2011
TW Berlin	Trinkwasser Berlin-Marienfelde
TZW	DVGW – Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (Außenstelle Dresden)
UBA	Umweltbundesamt
UO-Wasser	Umkehrosmosewasser Berlin-Marienfelde
US EPA	US Environmental Protection Agency; US-amerikanisches Umweltamt
VB	Versuchsblock

1. Einführung

Die Erzeugung von Chlor mittels *In-line*-Elektrolyse ist ein vergleichsweise neuartiges Verfahren für die Desinfektion, bei dem die natürliche Salzmatrix des Wassers zur Erzeugung von Chlor genutzt wird. Dem Wasser werden keine Chemikalien zugesetzt, so dass Risiken durch Transport und Lagerung von Chemikalien, z.B. Chlorgas oder Hypochloritlösung, entfallen. Durch die Regelung der Stromzufuhr können die Anlagen so betrieben werden, dass nur so viel Chlor direkt im zu desinfizierenden Wasser erzeugt wird, wie dies für eine sichere Desinfektion nötig ist. Die Vorteile des Verfahrens liegen in seiner einfachen Handhabung und den geringeren Sicherheitsrisiken im Umgang mit dem Wirkstoff.

Derzeitig ist das Verfahren nicht für die Trinkwasserdesinfektion zugelassen. Es ist nicht in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) als zulässiges Desinfektionsverfahren aufgeführt. Ebenso erfolgte im Gegensatz zur Onsite-Elektrolyse, bei der aus einer hochkonzentrierten Salzlösung eine ChlorstammLösung für die Dosierung erzeugt wird, keine Aufnahme in das DVGW-Arbeitsblatt W 229, *Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor und Hypochloriten* [DVGW-Technische Regel, 2008].

Es gibt jedoch bei den Herstellern dieser Anlagen die Bestrebung einen Antrag auf Zulassung der *In-line*-Elektrolyse für die Trinkwasserdesinfektion beim Umweltbundesamt (UBA) zu stellen, da ein Bedarf dieser Anlagen in Deutschland und weltweit gesehen wird. Auch aus Gründen der Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit dieses Verfahrens möchte sich der DVGW diesem Anliegen nicht verschließen und förderte gemeinsam mit der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) die eingehende und systematische Untersuchung dieser Anlagen.

Die ablaufenden Prozesse bei der *In-line*-Elektrolyse sind komplex. Neben der Konstruktion der Zellen, dem Stromfluss und den Elektrodenmaterialien hat vor allem die Zusammensetzung des Wassers einen großen Einfluss auf die gebildeten Reaktionsprodukte. Da die Herstellung des Desinfektionsmittels und die Desinfektion zeitgleich direkt im Wasserstrom erfolgen, galt es im Hinblick auf die Bewertung der Einsatzmöglichkeiten der Anlagen im Trinkwasserbereich insbesondere bezüglich der Reinheit der erzeugten Desinfektionsmittel, der möglichen Bildung toxischer Nebenprodukte und den Anforderungen an die Desinfektionsanlagen noch entscheidende Fragen zu klären.

Das Ziel dieses dreijährigen Verbundprojektes der Hochschule Anhalt (HSA), dem Umweltbundesamt (UBA) und dem Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe (Außenstelle Dresden) unter Koordination des TZW bestand darin, den potentiellen Anwendern als auch den Gremien, die über die Zulassung der Anlagen im Trinkwasserbereich entscheiden, Klarheit und Sicherheit für die Anwendung der vor Ort elektrolytisch erzeugten chlorhaltigen Agenzien zu geben. Zu diesem Zweck wurden am TZW folgende Fragestellungen bearbeitet:

1. Erfassung der gebildeten desinfektionswirksamen Agenzien
2. Bildung von Nebenprodukten, die nach TrinkwV 2001 reguliert bzw. relevant für das Trinkwasser sind. Hierzu zählen insbesondere Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat und die Trihalogenmethane (THMs).
3. Beprobung bereits in Betrieb befindlicher Anlagen

Die Arbeiten der Hochschule Anhalt konzentrierten sich zum einen auf die Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen für die Chlorerzeugung bei verschiedenen Elektrodenmaterialien und zum anderen auf grundlegende Untersuchungen zu den Vorgängen an den Elektroden. Am Umweltbundesamt in Berlin-Marienfelde wurden im Unterauftrag des TZW die Untersuchungen zur Desinfektionswirksamkeit am dortigen Teststand durchgeführt. Im Umweltbundesamt in Bad Elster wurden die Untersuchungen zur Toxizität der Anlagenabläufe vorgenommen.

Im Ergebnis aller Untersuchungen stand das Ziel, einen Entwurf für eine Prüfgrundlage der Anlagen für den Einsatz im Trinkwasserbereich zu erarbeiten.

Für die Durchführung des Projektes wurden vier diese Anlagen produzierende Unternehmen eingebunden.

2. Stand des Wissens

Die initiierten Reaktionen bei der Chlorelektrolyse sind komplex und konnten bisher nur teilweise aufgeklärt werden.

Der bisherige Stand der Kenntnisse, die die Elektrolyse beeinflussen, sowie der möglichen Elektrodenvorgänge und Elektrolyseprodukte an Mischoxid- und bordotierten Diamantelektroden (BDD-Elektroden) sind im Teilbericht der Hochschule Anhalt dargelegt.

Neben Chlor können sich weitere desinfizierende Agenzien bilden [z.B. Bergmann, 2005; Gordon, 2002, Hamm, 2002]. Für die elektrolytische Desinfektion von Trinkwasser sind folgende Desinfektionsmittel als relevant zu betrachten:

- Aktivchlor (Chlor, hypochlorige Säure, Hypochlorit)
- Chlordioxid
- Ozon.

Darüber hinaus bilden sich als direkte Folge der Elektrolyse oder durch die Reaktion des entstandenen Chlors mit Wasserinhaltsstoffen Nebenprodukte, deren Erfassung mit den aktuell zur Verfügung stehenden Methoden schwierig ist. Nach der TrinkwV sind die in Tabelle 1 aufgeführten Desinfektionsnebenprodukte zu beachten, da sie mit einem Richt- oder Grenzwert versehen sind. Zusätzlich wurde Perchlorat, das erwiesenermaßen bei der Elektrolyse chloridhaltiger Wässer an BDD-Elektroden gebildet wird [Bergmann, 2009], in die Tabelle mit aufgenommen, da in den letzten Jahren vermehrt über dessen Toxizität berichtet wurde [US EPA, 2008] und derzeit die Einführung eines Grenzwertes für Trinkwasser in Deutschland diskutiert wird.

Tabelle 1: Grenz- und Richtwerte der für Trinkwasser relevanten Nebenprodukte

		Grenz- bzw. Richtwert
Summe der Trihalogenmethane (THM)	Grenzwert	50 µg/l
Chlorit	Grenzwert	200 µg/l
Bromat	Grenzwert	10 µg/l
Nitrit	Grenzwert	500 µg/l
Chlorat	Richtwert	200 µg/l [Dieter, 1997; Bundesgesundheitsblatt, 2002]
Perchlorat	<i>mündliche Information des UBA</i>	5 µg/l
	<i>Richtwert der US EPA</i>	15 µg/l

3. Herangehensweise und Experimentelles

3.1 Analysenmethoden

3.1.1 Bestimmung von freiem Chlor und Chlordioxid

Die Konzentration an freiem Chlor in den elektrolytisch erzeugten Chlorlösungen wurde mittels des photometrischen DPD-Verfahrens (DPD = N,N-Diethyl-1,4-phenylendiaminsulfat) nach DIN EN ISO 7393-2 G 4-2 und der Firmenschrift der Degussa AG [DEGUSSA, 1990] bestimmt. Diese Methode ermöglicht zudem die Bestimmung von Chlordioxid neben einem Überschuss an Chlor. Hierfür wird der Probelösung ein Chloreliminierungsreagenz zugesetzt.

Des Weiteren wurde zur Erhöhung der Selektivität der Chlor- und Chlordioxidanalyse eine neuartige UV-VIS-Methode eingesetzt. Das Verfahren wird in Abschnitt 3.1.3 näher beschrieben.

3.1.2 Bestimmung von Ozon

Die Bestimmung von Ozon erfolgte mittels des photometrischen Indigo-Verfahrens nach DIN 38408-3. Des Weiteren wurde eine neuartige UV-VIS-Methode eingesetzt. Das Verfahren wird in Abschnitt 3.1.3 näher beschrieben.

3.1.3 Bestimmung von Chlor, Chlordioxid und Ozon mittels UV-VIS-Spektroskopie

Bei der noch in Entwicklung befindlichen Methode werden die UV-VIS-Spektren der Proben im Bereich von 200 bis 500 nm aufgenommen. Chlor in Form von Hypochlorit und hypochloriger Säure, Chlordioxid und Ozon weisen in diesem Wellenlängenbereich einen charakteristischen Peak auf, der sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden kann (siehe Bild 1). Mit Hilfe von Einzelstoffkalibrierungen und der Anwendung mathematischer Modelle können mit dieser Methode auch Desinfektionsmittelgemische quantifiziert werden [Schmidt, 2010].

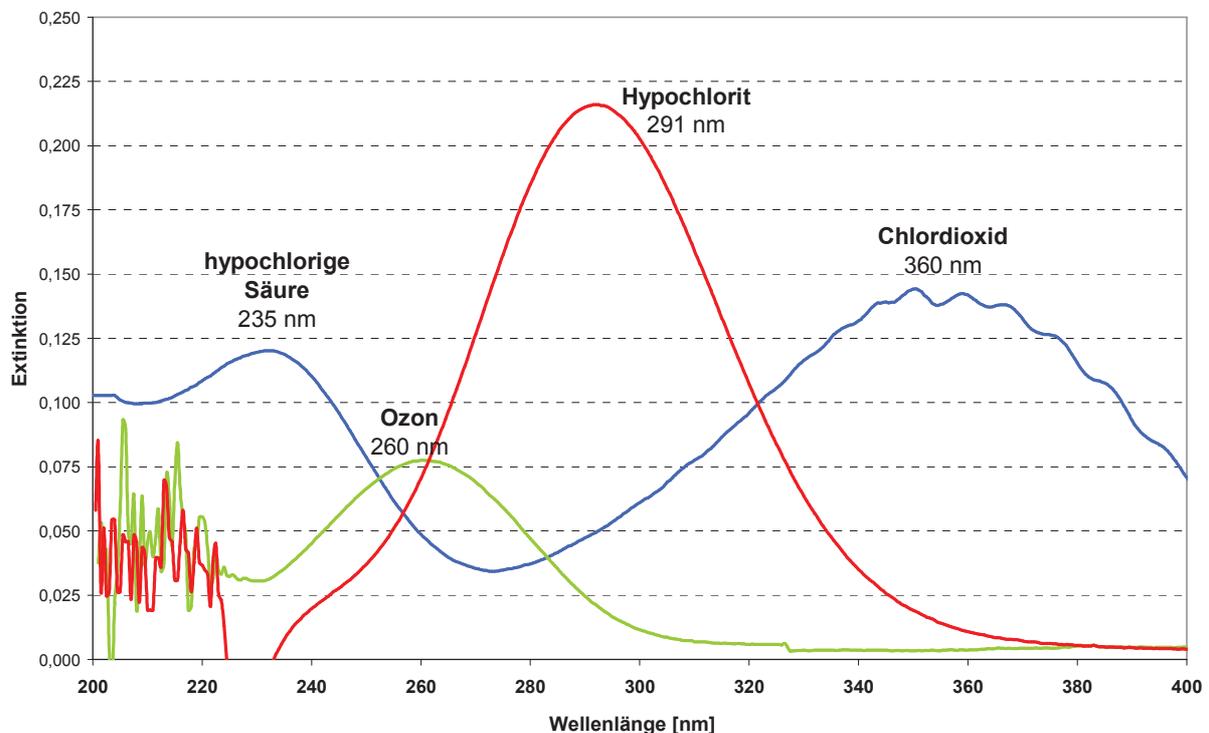


Bild 1: Charakteristische Extinktionsmaxima der Desinfektionsmittel im UV-VIS-Bereich

3.1.4 OH-Radikalnachweis

Die Bestimmung der OH-Radikalkonzentration erfolgt indirekt über die Bestimmung von Formaldehyd nach der Methode von Hantzsch [Nash, 1953]. In einem ersten Schritt wird dem Wasser vor der Elektrolyse *tert*-Butanol zugegeben (0,741 g/l). Das *tert*-Butanol reagiert über verschiedene Reaktionsketten mit den OH-Radikalen. Nur aus etwa 30 % der mit *tert*-Butanol reagierenden OH-Radikale bildet sich

Formaldehyd [Flyunt, 2003]. Zur Bestimmung von Formaldehyd werden 5 ml der Probe mit 2 ml Farbreagenz bestehend aus 0,2 ml Acetylaceton, 3 ml Essigsäure und 25 g Ammoniumacetat in 100 ml deionisiertem Wasser versetzt und für 30 Minuten im Dunkeln bei 50 °C zum Reagieren stehen gelassen. Anschließend wird die Formaldehydkonzentration bei 412 nm bestimmt und danach die OH-Radikalkonzentration berechnet.

3.1.5 Bestimmung der anorganischen Nebenprodukte

Die Bestimmung der Anionen erfolgte mittels Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304-1 (Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat) und nach DIN EN ISO 10304-4 (Chlorat, Chlorid, Chlorit, Bromat, Perchlorat).

Für die Analyse von Nitrit wurde teilweise auch das photometrische Verfahren nach DIN EN 26777 (ehemals DIN 38405-D10) über die Messung der Extinktion bei 540 nm eingesetzt.

3.1.6 Bestimmung der Gesamthärte

Die Gesamthärte wurde komplexometrisch mit EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) nach DIN 38406-3 bestimmt.

3.1.7 Bestimmung der Trihalogenmethane (THM)

Die Bestimmung der Konzentration der gebildeten Trihalogenmethane erfolgte auf der Basis von DIN EN ISO 10301 mittels Headspace - GC-MS.

3.1.8 Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX)

Die Bestimmung der Konzentration der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene erfolgte nach dem Schüttelverfahren nach DIN EN ISO 9562 (ehemals DIN 38409-H14).

3.1.9 Bestimmung von N-Nitrosodimethylamin (NDMA)

Nitrosamine und insbesondere NDMA werden nach einer am TZW entwickelten chromatographischen Methode mit massenspektroskopischer Detektion analysiert.

3.2 Versuchswässer

Die Versuche zur Wirkstoff- und Nebenproduktbildung wurden in natürlichen Wässern und definierten Modellwässern durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde am Versuchsstandort Dresden das Reinwasser vor der Desinfektion aus dem nahegelegenen Wasserwerk Hosterwitz (Howi v.D.) verwendet. Am Versuchsstandort Berlin-Marienfelde wurde in Anlehnung an das Dresdner Reinwasser vor der Desinfektion eine Mischung aus Berliner Trinkwasser (TW Berlin) und Umkehrosmosewasser (UO-Wasser) im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Zusätzlich wurde für einzelne Versuche auch das in Berlin-Marienfelde anliegende Betriebswasser (BW Berlin) genutzt (siehe hierzu Teilbericht UBA Abschnitt 2.3.3). In Tabelle 2 sind ausgewählte Parameter der verschiedenen Versuchswässer aufgeführt.

Tabelle 2: Ausgewählte Parameter der verschiedenen Versuchswässer

Wasser	Bromid µg/l	Chlorid mg/l	Nitrat mg/l	Nitrit µg/l	Sulfat mg/l	Härte mmol/l	TOC mg/l
Reinwasser vor Desinfektion WW Hosterwitz	35	30	15	5,2	85,5	1,6	1,4
Trinkwasser Berlin-Marienfelde	95	59	4,4	4,9	87	2,76	3,7
Betriebswasser Berlin- Marienfelde	212	95	1,5	3,6	257	5,06	2
Umkehrosmosewasser Berlin- Marienfelde	< 0,5	2,2	1,1	2,6	1,4		

Für die Aufnahme der Kennlinien der Anlagen und für die Untersuchungen zur Toxizität wurde mit zwei synthetischen Modellwässern auf der Basis von deionisiertem Wasser gearbeitet, deren wichtigste Anionen, die Härte und der TOC-Gehalt in Tabelle 3 angegeben sind. Die genaue Zusammensetzung der Wässer ist in Anlage 1 aufgeführt. Die TOC-Zugabe erfolgte nur für einen Teil der Toxizitätstests. Die in einem solchen Fall zugegebenen 5 mg/l TOC setzten sich dabei aus jeweils 2,5 mg C/l in Form von Albumin aus Rinderserum (BSA) und Huminsäure zusammen.

Tabelle 3: Anionenkonzentrationen, Härte und TOC-Gehalt des weichen und harten Modellwassers

	Weiches Modellwasser	Hartes Modellwasser
Bromid [mg/l]	0,1	1
Chlorid [mg/l]	20	100 / 250
Nitrat [mg/l]	10	50
Sulfat [mg/l]	60	200
Iodid [mg/l]	-	0,1
Härte [mmol/l]	0,9	3,6
<i>für Toxizitätsuntersuchungen:</i>		
TOC [mg/l]	5	5

3.3 Betriebsparameter der *In-line*-Elektrolyseanlagen

Für die Untersuchungen wurde von den Herstellern jeweils eine kleintechnische Versuchsanlage bereitgestellt. Die Betriebsparameter sind in Tabelle 4 angegeben. Drei der Anlagen arbeiteten mit Mischoxidelektroden. In der Anlage von Hersteller D waren bordotierte Diamantelektroden eingesetzt. Zur Regeneration der Elektroden wurden diese entweder mit Säure behandelt oder umgepolt.

Tabelle 4: Betriebsparameter der untersuchten Anlagen

Hersteller	A	B	C	D
Stromdichte [A/m ²]	45 - 120	35 - 105	5 - 75	36 - 571
spezifischer Ladungseintrag [Ah/l]	0,004 - 0,023	0,001 - 0,003	0,003 - 0,036	0,002 - 0,032
Elektrodenmaterial	Mischoxid	Mischoxid	Mischoxid	bordotierte Diamantelektroden
Reinigung der Elektroden	Umpolung	chem. Reinigung	chem. Reinigung	chem. Reinigung

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Einführung

Die Untersuchungen mit den kleintechnischen Versuchsanlagen der Hersteller A bis C wurden am TZW in Dresden durchgeführt. Die Versuche mit der Zelle der Firma D wurden aufgrund technischer Gegebenheiten im Umweltbundesamt in Berlin-Marienfelde ausgeführt.

Das gesamte Untersuchungsprogramm enthält für die Anlagen A bis C neun und für die Anlage D sieben Versuchsblöcke (VB), (Anlage 2 im Anhang). Die Versuche wurden in der Regel zweimal wiederholt, um die Ergebnisse statistisch abzusichern.

Es wurde der Einfluss der Matrix natürlicher Wässer (VB I bis IV), der Temperatur (VB V) und in definierten Modellwässern die Wirkung der Härte (VB VI und VII) in Verbindung mit organischen Wasserinhaltsstoffen (VB VIII und IX) betrachtet.

Für die Versuche wurde in einem Vorratsbehälter das jeweilige Versuchswasser vorgelegt und mit Hilfe einer Pumpe in die Elektrolysezelle gepumpt. Die Elektrolysezellen wurden pro Versuch für mindestens 60 min betrieben. Nach 2, 5, 10, 15, 30 und 60 min Betriebszeit wurde der Gehalt an freiem Chlor gemessen und Proben für die Ionenchromatographie und die THM-Bestimmung entnommen. Aus den Einzelmessungen für freies Chlor wurde der arithmetische Mittelwert gebildet (mittlere Chlorkonzentration). Die THM-Proben wurden in der Regel nach 30 min - zum Teil auch nach 2 h - mit Natriumsulfit abgestoppt. Weiterhin wurde nach 60 min Betriebszeit eine Probe für die AOX-Bestimmung genommen. Auch hier wurde zu Beginn der Versuche 30 min und 2 h nach Probenahme abgestoppt. Da sich die Werte nicht signifikant voneinander unterschieden, wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen den Proben analog den THMs nur noch nach 30 min Natriumsulfit zugegeben.

Zusätzlich zu den Versuchen mit den verschiedenen Zellen wurden im Labor des TZW Untersuchungen zum Einfluss des Nitratgehaltes auf die Nebenproduktbildung durchgeführt. Des Weiteren wurden in Betrieb befindliche Anlage einzelner Hersteller beprobt.

3.4.2 Versuche zum Einfluss der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- bzw. Nebenproduktbildung (VB I bis IV)

Die Untersuchungen zum Einfluss der Wassermatrix beinhalteten vier Versuchsblöcke. Im ersten Versuchsblock wurde das unveränderte Versuchswasser (in Dresden – Howi v.D.; in Berlin-Marienfelde – TW Berlin/UO-Wasser (1:1)) eingesetzt. In den darauffolgenden Versuchsblöcken wurde entweder der Chlorid- oder Bromidgehalt bzw. im Versuchsblock IV die Konzentration beider Anionen erhöht. Die Erhöhung des Chloridgehalts richtete sich nach dem in der TrinkwV festgelegten maximal zulässigen Gehalt von 250 mg/l. Die Bromidkonzentration war mit 2500 µg/l zunächst willkürlich gewählt, wobei die Versuche dazu dienten, die Auswirkungen einer hohen Bromidausgangskonzentration auf die Nebenproduktbildung bewerten zu können. Mit Zelle C wurden zusätzlich Versuche mit einer geringeren Bromidkonzentration von 500 µg/l gefahren. Insgesamt war es das Ziel, die Einflüsse der Chlorid- und Bromidkonzentration auf die Chlorbildung bzw. die Bildung chlor- und bromhaltiger Nebenprodukte zu ermitteln und zu bewerten.

Tabelle 5: Übersicht der Versuchsblöcke für die Bewertung des Einflusses der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- bzw. Nebenproduktbildung mit Angabe der jeweiligen Chlorid- und Bromidgehalte im Versuchswasser

Versuchsblock	Chlorid mg/l	Bromid µg/l
I	30 - 35	35 - 60
II	250	35 - 60
III	30 - 35	500 / 2500
IV	250	500 / 2500

Die Elektrolyseanlagen wurden unter variierenden Bedingungen betrieben, wobei im Versuchsblock I zunächst die Eckpunkte der Arbeitsbereiche der Zellen abgefahren wurden. Dabei wurden die Stromdichte und der Durchsatz variiert. Anhand der Ergebnisse aus Versuchsblock I wurden im nächsten Schritt repräsentative Betriebsbedingungen für die weiteren Versuchsblöcke ausgewählt.

3.4.3 Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die Desinfektionsmittel- bzw. Nebenproduktbildung (VB V)

Die Untersuchungen wurden aus technischen Gründen nur mit den Elektrolysezellen A, B und C in Dresden durchgeführt. Es wurde kaltes und warmes Leistungswasser als Versuchswasser eingesetzt. Die Durchführung der Versuche sowie die Beprobung des Ablaufes der Zellen entspricht der im Abschnitt 3.4.2 angegebenen Vorgehensweise.

3.4.4 Vergleichsmessungen mit Natriumhypochloritlösung (VB I bis IX)

Zur besseren Bewertung der Nebenproduktbildung im Vergleich mit der herkömmlichen Desinfektion mit Chlor im Wasserwerk, wurden die verschiedenen Wässer mit kommerzieller Natriumhypochloritlösung versetzt. Dabei orientierten sich die eingesetzten Chlordosen an den bei der Elektrolyse erzeugten Chlorgehalten der verschiedenen Anlagen. Der Chlorgehalt im Wasser wurde jeweils sofort, 30 min und 2 h nach der Zugabe bestimmt. Zusätzlich wurden Proben für die Ionenchromatographie und die THM-Bestimmung genommen.

3.4.5 Versuche für die Bewertung der Toxizität (VB VI bis IX)

In diesen Versuchen wurde mit weichem und hartem Modellwasser gearbeitet, deren TOC-Gehalt teilweise durch Zugabe von Huminsäure und BSA auf 5 mg/l angehoben wurde. Mit jedem Versuchswasser wurden in der Regel 2 Versuche durchgeführt. Dabei wurden die Elektrolysezellen immer mit gleichbleibendem Durchsatz betrieben. Im ersten Versuch wurde eine hohe Stromdichte eingestellt. Im zweiten Versuch wurde die Stromstärke so eingestellt, dass sich im Ablauf der Zelle eine Konzentration an freiem Chlor bzw. DPD-Äquivalenten von ca. 0,3 mg/l ergab, welche der maximal zulässigen Chlorkonzentration nach Abschluss der Aufbereitung bzw. 30 min Kontaktzeit entspricht [DVGW-Technische Regel, 2005]. Insbesondere die zweiten Versuche dienen dabei auch als Grundlage für den Vergleich der Zellen untereinander.

Die Durchführung der Versuche entsprach der beschriebenen Vorgehensweise in Abschnitt 3.4.2. Die Proben für die Toxizitätstests wurden nach 60 min Betriebszeit genommen. Ein Teil der Proben wurde mit Natriumsulfit abgestoppt. Die Referenzprobe entsprach dem unbehandelten Versuchswasser und wurde aus dem

Vorratsbehälter entnommen. Die Proben wurden an das UBA in Bad Elster gesandt, wo die Toxizitätstests durchgeführt wurden.

Bei den Zellen A und B wurden zusätzlich im Rahmen der Versuche zum Einfluss der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- und Nebenproduktbildung Proben für die Toxizitätstests genommen und an das Labor des UBA in Bad Elster gesandt. Eine Aufstellung der Proben ist im Teilbericht des UBA im Abschnitt 3.2.2 enthalten.

3.4.6 Erstellung der Kennliniendiagramme im Rahmen des Entwurfes für die Prüfgrundlage der *In-line*-Elektrolyseanlagen

Zur Erstellung der Kennliniendiagramme der Elektrolysezellen A, B und C wurde mit Modellwässern gearbeitet. Dabei wurden die Gesamthärte (zwischen 5 und 22 °dH) und der Chloridgehalt (zwischen 20 und 250 mg/l) variiert. Die Zellen wurden so betrieben, dass sich im Ablauf Chlorkonzentrationen von 0,3, 0,6 und 1,2 mg/l ergaben. Eine Übersicht über die Gesamthärte und den Chloridgehalt der für die Erstellung der Kennliniendiagramme verwendeten Versuchswässer gibt Tabelle 6.

Tabelle 6: Gesamthärte und Chloridgehalt der zur Erstellung der Kennliniendiagramme verwendeten Versuchswässer

Versuchswasser	Gesamthärte °dH	Chlorid mg/l
weiches MW	5	20
		100
		250
weiches MW + hartes MW (1:1)	12	60
		100
		250
hartes MW	22	100
		150
		250

3.4.7 Laborversuche zum Einfluss von Nitrat auf die Nebenproduktbildung

Im Rahmen der Untersuchungen wurde geprüft, in welcher Zeit das bei der Elektrolyse möglicherweise gebildete Nitrit mit Chlor zu Nitrat oxidiert wird. Dafür wurden einer Nitritlösung (ca. 60 mg/l) verschiedene Chlordosen zugegeben. Nach 5 min Reaktionszeit wurde ein UV-VIS-Spektrum der Lösung aufgenommen. Mit Hilfe einer zuvor aufgenommenen Kalibrierung (siehe Anlage 7) wurde die restliche Nitritkonzentration bestimmt. Die Untersuchungen wurden im sauren und basischen Milieu durchgeführt.

4. Ergebnisse und Bewertung

4.1 Laborversuche mit den einzelnen Elektrolysezellen

4.1.1 Elektrolysezelle von Hersteller A

Eine Übersicht der eingestellten Betriebsbedingungen sowie eine Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse befinden sich in den Anlagen 2 und 3. Die in Tabelle 16 angegebenen Werte entsprechen den Mittelwerten der jeweils dreimal durchgeführten Versuche. Die Elektrolysezelle wurde wie vom Hersteller vorgegeben mit Stromdichten von 75 bis 120 A/m² betrieben. Unter Berücksichtigung der ebenfalls vom Hersteller vorgegebenen Durchflüsse ergaben sich spezifische Ladungseinträge von 0,004 bis 0,023 Ah/l. Des Weiteren erfolgte vor jeder Versuchsdurchführung bzw. nach maximal 4 h Betriebszeit eine Umpolung der Elektroden.

Desinfektionsmittelbildung:

Die Messungen mit dem DPD-Verfahren ergaben, dass die Zelle nur Chlor und kein Chlordioxid bildet. Im UV-VIS-Spektrum vom Ablauf der Zelle ist nur ein Peak bei 291 nm zu sehen, der dem Hypochlorit entspricht (Bild 2). Zum Zweck der Verifizierung dieses Ergebnisses wurde das Differenzspektrum zwischen dem elektrolytisch erzeugtem und einer kommerziell in Wasserwerken verwendeten Hypochloritlösung gebildet (Bild 3). Die Darstellung in Bild 3 zeigt, dass das mit der Anlage A erzeugte Chlor nur sehr geringe Spuren anderer Komponenten enthält. Aus dem Spektrum wäre das Signal der Lage nach dem Ozon zuzuordnen. Gleichwohl beträgt bei einer Konzentration von 1 mg/l freies Chlor der Ozongehalt weniger als 0,1 mg/l und somit weniger als 10 %. Dieses Ergebnis wurde bereits im Fall der systematischen Untersuchungen zur Reinheit von aus Sole erzeugtem Hypochlorit erhalten [Schmidt, 2009]. Eine tiefergehende Prüfung in Bezug auf eine Identifizierung von Ozon wurde nicht durchgeführt, weil dies nicht als entscheidend angesehen wurde.

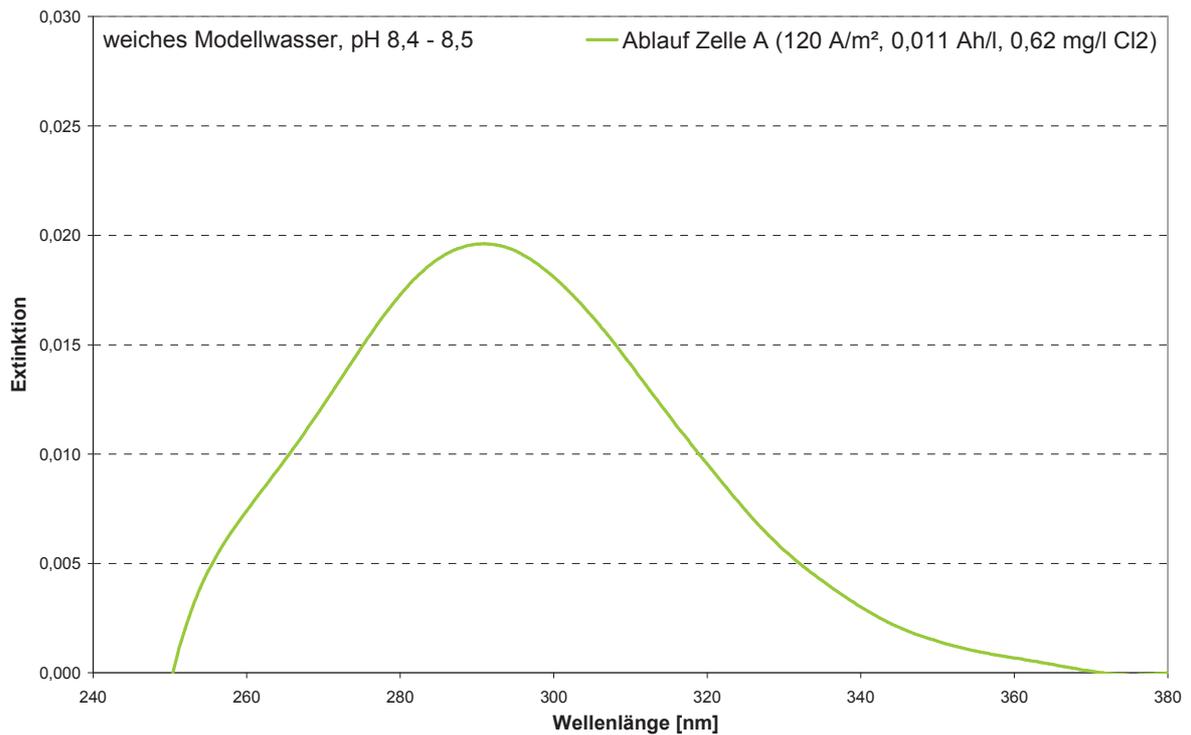


Bild 2: Spektrum vom Ablauf der Zelle A mit Hypochloritpeak bei 291 nm

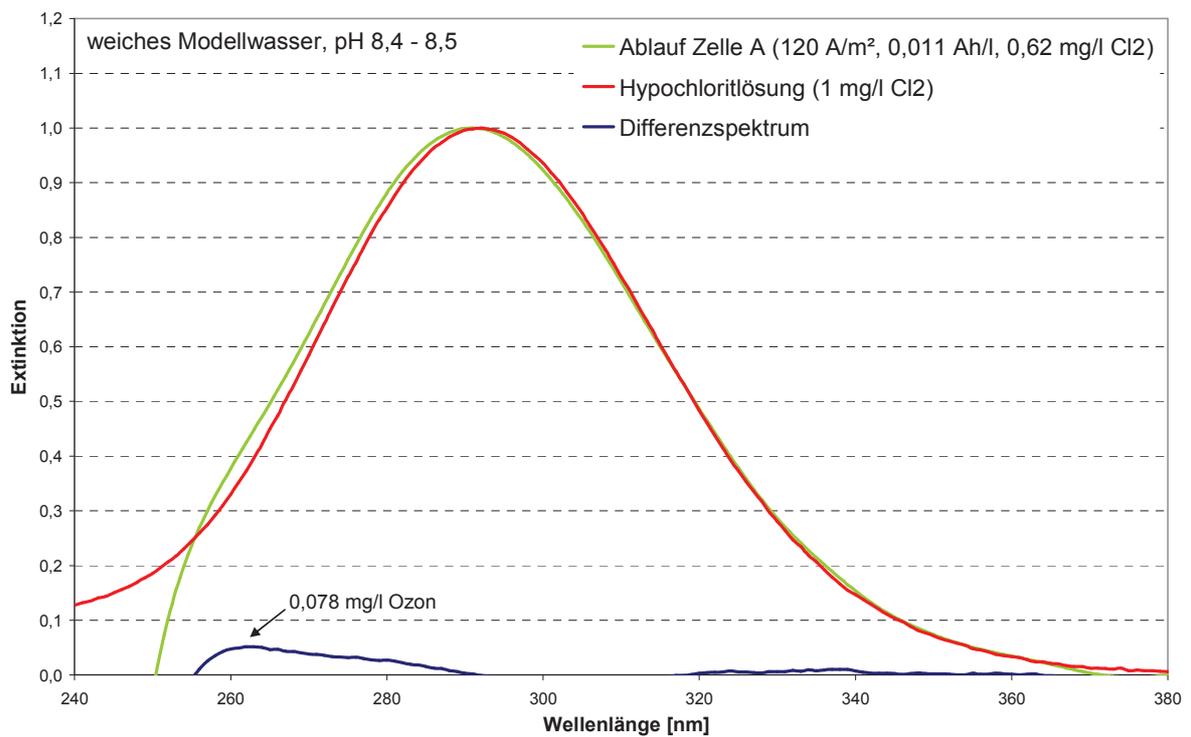


Bild 3: Normierte Spektren vom Ablauf der Zelle A und einer kommerziellen Hypochloritlösung sowie das resultierende Differenzspektrum

Die Chlorbildung wird maßgeblich durch die Stromdichte, den Durchfluss bzw. die Verweilzeit des Wassers in der Zelle und den Chloridgehalt im Wasser beeinflusst. Im Bild 4 ist der Gehalt an gebildetem freiem Chlor in Abhängigkeit von der Stromdichte und verschiedenen Durchflüssen angegeben. Daraus geht hervor, dass mit steigender Stromdichte und konstantem Durchfluss der resultierende Chlorgehalt im Ablauf der Zelle zunimmt, da aufgrund der höheren Stromstärken mehr Chlorid an der Anode umgesetzt wird. Hingegen nimmt der Chlorgehalt bei steigendem Durchfluss und konstanter Stromdichte ab, da die Verweilzeit in der Elektrolysezelle immer kürzer wird, wodurch weniger Chlorid an der Anode oxidiert werden kann.

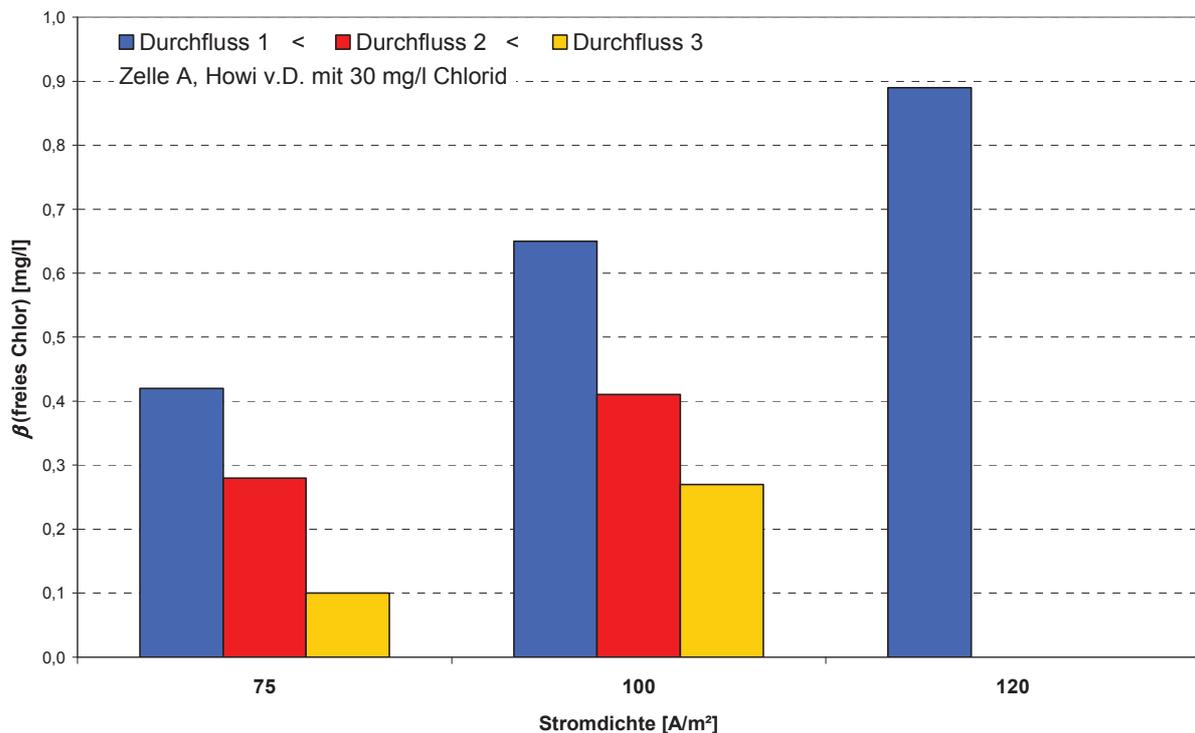


Bild 4: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss (Aufgrund des hohen Wasserbedarfs bei den Durchflüssen 2 und 3 wurde für 120 A/m² nur ein Versuch mit Durchfluss 1 durchgeführt.)

Die Abhängigkeit der Chlorkonzentration von der Chloridkonzentration im Wasser ist in Bild 5 zu sehen. Durch die Erhöhung der Chloridkonzentration von ca. 30 auf ca. 250 mg/l erhöhte sich bei gleichen Elektrolysebedingungen die Chlorkonzentration um das Fünf- bis Achtfache. Je höher die Chloridkonzentration im Wasser ist, desto mehr freies Chlor wird unter gleichen Elektrolysebedingungen erzeugt.

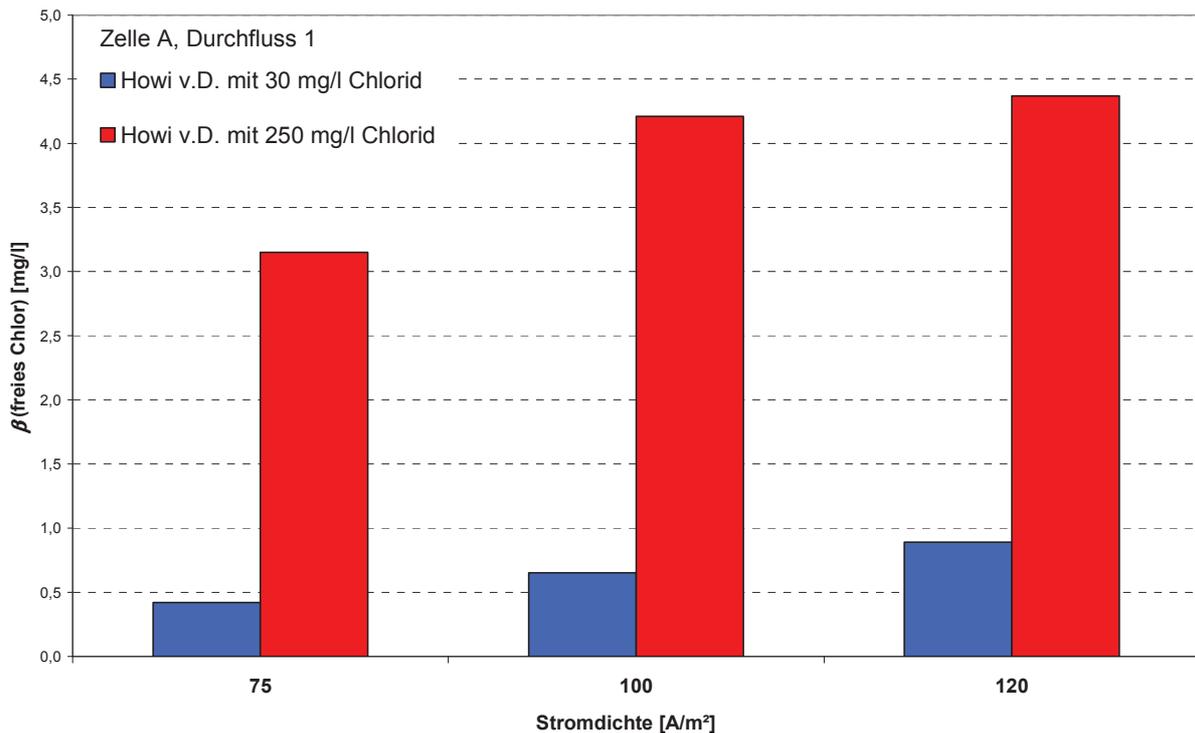


Bild 5: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für verschiedene Stromdichten und konstantem Durchfluss bei Zelle A

Die Regeneration der Elektroden erfolgt in der Praxis durch Umpolung in definierten Zeitabständen. Im Bild 6 sind die Chlorwerte von zwei Zyklen mit dazwischen liegender Umpolung sowie die untere und obere Grenze für eine angenommene zulässige Schwankungsbreite von 10 % vom Mittelwert dargestellt. Die Zelle wurde mit kaltem Leitungswasser über vier Stunden mit 100 A/m² und 0,009 Ah/l betrieben. Nach zwei Stunden wurden die Elektroden umgepolt und der Gehalt an freiem Chlor in den ersten 10 min in jeder Minute und danach alle 10 min erfasst. Bereits kurz nach der Umpolung lag die Chlorkonzentration im Ablauf der Zelle wieder im Bereich des Mittelwertes. Über die gesamte Laufzeit ergab sich eine mittlere Konzentration an freiem Chlor von 0,95 mg/l. Die Chlorkonzentration bewegte sich bis auf einzelne Werte über der gesamten Betriebszeit innerhalb der zulässigen Schwankungsbreite. Durch die Umpolung ergab sich unter den Versuchsbedingungen im Gegensatz zu den Untersuchungen am UBA in Berlin-Marienfelde, die allerdings mit deutlich härterem Versuchswasser durchgeführt wurden (siehe Teilbericht UBA Abschnitt 3.1), keine längere Phase, in der kein Chlor bzw. eine deutlich reduzierte Chlorkonzentration erzeugt wurde. Gerade im Hinblick auf eine sichere Desinfektion

von Trinkwasser ist die kontinuierliche Desinfektionsmittelbildung eine grundlegende Voraussetzung.

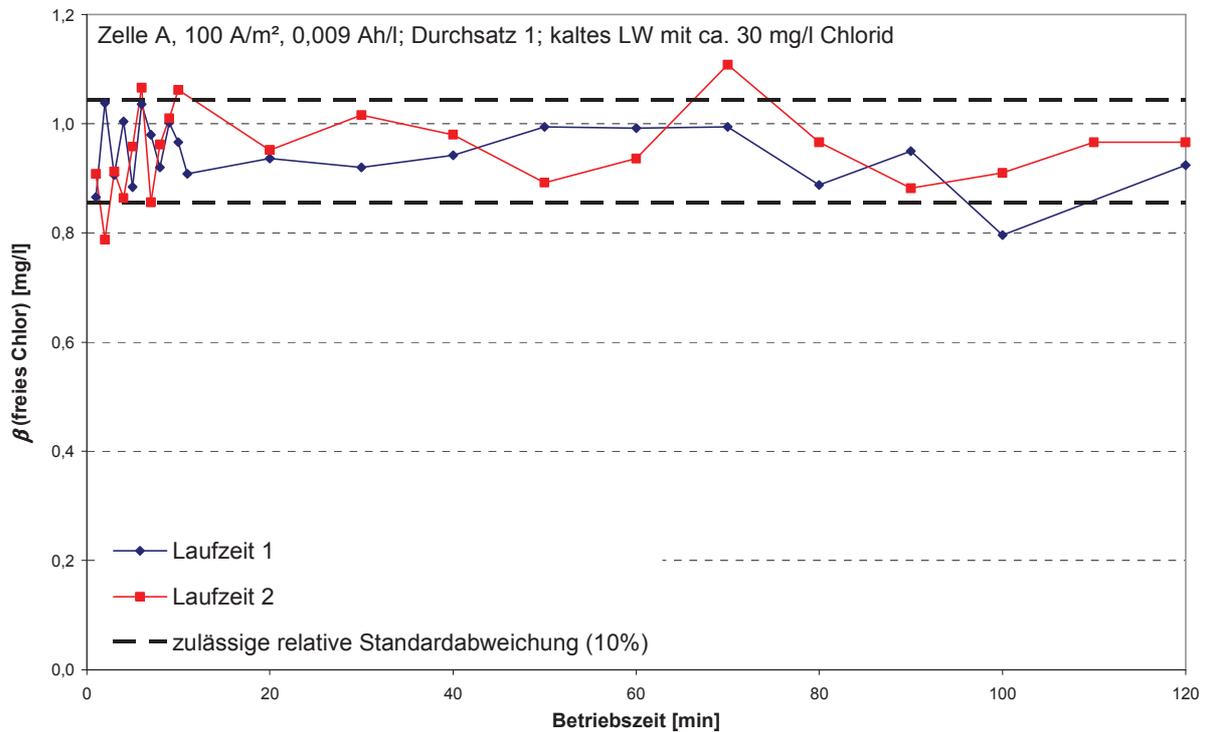


Bild 6: Verlauf der Chlorkonzentration über die Betriebszeit im Langzeitversuch von zwei Zyklen mit dazwischen liegender Umpolung bei 100 A/m² und 0,009 Ah/l mit kaltem Leitungswasser

Des Weiteren wurde die OH-Radikalbildung bei unterschiedlichen Elektrolysebedingungen ermittelt. Im Ergebnis ist festzuhalten, dass die Konzentration der OH-Radikale jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Damit sollten OH-Radikale für die Vorgänge an der Anode dieser Zelle eine untergeordnete Rolle spielen.

Nebenproduktbildung:

Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat

Chlorit und Perchlorat wurde bei keiner der analysierten Proben vom Ablauf der Zelle A nachgewiesen bzw. deren Konzentration lag stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l.

Infolge der Elektrolyse bildete sich jedoch Chlorat, für das eine maximal zulässige Konzentration von 200 µg/l vom UBA [Dieter, 1997] angegeben wird. Im Bild 7 ist die Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss dargestellt. Danach verläuft die Chloratbildung analog zur Chlorbildung. Mit zunehmender Stromdichte nimmt die Chloratkonzentration im Ablauf der Zelle bei konstantem Durchfluss zu. Eine Durchsatzerhöhung bewirkt bei gleicher Stromdichte eine verminderte Chloratbildung.

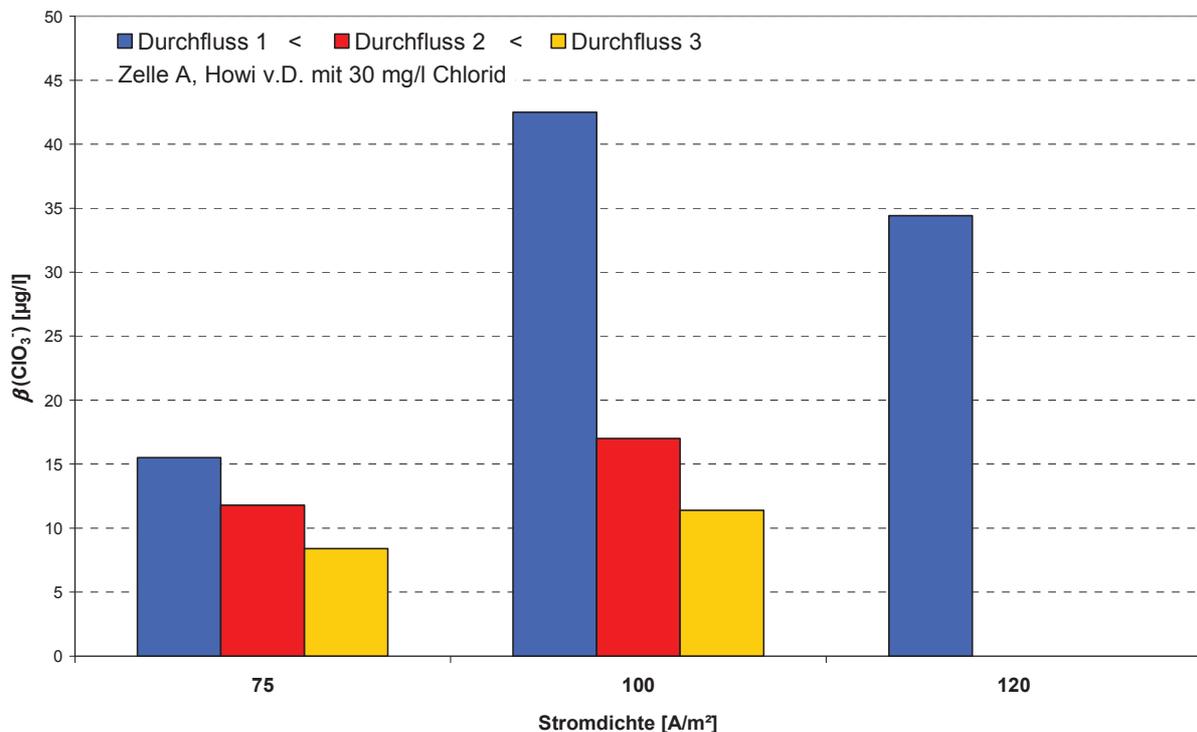


Bild 7: Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle A

Im Bild 8 ist die Chloratkonzentration in Abhängigkeit vom Chloridgehalt im Wasser für drei verschiedene Stromdichten und konstantem Durchfluss dargestellt. Die Erhöhung der Chloridkonzentration führte zu einem deutlichen Anstieg der Chloratkonzentration. Während bei 30 mg/l Chlorid nur maximal 40 µg/l Chlorat gebildet wurden, erhöhte sich die Konzentration bei 250 mg/l Chlorid auf bis zu 120 µg/l.

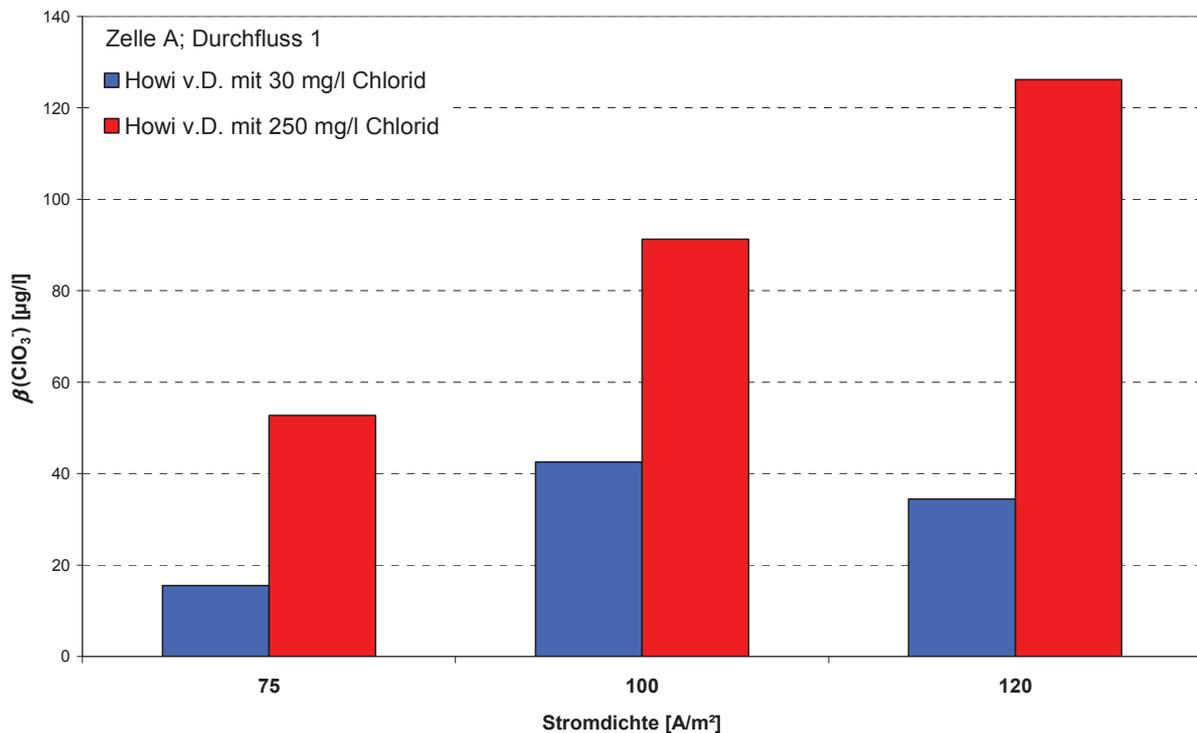


Bild 8: Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für verschiedene Stromdichten und konstantem Durchfluss bei Zelle A

Weiterhin ist festzustellen, dass die Chloratkonzentration innerhalb der Betriebszeit bei allen Versuchen zunahm. Daher sind in der Ergebnistabelle in Anlage 3 sowie in den Diagrammen jeweils die maximalen Chloratwerte nach 60 min Betriebszeit angegeben - unabhängig davon, ob die Versuchsdauer länger war. Auf diese Weise wird ein Vergleich der Werte ermöglicht. Um zu klären, ob der Anstieg stetig ist und bei längeren Umpolintervallen mit Richtwertüberschreitungen zu rechnen ist, wurde ein Langzeitversuch über 180 min mit kaltem Leitungswasser (Reinwasser nach Desinfektion WW Hosterwitz) durchgeführt. Die Elektrolysezelle wurde dabei mit maximaler Stromdichte (120 A/m²) und minimalem Durchsatz betrieben, um eine maximale Chlor- und damit Chloratbildung zu erhalten. Im Bild 9 ist der Verlauf der Chloratkonzentration bei einer mittleren Chlorkonzentration von 0,98 mg/l über der Betriebszeit aufgetragen. Innerhalb der ersten zwei Stunden stieg die Konzentration an. Danach stellte sie ein Wert um 32 µg/l ein.

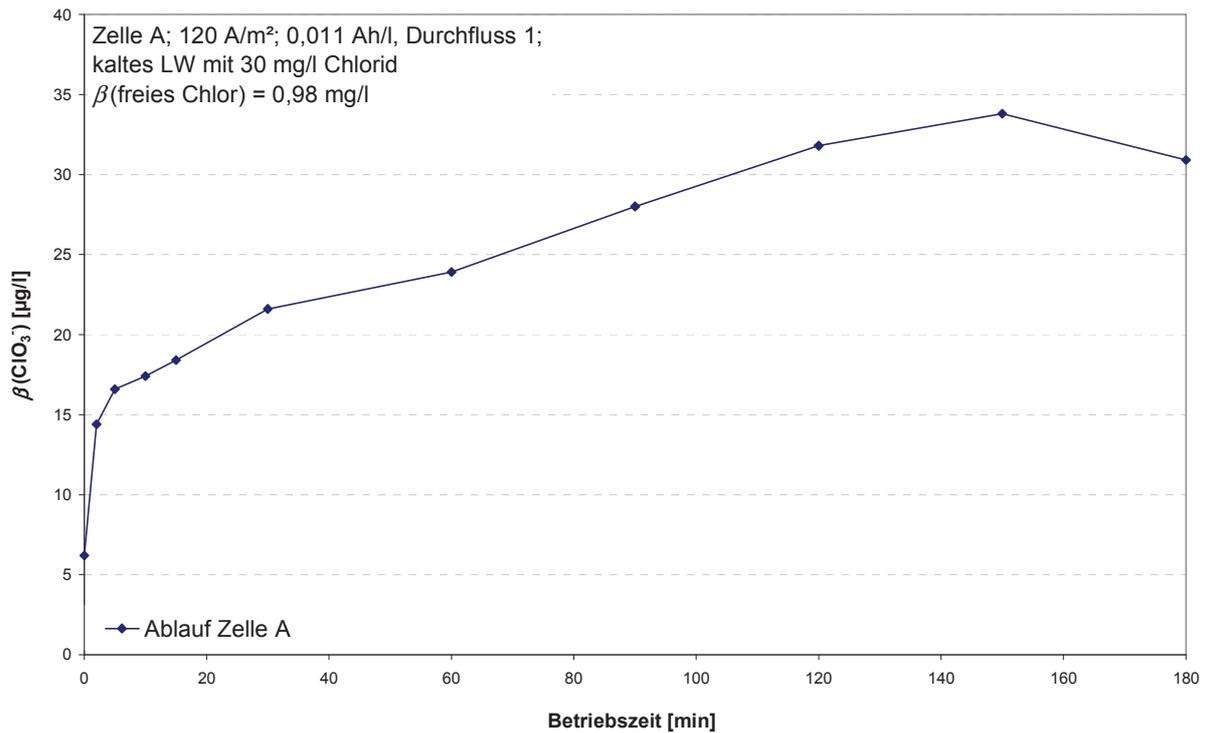


Bild 9: Verlauf der Chloratkonzentration über die Betriebszeit im Langzeitversuch bei 120 A/m² und 0,011 Ah/l mit kaltem Leitungswasser

Im Bild 10 sind die Chloratwerte, die nach der Elektrolyse bzw. der Chlorung mit kommerzieller Hypochloritlösung mit vergleichbaren Chlorkonzentrationen gemessen wurden, für verschiedene Wässer aufgeführt. Der Darstellung ist zu entnehmen, dass bei der Chlorung mit kommerzieller Hypochloritlösung Chlorat in das Wasser eingetragen wird. Ursache hierfür ist hauptsächlich die Instabilität der Hypochloritlösung. Diese zersetzt sich über die Zeit, wobei als Hauptprodukt Chlorat entsteht.

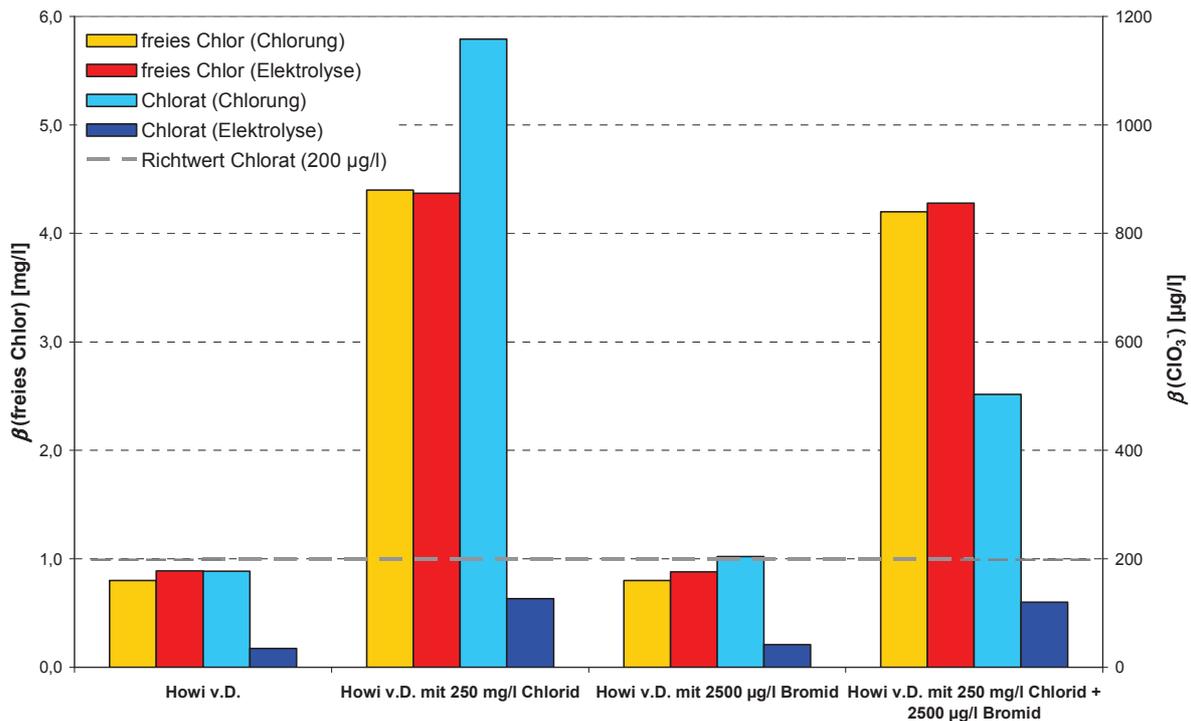


Bild 10: Vergleich der Chloratkonzentration nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und der Elektrolyse mit Zelle A (jeweils 120 A/m² und 0,011 Ah/l)

Die Ergebnisse zur Bromatbildung sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Bromat wird oxidativ aus Bromid gebildet. Der Bromidgehalt des Wassers ist somit ein entscheidender Faktor für den Ablauf dieser Reaktion.

Bromat wurde nur in den Versuchen mit vergleichsweise höheren Bromidausgangskonzentrationen nachgewiesen. Im Versuch mit Berliner Betriebswasser, das eine Bromidkonzentration von ca. 190 µg/l aufwies, lag die ermittelte Bromatkonzentration im Ausgang der Elektrolysezelle mit 0,9 µg/l deutlich unterhalb des nach TrinkwV 2001 geltenden Grenzwerts von 10 µg/l. In weiteren Versuchen mit Bromidkonzentrationen größer 2500 µg/l wurde der Grenzwert von Bromat jeweils überschritten. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die eingesetzten Bromidkonzentrationen deutlich über den realen Verhältnissen im Trinkwasser lagen. In deutschen Trinkwässern liegt der reale Bromidgehalt in der Regel unter 100 µg/l. Von daher sollte die Bromatbildung bei Anwendung dieser Zelle zur Desinfektion des Trinkwassers vernachlässigbar sein.

Tabelle 7: Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Elektrolysezelle A nachgewiesen wurde

Versuchsblock	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l	mittlere Chlorkonz. mg/l	Bromat µg/l
I	BW Berlin	95	187,3	120	0,023	1,90	0,9
III	Howi v.D.	30	2766,0	120	0,011	0,88	26,3
IV	Howi v.D.	250	2848,0	120	0,011	4,28	36,0

Nitrit

Nitrat kann an der Kathode zu Nitrit, für das in der TrinkwV 2001 ein Grenzwert von 0,5 mg/l festgelegt ist, reduziert werden. Im Bild 11 ist die Abnahme der Nitritkonzentration als Differenz der Konzentration im Zu- und Ablauf der Elektrolysezelle in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss dargestellt. Mit zunehmender Stromdichte und konstantem Durchfluss wird die Abnahme der Nitritkonzentration scheinbar größer, wobei die Differenzen zwischen Zu- und Ablauf sehr gering sind. Die Konzentrationsminderung ist sehr wahrscheinlich auf die Oxidation von Nitrit durch das bei der Elektrolyse gebildete freie Chlor zurückzuführen. Ein Einfluss der Chloridkonzentration auf die Nitritkonzentration ist nicht zu beobachten gewesen. In jedem Fall lagen die Nitritwerte sehr deutlich unterhalb des Grenzwertes und die Nitratreduktion an der Kathode ist für den Praxisbetrieb der Anlage daher nicht von Belang.

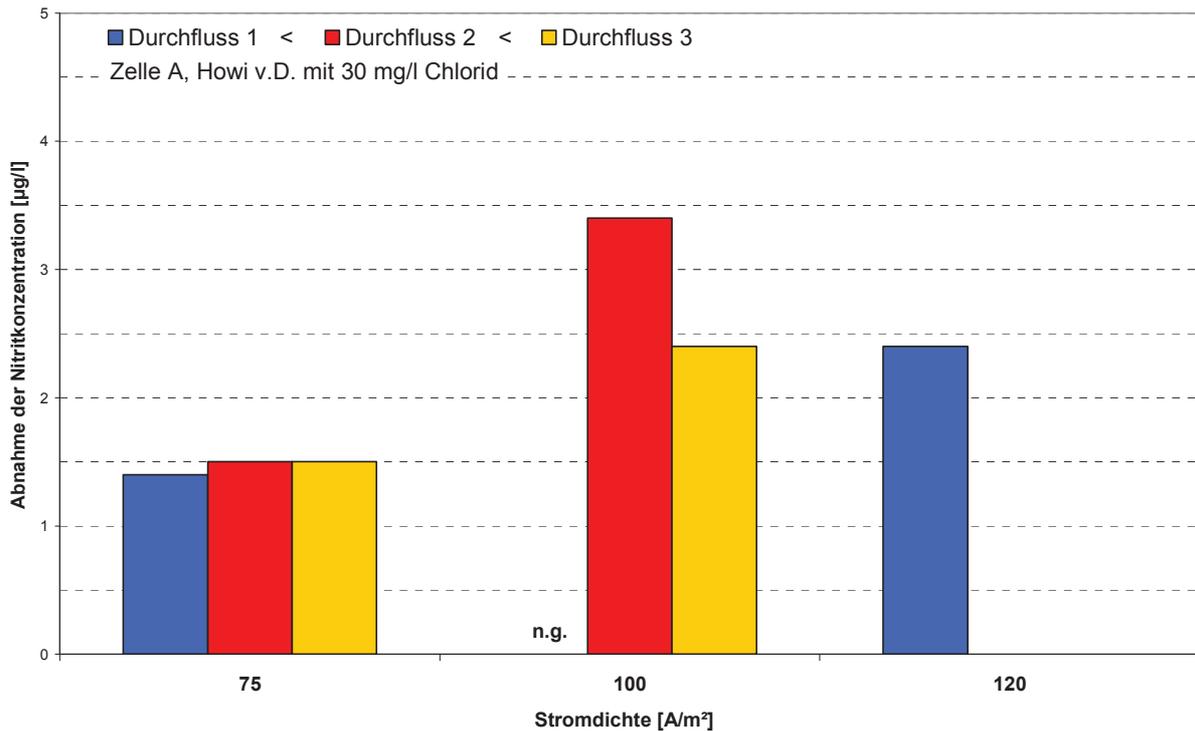


Bild 11: Änderung der Nitritkonzentration zwischen Ab- und Zulauf der Elektrolysezelle A in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss (n.g. – nicht gemessen)

Trihalogenmethane

Für die Summe der Trihalogenmethane gilt nach TrinkwV ein Grenzwert von 50 µg/l am Zapfhahn des Verbrauchers. Von Wasserversorgern wird ein Wert von 10 µg/l am Ausgang der Wasserwerke bzw. ca. 30 min nach Desinfektion angestrebt, da in diesen Fällen eine Untersuchung im Versorgungsnetz entfallen kann. Für die Bewertung der bei der Elektrolyse entstandenen THMs wurden 10 µg/l als Grenzwert angesehen.

Im Bild 12 ist für das natürliche Versuchswasser (Howi v.D.) die Summe der THMs 30 min nach der Desinfektion in Abhängigkeit ausgewählter Stromdichten und Durchflüsse für Anlage A dargestellt. Im Ergebnis ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen kein signifikanter Einfluss der Stromdichte und des Durchsatzes auf die THM-Bildung zu erkennen.

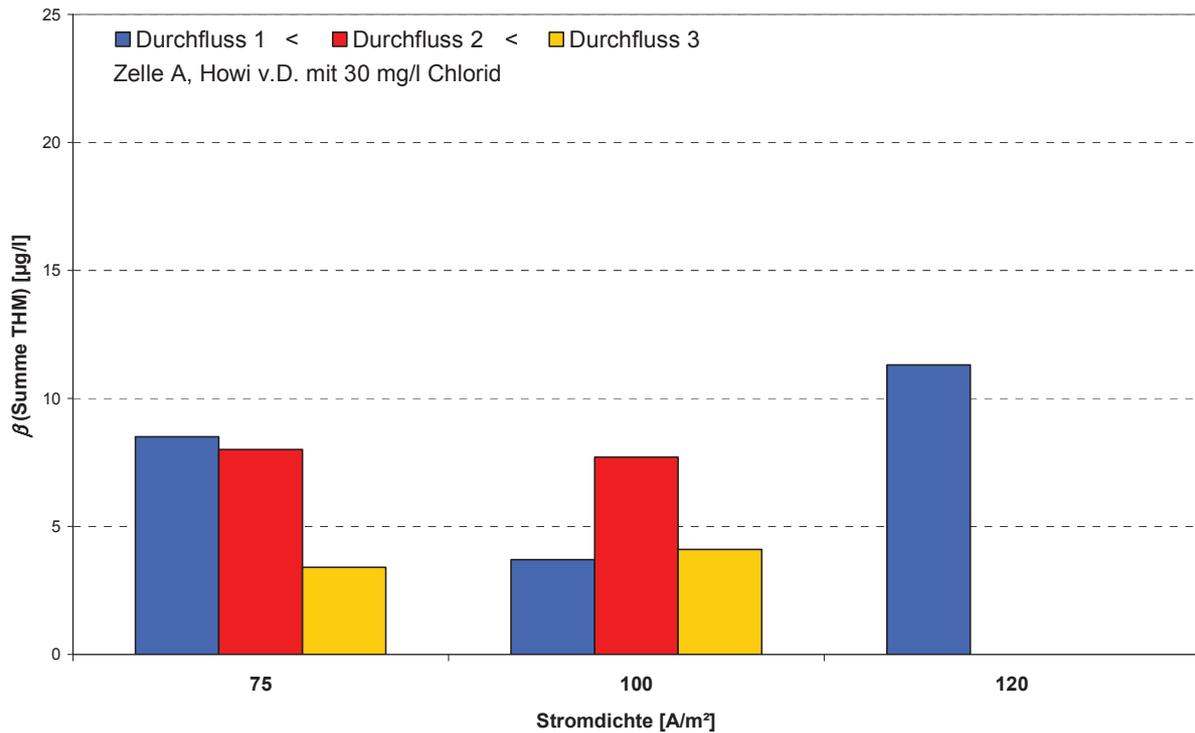


Bild 12: Summe der THMs 30 min nach Desinfektion in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle A

Im Bild 13 ist die Bildung der einzelnen THMs in Abhängigkeit vom Chlorid- und Bromidgehalt des Wassers unter jeweils vergleichbaren Betriebsbedingungen dargestellt. Zudem sind in dieser Darstellung die erzeugten Chlorkonzentrationen angegeben. Die THM-Bildung änderte sich im Ergebnis der Veränderung der Salzmatrix des Wassers nur sehr wenig. Bei höheren Bromidkonzentrationen verschiebt sich das Spektrum der THM in Richtung der Bildung bromierter Komponenten.

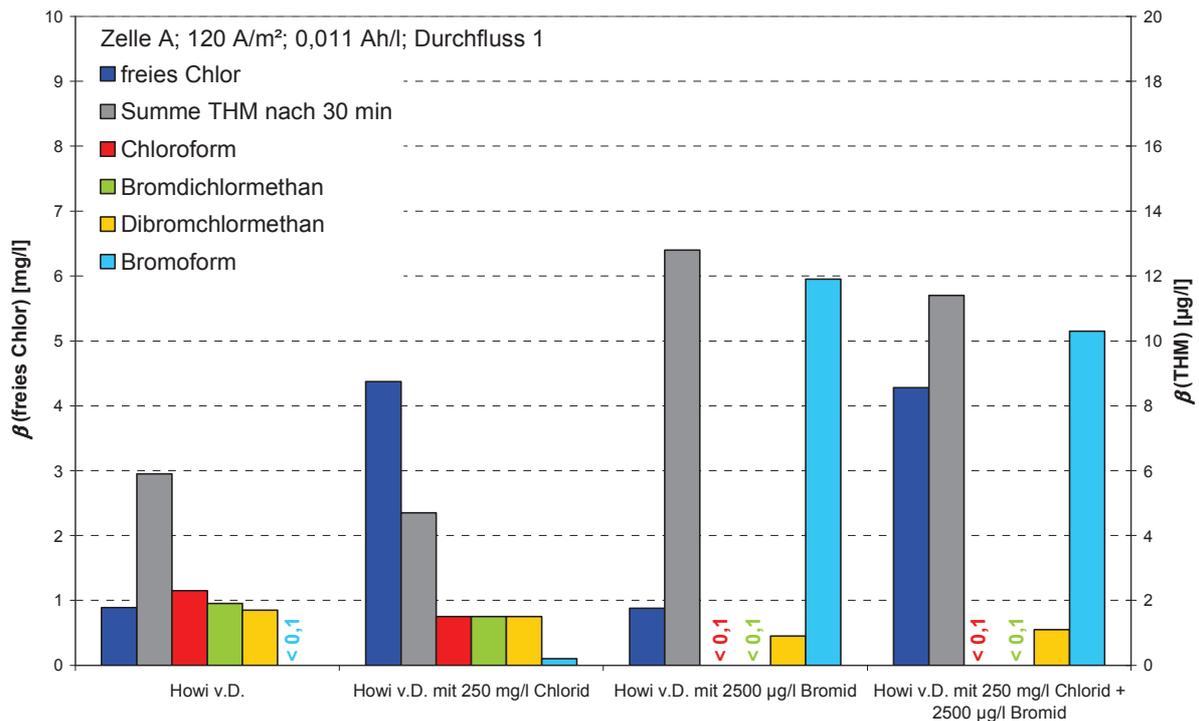


Bild 13: THM-Bildung bei Zelle A in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 120 A/m², 0,011 Ah/l und konstantem Durchfluss (1,4 – 2,0 mg/l TOC)

Um die THM-Bildung in den einzelnen Wässern und Elektrolysebedingungen bewerten zu können, wurden Vergleichsmessungen mit kommerzieller Hypochloritlösung durchgeführt, in denen die zugegebenen Chlordosen denen der Elektrolyse entsprachen. Die Unterschiede der THM-Bildung im Fall einer *In-line*-Elektrolyse und einer herkömmlichen Chlorung mit Hypochloritlösung zeigt Bild 14. Die Summe der gebildeten Trihalogenmethane lag bei diesen vergleichenden Versuchen zwischen 4 und 16 µg/l. Signifikante Unterschiede zwischen einer herkömmlichen Chlorung und der Elektrolyse sind aufgrund der vergleichbaren THM-Bildung nicht festzustellen.

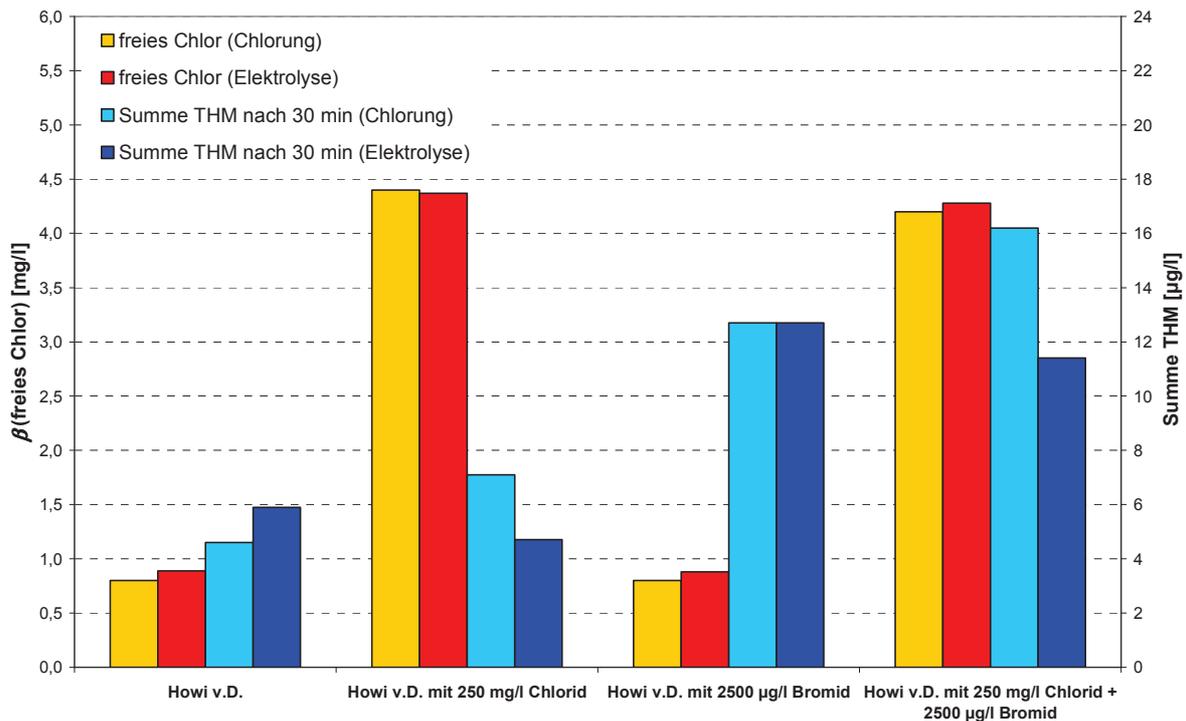


Bild 14: Vergleich der Konzentration der Summe der THMs nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle A (120 A/m², 0,011 Ah/l) für verschiedene Wässer

AOX

Für die Summe der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene gibt es für Trinkwasser weder einen Grenz- noch einen Richtwert. Ungeachtet dessen kann dieser Parameter als Maß für die Bildung schwerer flüchtiger halogenierter organischer Desinfektionsnebenprodukte gesehen werden. Im Bild 15 ist die AOX-Konzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchsatz dargestellt. Prinzipiell verläuft die AOX-Bildung analog zur Chlorbildung. Bei konstantem Durchsatz und steigender Stromdichte nimmt die AOX-Konzentration zu. Bei gleicher Stromdichte und zunehmendem Durchsatz verringert sich der AOX-Gehalt. Der Einfluss der Chloridkonzentration auf den AOX-Wert ist im Bild 16 dargestellt. Danach bewirkte eine Erhöhung der Chloridkonzentration auf ca. 250 mg/l neben der erhöhten Chlorbildung auch höhere AOX-Gehalte. Bei 120 A/m² kam es mit 76 µg/l fast zur Verdopplung der AOX-Konzentration. Neben der Erhöhung der Chloridkonzentration bewirkte auch die Erhöhung der Bromidkonzentration einen Anstieg des AOX-Gehaltes. Bei 120 A/m³ und 0,011 Ah/l wurden bei Bromidgehalten um

2500 µg/l und Chloridgehalten von 30 bzw. 250 mg/l AOX-Werte von 48 bzw. 58 µg/l gemessen.

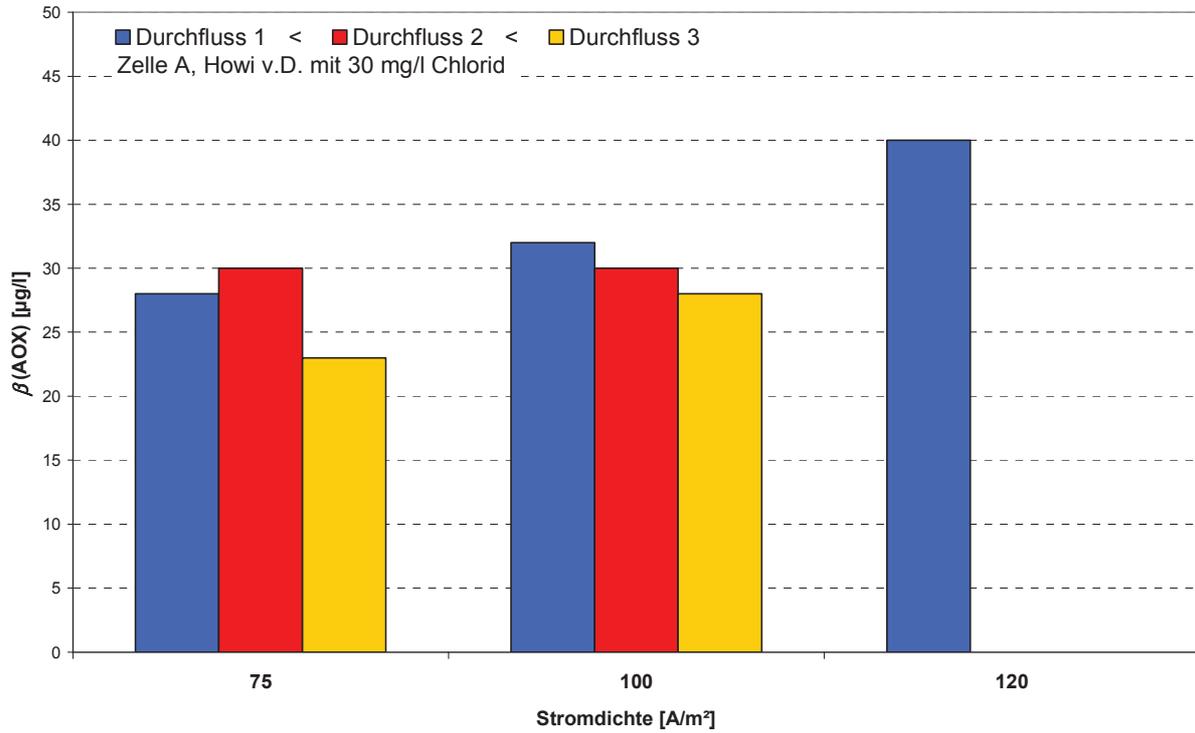


Bild 15: AOX-Konzentration (abgestoppt nach 2 Stunden) in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle A

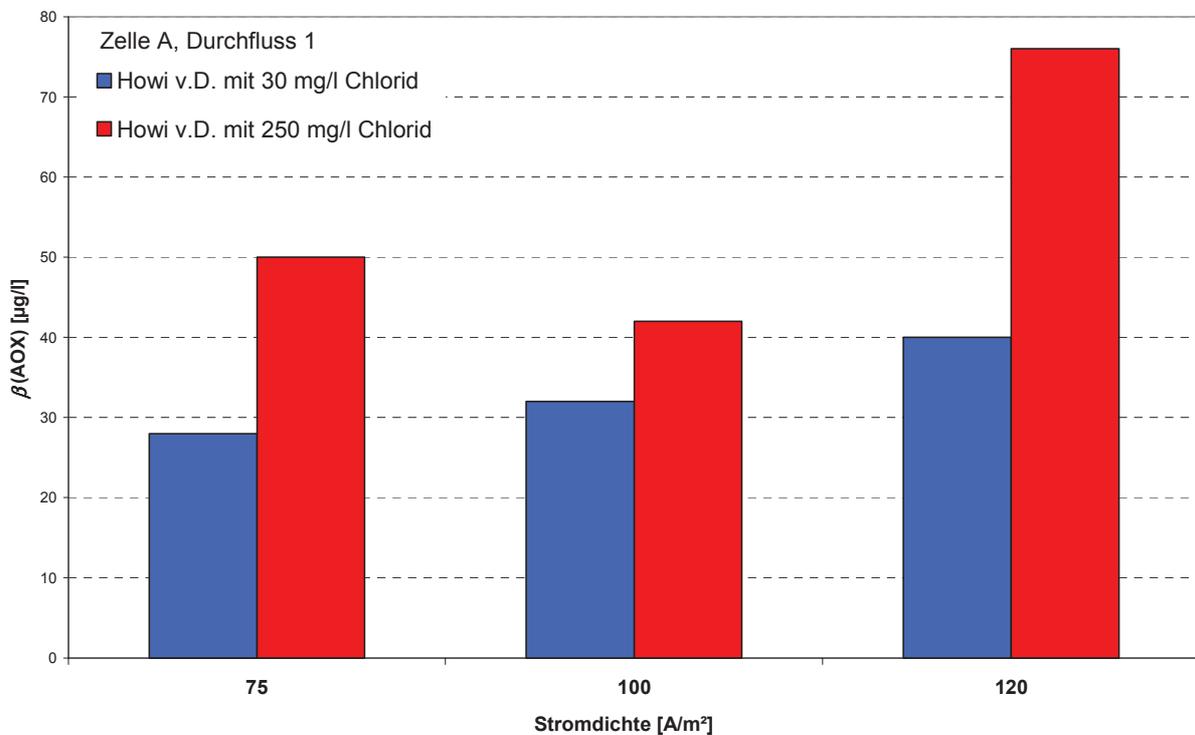


Bild 16: AOX-Konzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration für verschiedene Stromdichten und gleichem Durchfluss bei Zelle A

Die vergleichenden Versuche zur Nebenproduktbildung nach der *In-line*-Elektrolyse und der herkömmlichen Chlorung nach Einstellung einer definierten Chlorid- und Bromidkonzentration in natürlichen Wässern zeigen Übereinstimmungen. Die gemessenen Konzentrationsunterschiede der gebildeten Nebenprodukte sind außer bei Chlorat vergleichsweise gering.

Im Ergebnis einer ersten Wertung wäre die Anlage A in Bezug auf die Reinheit der gebildeten Desinfektionsmittel und die Menge der Desinfektionsnebenprodukte mit einer konventionellen Hypochloritdesinfektion vergleichbar.

Zum Zweck der Verifizierung dieser Ergebnisse und der Entwicklung einer vereinheitlichten Prüfvorschrift für derartige Anlagen wurden im weiteren Verlauf systematische Versuche mit Modellwässern durchgeführt.

Versuche mit Modellwässern

Die Matrix dieser Modellwässer umfasst den Konzentrationsbereich der für die *In-line*-Elektrolyse relevanten anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffe in Deutschland (vgl. Abschnitt 3.2, Tabelle 3). Dabei wurde mit jedem Wasser jeweils ein Versuch mit maximaler Stromdichte und minimalem Durchfluss durchgeführt, um maximale Nebenproduktkonzentrationen zu erhalten, und jeweils ein Versuch bei dem bei gleichem Durchfluss die Stromdichte so angepasst wurde, dass etwa 0,3 mg/l freies Chlor entstanden.

Im Bild 17 sind die mittlere Chlorkonzentration und der maximale Chloratgehalt nach 60 min Betriebszeit für die Versuche mit TOC-freiem Modellwasser dargestellt. Chlorit, Perchlorat und Bromat bildeten sich unter den Versuchsbedingungen nicht. Es wurden auch erwartungsgemäß keine THMs gefunden, da das Modellwasser keinen TOC enthielt. Im harten Modellwasser wurden aufgrund der höheren Chloridkonzentration bei 120 A/m² mehr Chlor und entsprechend Chlorat erzeugt als im weichen Modellwasser. Durch die höhere Chloridkonzentration musste für das harte Modellwasser auch weniger Energie aufgebracht werden, um 0,3 mg/l Chlor zu erzeugen. Bei gleicher Chlorkonzentration wurde im weichen Modellwasser Chlorat gebildet, während die Chloratkonzentration im harten Modellwasser unterhalb der Bestimmungsgrenze lag.

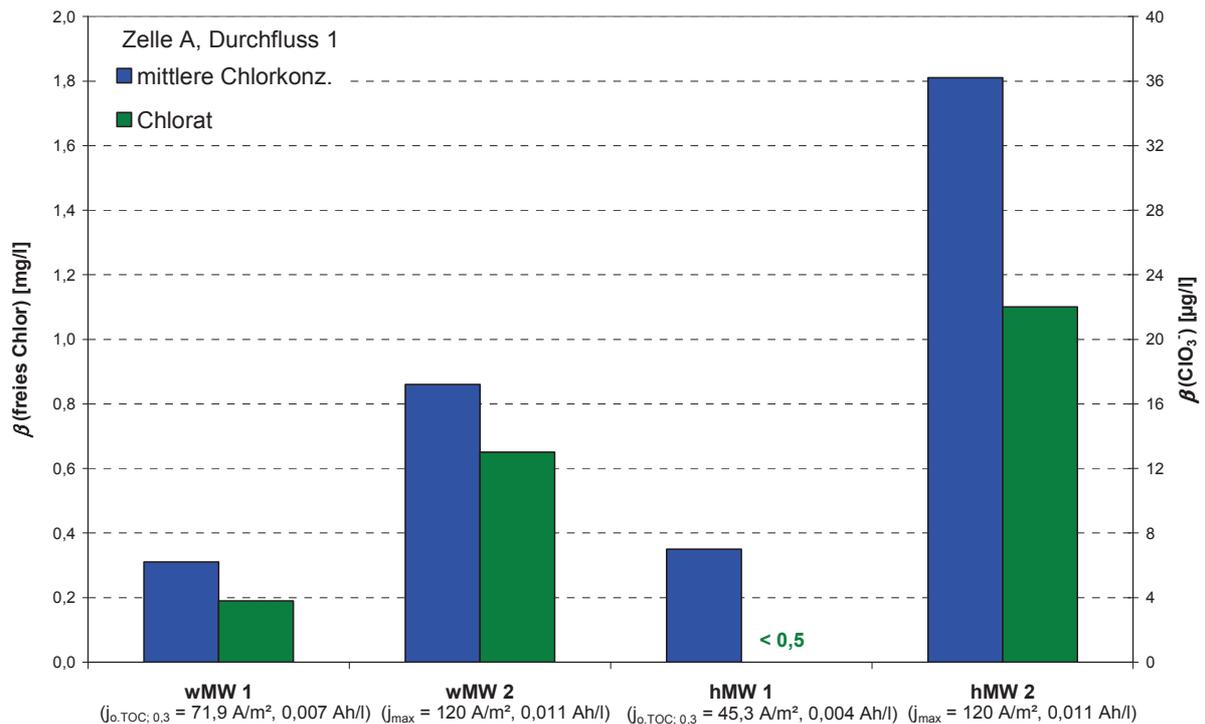


Bild 17: Mittlere Chlor*- und Chloratkonzentration im Ablauf von Zelle A unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser; *Einstellung der Stromdichten für 0,3 mg/l Chlorbildung und maximale Stromdichte bei minimalem Durchfluss

Im Bild 18 und Bild 19 sind für die Versuche mit weichem bzw. hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe die mittlere Chlorkonzentration sowie die THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration aufgeführt. In beiden Wässern wird nach Zugabe von 5 mg/l TOC aufgrund der sofort einsetzenden Zehrung eine geringere Chlorkonzentration gemessen. Im weichen TOC-haltigen Modellwasser lag die THM-Bildung mit knapp 3 µg/l auf einem niedrigen Niveau. Dafür wurde mit über 70 µg/l ein vergleichsweise hoher AOX-Gehalt verzeichnet. Im harten TOC-haltigen Modellwasser war insbesondere bei 120 A/m² ein starker Anstieg der THM-Konzentration auf fast 20 µg/l zu verzeichnen. Des Weiteren bildeten sich in den TOC-haltigen Modellwässern vermehrt AOX-Verbindungen in Konzentrationen von 70 – 220 µg/l.

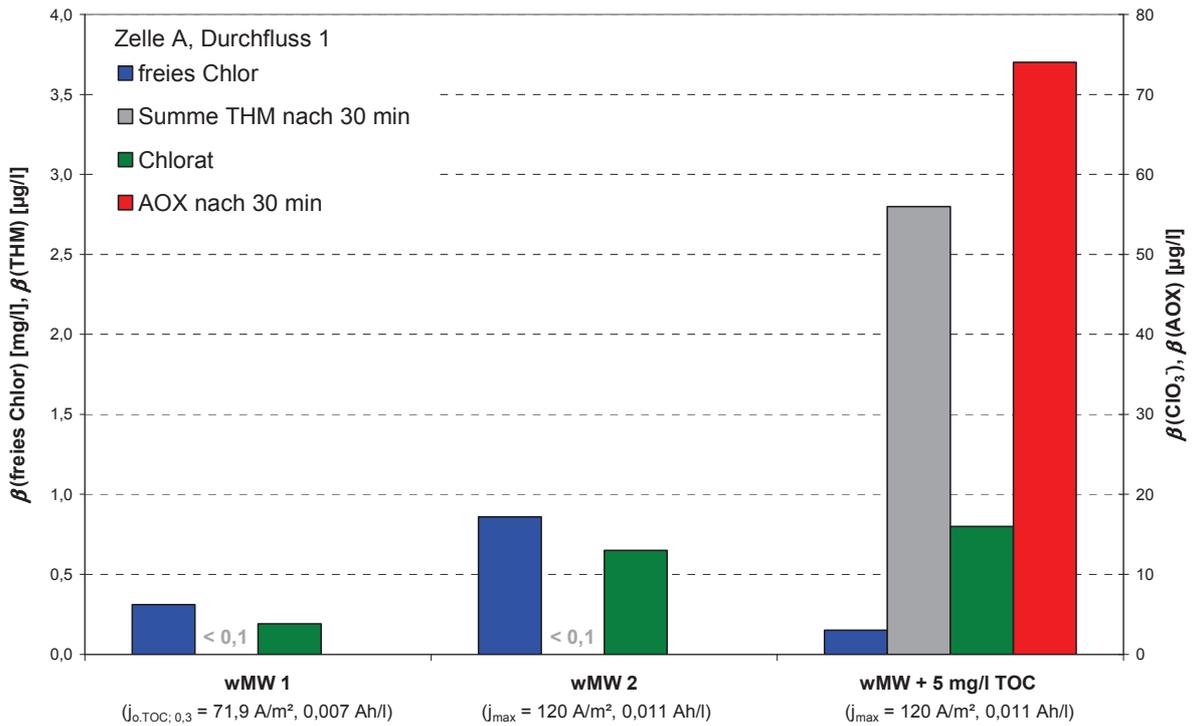


Bild 18: Mittlere Chlorkonzentration, THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration in weichem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe bei Zelle A

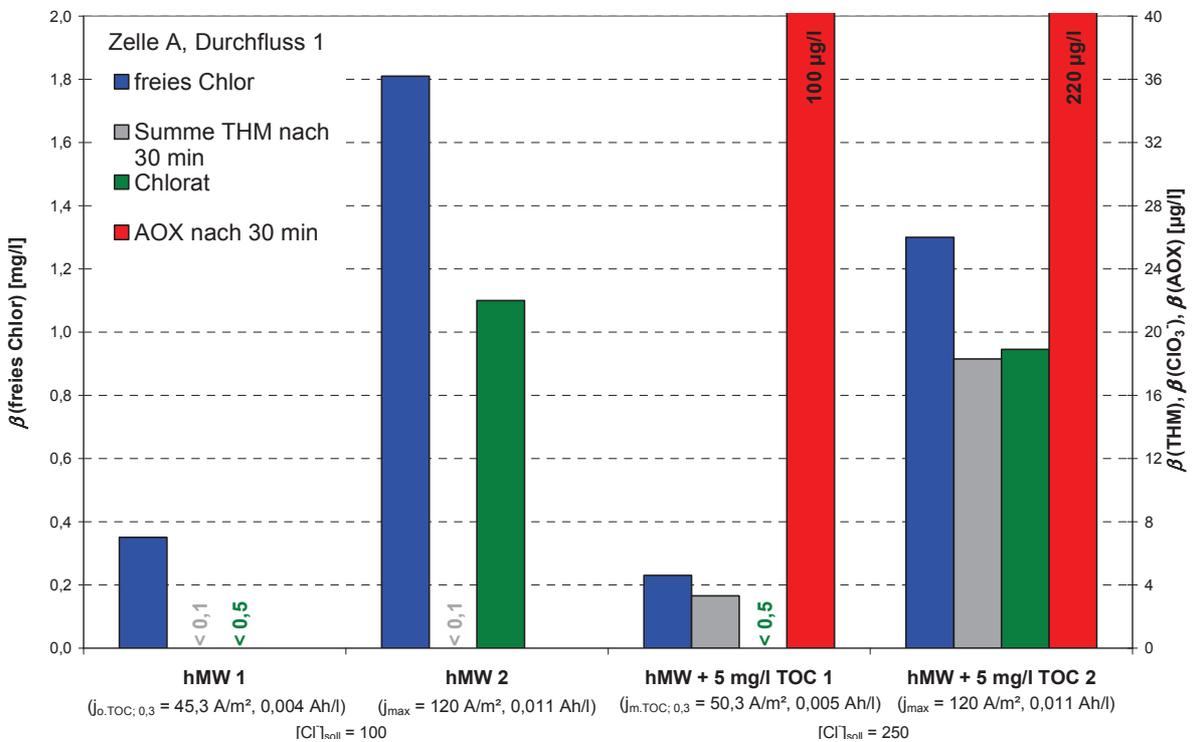


Bild 19: Mittlere Chlorkonzentration, THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration in hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe bei Zelle A

Im Bild 20 sind die THM-Werte 30 min nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle A für die TOC-haltigen Modellwässer aufgeführt. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der Chlorung und der Elektrolyse zu verzeichnen. Die Werte liegen auf einem Niveau.

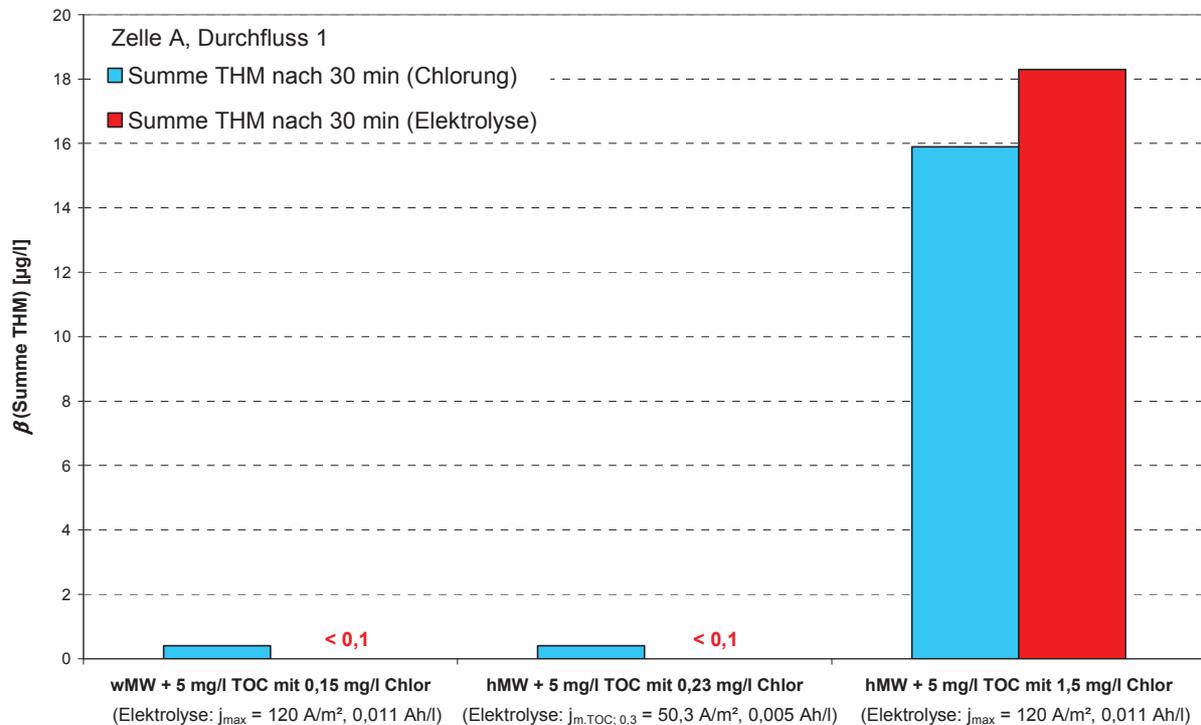


Bild 20: Vergleich der THM-Bildung nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und der Elektrolyse mit Zelle A in TOC-haltigen Modellwässern

Fazit für Anlage A

Den Ergebnissen zufolge weist die Elektrolyse eine mit dem Einsatz von Hypochloritlösung vergleichbare Nebenproduktbildung auf. Zudem wird die Tendenz der vermehrten Bildung bromierter Produkte (THMs, AOX) bei ansteigenden Bromidkonzentrationen, die in vielen Untersuchungen der Vergangenheit erhalten wurde, anhand der Untersuchungen mittels Modellwässern bestätigt.

Als Fazit der Untersuchungen kann für Zelle A somit festgestellt werden:

- Die Zelle erzeugt reines Chlor als desinfizierendes Agens.
- Aus dem Spektrum der anorganischen Nebenprodukte wird vornehmlich Chlorat gebildet. Im Verlauf der Betriebszeit kommt es zu einem Anstieg der Chloratbildung. In den Versuchen lagen die Chloratkonzentrationen dennoch stets unterhalb der maximal zulässigen Konzentration. Im Praxisbetrieb sollte die Chloratbildung beherrschbar sein, sofern das Umpolintervall auf die Wasserqualität angepasst ist.

Von Vorteil ist, dass ein Chlorateintrag infolge einer Alterung kommerzieller Hypochloritlösungen bei der *In-line*-Elektrolyse nicht stattfinden kann.

- Bromat wird nur in Wässern mit hohen Bromidausgangskonzentrationen gebildet. In der Praxis ist nicht mit einer Grenzwertüberschreitung zu rechnen.
- Eine signifikante Nitritbildung infolge der Nitratreduktion an der Kathode kann ausgeschlossen werden.
- Die THM-Bildung bei der Elektrolyse ist vergleichbar mit der bei der Chlorung mit kommerzieller Hypochloritlösung.

Die Zelle A erfüllt bezüglich der Reinheit des gebildeten Desinfektionsmittels und der Nebenproduktbildung die Anforderungen der Trinkwasserverordnung.

4.1.2 Elektrolysezelle von Hersteller B

Eine Übersicht der Ergebnisse der mit der Zelle durchgeführten Untersuchungen befindet sich in Anlage 4. Die in Tabelle 19 angegebenen Werte entsprechen den Mittelwerten aus den jeweils dreimal durchgeführten Versuchen. Nach Herstellerangaben wurde die Elektrolysezelle mit konstantem Durchfluss und konstanter Stromdichte von 58 A/m^2 betrieben, so dass sich ein spezifischer Ladungseintrag von $0,002 \text{ Ah/l}$ ergab. Im Rahmen der Versuche zur Bewertung der Toxizität wurde die Stromdichte allerdings variiert, um die angestrebte Chlorkonzentration von $0,3 \text{ mg/l}$ im Ablauf der Zelle zu erhalten.

Desinfektionsmittelbildung:

Die Messung mit dem DPD-Verfahren ergab, dass die Zelle nur Chlor und kein Chlordioxid bildet. Zur Verifizierung des Ergebnisses wurde die UV-VIS-Methode angewendet. Im Bild 21 ist das Spektrum vom Ablauf der Elektrolysezelle dargestellt. Es weist nur den für Hypochlorit charakteristischen Peak bei 291 nm auf. Zur Bewertung der Reinheit des gebildeten Chlors ist im Bild 22 das Differenzspektrum des in der Zelle B produzierten Chlors mit einer kommerziellen Hypochloritlösung dargestellt. Die Übereinstimmung der Banden zeigt, dass Zelle B reines Chlor produziert.

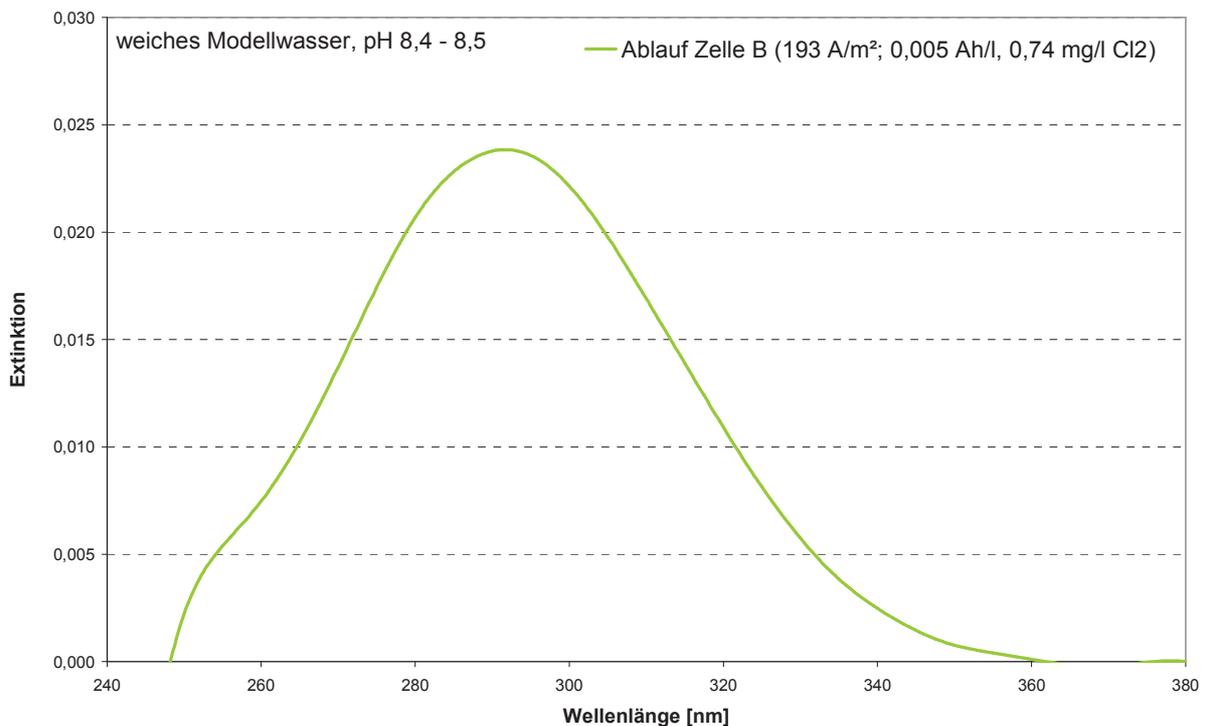


Bild 21: Spektrum vom Ablauf der Zelle B mit Hypochloritpeak bei 291 nm

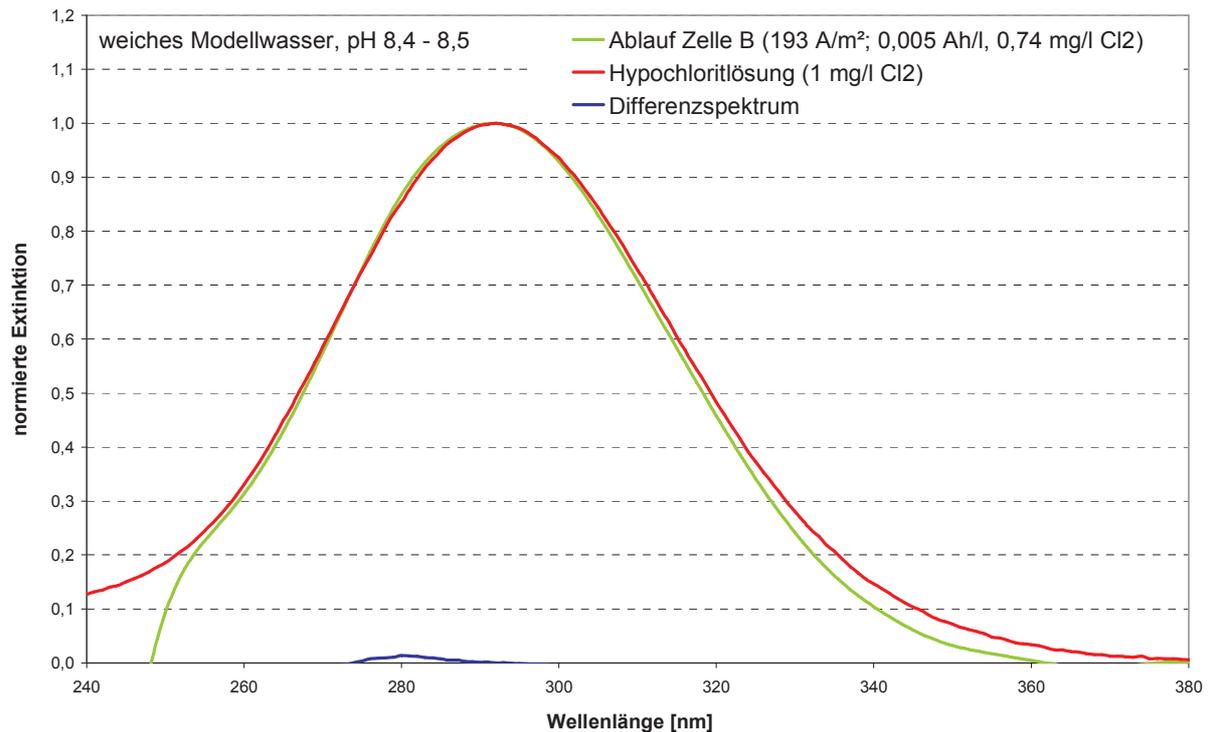


Bild 22: Normierte Spektren vom Ablauf der Zelle B und einer kommerziellen Hypochloritlösung sowie das resultierende Differenzspektrum

Da die Zelle B nur bei jeweils konstantem Strom und Durchfluss betrieben werden konnte, können zum Einfluss der Betriebsbedingungen keine Angaben gemacht werden. Die Abhängigkeit der Chlorkonzentration von der Chloridkonzentration im Wasser ist in Bild 23 dargestellt. Durch die Erhöhung des Chloridgehaltes von 30 auf 250 mg/l nahm die Chlorkonzentration bei gleichen Elektrolysebedingungen um etwa das Fünffache zu.

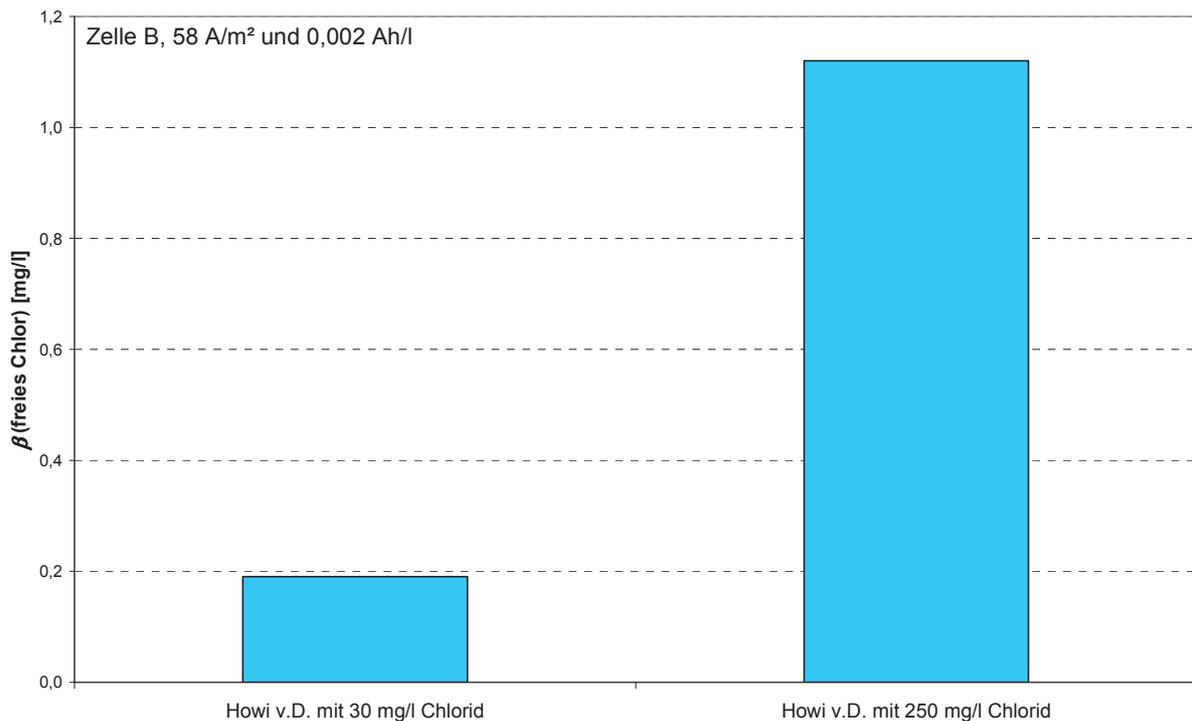


Bild 23: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser bei Zelle B

Um die Stabilität der Chlorerzeugung zu prüfen, wurde die Zelle für drei Stunden mit kaltem Leitungswasser betrieben. Der Verlauf der Chlorkonzentration im Ablauf der Zelle B über 180 min Betriebszeit ist in Bild 24 gezeigt. Es ergab sich eine mittlere Chlorkonzentration von 0,3 mg/l. Während des Versuches schwankte der Chlorgehalt maximal um 0,1 mg/l.

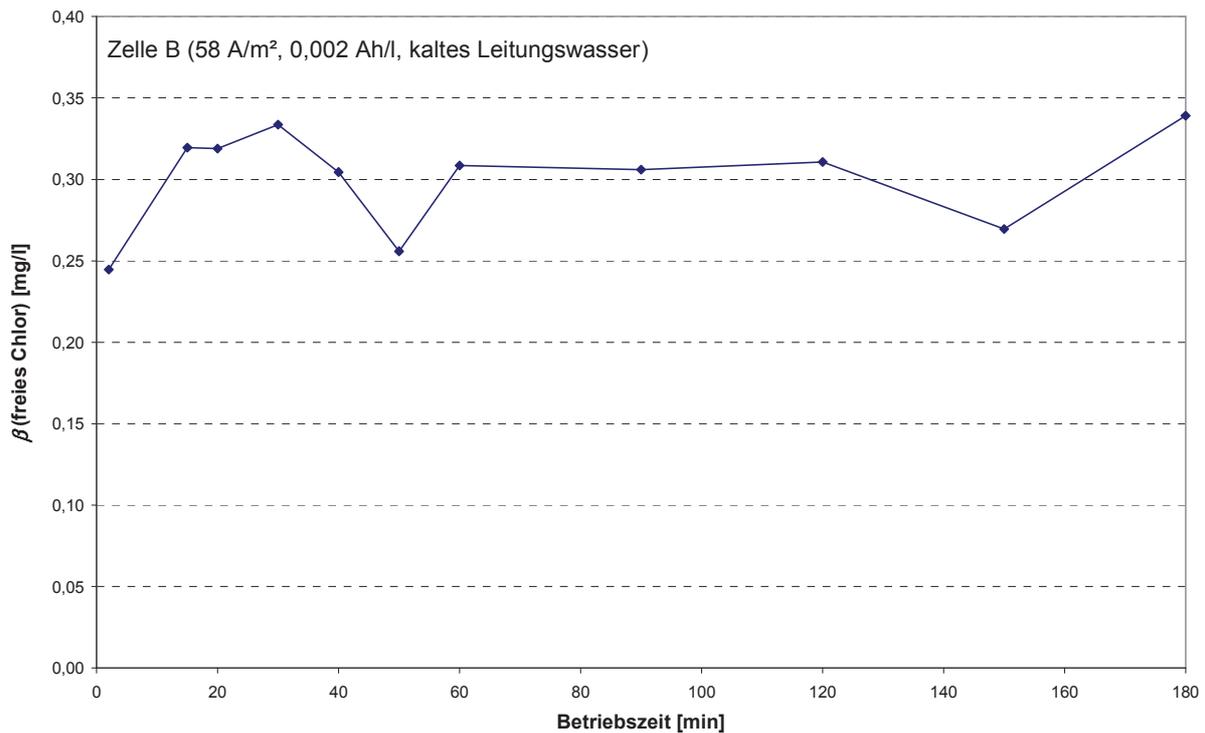


Bild 24: Verlauf der Chlorkonzentration über 180 min Betriebszeit mit kaltem Leitungswasser bei 58 A/m² und 0,002 Ah/l

In der Praxis werden die Elektroden in den großtechnischen Zellen vorwiegend durch Umpolung regeneriert. Die Elektroden der zur Verfügung gestellten kleintechnischen Zelle werden hingegen chemisch mit Citronensäure regeneriert, so dass keine Aussagen zum Einfluss des Umpolvorgangs auf die Chlorbildung gemacht werden können.

Nebenproduktbildung

Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat

Chlorit und Perchlorat wurden in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass diese Anionen wie schon bei Zelle A nicht gebildet werden.

Durch die Elektrolyse hat sich hingegen Chlorat gebildet. Da die Zelle nur bei konstanten Elektrolysebedingungen betrieben wurde, kann an dieser Stelle keine Aussage zum Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Chloratbildung gemacht werden. Aus den Versuchsergebnissen geht jedoch hervor, dass die Chloratbildung analog zur Chlorbildung vom Chloridgehalt im Wasser beeinflusst wird. Im Bild 25 sind die im Ablauf der Zelle gemessenen Chloratkonzentrationen bei konstanten

Elektrolysebedingungen für das Wasser „Howi v.D.“ bei einer Chloridkonzentration von 30 und 250 mg/l dargestellt. Durch die Erhöhung der Chloridkonzentration verdoppelte sich die Chloratkonzentration im Ablauf der Zelle, wobei die zulässige Maximalkonzentration mit 32 µg/l deutlich unterschritten wurde.

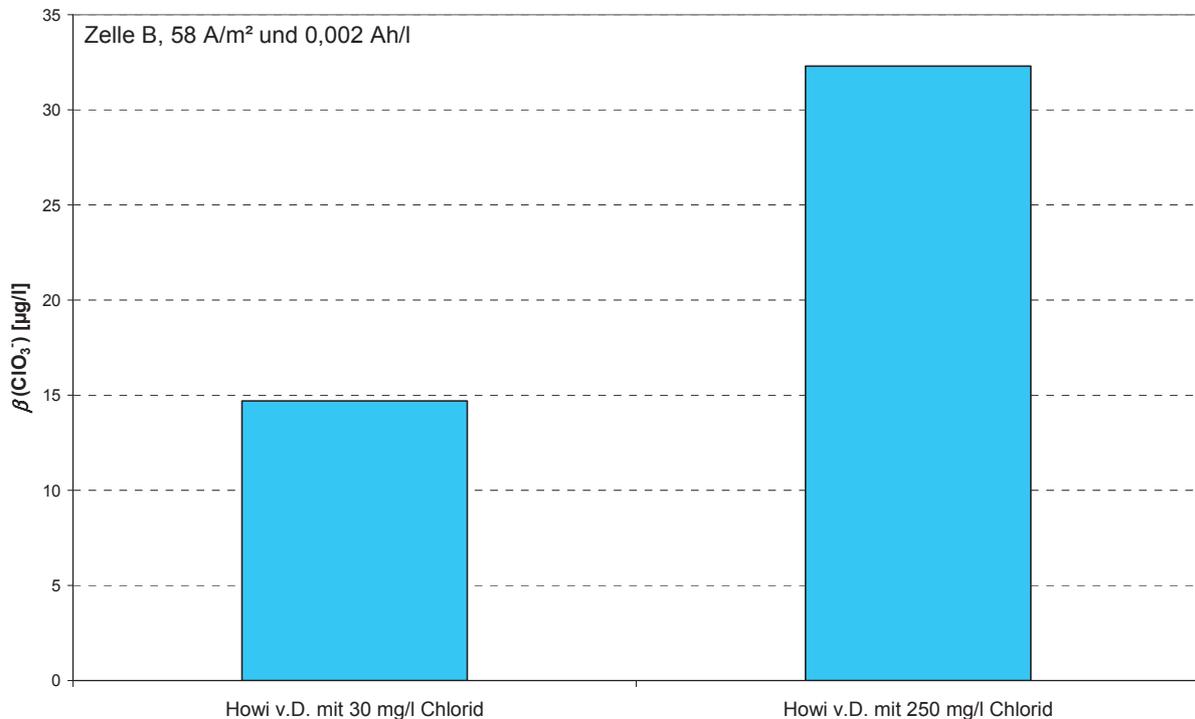


Bild 25: Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser bei konstanten Elektrolysebedingungen (58 A/m² und 0,002 Ah/l)

Innerhalb der 60minütigen Versuche stieg auch bei dieser Zelle die Chloratkonzentration an. Dies ist am Beispiel eines Versuches mit Howi v.D., das mit Chlorid aufgestockt wurde, im Bild 26 zu sehen.

Bei allen Versuchen mit Realwässern (mit und ohne Bromid- bzw. Chloridaufstockung) wurden im Ablauf der Elektrolysezelle innerhalb von 60 min nicht mehr als 35 µg/l Chlorat gemessen.

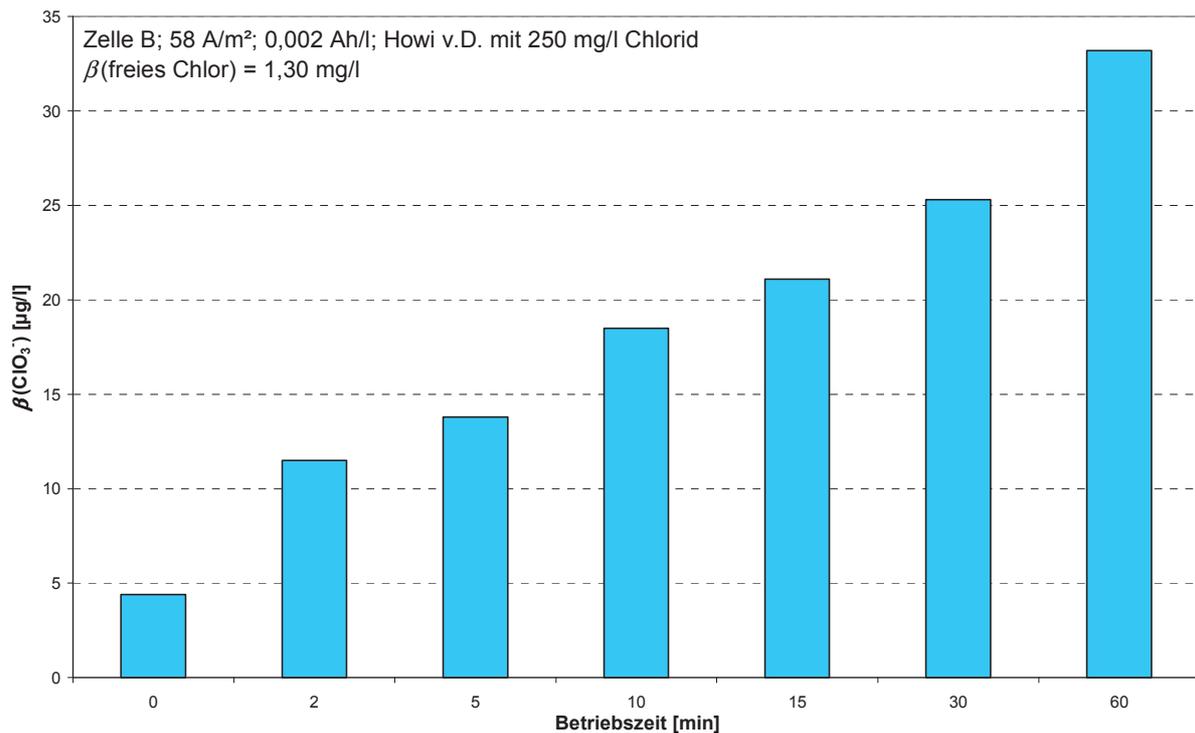


Bild 26: Verlauf der Chloratkonzentration über die Betriebszeit bei 58 A/m² und 0,002 Ah/l mit Howi v.D. und Chloridaufstockung auf 250 mg/l

Bromat bildete sich nur während der Elektrolyse der Wässer mit vergleichsweise hohen Bromidausgangskonzentrationen von mehr als 2500 $\mu\text{g/l}$ in den Versuchsböcken III und IV, wobei der Grenzwert der TrinkwV von 10 $\mu\text{g/l}$ mit maximal 6,9 $\mu\text{g/l}$ Bromat in beiden Fällen unterschritten wurde (siehe Tabelle 8). Da in der Regel der Bromidgehalt in deutschen Trinkwässern unter 100 $\mu\text{g/l}$ liegt, sollte die Bromatbildung für den Praxisbetrieb vernachlässigbar sein.

Tabelle 8: Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Zelle B nachgewiesen wurde

Versuchsblock	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid $\mu\text{g/l}$	Stromdichte A/m ²	Q_{sp} Ah/l	mittlere Chlorkonz. mg/l	Bromat $\mu\text{g/l}$
III	Howi v.D.	30	3245	58	0,002	0,11	6,9
IV	Howi v.D.	250	3103	58	0,002	1,12	4,1

Nitrit

Die Nitritkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Elektrolysezelle unterschieden sich in den Realwässern nicht signifikant. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass es bei Anwendung der Anlagen zur Trinkwasserdesinfektion zu einer vermehrten Nitratreduktion an der Kathode bzw. einer Überschreitung des Nitritgrenzwertes kommt. Alle Werte liegen deutlich unterhalb des Grenzwertes. Für den Praxisbetrieb ist die Nitritbildung während der Elektrolyse somit nicht relevant.

Trihalogenmethane

Im Bild 27 sind die Chlorkonzentration sowie die Konzentration der Summe der THMs und der einzelnen Trihalogenmethane für verschiedene Wässer dargestellt. Im Wasser „Howi v.D.“ wurden unter den gegebenen Elektrolysebedingungen keine THMs gebildet. Auch die Erhöhung der Chloridkonzentration von 30 auf 250 mg/l hatte trotz höherer Chlorkonzentrationen keine THM-Bildung zur Folge. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Bildungspotenzial der THM in diesem Wasser aufgrund der vorherigen Aktivkohlefiltration sehr niedrig war. Erst durch die Aufstockung der Bromidkonzentration auf ca. 2500 µg/l kam es zu einer THM-Bildung. Dabei wurde fast ausschließlich Bromoform gebildet. Im Fall einer Aufstockung von Howi v.D. mit Chlorid und Bromid stieg die Summe der THMs über 10 µg/l an. Es wurden trotz deutlich höherer Chloridkonzentration nur die bromhaltigen Trihalogenmethane Bromoform und Dibromchloroethan gebildet. Dabei machte Bromoform mit fast 90 % den größten Anteil aus.

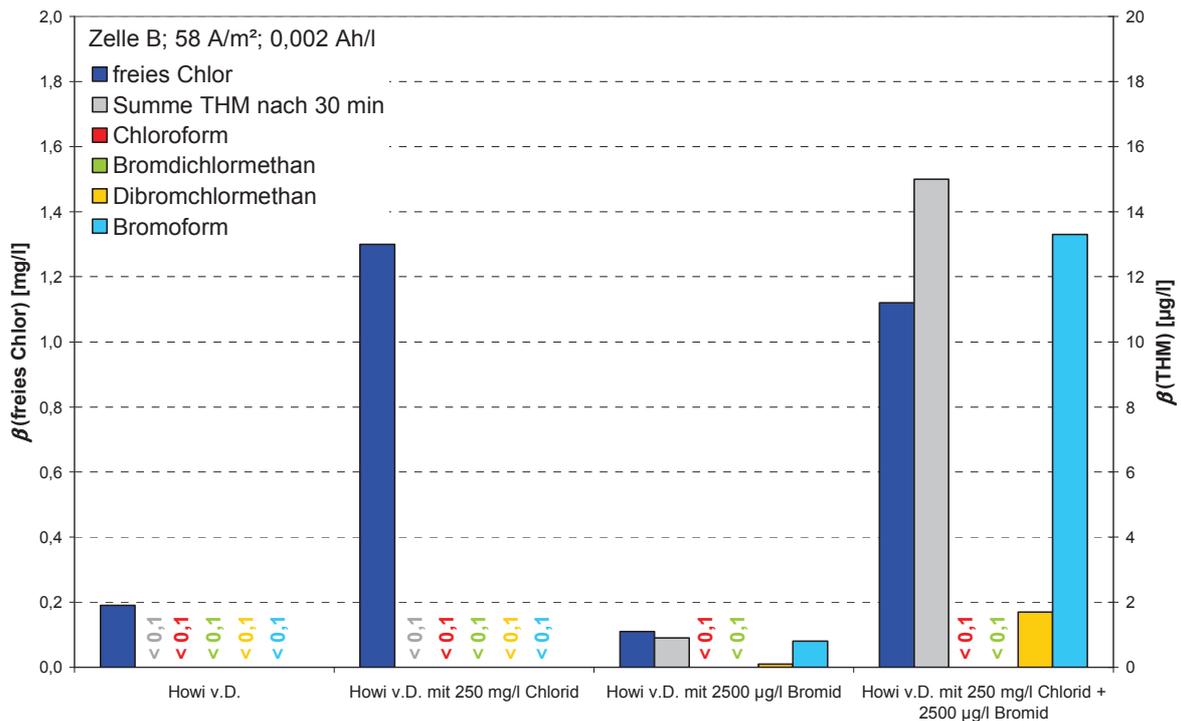


Bild 27: THM-Bildung in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 58 A/m², 0,002 Ah/l und konstantem Durchfluss (1,4 – 2,0 mg/l TOC)

Der Vergleich der THM-Bildung durch die herkömmliche Chlorung und die Elektrolyse mit Zelle B ist in Bild 28 dargestellt. THMs bildeten sich nach der Elektrolyse nur im Fall des mit Bromid aufgestockten Realwassers. Die Werte liegen auf etwa gleichem Niveau, so dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen der THM-Bildung nach der Chlorung und der Elektrolyse mit Zelle B gibt.

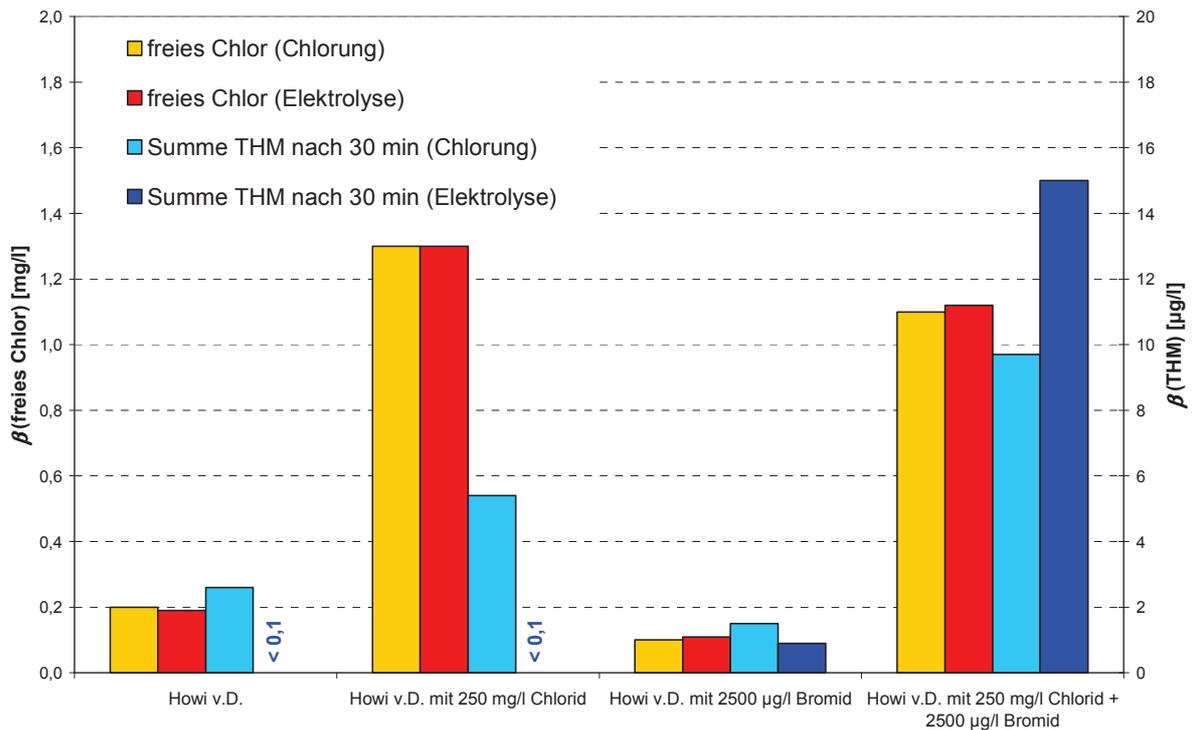


Bild 28: Vergleich der Konzentration der Summe der THMs nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle B (58 A/m², 0,002 Ah/l) für verschiedene Wässer

AOX

Im Bild 29 sind die AOX-Gehalte, die im Ablauf der Zelle B gemessen wurden, für verschiedene Wassermatrizes aufgeführt. Die Erhöhung der Chloridkonzentration im Wasser „Howi v.D.“ auf 250 mg/l führte in jedem Fall zu einer Verdopplung des AOX auf ca. 50 µg/l. Dagegen hatte die Aufstockung der Bromidkonzentrationen keinen Einfluss auf den AOX-Wert.

Da die Elektrolysebedingungen innerhalb der Versuchsreihen nicht verändert worden sind, können für den AOX keine Aussagen zum Einfluss der Stromdichte und dem Durchsatz gemacht werden. Im Hinblick auf die Ergebnisse der Chloridaufstockung ist abzuleiten, dass sich die AOX-Bildung analog zur Chlorbildung verhält.

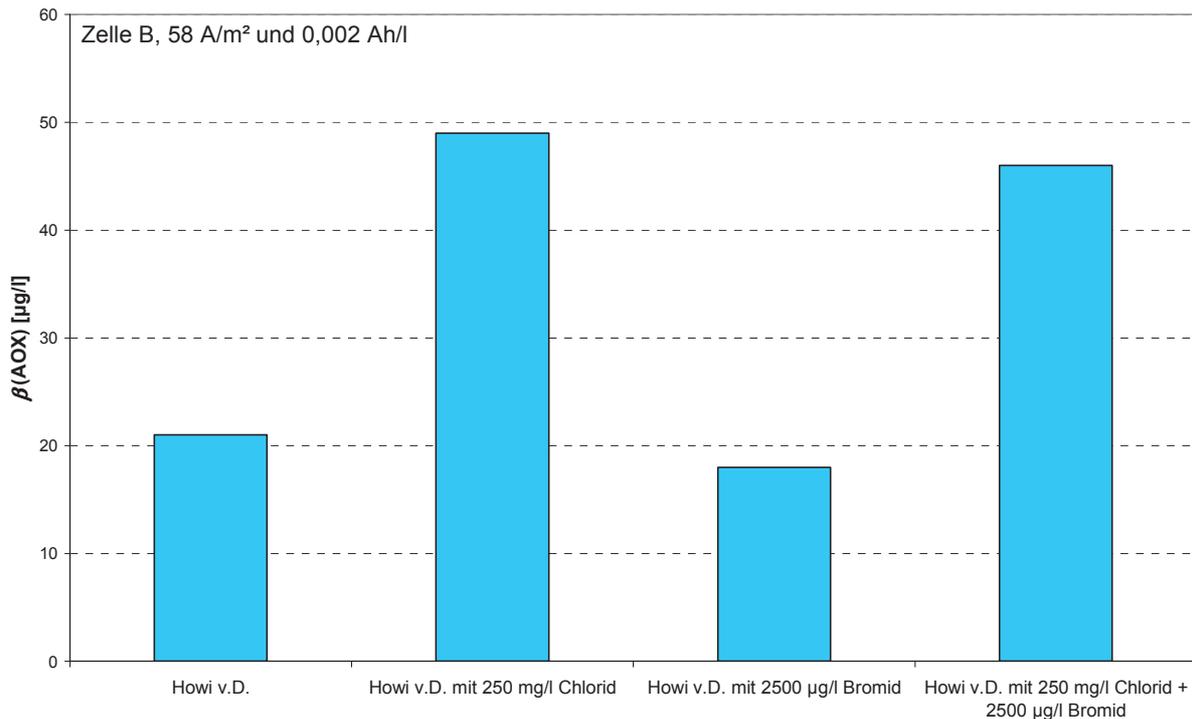


Bild 29: AOX-Gehalt im Ablauf von Zelle B (58 A/m², 0,002 Ah/l) für verschiedene Wässer

Versuche mit Modellwässern

Die Einstellung einer mittleren Chlorkonzentration von 0,3 mg/l war mit Zelle B in weichem Modellwasser bei 20 mg/l Chlorid unter den vorgegebenen Betriebsbedingungen nicht möglich. Im harten Modellwasser konnten demgegenüber 0,3 mg/l Chlor bei 100 mg/l Chlorid erzeugt werden. Im Bild 30 sind die mittlere Chlorkonzentration und der maximale Chloratgehalt nach 60 min Betriebszeit für die Versuche mit TOC-freiem Modellwasser dargestellt. Chlorit, Perchlorat und Bromat wurden unter den Versuchsbedingungen nicht gebildet. Im Vergleich zum weichen wurde im harten Modellwasser unter gleichen Elektrolysebedingungen aufgrund der höheren Chloridkonzentration mehr Chlor und Chlorat gebildet.

Anhand der Versuche mit hartem Modellwasser wird zudem der Einfluss der Stromdichte bei konstantem Durchfluss deutlich. Ein Anstieg der Stromdichte führte in erster Linie zu einer Zunahme der Chlorbildung und als Folge davon zu einem höheren Chloratgehalt im Ablauf der Elektrolysezelle.

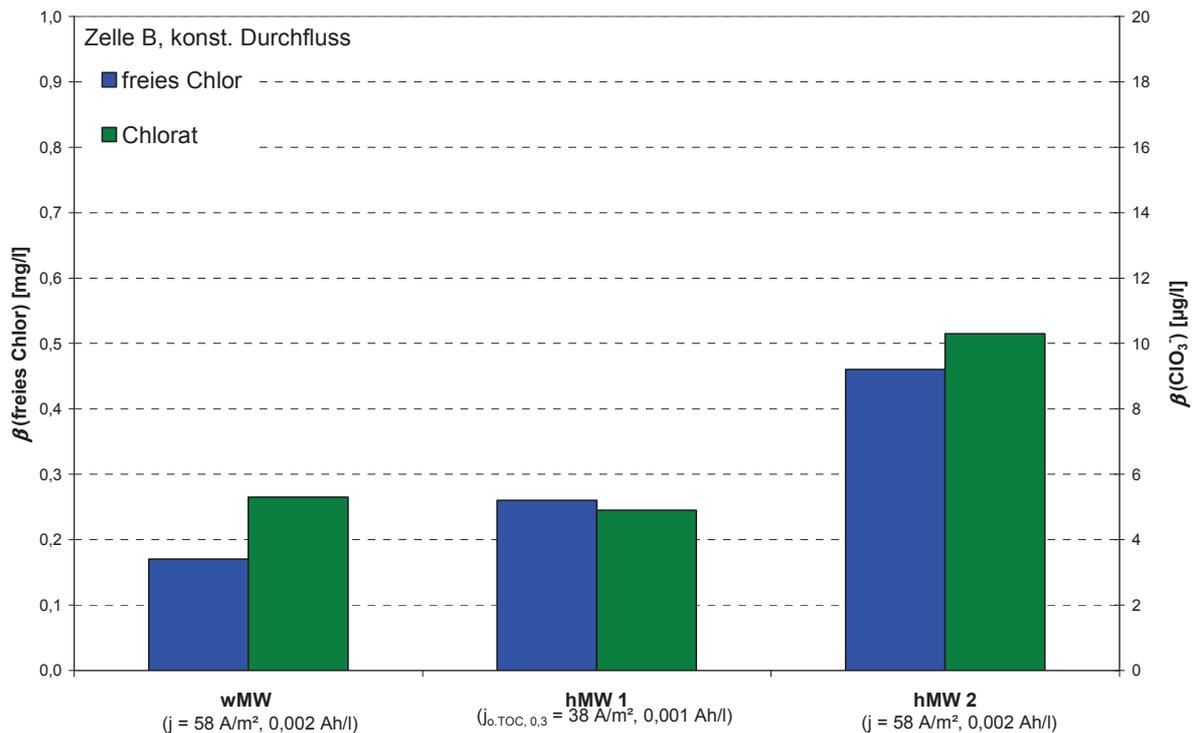


Bild 30: Mittlere Chlor- und Chloratkonzentration im Ablauf von Zelle B unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser; *Einstellung der Stromdichten für 0,3 mg/l Chlorbildung und maximale Stromdichte bei vorgegebenem Durchfluss

Im Bild 31 und Bild 32 sind für die Versuche mit weichem bzw. hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe die mittlere Chlorkonzentration sowie die THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration aufgeführt. Die Zugabe von 5 mg/l TOC bewirkte in beiden Wässern bei gleichbleibenden Elektrolysebedingungen eine Abnahme der Chlorkonzentration, die auf die sofort einsetzende Zehrung durch den TOC zurückzuführen ist. Im weichen Modellwasser bildeten sich nach der TOC-Zugabe nur wenig THMs und es wurde ein AOX-Gehalt von ca. 20 µg/l verzeichnet. Der Chloratgehalt blieb annähernd konstant.

Die THM-Bildung im harten Modellwasser ist mit der im weichen etwa vergleichbar. Es bildeten sich maximal 5 µg/l THMs. Im Vergleich wurden allerdings im harten TOC-haltigen Modellwasser mehr Chlorat und AOX-Verbindungen gebildet. So verdreifachte sich die Chloratkonzentration im harten TOC-haltigen Modellwasser gegenüber dem ohne TOC bei gleichen Elektrolysebedingungen. Die Erhöhung der Stromdichte von 58 auf 104 A/m² führte neben einer höheren Chlorkonzentration zudem zu einem zusätzlichen Anstieg der Chloratkonzentration, während die Summe der THMs nur geringfügig zunahm.

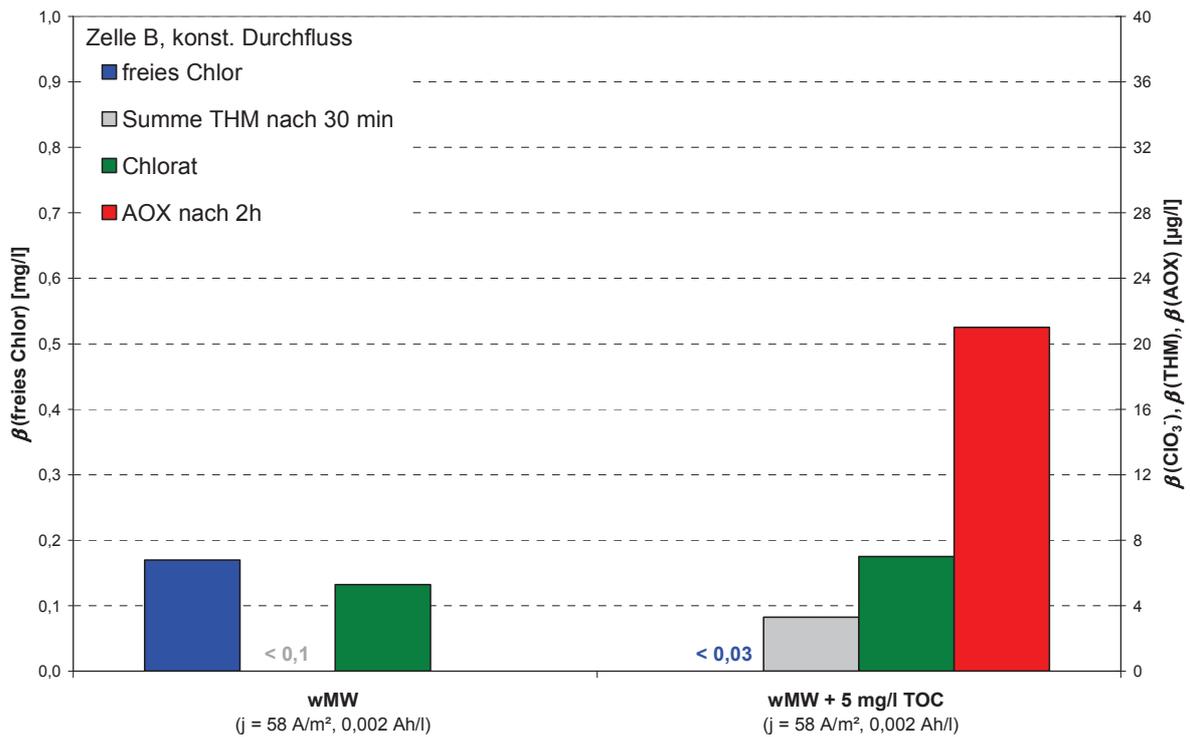


Bild 31: Mittlere Chlorkonzentration sowie THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration im weichen Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe

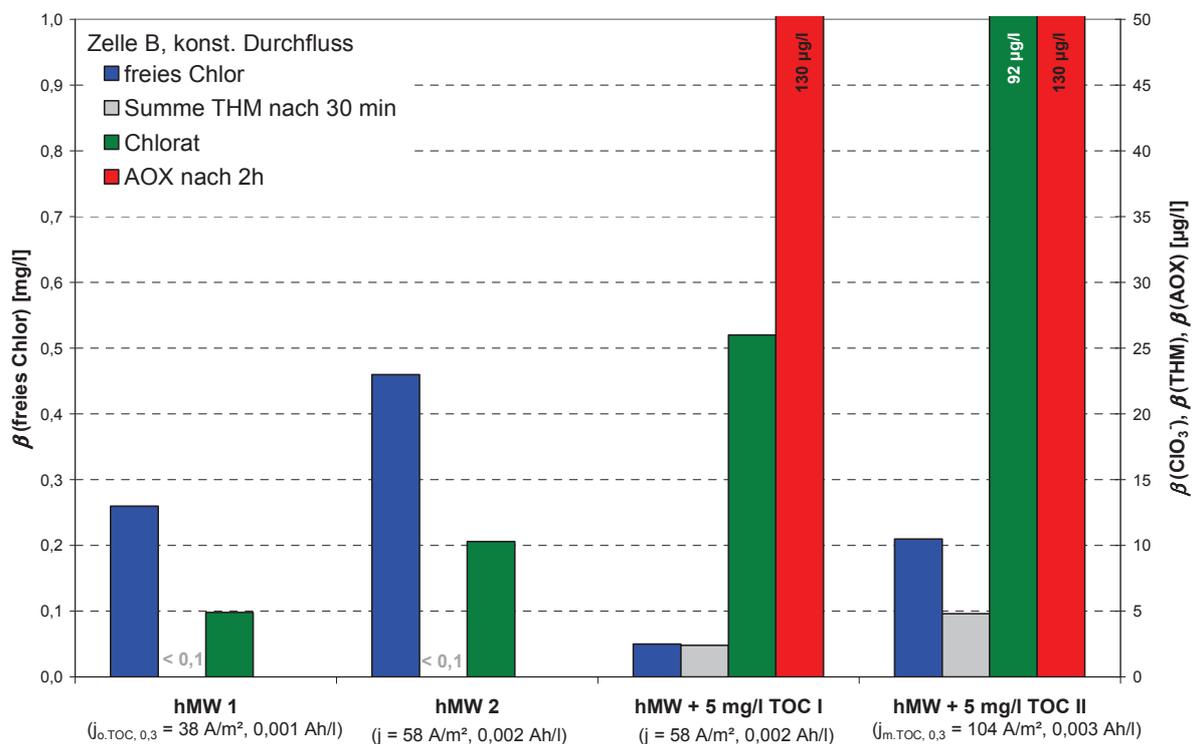


Bild 32: Mittlere Chlorkonzentration sowie THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration im harten Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe

Im Bild 33 sind die THM-Werte 30 min nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle B für das harte, TOC-haltige Modellwasser aufgeführt. Die Werte liegen auf gleichem Niveau unter 1 µg/l.

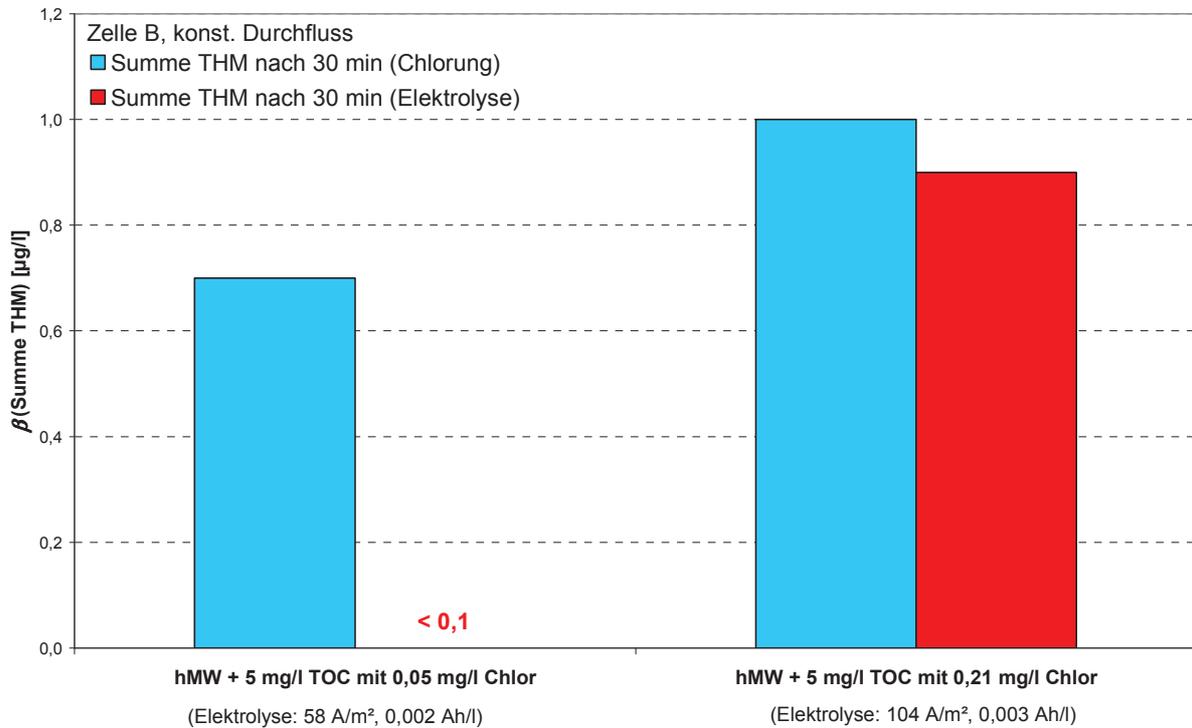


Bild 33: Vergleich der THM-Bildung nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und nach der Elektrolyse mit Zelle B für das harte, TOC-haltige Modellwasser

Fazit für Anlage B

Als Fazit der Untersuchungen kann für Zelle B festgestellt werden:

- Die Zelle erzeugt ausschließlich Chlor als Desinfektionsmittel.
- Als anorganisches Nebenprodukt wird hauptsächlich Chlorat gebildet, dessen Konzentration im Verlauf der Betriebszeit leicht ansteigt. Im Praxisbetrieb sollte dies durch die Festlegung geeigneter Regenerationsintervalle beherrschbar sein.
- Bromat bildet sich nur in Wässern mit hohen Bromidausgangskonzentrationen, die für das Trinkwasser nicht relevant sind. Zudem lagen die Konzentrationen stets unterhalb des Grenzwertes von 10 µg/l, so dass in der Praxis nicht mit einer Grenzwertüberschreitung zu rechnen ist.
- Eine signifikante Nitritbildung infolge der Nitratreduktion an der Kathode kann ausgeschlossen werden.
- Ein Vergleich der THM-Bildung bei der Chlorung mit Hypochloritlösung sowohl im Real- als auch im Modellwasser brachte keine signifikanten Unterschiede.

Bezüglich der Reinheit des gebildeten Desinfektionsmittels und der Nebenproduktbildung erfüllt die Zelle B die Anforderungen der Trinkwasserverordnung.

4.1.3 Elektrolysezelle von Hersteller C

Eine Übersicht der Ergebnisse der mit der Zelle durchgeführten Untersuchungen befindet sich in Anlage 5 in Tabelle 20. Die in der Tabelle angegebenen Werte entsprechen den Mittelwerten der jeweils dreimal durchgeführten Versuche. Die Elektrolysezelle wurde wie vom Hersteller vorgegeben mit Stromdichten von 5,3 bis 75,5 A/m² und konstantem Durchfluss betrieben. Der spezifische Ladungseintrag lag zwischen 0,003 und 0,036 Ah/l.

Desinfektionsmittelbildung:

In allen Untersuchungen wurde mit der DPD-Methode nur die Bildung von Chlor nachgewiesen. Die Tests auf Chlordioxid und Ozon blieben negativ. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurde wiederum die Scan-Methode angewendet. Im Bild 34 ist das Spektrum vom Ablauf der Zelle abgebildet, das nur den für Hypochlorit charakteristischen Peak bei 291 nm aufweist. Ozon und Chlordioxid werden danach nicht gebildet. Dies wird im Bild 35 deutlich, in dem die normierten Spektren vom Ablauf der Zelle C und einer reinen Hypochloritlösung dargestellt sind. Die Spektren liegen fast exakt übereinander, so dass das Differenzspektrum über den gesamten Messbereich nahezu bei null liegt. Die Zelle erzeugt somit nur Chlor. Damit wird das Ergebnis der DPD-Messung durch die Scan-Methode bestätigt.

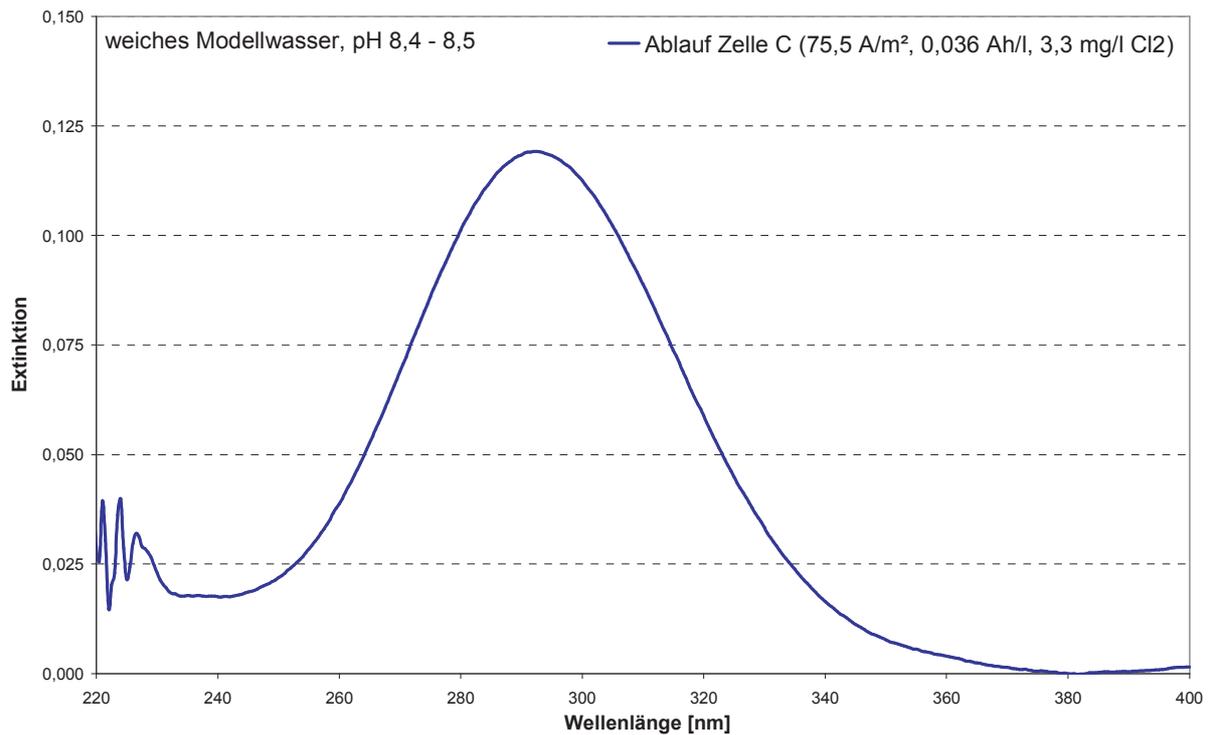


Bild 34: Spektrum vom Ablauf der Zelle C mit Hypochloritpeak bei 291 nm

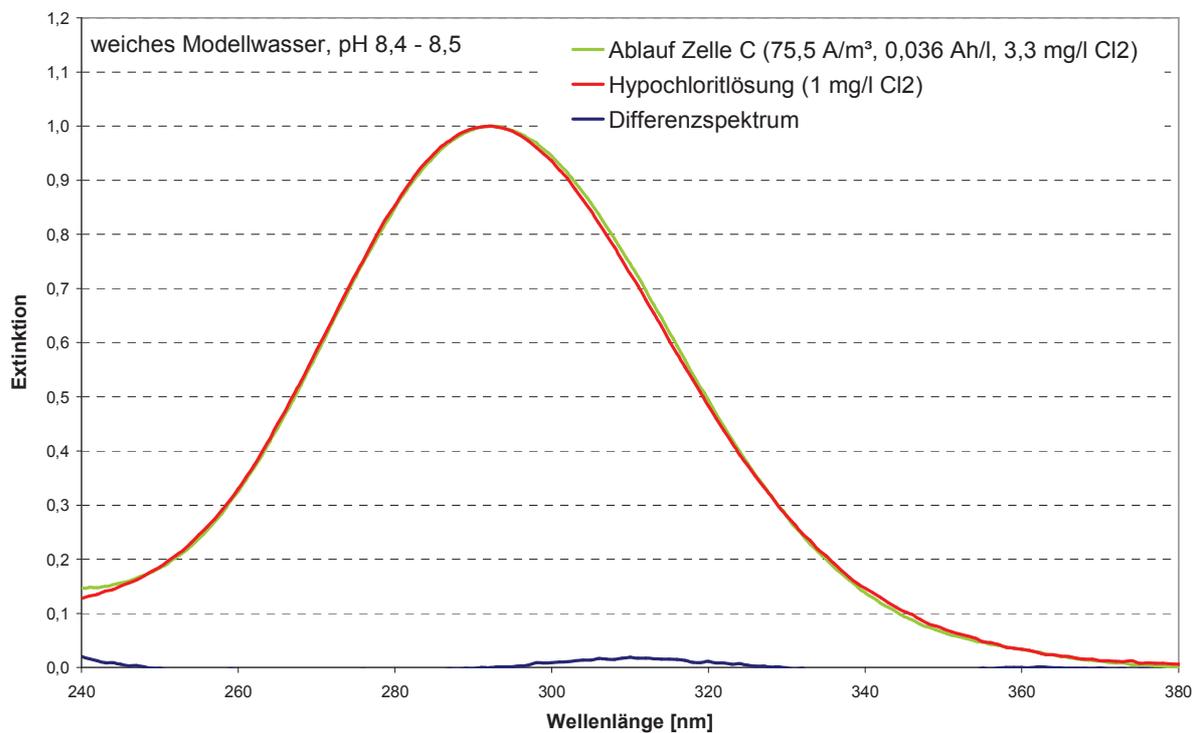


Bild 35: Normierte Spektren vom Ablauf der Zelle C und einer kommerziellen Hypochloritlösung sowie das resultierende Differenzspektrum

Die Chlorbildung wird analog zu den Elektrolysezelle A und B maßgeblich durch den Durchfluss, die Stromdichte und den Chloridgehalt im Wasser beeinflusst. Im Bild 36 ist die Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt. Mit steigender Stromdichte nimmt der Chlorgehalt im Ablauf der Zelle bei konstantem Durchfluss aufgrund der vermehrten Umsetzung von Chloridionen an der Anode zu.

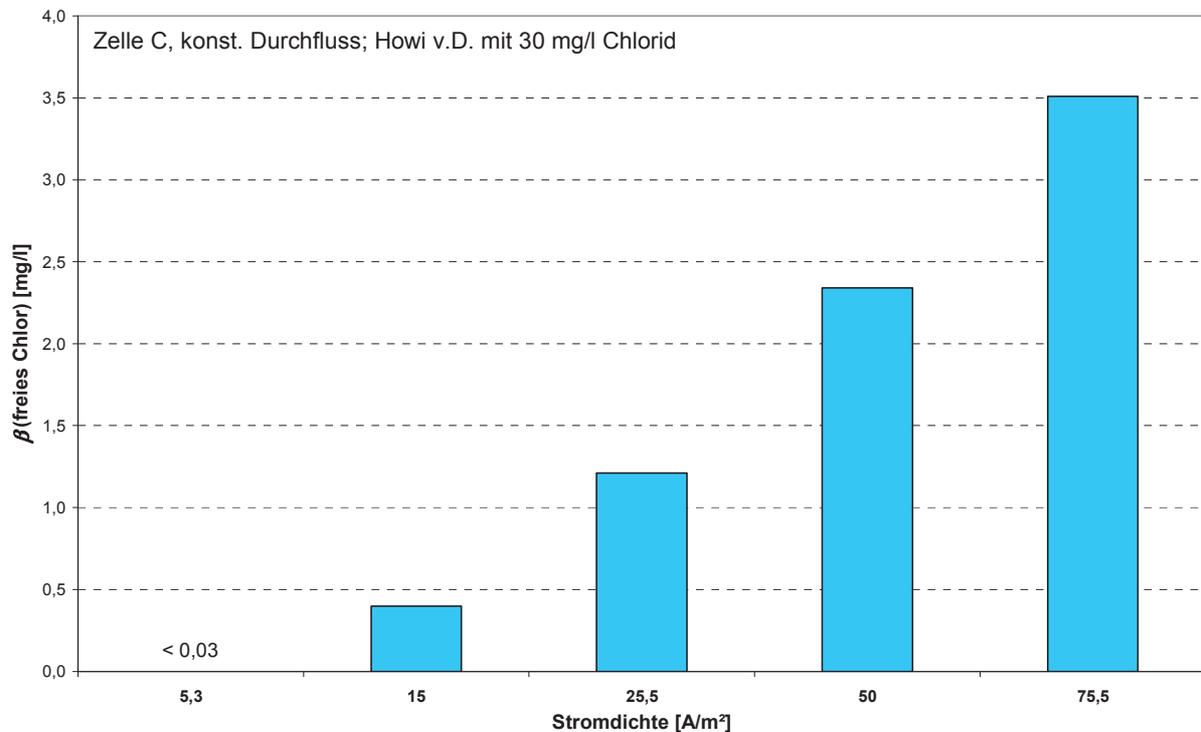


Bild 36: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Zelle C in Howi v.D. mit 30 mg/l Chlorid und konstantem Durchfluss

Der Einfluss der Chloridkonzentration im Wasser auf die Chlorbildung ist anhand von zwei Stromdichten im Bild 37 dargestellt. Die Erhöhung der Chloridkonzentration im Wasser von 30 auf 250 mg/l bewirkte einen starken Anstieg der Chlorkonzentration. So führte die Aufstockung des Chloridgehalts bei 15 A/m² zu einer Zunahme der Chlorkonzentration von 0,4 auf 3,0 mg/l.

Da der Durchsatz in allen Versuchen konstant gehalten wurde, kann für diese Zelle keine Aussage zu dessen Einfluss auf die Chlorbildung gemacht werden.

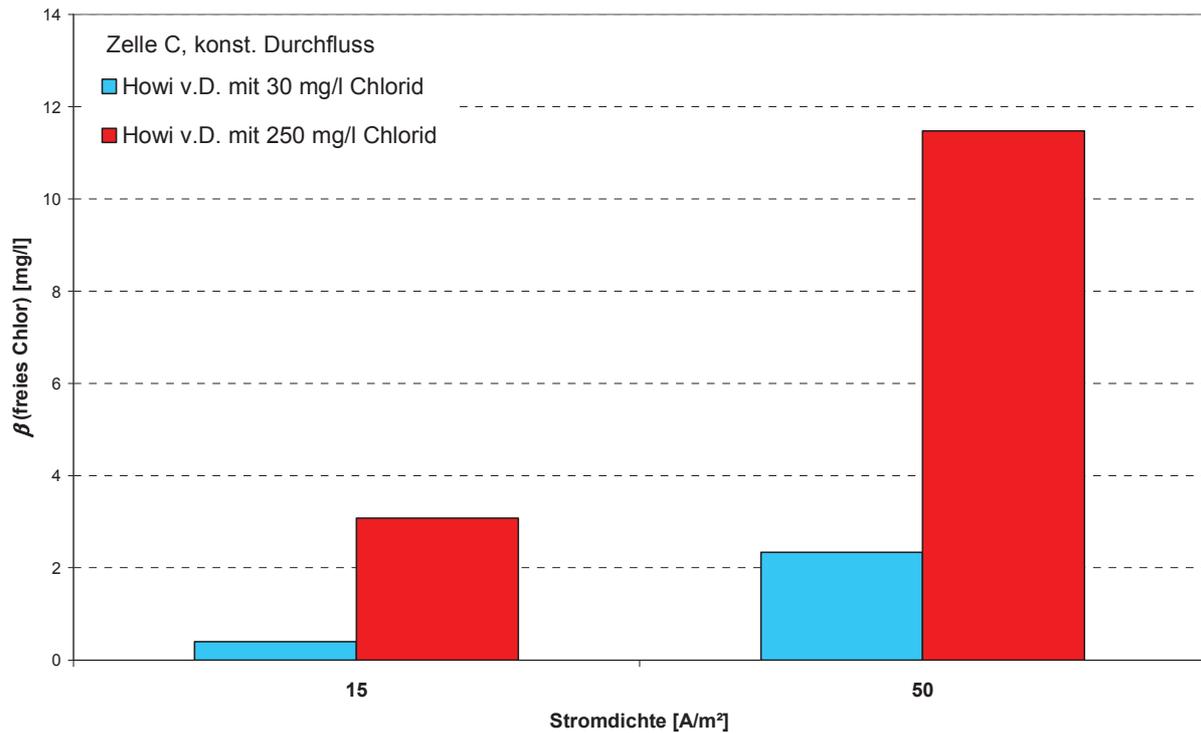


Bild 37: Chlorkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für 15 und 50 A/m² und konstantem Durchfluss bei Zelle C

Um die Stabilität der Chlorerzeugung bewerten zu können, wurde die Anlage 10 Stunden mit kaltem Leitungswasser betrieben und in Abständen beprobt. Der zeitliche Verlauf der Chlorkonzentration ist in Bild 38 dargestellt. Die einzelnen Messwerte sind in Anlage 5 Tabelle 21 aufgeführt. Im Verlauf der Messperiode stellte sich ein mittlerer Chlorwert um 0,48 mg/l mit einer relativen Standardabweichung von 9 % ein.

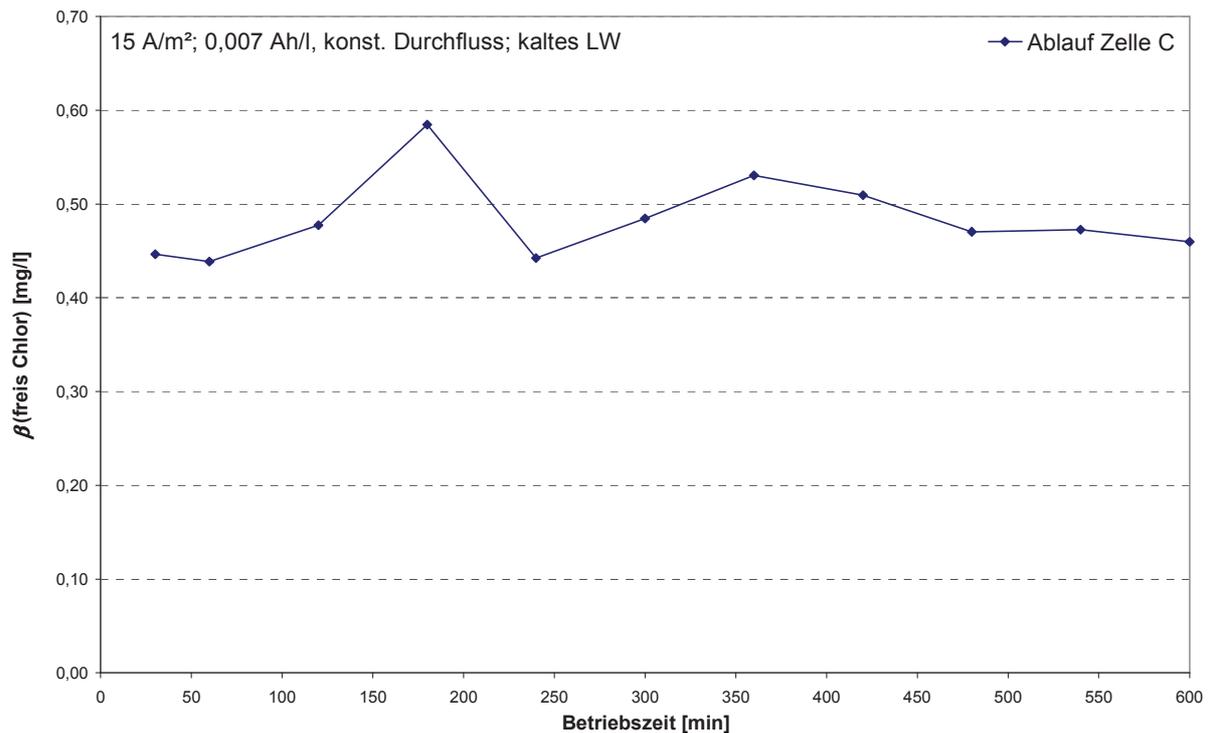


Bild 38: Verlauf der Chlorkonzentration über 600 min Betriebszeit bei Zelle C mit kaltem Leitungswasser bei 15 A/m² und 0,007 Ah/l

Nebenproduktbildung

Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat

Chlorit und Perchlorat wurden in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese Anionen nicht gebildet werden. Infolge der Elektrolyse bildete sich Chlorat. Dabei verhält sich die Chloratbildung analog zur Chlorbildung. So nimmt der Chloratgehalt im Ablauf der Zelle mit steigender Stromdichte ebenfalls zu. Die Abhängigkeit der Chloratbildung von der Stromdichte ist im Bild 39 dargestellt. Bei 75,5 A/m² lag der Chloratgehalt nahe 200 µg/l. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sich unter diesen Elektrolysebedingungen 3,51 mg/l freies Chlor gebildet haben, was etwa dem Dreifachen der maximal zugelassenen Chlordosis für Trinkwasser entspricht.

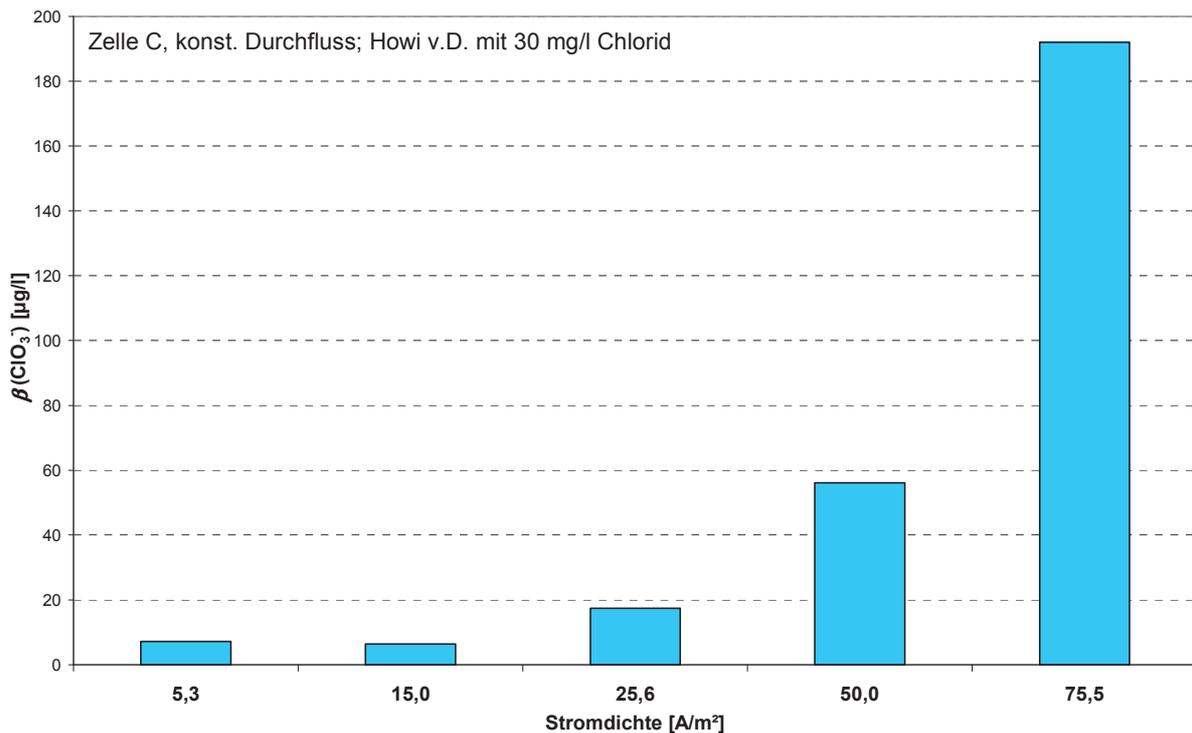


Bild 39: Chloratbildung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei konstantem Durchfluss bei Zelle C in Howi v.D. mit 30 mg/l Chlorid

Die Chloratkonzentration nimmt im Ablauf der Zelle mit steigender Chloridkonzentration im Wasser bei gleichbleibenden Elektrolysebedingungen zu. Die durch die Erhöhung des Chloridgehalts hervorgerufene Zunahme von Chlorat im Ablauf der Zelle innerhalb von 60 min Betriebszeit ist für zwei Stromdichten im Bild 40 graphisch dargestellt. Bei 50 A/m² wird der Richtwert fast erreicht. Allerdings ist wieder zu berücksichtigen, dass sich unter diesen Bedingungen über 11 mg/l freies Chlor gebildet haben, was fast dem Zehnfachen der nach TrinkwV 2001 geltenden maximalen Chlorkonzentration entspricht. Würde man die konzentrierte Lösung auf 1,2 mg/l freies Chlor verdünnen, würden nur noch ca. 14 µg/l Chlorat in das zu desinfizierende Wasser eingetragen.

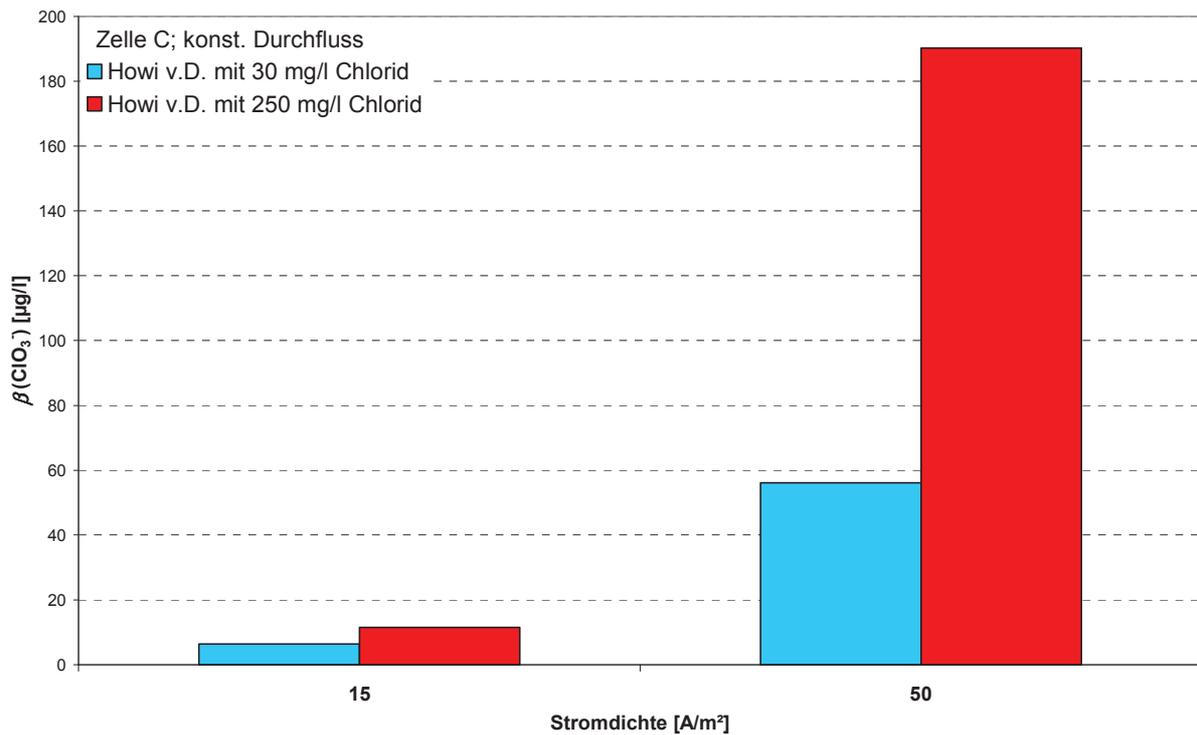


Bild 40: Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Wasser für 15 und 50 A/m² bei Zelle C

Während der 60minütigen Betriebszeit kommt es wie bei den Zellen A und B zum Anstieg der Chloratkonzentration. Um zu klären, ob der Anstieg stetig ist und bei längerem Betrieb mit Richtwertüberschreitungen zu rechnen ist, wurde ein Langzeitversuch mit kaltem Leitungswasser (15 A/m² und 0,007 Ah/l) durchgeführt. Im Bild 41 ist die Chlor- und Chloratkonzentration über die Betriebszeit für den Langzeitversuch dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Chloratkurve parallel zur Chlorkurve verläuft, wobei der Chloratgehalt etwa 10 µg/l betrug.

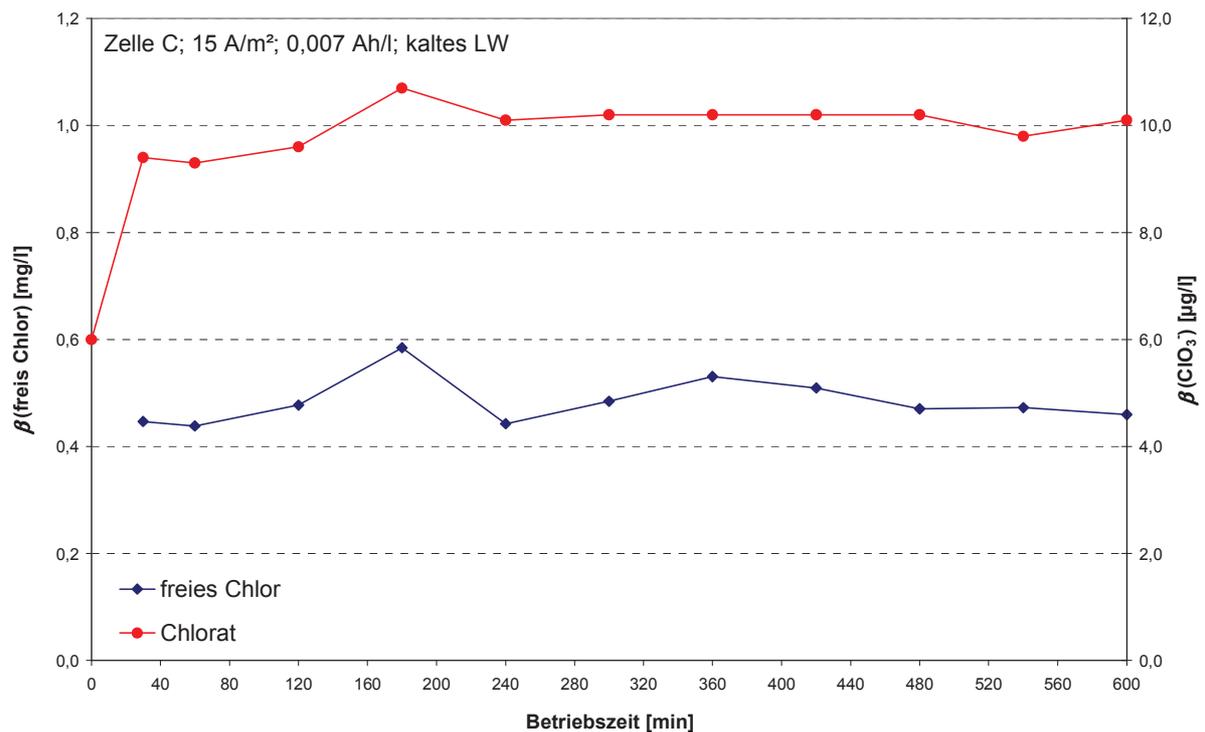


Bild 41: Konzentration an freiem Chlor und Chlorat im Langzeitversuch mit kaltem Leitungswasser mit 15 A/m² und 0,007 Ah/l

Die Ergebnisse zur Bromatbildung sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Danach bildete sich Bromat nur in den Versuchen mit erhöhter Bromidausgangskonzentration (> 500 µg/l). Im Versuchsblock II Versuch 2 wurde bei einer Bromidkonzentration von 3300 µg/l und mit einer Stromdichte von 50 A/m² im Ablauf der Zelle 82 µg/l Bromat gemessen, wobei zu berücksichtigen ist, dass die erzeugte Chlorkonzentration etwa doppelt so hoch wie die nach TrinkwV 2001 maximal zulässige war. Im Versuchsblock IV Versuch 2 wurde bei geringerer Bromidausgangskonzentration aber hoher Chloridkonzentration ebenfalls der Grenzwert für Bromat überschritten. Auch hier lag die resultierende Chlorkonzentration aufgrund des hohen Chloridgehalts deutlich über der maximal zulässigen. Bezogen auf 1,2 mg/l freies Chlor sollte sich in diesem Fall ein Bromatwert unterhalb des Grenzwertes einstellen. Im Vergleich dazu muss allerdings erwähnt werden, dass im Versuchsblock III Versuch 4 bei gleichen Elektrolysebedingungen und verringerter Chloridkonzentration bzw. Chlorkonzentration (0,54 mg/l) mit 8,6 µg/l ein Bromatwert nahe des Grenzwerts gemessen wurde. Demnach würde eine etwas höhere Stromdichte bereits zur Überschreitung des Grenzwertes führen, ohne die zulässige Maximalkonzentration für Chlor zu erreichen. Daher ist bei der Festlegung der

Elektrolyseparameter für die Anlagen von Hersteller C in jedem Fall die Bromidkonzentration im Wasser zu berücksichtigen und die Bromatkonzentration im Ablauf der Zelle regelmäßig zu überprüfen.

Tabelle 9: Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Elektrolysezelle C nachgewiesen wurden

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid	Bromid	Stromdichte	Q_{sp}	mittlere Chlorkonz.	Bromat
			mg/l	$\mu\text{g/l}$	A/m^2	Ah/l	mg/l	$\mu\text{g/l}$
III	1	Howi v.D.	34,2	2988	5,3	0,003	< 0,03	7,9
	2		34,0	3303	50,0	0,024	2,27	82,0
	3		31,9	680	5,3	0,003	< 0,03	4,6
	4		34,3	708	15,0	0,007	0,54	8,6
IV	2	Howi v.D.	259,0	663	15,0	0,007	4,06	11,8

n.g. - nicht gemessen

Nitrit

Die Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Elektrolysezelle wiesen keine signifikanten Unterschiede auf (siehe Anlage 5 Tabelle 20). Alle Werte lagen deutlich unter dem Grenzwert. Somit ist die Nitritbildung durch die Reduktion von Nitrat an der Kathode für den Praxisbetrieb nicht relevant.

Trihalogenmethane

Die THM-Bildung wird in gleicher Weise von der Stromdichte beeinflusst wie die Chlorbildung. Aus Bild 42 geht hervor, dass mit steigender Stromdichte und demzufolge zunehmender Chlorkonzentration die THM-Bildung ebenfalls zunimmt.

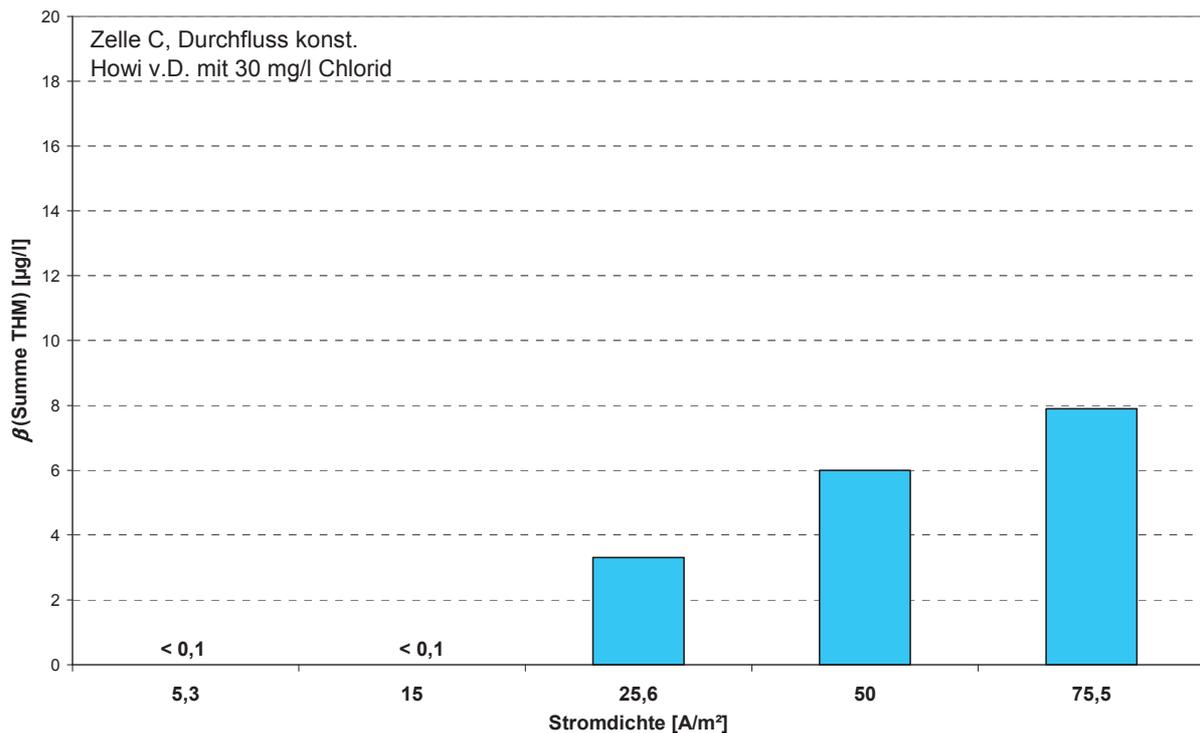


Bild 42: THM-Bildung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Zelle C in Howi v.D. mit 30 mg/l Chlorid und konst. Durchfluss

Im Bild 43 ist die Bildung der einzelnen THMs in Abhängigkeit vom Chlorid- und Bromidgehalt des Wassers unter jeweils gleichen Betriebsbedingungen dargestellt. Zudem sind in der Darstellung die erzeugten Chlorkonzentrationen angegeben. Es ist festzustellen, dass nach Erhöhung der Bromidkonzentration hauptsächlich Bromoform gebildet wird. Insgesamt haben die Änderungen der Salzmatrix nur einen geringen Effekt auf die Summe der THMs.

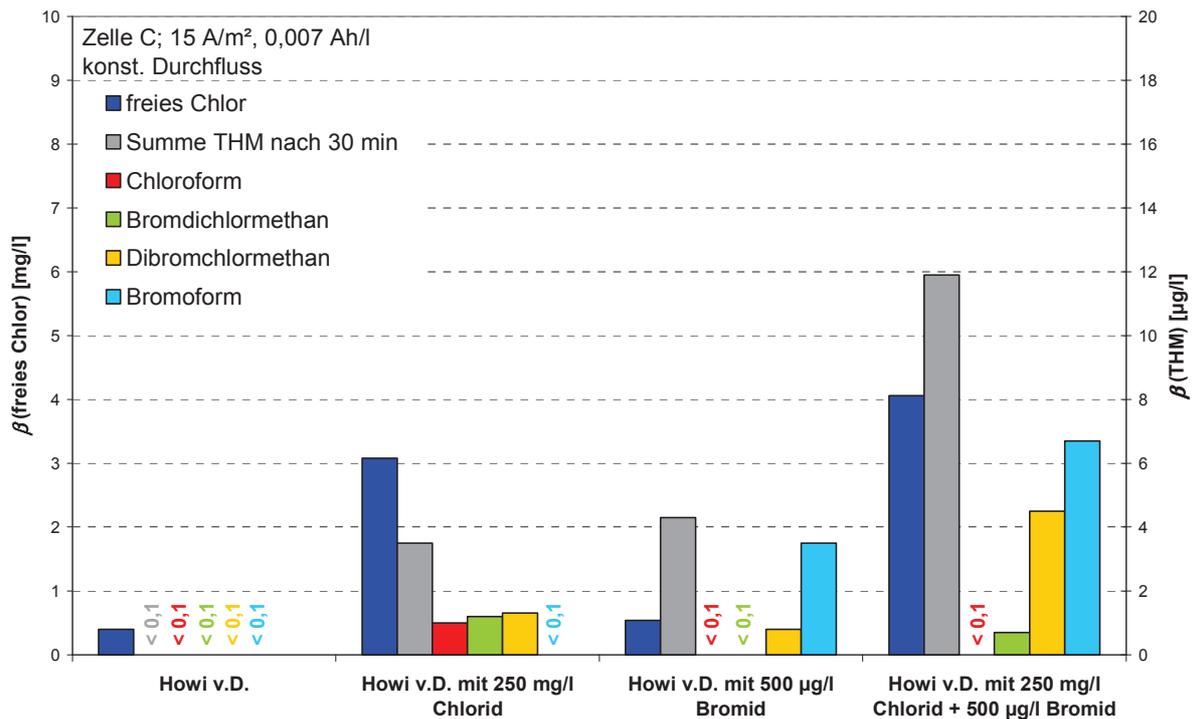


Bild 43: THM-Bildung in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 15 A/m², 0,007 Ah/l und konstantem Durchfluss (1,4 – 2,0 mg/l TOC)

Zur Bewertung der THM-Bildung infolge der Elektrolyse wurden Vergleichsmessungen mit Hypochloritlösung durchgeführt. Dabei wurden vergleichbare Chlordosen eingesetzt. Die Unterschiede der THM-Bildung im Fall einer *In-line*-Elektrolyse und einer herkömmlichen Chlorung mit Hypochloritlösung sind für verschiedene Wässer in Bild 44 dargestellt. Zwischen den Werten der beiden Desinfektionsverfahren gibt es keine signifikanten Unterschiede. Die THM-Bildung war vergleichbar.

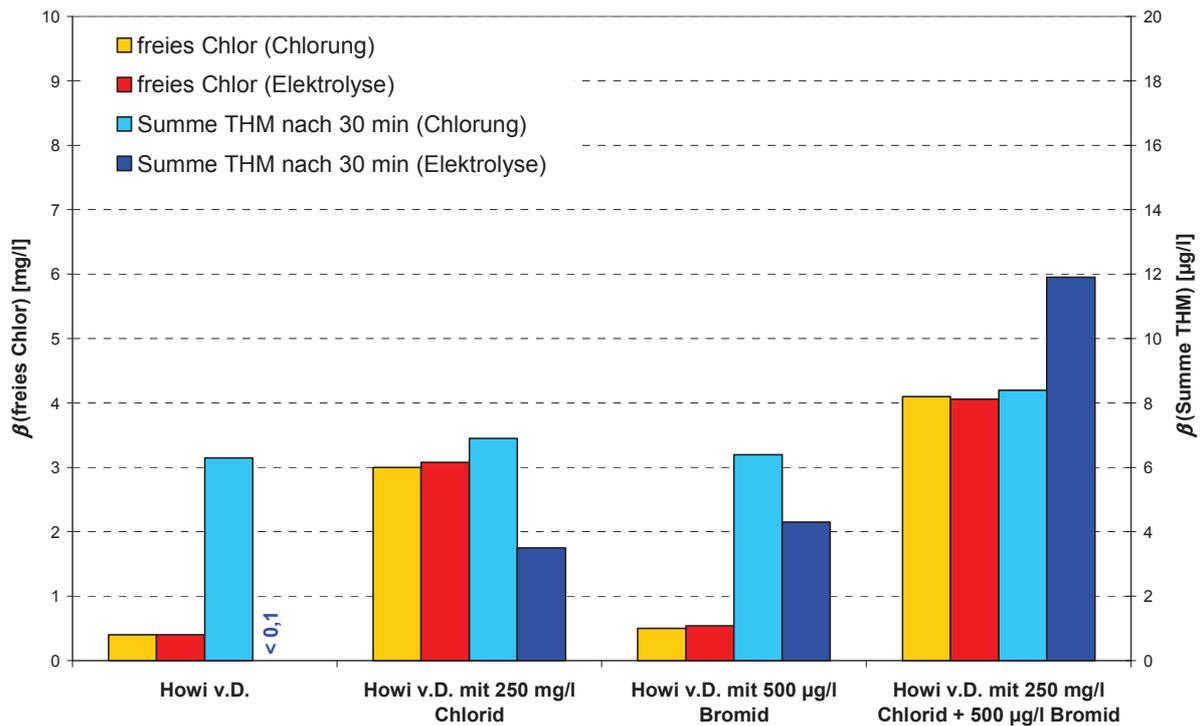


Bild 44: Vergleich der Konzentration der Summe der THMs nach Chlorung mit Hypochloritlösung und der Elektrolyse mit Zelle C (15 A/m², 0,007 Ah/l) für verschiedene Wässer

AOX

Die Summe der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene wird in gleicher Weise von der Stromdichte beeinflusst wie die Chlor-, Chlorat und THM-Bildung. Im Bild 45 ist die AOX-Konzentration im Ablauf der Zelle C in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt. Mit steigender Stromdichte nimmt der AOX-Gehalt analog zur Chlorkonzentration zu. Aussagen zum Einfluss des Durchflusses auf die AOX-Bildung können für diese Zelle nicht gemacht werden, da der Durchfluss über die gesamte Versuchsphase - wie vom Hersteller vorgegeben - konstant gehalten wurde. Die Veränderung der Salzmatrix führte nur im Fall einer Erhöhung der Chlorid- und Bromidkonzentration zu einer Verdopplung des AOX-Wertes auf rund 60 µg/l. Bei allen anderen Wässern bewegte sich der AOX-Gehalt zwischen 20 und 30 µg/l.

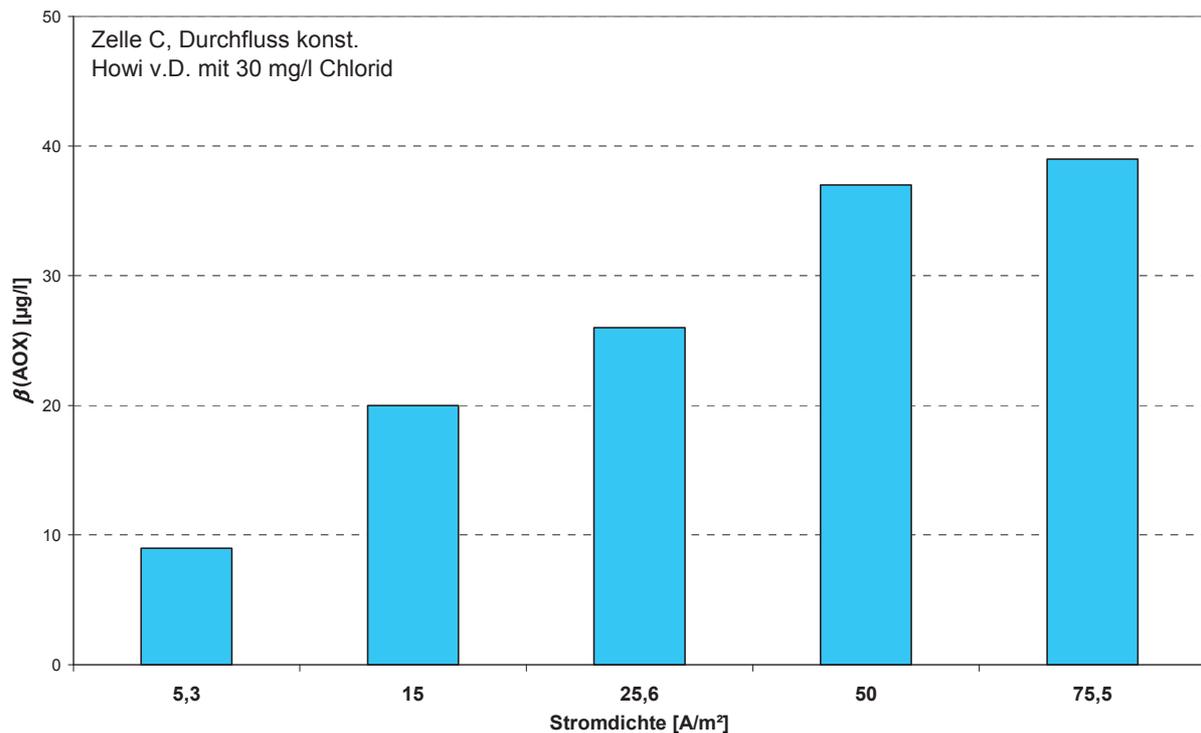


Bild 45: AOX-Konzentration (nach 2 Stunden) im Ablauf der Zelle C in Abhängigkeit von der Stromdichte

N-Nitrosodimethylamine (NDMA)

Für die NDMA-Bestimmung wurden 2 Proben im Ablauf der Zelle C genommen. Dabei wurde zum einen der Ablauf bei geringer Stromdichte, 30 mg/l Chlorid (Howi v.D.) und 0,4 mg/l freiem Chlor und zum anderen bei hoher Stromdichte, maximaler Chloridkonzentration (Howi v.D. mit 250 mg/l Chlorid) und 11,47 mg/l freiem Chlor beprobt. Im Ergebnis lagen die Werte der einzelnen Verbindungen unabhängig von den Elektrolysebedingungen und der gebildeten Chlorkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (siehe Anlage 5 Tabelle 22).

Versuche mit Modellwässern

Analog zu den Zellen A und B wurden auch mit dieser Zelle Versuche mit Modellwässern durchgeführt. Dabei wurde mit jedem Wasser jeweils ein Versuch mit einer mittleren Stromdichte von $25,6 \text{ A/m}^2$ durchgeführt. Zudem wurde die Stromdichte in einem weiteren Versuch so angepasst, dass etwa $0,3 \text{ mg/l}$ freies Chlor entstanden. Der Durchfluss war in allen Versuchen konstant. Für die Versuche wurden $25,6 \text{ A/m}^2$ gewählt, da im Howi v.D. unter diesen Bedingungen $1,2 \text{ mg/l}$ freies Chlor gebildet wurden und eine übermäßige Chlorbildung durch eine höhere Stromdichte vermieden werden sollte.

Im Bild 46 sind die mittlere Chlorkonzentration und der maximale Chloratgehalt nach 60 min Betriebszeit für die Versuche mit TOC-freiem Modellwasser abgebildet. Chlorit, Perchlorat und Bromat wurden unter den angegebenen Elektrolysebedingungen nicht nachgewiesen. Mit hartem Modellwasser wurde bei gleichen Elektrolysebedingungen und höherer Chloridkonzentration mehr Chlor und Chlorat gebildet als im weichen Wasser. Des Weiteren ist aufgrund der höheren Chloridkonzentration im harten Modellwasser zur Erzeugung von $0,3 \text{ mg/l}$ Chlor weniger Strom erforderlich als im weichen Modellwasser.

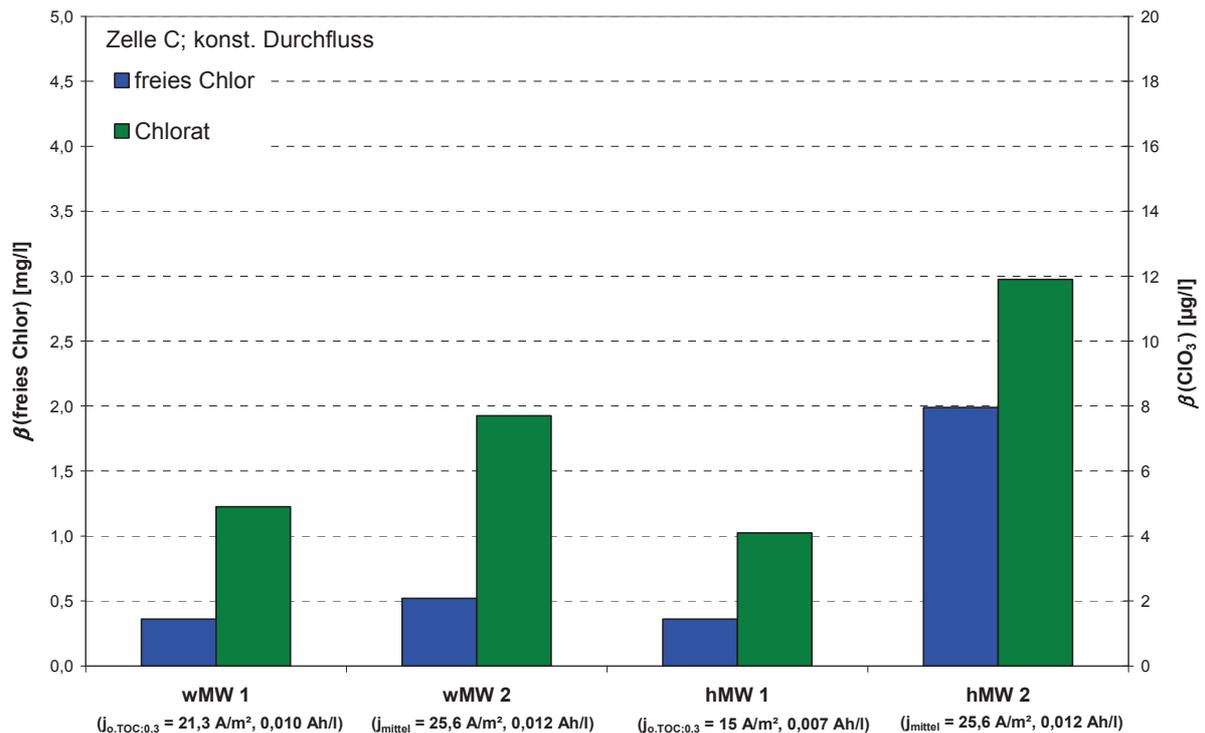


Bild 46: Chlor*- und Chloratkonzentration im Ablauf von Zelle C unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser; *Einstellung der Stromdichten für 0,3 mg/l Chlorbildung und auf 25,6 A/m²

Im Bild 47 und Bild 48 sind für die Versuche mit weichem bzw. hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe die mittlere Chlorkonzentration, die THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration aufgeführt. Wie schon bei den Anlagen A und B wurden in den Modellwässern mit TOC-Zugabe durch die sofort einsetzende Zehrung geringere Chlorkonzentrationen verzeichnet bzw. es musste mit höheren Stromdichten gefahren werden, um 0,3 mg/l Chlor im Ablauf der Zelle messen zu können. Im weichen, TOC-haltigen Modellwasser fiel die THM-Bildung auch bei 0,3 mg/l Chlor nur gering aus. Dafür stieg der AOX auf 30 $\mu\text{g/l}$ an. Nach Zugabe von 5 mg/l TOC in das harte Modellwasser kam es insbesondere bei der höheren Stromdichte zu einem starken Anstieg der THMs auf 28 $\mu\text{g/l}$ und der AOX-Konzentration auf rund 250 $\mu\text{g/l}$.

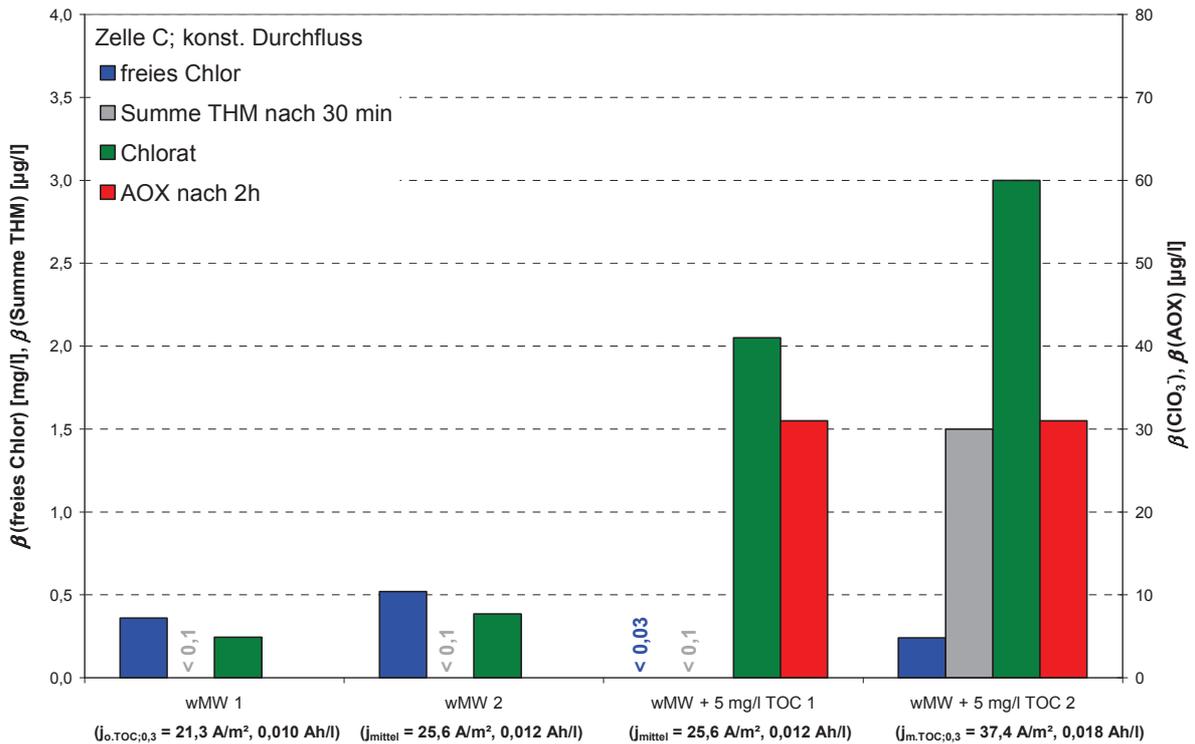


Bild 47: Mittlere Chlorkonzentration, THM-, Chlorat- und AOX-Konzentration in weichem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe

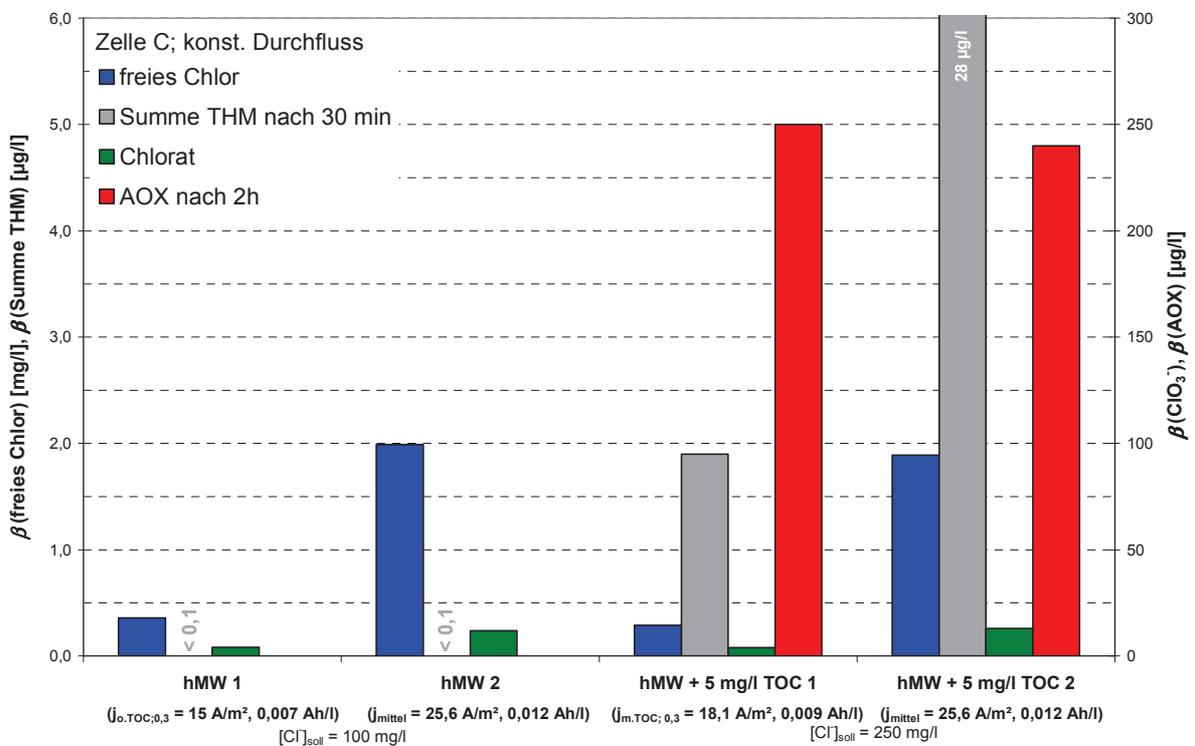


Bild 48: Mittlere Chlorkonzentration, THM- Chlorat und AOX-Konzentration in hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe

Im Bild 49 sind die THM-Werte 30 min nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle C für die TOC-haltigen Modellwässer aufgeführt. Tendenziell lagen die THM-Werte nach der Elektrolyse etwas höher als bei der Chlorung. Dies wird analytischen Unzulänglichkeiten zugeschrieben. Von daher gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Desinfektionsverfahren.

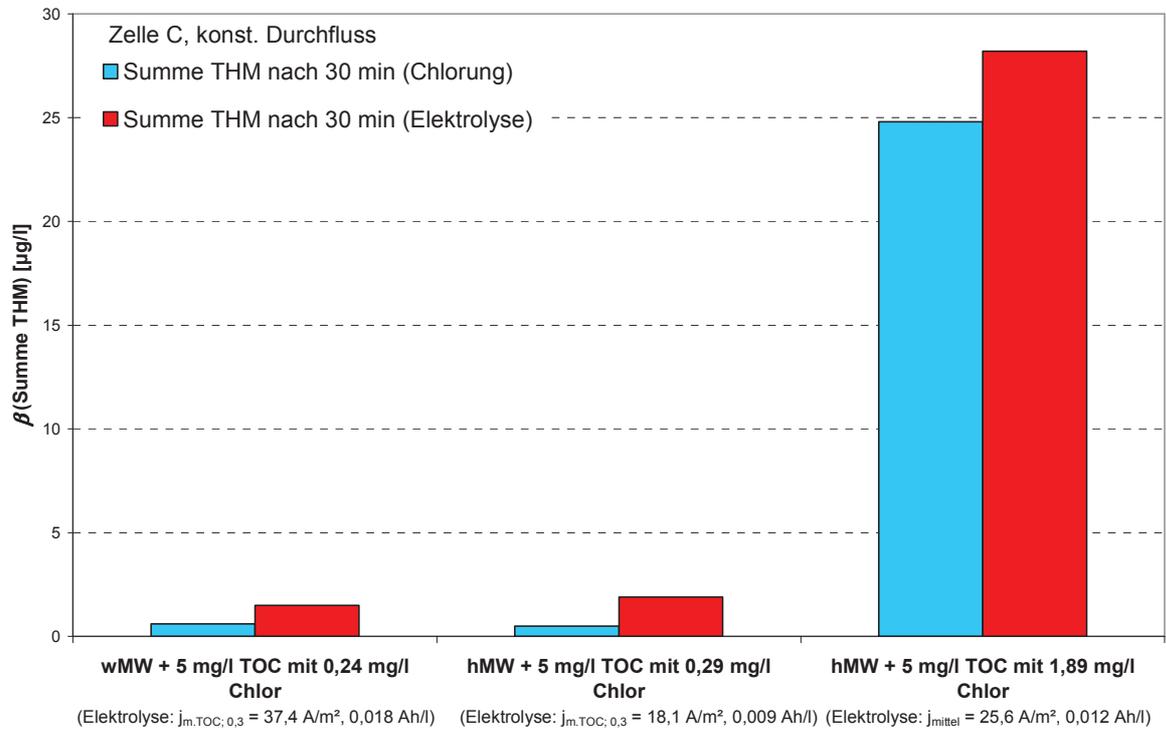


Bild 49: Vergleich der Summe der THM 30 min nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle C für die TOC-haltigen Modellwässer

Fazit für Anlage C

Im Ergebnis der Untersuchungen kann für Anlage C folgendes festgestellt werden:

- Die Zelle erzeugt ausschließlich Chlor als Desinfektionsmittel.
- Als anorganisches Nebenprodukt wird hauptsächlich Chlorat gebildet, dessen Konzentration im Verlauf der Betriebszeit ansteigt. Der Richtwert wurde in keinem der Versuche überschritten.
- Bromat bildet sich schon in Wässern mit Bromidausgangskonzentrationen von ca. 100 µg/l, wobei eine Grenzwertüberschreitung nur im Versuch mit einer Bromidkonzentration von mehr als 2500 µg/l und hoher Chlorkonzentration (2,27 mg/l) zu verzeichnen war. Dennoch sollte bei der Auslegung dieser Anlage aufgrund der hohen Umsatzraten auf den Bromidgehalt im zu desinfizierenden Wasser geachtet werden.
- Im Ergebnis der Untersuchungen war keine signifikante Nitritbildung infolge der Nitratreduktion an der Kathode festzustellen. Mit einer Überschreitung des Nitritgrenzwertes ist daher nicht zu rechnen.
- In den Untersuchungen zum Vergleich der THM-Bildung bei der Chlorung mit Hypochloritlösung und der Elektrolyse mit Zelle C ergaben sich keine signifikanten Unterschiede.

Im Hinblick auf die Reinheit des gebildeten Desinfektionsmittels und der Nebenproduktbildung erfüllt die Anlage C die Anforderungen der Trinkwasserverordnung.

4.1.4 Elektrolysezelle von Hersteller D

Eine Übersicht der Ergebnisse der mit der Zelle D durchgeführten Untersuchungen befindet sich in Anlage 6 Tabelle 23. Die in der Tabelle angegebenen Werte entsprechen jeweils den Mittelwerten aus den jeweils dreimal durchgeführten Versuchen. Unter Berücksichtigung der Herstellerangaben ist die Elektrolysezelle mit Stromdichten im Bereich von 143 bis 571 A/m² betrieben worden bzw. betrug der spezifische Ladungseintrag zwischen 0,008 und 0,032 Ah/l. Aufgrund des hohen Wasserbedarfs der Anlage und dem begrenzten Volumen der Vorlagebehälter (insgesamt 1,2 m³/h) wurden alle Versuche der einzelnen Versuchsblöcke mit minimalem Durchfluss, der 10 % des Auslegungsvolumenstroms (AVS) entspricht, durchgeführt.

Desinfektionsmittelbildung

In der Zelle von Firma D kamen BDD-Elektroden zum Einsatz. An diesen Elektroden werden in erster Linie Hydroxylradikale gebildet. In den Versuchen 3 und 5 von Versuchsblock I wurde dem Versuchswasser *tert*-Butanol zugegeben, um die Bildung der Radikale nachzuweisen bzw. um die Konzentration der Radikale indirekt über die Bestimmung des gebildeten Formaldehyds zu ermitteln. Die Elektrolysebedingungen waren in beiden Versuchen gleich. Allerdings war die Zusammensetzung der Versuchswässer verschieden. Im Versuch 3 wurde mit einer Mischung aus Trinkwasser Berlin und Umkehrosmosewasser im Verhältnis 1:1 gearbeitet. Im Versuch 5 wurde eine Mischung aus Betriebswasser und Umkehrosmosewasser im Verhältnis 1:4 verwendet. Im Ergebnis wurde jeweils eine OH-Radikalkonzentration von 0,11 mg/l gemessen.

Zusätzlich zu den Hydroxylradikalen wurde mit der DPD-Methode die Bildung von einem oder mehreren Oxidationsmittel nachgewiesen. Der Test auf Chlordioxid war negativ, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es nicht gebildet wird. Bei einigen Versuchen wurde der Ablauf der Zelle zusätzlich mit Hilfe der Indigo-Methode auf Ozon untersucht. Die Ergebnisse lassen nicht auf eine Ozonbildung schließen (siehe Anlage 6 Tabelle 24). Allerdings konnte zur Verifizierung der Ergebnisse in diesem Fall nicht die selektivere UV-VIS-Methode angewendet werden, da die Methode nicht zur Verfügung stand. Aus diesem Grund sind keine detaillierten Aussagen zur Chlor- und Ozonbildung zu treffen. Die Partner des Projekts

verständigten sich, die Desinfektionsmittelbildung bei dieser Zelle in DPD-Äquivalenten bezogen auf Chlor anzugeben.

Die Konzentration der DPD-Äquivalente wird wie bei den Zellen mit Mischoxidelektroden maßgeblich durch den Durchfluss, die Stromdichte und die Chloridkonzentration im Wasser beeinflusst. Im Bild 50 ist die Konzentration der DPD-Äquivalente in Abhängigkeit von der Stromdichte und verschiedenen Durchflüssen dargestellt. Mit steigender Stromdichte und konstantem Durchfluss nahm die Konzentration zu, während sie hingegen bei konstanter Stromdichte aber zunehmendem Durchfluss deutlich zurückging. Auch eine Erhöhung der Chloridkonzentration im Wasser führte zu einem Anstieg der DPD-Äquivalente, was darauf schließen lässt, dass Chlor gebildet wurde (vgl. VB I Versuch 2 mit VB II in Tabelle 23).

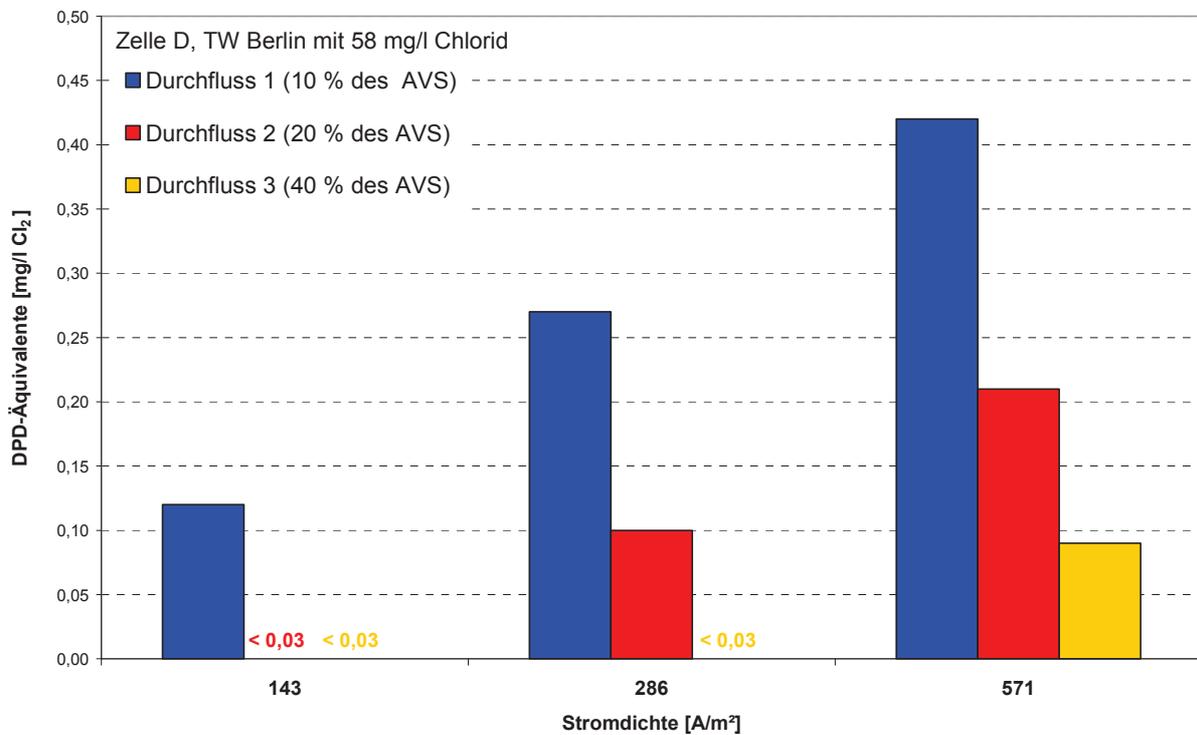


Bild 50: Konzentration der DPD-Äquivalente in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle D

Nebenproduktbildung:

Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat

Chlorit wurde in keiner Probe nachgewiesen. Die Konzentration lag stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l.

Während der Elektrolyse bildete sich analog zu den Anlagen mit Mischoxidelektroden Chlorat. Im Bild 51 ist die Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss aufgeführt. Die Chloratbildung verhält sich analog zur Bildung der DPD-Äquivalente. Mit steigender Stromstärke und konstantem Durchfluss nahm die Chloratkonzentration zu, wobei der Richtwert für Trinkwasser von 200 µg/l in den meisten Fällen deutlich überschritten wird. Durch eine Erhöhung des Durchflusses kann die Chloratkonzentration bei konstanter Stromdichte wieder gesenkt werden. Allerdings lag der Chloratgehalt nur im Fall von 143 A/m² und 40 % des Auslegungsvolumenstroms unterhalb des Richtwerts.

Die im Bild 51 und in Anlage 6 Tabelle 23 angegebenen Chloratwerte entsprechen jeweils dem Maximalwert innerhalb von 60 min Betriebszeit. Wie auch bei den Anlagen mit Mischoxidelektroden ist ein Anstieg der Chloratkonzentration über die Laufzeit zu verzeichnen gewesen (siehe Bild 52).

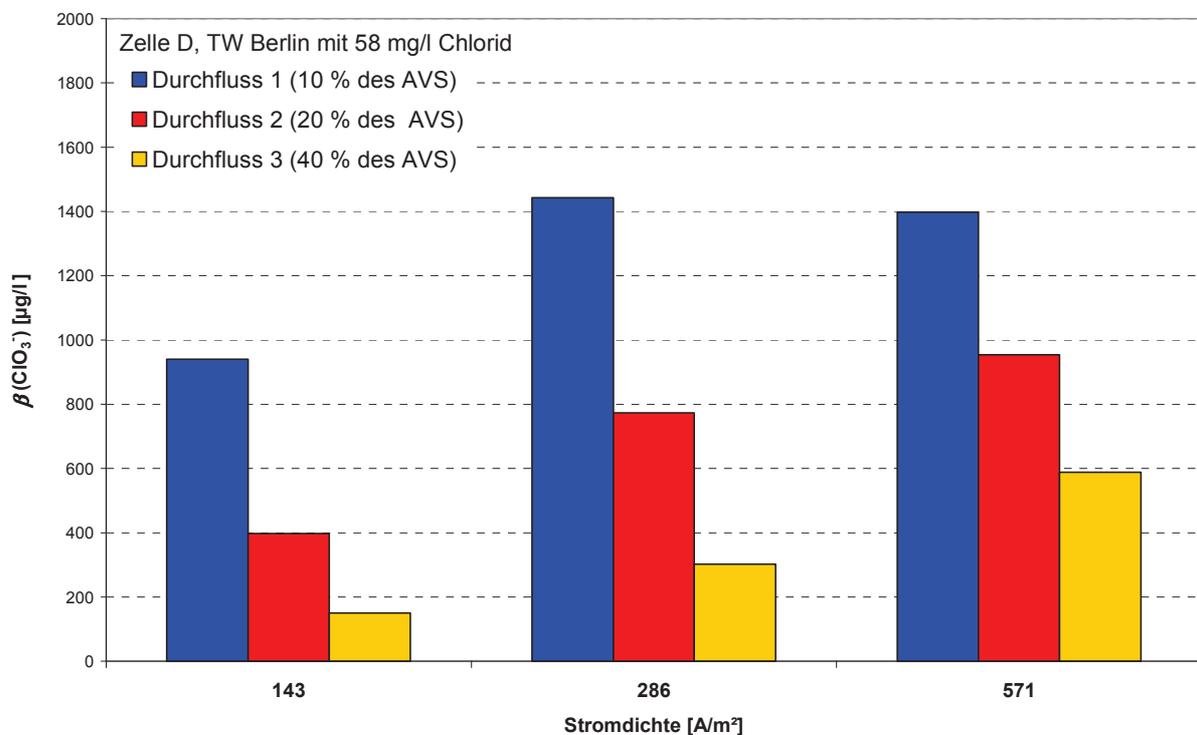


Bild 51: Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss bei Zelle D

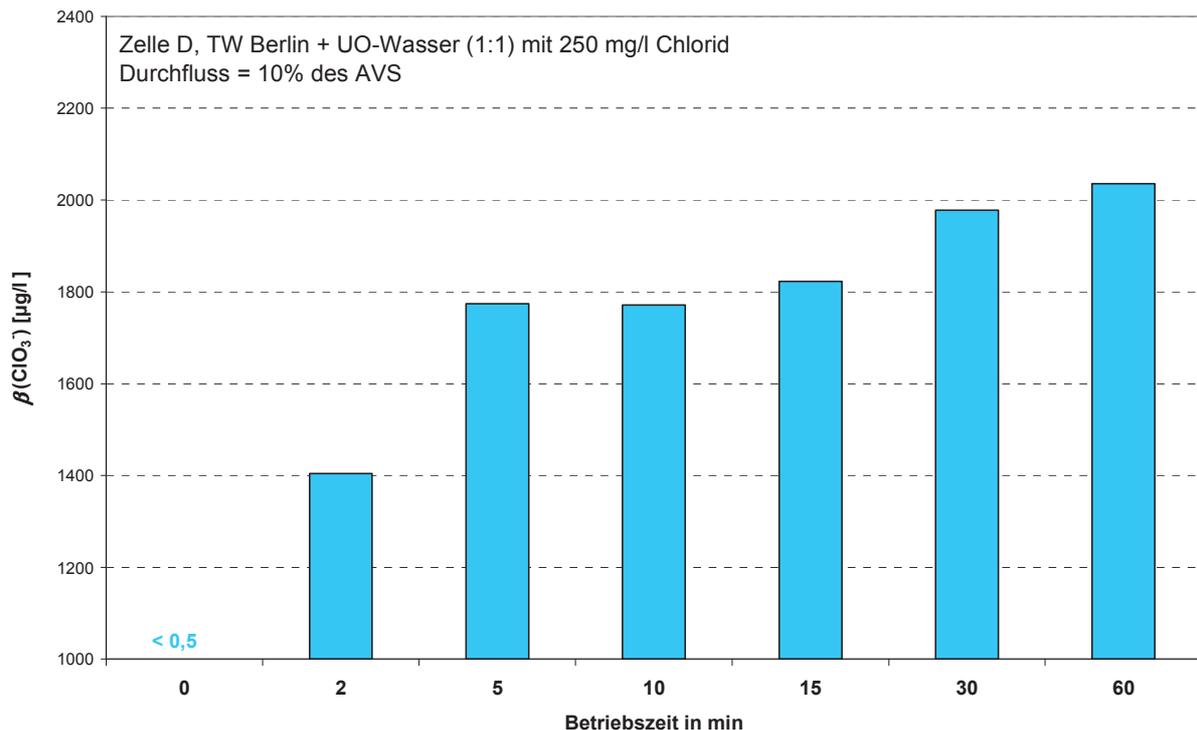


Bild 52: Verlauf der Chloratkonzentration über die Betriebszeit bei Zelle D mit 214 A/m² und 0,012 Ah/l

Im Gegensatz zu den Anlagen mit Mischoxidelektroden wird bei dieser aufgrund des hohen Oxidationspotentials der BDD-Elektroden neben Chlorat auch Perchlorat gebildet. Im Teilbericht der Hochschule Anhalt wird näher auf den Mechanismus der Perchloratbildung an BDD-Elektroden eingegangen (siehe Abschnitt 2).

Die Perchloratbildung verläuft in der Tendenz analog zur DPD-Äquivalent- und Chloratbildung (siehe Bild 53). Parallel zum Chlorat steigt auch die Perchloratkonzentration innerhalb der Laufzeit der Anlage an.

Im Ergebnis ist festzustellen, dass die im Ablauf der Zelle D gemessenen Perchloratwerte stets über dem von der US EPA empfohlenen Richtwert von 15 µg/l lagen.

Eine Verminderung der Perchloratbildung kann außer über eine Optimierung der Elektrodenoberfläche durch einen geringen Chloridgehalt im Wasser, geringe Stromdichten und die Erhöhung des Durchflusses erreicht werden. Aus diesem Grund wurde ein Versuch mit einer Mischung aus TW Berlin und UO-Wasser im Verhältnis 1:1 und variierenden Betriebsparametern durchgeführt. Im Vergleich zum reinen TW Berlin mit ca. 58 mg/l Chlorid lagen in der Mischung nur noch ca. 30 mg/l Chlorid vor. Des Weiteren wurde der Durchfluss bis zum Auslegungsvolumenstrom

erhöht. Die resultierenden Perchloratwerte des Versuches sind im Bild 54 bzw. in Anlage 6 Tabelle 26 aufgeführt. Im Vergleich zu den Werten in Bild 53 führte der geringere Chloridgehalt im Wasser und die höheren Durchsätze zu einer deutlichen Absenkung der Perchloratkonzentration. Der niedrigste Wert wurde mit einem Durchsatz, der 40 % des Auslegungsvolumenstroms entsprach, und einer Stromdichte von 143 A/m² erzielt. Dennoch lag dieser Wert mit 26 µg/l noch über dem Richtwert der US EPA. Zudem war aufgrund der versuchstechnischen Gegebenheiten nicht nachzuweisen, ob unter diesen Bedingungen die Desinfektionswirksamkeit noch gegeben ist. Die Konzentration der DPD-Äquivalente lag unter diesen Elektrolysebedingungen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

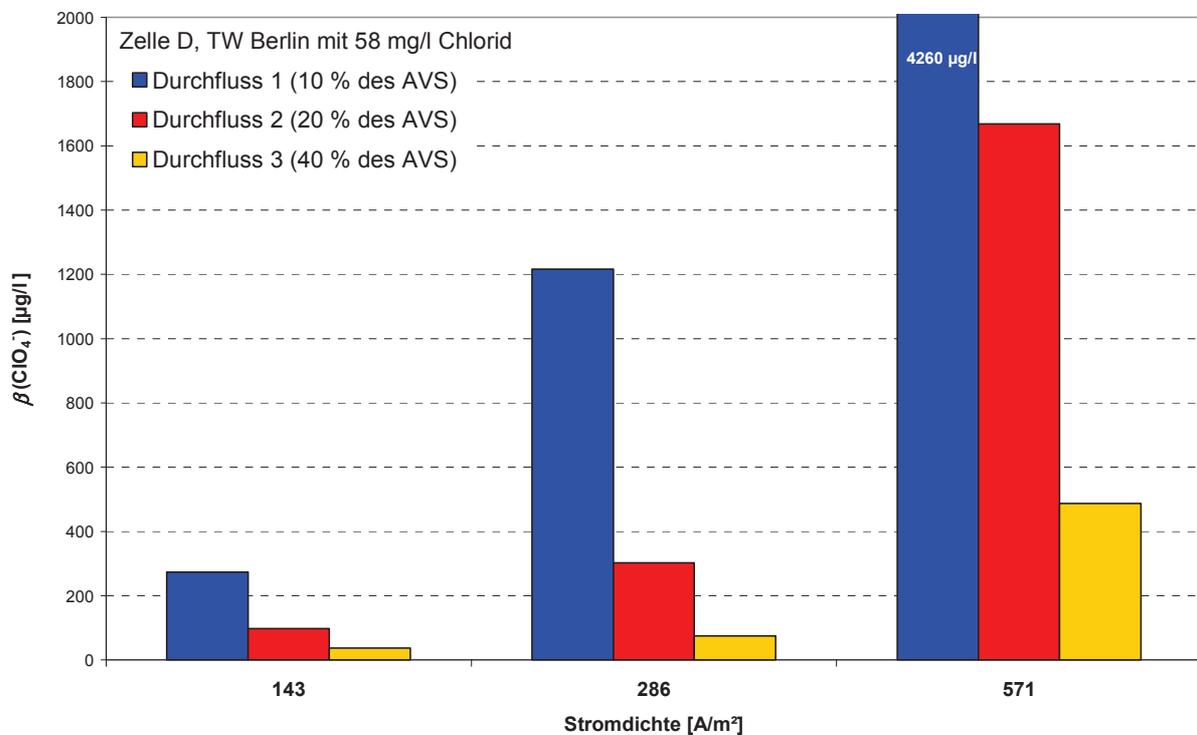


Bild 53: Perchloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss in TW Berlin

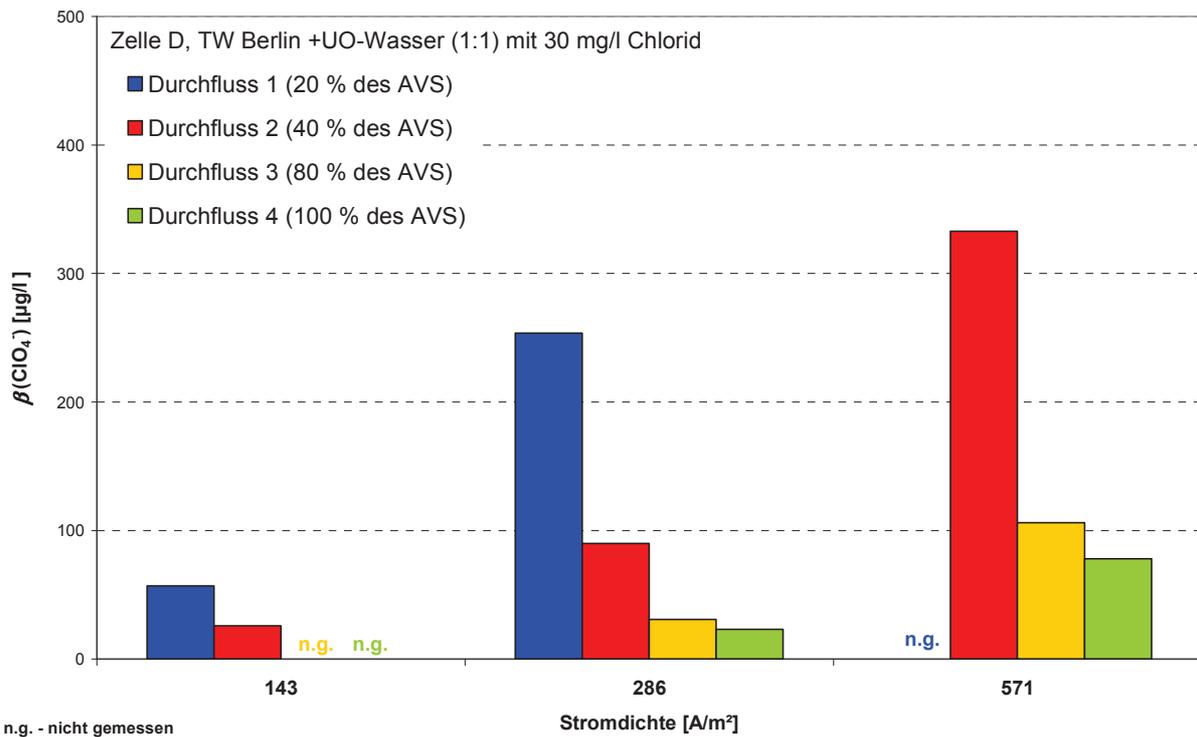


Bild 54: Perchloratkonzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss in einer Mischung aus TW Berlin und UO-Wasser (1:1) im Ablauf von Zelle D

In Tabelle 10 sind die Versuche, bei denen im Ablauf der Zelle D Bromat nachgewiesen wurde, aufgeführt. Zu einer Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes kam es nur im Versuchsblock III. Die dabei eingesetzte hohe Bromidkonzentration von mehr als 2500 µg/l ist jedoch für Trinkwasser nicht relevant. In allen anderen Versuchen lag der Bromatgehalt unter 5 µg/l.

Tabelle 10: Übersicht der Versuche, bei denen Bromat im Ablauf der Elektrolysezelle D nachgewiesen wurde

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m²	Q _{sp} Ah/l	DPD-Äquivalente mg/l Cl ₂	Bromat µg/l
I	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	30,9	48,7	143	0,008	0,11	3,3
	2		32,5	60,3	214	0,012	0,15	2,9
II	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	235,1	67,3	214	0,012	1,98	2,1
III	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	30,6	3170,0	214	0,012	0,05	86,8

Nitrit

Die Nitritwerte wiesen keine signifikanten Unterschiede zwischen Zellenzulauf und – ablauf auf (siehe Anlage 6 Tabelle 23). Alle Werte lagen unterhalb von 20 µg/l. Mit einer Grenzwertüberschreitung ist im Praxisbetrieb daher nicht zu rechnen.

Trihalogenmethane

Die Trihalogenmethanbildung wird analog zur DPD-Äquivalent- und Chloratbildung durch die Stromdichte, den Durchfluss und die Chloridkonzentration beeinflusst. Im Bild 55 ist die Summe der THMs nach 30 min in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss dargestellt. Mit steigender Stromdichte nahm die THM-Konzentration bei gleichem Durchfluss zu, während sie bei steigendem Durchfluss und konstanter Stromdichte abnahm.

Im Bild 56 ist die THM-Bildung in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration bei jeweils gleichen Elektrolysebedingungen abgebildet. Die Erhöhung der Chloridkonzentration von ca. 30 auf 250 mg/l führte zu einem Anstieg des THM-Gehalts von 0,5 auf 7,1 µg/l. Die Erhöhung des Bromidgehaltes hatte nur eine geringe Auswirkung auf die Summe der THM-Konzentration. Sie stieg nur geringfügig an. Allerdings verschob sich das Spektrum der THMs zu den bromierten Komponenten.

Insgesamt lagen alle im Ablauf der Zelle D gemessenen THM-Werte unterhalb von 10 µg/l.

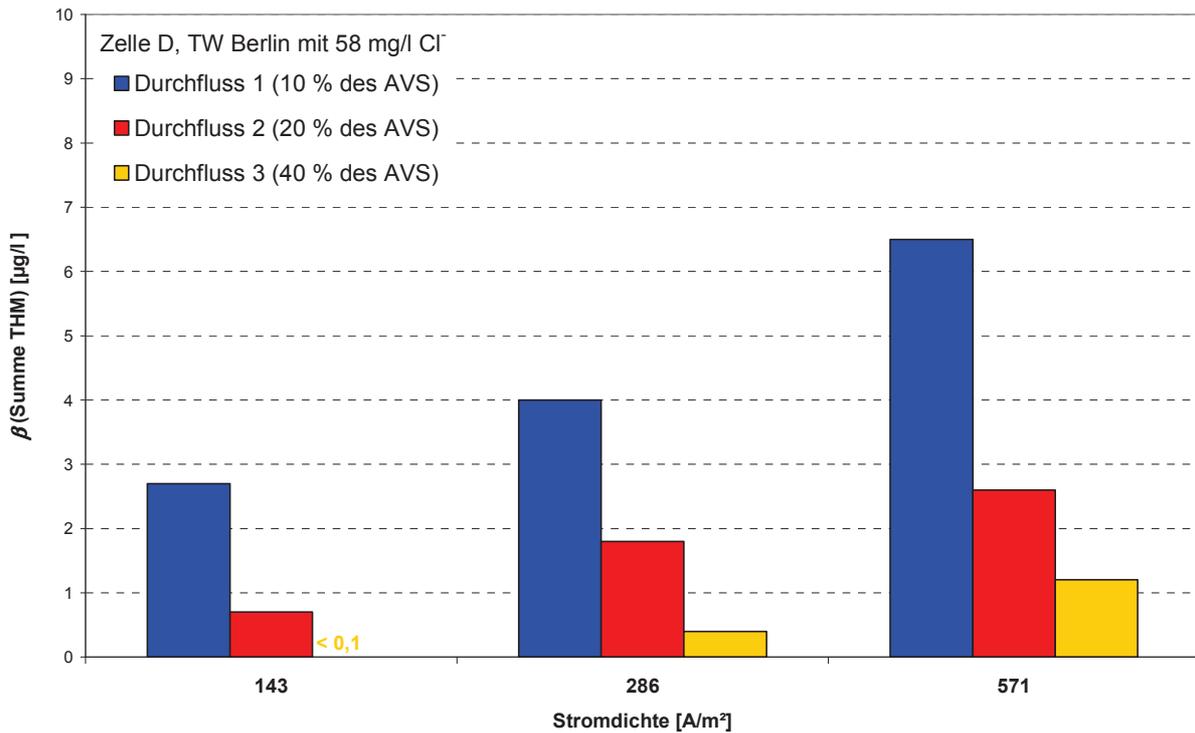


Bild 55: Summe der THMs nach 30 min in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Durchfluss

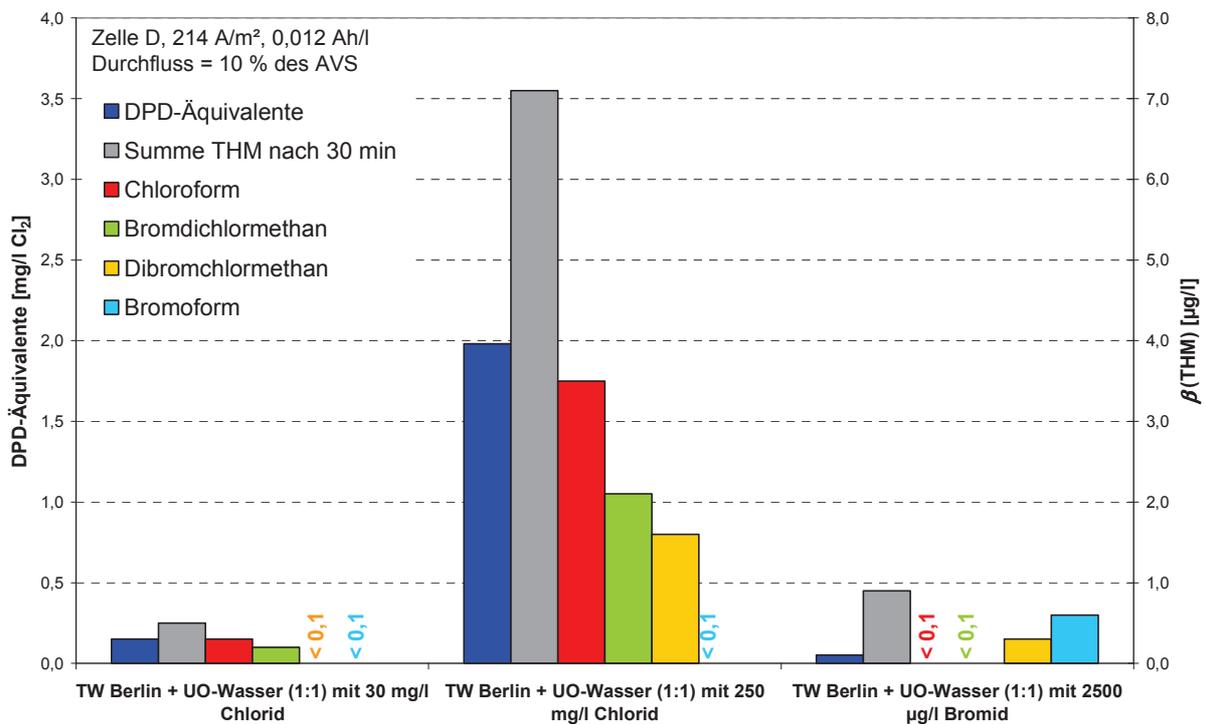


Bild 56: THM-Bildung in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser bei jeweils 214 A/m² , 0,012 Ah/l und konstantem Durchfluss

AOX

Die AOX-Werte in Abhängigkeit von der Bromid- und Chloridkonzentration im Wasser sind in Bild 57 dargestellt. Die Chloriderhöhung im Wasser bewirkte bei konstanten Elektrolysebedingungen eine vermehrte AOX-Bildung über 100 µg/l hinaus, während die Erhöhung des Bromidgehalts scheinbar keinen Einfluss auf den AOX-Gehalt hatte.

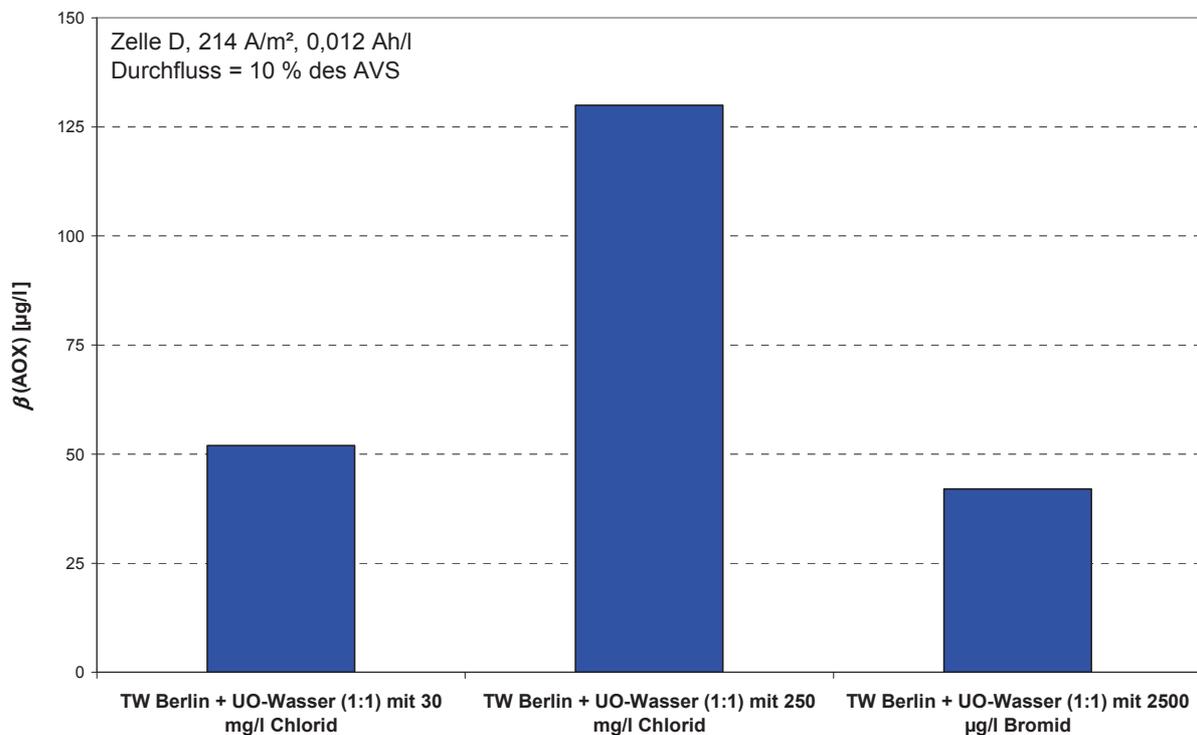


Bild 57: AOX-Konzentration in Abhängigkeit vom Bromid- und Chloridgehalt im Wasser bei Zelle D

N-Nitrosodimethylamine (NDMA)

Für die NDMA-Bestimmung wurde ein Versuch mit dem im UBA Berlin-Marienfelde anliegenden Betriebswasser bei 286 A/m² und einem Durchfluss, der 10 % des Auslegungsvolumenstroms entsprach, durchgeführt und eine Probe entnommen. Die Konzentration der DPD-Äquivalente betrug 0,3 mg/l. Im Ergebnis lagen die Werte der einzelnen Verbindungen alle unterhalb der Bestimmungsgrenze (siehe Anlage 6 Tabelle 27).

Versuche mit Modellwasser

Mit dieser Zelle wurden analog zu den anderen untersuchten Zellen Versuche mit zwei Modellwässern mit und ohne TOC durchgeführt. Dabei wurden die Versuche mit weichem Modellwasser mit und ohne TOC jeweils mit maximaler Stromdichte bei konstantem Durchsatz durchgeführt. Die Versuche mit hartem Modellwasser ohne TOC wurden mit minimaler Stromdichte, bei der gleichzeitig 0,3 mg/l DPD-Äquivalente gebildet wurden, und einer mittleren Stromdichte durchgeführt. Nach der TOC-Zugabe wurde zunächst die minimale Stromdichte eingestellt, um einen Vergleich zum Modellwasser ohne TOC zu haben. Da unter diesen Bedingungen die DPD-Äquivalentkonzentration unterhalb von 0,3 mg/l lag, wurde ein weiterer Versuch mit einer höheren Stromdichte durchgeführt.

Im Bild 58 sind die mittlere DPD-Äquivalentkonzentration sowie die maximale Chlorat- und Perchloratkonzentration nach 60 min Betriebszeit für die Versuche mit TOC-freiem Modellwasser dargestellt.

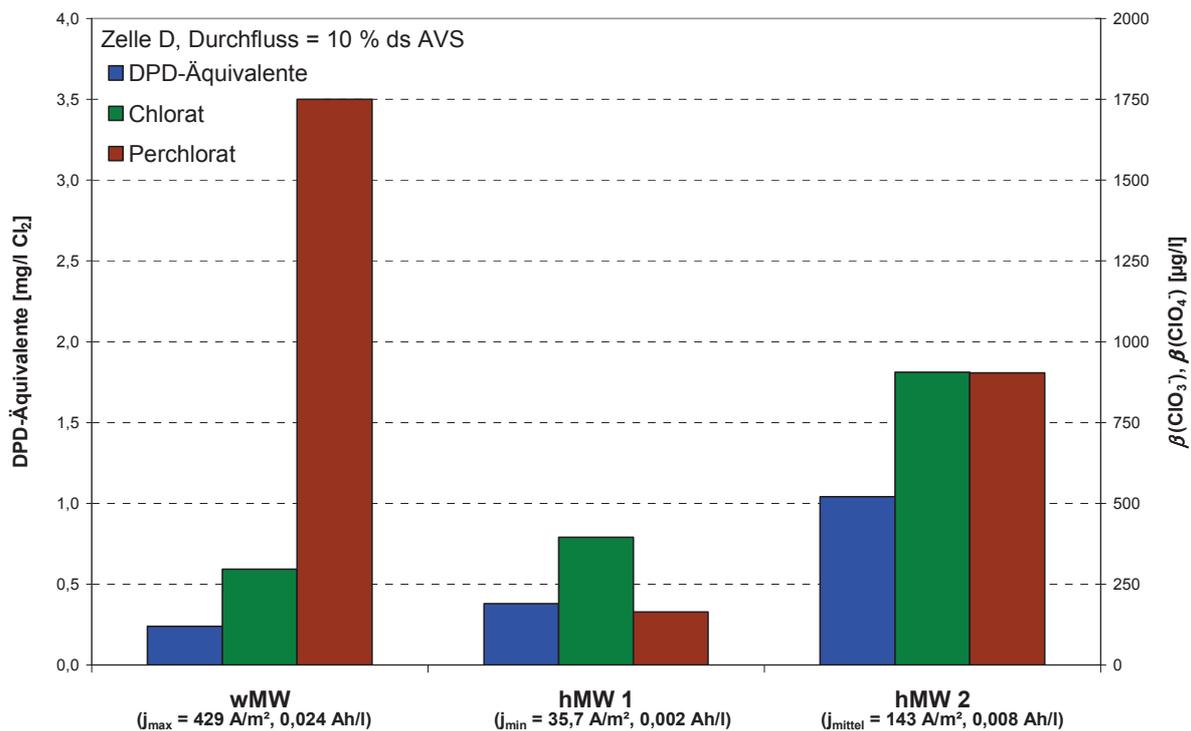


Bild 58: Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration, Chlorat- und Perchloratkonzentration im Ablauf von Zelle D unter Einsatz von weichem und hartem Modellwasser

Im Vergleich zum harten wurde im weichen Modellwasser bei geringerer DPD-Äquivalentkonzentration und höherer Stromdichte deutlich mehr Perchlorat gebildet. Der Chloratgehalt lag etwa auf dem Niveau des Versuches mit hartem Modellwasser und der auf 0,3 mg/l DPD-Äquivalente angepassten Stromdichte (hMW 1). Die höhere Stromdichte führte im harten Modellwasser zu einer höheren DPD-Äquivalentkonzentration sowie höheren Chlorat- und Perchloratkonzentrationen. Unabhängig vom Wasser lagen die Perchlorat- und Chloratkonzentrationen über den Richtwerten.

Im Bild 59 und Bild 60 sind für die Versuche mit weichem bzw. hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe die mittlere DPD-Äquivalentkonzentration sowie die THM-, Chlorat-, Perchlorat- und AOX-Konzentration dargestellt. Die Zugabe von TOC bewirkte in beiden Fällen eine Abnahme der DPD-Äquivalentkonzentration. Im weichen Modellwasser bildete sich vor allem Perchlorat. Auch durch die TOC-Zugabe konnte die Perchloratbildung nicht reduziert werden. Stattdessen nahmen der Perchlorat- und der Chloratgehalt bei gleichen Elektrolysebedingungen weiter zu, wobei die Chloratbildung im Vergleich deutlich geringer war als die Perchloratbildung. Im Gegensatz dazu war die Chlorat- und Perchloratbildung im harten Modellwasser nach TOC-Zugabe geringer. Im Vergleich zum weichen Modellwasser wurden jedoch mehr AOX-Verbindungen gebildet. Die Summe der THMs nach 30 min war bei allen Versuchen gering. Maximal wurden ca. 3 µg/l THMs gebildet.

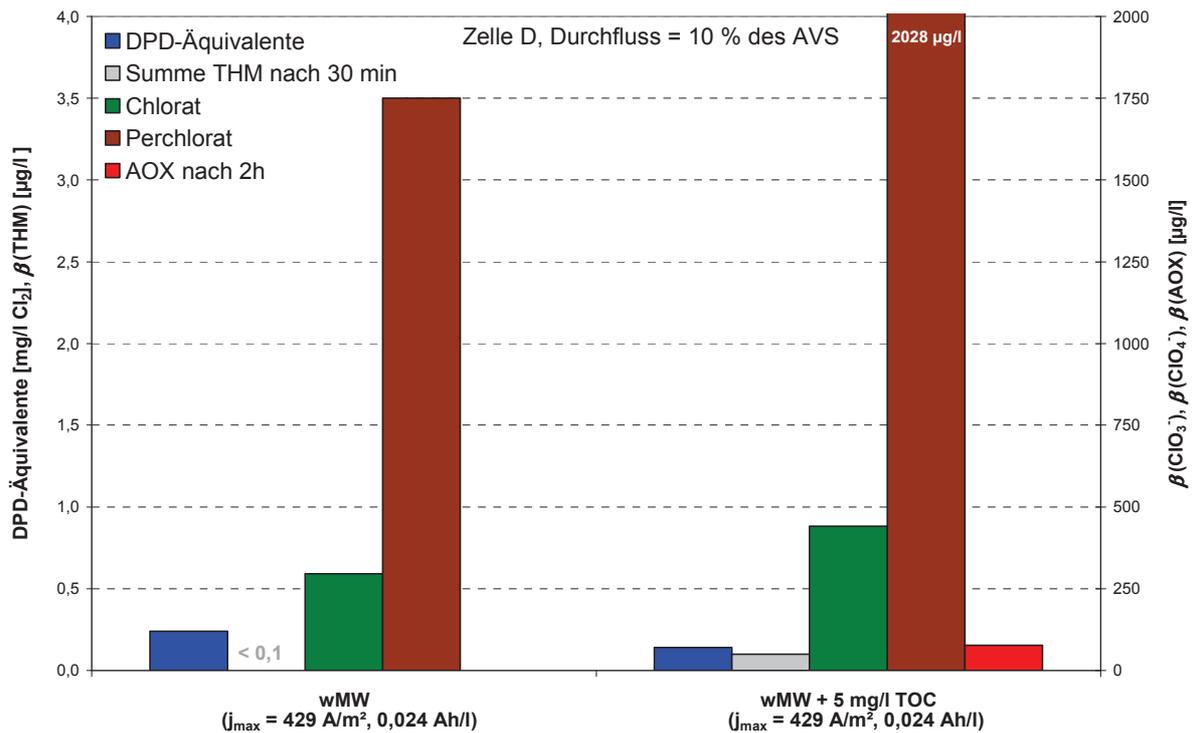


Bild 59: Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration sowie THM-, Chlorat-, Perchlorat- und AOX-Konzentration im weichen Modellwasser mit und ohne TOC-Zugabe

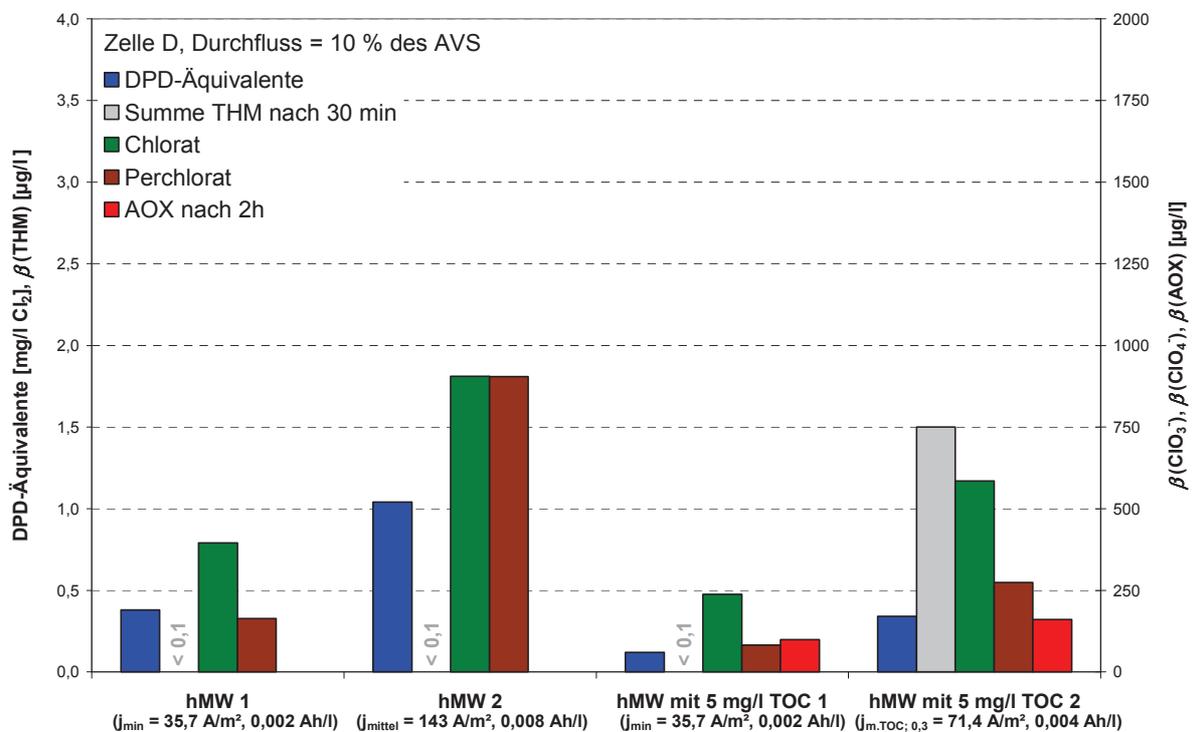


Bild 60: Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration sowie THM-, Chlorat-, Perchlorat- und AOX-Konzentration im harten Modellwasser mit und ohne Zugabe von TOC

Im Bild 61 sind die THM-Werte 30 min nach Chlorung mit Hypochloritlösung und Elektrolyse mit Zelle D für das TOC-haltige, weiche und harte Modellwasser aufgeführt. Bei Zugabe vergleichbaren DPD-Äquivalenten in die TOC-haltigen Modellwässer ergaben sich THM-Werte auf gleichem Niveau. Die THM-Bildung bei Zelle D war somit mit der herkömmlichen Chlorung mit Hypochloritlösung vergleichbar.

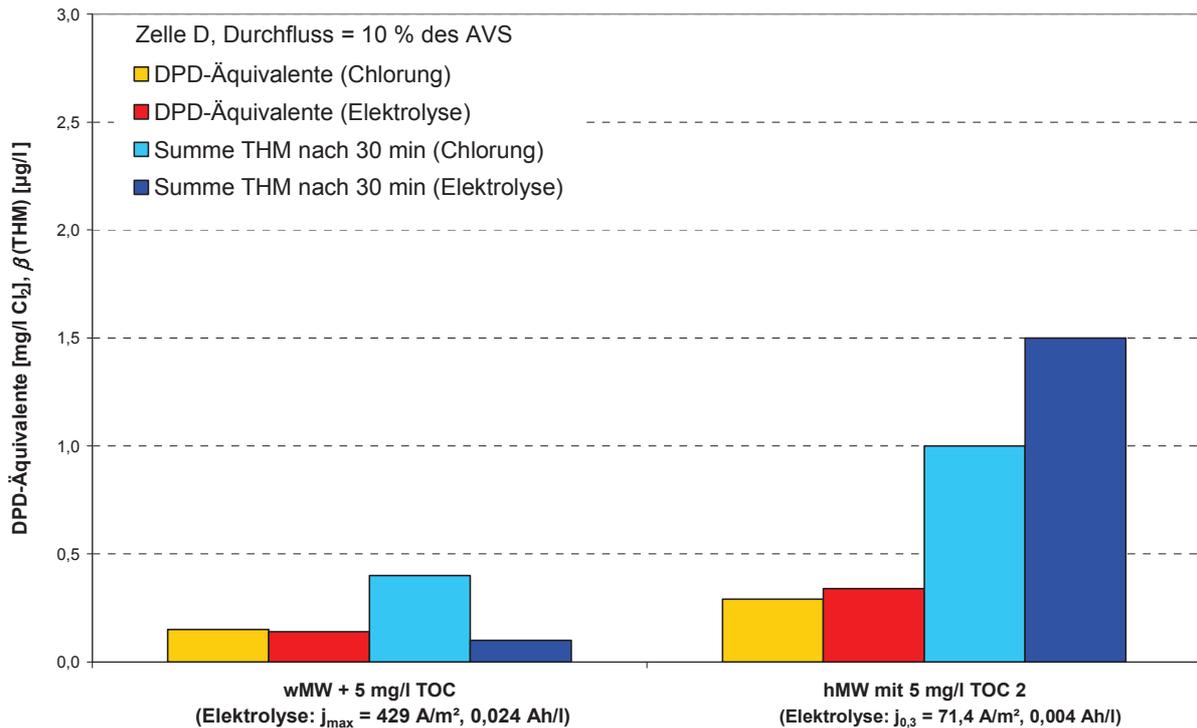


Bild 61: Vergleich der THM-Bildung nach der Chlorung mit Hypochloritlösung und nach der Elektrolyse mit Zelle D für das TOC-haltige weiche und harte Modellwasser

Fazit für Anlage D

Im Ergebnis der Untersuchungen kann für Zelle D, die mit Volumenströmen betrieben wurde, die deutlich unter dem Auslegungsvolumenstrom lagen, festgestellt werden:

- Die Zelle erzeugt OH-Radikale. Dabei ist zu bedenken, dass das verfügbare Analysenverfahren diese Komponenten nicht direkt erfassen kann. Mit Hilfe der normierten aber auch wenig selektiven DPD-Methode konnte die Bildung weiterer Oxidationsmittel nachgewiesen werden. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass Chlor entsteht. Eine Verifizierung der Chlorbildung mit Hilfe der selektiveren UV-VIS-Methode war nicht möglich, so dass keine exakteren Angaben zur Desinfektionsmittelbildung gemacht werden können.
- Infolge der Elektrolyse werden verstärkt Chlorat und Perchlorat gebildet. Dabei werden der Richtwert für Chlorat von 200 µg/l sowie der vom US EPA erlassene Richtwert für Perchlorat von 15 µg/l deutlich überschritten. Eine Verringerung der Werte kann mit hohen Durchsätzen, geringer Stromdichte und geringem Chloridgehalt im Wasser erreicht werden.
- Bromat wurde unter praxisrelevanten Bedingungen nur in geringen Konzentrationen unter 5 µg/l gebildet. Nur im Wasser mit hoher Bromidkonzentration im mg/l-Bereich, die für Trinkwasser nicht relevant ist, wurde der Grenzwert überschritten.
- Die THM-Bildung war mit der herkömmlichen Chlorung mit Hypochloritlösung vergleichbar.

Insgesamt gesehen ist ein Einsatz dieser Elektrolysezelle aufgrund der vergleichsweise hohen Chlorat- und Perchloratbildung für den Trinkwasserbereich derzeit nicht möglich. Zwar kann die Nebenproduktbildung durch hohe Durchflüsse und niedrige Stromdichten positiv verringert werden, aber ein Nachweis der Desinfektionswirksamkeit steht für diese Bedingungen noch aus. Zudem sind OH-Radikale als Desinfektionsmittel nicht zulässig, da sie nicht in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der TrinkwV 2001 enthalten sind.

4.1.5 Einfluss der Temperatur

Für die Bewertung des Temperatureinflusses auf den Elektrolyseprozess wurde mit kaltem und warmem Leitungswasser (vgl. Tabelle 11) gearbeitet. Die Versuche konnten nur mit den Zellen A, B und C in Dresden durchgeführt werden. Für Zelle D musste auf diese Versuche aufgrund des hohen Wasserbedarfs und der örtlichen Gegebenheiten in Berlin verzichtet werden. In Tabelle 11 sind die ermittelten Chlor-, Chlorat-, Nitrit- und AOX-Konzentrationen sowie die Summe der THMs für die Versuche mit Leitungswasser angegeben. Die aufgeführten Werte entsprechen jeweils den Mittelwerten der mehrfach durchgeführten Versuche.

Tabelle 11: Übersicht der Chlor-, Chlorat- und Nitritkonzentrationen sowie der Summe der THMs im Ablauf der Zellen A, B und C im Rahmen der Versuche zur Bewertung des Einflusses der Wassertemperatur

Zelle	Leitungswasser	Temperatur °C	Q _{sp} Ah/l	Chlorid mg/l	mittlere Chlorkonz. mg/l	Chlorat		Nitrit		Summe THM	
						Rohwasser µg/l	Max nach 60 min µg/l	Rohwasser µg/l	Max nach 60 min µg/l	Rohwasser µg/l	nach 30 min µg/l
A	kalt	18,9	0,011	30,0	1,01	8,2	32,6	5,0	3,1	10,0	13,3
	warm	51,3	0,011	30,0	0,14	8,4	10,9	6,0	6,5	10,0	12,8
B	kalt	17,7	0,002	30,0	0,26	4,9	14,5	1,4	1,6	9,5	7,0
	warm	55,6	0,002	30,0	< 0,03	6,1	7,3	2,9	5,2	7,6	7,5
C	kalt	22,1	0,007	36,1	0,57	6,0	10,5	3,7	4,2	11,8	10,9
	warm	45,6	0,007	32,7	< 0,03	5,7	5,7	4,6	6,5	10,4	8,4

Im Ergebnis der Versuche ist festzustellen, dass der erzeugte Chlorgehalt mit steigender Temperatur geringer wird. So lag die Chlorkonzentration im Ablauf der Zellen B und C im warmen Wasser unterhalb der Bestimmungsgrenze, während bei gleichen Bedingungen im kalten Wasser 0,26 bzw. 0,57 mg/l Chlor erzeugt wurden. Deutlicher wird der Temperatureinfluss an den Ergebnissen eines Versuches über 180 min mit warmem Leitungswasser mit der Zelle A. Die Temperatur des Leitungswassers sank über die gesamte Betriebszeit um ca. 10 °C. Gleichzeitig kam es zu einem Anstieg der Chlorkonzentration um ca. 0,5 mg/l (siehe Bild 62).

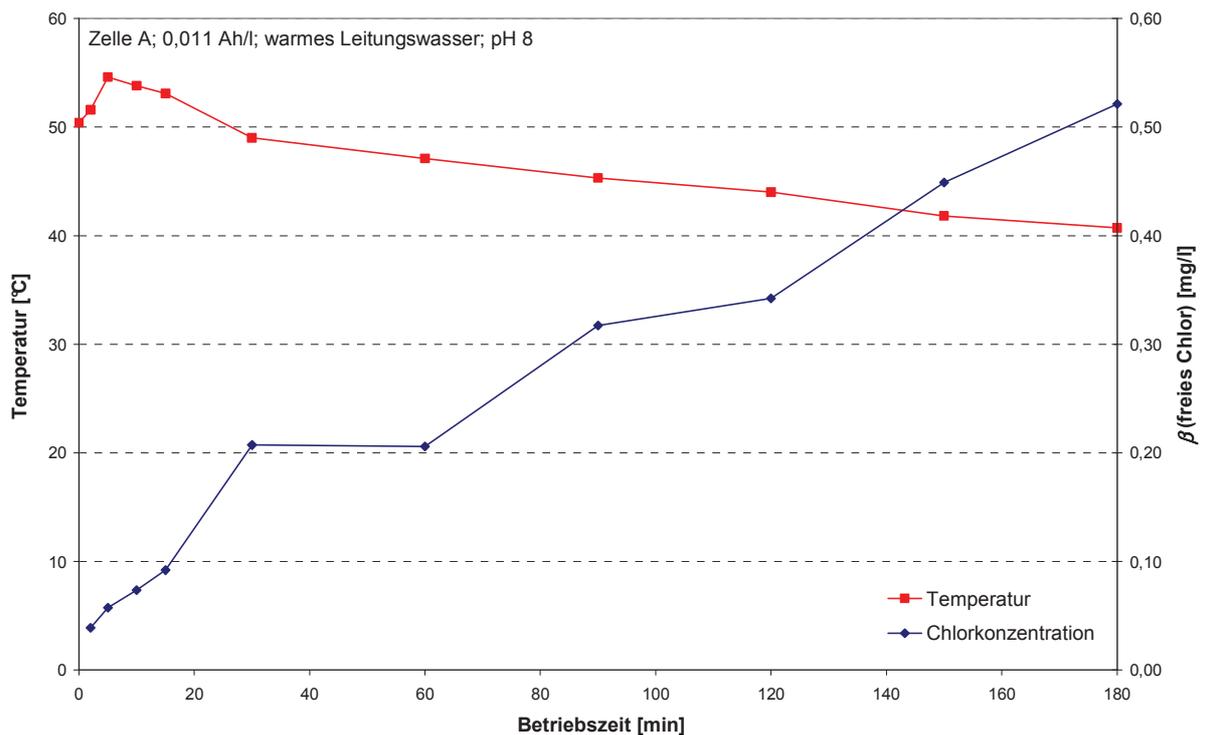


Bild 62: Entwicklung der Chlorkonzentration im Ablauf von Zelle A bei abnehmender Wassertemperatur

Bezüglich der Chloratentwicklung ist zu erkennen, dass im kalten Leitungswasser aufgrund der höheren Chlorbildungsrate etwas mehr Chlorat gebildet wurde als im warmen. Dabei lagen alle Werte unter 40 µg/l. Bei den Nitritwerten im Rohwasser und im Ablauf der Zelle war unabhängig von der Wassertemperatur kein signifikanter Unterschied festzustellen. Chlorit, Perchlorat und Bromat wurden unter den Elektrolysebedingungen nicht gebildet bzw. deren Gehalte lagen alle unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Da das Leitungswasser vom Wasserversorger bereits mit Chlor desinfiziert wurde, ergaben sich für das Rohwasser bereits THM-Werte um 10 µg/l. Durch die Elektrolyse erhöhten sich die Werte sowohl im kalten als auch warmen Leitungswasser nur geringfügig oder blieben auf dem gleichen Niveau.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Temperatur des Wassers einen großen Einfluss auf die mit dem DPD-Verfahren ermittelten Chlorkonzentrationen hatte. Nach bisherigem Kenntnisstand und unter Berücksichtigung der verfügbaren analytischen Möglichkeiten ist dennoch nicht davon auszugehen, dass - so wie die Ergebnisse zeigen – weniger Chlor gebildet wird. Vielmehr wird Chlor nur weniger beständig sein

und die Reaktionen laufen schneller ab. Dadurch spiegeln die zeitversetzten DPD-Messungen nicht die reale Situation wider.

Die systematische und vor allem exakte Untersuchung von Desinfektionsprozessen der *In-line*-Elektrolyse im Warmwasserbereich zählte nicht zu den zentralen Punkten dieses Projekts, weil dazu die technischen und analytischen Möglichkeiten noch nicht ausgereift sind.

4.1.6 Vergleich der Anlagen

Ein Vergleich der Anlagen auf Basis der Elektrolysebedingungen ist aufgrund der verschiedenen Arbeitsbereiche nicht möglich. Daher werden die Ergebnisse der Versuche mit Modellwasser herangezogen, bei denen die Elektrolysebedingungen so eingestellt wurden, dass sich eine Chlor- bzw. DPD-Äquivalentkonzentration von 0,3 mg/l ergab.

Im Bild 63 sind für die verschiedenen Zellen die resultierende Chlor- bzw. DPD-Äquivalentbildungsrate in mg pro Ah, die Bromat-, die Chlorat- sowie die Perchloratkonzentration im Ablauf der Zellen bei der Erzeugung von 0,3 mg/l Chlor bzw. DPD-Äquivalenten im harten Modellwasser ohne TOC-Zugabe aufgeführt. Die spezifischen Ladungseinträge unterscheiden sich kaum. Der Wert ist bei Anlage C etwas höher als die bei den anderen. Dies macht sich auch in der Höhe der Chlorbildungsrate bemerkbar. Im Vergleich zu den anderen Elektrolysezellen mit Mischoxidelektroden (Zellen A und B) weist die Zelle C die geringste Effizienz auf.

Dazu ist anzumerken, dass es sich bei Zelle C um eine Laborzelle und keine technische Zelle handelt, die hinsichtlich Volumenstrom und Stromdichte für Wässer mit sehr geringen Chloridkonzentrationen im Bereich von 5 mg/l ausgelegt ist.¹

Zelle D, die mit BDD-Elektroden arbeitet, weist mit 190 mg DPD-Äquivalenten/Ah die zweithöchste Effizienz auf. Allerdings werden bei dieser Zelle im Vergleich zu den Zellen mit Mischoxidelektroden große Mengen an Chlorat und Perchlorat gebildet. Bei den Zellen A – C wurde Chlorat nur in geringen Konzentrationen unter 10 µg/l

¹ Bei Wässern mit 20 mg/l Chlorid und mehr arbeitet die Zelle im nicht linearen Bereich mit ungünstigerer Potentiallage und Stromausbeute. Für die Wirtschaftlichkeit entscheidend ist jedoch die benötigte elektrische Leistung, in welche die Betriebsspannung mit eingeht.

nachgewiesen. Perchlorat hat sich bei A, B und C unter den Versuchsbedingungen nicht gebildet. Bromat wurde bei allen Zellen nicht gebildet. Insgesamt gab es bei den Anlagen mit Mischoxidelektroden keine signifikanten Unterschiede bezüglich der gebildeten Nebenprodukte.

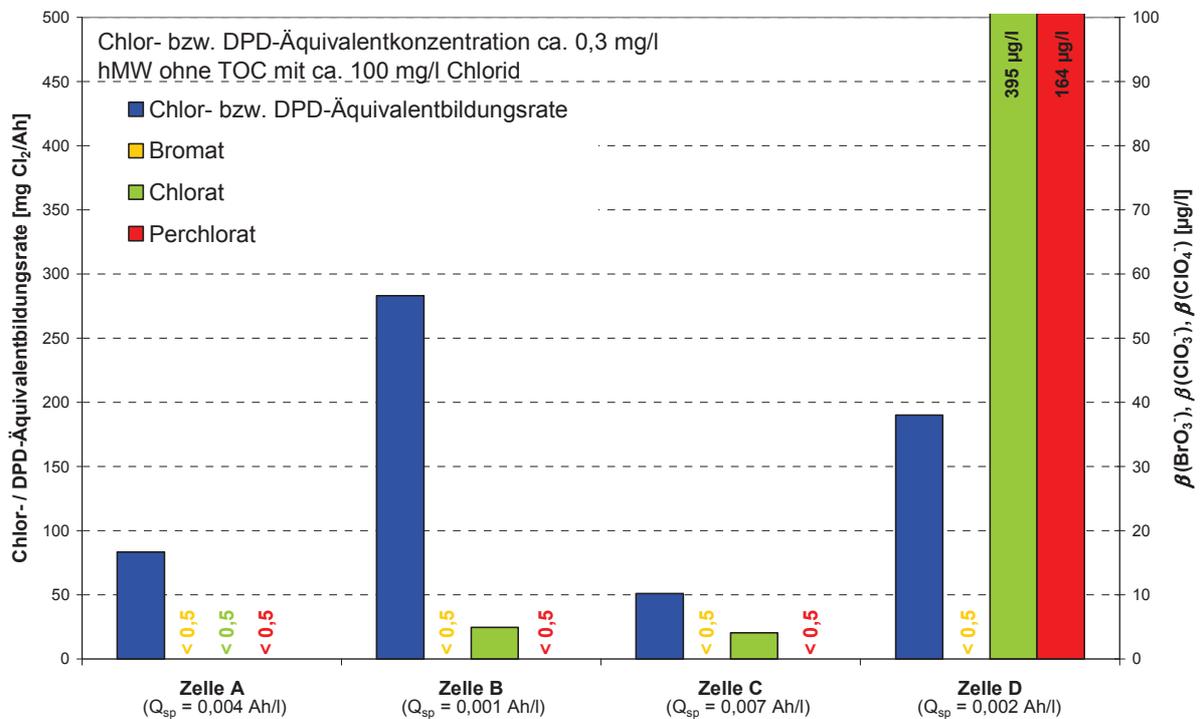


Bild 63: Chlor- bzw. DPD-Äquivalentbildungsrate, Bromat-, Chlorat- und Perchloratkonzentration im Ablauf der verschiedenen Zellen bei Erzeugung von 0,3 mg/l Chlor bzw. DPD-Äquivalenten im harten Modellwasser ohne TOC

Im Bild 64 sind für die verschiedenen Zellen die resultierende Chlor- bzw. DPD-Äquivalentbildungsrate, die Chlorat- und die Perchloratkonzentration sowie die Summe der THMs nach 30 min im Ablauf der Zellen bei der Erzeugung von 0,3 mg/l Chlor bzw. DPD-Äquivalenten im harten Modellwasser mit 5 mg/l TOC dargestellt. Aufgrund der TOC-Zugabe und der damit verbundenen Oxidationsmittelzehrung musste für die Erzeugung von 0,3 mg/l Chlor bzw. DPD-Äquivalenten mehr Ladung pro Liter eingebracht werden. (vgl. Bild 63 und Bild 64). Dadurch nimmt auch die Chlor- bzw. DPD-Äquivalentbildungsrate ab. Im Vergleich zum harten, TOC-freien Modellwasser sind die Chlorat- und Perchloratkonzentrationen bei Zelle D weiter angestiegen. Ein Anstieg der Chloratkonzentration im TOC-haltigen Modellwasser

war auch bei Anlage B zu verzeichnen. Der Wert lag aber im Gegensatz zu den Werten von Zelle D unterhalb des Richtwerts für Trinkwasser. Bei den Zellen A und C wurde kein Chlorat bzw. nur in geringer Konzentration gefunden. Die THM-Bildung war bei allen Anlagen trotz der vergleichsweise hohen TOC-Konzentration mit max. 3 µg/l in der Summe gering. Hier gab es im Gegensatz zu den Anionen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Anlagen mit Mischoxidelektroden und der mit BDD-Elektroden.

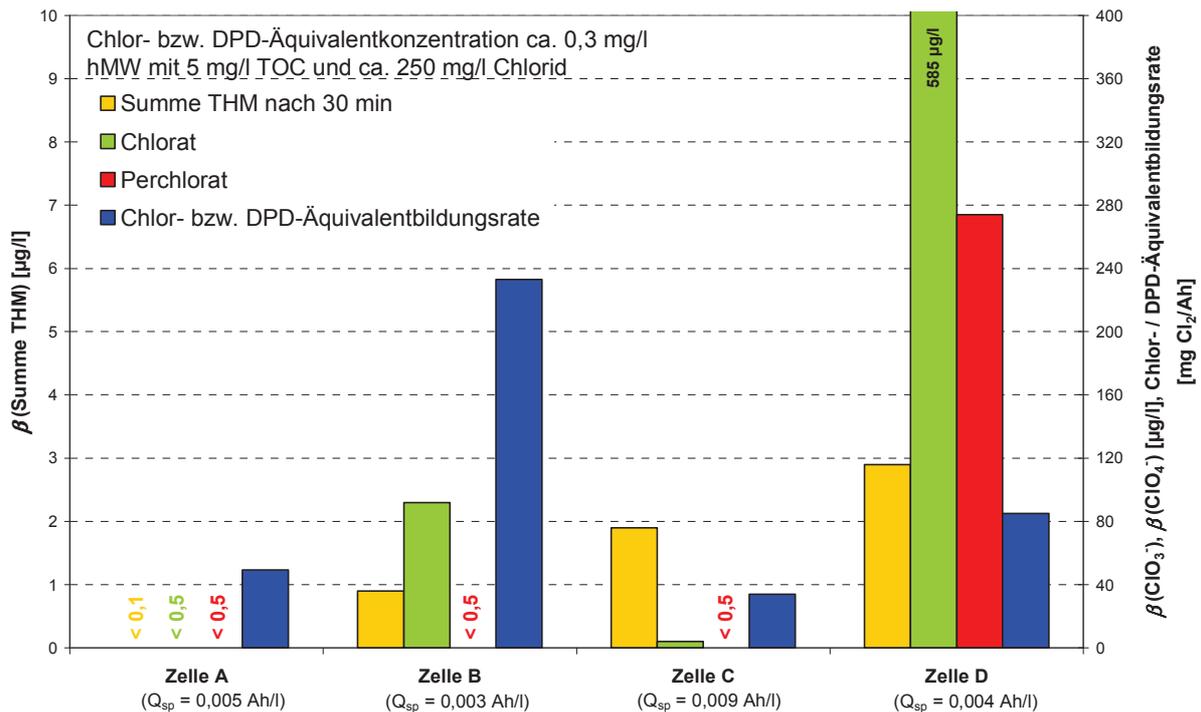


Bild 64: Summe der THM nach 30 min, Chlorat- und Perchloratkonzentration sowie Chlor- bzw. DPD-Äquivalentbildungsrate im Ablauf der verschiedenen Zellen bei Erzeugung von 0,3 mg/l Chlor bzw. DPD-Äquivalenten im harten Modellwasser mit Zugabe von 5 mg/l TOC

Fazit des Anlagenvergleiches:

Die Ergebnisse der Versuche mit Modellwasser zeigen, dass die Nebenproduktbildung der Anlagen mit Mischoxidelektroden relativ vergleichbar ist, auch wenn es hinsichtlich der Chlorbildungsrate Unterschiede gibt. Die Anlage mit BDD-Elektroden weist ein anderes Spektrum der Nebenprodukte auf. Im Vergleich zu den Anlagen mit Mischoxidelektroden wird neben Chlorat in hohen Konzentrationen Perchlorat gebildet. Des Weiteren erzeugt diese Anlage zusätzlich zu Chlor andere Oxidationsmittel wie z.B. OH-Radikale.

4.2 Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Nitrat

Nitrat kann an der Kathode zu Nitrit reduziert werden. Die Umsatzraten hängen von der Zusammensetzung des Wassers und den Bedingungen der Elektrolyse ab. Allerdings kann das gebildete Nitrit in einer Folgereaktion mit Chlor auch wieder zu Nitrat oxidiert werden. Da für Nitrit nach der TrinkwV 2001 ein Grenzwert von 0,5 mg/l einzuhalten ist, war zu klären, inwiefern die Nitratreduktion für den Betrieb der Anlagen von Bedeutung ist. Im Abschlussbericht des DVGW-Forschungsvorhabens W 4/05/06 zu den Untersuchungen der Elektrolyseanlagen zur Herstellung von Chlor aus Sole wurden hierzu bereits Aussagen gemacht [Schmidt, 2009].

Im Laborversuch wurde zunächst mit Hilfe der UV-VIS-Methode eine Kalibrierung für Nitrit erstellt (siehe Anlage 7). In einem weiteren Schritt wurde die notwendige Chlorkonzentration für die Umsetzung von 1 Mol Nitrit ermittelt. Hierzu wurden jeweils 60 mg/l Nitrit vorgelegt und verschiedene Chlordosen zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurden ein UV-VIS-Spektrum der Lösungen aufgenommen (siehe Bild 65). Über die Extinktion im Maximum des Nitritpeaks wurde die verbleibende Nitritkonzentration ermittelt. Die Messwerte hierzu befinden sich in Anlage 7. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine vollständige Umsetzung des Nitrits ein Chlorüberschuss vorliegen muss. Für die Umsetzung von 1 Mol Nitrit sind ca. 1,7 Mol Chlor erforderlich.

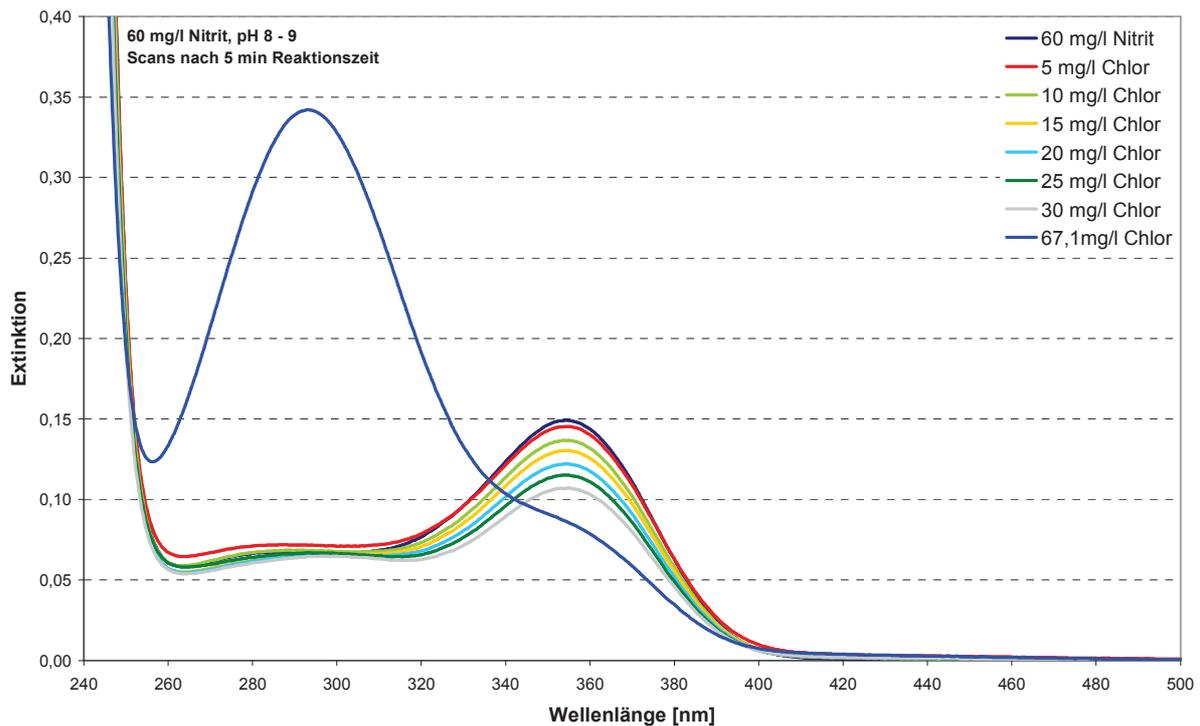


Bild 65: Scans nach Zugabe verschiedener Chlordosen zu jeweils 60 mg/l Nitrit und 5 min Reaktionszeit im basischen Milieu

Im Ergebnis der Untersuchungen mit den kleintechnischen Versuchsanlagen der verschiedenen Hersteller ist festzustellen, dass im Ablauf der Anlagen der Nitritgehalt unter allen untersuchten Bedingungen deutlich unter dem Grenzwert lag. Es war keine signifikante Nitritbildung zu verzeichnen. In den meisten Fällen war die Nitritkonzentration im Ablauf geringer als im Zulauf. Somit kann eine verstärkte Nitratreduktion bzw. Nitritbildung an der Kathode unter Praxisbedingungen ausgeschlossen werden. Der Nitratgehalt im Wasser kann somit beim Betrieb der Anlagen vernachlässigt werden.

5. Entwurf der Prüfvorschrift

Im Ergebnis der Untersuchungen ist nach Ansicht der Projektpartner der Einsatz der *In-line*-Elektrolyseanlagen mit Mischoxidelektroden für die Trinkwasserdesinfektion vorstellbar, auch wenn in Bezug auf die Langzeitstabilität der Generatoren und der kontinuierlichen Wirkstoffbildung in Phasen der Elektrodenregeneration noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht. Es ist davon auszugehen, dass für die Zulassung der Anlagen im Trinkwasserbereich eine Prüfung gefordert wird. Daher wurde für die Anlagen mit Mischoxidelektroden ein Entwurf für eine Prüfvorschrift erarbeitet, der als Grundlage für eine Zertifizierung dienen könnte. Die Anlagen mit BDD-Elektroden werden darin aufgrund der in hoher Konzentration gebildeten anorganischen Nebenprodukte nicht berücksichtigt. Der Entwurf der Prüfvorschrift ist in Anlage 8 aufgeführt.

Bevor die *In-line*-Anlagen in der Praxis eingesetzt werden können, müssen laut dem Entwurf der Prüfvorschrift vier Kriterien erfüllt werden:

1. Nachweis, dass die Zellen nur Chlor produzieren
2. Einhaltung der Grenz- und Richtwerte der trinkwasserrelevanten Nebenprodukte (Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat, THMs)
3. Nachweis der kontinuierlichen Wirkstoffbildung auch in Phasen der Regeneration der Generatoren
4. Langzeitstabilität der Generatoren

Der Entwurf sieht für den Test der Kriterien 1 und 2 einstündige Versuche mit weichem und hartem Modellwasser ohne TOC vor, um für alle getesteten Anlagen vergleichbare Bedingungen zu haben. Die Untersuchungen zur Erfüllung der Kriterien 3 und 4 können mit Realwasser durchgeführt werden. Für den Langzeittest wird eine Dauer von 30 Tagen vorgeschlagen. In dieser Zeit muss die Anlage eine bestimmte Chlorkonzentration kontinuierlich - auch während der Regeneration der Elektroden – im Reinwasser sicherstellen. In diesem Zusammenhang sind auch die THM-Bildung und die trinkwasserrelevanten anorganischen Nebenprodukte (Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat) zu untersuchen.

Für potentielle Anwender sieht der Entwurf zudem noch die Erstellung sogenannter Kennliniendiagramme vor. Sie sollen die Auswahl der für die jeweilige Anwendung

optimalen Elektrolysezelle erleichtern. Im Bild 66 ist beispielhaft ein Kennliniendiagramm für Anlage A abgebildet. Für die Kennlinien wurden drei Wässer mit verschiedener Härte eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Härte keinen signifikanten Einfluss auf die Chlorkonzentration hatte, so dass hier nur das Kennliniendiagramm für weiches Modellwasser mit einer Härte von 5 °dH aufgeführt ist. Die Kennliniendiagramme der Anlagen B und C befinden sich in Anlage 9. Bei bekannter Chloridkonzentration im Wasser sowie der zur Desinfektion notwendigen Chlordosis kann aus den Diagrammen der notwendige Ladungseintrag abgelesen werden. Dieser stellt den Quotient aus der Stromstärke und dem Durchfluss dar. Bei bekanntem Durchsatz kann somit auf die Stromstärke und in einem weiteren Schritt auf den Stromverbrauch bzw. die Energiekosten geschlossen werden.

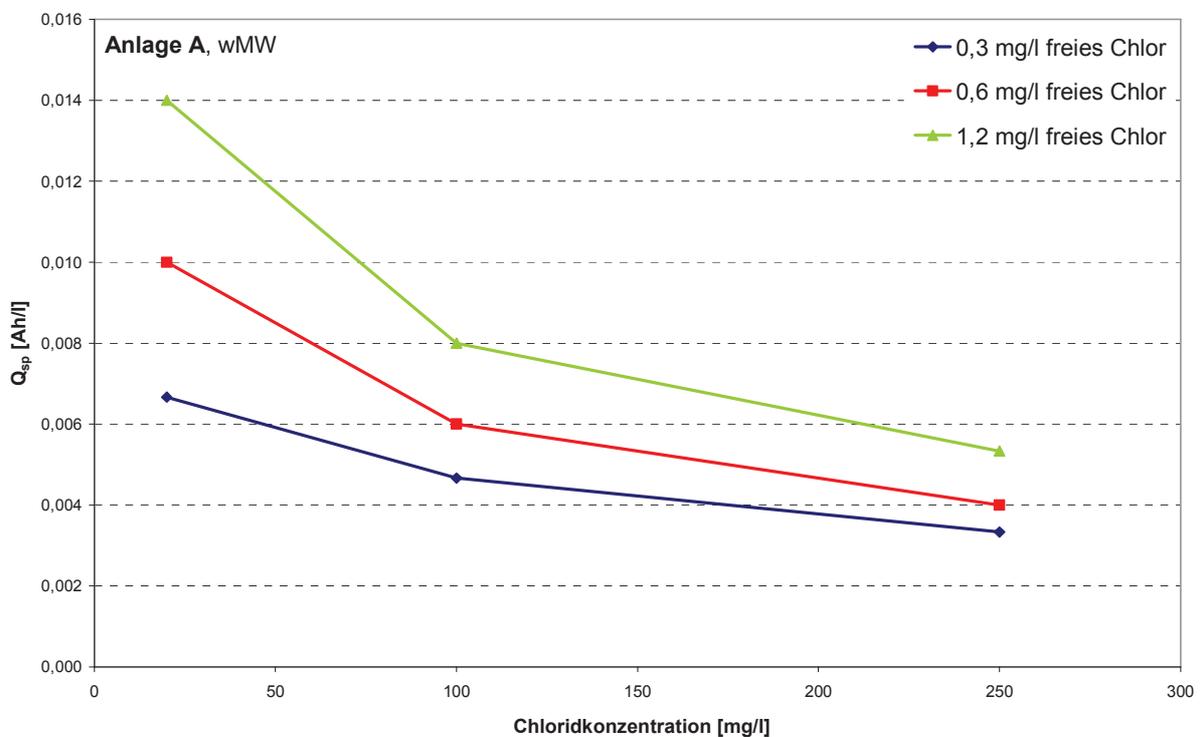


Bild 66: Beispielhaftes Kennliniendiagramm für Anlage A

An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass im Rahmen dieses Forschungsprojektes nur ein Entwurf für eine mögliche Prüfgrundlage erstellt wurde. Letztendlich liegt die Entscheidung über die Aufnahme des Verfahrens in die Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der TrinkwV beim Umweltbundesamt.

6. Zusammenfassung

Die Aufgabe des TZW-Projektes bestand darin *In-line*-Elektrolysezellen von vier verschiedenen Herstellern bezüglich der Bildung desinfizierender Agenzien und unerwünschter Nebenprodukte zu untersuchen. Drei dieser Anlagen arbeiteten mit Mischoxidelektroden, deren genaue Zusammensetzung nur dem jeweiligen Hersteller bekannt ist. Die vierte Elektrolysezelle arbeitete mit BDD-Elektroden.

Im Verlauf der Arbeiten wurden nach DIN genormte und neu entwickelte Analysenverfahren eingesetzt.

Bei allen Anlagen wurde das desinfizierende Agens direkt im Wasserstrom gebildet, indem das im Wasser enthaltene Chlorid an der Anode zu Chlor oxidiert wird, welches in einer Folgereaktion zu hypochloriger Säure oder Hypochlorit weiterreagiert. Die Zelle mit BDD-Elektroden bildet nach Angaben des Herstellers zusätzlich Hydroxylradikale, die ebenfalls desinfizierend wirken sollen.

Im Ergebnis der Untersuchungen wird deutlich, dass sich das Spektrum der gebildeten Desinfektions- bzw. Oxidationsmittel sowie der Nebenprodukte in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial unterscheidet. Daher werden die Ergebnisse der Anlagen mit Mischoxidelektroden und der Anlage mit BDD-Elektroden getrennt zusammengefasst.

Für die Qualitätsbewertung der gebildeten Desinfektionsmittel sowie Nebenprodukte im Ablauf der Elektrolysezellen mit Mischoxidelektroden sind nachfolgende Punkte festzustellen:

- 1) Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Anlagen A, B und C jeweils reines Chlor produzieren. Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurde für die Identifizierung der Wirkstoffe neben der nach DIN genormten DPD- Methode ein neues und selektiveres Verfahren auf der Basis der UV-VIS-Spektroskopie angewendet.
- 2) Die Chlorkonzentration wird von der Stromdichte, dem Durchfluss und der Chloridkonzentration im Wasser bestimmt. Je höher die Stromdichte und die Chloridkonzentration sind desto mehr Chlor wird gebildet. Hingegen bewirkt eine Durchflusserhöhung eine Verringerung der Chlorkonzentration.

- 3) Infolge der Elektrolyse werden Halogenoxidionen gebildet. Dazu zählen Chlorat und Bromat. Die Komponenten Chlorit und Perchlorat wurden bei keiner Zelle nachgewiesen.
- 4) Der Chloratgehalt steigt während der Betriebszeit an, wobei die Werte unabhängig von den Elektrolysebedingungen innerhalb der 60minütigen Versuche jeweils unter 200 µg/l lagen.
- 5) Bromat bildete sich nur bei vergleichsweise hohen Bromidausgangskonzentrationen (> 100 µg/l). Zu Grenzwertüberschreitungen kam es dabei nur bei Bromidgehalten von mehr als 2500 µg/l, die für Trinkwasser nicht relevant sind.
- 6) Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die Nitratreduktion an der Kathode zu Nitrit vernachlässigbar ist. In der Regel waren die Nitritwerte im Ablauf der Elektrolysezellen geringer als im Zulauf.
- 7) Die THM-Bildung im Ablauf der Elektrolysezellen ist mit der herkömmlichen Chlorung mit Hypochloritlösung vergleichbar. Dies ist als ein zusätzliches Indiz für die Vergleichbarkeit des bei der Elektrolyse gebildeten Chlors anzusehen.

Im Ergebnis der Untersuchungen sind für die Anlage mit BDD-Elektroden folgende Punkte festzuhalten:

- 1) An den Elektroden werden Hydroxylradikale gebildet. Mit dem DPD-Verfahren wurde die Bildung eines Oxidationsmittels festgestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass freies Chlor entsteht. Aufgrund der örtlichen Gegebenheiten am Versuchsstandort stand die UV-VIS-Methode zur Identifizierung der gebildeten Desinfektionsmittel nicht zur Verfügung, so dass genauere Aussagen für diese Zelle nicht gemacht werden können.
- 2) Die mit der DPD-Methode gemessenen DPD-Äquivalente sind in gleicher Weise von der Stromdichte, dem Durchfluss und der Chloridkonzentration abhängig wie die Bildung von Chlor bei den Anlagen mit Mischoxidelektroden.
- 3) Durch die Elektrolyse kommt es zur Bildung von Halogenoxidionen. Dabei entsteht neben Bromat und Chlorat auch Perchlorat. Chlorit wurde im Ablauf der Zelle nicht nachgewiesen.

- 4) Sowohl die Chlorat- als auch die Perchloratkonzentration steigt während der Betriebszeit der Anlage an. Dabei liegen die Chlorat- und Perchloratkonzentrationen deutlich über den Richtwerten, die für Trinkwasser gelten bzw. zu erwarten sind.
- 5) Die Chlorat- und Perchloratbildung kann durch die Wahl niedriger Stromdichten und hoher Durchflüsse verringert werden. Zudem wirkt sich eine geringe Chloridkonzentration im Wasser positiv aus. Es konnte allerdings aus versuchstechnischen Gründen nicht überprüft werden, ob unter solchen Betriebsbedingungen die Desinfektionswirksamkeit gegeben ist.
- 6) Bromat wird insbesondere bei einer hohen Bromidausgangskonzentration ($> 2500 \mu\text{g/l}$) gebildet. Unter diesen Bedingungen kam es zur Grenzwertüberschreitung. Bromidwerte in dieser Größenordnung sind jedoch in Deutschland nicht in den Trinkwässern enthalten. Liegt die Bromidkonzentration im Wasser unter $100 \mu\text{g/l}$, dem praxisrelevanten Bereich, ist mit einer Bromatkonzentration unterhalb des Grenzwertes zu rechnen. Bei Bromidkonzentration von über $100 \mu\text{g/l}$ ist die Einhaltung des Bromatgrenzwertes von den Betriebsbedingungen der Anlagen abhängig.
- 7) Die THM-Bildung ist mit der herkömmlichen Chlorung mit Hypochloritlösung vergleichbar.

7. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen der Anlagen mit Mischoxidelektroden werden die Anforderungen der TrinkwV 2001 im Hinblick auf die Reinheit der gebildeten Desinfektionsmittel und der Nebenproduktbildung erfüllt, so dass ein Einsatz derartiger Anlagen zur Trinkwasserdesinfektion vorstellbar ist. Dennoch sollten folgende Dinge beachtet werden:

- 1) Im Fall der Aufnahme des Verfahrens in die Liste nach §11 der TrinkwV 2001 sollte vor Einsatz der Elektrolysezellen für die Trinkwasserdesinfektion die in der Prüfvorschrift geforderten Kriterien in standardisierten Tests nachgewiesen werden.
- 2) Im Hinblick auf die ansteigende Chloratbildung innerhalb der Betriebszeit sind die Reinigungsintervalle entsprechend auf die Wasserqualität anzupassen. Bei ausreichend kurzen Intervallen sollte die Chloratbildung beherrschbar sein und Richtwertüberschreitungen sollten nicht auftreten.
- 3) Bei der Auslegung der Zellen bzw. bei der Festlegung der Elektrolysebedingungen (Stromdichte, Durchfluss) sollte neben dem Chlorid- auch der Bromidgehalt im Wasser ermittelt werden, um Grenzwertüberschreitungen für Bromat zu vermeiden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Anlage D zeigen, dass die Zelle aufgrund des hohen Oxidationspotentials der BDD-Elektroden und der damit verbundenen Chlorat- und Perchloratbildung für die Trinkwasserdesinfektion derzeit nicht geeignet ist.

Danksagung

Das TZW dankt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. sowie den beteiligten Firmen (in alphabetischer Reihenfolge: ecotron GmbH, Hydrosystemtechnik GmbH, newtec Umwelttechnik GmbH und RWO GmbH – Veolia Water Solutions & Technologies) für die finanzielle Förderung des Verbundprojektes sowie die Bereitstellung der kleintechnischen Versuchsanlagen.

Des Weiteren möchten wir uns bei allen Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Quellenverzeichnis

- Bergmann, M. E. H., Koparal, S.: The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection, *Electrochimica Acta*, 50, 5218 – 5228 (2005).
- Bergmann, M. E. H., Rollin, J., Iourtchouk, T.: The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes, *Electrochimica Acta*, 54, 2102 – 2107 (2009).
- Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, Vol. 45, Nr. 10, 827-845: Bekanntmachung des Bundesministeriums für Gesundheit, Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001 (2002).
- DEGUSSA: Analysenmethode zur photometrischen Bestimmung von Chlordioxid, freiem und gebundenem Chlor und Chlorit mit N,N-Diethyl-1,4-phenylen-diammoniumsulfat (DPD) in Trinkwässern, DEGUSSA AG, 1990.
- Dieter, H.H.: Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (WaBoLu), Niederschrift zur Beratung der Chloratproblematik im Wasserwerk Coswig. Landratsamt des Landkreises Meißen, Meißen, 1997.
- DIN 38406-3: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 3: Bestimmung von Calcium und Magnesium durch komplexometrische Titration, Deutsche Fassung, März 2002.
- DIN 38408-3: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) – Teil 3: Bestimmung von Ozon (G3), April 2011.
- DIN EN 26777: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777: 1984), Deutsche Fassung, April 1993.
- DIN EN ISO 10301: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren, Deutsche Fassung, August 1997.

- DIN EN ISO 10304-1: Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat, Deutsche Fassung, Deutsche Fassung, Juli 2009.
- DIN EN ISO 10304-4: Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie – Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser, Deutsche Fassung, Juli 1999.
- DIN EN ISO 7393-2-G4-2: Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor. Teil 2: Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen, Deutsche Fassung, April 2000.
- DIN EN ISO 9562: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX), Deutsche Fassung, Februar 2005.
- DVGW-Technische Regel, Arbeitsblatt W229, Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor und Hypochlorit, DVGW Bonn Mai 2008, ISSN 0176-3504.
- DVGW-Technische Regel, Arbeitsblatt W290, Trinkwasserdesinfektion – Einsatz- und Anforderungskriterien, DVGW Bonn Februar 2005, ISSN 0176-3504
- Flyunt, R., Leitzke, A., Mark, G., Mvula, E., Reisz, E., Schick, R. von Sonntag, C.: Determination of $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, and Hydroperoxide Yields in Ozone Reactions in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B.*, 170, 7242 – 7253 (2003).
- Gordon, G.: Measuring Oxidant Species in Electrolyzed Salt Brine Solutions, *J. AWWA*, 95, 111 – 120 (Oktober 2002).
- Hamm, B.: Field report: DBP Reduction Using Mixed Oxidants Generated on Site, *J. AWWA*, 95, 49 – 53 (November 2002).
- Michaud, P. A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., Comninellis, Ch.: Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 151-154 (2003).
- Nash, T.: The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction, *Biochem. J.*, 55, 416 – 421 (1953).

Schmidt, W., Nüske, G., Fischer, M.: Untersuchungen von marktüblichen Elektrolyseanlagen zur Herstellung chlorhaltiger Desinfektionsmittel aus Sole im Wasserwerk, DVGW-Forschungsvorhaben W 4/05/06 (2009).

Schmidt, W., Nüske, G., Fischer, M.: Trinkwasserdesinfektion mit Chlor – Untersuchung von marktüblichen Elektrolyseanlagen zur Herstellung chlorhaltiger Desinfektionsmittel aus Sole im Wasserwerk, DVGW energie / wasser-praxis, Ausgabe 1, 48 – 53 (2010)

Trinkwasserverordnung vom 21.Mai 2001 (BGBl. I S. 959) in der Fassung der Bekanntmachung vom 28.November 2011 (BGBl. I S. 2370).

US-EPA: United States Environmental Protection Agency: Interim Drinking Water Health Advisory For Perchlorate, 822-R-08-025 (Dezember 2008).

Anlagenverzeichnis

Anlage 1:	Zusammensetzung der Modellwässer.....	99
Anlage 2:	Übersicht der Versuche.....	100
Anlage 3:	Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle A.....	104
Anlage 4:	Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle B.....	107
Anlage 5:	Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle C.....	108
Anlage 6:	Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle D.....	111
Anlage 7:	Ergebnisse der Laboruntersuchungen zum Einfluss von	114
Anlage 8:	Entwurf der Prüfvorschrift für elektrochemische <i>In-line</i> -.....	116
Anlage 9:	Kennliniendiagramme der Elektrolysezellen B und C.....	134

Anlage 1: Zusammensetzung der Modellwässer

A – Ansätze der verwendeten Stammlösungen für jeweils 1l deionisiertes Wasser:

Calciumchlorid	86,9 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Magnesiumsulfat	77,85 g $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
Natriumchlorid	1,649 g NaCl
Natriumhydrogencarbonat	67,2 g NaHCO_3
Natriumnitrat	1,371 g NaNO_3
Kaliumbromid	1,489 g KBr
Kaliumiodid	1,31 g KI
Albumin aus Rinderserum (BSA)	2 g BSA

Huminsäure: In einem Becherglas werden 2 g Huminsäure (Fa. Roth, Artikelnr. 7821.1) mit 10 ml Natronlauge (2 N) und ca. 50 ml deionisiertem Wasser versetzt und 30 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die Lösung in einen 2-Liter-Maßkolben überführt und zur Hälfte mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Danach wurden 5,6 ml Schwefelsäure (2 N) zugegeben und zum Schluss der Maßkolben bis zur Markierung aufgefüllt.

B – Zugabemengen der Stammlösungen bzw. Salze für 1l Modellwasser

Stammlösung	Weiches Modellwasser	Hartes Modellwasser
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	0,5	2,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	2,0	6,6
NaHCO_3 [ml]	2,5	2,5
KBr [ml]	0,1	1,0
NaNO_3 [ml]	10	50
KI [ml]	-	0,1
NaCl [g] (für 250 mg/l Chlorid)	-	0,239
<i>Bei Zugabe von 5 mg/l TOC:</i>		
BSA [ml]	2,5 (entspricht ca. 2,5 mg C)	
Huminsäure [ml]	14 (entspricht ca. 2,5 mg C)	

Anlage 2: Übersicht der Versuche

Tabelle 12: Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle A

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l
I	1	Howi v.D.	30	35	75	0.007
	2				75	0.005
	3				75	0.004
	4				100	0.009
	5				100	0.007
	6				100	0.005
	7				120	0.011
	8	BW Berlin	95	190	120	0.023
II	1	Howi v.D.	250	35	75	0.007
	2				100	0.009
	3				120	0.011
III	1	Howi v.D.	30	2500	120	0.011
IV	1	Howi v.D.	250	2500	120	0.011
V	1	kaltes LW Dresden	30	35	120	0.011
	2	warmes LW Dresden	30	35	120	0.011
VI	1	weiches MW	20	0.1	120	0.011
	2				72	0.007
VII	1	hartes MW	100	1	120	0.011
	2				45	0.004
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	20	0.1	120	0.011
IX	1	hartes MW mit 5 mg/l TOC	100	1	120	0.011
	2				50	0.005

Tabelle 13: Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle B

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l
I	1	Howi v.D.	30	35	58	0,002
II	1	Howi v.D.	250	35	58	0,002
III	1	Howi v.D.	30	2500	58	0,002
IV	1	Howi v.D.	250	2500	58	0,002
V	1	kaltes LW Dresden warmes LW Dresden	30	35	58	0,002
	2				58	0,002
VI	1	weiches MW	20	0,1	58	0,002
VII	1	hartes MW	100	1	58	0,002
	2				35	0,001
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	20	0,1	58	0,002
IX	1	hartes MW mit 5 mg/L TOC	100	1	58	0,002
	2				104	0,003

Tabelle 14: Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle C

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l
I	1	Howi v.D.	30	35	5	0,003
	2				15	0,007
	3				26	0,012
	4				50	0,240
	5				76	0,036
II	1	Howi v.D.	250	35	15	0,007
	2				50	0,024
III	1	Howi v.D.	30	2500	5	0,003
	2				50	0,024
	3			500	5	0,003
	4				15	0,007
IV	1	Howi v.D.	250	500	5	0,003
	2				15	0,007
V	1	kaltes LW Dresden	30	35	15	0,007
	2	warmes LW Dresden			15	0,007
VI	1	weiches MW	20	0,1	26	0,012
	2				21	0,010
VII	1	hartes MW	250	1	26	0,012
	2				15	0,007
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	20	0,1	26	0,012
	2				37	0,018
IX	1	hartes MW mit 5 mg/l TOC	250	1	26	0,012
	2				18	0,009

Tabelle 15: Übersicht der Versuche mit der Elektrolysezelle D

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l
I	1 2	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	30	65	143 214	0,008 0,012
	3	TW Berlin + UO-Wasser (1:1) + <i>t</i> -Butanol	30	65	214	0,012
	4	BW Berlin + UO-Wasser (1:4)	35	80	214	0,012
	5	BW Berlin + UO-Wasser (1:4) + <i>t</i> -Butanol	35	80	214	0,012
II	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	250	65	214	0,012
III	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	30	2500	214	0,012
IV	1	weiches MW	20	0,1	429	0,024
V	1 2	hartes MW	250	1	143 35,7	0,008 0,002
	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	20	0,1	429	0,024
VII	1 2	hartes MW mit 5mg/l TOC	250	1	35,7 71,4	0,002 0,004

Anlage 3: Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle A

Tabelle 16: Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle A

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l	mittlere Chlorkonz. mg/l	Chlorbildungsrate mg Cl ₂ /Ah	Summe THM		Rohwasser µg/l	Chlorat Max nach 60 min µg/l	Δ[ClO ₃] µg/l	Perchlorat µg/l	Bromat µg/l	Rohwasser µg/l	Nitrit Max nach 60 min µg/l	Δ[NO ₂] µg/l	AOX	
									nach 30 min µg/l	nach 2 h µg/l									nach 30 min µg/l	nach 2h µg/l
I	1	Howi v.D.	30	31,9	75	0,007	0,42	61	4,6	13,4	4,4	15,5	11,1	< 0,5	< 0,5	4,5	3,1	1,4	-	28
	2			32,4	75	0,005	0,28	54	4,1	11,3	4,4	11,8	7,4	< 0,5	< 0,5	4,8	3,3	1,5	-	30
	3			33,3	75	0,004	0,19	51	< 0,1	2,5	5,0	8,4	3,4	< 0,5	< 0,5	5,0	3,5	1,5	-	23
	4			33,6	100	0,009	0,65	70	< 0,1	2,8	5,2	42,5	37,3	< 0,5	< 0,5	n.g.	n.g.	n.g.	30	32
	5			34,4	100	0,007	0,41	59	3,8	10,8	4,7	17,0	12,3	< 0,5	< 0,5	7,5	4,1	3,4	-	30
	6			33,7	100	0,005	0,27	54	< 0,1	3,0	5,0	11,4	6,4	< 0,5	< 0,5	6,2	3,8	2,4	-	28
	7			32,8	120	0,011	0,89	80	5,9	15,4	5,7	34,4	28,7	< 0,5	< 0,5	5,2	2,8	2,4	-	40
	8	BW Berlin	95	187,3	120	0,023	1,9	83	2,8	-	< 0,5	29,3	29,3	< 0,5	0,9	3,3	3,1	0,2	28	-
II	1	Howi v.D.	278	47,6	75	0,007	3,15	454	4,8	11,4	8,5	52,7	44,2	< 0,5	< 0,5	3,4	2,7	0,7	-	50
	2		262	50,9	100	0,009	4,21	454	3,3	7,4	7,8	91,3	83,5	< 0,5	< 0,5	3,0	n.a.	n.a.	-	42
	3		250	45,5	120	0,011	4,37	393	4,7	10,8	9,8	126,2	116,4	< 0,5	< 0,5	4,2	3,2	1,0	-	76
III	1	Howi v.D.	30	2766,0	120	0,011	0,88	79	12,7	27,6	7,9	41,8	33,9	< 0,5	26,3	4,0	3,9	0,1	-	48
IV	1	Howi v.D.	250	2848,0	120	0,011	4,28	384	11,4	30,5	9,5	119,8	110,3	< 0,5	36	5,0	2,4	2,6	-	58
V	1	kaltes LW	30	21,1	120	0,011	1,01	90	9,4	12,0	8,2	32,6	24,4	< 0,5	< 0,5	5,0	3,1	1,9	-	36
	2	warmes LW	30	27,4	120	0,011	0,14	13	8,9	10,3	8,4	10,9	2,5	< 0,5	< 0,5	6,0	6,5	-0,5	-	40
VI	1	weiches MW	24,7	111,0	120	0,011	0,86	163	< 0,1	-	< 0,5	13,0	13,0	< 0,5	< 0,5	3,3	4,5	-1,2	-	-
	2		25,4	115,0	71,9	0,007	0,31	47	< 0,1	-	< 0,5	3,8	3,8	< 0,5	< 0,5	4,0	5,7	-1,7	-	-
VII	1	hartes MW	128	1286,0	120	0,011	1,81	163	1,5	-	< 0,5	22,0	22,0	< 0,5	< 0,5	3,3	< 0,5	> 2,8	-	-
	2		112	1177,0	45,3	0,004	0,35	83	< 0,1	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	25	117,0	120	0,011	0,15	13	< 0,1	-	< 0,5	16,0	16,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	74	-
IX	1	hartes MW mit 5 mg/l TOC	324	1312,0	120	0,011	1,46	117	18,3	-	< 0,5	18,9	18,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	220	-
	2		306	n.g.	50,3	0,005	0,23	49	< 0,1	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	100	-

n.a. - nicht auswertbar

n.g. - nicht gemessen

Tabelle 17: Chlorkonzentration über die Betriebszeit im Langzeitversuch mit Zelle A
(120 A/m², 0,011 Ah/l) mit kaltem Leitungswasser

Betriebszeit min	β(freies Chlor) mg/l
2	0,92
5	1,08
10	1,00
15	0,99
30	1,06
60	1,04
90	0,94
120	0,97
150	0,99
180	0,81
Mittelwert	0,98
Standard- abweichung	0,08
relative Standard- abweichung [%]	8,05

Tabelle 18: Verlauf der Chlorkonzentration im Langzeitversuch mit Zelle A mit kaltem Leitungswasser (100 A/m²; 0,009 Ah/l) und Umpolung nach 2 Stunden:

Betriebszeit [min]	Laufzeit	
	1	2
1	0,87	0,91
2	1,04	0,79
3	0,91	0,91
4	1,00	0,86
5	0,88	0,96
6	1,04	1,07
7	0,98	0,86
8	0,92	0,96
9	1,00	1,01
10	0,97	1,06
20	0,94	0,95
30	0,92	1,02
40	0,94	0,98
50	0,99	0,89
60	0,99	0,94
70	0,99	1,11
80	0,89	0,97
90	0,95	0,88
100	0,80	0,91
110		0,97
120	0,92	0,97
Mittelwert		0,95
Standardabweichung		0,07
relative Standardabweichung		7,21

Anlage 4: Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle B

Tabelle 19: Ergebnisse der Versuche mit Elektrolysezelle B

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l	mittlere Chlorkonz. mg/l	Chlorbildungsrate mg Cl ₂ /Ah	Summe THM nach 30 min µg/l	Rohwasser µg/l	Chlorat Max nach 60 min µg/l	Δ[ClO ₃] µg/l	Perchlorat µg/l	Bromat µg/l	Rohwasser µg/l	Nitrit Max nach 60 min µg/l	Δ[NO ₂] µg/l	AOX nach 2h µg/l
I	1	Howi v.D.	30	31,7	58	0,002	0,19	129	< 0,1	6,8	14,7	7,9	< 0,5	< 0,5	5,6	5,6	0,0	21
II	1	Howi v.D.	250	50,1	58	0,002	1,30	864	< 0,1	5,8	32,3	26,5	< 0,5	< 0,5	3,4	n.a.	n.a.	49
III	1	Howi v.D.	30	3245	58	0,002	0,11	100	0,9	3,2	12,4	9,2	< 0,5	6,9	5,3	4,5	0,8	18
IV	1	Howi v.D.	250	3103	58	0,002	1,12	818	15,0	4,1	28,2	24,1	< 0,5	4,1	3,3	3,4	-0,1	46
V	1	kaltes LW	30	14,4	58	0,002	0,26	173	3,1	4,9	14,5	9,6	< 0,5	< 0,5	1,4	1,6	-0,2	34
	2	warmes LW	30	23,5	58	0,002	< 0,03	< 20	3,6	6,1	7,3	1,2	< 0,5	< 0,5	2,9	5,2	-2,3	27
VI	1	weiches MW	26,4	113	58	0,002	0,17	110	< 0,1	< 0,5	5,3	5,3	< 0,5	< 0,5	3,7	4,6	-0,9	-
VII	1	hartes MW	132,5	1392	58	0,002	0,46	303	< 0,1	< 0,5	10,3	10,3	< 0,5	< 0,5	14,0	7,4	6,6	-
	2	hartes MW	133,8	1321	38	0,001	0,26	283	< 0,1	< 0,5	4,9	4,9	< 0,5	< 0,5	9,0	10,6	-1,6	-
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	29,3	119	58	0,002	< 0,03	< 20	< 0,1	< 0,5	7,0	7,0	< 0,5	< 0,5	4,6	7,8	-3,2	21
IX	1	hartes MW mit 5 mg/l TOC	321	n.g.	58	0,002	0,05	56	< 0,1	< 0,5	26	26	< 0,5	< 0,5	n.g.	< 0,5	< 0,5	130
	2	hartes MW mit 5 mg/l TOC	315	1292	104,4	0,003	0,21	233	0,9	< 0,5	92	92	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	130

n.a. - nicht auswertbar

n.g. - nicht gemessen

Anlage 5: Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle C

Tabelle 20: Ergebnisse der Versuche mit Elektrolysezelle C

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Bromid µg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l	mittlere Chlorkonz. mg/l	Chlorbildungsrate mg Cl ₂ /Ah	Summe THM nach 30 min µg/l	Rohwasser µg/l	Chlorat Max nach 60 min µg/l	Δ[ClO ₃] µg/l	Perchlorat µg/l	Bromat µg/l	Rohwasser µg/l	Nitrit Max nach 60 min µg/l	Δ[NO ₂] µg/l	AOX nach 2h µg/l
I	1	Howi v.D.	35,4	31,2	5,3	0,003	< 0,03	< 20	< 0,1	6,7	7,1	0,4	< 0,5	< 0,5	4,0	4,9	-0,9	9
	2		29,8	32,8	15,0	0,007	0,40	54	< 0,1	3,6	6,4	2,8	< 0,5	< 0,5	3,6	3,2	0,4	20
	3		34,0	33,0	25,6	0,012	1,21	100	3,3	6,1	17,4	11,3	< 0,5	< 0,5	3,8	2,8	1,0	26
	4		35,9	31,8	50,0	0,024	2,34	100	6	6,7	56,1	49,4	< 0,5	< 0,5	3,6	5,1	-1,5	37
	5		37,4	37,7	75,5	0,036	3,51	99	7,9	6,7	192,0	185,3	< 0,5	< 0,5	7,3	6,4	0,9	39
II	1	Howi v.D.	262,0	48,0	15,0	0,007	3,08	440	3,5	3,8	11,5	7,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	29
	2		260,0	48,1	50,0	0,024	11,47	488	10,9	6,2	190,3	184,1	< 0,5	< 0,5	6,0	7,6	-1,6	50
III	1	Howi v.D.	34,2	2988,0	5,3	0,003	< 0,03	< 20	< 0,1	5,9	6,6	0,7	< 0,5	7,9	3,4	6,6	-3,2	25
	2		34,0	3303,0	50,0	0,024	2,27	96	22,5	5,6	72,1	66,5	< 0,5	82,0	3,4	4,0	-0,6	47
	3		31,9	680,0	5,3	0,003	< 0,03	< 20	< 0,1	4,4	5,1	0,7	< 0,5	4,6	5,7	6,2	-0,5	10
	4		34,3	708,0	15,0	0,007	0,54	77	4,2	< 0,5	11,4	11,4	< 0,5	8,6	8,1	6,3	1,8	19
IV	1	Howi v.D.	259,0	689,0	5,3	0,003	0,25	100	1,8	4,1	5,3	1,2	< 0,5	< 0,5	3,8	5,4	-1,6	67
	2		259,0	663,0	15,0	0,007	4,06	580	11,9	3,5	16,4	12,9	< 0,5	11,8	4,1	2,0	2,1	58
V	1	kaltes LW	36,1	16,4	15,0	0,007	0,57	81	7	6,0	10,5	4,5	< 0,5	< 0,5	3,7	4,2	-0,5	22
	2	warmes LW	32,7	23,7	15,0	0,007	< 0,03	< 10	4,5	5,7	5,7	0,0	< 0,5	< 0,5	4,6	6,5	-1,9	15
VI	1	weiches MW	27,0	115,0	25,6	0,012	0,52	43	< 0,1	< 0,5	7,7	7,7	< 0,5	4,3	3,0	3,6	-0,6	-
	2		26,0	120,0	21,3	0,010	0,36	36	< 0,1	< 0,5	4,9	4,9	< 0,5	4,0	3,8	8,0	-4,2	-
VII	1	hartes MW	133,0	1262,0	25,6	0,012	1,99	166	1,5	< 0,5	11,9	11,9	< 0,5	< 10,0	3,5	< 0,5	> 3,0	-
	2		138,0	1300,0	15,0	0,007	0,36	51	< 0,1	< 0,5	4,1	4,1	< 0,5	< 10,0	3,4	3,3	0,1	-
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	23,5	106,0	25,6	0,012	< 0,03	< 3	< 0,1	5,5	41,0	35,5	< 0,5	< 0,5	8,8	11,8	-3,0	31
	2		23,0	106,0	37,4	0,018	0,24	14	1,5	5,5	60,0	54,5	< 0,5	< 0,5	8,8	11,0	-2,2	31
IX	1	hartes MW mit 5 mg/l TOC	316,0	n.g.	25,6	0,012	1,89	158	28,2	n.g.	13,0	13,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	240
	2		304,0	1207,0	18,1	0,009	0,29	34	1,9	< 0,5	4,0	4,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	250

n.g. - nicht gemessen

Tabelle 21: Chlor- und Chloratkonzentration während des Langzeitversuchs mit kaltem Leitungswasser bei Zelle C mit (15 A/m², 0,007 Ah/l):

Betriebszeit min	β(freies Chlor) mg/l	β(ClO₃⁻) mg/l
0	-	6,0
30	0,45	9,4
60	0,44	9,3
120	0,48	9,6
180	0,58	10,7
240	0,44	10,1
300	0,48	10,2
360	0,53	10,2
420	0,51	10,2
480	0,47	10,2
540	0,47	9,8
600	0,46	10,1
Mittelwert	0,48	
Standardabweichung	0,04	
rel. Standardabweichung [%]	9,0	

Tabelle 22: Ergebnisse der NDMA-Messungen für zwei Proben vom Ablauf der Zelle C

		Probe 1	Probe 2
Wasser		Howi v.D.	Howi v.D. mit 250 mg/l Chlorid
j	[A/m ²]	15,0	50,0
Q _{sp}	[Ah/l]	0,007	0,024
Chlorid	[mg/l]	30,0	304,0
Bromid	[mg/l]	35,0	12,0
Chlorkonzentration	[mg/l]	0,4	11,5
N-Nitrosodimethylamin (NDMA)	ng/l	< 1	< 1
N-Nitrosoethylmethylamin (NEMA)	ng/l	< 2	< 2
N-Nitrosodiethylamin (NDEA)	ng/l	< 2	< 2
N-Nitrosodi-n-propylamin (NDPA)	ng/l	< 1	< 1
N-Nitrosodi-n-butylamin (NDBA)	ng/l	< 1	< 1
N-Nitrosopiperidin (NPIP)	ng/l	< 1	< 1
N-Nitrosopyrolidin (NPYR)	ng/l	< 1	< 1
N-Nitrosomorpholin (NMOR)	ng/l	< 1	< 1

Anlage 6: Ergebnisse der Untersuchungen mit Elektrolysezelle D

Tabelle 23: Ergebnisse der Versuche mit Zelle D

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid	Bromid	Stromdichte	Q _{sp}	DPD-Äquivalente	mittlere OH-Radikalkonz.	DPD-Äquivalentbildungsrate	Summe THM nach 30 min	Chlorat			Perchlorat Max nach 60 min	Bromat	Nitrit			AOX nach 2h
			mg/l	µg/l							A/m ²	Ah/l	mg/l Cl ₂			mg/l	mg Cl ₂ /Ah	µg/l	
I	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	30,9	48,7	143	0,008	0,11	n.g.	13,8	0,4	< 0,5	769	769	355	3,3	6,6	5,8	0,8	n.g.
	2		32,5	60,3	214	0,012	0,15	n.g.	12,5	0,5	< 0,5	851	851	941	2,9	7,2	8,1	-0,9	52
	3	TW Berlin + UO-Wasser (1:1) + <i>t</i> -Butanol	30,0	65,0	214	0,012	< 0,03	0,11	< 2,5	< 0,1	n.g.	178	178	142	2,3	20,9	19,9	1,0	n.g.
	4	BW Berlin + UO-Wasser (1:4)	35,0	80,0	214	0,012	0,19	n.g.	15,8	< 0,1	15,9	943	927,1	736	< 0,5	14,5	5,4	9,1	n.g.
	5	BW Berlin + UO-Wasser (1:4) + <i>t</i> -Butanol	35,0	80,0	214	0,012	< 0,03	0,11	< 2,5	< 0,1	n.g.	189	189	139	< 0,5	13,0	11,1	1,9	n.g.
II	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	235,1	67,3	214	0,012	1,98	n.g.	165,0	7,1	< 0,5	2071	2071	1134	2,1	6,2	4,6	1,6	130
III	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	30,6	3170,0	214	0,012	0,05	n.g.	4,2	0,9	< 0,5	816	816	938	86,8	7,9	12,1	-4,2	42
VI	1	weiches MW	27,0	113,0	429	0,024	0,24	n.g.	10,0	< 0,1	< 0,5	296	296	1750	9,6	8,8	22,0	-13,2	-
VII	1	hartes MW	271,0	1338,0	143	0,008	1,04	n.g.	130,0	< 0,1	< 0,5	906	906	904	< 0,5	< 0,5	3,0	< -2,5	-
	2	MW	338,0	1271,0	35,7	0,002	0,38	n.g.	190,0	< 0,1	< 0,5	395	395	164	< 0,5	< 0,5	2,6	< -2,1	-
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	30,0	109,0	429	0,024	0,14	n.g.	5,8	0,1	n.g.	441	441	2028	3,6	n.g.	70,0	n.a.	77
IX	1	hartes MW mit 5 mg/l TOC	294,0	1221,0	35,7	0,002	0,12	n.g.	60,0	< 0,1	< 0,5	238	238	83	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	99
	2	MW mit 5 mg/l TOC	251,0	1090,0	71,4	0,004	0,34	n.g.	85,0	1,5	< 0,5	585	585	274	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	160

n.g. - nicht gemessen

n.a. - nicht auswertbar

Tabelle 24: Mittlere DPD-Äquivalentkonzentration gemessen mit DPD-Methode und Ozonkonzentration gemessen mit Indigo-Methode für Zelle D bei verschiedenen Versuchswässern

Versuchsblock	Versuch	Versuchswasser	Chlorid mg/l	Stromdichte A/m ²	Q _{sp} Ah/l	mittlere DPD-Äquivalentkonz. mg/l Cl ₂	mittlere Ozonkonz. mg/l
I	1	TW Berlin + UO-Wasser (1:1)	30,9	143	0,008	0,11	< 0,05
	2		32,5	214	0,012	0,15	< 0,05
	4	BW Berlin + UO-Wasser (1:4)	35,0	214	0,012	0,19	< 0,05
VI	1	weiches MW	27,0	429	0,024	0,24	0,2
VII	1	hartes MW	271,0	143	0,008	1,04	< 0,05
	2		338,0	35,7	0,002	0,38	< 0,05
VIII	1	weiches MW mit 5 mg/l TOC	30,0	429	0,024	0,14	0,17
IX	1	hartes MW mit 5 mg/l TOC	294,0	35,7	0,002	0,12	0,24
	2		251,0	71,4	0,004	0,34	< 0,05

Tabelle 25: Ergebnisse der Inbetriebnahme der Zelle D mit TW Berlin (58 mg/l Chlorid)

Durchfluss % des AVS	Stromdichte A/m ²	Chlorid mg/l	Bromid mg/l	DPD-Äquivalente mg/l Cl ₂	Chlorat µg/l	Perchlorat µg/l	Bromat µg/l	Summe THM nach 30 min µg/l
0	-	56,7	90,8	-	1,5	< 0,5	< 1	< 0,1
10	143	56,6	66,5	0,12	940	273	< 1	2,7
	286	55,8	52,4	0,27	1443	1217	< 1	4,0
	571	54,8	47,1	0,42	1398	4260	< 1	6,5
20	143	56,8	79,5	< 0,03	398	98	< 1	0,7
	286	55,8	70,9	0,10	773	302	< 1	1,8
	571	56	62,9	0,21	954	1669	< 1	2,6
40	143	56,4	85,3	< 0,03	150	37	< 1	< 0,1
	286	56,2	81,4	< 0,03	302	75	< 1	0,4
	571	55,8	71,6	0,09	589	487	< 1	1,2

Tabelle 26: Ergebnisse des Versuches mit Zelle D zur Perchloratbildung bei verschiedenen Elektrolysebedingungen mit TW Berlin + UO-Wasser (1:1, ca. 30 mg/l Chlorid)

Durchfluss % des AVS	Strom- dichte A/m ²	Chlorid mg/l	Bromid mg/l	DPD- Äquivalente mg/l Cl ₂	Perchlorat µg/l	Bromat µg/l	Summe THM nach 30 min µg/l
0	-	26,0	45,0	-	< 0,5	< 1	< 0,1
20	143	29,0	34,5	0,05	57	< 1	1,2
	286	29,0	33,5	0,10	254	< 1	1,4
40	143	28,0	36,0	< 0,03	26	< 1	0,9
	286	27,0	35,5	0,04	90	< 1	1,2
	571	27,0	32,5	0,05	333	< 1	1,1
80	286	28,0	38,0	< 0,03	31	< 1	1,0
	571	28,0	36,0	0,04	106	< 1	0,8
100	286	28,0	40,0	< 0,03	23	< 1	0,8
	571	28,0	38,0	< 0,03	78	< 1	0,9

Tabelle 27: Ergebnisse der NDMA-Messung im Ablauf von Zelle D

		Betriebswasser
j	[A/m ²]	286,0
Q _{sp}	[Ah/l]	0,016
Chlorid	[mg/l]	96,0
Bromid	[mg/l]	234,0
DPD-Äquivalentkonzentration	[mg/l Cl ₂]	0,3
N-Nitrosodimethylamin (NDMA)	ng/l	< 1
N-Nitrosoethylmethylamin (NEMA)	ng/l	< 2
N-Nitrosodiethylamin (NDEA)	ng/l	< 2
N-Nitrosodi-n-propylamin (NDPA)	ng/l	< 1
N-Nitrosodi-n-butylamin (NDBA)	ng/l	< 1
N-Nitrosopiperidin (NPIP)	ng/l	< 1
N-Nitrosopyrolidin (NPYR)	ng/l	< 1
N-Nitrosomorpholin (NMOR)	ng/l	< 1

Anlage 7: Ergebnisse der Laboruntersuchungen zum Einfluss von Nitrat auf die Nebenproduktbildung

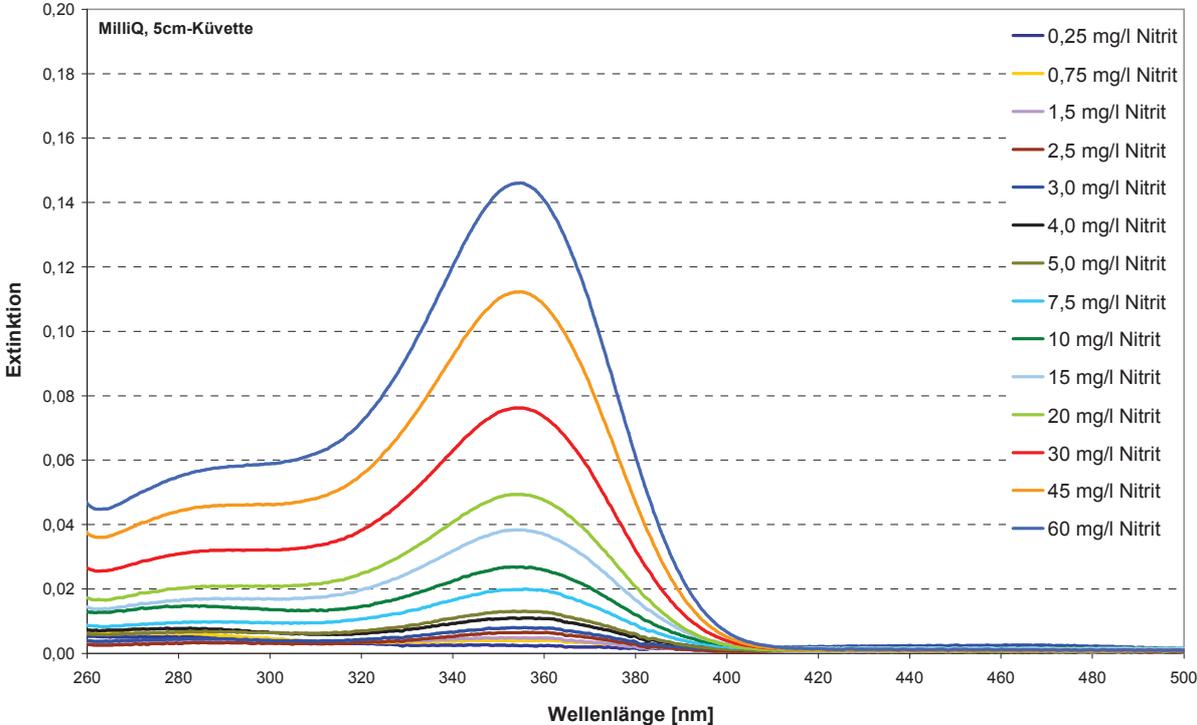


Bild 67: Scans der Nitritkalibrierung im Bereich von 0,25 bis 60 mg/l in MilliQ

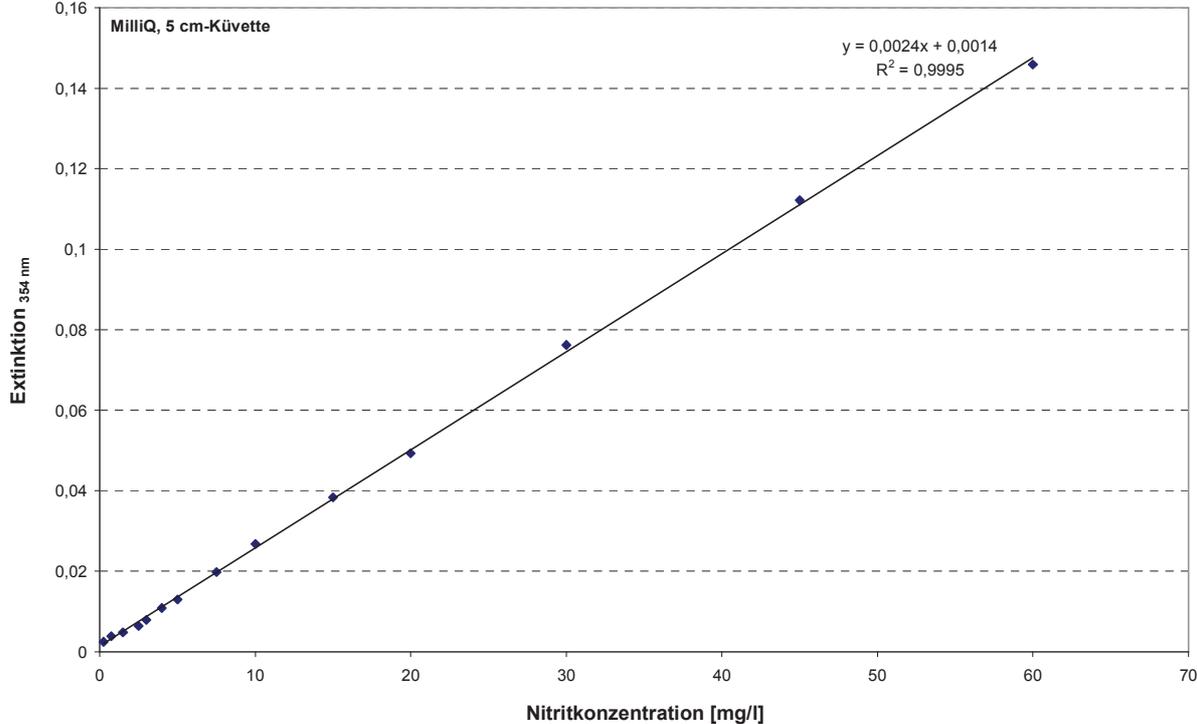


Bild 68: Kalibriergerade der Nitritkalibrierung

Tabelle 28: Ergebnisse der Laborversuche zur Nitritoxidation mit Chlor

Chlorzugabe [mg/l]	0	5	10	15	20	25	30	67,1
Chlorzugabe [mol/l]	0,000	0,097	0,194	0,292	0,389	0,486	0,583	1,304
max.Extinktion Nitritpeak	0,149	0,145	0,137	0,130	0,122	0,115	0,107	n.a.
Nitritkonzentration [mg/l]	61,5	60,0	56,4	53,7	50,2	47,4	44,0	n.a.
Δ Nitrit [mg/l]	0,0	1,6	5,2	7,8	11,3	14,2	17,5	-
Δ Nitrit [mol/l]	0,000	0,034	0,113	0,170	0,246	0,308	0,380	-
Chlormenge pro 1Mol Nitrit [mol]	-	2,848	1,724	1,717	1,582	1,578	1,534	-

Anlage 8: Entwurf der Prüfvorschrift für elektrochemische *In-line*-Desinfektionsanlagen

Inhalt

1.	Definition der Prüfkriterien	117
1.1	Einführung	117
1.2	Desinfektionsmittel	119
1.3	Nebenprodukte	120
1.4	Kennliniendiagramme	124
2.	Prüfmethoden	125
2.1	Prüfvorschriften	125
2.2	Prüfablauf	126
2.2.1	Einführung	126
2.2.2	Wirkstoffbildung (Konzentration, Kontinuität, Langzeitstabilität).....	127
2.2.3	Kennliniendiagramme	129
3.	Prüfbericht	130
3.1	Wirkstoffbildung (Konzentration, Kontinuität, Langzeitstabilität).....	130
3.2	Kennliniendiagramme	131
4.	Empfehlungen	131
5.	Quellen	132

Die in dieser Prüfvorschrift gestellten Anforderungen basieren auf den Ergebnissen eines dreijährigen Forschungsvorhabens unter dem Titel: „*Trinkwasserdesinfektion mittels In-line-Elektrolyse*“ [1].

Bei der Bewertung der Daten wurden der bisherige Kenntnisstand bezüglich der ablaufenden Reaktionen im wässrigen Milieu sowie die für die Überwachung verfügbaren genormten Prüfverfahren berücksichtigt.

1. Definition der Prüfkriterien

1.1 Einführung

Das *In-line*-Elektrolyseverfahren ist ein Desinfektionsverfahren, das für die Desinfektion von Trinkwasser angeboten wird. Von Vorteil ist, dass dem zu desinfizierenden Wasser keine Chemikalien von außen zugesetzt werden müssen. Das zur Desinfektion benötigte freie Chlor wird durch die Elektrolyse der im Wasser enthaltenen Chloridionen erzeugt. Nach derzeitigem Stand der Technik werden neben der Vielzahl möglicher Elektrodenmaterialien, Elektrodenschaltungen (z. B. bipolar und monopolar) und Zellgeometrien besonders zwei Anodenmaterialien in den *In-line*-Elektrolyseanlagen eingesetzt. Es handelt sich um Elektroden auf *Mischoxid*- und *Diamantbasis* [2, 3]. Die Herstellung der Elektroden sowie die genaue Zusammensetzung der Materialien zählen zu den internen Kenntnissen der Hersteller der *In-line*-Anlagen und sind nicht Gegenstand dieser Prüfvorschrift.

Diese Prüfvorschrift betrachtet ausschließlich die Anlagen mit Mischoxidelektroden. Prinzipiell kann das *In-line*-Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser nur eingesetzt werden, wenn die Anforderungen an Aufbereitungsstoffe und Verfahren zur chemischen Desinfektion von Trinkwasser erfüllt werden und das Verfahren für die Desinfektion von Trinkwasser in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gem. § 11 Trinkwasserverordnung (TrinkwV) gelistet ist [4]. Zu den Anforderungen an Wirkstoffe gehören insbesondere die für jedes einzelne desinfizierende Agens festgelegte maximale Zugabemenge, die nach Abschluss der Desinfektion einzuhaltenden Mindest- und Höchstkonzentrationen der Desinfektionsmittel sowie die Einhaltung der Grenzwerte der Reaktionsprodukte bzw. der sogenannten Desinfektionsnebenprodukte. Weiter müssen Wirkstoffe und Desinfektionsverfahren ausreichend wirksam sein und dürfen keine unannehmbaren Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit haben.

Ein besonderes Augenmerk muss darüber hinaus auf die Reinheit der produzierten Desinfektionsmittel gelegt werden. Aus diesem Grund müssen neben den oben erwähnten Kriterien insbesondere die Palette der möglichen Nebenprodukte einer Elektrolyse betrachtet werden.

Die Durchführung der Elektrolyse hat nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik zu erfolgen. Es muss gewährleistet sein, dass die Desinfektion kontinuierlich ist, sicher und nachvollziehbar überwacht werden kann und dass sämtliche verwendete Materialien, die mit Wasser in Kontakt kommen, für den Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung sowie –verteilung zugelassen sind.

Diese Prüfvorschrift dient als Vorlage für die Kontrolle nachfolgender Kriterien, wenn *In-line*-Elektrolyseanlagen zur Trinkwasserdesinfektion eingesetzt werden.

Die Auswahl der Kontroll- bzw. Untersuchungsparameter orientiert sich am aktuellen Kenntnisstand der elektrolytischen Chlorerzeugung und der damit verbundenen Nebenproduktbildung.

Menge des elektrolytisch erzeugten desinfizierenden Wirkstoffs

Die Menge der elektrolytisch aus der natürlichen Wassermatrix gebildeten Agenzien wird auf Chloräquivalente bezogen.

Bildung von Elektrolyse Nebenprodukten

Gegenstand der Prüfvorschrift sind die Reaktionen, die direkt auf die Elektrolyse zurückzuführen sind und zur Bildung von Nebenprodukten im Sinn der Trinkwasserverordnung führen. Folgereaktionen, beispielsweise von freiem Chlor mit Wasserinhaltsstoffen (Desinfektionsnebenprodukte), werden nicht vordergründig betrachtet.

Die Bildung von Nebenprodukten an der Kathode, beispielsweise von Nitrit, ist aufgrund der in den Untersuchungen nachgewiesenen untergeordneten Relevanz nicht Gegenstand dieser Prüfvorschrift [3].

Die Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff wird in Abschnitt 1.3 bilanziert.

Kontinuität der Wirkstoffbildung

Aufgrund der in Abhängigkeit der vorliegenden Wassermatrix erforderlichen Reinigung der Elektroden muss der Nachweis erbracht werden, dass auch in Phasen der Regeneration die erforderliche Desinfektionsmittelkonzentration aufrecht erhalten wird.

Langzeitstabilität der Generatoren

Der Nachweis einer gewünschten Desinfektionsmittelkonzentration über einen langen Zeitraum ist ein entscheidendes Kriterium für den Einsatz der Technik im Trinkwasserbereich.

Kennliniendiagramme der Generatoren

Der Anwender soll anhand von klar verständlichen generatorspezifischen Kennlinien über die Möglichkeiten des Einsatzes dieser Technik informiert werden.

1.2 Desinfektionsmittel

Elektrolyseanlagen, die die natürliche Salzmatrix als Vorlage für die Bildung von Desinfektionsmitteln verwenden (*In-line*-Verfahren), produzieren im Fall der Verwendung von Mischoxidelektroden elementares Chlor, welches im Wasser als Gemisch von hypochloriger Säure und Hypochlorit vorliegt [3].

Entsprechend der Trinkwasserverordnung darf die maximale Chlorkonzentration im Wasser 1,2 mg/l und in Ausnahmefällen 6,0 mg/l nicht überschreiten. Nach Abschluss der Aufbereitung (i.d.R. 30 Minuten nach der Zugabe des Chlors) muss die Konzentration des freien Chlors (Summe von Hypochlorit und hypochloriger Säure) im Konzentrationsbereich von $0,1 < c < 0,3$ mg/l liegen.

Die Bildung weiterer desinfizierender Wirkstoffe als Hauptprodukt ist beim Einsatz von Mischoxidelektroden nicht nachgewiesen und nach der Prüfung des fachlichen Hintergrundes (Vorgänge während der Elektrolyse) nicht zu erwarten [3].

Analog zur Chlorbildung werden jedoch aus Bromid Spuren von freiem Brom (hypobromige Säure, Hypobromit) gebildet, die als Vorläufer zur Bildung bromierter Desinfektionsnebenprodukte (THM) und gegebenenfalls von Bromat fungieren können [5, 6].

Eine eindeutige Unterscheidung von Aktivchlor und -brom im Gemisch ist mit den bisher verfügbaren und genormten Analysentechniken nicht möglich. Vielmehr wird die Summe aller desinfizierenden Agenzien erfasst.

1.3 Nebenprodukte

Elektrolysenebenprodukte:

Der Begriff Elektrolysenebenprodukte fasst jene Produkte zusammen, die sich als direkte Folge der Elektrolyse an den Elektroden in der Elektrolysezelle bilden bzw. bilden könnten. Zu diesen Produkten zählen im Fall der Anode insbesondere die Halogen-Sauerstoffionen Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat und theoretisch auch Perbromat. An der Kathode kann Nitrat zu Nitrit reduziert werden [1,2].

Über die Entstehung dieser Produkte liegen vergleichsweise wenige Informationen vor.

Des Weiteren entsteht Sauerstoff als anodisches und Wasserstoff als kathodisches Hauptprodukt. Beide Produkte werden mit dem behandelten Wasser abgeführt und bereiten im zulässigen Betriebsbereich der Elektrolyseanlagen keine Probleme. Die Bildung beider Gase kann berechnet werden. Die Grundlage dafür liefert die Faradaysche Gleichung.

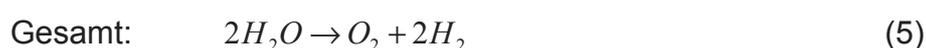
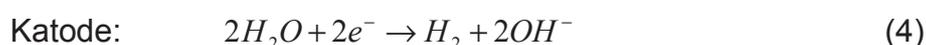
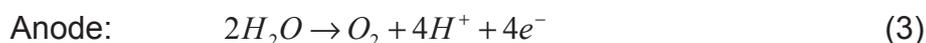
$$m = \frac{M * Q}{z * F} \quad (1)$$

$$Q = I * t \quad (2)$$

m:	Masse des gebildeten Stoffes
M:	Molmasse des gebildeten Stoffes
Q:	Ladungsmenge
z:	Wertigkeit des an der Elektrode reagierenden Ions
F:	Faradaykonstante
I:	Stromstärke
t:	Zeit der Elektrolyse

Diese Beziehung gibt an, welche Stoffmasse bei einem Elektronenfluss z (Reduktion oder Oxidation eines Ions) im Verlauf einer Elektrolyse gebildet werden kann.

Für die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff im Verlauf der Elektrolyse gelten die nachfolgenden Gleichungen.



Für die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Anwendung der Faradayschen Gleichung ergibt sich danach unter Annahme einer Elektrolysedauer von 1h und den für verschiedene Zellen gewählten Betriebsbedingungen (höchste Stromstärke und niedrigster Durchsatz) die in Tabelle 1 angegebene Bilanzierung.

$$[O_2] = I * t * \frac{M(O_2)}{z * F} \quad (6)$$

$$[H_2] = I * t * \frac{M(H_2)}{z * F} \quad (7)$$

mit

F:	96485,3 As/mol
M(O ₂):	32 g/mol
z(O ₂):	4
M(H ₂):	2 g/mol
z(H ₂):	2
t:	Elektrolysedauer, 1 h
I:	Stromstärke nach Angabe
v:	Durchsatz in l/h

Tabelle 1: Sauerstoff- und Wasserstoffbildung bei höchsten Stromstärken und minimalem Durchfluss

Zelle	I [A]	V [l/h]	O ₂ [g/h]	O ₂ [mg/l]	H ₂ [g/h]	H ₂ [mg/l]
A	1,67	150	0,5	3,32	0,06	0,42
B	0,71	20	0,21	10,60	0,03	1,34
C	0,15	100	0,04	0,45	0,01	0,06

Untere Explosionsgrenze H₂: 3,57g/m³

Häufig sind nach der *In-line*-Anlage offene oder entlüftete Reinwasserspeicher installiert, in denen freier Wasserstoff entgasen kann.

Für einen hermetisch geschlossenen Raum müssen bei Bedarf Wasserstoffsensoren zur Online-Überwachung der unteren Gefahrgrenze installiert werden. Bei einer Überschreitung muss die Elektrolyse ausgeschaltet werden. Solche wichtigen Alarmmeldungen müssen in der Steuerung protokolliert werden und an eine vorgesehene Stelle (z.B. Leitwarte oder Servicezentrale) sofort weitergeleitet werden.

Desinfektionsnebenprodukte:

Unter dem Begriff Desinfektionsnebenprodukte werden die Produkte zusammengefasst, die durch die Reaktion des Desinfektionsmittels mit den Bestandteilen des Wassers also auch noch nach Austritt aus der Elektrolysezelle gebildet werden. Zu den wesentlichen Reaktionspartnern zählen die im DOC enthaltenen Huminstoffe, die mit dem freien Chlor und Brom zu Trihalogenmethanen (THMs) reagieren. Zu den Desinfektionsnebenprodukten wird auch das anorganische Nebenprodukt Bromat gerechnet, obwohl dies offensichtlich auch als direkte Folge der Elektrolyse aus Bromid an der Anode gebildet werden kann. Chlorit, Chlorat und Perchlorat spielen dagegen im Sinne der Desinfektionsnebenprodukte keine Rolle. Chlorit kann nur entstehen, wenn sich Chlordioxid bildet. Dies ist bei einer Elektrolyse natürlicher Wässer nachweislich nicht der Fall [1, 3]. Chlorat, im Sinne eines Desinfektionsnebenprodukts entsteht nur nennenswert durch die Alterung einer Hypochloritstammlösung und in Spuren bei der chemischen Chlordioxidherstellung. Beides spielt als im Wasser ablaufende Folgereaktion des *In-line*-Prozesses demnach keine Rolle.

Die Bildung von Perchlorat infolge einer durch Chlor induzierten Reaktion im Wasser ist chemisch bisher nicht beschrieben.

Ungeachtet ihrer Zuordnung werden nachfolgend die anorganischen Nebenprodukte näher beschrieben.

Chlorat:

Chlorat entsteht insbesondere bei der Alterung von Hypochloritlösungen und bei der Einleitung von Chlorgas in erwärmte Natronlauge. In der EU wird eine maximale Konzentration von 700 µg/l für Trinkwasser vorgeschlagen. Der WHO-Grenzwert beträgt ebenso 700 µg/l.

In Deutschland existiert eine Empfehlung des UBA, nach der auf Dauer 200 µg/l im Trinkwasser nicht überschritten werden sollten [7]. Zudem darf die Chloratkonzentration nicht mehr als 5,4 % Massenprozent der Hypochloritlösung betragen [8].

Perchlorat:

Perchlorat erregte erstmals im Jahr 2005 in den USA Aufmerksamkeit. In der Nähe von Industrieanlagen zur Herstellung von Raketentreibstoffen und Sprengstoffen wurden erhöhte Werte im Grundwasser gefunden. Man erkannte zudem, dass die Konzentration des Perchlorats in gealterten Hypochloritlösungen ansteigt [9, 10]. Perchlorat ist toxisch für den menschlichen Organismus [11]. In den USA haben einzelne Bundesstaaten bereits Grenzwerte erlassen. Der Konzentrationsbereich umfasst die Größenordnung 2 bis 18 µg/l. Die US-EPA empfiehlt einen im Trinkwasser noch tolerierbaren Wert von 15 µg/l [11]. Das UBA hält nach einer toxikologischen Bewertung von Perchlorat eine Höchstkonzentration von 5 µg/l im Trinkwasser für duldbar [14].

Bromat:

Für Bromat wurde aufgrund seiner kanzerogenen Wirkung von der WHO und in Deutschland ein Grenzwert von 10 µg/l für Trinkwasser festgelegt.

Iodat:

Iodat wird gebildet, wenn im Wasser Spuren von Iodid vorkommen. Der Reaktionsmechanismus ist mit dem der Bromatbildung zu vergleichen. Toxikologisch ist Iodat unbedenklich.

Nitrit:

Die Bildung von Nitrit durch eine Reduktion von Nitrat an der Kathode ist theoretisch möglich. Nitrit wird in der Trinkwasserverordnung mit einem Grenzwert von 0,5 mg/l beim Verbraucher reguliert. In früheren Arbeiten wurde nachgewiesen, dass elektrolytisch gebildetes Nitrit zeitnah durch die Oxidationsmittel Chlor und Ozon zu Nitrat zurückoxidiert wird [12]. Unter den Bedingungen der *In-line*-Elektrolyse spielt die Nitritbildung nach bisherigem Kenntnisstand keine Rolle. Gleiches trifft auf die früher nicht ausgeschlossene Bildung von Nitrosaminen zu [3].

Trihalogenmethane (THM):

Die durch die Trinkwasserverordnung erlassenen Grenzwerte der Nebenprodukte lassen eine Unterscheidung zwischen den „reinen“ Desinfektionsnebenprodukten und Produkten der Elektrolyse letztendlich nicht immer zu. Es ist somit zu gewährleisten, dass insgesamt die Grenzwerte bzw. Richtwerte - unabhängig vom Reaktionsweg und der damit verbundenen Definition des Begriffes - eingehalten werden. In Deutschland beträgt der Grenzwert für die Summe der THM am Zapfhahn des Verbrauchers 50 µg/l.

1.4 Kennliniendiagramme

Zum Zweck der Einordnung von Elektrolyseanlagen werden Kennliniendiagramme erstellt. Diese geben über die Produktion des Desinfektionsmittels im Zusammenhang mit der Wasserzusammensetzung und den Betriebsbedingungen Auskunft.

2. Prüfmethoden

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Prüfverfahren mit den dazugehörigen relevanten Parametern beschrieben.

2.1 Prüfvorschriften

Bestimmung der desinfizierenden Wirkstoffe

Mischoxidelektroden produzieren Chlor aus dem natürlichen Chloridgehalt des Wassers. Für die Bestimmung des Chlors wird das photometrische DPD-Verfahren nach DIN EN ISO 7393-2 G 4-2 angewendet. Für die Angabe der Ergebnisse kann der Begriff *Chloräquivalente* gewählt werden

Bestimmung der anorganischen Nebenprodukte

Die Elektrolysenebenprodukte *Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat* und *Iodat* werden mittels Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304-4 D25 bestimmt.

Für die Analyse von Nitrit dient das photometrische Verfahren nach DIN 38405-D10 über die Messung der Extinktion bei 540 nm oder die Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304-1.

Bestimmung der organischen Desinfektionsnebenprodukte im Sinne der Trinkwasserverordnung

Die Konzentration der Trihalogenmethane erfolgt auf der Basis von DIN EN ISO 10301 (F 4) über die Gaschromatographie mittels EC- bzw. massenselektiven Detektor.

2.2 Prüfablauf

2.2.1 Einführung

Die Gestaltung und der Ablauf der Prüfung müssen vergleichbar und reproduzierbar sein. Aus diesem Grund muss die Zusammensetzung der Wässer für die Durchführung der Prüfung definiert und die Konzentrationsbereiche der Wasserbestandteile nach den Vorgaben der Trinkwasserverordnung berücksichtigt werden. Zudem muss die Bildung der nicht in dieser Prüfvorschrift betrachteten Desinfektionsnebenprodukte vermieden werden. Von daher wird bei einzelnen Prüfkriterien mit Modellwässern, die jeweils vor der Prüfung hergestellt werden, gearbeitet.

Diese Vorgehensweise ist bei der Durchführung von Langzeitstabilitätstests über mehrere Tage bzw. Wochen zu aufwendig. Aus diesem Grund wird für dieses Prüfungssegment der Einsatz eines natürlichen Wassers vorgeschlagen. Dabei müssen sich testrelevante Wasserparameter wie die Härte, der DOC, die Temperatur und der pH-Wert innerhalb festgelegter Bereiche bewegen, so dass die Vergleichbarkeit der Tests gegeben ist.

Die Ergebnisse beider Prüfungssegmente legen abschließend ein eindeutiges Zeugnis über die Eignung einer zu prüfenden *In-line*-Elektrolyseanlage für die Trinkwasserdesinfektion ab.

Die Modellwässer sind so zusammengesetzt, dass ausschließlich die desinfizierenden Wirkstoffe und die Elektrolyseprodukte erfasst werden. Auf desinfektionsmittelzählende und desinfektionsnebenproduktbildende Bestandteile, d.h. organische Komponenten wie Huminstoffe, wurde verzichtet, da diese Komponenten mit den gebildeten Desinfektionsmitteln zu Reaktionen führen, bei denen Produkte erzeugt werden, die laut Definition nicht Elektrolyse- sondern Desinfektionsnebenprodukten entsprechen, deren Bildung in die Überwachung des Trinkwassers der Liste der zulässigen Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gem. §11 TrinkwV fällt und somit nicht Gegenstand dieser Prüfvorschrift sind.

Der Prüfablauf ist so gestaltet, dass ein Nachweis zur Kontinuität der Wirkstoffbildung und zur Einhaltung der Regelungen in Bezug auf die Bildung

unerwünschter Elektrolysen Nebenprodukte sowie zur Einhaltung der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung den derzeitigen Kenntnisstand berücksichtigt.

Die Zusammensetzung der Modellwässer ist in Tabelle 2 angegeben. Die Einzelheiten dazu sind dem Anhang zu entnehmen.

Sämtliche Messungen werden bei einer Wassertemperatur von 20 °C +/- 5 °C durchgeführt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Modellwässer

	Modellwasser 1	Modellwasser 2
Gesamthärte [°dH]	5	20
Chlorid [mg/l]	20	250
Bromid [mg/l]	0,1	1,0
Nitrat [mg/l]	10	50
Sulfat [mg/l]	60	200
Iodid [mg/l]	-	0,1
pH-Wert	8,5	8,3

2.2.2 Wirkstoffbildung (Konzentration, Kontinuität, Langzeitstabilität)

Diese Prüfung kann mit dem jeweils vor Ort anliegendem Trinkwasser oder an einem dafür ausgelegten Versuchstand z.B. am Umweltbundesamt in Berlin Marienfelde durchgeführt werden. Bei der Prüfung ist ein möglicher Restgehalt an Desinfektionsmittel in diesem Wasser zu berücksichtigen.

Die Versuchsreihe erstreckt sich über einen Zeitraum von 30 Tagen. Die Konzentration des gebildeten Desinfektionsmittels muss bei Verwendung des DPD-Verfahrens auf 1,2 mg/l Chloräquivalente eingestellt werden. Nach diesen Vorgaben richten sich die Einstellung des Stroms und des Durchflusses.

Die Konzentration des gebildeten Wirkstoffs ist werktäglich zu erfassen oder alternativ kontinuierlich aufzuzeichnen.

Entscheidend für den Nachweis der kontinuierlichen Desinfektionsmittelerzeugung sind die Auswahl einer reproduzierbaren Probenahmestelle und die Verwendung genormter Prüfvorschriften (Abschnitt 2.1).

Die Prüfung ist im Durchflussverfahren bei konstantem Durchfluss¹ durchzuführen. Der Durchfluss muss dabei in dem Arbeitsbereich liegen, den der Hersteller für diese Anlage angibt.

Die Probenahmestelle zur Überprüfung der Kontinuität der Desinfektion sollte direkt im Ablauf der Elektrolysezelle nach 30 +/- 10 s Kontaktzeit des Desinfektionsmittels eingerichtet werden. An dieser Stelle ist zu gewährleisten, dass das desinfizierende Agens homogen im Wasser verteilt ist.

Unterbrechungen der Desinfektionsmittelproduktion infolge der Reinigungszyklen der Elektroden sind durch geeignete Anordnungen, beispielsweise von zwei Elektrolysezellen, die wechselseitig betrieben werden oder durch einen Vorratstank zu überbrücken.

In jedem Fall muss eindeutig nachgewiesen werden, dass während der Periode der Elektrodenregeneration (Reinigung, Umpolung), das für den Verbraucher bereitgestellte Wasser immer mit der eingestellten Desinfektionsmitteldosis versetzt war.

Da diese Untersuchungen im natürlichen Wasser durchgeführt werden, bietet sich optional die Überwachung der THM-Bildung nach auszuwählenden Kontaktzeiten (z.B. 0,5 und 24h) sowie der trinkwasserrelevanten anorganischen Nebenprodukte (Chlorit, Chlorat, Perchlorat und Bromat) an mehreren festgelegten Versuchstagen (z.B. Tag 10, 20 und 30) an.

¹ Die Ergebnisse des dieser Prüfvorschrift zugrunde liegenden F+E-Vorhabens „Trinkwasserdesinfektion mittels *In-line*-Elektrolyse“ erbrachten den Nachweis, dass eine Veränderung des Durchsatzes bei der Elektrolyse kein geeigneter Parameter für die Überprüfung einer kontinuierlichen Chlorproduktion ist.

Elektrolysenebenprodukte

Die Kontrolle der Nebenprodukte Chlorat, Perchlorat, Bromat und Nitrit erfolgt direkt im Abfluss der Elektrolysezelle. Diese Tests werden unter Laborbedingungen und unter Verwendung von Modellwässern im Durchfluss durchgeführt. Die Produkte werden mittels genormter DIN-Verfahren (vgl. Abschn. 2.1) bestimmt. Restliches Desinfektionsmittel muss entsprechend der Regeln zur Überwachung von Desinfektionsnebenprodukten unmittelbar nach der Probenahme eliminiert werden.

Die Prüfung zur Bildung der Elektrolysenebenprodukte erstreckt sich nach dem Einfahren der Anlagen über einen Zeitraum von 60 Minuten. In dieser Zeit sind mindestens drei Proben zu entnehmen und zu analysieren.

2.2.3 Kennliniendiagramme

Das Ziel der Kennliniendiagramme besteht darin, dem Kunden eindeutige Informationen bezüglich der Einsatzmöglichkeiten der Elektrolyseanlagen zu übermitteln. Dazu gehört der Zusammenhang zwischen der Wasserqualität, den Betriebsbedingungen der Anlage und der erzeugten Konzentration des Desinfektionsmittels.

Der wichtigste Parameter der Wasserqualität für die *In-line*-Elektrolyse ist die Chloridkonzentration. Die zu wählenden Betriebsbedingungen werden über den Durchsatz und die Stromstärke eingestellt. Der Zusammenhang dieser drei Größen auf die Konzentration des Desinfektionsmittels muss aus dem Kennliniendiagramm zu erkennen sein. Dabei kann der Zusammenhang zwischen Durchfluss und Stromstärke über den spezifischen Ladungseintrag Q_{sp} beschrieben werden (Gleichung 8)

$$Q_{sp} = \frac{I}{v} \quad (8)$$

I: Stromstärke in A
v: Durchsatz in m³/h

Für die Ermittlung des Kennliniendiagramms wird das weiche Modellwasser (Modellwasser 1) verwendet. Die ursprüngliche Chloridkonzentration von 20 mg/l wird mit Natriumchlorid zusätzlich auf 100 und 250 mg/l Chlorid erhöht.

Die zu erzeugende Konzentration an Chloräquivalenten beträgt 0,3, 0,6 und 1,2 mg/l.

3. Prüfbericht

3.1 Wirkstoffbildung (Konzentration, Kontinuität, Langzeitstabilität)

Für die Anlagen ist die Prüfung so durchzuführen, dass über einen Zeitraum von *30 Tagen* kontinuierlich eine Konzentration von *1,2 mg/l freien Chlors (-Äquivalent)* gemessen wird.

Dabei kann entsprechend der Angaben des Herstellers eine vorherige Einarbeitungsphase der Anlage notwendig sein.

Es ist der Nachweis zu erbringen, dass während einer Ruhephase der Anlage zum Zweck der Regeneration der Elektroden die Konzentration von 1,2 mg/l an Chloräquivalenten im desinfizierten Wasser aufrecht erhalten werden kann. (siehe Abschnitt 2.2.2)

Für die statistische Auswertung von 30 Messwerten wird die relative Standardabweichung angegeben. Diese darf bei der angestrebten Erzeugung von 1,2 mg/l Chloräquivalente den Wert von 20 % nicht überschreiten.

Elektrolysenebenprodukte

Aus der Konzentration der gebildeten Elektrolysenebenprodukte *Chlorat*, *Perchlorat* und *Bromat* von drei Probenahmen wird der Mittelwert errechnet.

Der Unterschied zwischen dem niedrigsten und höchsten Werte darf 40%² (bezogen auf den höheren Wert) nicht überschreiten. Im Fall einer Überschreitung dieses Wertes ist eine Wiederholung des Versuches zu empfehlen.

Die maximal zulässige Konzentration im Trinkwasser für Chlorat beträgt 200 µg/l, für Perchlorat 5 µg/l und für Bromat 10 µg/l. Wird bei den Untersuchungen eine dieser Grenzen im Mittel überschritten, ist die Prüfung nicht bestanden und eine Zulassung der Anlage ist nicht möglich. Gleiches gilt, wenn zwar der Mittelwert unterhalb der tolerierbaren Grenzen liegt, aber ein Einzelwert deutlich darüber liegt.

² Dieser Wert wurde im Rahmen von Vergleichsmessungen zur Überprüfung des Gehaltes an Desinfektionsnebenprodukten mittels Ionenchromatographie im Rahmen des F+E-Vorhabens „Überprüfung der Eignung von Analyseverfahren zum Nachweis von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser“ [13] ermittelt

3.2 Kennliniendiagramme

In Bild 1 ist beispielhaft ein Kennliniendiagramm angegeben. Diese Darstellung zeigt den Einfluss des spezifischen Ladungseintrags (Gleichung 8) und der Chloridkonzentration auf drei verschiedene, praxisrelevante Chloräquivalente des jeweiligen Generators.

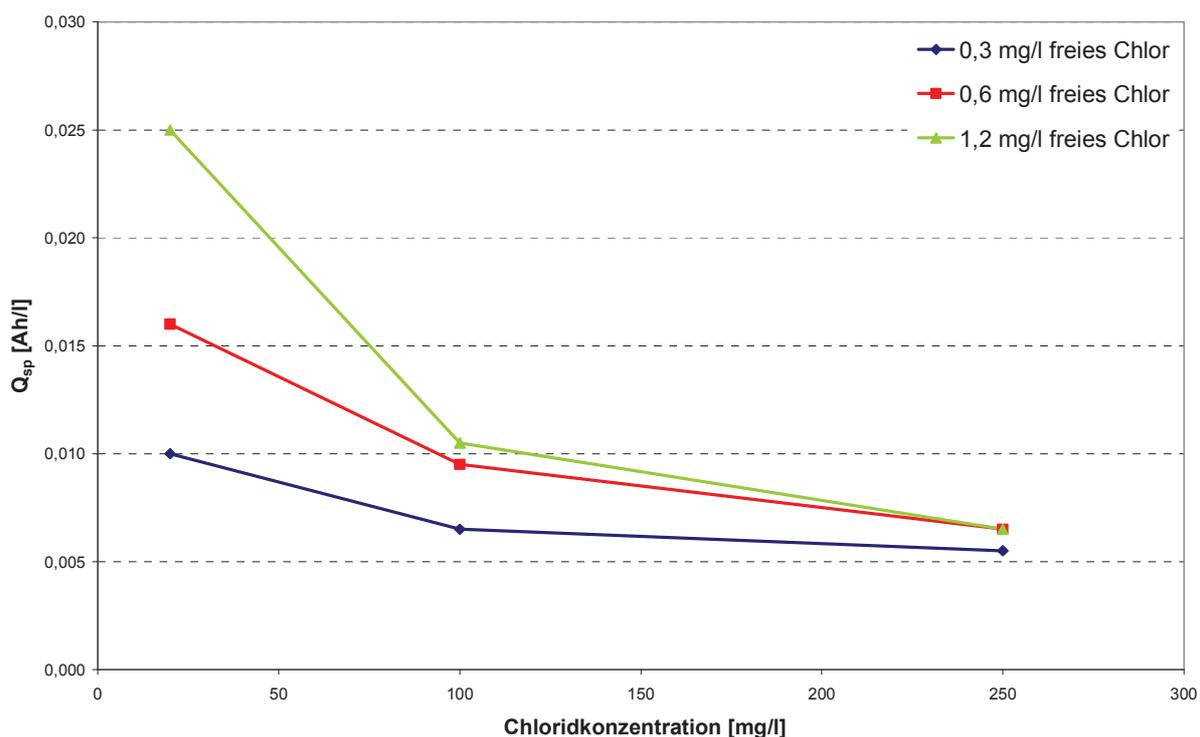


Bild 1: Kennliniendiagramm für Generatoren zur Erzeugung von Chloräquivalenten nach DIN EN ISO 7393-2 G4

4. Empfehlungen

Erfüllt eine Anlage die Anforderungen der Abschnitte 3.1 und 3.2, so kann diese Anlage (bzw. das entsprechende Baumuster) zertifiziert werden. Damit ist eine grundsätzliche Möglichkeit für die Desinfektion von Trinkwasser festgestellt worden.

5. Quellen

- [1] Bergmann, H.: Vorteile und Grenzen der elektrochemischen Trinkwasserdesinfektion. *Aseptica*, 11. Jahrgang, 2005(1), 10-12.
- [2] Bergmann, H.: Was ist und was kann die so genannte Anodische Oxidation – ein Diskussionsbeitrag auch zur Legionellenproblematik. *GWF Wasser-Abwasser* 142 (2001, 12), 856-869.
- [3] Untersuchungen zur Desinfektionswirkung und Sicherheit der *In-line*-Elektrolyse von Chlor als umweltschonendes Verfahren für die Desinfektion von Trinkwasser, (*In-line* Elektrolyse für die Trinkwasserdesinfektion), DVGW-UBA-Projekt 10/02/08-A , DVGW-Technologiezentrum Wasser, Außenstelle Dresden 2011.
- [4] Deutsche Trinkwasserverordnung, Liste für Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der Trinkwasserverordnung.
- [5] Schmidt, W., Böhme, U. und Brauch, H.-J.: Die Bildung von Organobromverbindungen bei der Aufbereitung bromidhaltiger Wässer. *Vom Wasser* 80, 29-39 (1993).
- [6] von Gunten, U. and U. Pinkemell: Ozonation of bromide-containing drinking waters: a delicate balance between disinfection and bromate formation. *Water Sci.&Technol.* 41(7),53-59 (2000).
- [7] Dieter, H.H.: Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (WaBoLu), Niederschrift zur Beratung der Chloratproblematik im Wasserwerk Coswig. Landratsamt des Landkreises Meißen, Meißen 1998.
- [8] Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung -Gesundheitsschutz 2002· 45:827–845 DOI 10.1007/s00103-002-0474-4 Bekanntmachungen des Bundesministeriums für Gesundheit, Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001.
- [9] MDEP Massachusetts Department of Environmental Protection: Inorganic Chemical Maximum Contaminant Levels, Monitoring Requirements and Analytical Methods. 7/28/06 Revisions to 310 CMR 22.00 (2006).
- [10] Greiner, P., McLellen, C., Bennett, D. and Ewing, A.: Occurrence of perchlorate in sodium hypochlorite. *J AWWA*, 100(11), 68-74 (2008).
- [11] US-EPA: U.S. Environmental Protection Agency. Office of Inspector General. Scientific Analysis of Perchlorate. Report No. 10-P-0101, April 2010.
- [12] Untersuchung von marktüblichen Elektrolyseanlagen zur Herstellung chlorhaltiger Desinfektionsmittel aus Sole im Wasserwerk DVGW-F & E-Forschungsvorhaben W 4/05/06 DVGW-Technologiezentrum Wasser, Außenstelle Dresden 2008.
- [13] Schmidt, W.: Überprüfung der Eignung von Analyseverfahren zum Nachweis von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser. DVGW F+E-Vorhaben W7/01/05. DVGW Technologiezentrum Wasser, Außenstelle Dresden 2006.
- [14] Barthel, H. Umweltbundesamt, mündliche Information 2011.

Anhang

A – Ansätze der verwendeten Stammlösungen für jeweils 1l deionisiertes Wasser:

Calciumchlorid	86,9 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Magnesiumsulfat	77,85 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Natriumchlorid	1,649 g NaCl
Natriumhydrogencarbonat	67,2 g NaHCO_3
Natriumnitrat	1,371 g NaNO_3
Kaliumbromid	1,489 g KBr
Kaliumiodid	1,31 g KI

B – Zugabemengen der Stammlösungen bzw. Salze für 1l Modellwasser

Stammlösung	Weiches Modellwasser	Hartes Modellwasser
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	0,5	2,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	2,0	6,6
NaHCO_3 [ml]	2,5	2,5
KBr [ml]	0,1	1,0
NaNO_3 [ml]	10	50
KI [ml]	-	0,1
NaCl [g] (für 250 mg/l Chlorid)	-	0,239

Anlage 9: Kennliniendiagramme der Elektrolysezellen B und C

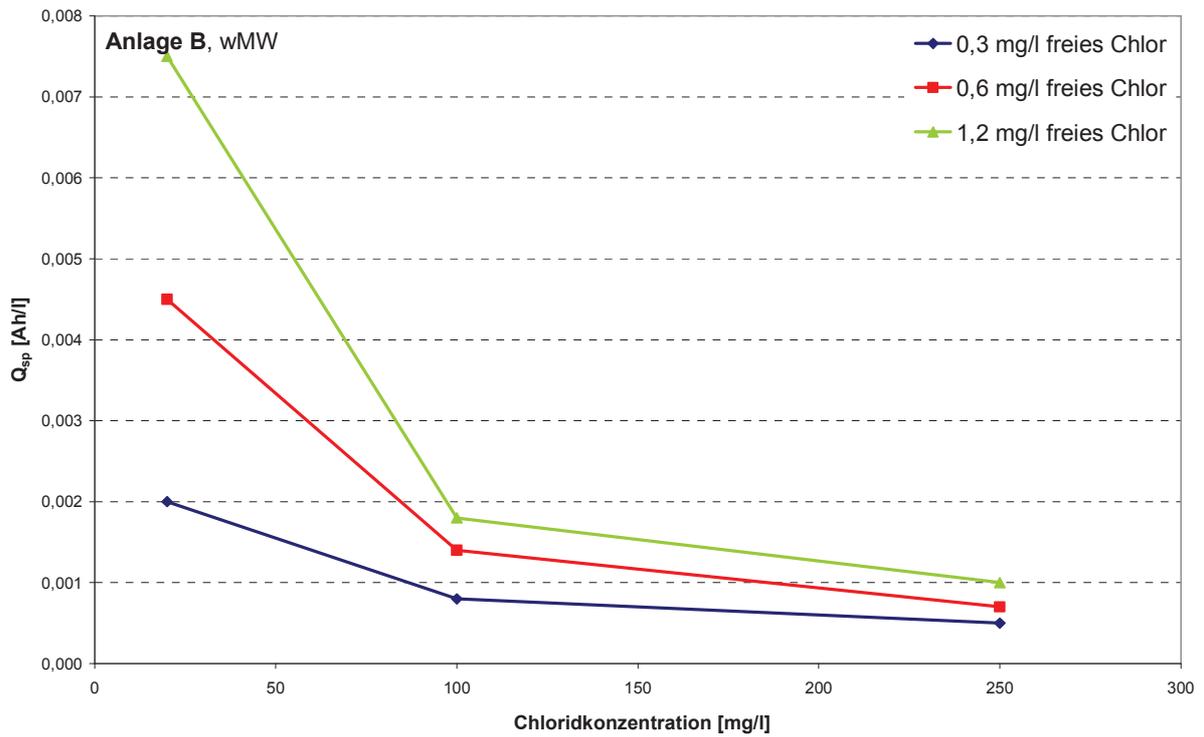


Bild 69: Kennliniendiagramm der Zelle B für weiches Modellwasser

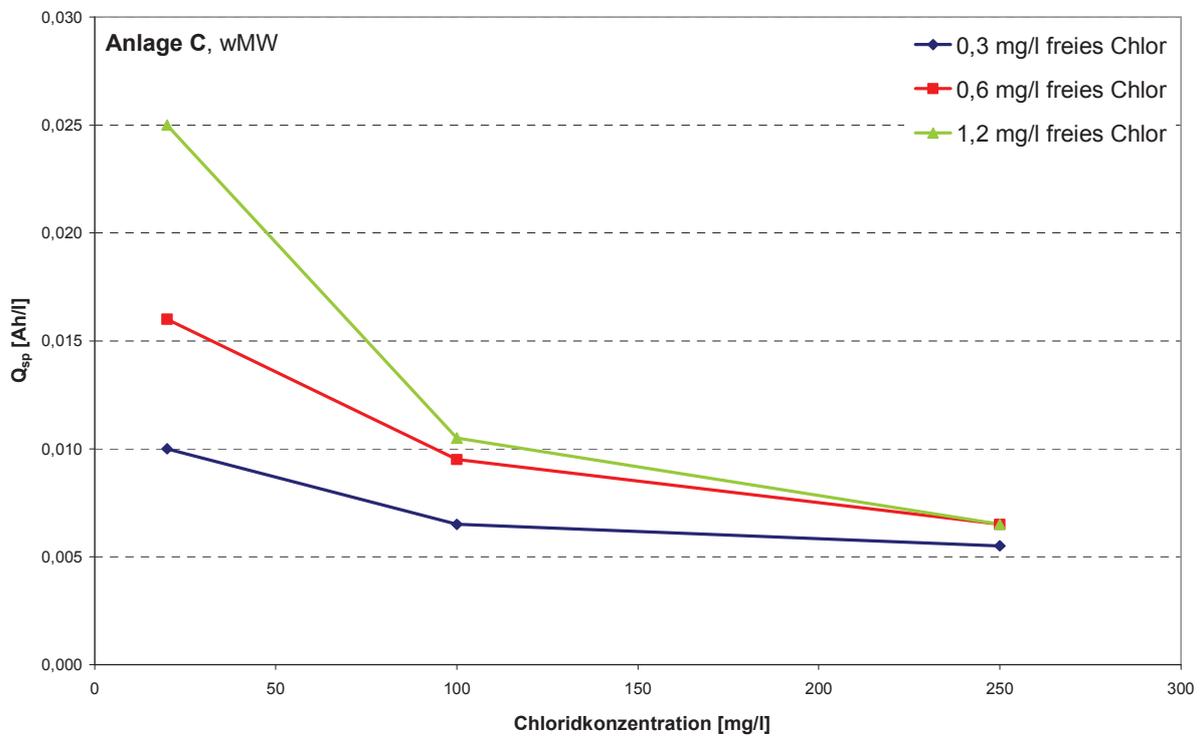


Bild 70: Kennliniendiagramm der Zelle C für weiches Modellwasser

Abschnitt 3

Teilbericht des Umweltbundesamtes

- Bad Elster / Berlin-Marienfelde -

Abschlussbericht

Zeitraum: Januar 2009 – Dezember 2011

F&E-Kooperation zwischen dem
Umweltbundesamt (UBA / FG II 1.4, II 3.3 und II 3.6)
und dem
Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser - Außenstelle Dresden

Titel

„Trinkwasserdesinfektion mittels *In-line*-Elektrolyse“

Durchgeführt im Rahmen des F&E-Vorhabens DBU 25386

„Untersuchungen zur Desinfektionswirkung und Sicherheit der *In-line*-Elektrolyse von Chlor als umweltschonendes Verfahren für die Desinfektion von Trinkwasser (*In-line*-Elektrolyse für die Trinkwasserdesinfektion)“

H. Bartel, T. Grummt, A. Grunert*, R. Heinze, R. Szewzyk, S. Kessler

*Federführung

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ZUSAMMENFASSUNG	V
TABELLENVERZEICHNIS	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IX
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XIII
1 EINLEITUNG	15
1.1 Technische Unterschiede von <i>In-line</i> -Elektrolyse-Anlagen	15
1.2 Eliminierung von Krankheitserregern im Rohwasser	15
1.2.1 Allgemeine Wirkmechanismen oxidierend wirkender Stoffe	16
1.3 Regelungen zur Anwendung der Trinkwasserdesinfektion	17
1.4 Toxikologie von Desinfektionsnebenprodukten	18
1.5 Wirksamkeitsbewertung	19
1.5.1 Indikatororganismen/ -viren	20
1.5.2 <i>ct-Wert</i>	22
1.5.3 Wirksamkeitskriterien	23
1.5.4 Beispiel für ein Bewertungssystem (UV-Desinfektion)	25
1.5.5 Der Desinfektionsmittelteststand am Umweltbundesamt	25
1.6 Ziel der F&E-Kooperation mit dem Umweltbundesamt	30
1.7 Vorgehen Projektablauf	31
2 MATERIAL UND METHODEN	32
2.1 Mikroorganismen und Viren	32
2.1.1 Verwendete Testorganismen für die Wirksamkeitsuntersuchungen	32
2.1.2 Herstellung der Bakteriensuspension	32
2.1.3 Herstellung der Bakteriophagensuspension	33
2.2 Methoden	34
2.2.1 Verwendete Nachweisverfahren Testkeime	34
2.2.2 Chlorbestimmung	34
2.2.3 Chlordioxidbestimmung	35
2.2.4 Ozonbestimmung	35
2.3 Quantitative Bestimmung der Wirksamkeit am Desinfektionsmittelteststand	36

2.3.1	Vorbereitung des Teststandes	36
2.3.2	Probenahme	37
2.3.3	Verwendete Testwässer.....	37
2.3.4	ct_{99} -Wert-Berechnung	38
2.4	Toxikologische Nachweisverfahren	39
2.4.1	Testverfahren zum Nachweis von Gentoxizität.....	39
2.4.2	Nachweis von oxidativem Stress.....	44
2.5	Untersuchungen zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung	47
2.6	Untersuchungen im Dauerbetrieb.....	47
3	ERGEBNISSE	48
3.1	Wirksamkeit und konstante Wirkstoffbildung	48
3.1.1	Anlage A-1 umfangreiche Untersuchung zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung	49
3.1.2	Anlage A-2 umfangreiche Untersuchung zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung	52
3.1.3	Anlage A-2 Wirksamkeitsuntersuchungen.....	54
3.1.4	Anlage B-1 Wirksamkeitsuntersuchungen.....	58
3.1.5	Anlage B-2 Wirksamkeitsuntersuchungen.....	60
3.1.6	Anlage B-3 Ermittlung der maximalen Wirkstoffbildung	62
3.1.7	Anlage C Wirksamkeitsuntersuchungen.....	63
3.1.8	Anlage D Wirksamkeitsuntersuchungen.....	65
3.2	Toxikologische Untersuchungen	67
3.2.1	Versuchsreihen am Desinfektionsmittelteststand (Berlin-Marienfelde)	67
3.2.2	Versuchsreihen am TZW-Dresden.....	70
3.2.3	Versuchsreihen an der Hochschule Anhalt, Köthen.....	78
3.3	Untersuchungen im Dauerbetrieb.....	84
3.3.1	Anlage A-2	85
3.3.2	Anlage A-3	87
3.3.3	Anlage B-3	87
3.3.4	Anlage B-4	88
3.3.5	Anlage C	93
3.3.6	Anlage D	94
3.4	Untersuchungen mit salzarmen Testwasser (UO-Wasser).....	96
4	DISKUSSION	100
4.1	Bewertung der Wirksamkeit	100
4.1.1	Log-Stufenreduktion.....	101
4.1.2	Ct -Wert	103
4.1.3	Wirksamkeitsnachweis mit salzarmen Testwasser (UO-Wasser)	104

4.2	Kontinuität der Wirkstoffproduktion.....	106
4.3	Funktionsfähigkeit der <i>In-line</i> -Elektrolyse Anlagen im Dauerbetrieb	107
4.3.1	Verfahrensbedingte Kalkablagerungen	107
4.3.2	Metallische Ablagerungen	108
4.4	Fazit	109
4.5	Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf	111
	DANKSAGUNG	112
	LITERATUR	113
	ANHÄNGE	118
ANHANG 1	WASSERUNTERSUCHUNGEN	118
ANHANG 2	VERSUCHSBEDINGUNGEN	120
ANHANG 3	CT-WERT-TABELLEN	127
ANHANG 4	ANLAGE D: 30-TAGE-TESTS	131
ANHANG 5	ANALYSE UMPOLINTERVALL UND DURCHFLUSS	132

Zusammenfassung

Über den Einsatz der *In-line*-Elektrolyse auf Basis der elektrolytischen Erzeugung von Chlor für die Trinkwasserdesinfektion ist bislang wenig bekannt. Das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse ist weder in den technischen Regeln verankert noch ein gelistetes Desinfektionsverfahren gem. § 11 TrinkwV 2001. Zudem wird Sauerstoff und Wasserstoff als Nebenprodukt der Elektrolyse dem Wasser zugeführt.

Durch das Umweltbundesamt wurde das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse auf Wirksamkeit und toxikologische Risiken hin untersucht. Die Versuche wurden am UBA-Desinfektionsmittelteststand durchgeführt. Mit dem Teststand kann die Desinfektion im Durchflussverfahren, wie sie im Wasserwerk durchgeführt wird, realitätsnah simuliert werden. Es wurden überwiegend marktübliche Anlagen untersucht.

Die Wirksamkeit von Natriumhypochlorit und Chlordioxid wurde mit dem Verfahren der *In-line*-Elektrolyse verglichen. Dazu wurde das am UBA entwickelte Test-Verfahren zur „Quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von Stoffen zur Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung“ angewendet.

Es konnte gezeigt werden, dass das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse für die Desinfektion von Trinkwasser ausreichend wirksam sein kann. Wie bei allen Desinfektionsmaßnahmen im Trinkwasser muss der Anwendungserfolg im Einzelfall überprüft werden. Die Wirksamkeit ist ähnlich wie die einer Hypochloritlösung. Nicht auszuschließen ist, dass neben Chlor weitere Wirkstoffe gebildet werden. Anlagen, die mit salzarmen Wasser (UO-Wasser) betrieben wurden, zeigten eine ähnlich große Wirksamkeit, wie unter Standardbedingungen. In diesen Experimenten wurde zudem kein Wirkstoff nachgewiesen.

Anlagen, die durch Umpolung der Elektroden eine Verkalkung mindern, zeigen starke Schwankungen in der Wirkstoffproduktion. Mögliche Schadorganismen werden dadurch nicht ausreichend abgetötet.

Gegen eine Verkalkung der Elektroden beim Einsatz von Wasser mit hoher Gesamthärte konnte ausschließlich der Einsatz einer Säurespülung einen dauerhaften Betrieb über 30 Tage gewährleisten. Während des Spülvorganges wird die Desinfektion des Wassers oder der Durchfluss unterbrochen.

Keine der zehn am Desinfektionsmittelteststand untersuchten Anlagen konnte eine vollständig kontinuierliche Wirkstoffbildung über 30 Tage bei ausreichender Wirksamkeit gewährleisten, dies bedeutet, dass weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf für den Einsatz des Verfahrens im Trinkwasser notwendig ist.

Die Durchführung von Toxizitätstests zum Nachweis von Gentoxizität ergab für keine der Proben aus allen untersuchten Anlagen eine Einstufung als gentoxisch. Bei Untersuchung

von ROS (Reaktive Sauerstoffspezies) zur Erfassung möglicher genotoxischer Vorläufermechanismen wurden in Einzelproben erhöhte ROS Konzentrationen nachgewiesen, die aber nicht bestimmten Anlagen zuzuordnen waren. Bei nicht gegebener Hintergrundbelastung kam es zu keiner verfahrensbedingten Zunahme der Toxizität. Aus den vorliegenden Messreihen kann keine gesicherte Aussage getroffen werden, unter welchen Vorbedingungen verfahrensbedingt toxikologische Gefährdungspotenziale auftreten könnten.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1) Wirksamkeitskriterien für Bakterien.....	24
Tabelle 2) Wirksamkeitskriterien für Viren.....	24
Tabelle 3) Anlagenübersicht mit Angaben über die durchgeführten Versuche	48
Tabelle 4) Kommunales Trinkwasser am Standort Berlin-Marienfelde.	68
Tabelle 5) Anlagen: A-2, B-2 und D	69
Tabelle 6): Ergebnisse - Messreihe 5 / Anlage C	70
Tabelle 7) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zelle A (TZW Dresden)	72
Tabelle 8) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zelle B (TZW Dresden)	73
Tabelle 9) Ergebnisse der Vergleichsmessung mit Hypochloritlösung des TZW	74
Tabelle 10) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zellen A und B bei Einsatz von weichem und hartem Modellwasser mit und ohne TOC	76
Tabelle 11) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zellen C und D bei Einsatz von weichem und hartem Modellwasser mit und ohne TOC	77
Tabelle 12) Messreihe 1 - HS Anhalt, Köthen (Vor-Ort-Messung vom 12.10.2009)	79
Tabelle 13) Messreihe 2 - HS Anhalt, Köthen (Vor-Ort-Messung vom 14.-16.06.2010)	81
Tabelle 14) Erzeugte Wirkstoffkonzentration (Chloräquivalente) in Abhängigkeit von der Stromdichte.....	102
Tabelle 15) <i>Ct-Werte</i> und Reduktionsdaten für <i>Escherichia coli</i>	127
Tabelle 16) <i>Ct-Werte</i> und Reduktionsdaten für <i>Enterococcus faecium</i>	128
Tabelle 17) <i>Ct-Werte</i> und Reduktionsdaten für den Bakteriophagen MS2	129
Tabelle 18) <i>Ct-Werte</i> und Reduktionsdaten für den Bakteriophagen PRD1	130

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1) Mikroskopische Aufnahmen eines Biofilms (FISH) von <i>E. coli</i> A3 (links, Vergrößerung 1000 x) und <i>E. faecium</i> Teltow11 (rechts, Vergrößerung 400 x); (Quelle: UBA, RÖDER)	20
Abbildung 2) Modell des Bakteriophagen MS2 (Quelle: http://viperd.b.scripps.edu , CARRILLO-TRIPP).....	21
Abbildung 3) Modell des Bakteriophagen PRD1 (Quelle: http://viperd.b.scripps.edu , CARRILLO-TRIPP).....	22
Abbildung 4) Aufbau Desinfektionsmittelteststand am UBA. (Quelle: UBA, GRUNERT)	26
Abbildung 5) Schematische Darstellung des Desinfektionsmittelteststands am UBA mit Dosierung eines flüssigen Desinfektionsmittels. (Quelle: UBA, ALTHOFF)	27
Abbildung 6) Schema des Teststandes mit eingebauter <i>In-line</i> -Elektrolyse-Anlage (Quelle: UBA, ALTHOFF MOD. KESSLER).....	28
Abbildung 7) Vorratstank mit einem Volumen 20m ³ . Links oben: Aufsicht mit Wasserzuleitungen; links unten: Zuleitungshähne für verschiedene Wässer, digitale Füllstandsanzeige; rechts: technische Darstellung Vorratstank mit Zuleitungen und Mischsystem. (Quelle: UBA, ALTHOFF)	29
Abbildung 8) Basisstrategie der Gentoxizitätsprüfung	40
Abbildung 9) Schematische Darstellung des Ames-Tests (Quelle: UBA).....	41
Abbildung 10) Prinzip des MicroFlow TM -Messverfahrens (Quelle: www.LITRONLABS.COM) 43	
Abbildung 11) Schematische Darstellung des Mikrokerntests (Quelle: MICROFLOW-VERFAHREN).....	44
Abbildung 12) Intrazelluläre Wirkungen von ROS	45
Abbildung 13) Flowzytometer FACS Calibur, (Quelle: BD BIOSCIENCES, HEIDELBERG)	46
Abbildung 14) Dot Blot Darstellung der untersuchten Zellen zur prozentualen Bewertung der Entwicklung von Zytotoxizität (Rotfluoreszenz), 10 000 Ereignisse (Zellen) wurden untersucht.	47
Abbildung 15) Verlauf der Chlorkonzentration am Probenahmehahn 1 über 140 Minuten; Anlage A-1	50
Abbildung 16) Einfluss der Elektrolyse auf den pH-Wert des Testwassers, Versuch: V0180, V0181.....	51
Abbildung 17) Einfluss der Elektrolyse auf das Redoxpotential des Testwassers.....	52
Abbildung 18) Anlage A-2: Inaktivierung der Testkeime bei unterschiedlichen Chlorkonzentrationen nach einer Kontaktzeit von ca. 27 s Kontaktzeit (Hahn 1). Keine Desinfektion der Bakterien während und nach einer Umpolung der Elektroden.	53

Abbildung 19) Anlage A-2: Inaktivierung der Testkeime, $c(\text{HClO}) \approx 0,508 \text{ mg/l}$	55
Abbildung 20) Auf Caseinpepton-Hefeextrakt-Glucose-Agar ausplattierte Kolonien des Sporenbildenden <i>Bacillus subtilis</i> ; oben links: Hahn 0 mit 95 CFU/ml vor Desinfektion, oben rechts: Hahn 1 mit 86 CFU /ml nach 0,4 min unten links: Hahn 5 mit 78 CFU /ml nach 6,3 min unten rechts: Hahn 8 mit 81 CFU /ml nach 26,9 min.	56
Abbildung 21) Anlage A-2: ct_{99} -Werte der Testkeime	57
Abbildung 22) Vergleich der Inaktivierung der Testkeime unter optimalen Bedingungen und während der Umpolphase. Anhang 3: V0180-V0189.	57
Abbildung 23) Anlage B-1: Inaktivierung der Testkeime unter verschiedenen Volumenströmen. Versuche mit einem Volumenstrom von 100 l/h wurden bis Probenahmehahn 4 untersucht. Bei Versuchen mit einem Volumenstrom von 400 l/h wurden ausgewählte Hähne bis Probenahmehahn 8 (Ablauf) untersucht.	59
Abbildung 24) Anlage B-1: ct_{99} -Werte der Testkeime bei unterschiedlichen Volumenströmen am Teststand. Anhang 3: V0190-V0199.	60
Abbildung 25) Anlage B-2: Inaktivierung der Testkeime; $c(\text{HClO}) \approx 0,442 \text{ mg/l}$. Anhang: V0200-V0203.	61
Abbildung 26) Anlage B-2: ct_{99} -Werte der Testkeime. Anhang: V0200-V0203.....	62
Abbildung 27) Chlorzehrungskurven der Anlagen B-1, B-2 und B-3. Die Steuerungen waren nach Herstellerinformationen auf die gleiche Stromdichte eingestellt. Zum Betrieb aller Anlagen wurde eine Gleichspannung angelegt. Die Gleichspannung wurde abhängig vom Anlagentyp in unterschiedlichen Intervallen umgepolt.....	63
Abbildung 28) Anlage C: Inaktivierung ausgewählter Testkeime, $c(\text{HClO}) \approx 0,43 \text{ mg/l}$	64
Abbildung 29) Anlage C: ct_{99} -Werte ausgewählter Testkeime. Anhang 3: V0290 - V311... ..	65
Abbildung 30) Anlage D: Inaktivierung der Testkeime, $c(\text{HClO}) \approx 0,29 \text{ mg/l}$	66
Abbildung 31) Anlage D: ct_{99} -Werte der Testkeime. Anhang 3: V0180, V0181.....	67
Abbildung 32) Anlage A-1 und A-2: Ablagerungen im Zulauf (rechts) und im Ablauf (links) der <i>In-line</i> -Elektrolyse-Anlage A-2 nach einer Standzeit von insgesamt 10 Wochen und einer Betriebszeit von <10 Tagen. (Quelle: UBA, KESSLER).....	84
Abbildung 33) Anlage A-2: Veränderung der Chlorkonzentration im Dauerbetrieb. Der Versuch wurde nach 6 Tagen abgebrochen.	86
Abbildung 34) Anlage A-2: Durchfluss im Dauerbetrieb. Versuch wurde nach 6 Tagen abgebrochen.	86
Abbildung 35) Anlage A-3: Veränderung der Chlorkonzentration im Dauerbetrieb. Der Versuch wurde nach 16 Tagen abgebrochen.	87
Abbildung 36) Anlage B-4: Veränderung der Wirkstoffbildung durch die Umpolung in einem Intervall von 10 min.....	88

Abbildung 37) Anlage B-4: Veränderung der Chlorkonzentration im Dauerbetrieb. Pro Messintervall Angaben der minimalen und maximalen Wirkstoffbildung	89
Abbildung 38) Anlage B-4: Durchflussschwankungen im Dauerbetrieb. Verringerung des Durchflusses durch Verkalkung der Elektroden und zyklischer starker Anstieg vom Durchfluss während der Regeneration (Entkalkung) der Elektroden mittels Säure. Die Stromausfälle resultieren aus Wartungsarbeiten der Technika auf dem Versuchsfeld-Marienfelde	90
Abbildung 39) Anlage B-4: Verringerung vom pH-Wert kurz nach der Regeneration der Elektroden mit Säure. Durch die Lagerung des Testwassers im Vorratstank stieg nach Freisetzung von Kohlensäure der pH-Wert an. Beim anmischen des Testwassers wurde ein pH-Wert von 7,5 eingestellt (z.B. Datum 28.10.).....	91
Abbildung 40) Anlage B-4: Schwankung vom Redoxpotential im Intervall der Umpolung der Elektroden.....	92
Abbildung 41) Anlage B-4: Braune Ablagerungen an der Auffangwanne des Desinfektionsmittelteststandes im Bereich der Probenahmeähne nach 30 Tagen Betrieb. (Quelle: UBA, MUDRA)	93
Abbildung 42) Anlage C (im Dauerbetrieb): Versuchsreihe 1 gestrichelte Linie. Versuchsreihe 2 nicht gestrichelte Linie.....	94
Abbildung 43) Anlage D (im Dauerbetrieb): Versuchsreihe 1 runde Messpunkt-Markierung; Versuchsreihe 2 eckige Messpunkt-Markierung. Zeitachse in Stunden (Anhang 4).	95
Abbildung 44) Anlage D: Anstieg der Druckdifferenz durch Ablagerungen in der Elektrolysezelle. Versuchsreihe 1 runde Messpunkt-Markierung; Versuchsreihe 2 eckige Messpunkt-Markierung. Abbruch der Versuche nach ca. 30 bzw. ca. 45 Stunden (Anhang 4).	96
Abbildung 45) Anlage B-X: Inaktivierung der Testkeime unter Verwendung von salzarmen Wasser aus der Umkehrosmose.	98
Abbildung 46) Anlage B-X: Ct_{99} -Werte, Untersuchung der Wirksamkeit bei einem Betrieb mit salzarmen Wasser aus der Umkehrosmose.....	98
Abbildung 47) Anlage B-X: Qualitativer Ozonnachweise. Links: Umkehrosmosewasser (kein Ozon; Negativkontrolle) Mitte: Umkehrosmosewasser nach der <i>In-line</i> -Elektrolyse (kein Ozon) Rechts: Umkehrosmosewasser mit Ozon (photometrisch auf 8,847 mg/l bestimmt; Positivkontrolle). Anhang 2: V0204-V0209, V0214-V0219.....	99
Abbildung 48) Inaktivierung der Testkeime bei Verwendung von Natriumhypochlorit ($c(\text{HClO}) \approx 0,395 \text{ mg/l}$).	102
Abbildung 49) Ct_{99} -Werte: Desinfektionsverfahren im Vergleich.....	103
Abbildung 50) Anlage A-3: Variierender Durchfluss am Desinfektionsmittelteststand. Absinkender Durchfluss durch Verkalkung der Probenahmeähne und wiederholende manuelle Anpassung auf ca. 200 l/h durch öffnen der Hähne.	132
Abbildung 51) Anlage B-4: 30-Tage-Test, Umpolintervalle Phasengleich.....	133

Abbildung 52) Anlage B-4: Mittelwert (blau) aus phasengleichen Umpolintervallen (Abbildung 51) und Extrapolation (rot). Einem hohen Maximum für die Wirkstoffproduktion folgt ein etwas niedrigeres Maximum im folgenden Intervall. 133

Abkürzungsverzeichnis

CFU	Colony Forming Units (Kolonie bildende Einheiten, KBE)
BW	Betriebswasser vom UBA-Wasserwerk Versuchsfeld Berlin-Marienfelde
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOC	dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Inhoffenstraße 7 B, 38124 Braunschweig (GERMANY)
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
Ec	<i>Escherichia coli</i>
EN	Europäische Normung
EPA	Environmental Protection Agency (US-Umweltschutzbehörde)
IDM	induktive Durchflussmessung
IE	<i>Intestinale Enterokokken</i>
ISO	Internationale Organisation für Normung
MPN	Most Probable Number („Wahrscheinlichste Anzahl“)
NCTC	Health Protection Agency Culture Collections, Health Protection Agency, Centre for Emergency Preparedness and Response, Porton Down, Salisbury, SP4 0JG (UK)
PFU	plaque bildende Einheiten (eng. plaque forming unit)
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies (<i>engl.: reactive oxygen species</i>)
ssRNA(+)	single-stranded (einzelsträngige) Ribonukleinsäure mit positiver Polarität
STW	Berliner Trinkwasser am Standort Marienfelde
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (eng. total organic carbon)
TW	Testwasser
TYGA	Trypton-Hefeextrakt-Glucose-Agar
TYGB	Trypton-Hefeextrakt-Glucose-Bouillon
UO-Wasser	Wasser aus der Umkehrosmose (in Tab. UOW)
UV	Ultraviolettstrahlung

1 Einleitung

Die *In-line*-Elektrolyse ist ein Verfahren zur chemischen Desinfektion von Wasser. Die im Wasser enthaltenen Chloridionen werden zur Erzeugung des Wirkstoffs Chlor benutzt. Dem Wasser werden keine zusätzlichen Chemikalien dosiert. Die Erzeugung vom Chlor findet im Volumenstrom des Wassers statt, d.h. *in Reihe* eines bestehenden Leitungssystems, häufig direkt in einem wasserführenden Rohr (*eng. in-line*). Die *In-line*-Elektrolyse wird u.a. als Anodische Oxidation bezeichnet.

1.1 Technische Unterschiede von *In-line*-Elektrolyse-Anlagen

Anlagen, die das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse zur Desinfektion nutzen, können sich wesentlich unterscheiden. Es gibt Anlagen, die zur Erzeugung vom Wirkstoff Mischoxid- oder Diamantelektroden verwenden. Zudem sind die Zusammensetzungen der Elektroden in diesen Gruppen unterschiedlich.

Um Rückstände von Kalk auf den Elektroden zu entfernen, werden zwei Prinzipien angewendet. Zum einen der Wechsel der elektrischen Ladung auf den Elektroden in einem Intervall (Umpolung), zum anderen werden die Elektroden durch einen Spülvorgang mit Säure behandelt.

Der Betriebsbereich von *In-line*-Elektrolyse Anlagen ist groß und richtet sich nach dem Einsatzzweck. Volumenströme von unter 100 l/h bis zu mehreren Kubikmetern pro Stunde sind möglich. Die erzeugte Wirkstoffkonzentration beginnt für kleine Anlagen bei 0,1 mg/l und liegt bei großtechnischen Anlagen bei mehreren Milligramm pro Liter. Als Orientierung für die Leistungsfähigkeit einer Anlage wird die Stromdichte verwendet, die den Stromfluss im Verhältnis zur Elektrodenoberfläche angibt [Ampere pro Quadratmeter].

Als überwiegendes Nebenprodukt bei der Elektrolyse entsteht Wasserstoff an der Kathode, da Wasser leichter reduziert werden kann als das Natrium-Ion. An der Anode werden Chloridionen oder Wasser oxidiert (COMNINELLIS *et al.*, 2010; RONCO *et al.*, 2007).

1.2 Eliminierung von Krankheitserregern im Rohwasser

Robert Koch führte Erkrankungen und Epidemien Ende des 19. Jahrhunderts auf verunreinigtes Trinkwasser zurückgeführt. Er erkannte als Maßnahme zur Entkeimung des Wassers die Langsamsandfiltration.

Heute ist ein Schutz vor Krankheitserregern im Trinkwasser obligatorisch. Neben dem vorrangigen Schutz vor einer fäkalen Verunreinigung der Ressource Wasser kann eine Reduktion von Keimen im Rohwasser durch eine Desinfektion erfolgen. Dabei wird das Rohwasser durch UV-Strahlung (physikalisches Verfahren) oder durch chemische Wirkstoffe desinfiziert.

„Unter Desinfektion wird die Abtötung bzw. Inaktivierung der Krankheitserreger (Viren, Bakterien und Parasiten), sowie die Verringerung der Zahl der unspezifischen (nicht pathogenen) Mikroorganismen verstanden.“ (HOFMAN *et al.*, 2004). Jedoch werden Sporen von sporenbildenden Bakterien und (Oo)zysten, die als Dauerformen von einigen Parasiten gebildet werden, während der Desinfektion nicht ausreichend abgetötet, da die zulässigen Anwendungskonzentrationen der Wirkstoffe im Trinkwasser zu gering sind.

Die Abtötung aller Organismen, einschließlich der Sporen und (Oo)zysten von Krankheitserregern und der nicht pathogenen Mikroorganismen erfolgt nur durch eine Sterilisation (HÖLL, 2002; HOFMANN *et al.*, 2004)

Potentiell können viele unterschiedliche pathogene Erreger im Trinkwasser vorkommen. Dies macht es erforderlich, dass ein Wirkstoff (inkl. Verfahren) Bakterien, Viren und Parasiten unspezifisch abtötet.

1.2.1 Allgemeine Wirkmechanismen oxidierend wirkender Stoffe

Für die Desinfektion von Trinkwasser sind die Wirkstoffe Chlorgas, Natrium/Calciumhypochloritlösung, Chlordioxid, Ozon und das physikalische Verfahren der UV-Bestrahlung zulässig.

Die Wirkung zugelassener chemischer Stoffe basiert auf Oxidationsreaktionen. Diese Wirkstoffe reagieren unspezifisch mit reduzierten anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen. Dabei werden auch äußere Bestandteile der Krankheitserreger beschädigt und in ihrer Funktionsfähigkeit beeinträchtigt. So werden z.B. bei Bakterien essentielle Enzyme oder die Cytoplasmamembran geschädigt, die als Barriere und als Ort der Energiegewinnung durch die Atmungskette für das Überleben unerlässlich ist. Bei gramnegativen Bakterien ist die äußere Membran erstes Ziel oxidativer Reaktionen. Des Weiteren können bei Viren und Bakterien Anheftungsstrukturen oder Nukleinsäuren angegriffen werden, womit eine Infektion bzw. Replikation nicht mehr möglich ist (BITTON, 2005; CORTEZZO *et al.* 2004; HOFF und ELMER, 1986; SHANNON *et al.*, 2008; YOUNG und SETLOW, 2003).

Die Abtötung bzw. Inaktivierung der Mikroorganismen bei einer Desinfektion wird vorrangig von der Sensitivität der jeweiligen Mikroorganismen, der Art des Desinfektionsmittels bzw. -verfahrens, sowie der Konzentration und der Kontaktzeit des Desinfektionsmittels bestimmt. Grundsätzlich gilt, dass die Desinfektion nur dann ein Verfahren mit hoher Wirksamkeit zur Abtötung von Mikroorganismen ist, wenn das Desinfektionsmittel unmittelbar auf die Mikroorganismen einwirken kann (HOFF *et al.*, 1986). Relevant ist daher, in welcher Form die Mikroorganismen vorliegen. Frei suspendierte Viren oder Bakterien sind gut von Desinfektionsmitteln angreifbar. Liegen sie hingegen in Form von Aggregaten oder im Biofilm vor, sind innen liegende Partikel vor der Wirkung der Desinfektionsmittel geschützt.

Da oxidierend wirkende Stoffe unspezifisch mit anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen reagieren, beeinflusst der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) die Effektivität beim Einsatz derartiger Wirkstoffe. Je größer die Konzentration vom DOC, desto größer ist die Zehrung des Wirkstoffs.

1.3 Regelungen zur Anwendung der Trinkwasserdesinfektion

Die Desinfektion ist ein einzelner Aufbereitungsschritt, dem einige Prozessschritte, wie die Fällung, Filtration, Enthärtung, usw. vorangehen oder folgen können. Die Reihenfolge der Aufbereitungsschritte ist abhängig vom zu behandelnden Rohwasser (BANK, 2001).

Eine ständige Desinfektion des Rohwassers findet z.B. bei der Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser statt. Eine Desinfektion in der Zentralen Trinkwasserverteilung ist die Ausnahme. Sie wird bei Leckagen und während Instandhaltungsmaßnahmen angewendet oder wenn hygienisch relevante Belastungen festgestellt bzw. angenommen werden, die zum Auftreten übertragbarer Krankheiten führen können. In diesen Fällen werden ausschließlich Natrium/Calciumhypochloritlösung und Chlordioxid dosiert, da diese Wirkstoffe auch noch im Verteilungsnetz eine Desinfektionsmittelkapazität aufrechterhalten (DVGW-ARBEITSBLATT W 290). Der Ausnahmecharakter von Desinfektionsmaßnahmen im Leitungsnetz eines Wasserversorgers ist damit begründet, dass Verteilungsnetze so gebaut und betrieben werden müssen, dass keine mikrobiologische Gefahren zu erwarten sind.

Eine Desinfektion von Trinkwasser in der Installation von Gebäuden ist nicht vorgesehen.

Offen ist, ob das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse vor allem eine Alternative zu etablierten Desinfektionsverfahren darstellen kann, die in der zentralen Trinkwasserverteilung eingesetzt werden.

Die Desinfektion von Trinkwasser bei der Aufbereitung und -verteilung ist in Deutschland in der Trinkwasserverordnung (TRINKWV 2001) geregelt, deren Ermächtigungsgrundlage im Infektionsschutzgesetz (§ 38 IfSG) zu finden ist.

In § 4 Absatz 1 der TrinkwV 2001 heißt es *„Trinkwasser muss so beschaffen sein, dass durch seinen Genuss oder Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit insbesondere durch Krankheitserreger nicht zu besorgen ist. Diese Anforderung gilt als erfüllt, wenn bei der Wasseraufbereitung und der Wasserverteilung mindestens die allgemein anerkannten Regeln der Technik eingehalten werden und das Trinkwasser den Anforderungen der §§ 5 bis 7 erfüllt werden“*.

Zu den allgemein anerkannten Regeln der Technik (a.a.R.d.T.) gehören die Arbeitsblätter des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). Anforderungen an die Desinfektion von Trinkwasser beschreiben im Besonderen die Arbeitsblätter W 224, W 229, W 290 und W 623.

Darüber hinaus dürfen nur Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren angewendet werden, die vom Bundesministerium für Gesundheit in einer Liste bekannt gemacht worden sind. Die sogenannte Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001 (§11-Liste) wird beim Umweltbundesamt fortgeschrieben (WWW.UMWELTBUNDESAMT.DE). Zuwiderhandlungen gegen die §11-Liste stellen eine Straftat dar.

Das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse ist weder in den technischen Regeln verankert noch ein gelistetes Desinfektionsverfahren gem. § 11 TrinkwV 2001. Zudem wird als Nebenprodukt der Elektrolyse Sauerstoff und Wasserstoff dem Wasser zugeführt. Die Abgabe dieser Stoffe in das Trinkwasser im Rahmen der Desinfektion ist zurzeit nicht erlaubt (siehe 16. Änderungsmitteilung der § 11 Liste).

1.4 Toxikologie von Desinfektionsnebenprodukten

Bei der Desinfektion von Trinkwasser entstehen durch die Reaktion des oder der Desinfektionsmittel mit natürlichem organischen Material oder anthropogenen Verunreinigungen Nebenprodukte, die biologisch reaktiv sein können. Diese sogenannten Desinfektionsnebenprodukte (DNP) werden immer gebildet, unabhängig vom Desinfektionsmittel. Allerdings sind die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Stoffmuster u. a. vom Desinfektionsmittel abhängig. Unbestrittene Haupteinflussgröße für das Bildungspotenzial von DNP stellt jedoch die Organik der Wassermatrix dar. So ist bekannt, dass sowohl anorganische als auch organische Verbindungen, wie Aminosäuren, Zucker sowie Humin- und Fulvinsäuren (BULL, 2011), zahlreiche Angriffspunkte für Halogenierungsreaktionen bieten. Beispielsweise ist belegt, dass primäre und sekundäre Amine mit wässrigem Chlor (HOCl und OCl^-) und anorganischen Chloraminen (NH_2Cl oder NHCl_2) reagieren und organische N-Chloramine bilden.

Neuere Untersuchungen von Richardson *et al.*, 2007 gehen davon aus, dass die neu identifizierten Verbindungen ein größeres toxisches und kanzerogenes Potenzial haben, als die Trihalogenmethane. Erschwerend kommt hinzu, dass es praktisch unzählige Kombinationsmöglichkeiten der DNP und somit auch vielfältige Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden müssen.

Derzeit sind mehr als 600 Desinfektionsnebenprodukte analytisch identifiziert. Davon erwiesen sich (a) Chloressigsäure und Chlorit in zwei Nagerspezies als nicht kanzerogen; (b) Chlorit wurde bisher nicht auf seine gentoxische Wirkung getestet; (c) für Bromessigsäure liegen keine Daten zur Kanzerogenität vor; (d) Chloroform und Trichloressigsäure sind als nicht gentoxische Kanzerogene eingestuft; (e) für sechs bereits regulierte DNP (Chloressigsäure, Bromessigsäure, Dibromessigsäure, Trichloressigsäure, Chlorit und Bromdichlormethan) sind erhebliche Datenlücken hinsichtlich ihres gentoxischen Potenzials zu verzeichnen, und (f) fünf DNP (Bromat, Chloroform, Dichloressigsäure, Dibromessigsäure und Bromdichlormethan) werden derzeit als mögliche Humankanzerogene eingeschätzt.

Unter weiteren 74 chemisch identifizierten, aber nicht regulierten DNP sind 43 im niedrigen Konzentrationsbereich ($\mu\text{g/l}$) nachweisbar, von diesen wiederum sind 29 Substanzen als gentoxisch einzustufen. Für weitere 14 Verbindungen liegen keine toxikologischen Daten vor.

Die Toxizität der DNP hängt von der Art des Halogens in folgender Reihung ab: Iod > Brom > Chlor.

Eine zusammenfassende Bestandsaufnahme zur toxikologischen Bewertung von DNP ist in der Publikation von Richardson *et al.*, 2007 zu finden.

1.5 Wirksamkeitsbewertung

In der Praxis wird bei einer Reduzierung der Konzentration der Bakterien und Viren um 99,99 % von einer ausreichenden Desinfektion ausgegangen. Dies kann sich jedoch in einzelnen Fällen, wie z. B. hochgradig belastetem Wasser, als unzureichend herausstellen (HOFMANN *et al.*, 2004).

Viele Standardtests für die Wirksamkeitsbewertung von Wirkstoffen und Verfahren stammen aus den Bereichen: Lebensmittelüberwachung, Industrie, Haushalt und der hygienischen Überwachung öffentlicher Einrichtungen (AFNOR T 72-180; DIN EN 1040; DIN EN 13704; DIN EN, DIN EN 1650 MOD. EN 1276). In der Praxis werden diese Tests in einigen Ländern auch als Bewertungsmaßstab für den Anwendungsbereich der Trinkwasserdesinfektion angewendet. Häufig handelt es sich um Testverfahren, die im Becherglas (Batch) oder unmittelbar in der Petrischale durchgeführt werden. Bei diesem Vorgehen wird eine allgemeine biozide Wirkung ermittelt, die tatsächliche Wirkung und Effektivität bei der Anwendung im Trinkwasser lässt sich damit nicht feststellen. Für die Zulassung von Desinfektionsmitteln im Trinkwasser fordern jedoch die Vollzüge nach § 11 TrinkwV 2001 und grundsätzlich auch gem. zukünftiger Biozid-Verordnung (*pr*BIOZIDV 2012) praxisnah ermittelte Wirksamkeitsnachweise, sog. *phase 2, step 2-Tests* (TNSG 2002).

Ein derartiger *phase 2, step 2-Test* stellt das am Umweltbundesamt (UBA) entwickelte Verfahren zur „Quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von Stoffen zur Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung“ dar (www.UMWELTBUNDESAMT.DE). Zentrale Bestandteile des Verfahrens sind die festgelegten Wirksamkeitskriterien, die hier in Kapitel 1.5.3 genannt werden, und der Desinfektionsmittelteststand der nachfolgend in Kapitel 1.5.5 näher beschrieben wird. Versuche zur Wirksamkeitsbewertung des *In-line*-Elektrolyseverfahrens wurden in der vorliegenden F&E-Kooperation nach Möglichkeit in Übereinstimmung mit dem o.g. Test-Verfahren durchgeführt.

1.5.1 Indikatororganismen/ -viren

Desinfektionswirkstoffe wirken gegenüber verschiedenen Gruppen von Schadorganismen auf unterschiedliche Weise. Im Trinkwasser sind insbesondere drei Gruppen von Organismen gesundheitlich relevant: Bakterien, Viren und parasitäre Protozoen. Viren haben keinen eigenen Stoffwechsel, vermehren sich in für sie spezifischen Wirtszellen und werden daher i. d. R. auch nicht als Organismen im eigentlichen Sinn verstanden. Die Wirkung eines Stoffes gegenüber einer Organismengruppe lässt sich mit Hilfe von Indikatorkeimen beschreiben. Eine in den Experimenten vollständige Inaktivierung der Indikatoren dient nicht dem Rückschluss auf eine angemessene Desinfektion im Bedarfsfall, u. U. können auch desinfektionsmittelresistentere Organismen und Viren das Rohwassers kontaminiert haben. Vielmehr bieten die Indikatoren die Möglichkeit einer Einschätzung, in welchem Verhältnis ein Wirkstoff gegenüber einer Gruppe von Schadorganismen wirkt.

Für die Wirksamkeitsbestimmung des *In-line*-Elektrolyseverfahrens wurden folgende Bakterien und Viren als Indikatoren für die Experimente verwendet:

Bakterien

Die verwendeten Bakterien *Escherichia coli* und *Enterococcus faecium* werden seit Langem als Indikatororganismen für fäkale Verunreinigungen von Trinkwasser eingesetzt (Grenzwert in der TrinkwV 2001 jeweils: 0/100ml). Es handelt sich hierbei um vergleichsweise leicht durch Desinfektionsmittel zu inaktivierende Organismen (Abbildung 1).

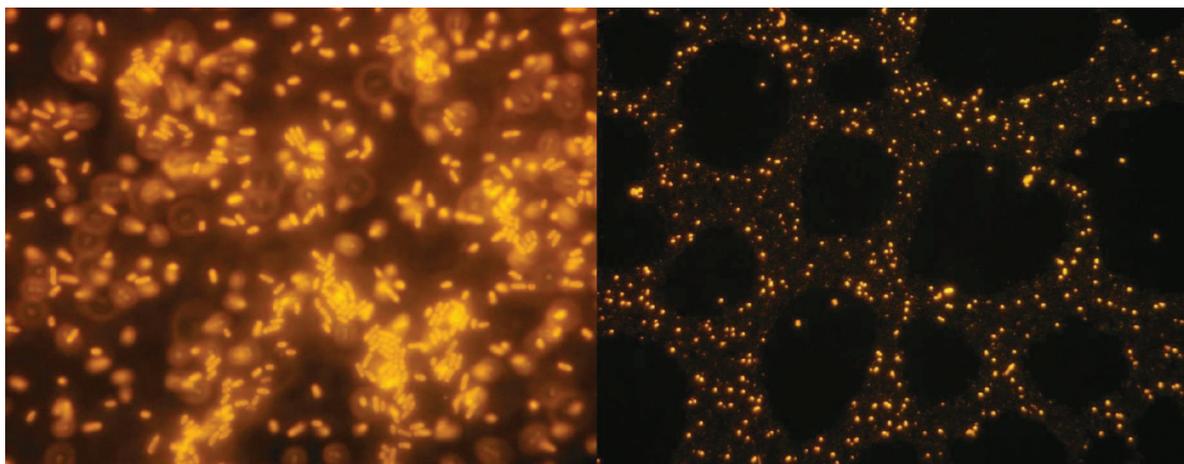


Abbildung 1) Mikroskopische Aufnahmen eines Biofilms (FISH) von *E. coli* A3 (links, Vergrößerung 1000 x) und *E. faecium* Teltow11 (rechts, Vergrößerung 400 x); (Quelle: UBA, RÖDER)

Viren

Als Indikatoren für humanpathogene Viren im Trinkwasser, wie z.B. Adenoviren, Noroviren oder Enteroviren, wurden die Bakteriophagen MS2 und PRD1 eingesetzt. Bakteriophagen sind Viren die Bakterien infizieren. Sie besitzen wie alle Viren keinen eigenen Stoffwechsel, sind von einfacher Struktur und benötigen spezifische Wirtszellen z.B. Bakterien für eine Vermehrung. Die Verwendung von Bakteriophagen als Indikatoren ist vorteilhaft, da sie dieselben chemisch-physikalischen Eigenschaften wie humanpathogene Viren aufweisen, für den Menschen aber nicht infektiös sind und sich im Labor relativ leicht vermehren und quantifizieren lassen.

Bei dem Bakteriophagen MS2 handelt es sich um einen F⁺-spezifischen Phagen (Abbildung 2). Der Phage MS2 gehört zu den *Leviviridae*, einer Familie, die zu den ssRNA(+)-Viren gehört. Sein Durchmesser beträgt etwa 26 nm. Die Größe des Genoms liegt im Bereich von etwa 4000 Basen. Wirte dieser Viren sind Bakterien des Phylums *Proteobacteria*.

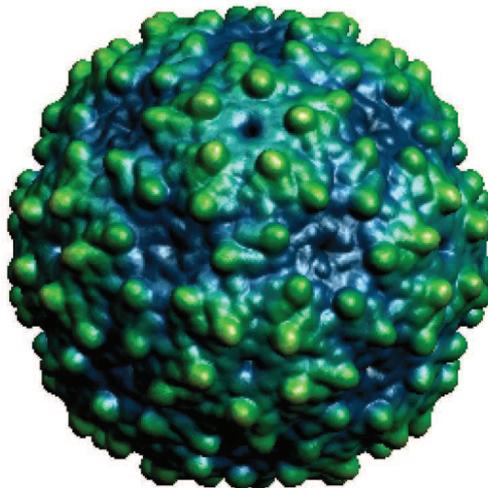


Abbildung 2) Modell des Bakteriophagen MS2 (Quelle: <http://viperdb.scripps.edu>, CARRILLO-TRIPP)

Der Bakteriophage PRD1 besitzt als Nukleinsäure eine doppelsträngige (ds-)DNA und verfolgt den somatischen Infektionsweg (Abbildung 3). Der Phage PRD1 gehört zu den *Tectiviridae*, einer Familie der dsDNA-Viren. Der Durchmesser dieses Virus liegt bei etwa 60 nm. Das Genom hat eine Größe von ca. 150.000 Basenpaaren. Wirte dieser Viren sind Bakterien des Phylums *Firmicutes*.

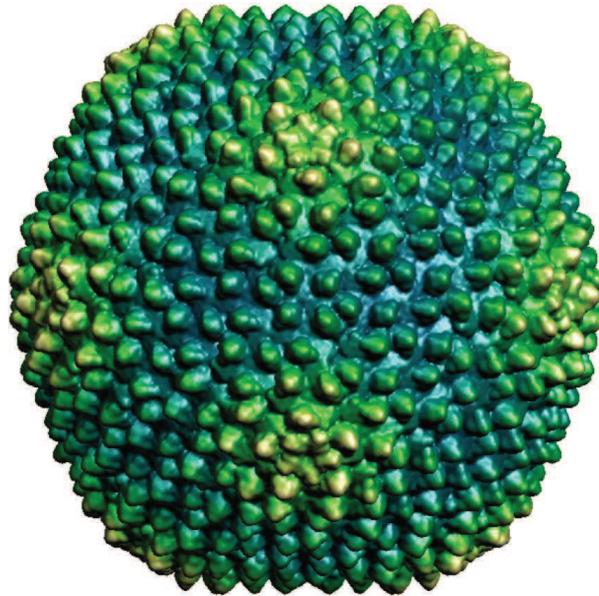


Abbildung 3) Modell des Bakteriophagen PRD1 (Quelle: <http://vipfdb.scripps.edu>, CARRILLO-TRIPP)

1.5.2 *ct*-Wert

Der *ct*-Wert ist ein Maß für die Desinfektionswirkung. Werden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Wirkstoffkonzentrationen durchgeführt, können diese in dem *effektiven ct-Wert*, als Maß für die Wirksamkeit, zusammengefasst werden. Darüber hinaus können anhand des *ct-Wertes* verschiedene Desinfektionsmittel besser verglichen werden.

Der *ct*-Wert berechnet sich aus dem Produkt der Wirkstoffkonzentration und der Zeit, die benötigt wird, um eine Keim-Konzentration um einen bestimmten Wert zu reduzieren. Dabei kann man sich die zugrunde liegende Wirkstoffkonzentration c im *ct*-Wert als die Fläche unter der Zehrungskurve (Abnahme des Desinfektionsmittels über der Zeit) vorstellen (CHO, 2003).

Da der Verlauf der Zehrungskurve eines Wirkstoffs nicht bekannt ist, wird eine lineare Abnahme zwischen zwei Messpunkten (zwischen den Hähen am Teststand) angenommen. Es werden immer die zwei Messpunkte für die Berechnung verwendet, an dem die Reduktion (negative Steigung) der Testkeime am größten ist.

$$\bar{C} = \frac{\int_0^t C dt}{t}$$

C = Konzentration des Desinfektionsmittels

Weiterhin ist es notwendig, sich auf eine bestimmte Reduktion der Keimkonzentration (Testorganismen/-viren) zu beziehen. *ct-Werte* in diesem Bericht sind für eine 99%ige Reduktion (2 Log₁₀-Stufen) berechnet.

$$ct_{99} = \bar{c} \cdot t_{99\%}$$

Der *ct-Wert* beschreibt die Effektivität eines bestimmten Desinfektionsmittels gegenüber einem bestimmten Testorganismus/-virus. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Faktoren Konzentration und Zeit gleich gewichtet sind.

Ein hoher *ct₉₉-Wert* sagt aus, dass relativ hohe Desinfektionsmittelkonzentrationen und/oder lange Einwirkzeiten nötig sind, um eine Reduktion um zwei Log-Stufen zu erreichen. Testorganismen oder -viren mit hohem *ct-Wert* sind also relativ resistent gegenüber Desinfektionsmitteln. Bei einem kleinen *ct-Wert* erfolgt eine schnelle Inaktivierung auch schon bei geringen Wirkstoffkonzentrationen.

1.5.3 Wirksamkeitskriterien

Die Berechnung des *ct-Wertes* als Hilfsmittel für die Wirksamkeitsbeurteilung ist dann weniger notwendig, wenn Versuche verglichen werden, die unter gleichen Versuchsbedingungen (physikalisch-chemische Bedingungen des Testwassers, gleiche Organismen/Viren, gleiche Konzentration des Wirkstoffes) durchgeführt werden. Die Versuche zur Wirksamkeitsbestimmung des *In-line*-Verfahrens wurden überwiegend unter derart vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Daher kann die ermittelte Reduktion der Testorganismen verschiedener untersuchter Anlagen direkt in Abhängigkeit von der Zeit verglichen werden.

Wirksamkeitskriterien

Für die Bewertung neuer Stoffe und Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser ist zunächst die eingesetzte Konzentration eines Stoffes oder die Betriebsart eines Verfahrens nachrangig, weil diese Parameter sehr unterschiedlich sein können. Durch die am UBA entwickelten Wirksamkeitskriterien wird eine minimale Wirksamkeit gefordert. Ist die Wirksamkeit ausreichend, kann eine Betrachtung der eingesetzten Konzentration erfolgen, um beispielsweise eine Aussage über das möglicherweise wirkende Agens treffen zu können oder um eine toxikologische Risikoabschätzung durchzuführen.

Bakterizide Anforderungen

Ein Wirkstoff oder Produkt kann für den Einsatz im Trinkwasser als ausreichend bakterizid wirksam bezeichnet werden, wenn folgende Kriterien erfüllt sind:

Fähigkeit eines Produktes oder Wirkstoffs eine Verminderung der Konzentration lebender, vegetativer Bakterienzellen der Referenzstämme *Escherichia coli* und *Enterococcus faecium* (Tabelle 1) unter den in dieser Prüfvorschrift festgelegten Bedingungen um mindestens 2 Log₁₀-Stufen nach 10 Minuten und 4 Log₁₀-Stufen nach 25 Minuten Kontaktzeit zu erreichen.

Tabelle 1) Wirksamkeitskriterien für Bakterien

Referenzstämme	Reduktion Kontaktzeit	Reduktion Kontaktzeit
<i>Escherichia coli</i>	2 Log ₁₀ -Stufen 10 Minuten	4 Log ₁₀ -Stufen 25 Minuten
<i>Enterococcus faecium</i>	2 Log ₁₀ -Stufen 10 Minuten	4 Log ₁₀ -Stufen 25 Minuten

Viruzide Anforderungen

Ein Wirkstoff oder Produkt kann für den Einsatz im Trinkwasser als ausreichend viruzid wirksam bezeichnet werden, wenn folgende Kriterien erfüllt sind:

Fähigkeit eines Produktes oder Wirkstoffs eine Verminderung der Konzentration der Bakteriophagen (Viren) der Referenzstämme MS2 und PRD1 (Tabelle 2) unter den in dieser Prüfvorschrift festgelegten Bedingungen um mindestens 2 log₁₀-Stufen nach 10 Minuten und 4 Log₁₀-Stufen nach 25 Minuten Kontaktzeit zu erreichen.

Tabelle 2) Wirksamkeitskriterien für Viren

Referenzstämme	Reduktion Kontaktzeit	Reduktion Kontaktzeit
Bakteriophage MS2	2 Log ₁₀ -Stufen 10 Minuten	4 Log ₁₀ -Stufen 25 Minuten
Bakteriophage PRD1	2 Log ₁₀ -Stufen 10 Minuten	4 Log ₁₀ -Stufen 25 Minuten

1.5.4 Beispiel für ein Bewertungssystem (UV-Desinfektion)

Als ein praxisnahes Bewertungssystem gilt die Baumusterprüfung von UV-Anlagen, die zur Trinkwasserdesinfektion eingesetzt werden (DVGW-ARBEITSBLATT W 294-2). Die DVGW Zertifizierungsstelle prüft die Wirksamkeit von Anlagen anhand der Reduktion von Sporen des Bakteriums *Bacillus subtilis* auf einem definierten Teststand. Die wesentlichen Einflussfaktoren, die sich auf die Wirksamkeit auswirken, u. a. die Beschaffenheit des Testwassers sind in dem Test vorgegeben. Erst, wenn die eingesetzten Sporen bei einer Bestrahlungsstärke von 100 Joule/m² um 0,2 Log-Stufen bzw. um 1,6 bis 2,6 Log-Stufen bei 400 Joule/m² abgetötet wurden, kann ein Prüfzeugnis für Anlagen eines Baumusters ausgestellt werden.

1.5.5 Der Desinfektionsmittelteststand am Umweltbundesamt

Das Umweltbundesamt führt die Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gem. § 11 TrinkwV 2001 (1.3f). Im Rahmen dieser Vollzugsaufgabe hat das UBA Wirksamkeitskriterien für das Genehmigungsverfahren entwickelt. Die Kriterien sind an ein Testverfahren gekoppelt. Es sind Untersuchungen an einem definierten Teststand (halbtechnische Anlage) durchzuführen. Der Test gilt als *phase 2 step 2*-Test (1.4). Der Desinfektionsmittelteststand am Umweltbundesamt am Standort Berlin-Marienfelde erfüllt die Voraussetzungen, um das Testverfahren anzuwenden.

Die Versuchsanlage arbeitet nach dem Durchflussprinzip und wird kontinuierlich mit Testorganismen, dem Testwasser und dem Desinfektionsmittel beschickt. Es werden die Abläufe einer Desinfektion in Verteilungsnetzen und Wasserwerken der öffentlichen Trinkwasserversorgung realitätsnah abgebildet. Gegenüber den üblichen stationären Versuchen (Batch-Versuche) ermöglicht der Teststand konstante Untersuchungsbedingungen über eine längere Zeit (bis zu einer Woche). Es lassen sich zudem die Wirksamkeit von Stoffen und Verfahren auch nach sehr kurzen Reaktionszeiten (unter einer Minute) kontinuierlich untersuchen.

Aufbau und Testverfahren

Kernstück der Anlage ist eine ca. 140 m lange PVC-U-Rohrleitung (DIN 8061, Weichmacherfrei, nach DVGW für Trinkwasserzwecke geeignet), die als PVC-Modul bezeichnet werden kann. Der Durchmesser der Rohre beträgt innen 36,2 mm und außen 40 mm. Das Modul ist 4 m hoch, 6 m lang und 0,5 m breit, es ist an einem Gestell befestigt und steht über einer Edelstahlwanne (Abbildung 4, Seite 26).

An verschiedenen Stellen der Rohrleitung sind Auslässe (sog. Probenahmehähne oder abgekürzt Hähne) angebracht, aus denen kontinuierlich ein geringer Volumenstrom abfließt. Dort können Proben genommen werden, die sich in der Kontaktzeit zwischen Testbakterien und -viren und dem Desinfektionsmittel / *In-line*-Elektrolyse-Anlage unterscheiden.

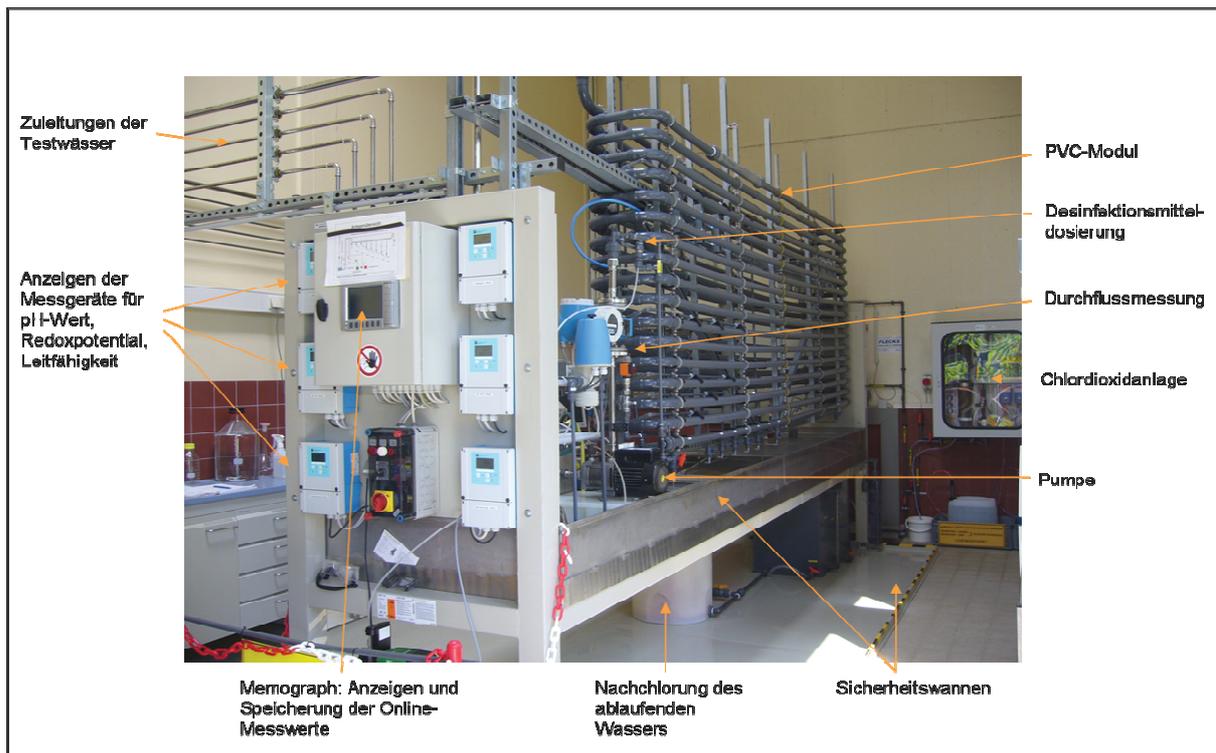


Abbildung 4) Aufbau Desinfektionsmittelteststand am UBA. (Quelle: UBA, GRUNERT)

Nach einer kurzen Durchmischungsstrecke kann am Hahn 0 (H0) Proben für die Bestimmung der Konzentration der Testorganismen vor der Desinfektion entnommen werden (Nullwert). Unmittelbar danach wird das zu untersuchende Desinfektionsmittel dosiert (Abbildung 5, Seite 27) oder eine *In-line*-Elektrolyse-Anlage in Reihe in den Volumenstrom eingebaut (Abbildung 6, Seite 28).

An den Hähnen H1 bis H7 können Proben nach unterschiedlichen Kontaktzeiten mit dem Desinfektionsmittel entnommen werden. Zusätzlich ist eine Probenahme am Ablauf des Teststands möglich. Durch Variation der Fließgeschwindigkeiten bzw. des Wasservolumenstrom in einem Bereich von 100 - 1000 l/h können Kontaktzeiten von 0,3 min bis 250 min untersucht werden. Für die Versuche mit den *In-line*-Elektrolyseanlagen wurde ein mittlerer Durchfluss von 400 l/h gewählt, entsprechend des Tests zur „Quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von Stoffen zur Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung“.

Im Zu- und Ablauf werden die physikalisch-chemischen Parameter Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen und in einem Memograf gespeichert. Zusätzlich wird im Zulauf Druck und Durchfluss kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Eine kontinuierliche Messung der Chlor/Chlordioxid-Konzentration kann wechselseitig im Zu- oder Ablauf erfolgen (CLEMEN, 2006, GRÜTZMACHER *et al.*, 2007).

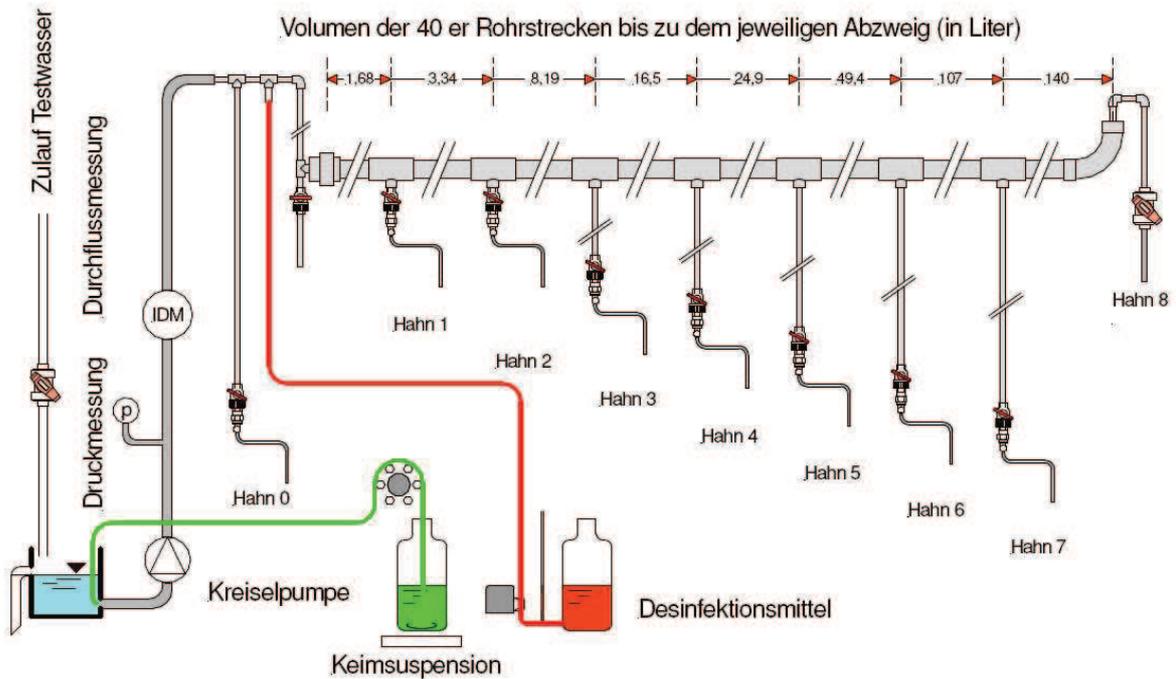


Abbildung 5) Schematische Darstellung des Desinfektionsmittelteststands am UBA mit Dosierung eines flüssigen Desinfektionsmittels. (Quelle: UBA, ALTHOFF)

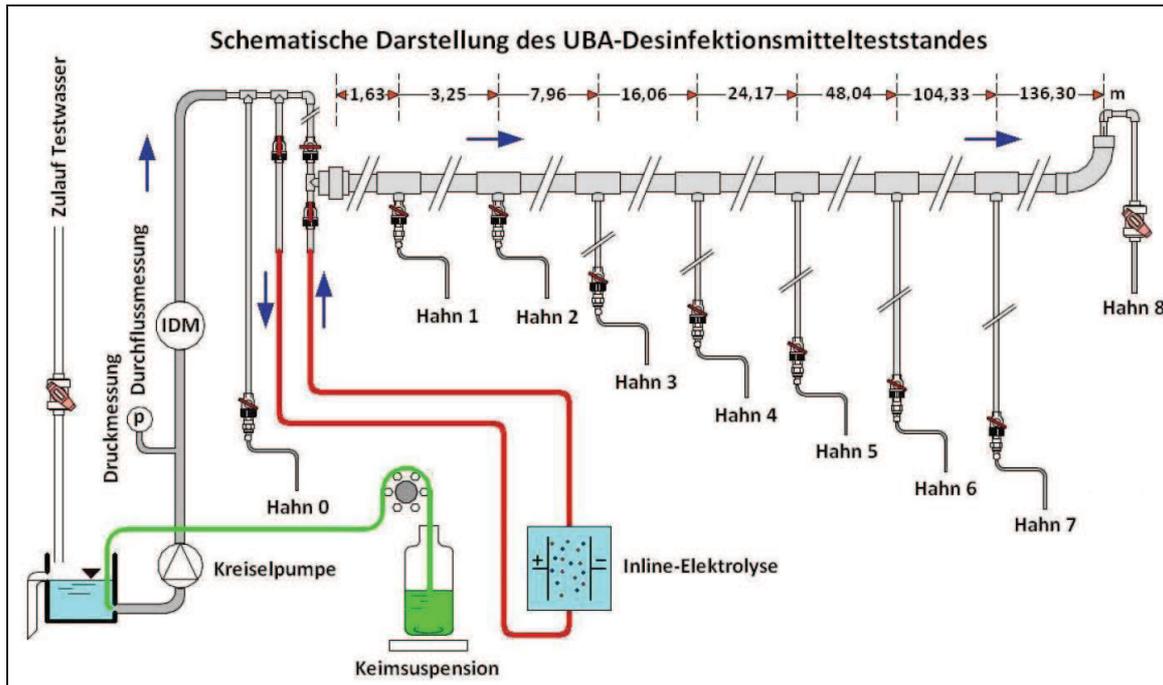


Abbildung 6) Schema des Teststandes mit eingebauter *In-line*-Elektrolyse-Anlage
(Quelle: UBA, ALTHOFF MOD. KESSLER)

Bestimmung der Kontaktzeit

Da zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Desinfektionsmittels die Aufenthaltszeit / Kontaktzeit ein entscheidender Parameter ist, wird im Vorfeld der eigentlichen mikrobiologischen Tests die Kontaktzeit verifiziert.

Die Bestimmung der Aufenthaltszeit erfolgt in zwei voneinander unterschiedlichen Verfahren, die sich ergänzen. Zum einen wird sie anhand der Durchflüsse und den Rohrdurchmessern berechnet, zum anderen wird sie experimentell durch Tracerversuche bestimmt.

Die Prüfung auf Übereinstimmung beider Verfahren anhand eines geeigneten Vergleichskriteriums, sowie die Erprobung einer Möglichkeit zur schnellen und möglichst einfachen Bestimmung der Aufenthaltszeit an jedem Probenahmehahn ist für den experimentellen Ablauf nötig.

Betrieb mit unterschiedlichen Wasserqualitäten

Das Testwasser wird in einem Vorratstank mit einem Fassungsvermögen von 20 m³ angemischt und gespeichert (Abbildung 7).

Es stehen unterschiedliche Wässer zur Verfügung: Grundwasser (Rohwasser aus Tiefbrunnen), Betriebswasser (Grundwasser nach der Aufbereitung), Wasser aus der Umkehrosmose und Berliner Trinkwasser (Stadtwasser). Das Testwasser kann auch aus

beliebigen Mischungen der genannten Wässer bestehen. Aus unterschiedlichen Wassermischungen und der Zugabe von chemischen Zusätzen kann eine Vielzahl von künstlichen Normwässern hergestellt werden. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Natriumhydroxid oder Salzsäure eingestellt.

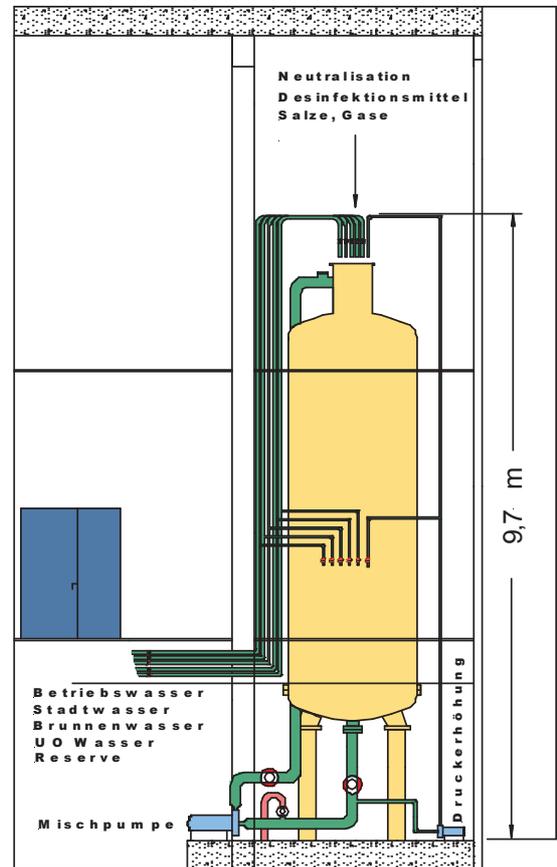
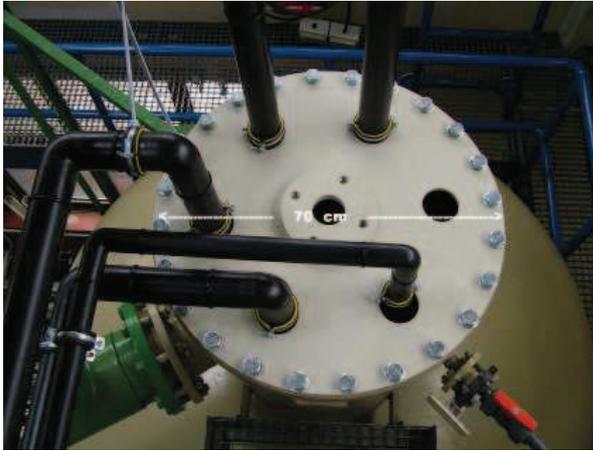


Abbildung 7) Vorratstank mit einem Volumen 20m^3 . Links oben: Aufsicht mit Wasserzuleitungen; links unten: Zuleitungshähne für verschiedene Wässer, digitale Füllstandsanzeige; rechts: technische Darstellung Vorratstank mit Zuleitungen und Mischsystem. (Quelle: UBA, ALTHOFF)

1.6 Ziel der F&E-Kooperation mit dem Umweltbundesamt

In der F&E-Kooperation sollte die Frage beantwortet werden, ob das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse grundsätzlich das Potenzial für eine ausreichende Wirksamkeit besitzt, um für die Desinfektion von Trinkwasser eingesetzt zu werden.

Eine Betrachtung der getesteten Anlagen unter dem Aspekt einer Baumusterprüfung oder anderen Hersteller spezifischen Eigenschaften war nicht Gegenstand der Untersuchungen. Vielmehr dienten die Testanlagen als Referenz, um optimale Betriebsparameter für eine erfolgreiche Desinfektion zu finden und um technische Unterschiede von Anlagen zu bewerten, die Einfluss auf die Wirksamkeit haben.

Zudem sollte nach Abschluss des Projektes (DBU 25386, siehe Deckblatt) unter Einbeziehung der Erkenntnisse der vorliegenden F&E-Kooperation eine Prüfgrundlage für *In-line*-Elektrolyse-Anlagen vorgeschlagen werden.

Im Verlauf der F&E-Kooperation wurde die Zielstellung erweitert. Es wurden zusätzliche Untersuchungen zur Bestimmung der kontinuierlichen Wirkstoffbildung und weitere Tests zur Ermittlung der Betriebsstabilität von *In-line*-Elektrolyse-Anlagen im Dauerbetrieb durchgeführt.

Neben der Wirksamkeit sind auch toxikologische Aspekte wesentlich für die Beurteilung eines Desinfektionsverfahrens. Das Ziel, unnötige Belastungen für Mensch und Umwelt durch toxische Nebenprodukte bei gleichzeitig sicherer Desinfektion des Trinkwassers zu vermeiden ist im Minimierungsgebot der Trinkwasserverordnung verankert. Daher wurden die bewertungsrelevanten Parameter durch Tests für die biologischen Endpunkte Gentoxizität und Zytotoxizität unter Einbeziehung oxidativer Schäden untersucht.

1.7 Vorgehen Projektablauf

Es sind Untersuchungen zur Wirksamkeit und Toxikologie des *In-line*-Elektrolyseverfahrens am UBA-Desinfektionsmittelteststand auf dem Versuchsfeld Marienfelde durchgeführt worden. Um das Verfahren *In-line*-Elektrolyse bewerten zu können, wurden marktübliche Anlagen verwendet, die zum Teil für den Einsatz am Teststand modifiziert wurden.

Als Referenz für eine ausreichende Wirksamkeit wurde das *In-line*-Verfahren mit den standardmäßig eingesetzten Wirkstoffen Natriumhypochlorit und Chlordioxid verglichen. Dafür wurde überwiegend das am UBA entwickelte Test-Verfahren zur „Quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von Stoffen zur Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung“ angewendet (1.4). Ein Vergleich der Wirksamkeit der Anlagen in verschiedenen Untersuchungen wurde anhand von Reduktionskurven der Bakterien und Bakteriophagen sowie der *ct*-Werte durchgeführt (1.5.2f).

Für die Untersuchung zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung wurde in kurzen Intervallen die Wirkstoffkonzentration im zu desinfizierendem Wasser bestimmt.

Untersuchungen zur Betriebsstabilität der *In-line*-Elektrolyse-Anlagen im Dauerbetrieb umfassten einen Zeitraum von maximal 33 Tagen. Dabei wurde täglich die gebildete Wirkstoffkonzentration gemessen und die kontinuierlich aufgezeichneten physikalisch-chemischen Parameter ausgewertet.

Parallel zu den Wirksamkeitsuntersuchungen wurden Proben am Probenahmehahn 1 für die toxikologischen Untersuchungen genommen. Die Proben wurden zur Analyse zum Fachgebiet (II 3.6) „Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers“ zum UBA-Standort in Bad Elster verschickt.

2 Material und Methoden

2.1 Mikroorganismen und Viren

2.1.1 Verwendete Testorganismen für die Wirksamkeitsuntersuchungen

Die folgenden Bakterien und Viren wurden als Testkeime in den Versuchen zur Wirksamkeitsbestimmung verwendet:

1. *Escherichia coli* A3 wurde am Institut für Umweltmikrobiologie der Technischen Universität Berlin aus einem Oberflächengewässer isoliert und weist eine vergleichsweise lange Überlebensdauer in Wasser auf.
2. *Enterococcus faecium* Teltow11 wurde aus dem Teltowkanal (Berlin) isoliert und gehört zur Familie *Enterococcaceae* (*Firmicutes*).
3. Bakteriophage MS2 (DSM 13767)
4. Bakteriophage PRD1(DSM 19107)
5. *Bacillus subtilis* (DSM 347, ATCC 6633)

Wirtsbakterien für Bakteriophagen

Für die Bakteriophagen MS2 und PRD1 wird als Wirtstamm *Salmonella typhimurium* WG49 (NCTC 12484) verwendet.

2.1.2 Herstellung der Bakteriensuspension

E. coli A3

Aus einer bei -80 °C ($\pm 2\text{ °C}$) eingefrorenen Arbeitskultur wird der *E. coli* Stamm A3 auf Caso-Agar "*Casein-Soja-Pepton-Agar*" fraktioniert ausgestrichen und $8\text{ h} \pm 1\text{ h}$ bei $36\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ bebrütet. Die auf dem Agar gewachsene Kultur wird mit einer Impföse geerntet und zur Beimpfung (Volumen einer Impföse) von 100 ml Lactose-Pepton-Bouillon verwendet. Die angeimpfte Kultur wird $20\text{ h} \pm 4\text{ h}$ bei $36\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ bebrütet und anschließend zentrifugiert (6000 rpm, 15 min). Der Überstand wird nach der Zentrifugation verworfen und das Pellet wird mit sterilem Testwasser bei 6000 rpm, 15 min gewaschen. Das gewaschene Pellet wird in 100 ml sterilem Testwasser aufgenommen. Die hergestellte

Bakteriensuspension ist bei $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ aufzubewahren und nach spätestens 2 h in das vorbereitete Vorratsgefäß am Prüfstand einzuzimpfen.

E. faecium Teltow 11

Aus einer eingefrorenen Arbeitskultursuspension wird der *E. faecium* Stamm Teltow 11 auf Caso-Agar ausgestrichen und 7 ± 2 h bei $36\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ bebrütet. Die auf dem Agar gewachsene Kultur wird mit einer Impföse geerntet und zur Beimpfung von 100 ml Glucose-Bouillon verwendet. Die Kultur wird 20 ± 4 h bei $36\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ bebrütet und durch Zentrifugation geerntet (6000 rpm, 15 min). Der Überstand wird nach der Zentrifugation verworfen und das Pellet wird mit sterilem Testwasser bei 6000 rpm, 15 min gewaschen. Das gewaschene Pellet wird in 100 ml sterilem Testwasser aufgenommen. Die hergestellte Bakteriensuspension ist bei $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ aufzubewahren und nach spätestens 2 h in das vorbereitete Vorratsgefäß am Prüfstand einzuzimpfen.

Die Stamm- und Arbeitskulturen wurden nach DIN EN ISO 10705-1 hergestellt.

2.1.3 Herstellung der Bakteriophagensuspension

Zur Herstellung der Test-Bakteriophagensuspension wird der Wirtstamm *Salmonella typhimurium* WG49 (15 ± 2) h im Thermoschüttler (80 rpm; 20 ± 4) h; 36 ± 2) °C) kultiviert. Als Flüssigmedium wird TYGB verwendet.

Es werden 25 ml TYGB in einem 300-ml-Erlenmeyerkolben auf Raumtemperatur vorgewärmt und mit 0,25 ml bei 15 ± 2) h mit dem Bakterium beimpft und im Thermoschüttler für 90 min bei 36 ± 2) °C bebrütet.

Aus einer Stamm-Phagensuspension werden Phagen hinzugegeben, so dass eine Endkonzentration an plaquebildenden Einheiten (pfu) von ca. $10^6 - 10^8$ / ml erreicht wird. Im Anschluss wird die Suspension 4 bis 5 h bebrütet (s.o.). Anschließend werden 2,5 ml Chloroform unter dem Abzug hinzugegeben und gut eingemischt. Nach dem Verschließen wird der Kolben 15 ± 2) h, mindestens jedoch für 4 h bei 5 ± 3) °C aufbewahrt. Die wässrige Phase wird in ein Röhrchen übertragen und mit 6000 rpm 20 min zentrifugiert. Der Überstand wird vorsichtig abpipettiert.

Zur Titerbestimmung wird eine dezimale Verdünnungsreihe hergestellt und im Plaquetest (2.2.1) untersucht. Das hergestellte Bakteriophagenlysate wird bis zum Versuch bei 5 ± 3) °C bis zu 28 Tage aufbewahrt oder in Portionen von 5 ml in Kryoröhrchen bei (-80 ± 10) °C eingefroren. Um den Eintrag von gelösten organischen Kohlenstoff (DOC), der zu einer erhöhten Zehrung des Desinfektionsmittels führen könnte zu begrenzen, werden nicht mehr als 10 ml der Phagensuspension zugegeben.

2.2 Methoden

2.2.1 Verwendete Nachweisverfahren Testkeime

<i>Escherichia coli</i> A3	DIN EN ISO 9308-3 (MPN-Verfahren)
<i>Enterococcus faecium</i> Teltow 11	DIN EN ISO 7899-1 (MPN-Verfahren)
Bakteriophage MS2	DIN EN ISO 10705-1:2001 (Plaque-Test)
Bakteriophage PRD1	DIN EN ISO 10705-2:2001 (Plaque-Test)

2.2.2 Chlorbestimmung

Nach DIN EN ISO 7393 sind drei verschiedene Verfahren zur Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor vorgesehen:

1. Titrimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin (Teil 1)
2. Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin, für Routinekontrollen (Teil 2)
3. Iodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Gesamtchlor (Teil 3)

Zur routinemäßigen Messung des freien Chlors wurde das kolorimetrische Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin nach DIN EN ISO 7393-2 angewendet. Das Verfahren war zur Bestimmung von Chlor (Cl) in Konzentrationsbereichen von 0,0004 mmol/l bis 0,07 mmol/l (0,03 mg/l bis 5,00 mg/l) Gesamtchlor geeignet. Bei höheren Chlorkonzentrationen wurde eine entsprechende Verdünnung notwendig. Die Bestimmung der Chlorkonzentration beruht dabei auf der Farbreaktion von N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin mit Chlor. Mit einem Spektrometer und der dazugehörigen Software von PerkinElmer kann die Chlorbestimmung durchgeführt werden. Gemessen wurde mit rechteckigen Küvetten mit einer optischen Weglänge von 10 mm bei einer Wellenlänge von 510 nm. Das Spektrometer wurde regelmäßig, entsprechend der DIN EN ISO 7393-2 fachgerecht, kalibriert. Eine Validierung des modifizierten Verfahrens wurde vorgenommen.

Die Durchführung der Chlorbestimmung wurde im Vergleich zur DIN EN ISO 7393-2 (2000) modifiziert. Das Volumen der verwendeten Probeflasche betrug genau 60,0 ml. Mit je einem Flaschendispenser wurden 2,73 ml Pufferlösung und 2,73 ml DPD-Reagenzlösung in der Probeflasche vorgelegt. Anschließend wurde die Flasche mit 54,54 ml der zu untersuchenden Wasserprobe vollständig befüllt und durchmischt. Daraufhin wurde die Probe mit dem Spektrometer ($\lambda = 510 \text{ nm}$) ausgemessen. Der Gesamtvorgang von

Probenahme bis Messung wurde innerhalb von zwei Minuten durchgeführt, um den Einfluss von Fällungsreaktionen zu vermeiden (MÜLLER, 2003). In Gegenwart von Chlor färbte sich die Lösung purpurrot bis lila.

2.2.3 Chlordioxidbestimmung

Für die Bestimmung von Chlordioxid wurde die nach DIN 38408-5 vorgesehene Methode angewendet bzw. modifiziert, so dass sie für Routinemessungen in kurzen Zeitabständen geeignet war. Das Verfahren basiert wie die Chlorbestimmung auf einer Reaktion von N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin zu einem roten Farbstoff. Hierbei wurde Chlordioxid zum Chlorit-Ion reduziert. Die DIN-Methode beruht weiterhin auf einer Entfärbung des gebildeten Farbstoffes durch Titration mit Ammoniumeisen-(II)-sulfatlösung. Die Konzentrationsbestimmung wurde dahingehend modifiziert, dass die Abhängigkeit von der Farbintensität des gebildeten Farbstoffes, mit einem Spektrometer und der dazugehörigen Software von PerkinElmer gemessen werden konnte. Gemessen wurde mit rechteckigen Küvetten mit einer optischen Weglänge von 10 mm bei einer Wellenlänge von 510 nm. Eine Validierung des modifizierten Verfahrens wurde vorgenommen.

Die Durchführung der Chlordioxidbestimmung ist analog zur Chlorbestimmung (2.2.2).

2.2.4 Ozonbestimmung

Die DIN 38408-3E beschreibt verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Ozonkonzentration im Wasser. Neben der iodometrischen Titration werden zwei photometrische Verfahren beschrieben, wobei eines auf einer Farbreaktion von N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin basiert.

Aufgrund der Ähnlichkeit des Verfahrens mit dem der Chlorbestimmung nach DIN EN ISO 7393-2 wurde die photometrische Ozonbestimmung mittels N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin durchgeführt. Mit der Methode konnten im Konzentrationsbereich von 0,02 mg/l bis 2,50 mg/l Messungen durchgeführt werden. Die Durchführung der o.g. Ozonbestimmung ist analog zur Chlorbestimmung (2.2.2).

Nach DIN 38408-3E (2008) gibt es zwei Spezifikationen zum photometrischen Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin, eine für manganfreies und eine für manganhaltiges Wasser. Unter Verwendung von Wasser aus der Umkehrosmose erfolgte die Ozonbestimmung nach dem Verfahren für manganfreies Wasser. Das am Desinfektionsmittelteststand anliegende Wasser aus der Umkehrosmose enthält eine Mangankonzentration von $< 0,02 \mu\text{g/l}$. Je $0,1 \text{ mg/l}$ Manganverbindungen täuschen $0,08 \text{ mg/l}$ Ozon vor. Mit einem Flaschendispenser wurden $5,0 \text{ ml}$ Pufferlösung in einem 25-ml -Messkolben vorgelegt und dann mit dem zu untersuchenden Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Die Lösung wurde gut durchmischt. Anschließend wurden $0,2 \text{ ml}$ DPD-Reagenzlösung hinzu pipettiert und erneut gut durchmischt. Nach etwa drei Minuten wurde

die Lösung mit dem Spektrometer ($\lambda = 510 \text{ nm}$) ausgemessen. In Gegenwart von Ozon war eine Rotfärbung erkennbar.

Qualitativer Ozonnachweis

Da der quantitative Nachweis von Ozon auf derselben Methode beruht, wie der Nachweis von freiem Chlor und Chlordioxid, konnte zwischen den einzelnen Desinfektionsmitteln nicht unterschieden werden. Zum qualitativen Nachweis von Ozon wurde ein einfacher Versuch durchgeführt. Die Nachweisreaktion beruhte auf der ozonabhängigen Oxidation von Iodid zu Iod. Zu dem in einem 50-ml-Reaktionsgefäß fixierten 8 %-igen Stärkegel wurde 10 ml einer 5 %-igen Kaliumiodidlösung gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß am entsprechenden Probenahmeort mit dem zu analysierenden Wasser bis auf 50 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde sofort mit einem Rotationsmischer gemischt, bis sich das Gel im Reaktionsgefäß gleichmäßig verteilt hatte. In Gegenwart von Ozon färbte sich die Lösung umgehend blau bis tiefdunkelblau.

2.3 Quantitative Bestimmung der Wirksamkeit am Desinfektionsmittelteststand

2.3.1 Vorbereitung des Teststandes

Der Vorratsbehälter wird mit Testwasser befüllt. Der benötigte Volumenstrom wird mit einer Abweichung von ($\pm 20 \text{ L/h}$) eingestellt.

Die im Labor vermehrten Testorganismen (2.1.2f) werden in einem 10L-Vorlagebehälter gegeben. Es werden zunächst die Bakteriensuspensionen (*E. coli*, *Enterococcus faecium*) zusammen mit dem Bakteriophagen MS2 vorgelegt. Die Untersuchung für den Test-Bakteriophagen PRD1 erfolgt in einem separaten Versuchsansatz. Im Vorratsbehälter der Keimsuspension lag die Konzentration der Bakteriophagen ($1 \times 10^9 - 1 \times 10^{11}$) pfu /100 ml und der Bakterien ($1 \times 10^8 - 5 \times 10^9$) KBE/ 100 ml. Die Testorganismen wurden in einem Verhältnis 1:1000 dem Testwasser zugeführt, so dass in der Anlage (Hahn 0) die Konzentration ($1 \times 10^5 - 5 \times 10^6$) KBE/ 100 ml bzw. ($1 \times 10^6 - 1 \times 10^8$) pfu /100 ml betrug. Die *In-line*-Elektrolyse-Anlagen wurden so eingestellt, dass die Ziel-Desinfektionsmittelkonzentration dosiert wurde. Die Konzentration wurde nach dem DPD-Verfahren äquivalent zu Chlor (2.2.2) gemessen. Erst nach dem die Zielparameter der physiko-chemischen Messwerte für einen Zeitraum von mindestens 60 min konstant blieben wurde mit der Probenahme begonnen.

2.3.2 Probenahme

In 50-ml-Probenahmegefäße wurden 40 µl einer 10 %-igen Natriumthiosulfatlösung als Inhibitor (Neutralisationsmittel) vorgelegt. Beginnend mit der Probenahme an Hahn 7 (oder Ablauf Hahn 8) bis Hahn 0 wurden die Probenahmegefäße unter den Hahn gehalten und unter Schwenken bis etwa zur 50-ml-Markierung befüllt. Durch das Schwenken soll eine rasche Verteilung des Inhibitors in der Probe gewährleistet werden.

Direkt nach Befüllen der Röhren wurden diese zügig fest verschlossen, zwei- bis dreimal kräftig geschüttelt und umgehend auf einen schnellen Mischer (Strudelbildung) gestellt. Auf eine gute Durchmischung der Probe mit dem Inhibitor wurde geachtet (tiefe Strudelbildung). Anschließend wurden die Proben ein zweites Mal kräftig geschüttelt.

Die Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank bei $(5 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt.

Nach jeder mikrobiologischen Beprobung der jeweiligen Hähne wurde unmittelbar die Konzentration des Desinfektionsmittels gemessen.

Die Konzentration des Desinfektionsmittels zum Zeitpunkt Null wurde hilfsweise bei hohem Durchfluss an Hahn 1 gemessen.

Vor den Probenahmen wurde von jedem Probenahmehahn der Durchfluss bestimmt. Anhand der Durchflussmessung ist die genaue Kontaktzeit zwischen Testorganismen und Desinfektionsmittel unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors berechnet worden.

Häufig wurden drei Probenahmen in einem zeitlichen Abstand von 30 bis 60 min durchgeführt.

2.3.3 Verwendete Testwässer

Zu Beginn eines Versuchs wurden die Standardversuchsbedingungen des Wassers eingestellt. Für die Wirksamkeitsuntersuchungen waren der pH-Wert des Wassers, sowie die Temperatur und der DOC (Dissolved Organic Carbon) von entscheidender Bedeutung. Als Testwasser für die Wirksamkeitsuntersuchungen wurde das im Wasserwerk des Versuchsfeldes Marienfelde hergestellte Betriebswasser eingesetzt (Anhang 1). Für die toxikologischen Untersuchungen wurde Berliner Stadtwasser verwendet. Für die Einstellung des pH-Wertes gab es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Zum einen wurde verdünnte Natronlauge (Natriumhydroxid) zur Erhöhung des pH-Wertes eingesetzt. Zur Reduzierung des pH-Wertes konnte verdünnte Salzsäure zum Wasser hinzugegeben werden. Die Zudosierung und Vermischung der Säure bzw. der Base mit dem Testwasser erfolgte im Vorratstank des Teststandes (1.5.5). Im Zulauf und im Ablauf wurde der pH-Wert kontinuierlich gemessen. Die Temperatur des Testwassers wurde im Zulauf des Teststandes durch Temperiersysteme auf $(15,0 \pm 2,5) \text{ }^\circ\text{C}$ reguliert.

Der DOC des Betriebswassers lag im Bereich von 2-3 mg/l. Für die Wirksamkeitsuntersuchungen wurde der DOC auf $(2,0 \pm 0,2)$ mg/l festgelegt. Da der DOC im Betriebswasser gelegentlich etwas höher lag, wurde dann mit Wasser aus der Umkehrosiose (UO-Wasser) verdünnt (Anhang 1).

2.3.4 ct_{99} -Wert-Berechnung

Der ct_{99} -Wert ist ein Maß für die Desinfektionswirkung. Er ist das Produkt aus der Konzentration des Desinfektionsmittels und der für eine bestimmte Reduktion der Testkeime benötigten Zeit (1.5.2).

Auf der Reduktionskurve wurde das Zeitintervall mit der stärksten negativen Steigung, d. h. der stärksten Reduktion ausgewählt. Die Steigung in diesem Intervall wird genutzt, um die theoretisch benötigte Zeit zur Reduktion um 99 % (zwei log-Stufen) zu errechnen. Für dieses Zeitintervall wurde die durchschnittliche Konzentration des Desinfektionsmittels errechnet.

Multipliziert man die Zeit, die theoretisch zur Reduktion um zwei log-Stufen nötig war, mit der zugehörigen durchschnittlichen Desinfektionsmittelkonzentration im betrachteten Intervall, erhält man den ct_{99} -Wert.

$$ct_{99} = \bar{c} \cdot t_{99\%}$$

Bei Experimenten, bei denen die Konzentrationen der Testorganismen/-viren bereits an Hahn 1 unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, ließ sich der ct_{99} -Wert nicht genau bestimmen.

2.4 Toxikologische Nachweisverfahren

2.4.1 Testverfahren zum Nachweis von Gentoxizität

Die aufgezeigten Wirkmechanismen der DNP machen es notwendig, mögliche Gefährdungspotenziale durch Einsatz der *In-line*-Elektrolyse zu erfassen.

Derzeit werden im Umweltbereich über den Einsatz von Biotests folgende Zielstellungen verfolgt:

1. die toxikologische Charakterisierung von chemisch analysierten Einzelsubstanzen,
2. die Biotest-basierte Identifikation von bisher chemisch-analytisch nicht erfassten Substanzen und
3. die Biotest-basierte Prozessüberwachung.

Ein wesentliches Kriterium für die Ausrichtung der Teststrategie sind die zu bewertenden Expositionsszenarien (z.B. Konzentrationsbereich, Einzelsubstanz oder Gemisch). In Bezug zu den bewertungsrelevanten Parametern und den Reaktionsabfolgen während der Ozonung (reaktive Sauerstoffspezies) werden im Projekt Teststrategien für die biologischen Endpunkte Gentoxizität und Zytotoxizität unter Einbeziehung oxidativer Schäden eingesetzt.

Generell ist anzustreben, dass für den Nachweis von Gefährdungspotenzialen (Screening) zunächst ein vereinfachter Verfahrensansatz eingesetzt werden kann. Konkret heißt das, durch Testkombinationen eine möglichst verlässliche und schnelle Aussage hinsichtlich des Wirkmechanismus (Gentoxizität Ja/Nein) zu erhalten.

In der klassischen Gentoxizitätsprüfung sind international weitgehend standardisierte und harmonisierte Teststrategien festgeschrieben (WWW.OECD.ORG, 1984). Sie sind im Prinzip hierarchisch strukturiert, weil man davon ausgeht, dass ein Testsystem allein nicht ausreicht, das mögliche gentoxische Potenzial einer Substanz ausreichend sicher voraussagen zu können. Mit zwei bis drei *In-vitro*-Verfahren verschiedener biologischer Endpunkte (Gen- und Chromosomenmutationen) können die primären Mechanismen der Gentoxizität ausreichend sicher identifiziert werden. In der nachfolgenden Abbildung 8 ist die erste Stufe der Teststrategie zur Gentoxizitätsprüfung dargestellt.

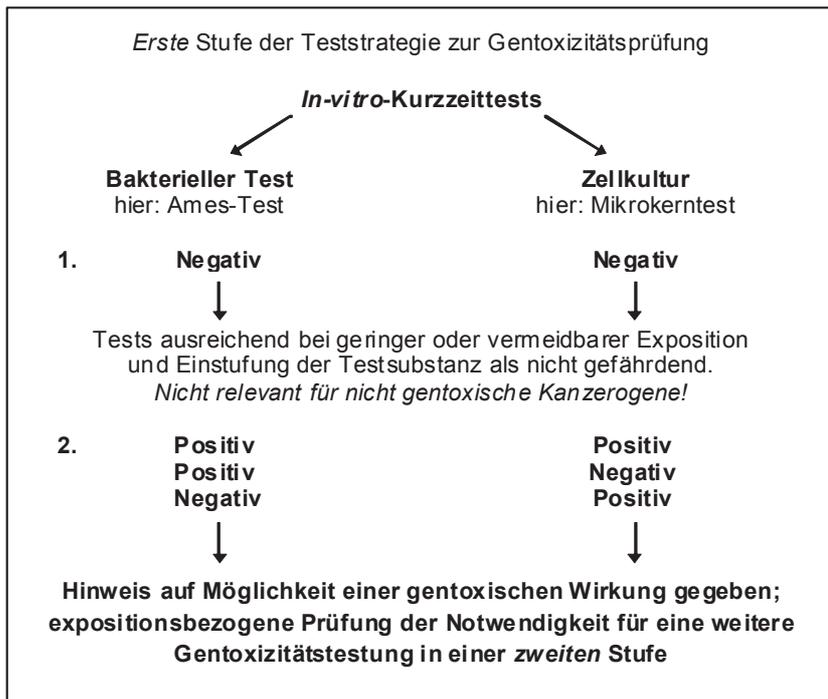


Abbildung 8) Basisstrategie der Gentoxizitätsprüfung

Die erste Stufe der In-vitro-Gentoxizitätsprüfung ermöglicht erste Aussagen über den Wirkmechanismus einer Substanz im Sinne einer Ja-/Nein-Antwort (gentoxisch oder nicht gentoxisch). Zum Nachweis von Genmutationen kommt der Ames-Test und zur Identifizierung von Chromosomenbrüchen der Mikrokerntest zum Einsatz.

2.4.1.1 Salmonella/Mikrosomen-Test (Ames-Test)

Der Ames-Test folgt in seinem Ablauf und seiner Bewertung der DIN 38415-4. Seit seiner Einführung in den siebziger Jahren hat sich der Salmonella/Mikrosomen-Test (Ames-Test) zu dem Basistest in der Gentoxizitätsprüfung entwickelt (AMES *et al.* 1975). Der Ames-Test ist ein weltweit akzeptierter Screeningtest zum Nachweis von so genannten Punktmutationen, d.h. von Veränderung bzw. Verlust einer Nukleinbase im DNA-Abschnitt (MARON UND AMES, 1983). Er arbeitet mit Histidin-abhängigen Stämmen von *Salmonella typhimurium* (*his*--auxotroph), die auf Grund verschiedener Defekte im Histidin-Operon (*hisG46*, *hisC3070* oder *hisD3052*) kein Histidin synthetisieren und daher nur auf Histidin-haltigem Medium wachsen können. Bei Einwirkung eines gentoxischen Agens revertieren die Mutanten durch Basensubstitutions- oder Leserastermutationen zum Wildtyp (*his*+ prototroph), d.h. die Zellen erlangen die Fähigkeit zur Histidin-Biosynthese zurück. Daher kann die rückmutierte Bakterienzelle wieder auf Histidin-freiem Nährboden Kolonien (Revertanten) ausbilden. Als Testorganismen wurden entsprechend der DIN 38415-4 die Bakterienstämme *Salmonella typhimurium* TA 98 und TA 100 eingesetzt.

Die Zahl dieser Revertanten ist ein Maß für die Stärke des Mutagens. Als mutagen wird eine Probe betrachtet, wenn bei mindestens einem der beiden verwendeten Stämme mit

oder ohne Zugabe von S9-Mix eine Erhöhung der Mutantenzahlen um mindestens die für den Stamm festgelegte Induktionsdifferenz induziert wird und eine Konzentrations-Wirkungs-Beziehung gegeben ist. Die Mindestanforderung für die Induktionsdifferenz für TA 100 beträgt 80 Mutanten, für TA 98 20 Mutanten.

Zahlreiche gentoxische Substanzen werden erst nach metabolischer Aktivierung wirksam. Da der Bakterienzelle die notwendigen Biotransformationssysteme des Sauerstoffwechsels fehlen, wird zum Test eine Lebermikrosomenfraktion hinzugegeben und dadurch die Testsubstanz *in vitro* der Metabolisierung durch den Sauerstoffwechsel unterzogen. Auf diese Weise können die entstehenden Metaboliten (auch sehr kurzlebige) unmittelbar auf die Testzelle einwirken. Zusätzlich zum Defekt im Histidin-Gen tragen die Salmonella-Stämme noch weitere Mutationen, die zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber mutagenen Substanzen führen. So schaltet die Deletion im *uvrB*-Gen die Exzisionsreparatur aus, und die Bakterien können nicht mehr die durch Chemikalien geschädigten DNA-Abschnitte reparieren. Nebenher bedingt die *rfa*-Mutation einen fehlerhaften Aufbau der Liposaccharidhülle und schwächt die Virulenz und Pathogenität der Stämme. Zugleich wird die Permeabilität der Zellwand erhöht, so dass größere Testmoleküle leichter ins Zellinnere gelangen.

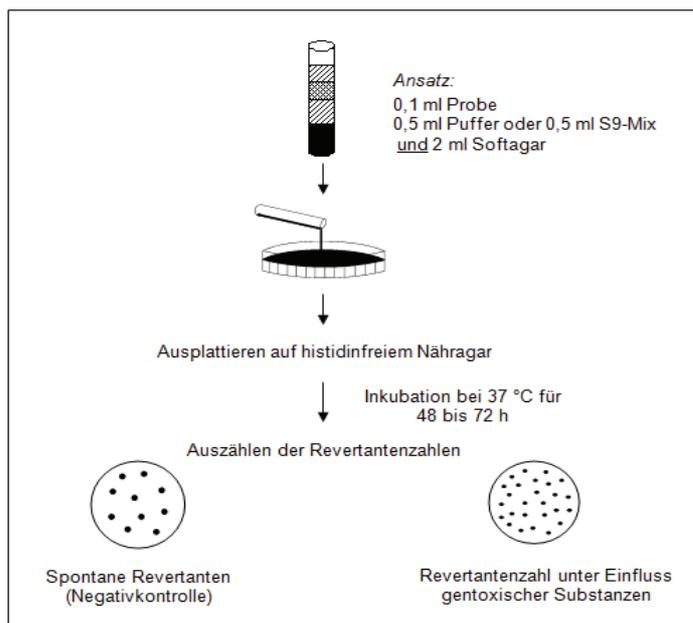


Abbildung 9) Schematische Darstellung des Ames-Tests (Quelle: UBA)

Die Abbildung 9 zeigt schematisch den Ablaufplan.

2.4.1.2 Mikrokerntest

Der Mikrokerntest ist ein zytogenetischer Test zur Erkennung von DNA-Schäden auf chromosomaler Ebene in sich teilenden Zellen. Mit ihm können Zellen identifiziert werden, die auf Grund von Chromosomenbrüchen und -verlusten nicht mehr in der Lage sind, das

Erbmaterial zu gleichen Teilen auf die beiden Tochterkerne zu verteilen. Die Chromosomenfragmente, die bei der Zellteilung nicht in einen der beiden Tochterzellkerne integriert werden, kondensieren zu einem oder mehreren sogenannten Mikrokernen. Die Anzahl der Mikrokernkerne kann als ein Maß für den schädlichen Einfluss einer Chemikalie auf die Zelle angesehen werden.

Der Mikrokernertest existiert in verschiedenen Varianten. Im aktuellen Projekt wurde für den Nachweis von Mikrokernen die Durchflusszytometrie eingesetzt.

Das Durchflusszytometer erlaubt im Gegensatz zur konventionellen mikroskopischen Auswertung einen sehr hohen Probendurchsatz und eine Kopplung mit dem Nachweis weiterer toxischer Wirkungen. Durch den Einsatz des Testkits „MicroFlow™“, Litron Laboratories Rochester, New York, können simultan in einem Ansatz neben den Mikrokernen die Parameter Vitalität, Apoptose/Nekrose und Zellproliferation bestimmt werden. Damit werden die sogenannten „Präkursor“-Ereignisse (z.B. Beeinflussung der Vitalität und Zellproliferation) mit erfasst und die Ergebnisse der Mikrokernbestimmung unter dem Aspekt der Induktion sekundärer Genotoxizität infolge zytotoxischer Wirkung, die zur Überbewertung der Befunde führen kann, validiert.

Das In-vitro-MicroFlow-Testkit wurde für die durchflusszytometrische Auszählung der Mikrokernkerne in Säugerzellkulturen entwickelt. Es ist ein effektives und schnelles Verfahren, bei dem eine 2-Farben Markierungstechnik angewendet wird.

Ein Vorteil der In-vitro-MicroFlow-Methode gegenüber anderen automatischen Auswerteverfahren ist die Anwendung der sequentiellen Färbung. Diese ermöglicht, dass die Mikrokernkerne vom Chromatin der apoptotischen und nekrotischen Zellen unterschieden werden können. Mit dieser Methode werden auch dann noch zuverlässige Mikrokern-Ergebnisse erhalten, wenn eine größere Anzahl toter Zellen vorhanden ist.

Eine Schlüsselkomponente im Kit ist der DNA-Farbstoff A (Ethidiummonoazid oder EMA). Die Substanz durchdringt die geschädigte äußere Membran der apoptotischen und nekrotischen Zellen. Eine besondere Eigenschaft dieses Farbstoffs ist auch, dass er durch Photoaktivierung kovalent an die DNA bindet. Nach diesem Schritt werden die Zellen gewaschen und die zytoplasmischen Membranen mit Detergentien aufgelöst, um den Zellkern und die Mikrokernkerne freizusetzen. Während des Lyseschritts wird der DNA-Farbstoff B (SYTOX Green) zugesetzt, er bindet an das gesamte Chromatin. Auf diese Weise wird eine unterschiedliche Färbung des gesunden Chromatins und des abgestorbenen Chromatins erreicht. Das Prinzip des Testes ist in der Abbildung 10 dargestellt.

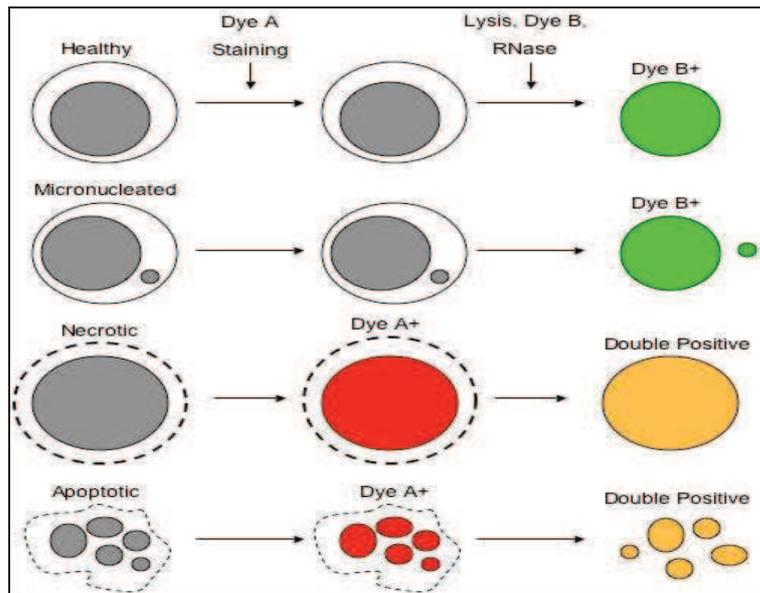


Abbildung 10) Prinzip des MicroFlow™-Messverfahrens (Quelle: WWW.LITRONLABS.COM)

In der nachfolgenden Abbildung 11) ist die Versuchsdurchführung schematisch dargestellt. Die Zellkultivierung erfolgte wie in der DIN EN ISO 21427-2 beschrieben (Zellkultivierung mit MEM Eagle mit Serumzusatz sowie Glutamin und L-Prolin). Für die Versuche wurde die Zelllinie CHO-K1 eingesetzt. Bei dieser Zelllinie handelt es sich um Ovarzellen des Chinesischen Hamsters. Es sind schnellwachsende, adhärenente fibroblastenähnliche Zellen. Alle einzelnen Behandlungsschritte erfolgten in 24-well Platten. Zur Messung am Durchflusszytometer wurden die Proben aus den einzelnen Wells in BD FACS Röhren umgefüllt.

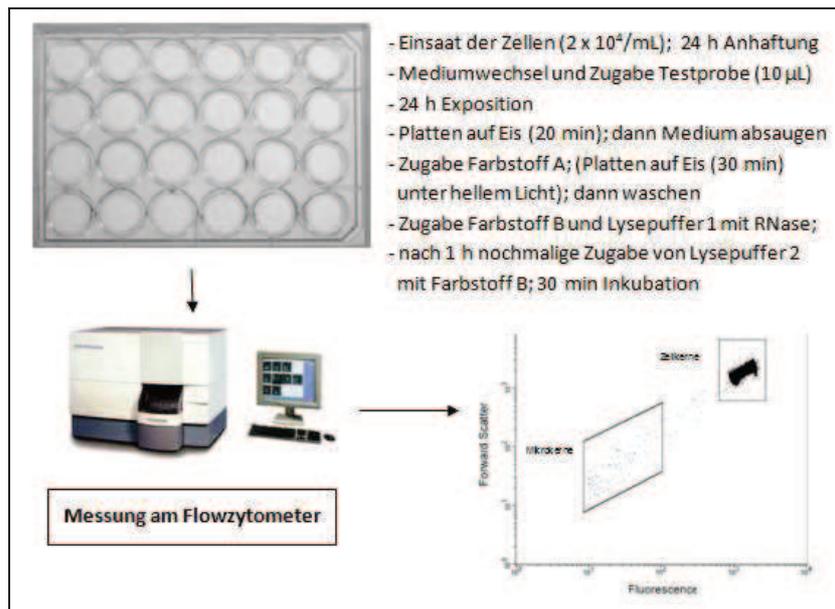


Abbildung 11) Schematische Darstellung des Mikrokerntests (Quelle: MICROFLOW-VERFAHREN)

Eine Verdopplung der Mikrokernrate der Testprobe gegenüber der jeweils mitgeführten Negativkontrolle ist ein Indiz für deren gentoxische Wirkung.

2.4.2 Nachweis von oxidativem Stress

Die Belastung mit den Testwässern kann eine intrazelluläre Störung des Gleichgewichts von Oxidantien und Antioxidantien bewirken, die erhöhte intrazelluläre Konzentrationen an freien Radikalen zur Folge haben kann. Hochreaktive Verbindungen sind Sauerstoffradikale, die unter der Bezeichnung ROS zusammengefasst werden. Deren intrazelluläre Wirkungen sind konzentrationsabhängig. Während sie in niedrigen Konzentrationen regulierende Wirkungen auf intrazelluläre Abläufe haben, kommt es bei hohen Konzentrationen zu zytotoxischen Effekten. Reaktionen mit intrazellulären Makromolekülen verursachen Zellschädigungen und können zum Zelltod führen (Abbildung 12). Als Vorläufermechanismen für Gentoxizität sind insbesondere Reaktionen von reaktiven Sauerstoffradikalen mit der DNA bedeutsam.

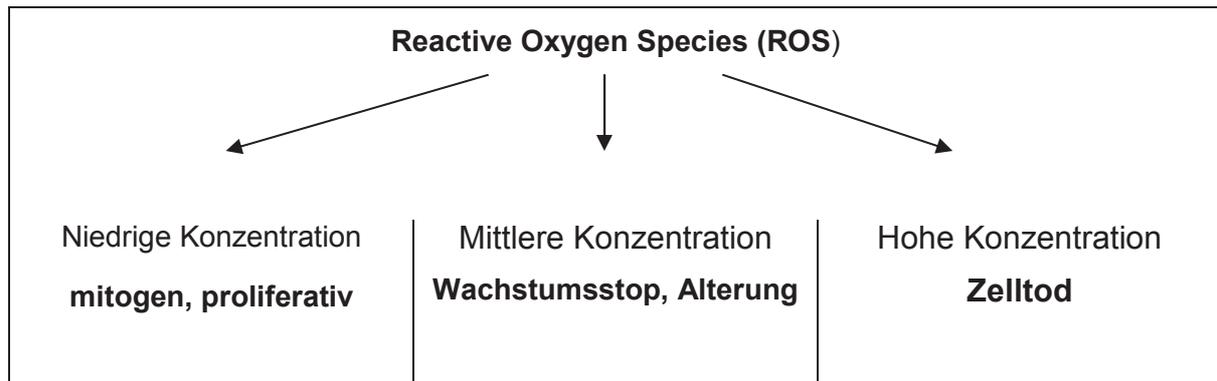


Abbildung 12) Intrazelluläre Wirkungen von ROS

Ansatz der in vitro Tests

Die Testwässer werden an Jurkat Zellen auf zytotoxische Wirkungen getestet. Die aus menschlichen Lymphomzellen etablierte Jurkat Zelllinie wird vom Leibnitz- Institut DSMZ-Deutsche Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Braunschweig, in gesicherter und reproduzierbarer Qualität käuflich erworben. Zur Testdurchführung erfolgt der Ansatz einer Zellsuspension mit 10^6 Zellen/ml in RPMI Zellkulturmedium unter Zusatz von 10 % fetalem Kälberserum. Diese Zellsuspension wird mit 1 ml per Kavität in eine 24-well Multiwellplatte eingesät. Ein Testansatz beinhaltet Kavitäten mit unbelasteten Zellen sowie mit Zellen, die mit dem entsprechenden Lösungsmittel, oder mit Substanzen, die als Positivkontrolle eingesetzt werden oder mit den Testwässern belastet werden. Als Positivkontrolle werden beim Nekrosenachweis 1,5 mM Manganchlorid und beim ROS Nachweis 1,5 mM 3-Morpholinonydnonimine hydrochlorid eingesetzt. Als „Lösungsmittel“ Kontrolle werden bei der Untersuchung von Testwässern Zellen mit dem entsprechenden Volumen an Leitungswasser aus Bad Elster belastet. Nach einer Expositionsdauer von 24 Stunden erfolgen die Nachweisverfahren für Nekrose und ROS. Dazu werden die Zellen aus den Kavitäten der Multiwellplatte in Röhrchen überführt, die für die Untersuchung an einem Flowzytometer geeignet sind. Nach Abzentrifugation der Zellkulturüberstände und einem Waschschrift mit 2 ml PBS werden die Zellen in 1 ml RPMI Zellkulturmedium ohne Phenolrotzusatz resuspendiert. Untersuchungen auf eine intrazelluläre ROS-Bildung erfolgen im nichtzytotoxischen Konzentrationsbereich. Deshalb erfolgt vorangehend eine Zytotoxizitätstestung der Testwässer mit Propidiumiodid.

Nachweis von Nekrose durch den Fluoreszenzfarbstoff Propidiumiodid (PI)

Der Nekrosenachweis unter Anwendung von PI basiert auf dem Unvermögen dieses Fluoreszenzfarbstoffes, die intakte Zellmembran vitaler Zellen zu durchdringen. PI kann somit bei vitalen Zellen nicht in das Zellinnere gelangen. Durch die Wirkung zytotoxischer Agentien kommt es im Verlauf der Nekrose zum Flüssigkeitseinstrom in die Zellen. Die Volumenzunahme führt zur Schädigung und letztendlich zum Bersten der Zellmembran. In

die Zellen mit geschädigter Zellmembran kann PI eindringen und im Zellinnern im Zellkern mit der DNA interkalieren. Dadurch kommt es zur rotfluoreszierenden Markierung der Zellkerne nekrotischer Zellen. Zur Markierung der Zellen wird der Fluoreszenzfarbstoff PI in einer Endkonzentration von 8 µg PI/ml zur Zellsuspension in RPMI Zellkulturmedium ohne Phenolrotzusatz gegeben. Nach einer 15-minütigen Inkubation bei Dunkelheit erfolgt eine flowzytometrische Messung.

Nachweis von ROS durch das Nachweisreagenz Dihydroethidium

Zum Nachweis intrazellulärer ROS wird das zellpermeable, chemisch reduzierte Ethidiumderivat Dihydroethidium eingesetzt. Das in unveränderter Form in die Zellen eindringende Reagenz wird intrazellulär durch ROS oxidiert und interkaliert in dieser Form mit der DNA. Dadurch wird der Zellkern durch eine breite rote Fluoreszenz markiert. Zum ROS-Nachweis wird zu den in RPMI ohne Phenolrot suspendierten Zellen Dihydroethidium in einer Endkonzentration von 5 µM gegeben.

Fluoreszenznachweis mit dem Flowzytometer

Die Fluoreszenzuntersuchung (Abbildung 13) der Zellen erfolgt mit dem Flowzytometer FACS Calibur, BD



Abbildung 13) Flowzytometer FACS Calibur, (Quelle: BD BIOSCIENCES, HEIDELBERG)

Durch die Software „Cell Quest“ des Gerätes werden die prozentualen Anteile rotfluoreszierender und nicht fluoreszierender Zellen ermittelt. Dabei wird eine Quadrantenstatistik der Dot blot Darstellungen der Messungen verwendet (Abbildung 14).

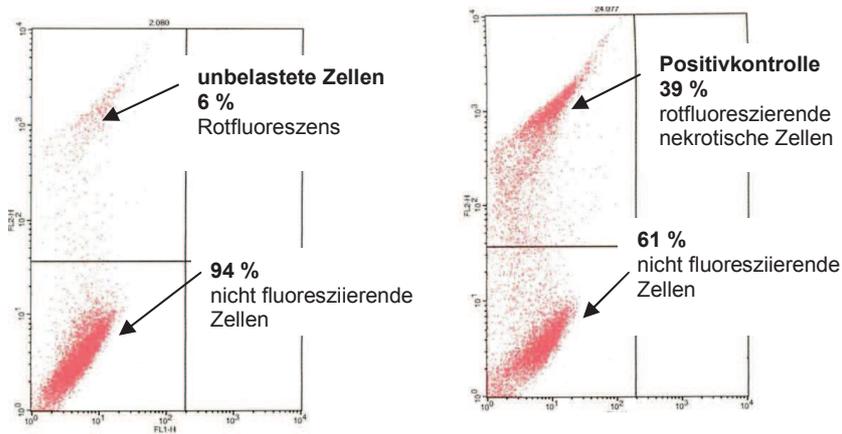


Abbildung 14) Dot Blot Darstellung der untersuchten Zellen zur prozentualen Bewertung der Entwicklung von Zytotoxizität (Rotfluoreszenz), 10 000 Ereignisse (Zellen) wurden untersucht.

2.5 Untersuchungen zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung

Für eine sichere Desinfektion ist eine gleichmäßige Wirkstoffkonzentration im zu desinfizierenden Wasser erforderlich. Exemplarisch für einige getestete Anlagen deren Elektroden in einem festgelegten Intervall umpolten wurde die gebildete Chlorkonzentration mit dem DPD-Verfahren (2.2.2) in Abständen von zwei Minuten über 1 – 2 Stunden gemessen. Eine kontinuierliche, automatische Messung über amperometrische Verfahren war nicht möglich, da der entstehende Wasserstoff während der Elektrolyse die Messung störte.

Um dennoch durch automatische Messungen am Desinfektionsmittelteststand Rückschlüsse auf die Wirkstoffbildung über einen längeren Zeitraum zu erhalten wurden Aufzeichnungen des pH-Wertes ausgewertet.

2.6 Untersuchungen im Dauerbetrieb

Standardmäßig eingesetzte Desinfektionsverfahren sind für den Langzeitbetrieb ausgelegt. Daher wurde auch das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse über maximal 33 Tage (30-Tage-Test) auf einen stabilen Betrieb untersucht. Diese Versuche wurden mit Betriebswasser und einem Gemisch aus UO-Wasser und Betriebswasser durchgeführt.

3 Ergebnisse

An 10 Anlagen wurden unterschiedliche Untersuchungen zu den Bereichen Wirksamkeit, Toxikologie, kontinuierliche Wirkstoffbildung und Dauerbetrieb vorgenommen. Am Standort Bad Elster wurden zudem Proben weiterer Anlagen vom TZW-Dresden und der FH-Köthen untersucht.

3.1 Wirksamkeit und konstante Wirkstoffbildung

Im Rahmen des Verbundprojektes „In-line-Elektrolyse für die Trinkwasserdesinfektion“ wurden dem Umweltbundesamt zur Untersuchung der Desinfektionswirksamkeit marktübliche In-line-Elektrolyse-Anlagen, die zum Teil für den Einsatz am Desinfektionsmittelteststand modifiziert wurden, zur Verfügung gestellt. Die Anlagen werden je nach Hersteller mit den Buchstaben A – D bezeichnet. Die nachfolgende Zahl steht für das Anlagenmodell (Tabelle 3).

Tabelle 3) Anlagenübersicht mit Angaben über die durchgeführten Versuche

Anlagen Bezeichnung [Hersteller – Anlagennummer]	Elektrodenmaterial und Funktionssystem	Durchgeführte Versuche
A-1	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Umpolung ➤ Einstellungsmöglichkeit für Stromdichte nicht vorhanden 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Kontinuierliche Wirkstoffbildung
A-2 verändertes Steuermodul zu A-1	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Umpolung 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Kontinuierliche Wirkstoffbildung ➤ kontinuierliche Wirksamkeit (Hahn 1) ➤ Wirksamkeitsuntersuchung ➤ 30-Tage-Test
A-3 kompaktere Bauform als A-1 und A-2	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Umpolung 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 30-Tage-Test
B-1	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Umpolung ➤ geringe Elektrodenfläche ➤ Einstellungsmöglichkeit für Stromdichte nicht vorhanden 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Kontinuierliche Wirkstoffbildung ➤ Wirksamkeitsuntersuchung

B-2 Anordnung mehrerer planparalleler Elektroden	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Umpolung ➤ Einstellungsmöglichkeit für Stromdichte nicht vorhanden 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Wirksamkeitsuntersuchung mit Standardwasser und salzarmen UO-Wasser ➤ Wirkstoffbildung bei niedriger Chlorid-Konzentration im Rohwasser
B-3 Wie B-2 jedoch verändertes Steuermodul	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Umpolung ➤ Einstellungsmöglichkeit für Stromdichte nicht vorhanden 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Wirkstoffbildung
B-X die Elektrolysezelle B-2 wurde mit einer externen Stromversorgung betrieben	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Keine Umpolung ➤ Externes Labornetzteil 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Wirksamkeitsuntersuchung mit salzarmen UO-Wasser ➤ Wirkstoffbildung bei niedriger Chlorid-Konzentration (UO-Wasser)
B-4	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Umpolung ➤ Regeneration der Elektroden durch Spülen mit Säure 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 30-Tage-Test
C	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mischoxidelektrode ➤ Keine Umpolung ➤ Regeneration der Elektroden durch Spülen mit Säure 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Wirksamkeitsuntersuchung ➤ 30-Tage-Test
D	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Diamantelektrode ➤ Keine Umpolung 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Wirksamkeitsuntersuchung ➤ 30-Tage-Test

3.1.1 Anlage A-1 umfangreiche Untersuchung zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung

Die Elektrolysezelle bestand aus mehreren planparallelen Mischoxidelektroden. Betrieben wurde die Anlage mit einer Gleichspannung.

Um die idealen Betriebseinstellungen der *In-line*-Elektrolyse-Anlage A-1 zur Desinfektion des Testwassers zu finden, wurden zunächst einige Vorversuche durchgeführt. Als Testwasser wurde Betriebswasser eingesetzt. Der pH-Wert des Testwassers wurde im Zulauf durch Zugabe von Natronlauge auf pH 7,40 - 7,50 eingestellt (2.3.3). Es wurden zwei Versuche (V0180 und V0181, Anhang 2) mit einem Volumenstrom von (400 ± 20) l/h durchgeführt. Der DOC lag während der Versuche bei ca. 2,0 mg/l.

Ein wichtiger Faktor für die elektrochemische Erzeugung von in Wasser gelöstem freiem Chlor ist die Stromdichte (1.1). Die Stromdichte konnte über die manuelle Einstellung der Stromstärke (stufenlos bis 40,0 A) reguliert werden. Bevor die ersten Wirksamkeitsuntersuchungen durchgeführt werden konnten, wurde das entsprechende Stromstärken- bzw. Stromdichteintervall gesucht, bei dem etwa $(0,40 \pm 0,10)$ mg/l freies Chlor am Hahn 1 nachweisbar war (2.2.2).

Bei dem Versuch die Stromdichte einzustellen, wurden trotz gleichbleibender Stromdichte Schwankungen in der Chlor-Konzentration im Wasser festgestellt (Abbildung 15).

Um diesen unerwarteten Effekt weiter zu untersuchen, wurden Messungen der Chlorkonzentration im Abstand von 150 Sekunden vorgenommen. Für diesen Versuch wurde an der Anlage eine Stromdichte von $27,1 \text{ A/m}^2$ eingestellt.

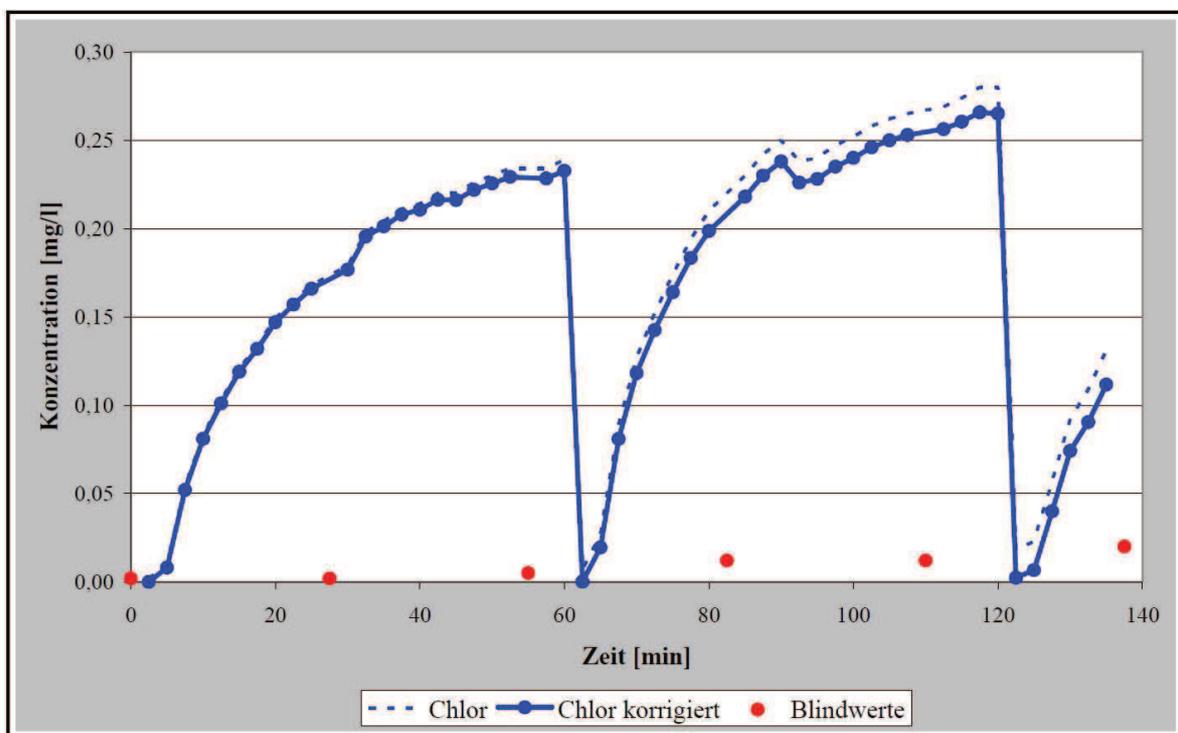


Abbildung 15) Verlauf der Chlorkonzentration am Probenahmehahn 1 über 140 Minuten; Anlage A-1

Während der Messungen wurden zyklisch auftretende Unterschiede der Chlorerzeugung festgestellt. In regelmäßigen Intervallen von 60 Minuten sank die Chlorkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze (0 mg/l) und stieg danach wieder annähernd kontinuierlich auf ca. 0,25 mg/l an. Eine Phase der kontinuierlichen Wirkstoffbildung wurde nicht beobachtet. Die gemessenen Konzentrationen stehen im Zusammenhang mit der regelmäßigen Umpolung der Elektroden. Mit diesem Verfahrensschritt soll eine Belegung der Elektroden mit dem bei der Elektrolyse abgeschiedenen Carbonaten und Sulfaten verhindert sowie rückgängig gemacht werden. Während einer Umpolung wird kurz die Elektrolysezelle abgeschaltet, wodurch kurzzeitig kein Chlor produziert wird (1.1).

Für diesen Versuch wurden auch die am Teststand aufgezeichneten physikalisch-chemischen Parameter ausgewertet, dabei konnte der Einfluss der Elektrolyse auf den pH-Wert und das Redoxpotential des Wassers erfasst werden (Abbildung 16). Der pH-Wert des Testwassers schwankte im Zulauf zwischen 7,48 und 7,52. Im Ablauf lag der pH-Wert im Bereich von 7,53 bis 7,57. Unmittelbar nach der Umpolung stieg der pH-Wert des Wassers sprunghaft an, während die Konzentration des freien Chlors auf 0 mg/l fiel.

Diese Korrelation zwischen erzeugtem Agens und dem pH-Wert konnte auch analog für das Redoxpotential festgestellt werden (Abbildung 17). Das Testwasser hatte vor der elektrochemischen Behandlung ein Redoxpotential von etwa + 370 mV. Nach der Desinfektion des Wassers mit der *In-line*-Elektrolyse lag das Redoxpotential bei -160 mV. Während der Umpolung der Elektrolysezelle stieg das Redoxpotential kurzzeitig an und wurde mit einsetzender Elektrolyse wieder verringert.

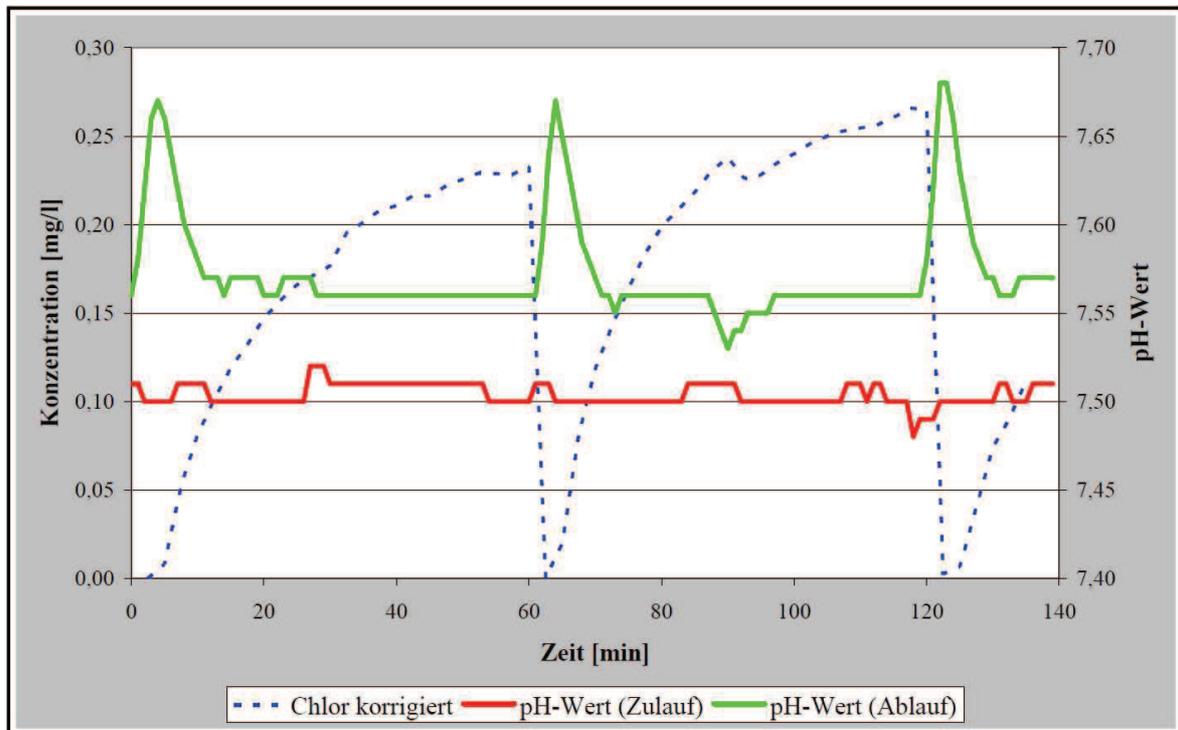


Abbildung 16) Einfluss der Elektrolyse auf den pH-Wert des Testwassers, Versuch: V0180, V0181

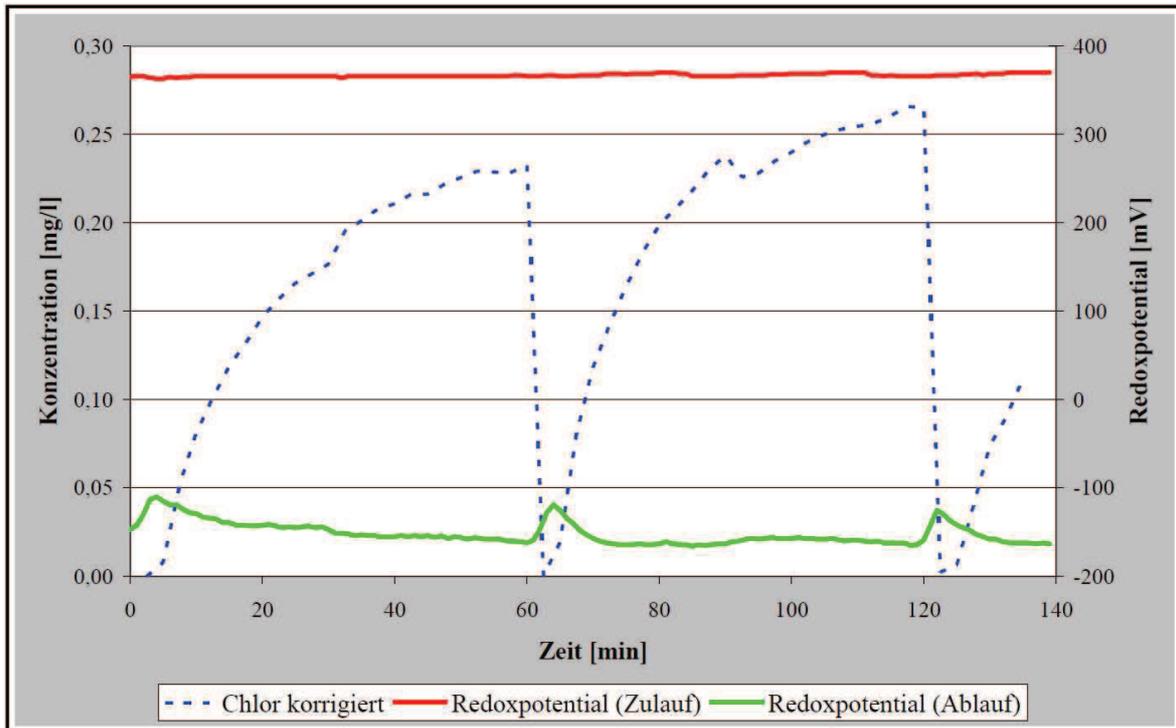


Abbildung 17) Einfluss der Elektrolyse auf das Redoxpotential des Testwassers

Aufgrund der nicht kontinuierlichen Wirkstoffbildung wurden keine Wirksamkeitsuntersuchungen an dieser Anlage durchgeführt. Vielmehr sollte durch eine Modifizierung der Anlage eine ausreichend lange Phase einer kontinuierlichen Wirkstoffbildung erzielt werden.

3.1.2 Anlage A-2 umfangreiche Untersuchung zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung

Um eine konstante Wirkstoffkonzentration für die Wirksamkeitsuntersuchungen zu gewährleisten, wurde das Steuerungsmodul der Anlage A-1 ausgetauscht. Die modifizierte Anlage wird als Anlage A-2 bezeichnet.

Mit der neuen Steuerung war es möglich, die Intervalle der Umpolung in einem Bereich von 15 und 600 Minuten einzustellen. In einem ersten Versuch wurde Betriebswasser als Testwasser eingesetzt. Der pH-Wert des Testwassers wurde auf etwa 7,40 im Zulauf eingestellt. Der Versuch wurde mit einem Volumenstrom von (400 ± 20) l/h durchgeführt. Der DOC des Testwassers lag während der Untersuchung bei 2,05 mg/l.

Ziel war die Einstellung eines geeigneten Umpolintervalls, bei dem über mindestens 30 Minuten eine konstante Konzentration des Wirkstoffs produziert werden konnte. Bei einer eingestellten Stromstärke von 3,5 A wurde eine Stromdichte von $37,9 \text{ A/m}^2$ realisiert. Damit lag die maximale Chlorkonzentration an Probenahmeahn 1 bei 0,43 mg/l. Das Intervall für die Umpolung der Elektroden während der Wirksamkeitsuntersuchungen wurde auf 120 Minuten eingestellt. Am Ende des Umpolintervalls wurde eine ausreichend konstante Chlorproduktion produziert. Die Elektrolyse benötigte etwa 72 Minuten um nach der

Umpolung eine stationäre Phase zu erreichen. Folglich blieben ca. 48 Minuten um die Wirksamkeitsuntersuchungen durchzuführen.

Bei diesem Versuch wurden die Testbakterien *E. coli* und *E. faecium* sowie der Bakteriophage MS2 eingesetzt. Aufgrund des kurzen Intervalls, in dem die Wirksamkeitsuntersuchung möglich war, wurde zunächst ein modifizierter Versuch durchgeführt, in dem die Reduktion der Keime im Testwasser ausschließlich an Probenahmehahn 1 bestimmt wurde. Dadurch konnten Proben direkt während der Umpolphase in kurzen Zeitabständen sowie in der Zeitspanne zwischen den Umpolungen in Abständen von 15 Minuten genommen werden. Die Kontaktzeit der Testkeime mit dem Wirkstoff betrug ca. 27 Sekunden (Probenahmehahn 1).

Die Bakterien wurden bei vergleichsweise geringen Chlorkonzentrationen innerhalb von 27 Sekunden um bis zu 2 Log-Stufen reduziert. Ab einer Konzentration von $> 0,20$ mg/l Chlor wurde für *E. faecium* die untere Nachweisgrenze von 1 MPN/ml bzw. 100 MPN/100 ml erreicht. Für *E. coli* wurde bei Konzentrationen $> 0,20$ mg/l freies Chlor(-äquivalente) eine gleiche Reduktion um 2,2 Log-Stufen bestimmt. Während den Umpolphasen wurde kein Chlor erzeugt, und es wurde keine Desinfektion der Testkeime nachgewiesen. Es kam zum „Durchbruch“ der Testbakterien durch die Elektrolysezelle (Abbildung 18). Die Frage, ob die Testbakterien zu einem späteren Zeitpunkt dennoch inaktiviert wurden, wurde in einem anschließend durchgeführten Experiment geklärt. Im Gegensatz zu den Testbakterien konnte der Bakteriophage MS2 innerhalb der untersuchten 27 Sekunden weder in Ab- noch in Anwesenheit von Chlor in seiner Konzentration signifikant reduziert werden.

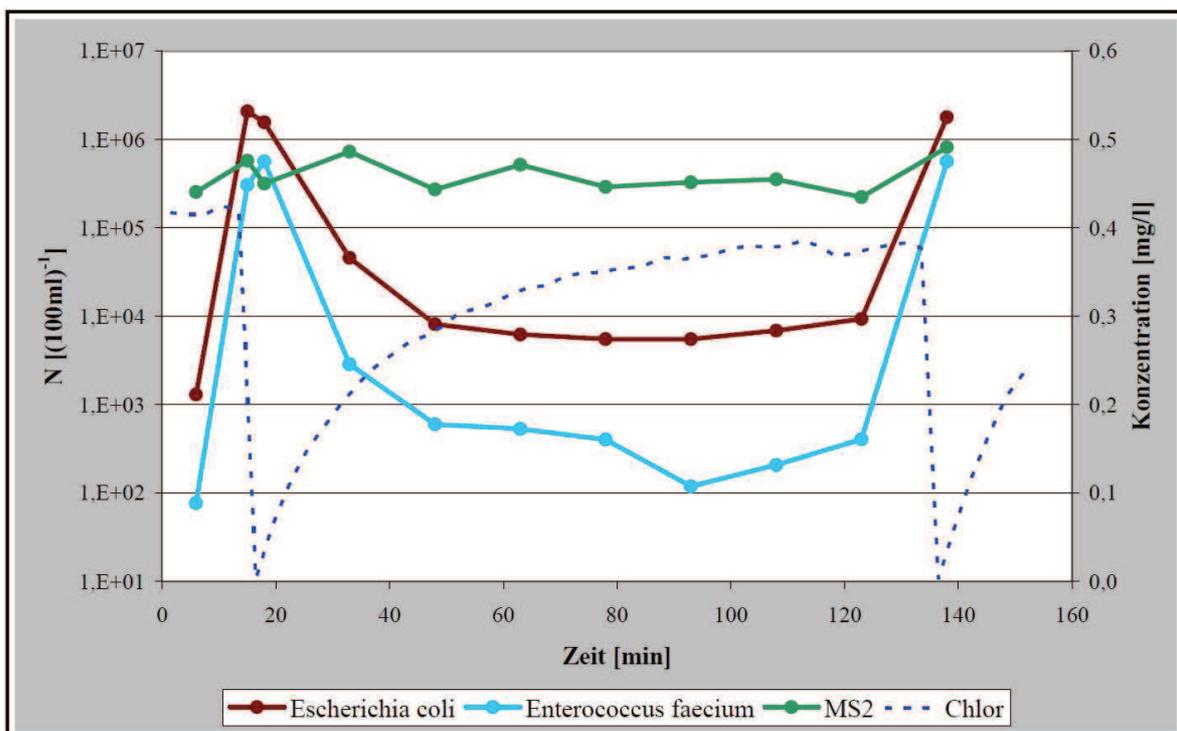


Abbildung 18) Anlage A-2: Inaktivierung der Testkeime bei unterschiedlichen Chlorkonzentrationen nach einer Kontaktzeit von ca. 27 s Kontaktzeit (Hahn 1). Keine Desinfektion der Bakterien während und nach einer Umpolung der Elektroden.

3.1.3 Anlage A-2 Wirksamkeitsuntersuchungen

Nachdem die Versuche zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung (3.1.1 und 3.1.2) abgeschlossen waren, konnte mit den eigentlichen Wirksamkeitsuntersuchungen begonnen werden. Es wurden 7 Versuche durchgeführt. Neben den bisher eingesetzten Testkeimen *E. coli*, *E. faecium* und den Bakteriophagen MS2 und PRD1 wurden in einem Experiment noch zusätzlich Sporen des *Bacillus subtilis* eingesetzt. Alle Untersuchungen wurden unter Standardversuchsbedingungen (2.3.3) mit einem Volumenstrom von (400 ± 20) l/h durchgeführt. Als Testwasser diente Betriebswasser, bei dem der pH-Wert im Zulauf auf 7,44 - 7,52 eingestellt wurde. Die Temperatur lag bei ca. 14,5 °C. Der DOC lag bei ca. 2,29 mg/l. Die *In-line*-Elektrolyse-Anlage wurde so eingestellt, dass die stationäre Phase im zeitlichen Verlauf der Chlorkonzentration bei maximal $[0,50 \pm 0,03]$ mg/l lag. Dazu wurde eine Stromstärke von 3,5 A bzw. eine Stromdichte von 37,9 A/m² angelegt. Die Wirksamkeitsuntersuchungen wurden im Zeitraum durchgeführt, indem eine konstante Chlorkonzentration produziert wurde.

Die Bakterien *E. coli* und *E. faecium* zeigten sich sensibel gegenüber der elektrochemischen Chlorung des Testwassers. Bereits in den ersten 30 Sekunden der Desinfektion konnten beide Testbakterien um mehr als drei Log-Stufen reduziert werden (Abbildung 19). Nach weiteren 20 Sekunden konnte *E. coli* sogar um insgesamt fünf Log-Stufen bis zur Nachweisgrenze (1 MPN/ml) reduziert werden. Die Konzentration an *E. faecium* wurde nach etwa 2,5 Minuten bis zur Nachweisgrenze (1 MPN/ml) abgesenkt.

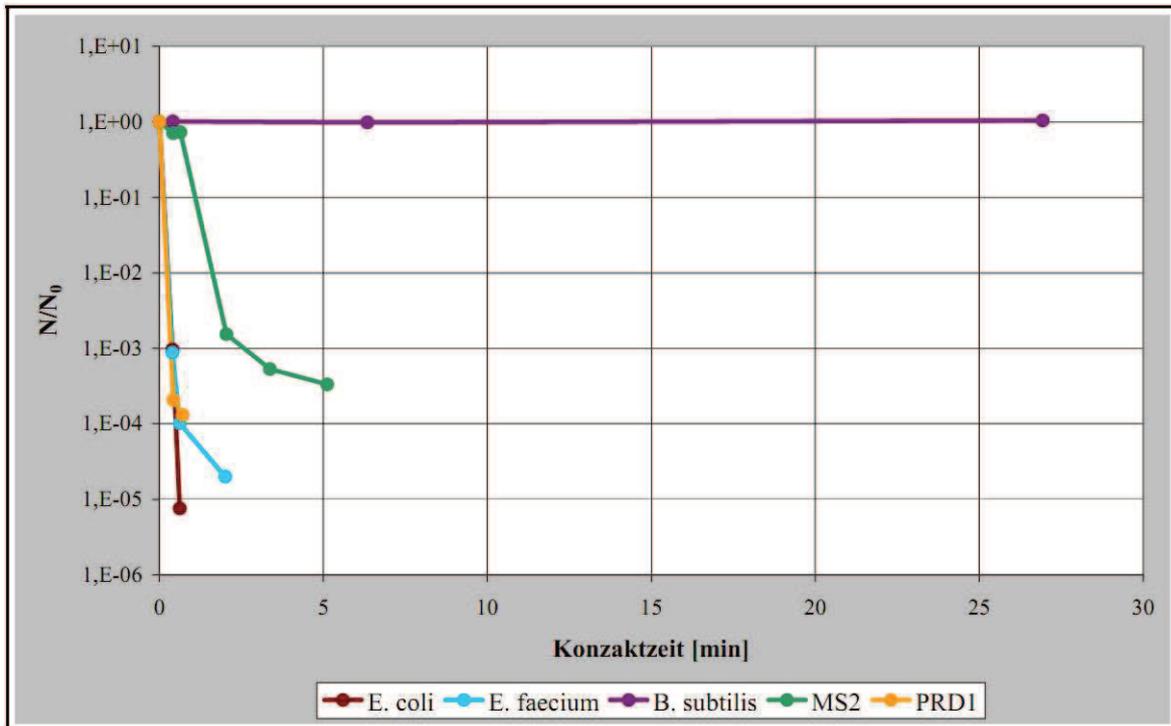


Abbildung 19) Anlage A-2: Inaktivierung der Testkeime, $c(\text{HClO}) \approx 0,508 \text{ mg/l}$.

Die Konzentration des Bakteriophagen PRD1 zeigte ein ähnliches Reduktionsverhalten wie diejenigen der Testbakterien. Innerhalb der ersten ca. 30 Sekunden konnte PRD1 schneller neutralisiert werden als *E. coli* und *E. faecium*. Nach etwa 45 Sekunden wurde die Bestimmungsgrenze von 10 PFU/ml erreicht und damit eine Reduktion um fast vier Log-Stufen erreicht. Die Inaktivierung des Bakteriophagen MS2 verlief deutlich langsamer. Erst nach ca. 90 Sekunden trat eine Reduktion ein, die dann aber zu einer recht schnellen Abnahme der Konzentration von MS2-Phagen führte (Lag-Phase). Nach einer Verminderung der MS2-Konzentration um 3 Log-Stufen in 90 Sekunden verlangsamte sich die Reduktionsgeschwindigkeit wieder, bis nach etwas mehr als 6 Minuten die Bestimmungsgrenze (10 PFU /ml) erreicht wurde. Die bei einem der Versuche zusätzlich eingesetzten Sporen von *B. subtilis* zeigten innerhalb von 27 Minuten Kontaktzeit keinerlei Reaktion auf die elektrochemische Chlorung des Testwassers (Abbildung 20).

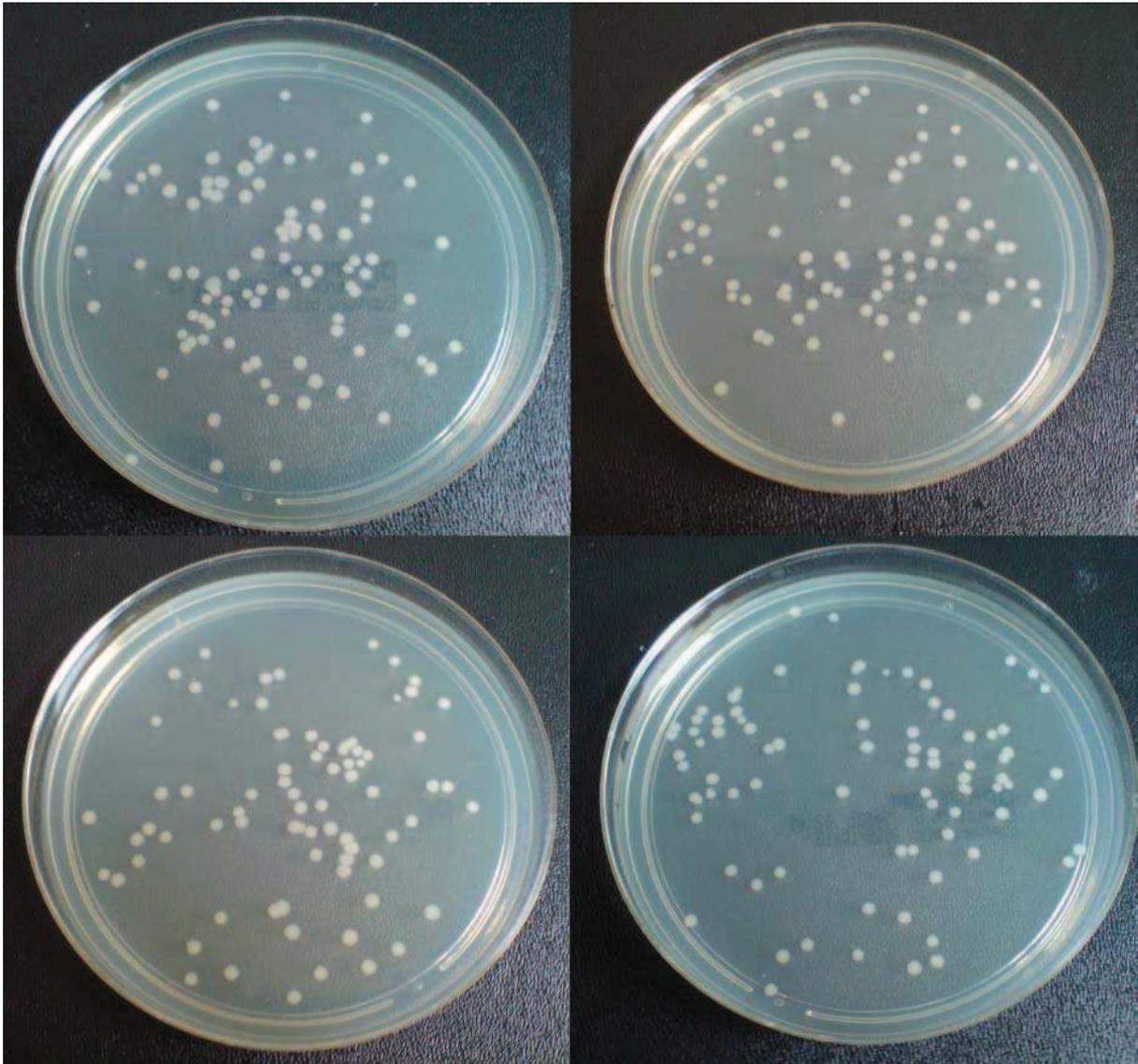


Abbildung 20) Auf Caseinpepton-Hefeextrakt-Glucose-Agar ausplattierte Kolonien des Sporen bildenden *Bacillus subtilis*; oben links: Hahn 0 mit 95 CFU/ml vor Desinfektion, oben rechts: Hahn 1 mit 86 CFU /ml nach 0,4 min unten links: Hahn 5 mit 78 CFU /ml nach 6,3 min unten rechts: Hahn 8 mit 81 CFU /ml nach 26,9 min.

Die Aufbereitung des Testwassers mit der *In-line*-Elektrolyse-Anlage A-2 war unter den beschriebenen Bedingungen, bei denen die Umpolung nicht berücksichtigt wurde, möglich.

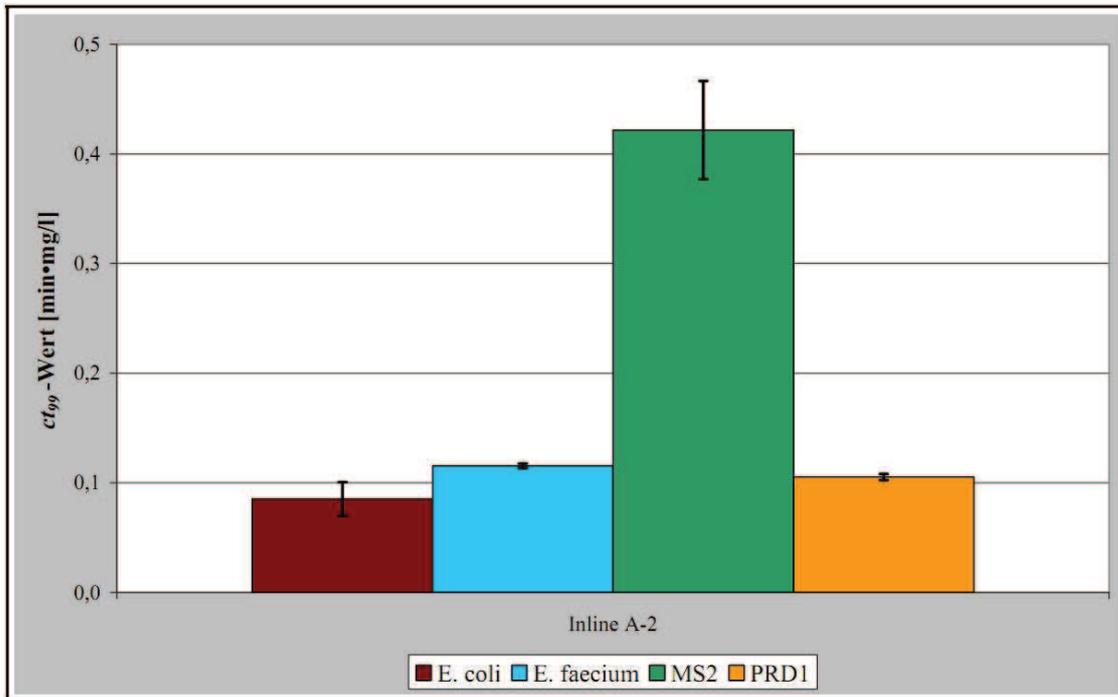


Abbildung 21) Anlage A-2: Ct₉₉-Werte der Testkeime

Die Versuche führten mit den Bakterien *E. coli* und *E. faecium* zu niedrigen Ct₉₉-Werten von etwa 0,1 min·mg/l. Der Bakteriophage PRD1 hatte wie die Bakterien einen niedrigen Ct₉₉-Wert, wohingegen der Bakteriophage MS2 einen etwa viermal größeren Wert aufwies. Die bei den Wirksamkeitsuntersuchungen zusätzlich eingesetzten Sporen vom *Bacillus subtilis* unterschieden sich grundlegend von den anderen Testkeimen, da es im betrachteten Zeitraum zu keiner Neutralisierung kam.

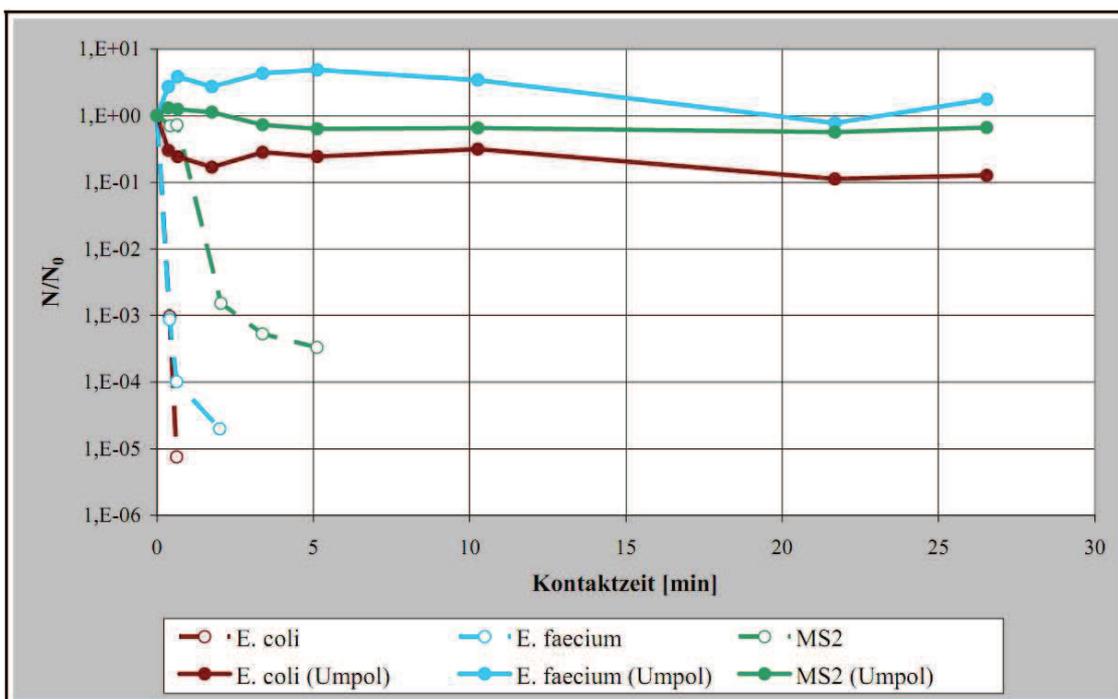


Abbildung 22) Vergleich der Inaktivierung der Testkeime unter optimalen Bedingungen und während der Umpolphase. Anhang 3: V0180-V0189.

Weiterhin wurde überprüft, ob die Testkeime während der kurzen Phase der Umpolung desinfiziert wurden (Abbildung 22). Dafür wurde ein Versuch (V0185) unter veränderten Bedingungen durchgeführt. Zunächst wurde kontinuierlich die Chlorkonzentration an Probenahmeahn 1 bestimmt, um die Phase der Umpolung zu erkennen. Im Moment der Umpolung wurde eine Probe zur mikrobiologischen Analyse genommen. In vorher festgelegten Zeitabständen wurden weitere Proben an den übrigen Probenahmeahnen entnommen. Ziel des Versuchsablaufs war es, diejenigen Proben zu untersuchen, bei denen das Testwasser während der Umpolung die Elektrolysezelle durchfloss. Es wurde der Welle zum Zeitpunkt der Umpolung in der Rohrschlange des Teststandes gefolgt. Bei diesem Versuch wurde auf den Einsatz des Bakteriophagen PRD1 verzichtet, da die Sensitivität dieses Bakteriophagen gegenüber der Chlorung mit denen der getesteten Bakterien vergleichbar war. Wie der Vergleich der Inaktivierung der Testkeime unter optimalen Bedingungen und während der Umpolphase der *In-line*-Elektrolyse zeigt (Abbildung 22), wurde bei letzterem keine Reduktion der Konzentration der Testkeime festgestellt.

3.1.4 Anlage B-1 Wirksamkeitsuntersuchungen

Vom Projektteilnehmer und Anlagenhersteller B wurde eine *In-line*-Elektrolyse-Anlage bereitgestellt, welche als Anlage B-1 bezeichnet wird. Die Elektrolysezelle verfügt über eine vergleichsweise geringe Anzahl an Elektroden, die in einem Standard PVC-Rohr in die bestehende Rohrinstallation integriert wird.

Analog zu den ersten Versuchen mit den Anlagen A-1 und A-2, dienten erste Versuche mit der Anlage B-1 der Bestimmung der maximal möglichen Wirkstoffproduktion. Wie bei den vorhergehenden Untersuchungen wurden die Standardversuchsbedingungen eingehalten. Als Testwasser fungierte wiederholt Betriebswasser mit einem pH-Wert von 7,58-7,65. Der DOC lag mit 1,96 mg/l im selben Bereich wie bei den vorangegangenen Versuchen. Die Vorversuche wurden mit einem Volumenstrom von (400 ± 20) l/h durchgeführt. Die Stromdichte der Anlage war nicht bekannt.

Die Versuche zeigten, dass mit dieser Anlage und den gewählten Bedingungen nicht ausreichend freies Chlor bzw. wirkendes Agens erzeugt werden konnte. Mit der eingesetzten Chlorbestimmungsmethode (2.2.2) konnten lediglich Konzentrationen an freiem Chlor (Chloräquivalente) im Bereich knapp unterhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt werden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die eingestellte Stromdichte niedrig war. Während der Versuche wurde auch das Umpolintervall bestimmt, dass mit einem Intervall von 10 Minuten zu kurz war, um im gesamten Teststand konstante Bedingungen für eine Wirksamkeitsuntersuchung einzustellen.

Trotz der nicht optimalen Versuchsbedingungen wurden mit der Anlage B-1 Wirksamkeitsuntersuchungen unter Standardversuchsbedingungen (2.3.3) durchgeführt. Bei den Wirksamkeitsuntersuchungen wurden wiederum die vier Testkeime, die Bakterien

E. coli und *E. faecium* sowie die beiden Bakteriophagen MS2 und PRD1 eingesetzt (2.1.1). Innerhalb von 24 Minuten wurden die Testkeime nicht reduziert (Abbildung 23).

Um mit der Anlage B-1 dennoch eine Desinfektion zu erzielen, wurde beschlossen eine weitere Versuchsreihe mit verringertem Volumenstrom durchzuführen. Der Volumenstrom wurde von 400 l/h auf 100 l/h reduziert. Damit verlängerte sich die Kontaktzeit z.B. für Hahn 1 auf das Vierfache. Eine komplette Passage des Testwassers dauerte unter den Bedingungen ca. 130 Minuten. Die nun ermittelten Konzentrationen von freiem Chlor(-äquivalente) lagen an Probenahmehahn 1 im Mittelwert bei 0,11 mg/l. Bei den Versuchen mit reduziertem Volumenstrom wurden die üblichen Testkeime eingesetzt. Die Bakterien *E. coli* und *E. faecium* wurden wie der Bakteriophage PRD1 relativ schnell, innerhalb von ca. 140 Sekunden, um bis zu 4 Log-Stufen reduziert (Abbildung 23). Insbesondere bei den Bakterien vergingen 15 Minuten, bis die Bakterienkonzentrationen die Nachweisgrenze von 1 MPN/ml erreichten.

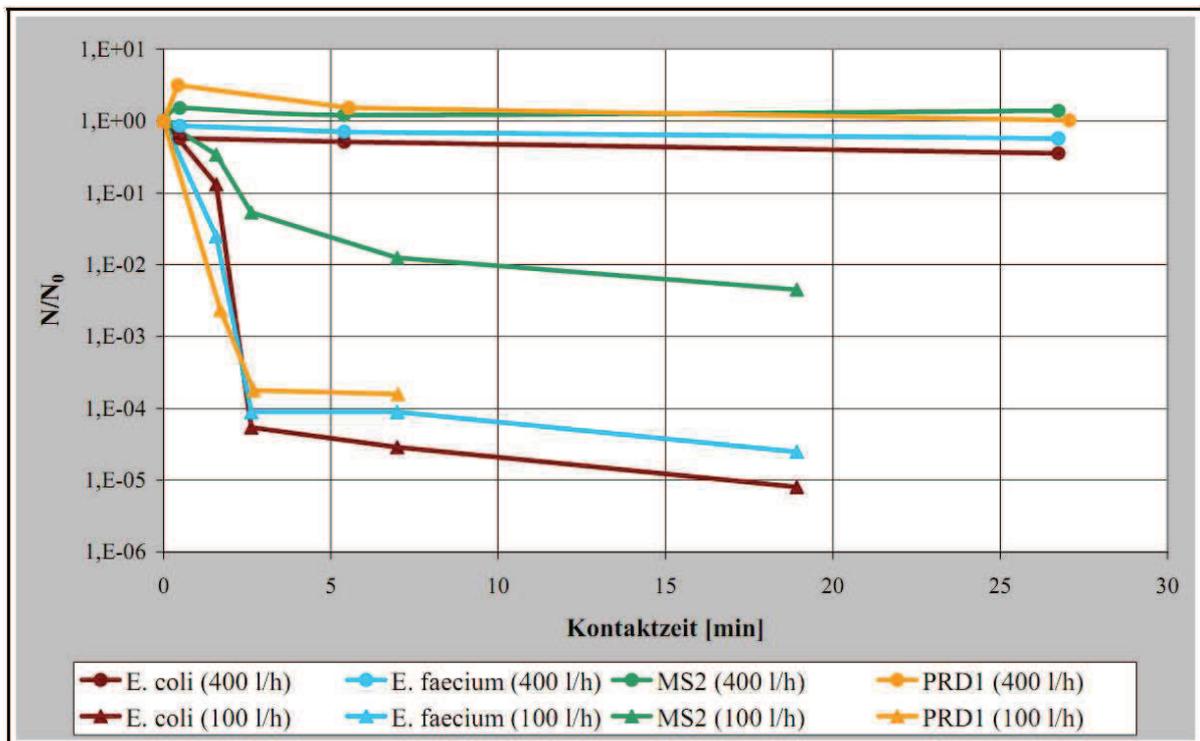


Abbildung 23) Anlage B-1: Inaktivierung der Testkeime unter verschiedenen Volumenströmen. Versuche mit einem Volumenstrom von 100 l/h wurden bis Probenahmehahn 4 untersucht. Bei Versuchen mit einem Volumenstrom von 400 l/h wurden ausgewählte Hähne bis Probenahmehahn 8 (Ablauf) untersucht.

Der Bakteriophage MS2 wurde in diesem Experiment nur in geringem Maße reduziert. Bis Hahn 5 (nach ca. 17 min) wurden Proben entnommen. Der MS2 wurde um etwas mehr als 2 Log-Stufen reduziert und erreichte nicht die Bestimmungsgrenze (10 PFU/ml).

Für beide Versuche (400 l/h und 100 l/h) ergaben sich ähnliche Wirksamkeitsprofile, die ct_{99} -Werte bei den Versuchen mit einem Volumenstrom von 400 l/h wurden aufgrund der

langen Reaktionszeit deutlich überhöht (Abbildung 24). Das ct_{99} -Profil der Versuche mit einem Volumenstrom von 100 l/h passt hingegen gut zu den Profilen der zuvor untersuchten Anlagen.

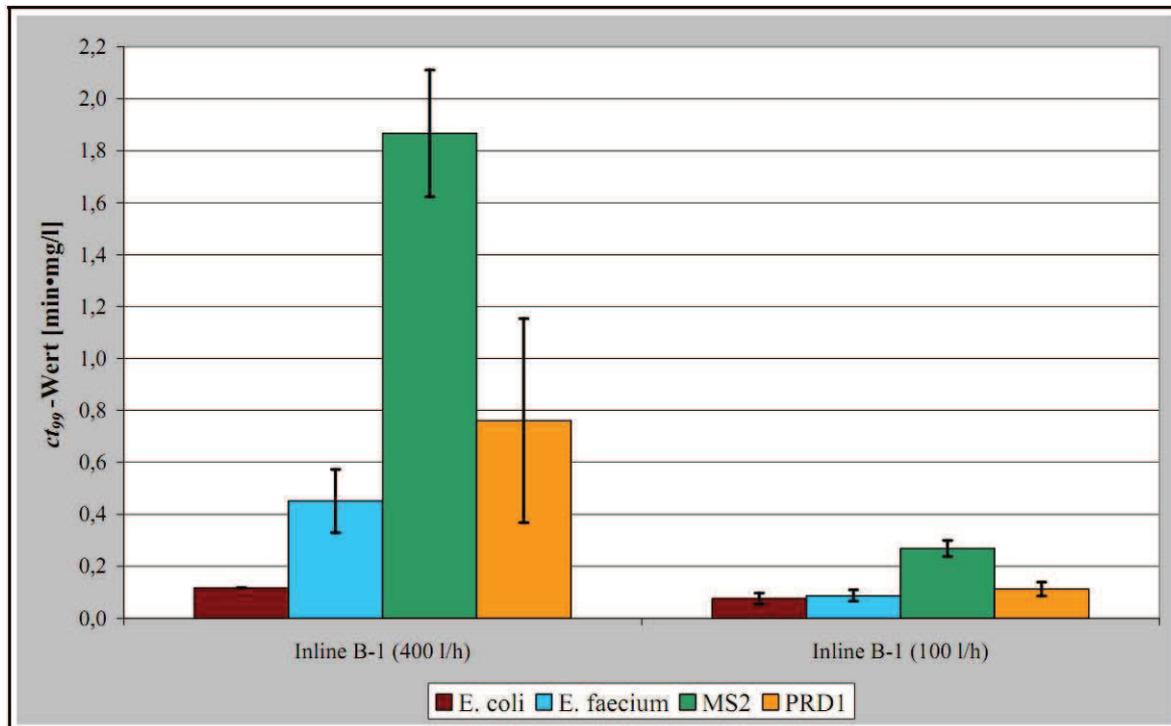


Abbildung 24) Anlage B-1: ct_{99} -Werte der Testkeime bei unterschiedlichen Volumenströme am Teststand. Anhang 3: V0190-V0199.

3.1.5 Anlage B-2 Wirksamkeitsuntersuchungen

Um Versuche durchzuführen, bei denen Versuchsbedingungen eingestellt werden konnten, die denen der anderen Versuchsreihen vergleichbar sind, wurde zusätzlich zur Anlage B-1 eine modifizierte Anlage mit der Bezeichnung B-2 untersucht. Die Elektrolysezelle dieser Anlage unterschied sich deutlich in Größe und Anzahl der Elektroden von der vorangegangenen Anlage (B-1). Ein weiteres interessantes Konstruktionsmerkmal der Anlage war, dass die Elektrolysezelle in einem durchsichtigen Gehäuse eingebaut war. Aufgrund des veränderten Anlagenaufbaus musste zunächst in einem ersten Versuch die erzeugte maximale Wirkstoffkonzentration ermittelt werden.

Unter Standardbedingungen wurde, bei einem pH-Wert von 7,65, einer Temperatur von 16,3 °C, einem DOC von rund 2 mg/l und einem Volumenstrom von 400 l/h, eine Konzentration von bis zu 0,55 mg/l Chlor(-äquivalenten) nachgewiesen. Die Stromdichte lag deutlich höher als bei Anlage B-1, vermutlich im Bereich der Stromdichte der Anlage A-2. Bei der neuen Anlage war ein Umpolintervall von 90 Sekunden fest vorgegeben. Dennoch wurden Wirksamkeitsuntersuchungen mit dieser Anlage durchgeführt.

Für die Wirksamkeitsuntersuchungen wurden wieder die vier üblichen Testkeime eingesetzt. *E. faecium* war schon nach weniger als 25 Sekunden an Probenahmeahn 1 nicht mehr nachweisbar (< 1 MPN/ml). Auch *E. coli* zeigte ein ähnliches Verhalten, benötigte aber etwa 40 Sekunden (Probenahmeahn 2) um die Nachweisgrenze (1 MPN/ml) zu erreichen. Ein ähnlicher Reduktionsverlauf wurde auch mit dem Bakteriophagen PRD1 erreicht, der innerhalb von 40 Sekunden die Bestimmungsgrenze von 10 PFU/ml unterschritt. Die schnelle Inaktivierung der Testbakterien und Testviren ist auf die erhöhte Wirkstoffkonzentration von über 0,50 mg/l zurückzuführen. Der Bakteriophage MS2 zeigte eine gewohnt langsamere Inaktivierung. Die Konzentration dieses Bakteriophagen nahm kontinuierlich ab und erreichte nach etwas mehr als zwei Minuten die Bestimmungsgrenze (10 PFU/ml).

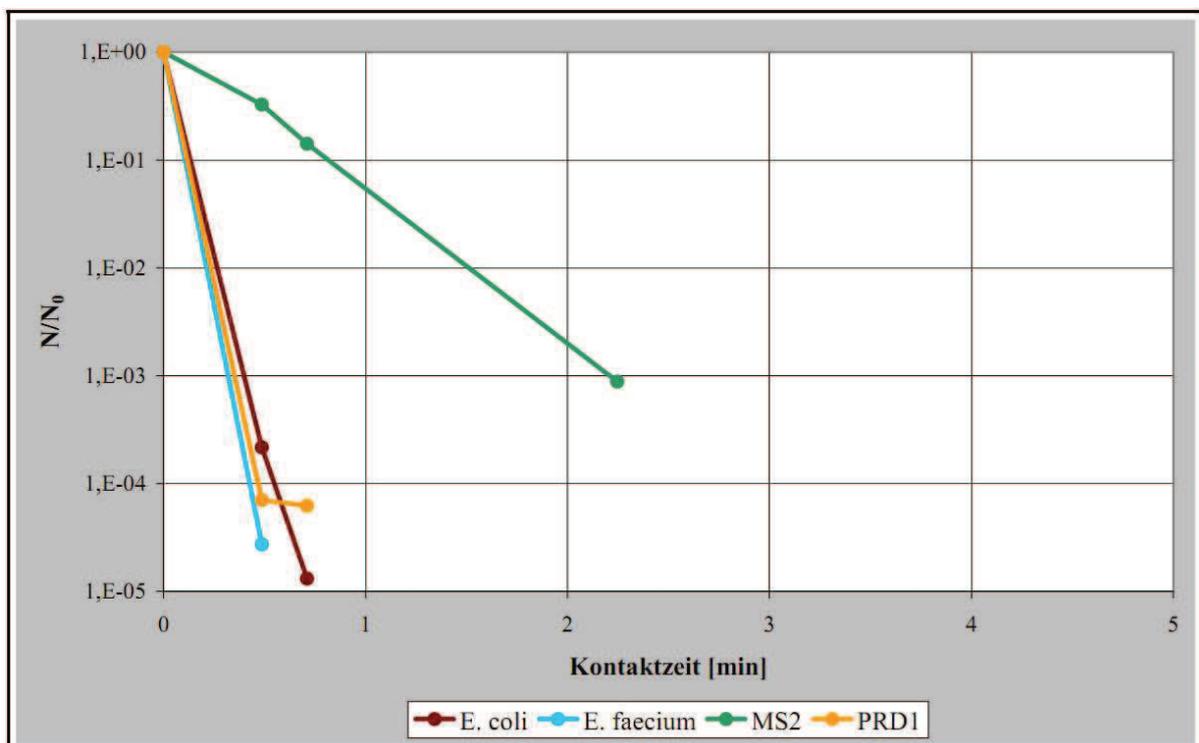


Abbildung 25) Anlage B-2: Inaktivierung der Testkeime; $c(\text{HClO}) \approx 0,442$ mg/l. Anhang: V0200-V0203.

Zu der angegebenen Reduktion wurde beobachtet, dass an weiteren Probenahmeahnen bei denen die Desinfektion eigentlich bereits abgeschlossen sein sollte, die Testkeime wieder in annähernd der Ausgangskonzentration auftraten. In Abständen von ca. 90 Sekunden kam es zu Durchbrüchen der Testkeime. Da die Umpolphase bei dieser Anlage wesentlich kürzer war als bei Anlage A-2, konnte das Auftreten vereinzelter „Ausreißer“ an den Probenahmeahnen nicht wie in den Versuchen mit der Anlage A-2 verhindert werden (Daten nicht dargestellt).

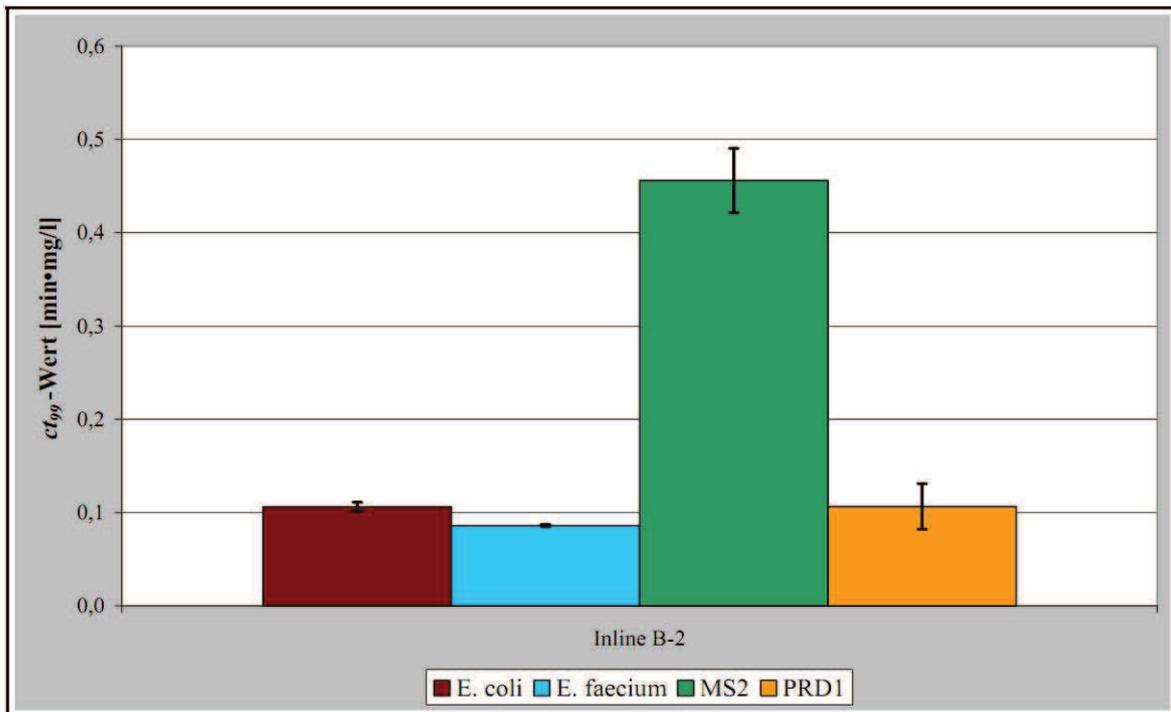


Abbildung 26) Anlage B-2: ct_{99} -Werte der Testkeime. Anhang: V0200-V0203.

Das ct -Profil zeigt eine rasche Neutralisierung der Testkeime (Abbildung 26). Die Bakterien *E. coli* und *E. faecium* sowie der Bakteriophage PRD1 hatten einen niedrigen ct_{99} -Wert, wohingegen der Bakteriophage MS2 widerstandsfähiger war und einen 4 – 5mal höheren ct_{99} -Wert erreichte.

3.1.6 Anlage B-3 Ermittlung der maximalen Wirkstoffbildung

Nachdem die grundsätzliche Desinfektionswirksamkeit der Anlage B-2 nachgewiesen worden war, wurde eine weitere Konfiguration an der Anlage B-2 geändert. Ziel war es die Wirksamkeit zu erhöhen. Es wurde ein neues Steuermodul an die Anlage B-2 angeschlossen. Die modifizierte Anlage wird als B-3 bezeichnet. Durch die Maßnahme wurde die Stromdichte erhöht.

Zunächst wurde die erzeugte Konzentration von freiem Chlor(-äquivalente) bestimmen. Der pH-Wert lag bei diesem Versuch mit 7,76 etwas oberhalb der Standardbedingungen. Die Temperatur lag, jahreszeitlich bedingt, mit 12,0 °C etwas niedriger als üblich. Für den DOC wurde ein Wert von 1,74 mg/l bestimmt.

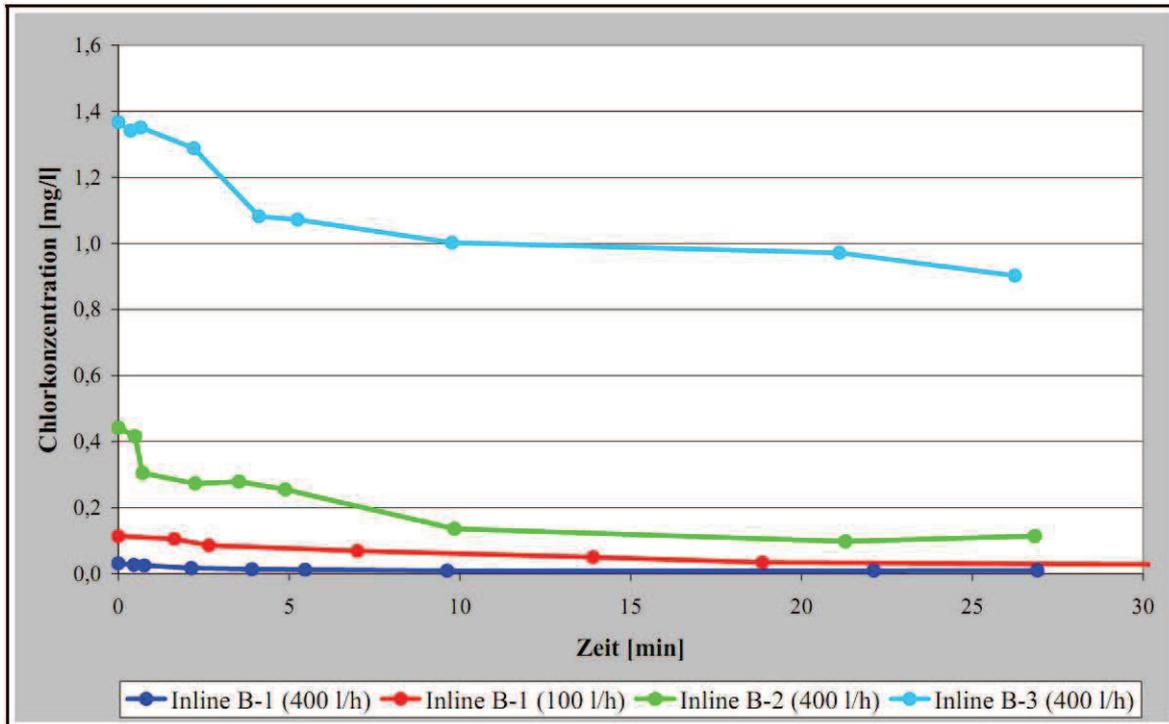


Abbildung 27) Chlorzehrungskurven der Anlagen B-1, B-2 und B-3. Die Steuerungen waren nach Herstellerinformationen auf die gleiche Stromdichte eingestellt. Zum Betrieb aller Anlagen wurde eine Gleichspannung angelegt. Die Gleichspannung wurde abhängig vom Anlagentyp in unterschiedlichen Intervallen umgepolt.

Die aufgezeichnete Chlorzehrungskurve zeigte für die Anlage B-3 eine besonders hohe Wirkstoffkonzentration. Die Maximalkonzentration lag annähernd bei 1,40 mg/l freies Chlor(-äquivalente). Damit überschritt dieser Wert die nach der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001 zulässige Zugabemenge von 1,20 mg/l. Mit dieser hohen Konzentration konnten keine zu den anderen Versuchen vergleichbaren Wirksamkeitsuntersuchungen durchgeführt werden. Die Reduktion der Testkeime bis zur Nachweisgrenze hätte voraussichtlich bei wenigen Sekunden gelegen.

3.1.7 Anlage C Wirksamkeitsuntersuchungen

Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Anlagen (3.1.1 - 3.1.6 u. Anlage D) kann die Anlage C als komplexer angesehen werden. Da die Kalkablagerungen auf den Elektroden durch einen Spülvorgang mit Säure entfernt werden, kommen zusätzlich Befüll-, Ablauf- und Pumpeinrichtungen zum Aufbau hinzu. Eine Desinfektion während der Regeneration der Elektroden mittels Säure ist nicht möglich. Im Betrieb sollte der Volumenstrom von ca. 1000 l/h nicht wesentlich unterschritten werden. Damit lag der Desinfektionsmittelteststand am technisch maximal verfügbaren Volumenstrom. Eine Umpolung der Mischoxidelektroden fand nicht statt.

Die Versuche wurden mit 1003 l/h und mit einem DOC von ca. 2,3 mg/l durchgeführt. Die Wassertemperatur lag bei ca. 15 °C. Die Kontaktzeit bis Hahn 1 betrug 18 Sekunden. Die

vorhergehenden Versuche haben eine sehr rasche Inaktivierung des Bakteriophage PRD1 gezeigt, daher wurde dieser Bakteriophage nicht als Testkeim eingesetzt.

Die Bakterien *E. coli* und *Enterococcus faecium* wurden rasch reduziert (Abbildung 28). Ausgehend von 10^6 CFU /100ml wurden nach ca. 25 Sekunden nur noch wenige Bakterien (10 – 100 CFU /100ml) nachgewiesen. Erneut langsamer verlief die Inaktivierung des Bakteriophagen MS2. Es vergingen ca. 1,2 min für die Reduktion von 2 Log-Stufen.

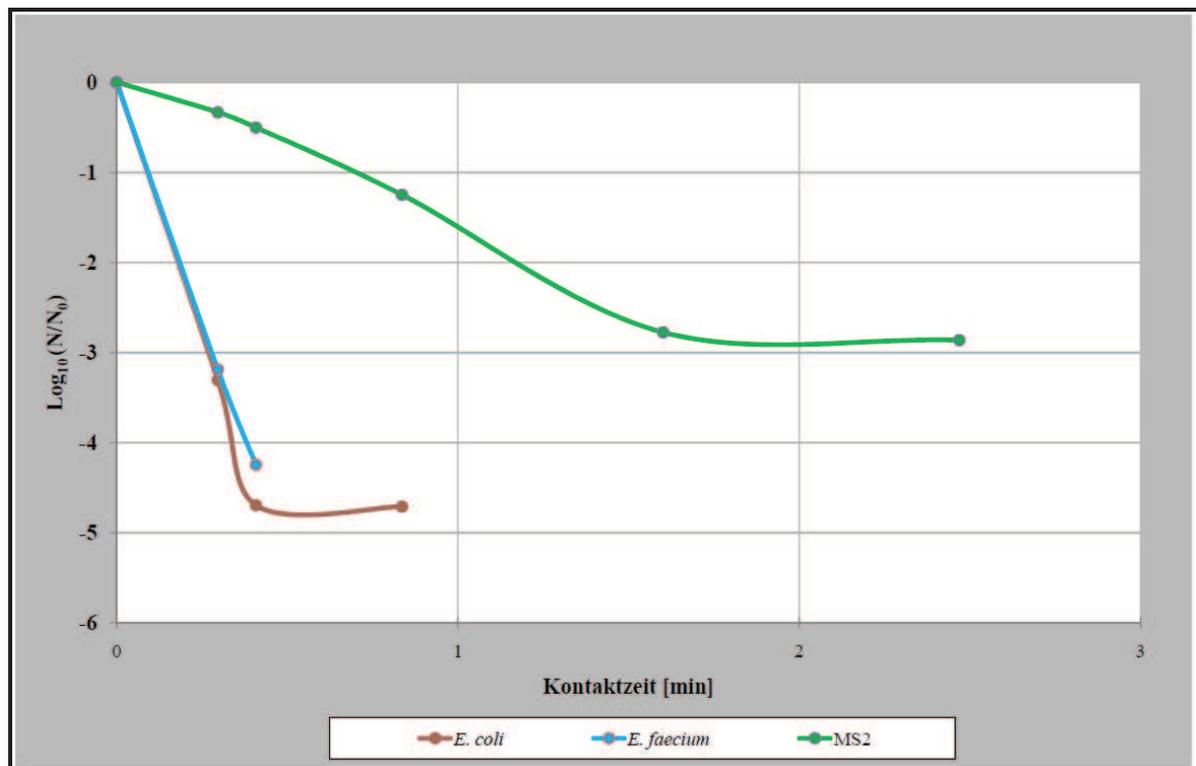


Abbildung 28) Anlage C: Inaktivierung ausgewählter Testkeime, $c(\text{HClO}) \approx 0,43$ mg/l.

Auch die ct_{99} -Werte liegen ähnlich zu den vorangegangenen Versuchen (Abbildung 29). Die Werte für die Bakterien lagen unter $0,1$ min•mg/l. Während der Bakteriophage MS2 mit einem durchschnittlichen ct_{99} -Wert von $0,30$ min•mg/l deutlich resistenter war.

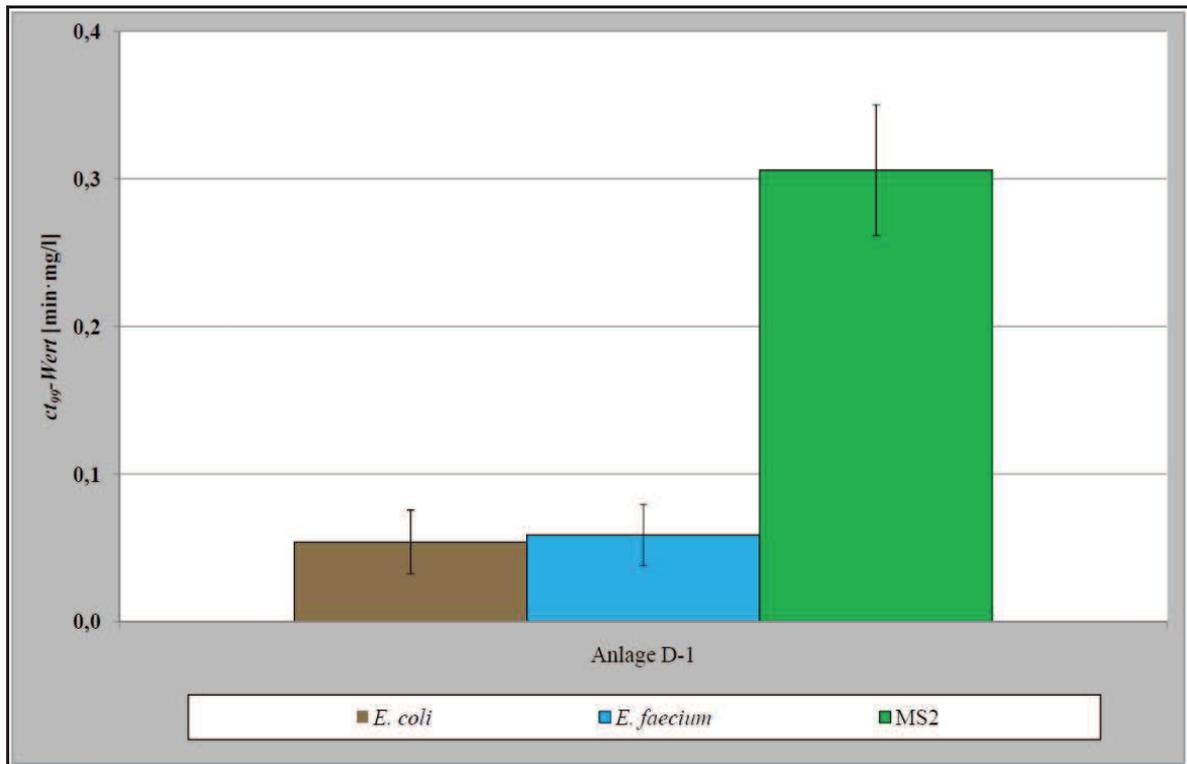


Abbildung 29) Anlage C: ct_{99} -Werte ausgewählter Testkeime. Anhang 3: V0290 - V311.

3.1.8 Anlage D Wirksamkeitsuntersuchungen

Bei der Anlage D des Herstellers D handelt es sich um eine für den Betrieb am Desinfektionsmittelteststand angepasste Anlage. Die Anlage ist im Wesentlichen verkleinert worden. Um dennoch die Funktionsfähigkeit nicht unrealistisch einzuschränken, wurde ein Kompromiss für die Anlagengröße gefunden.

Der minimale Volumenstrom der Anlage von ca. 1000 l/h sollte nicht wesentlich unterschritten werden. Damit lag der Desinfektionsmittelteststand für die Versuche am technisch maximal verfügbaren Volumenstrom. Zudem wurde der Innendurchmesser für die Zuleitung in das PVC-Modul vergrößert (1.5.5). Im Gegensatz zu allen anderen im Projekt untersuchten Anlagen mit Mischoxidelektroden, kommen bei Anlage D sog. Diamantelektroden zum Einsatz. Nach Herstellerangaben soll eine Hauptwirkung auf der Entstehung von OH-Radikalen liegen. Die Radikale sollen direkt an der Elektrode gebildet werden und bereits innerhalb von Millisekunden chemisch weiterreagieren bzw. zerfallen. Dieser Effekt soll eine erhöhte Wirksamkeit gegenüber den Testkeimen zur Folge haben.

Eine Umpolung der Elektroden findet nach Herstellerangaben nicht statt. Angaben zur Stromdichte wurden vom Hersteller der Anlage nicht gemacht. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Anlage eine vergleichsweise hohe Stromdichte erzeugen kann. Für die zwei Versuchsreihen wurde eine Wirkstoffkonzentration (Chloräquivalent) von ca. 0,29 mg/l eingestellt.

Die Versuche wurden mit 996 l/h und mit einem DOC von 2,13 mg/l durchgeführt. Die Wassertemperatur lag bei ca. 15 °C. Die Kontaktzeit bis Hahn 1 lag bei 16 Sekunden.

Die Bakterien *E. coli* und *Enterococcus faecium* wurden wie bei den vorangegangenen Anlagen schnell reduziert (Abbildung 30). Nach ca. 1,3 min wurden nur vereinzelt Bakterien nachgewiesen. Ebenso wurde der Bakteriophage PRD1 rasch inaktiviert, nach 16 Sekunden wurde annähernd eine Reduktion von 3 Log-Stufen erreicht. Der Bakteriophage PRD1 wurde damit in dieser Anlage schneller als die Bakterien inaktiviert. Deutlich langsamer verlief die Inaktivierung des Bakteriophagen MS2. Für die Reduktion einer Log-Stufe wurden ca. 2,3 min benötigt.

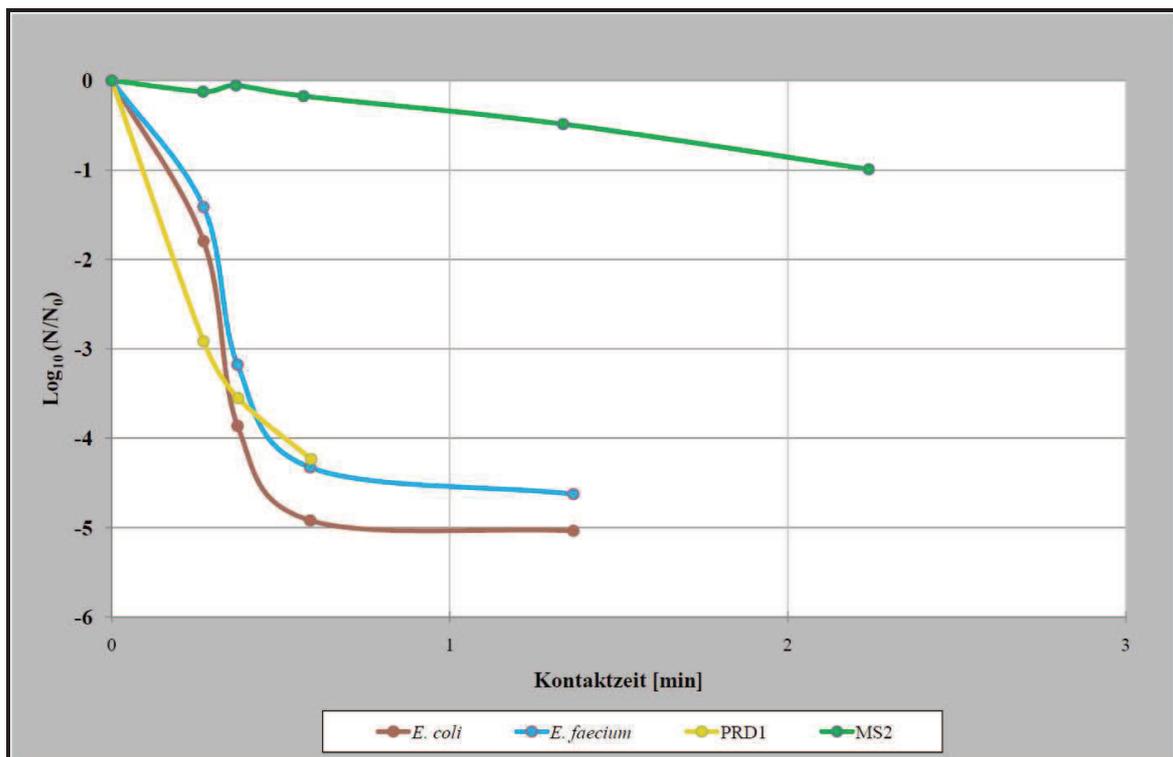


Abbildung 30) Anlage D: Inaktivierung der Testkeime, $c(\text{HClO}) \approx 0,29 \text{ mg/l}$

Die rasche Inaktivierung der Bakterien und des Bakteriophagen PRD 1 zeigt sich auch in den ct_{99} -Werten (Abbildung 31). Die Werte liegen für die Bakterien unter $0,1 \text{ min} \cdot \text{mg/l}$, während der Bakteriophage MS2 mit einem durchschnittlichen ct_{99} -Wert von $0,30 \text{ min} \cdot \text{mg/l}$ deutlich resistenter war. Allerdings ist die Standardabweichung für den Bakteriophagen MS2 hoch.

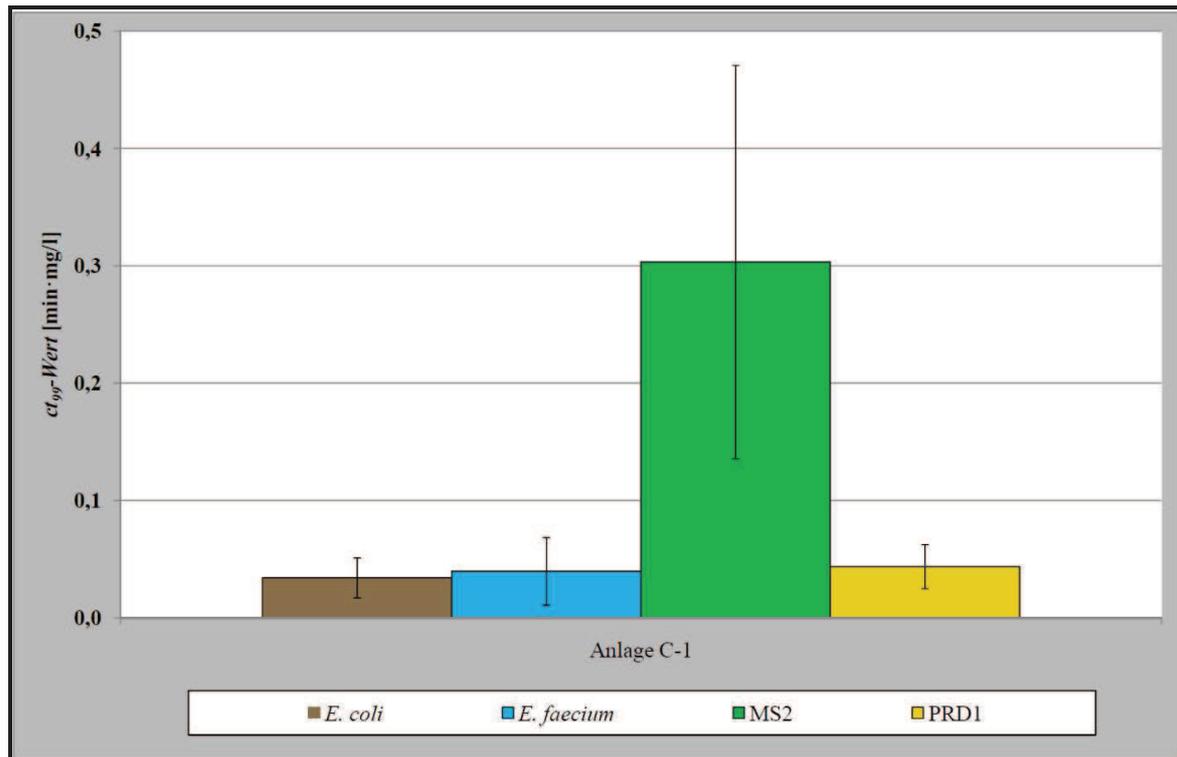


Abbildung 31) Anlage D: ct_{99} -Werte der Testkeime. Anhang 3: V0180, V0181.

Die dritte Probenahme der ersten Versuchsreihen (V0226) wurde nicht berücksichtigt. Bei diesem Versuch wurde ein nicht nachvollziehbarer Abfall der Wirkstoffkonzentration auf 0,08 mg/l beobachtet. Ein Messfehler bei der Chlorbestimmung kann weitgehend ausgeschlossen werden, da auch eine geringere Reduktion des Bakteriophagen PRD1 die geringe Wirkstoffkonzentration bestätigte.

3.2 Toxikologische Untersuchungen

3.2.1 Versuchsreihen am Desinfektionsmittelteststand (Berlin-Marienfelde)

Als Voraussetzung für eine reproduzierbare Versuchsdurchführung wurde das verwendete Ausgangswasser auf toxikologische Wirkungen untersucht. Dabei wurde für keine der untersuchten Wasserproben Gentoxizität nachgewiesen. Die Ergebnisse des für die Versuche verfügbaren kommunalen Trinkwassers am Teststand zeigten keine Wirkungen hinsichtlich Zytotoxizität.

Tabelle 4) Kommunales Trinkwasser am Standort Berlin-Marienfelde.

Probenbezeichnung		Zytotoxizität	
		Nekrose ¹ PI	ROS-Bildung ²
Stadtwasser Berlin	19.01.10	–	–

Anmerkungen:

–: negativ

Die Anlagen A-2, B-2 und D wurden am Desinfektionsmittelteststand mit Stadtwasser betrieben und es wurden Verlaufsproben untersucht. Als Negativkontrollen wurden Stadtwasser Berlin und eine unbehandelte Wasserprobe aus jeder Anlage untersucht. Die zu untersuchenden Wasserproben wurden am Hahn 1 (H1) und Hahn 7 (H7) des Berliner Teststandes entnommen.

Mit den Toxizitätstests wurde sofort in Marienfelde begonnen, um etwaige instabile Komponenten zu erfassen. Ein zweiter Testansatz erfolgte 40 Stunden nach Probenahme in Bad Elster.

Alle Verlaufsproben aus den drei Anlagen zeigten keine Wirkungen, weder in den Tests auf Zytotoxizität noch in denen auf Gentoxizität.

Auch alle parallel untersuchten Negativkontrollen waren ohne Toxizität (Tabelle 5).

Tabelle 5) Anlagen: A-2, B-2 und D

Probenbezeichnung	Zytotoxizität				Gentoxizität			
	Nekrose ¹ PI		ROS- Bildung ²		Ames-Test ³		Mikrokern- test	
	sofort	40 Std.	sofort	40 Std.	sofort	40 Std.	sofort	40 Std.
Stadtwasser Berlin	-	-	-	-	-	-	-	-
Anlage A-2								
H1 (30 sec; 1,1 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
H7 (ca.20 min; 0,75 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
H1 (30 sec; 0,41 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
H7 (ca.20 min; 0,09 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
H1 (Negativkontrolle; 0 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
Anlage B-2								
H1 (30 sec; 0,88 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
H7 (ca.20 min; 0,35 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
H1 (Negativkontrolle; 0 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
Anlage D								
H1 (30 sec; Negativkontrolle; 0 mg/L Cl ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
H1 (30 sec; 0,14 mg/L ClO ₂ ; 3A)	-	-	-	-	-	-	-	-
H7 (ca.15 min; 0,02 mg/L ClO ₂ ;3 A)	-	-	-	-	-	-	-	-
H1 (30 sec; 0,16 mg/L ClO ₂ ; 5A)	-	-	-	-	-	-	-	-
Teststand Negativkontrolle	n.g.	-	n.g.	-	-	-	-	-

Anmerkungen:

-: negativ

n.g.: nicht getestet

Für Untersuchungen mit der Anlage C am Berliner Teststand wurde Stadtwasser Berlin eingesetzt. Untersuchung von fünf Proben mit Stadtwasser Berlin ergab für eine Probe Verdachtsmomente auf nekrotische Wirkung und für eine andere Probe auf ROS Erhöhung. Gentoxizität wurde nicht nachgewiesen (Tabelle 6).

Tabelle 6): Ergebnisse - Messreihe 5 / Anlage C

Probenbezeichnung	Zytotoxizität		Gentoxizität	
	Nekrose ¹ PI	ROS- Bildung ²	Ames-Test ³	Mikrokern- test
Versuch 313 H1 Stadtwasser MF	-	-	-	-
Versuch 313 H7 Stadtwasser MF	(+)	-	-	-
Versuch 314 H1 Stadtwasser MF	-	-	-	-
Versuch 314 H7 Stadtwasser MF	-	-	-	-
Versuch 315 H7 Stadtwasser MF	-	(+)	-	-

Anmerkungen:

-: negativ

(+): > 5 % über Kontrolle (Nekrose-PI¹)

(+): > 5 % über Kontrolle ; +: > 10 % über Kontrolle (ROS-Bildung²)

3.2.2 Versuchsreihen am TZW-Dresden

Vom TZW wurden die Untersuchungen zur Desinfektionsmittel- und Nebenproduktbildung bei der *In-line*-Elektrolyse mit Elektrolysezellen von vier verschiedenen Herstellern durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde sowohl mit Realwasser, das mit Chlorid und Bromid aufgestockt wurde, als auch mit zwei Modellwässern mit und ohne TOC-Gehalt gearbeitet. Als Realwasser wurde Reinwasser vor der Desinfektion aus dem Wasserwerk Hosterwitz in Dresden (Howi v.D.) verwendet. Die Zusammensetzung der Modellwässer wurde so gewählt, dass die Anionengehalte des weichen Modellwassers (wMW) gering waren und die im harten Modellwasser (hMW) den maximal nach TrinkwV zulässigen Konzentrationen entsprachen. Die genaue Zusammensetzung der zwei Modellwässer ist im Teilbericht des TZW in Anlage 1 aufgeführt. Neben den Untersuchungen zum Einfluss der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- und Nebenproduktbildung wurden zudem Versuche zum Einfluss der Temperatur mit kaltem und warmem Leitungswasser (LW) durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden nur von den Abläufen der Zellen A und B Proben für die Bewertung der Toxizität genommen und an das UBA übermittelt. Die Bezeichnungen „A“ und „B“ stehen für den jeweiligen Hersteller der Zellen.

Weiterhin wurden zu Vergleichszwecken Proben der verschiedenen Realwässer mit Hypochloritlösung versetzt. Die eingesetzten Konzentrationen orientierten sich dabei an dem im Ablauf der Zelle A gemessenen Chlorgehalt bei den verschiedenen Wässern.

Von jedem Versuchswasser wurden jeweils eine unbehandelte Probe als Negativkontrolle und eine Probe vom Ablauf der jeweiligen Elektrolysezelle bzw. vom Ansatz mit Hypochloritlösung genommen. Zum Teil wurden die Proben nach 30 min mit Natriumsulfit abgestoppt.

a) Versuche mit Realwasser

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Proben des TZW Dresden vom Ablauf der Zelle A aufgeführt. Die Elektrolyse wurde jeweils mit einer Stromdichte von 120 A/m^2 bzw. einem spezifischen Ladungseintrag von $0,011 \text{ Ah/l}$ durchgeführt.

Im Ergebnis ist festzustellen, dass die untersuchten Proben bei Einsatz von teilweise mit Chlorid und Bromid aufgestocktem Howi v.D. und kaltem als auch warmem Leitungswasser keine Genotoxizität verursachten. Auch waren alle Proben ohne Wirkung im Nekrosetest. Der ROS Nachweis ergab bei Untersuchung von insgesamt drei Negativkontrollen (unverändertes Howi v. D.), dass zwei Proben ohne Wirkung waren, während die dritte Probe zu erhöhtem ROS führte. Die als Negativkontrollen eingesetzten Proben Howi v.D. aufdotiert mit Chlorid und Bromid beeinflussten ROS nicht. Für die sichere Bewertung der Toxizität eines Wassers ist die Untersuchung einer ausreichenden Anzahl an Parallelproben erforderlich, die zur Berechnung eines Mittelwertes mit Standardabweichung herangezogen werden. Die Toxizitätstests mit Einzelproben aus den Messreihen waren hingegen auf orientierende Aussagen zu unerwünschten Wirkungen nach Behandlung der Proben mittels Elektrolyse ausgerichtet. So waren nach Elektrolyse mit Zelle A für die Probe, die mit 220 mg/l Cl^- aufdotiert und durch Sulfit abgestoppt wurde, Verdachtsmomente auf ROS Erhöhung nachzuweisen, während die Negativkontrolle dieses Ansatzes ohne Wirkung war. Ebenso traten Verdachtsmomente auf ROS Erhöhung nach Elektrolyse mit Zelle A nach Zugabe von $2,5 \text{ mg/l Br}^-$ auf, die aber bei der Probe nach Sulfitabstoppung nicht nachweisbar waren. Hier zeigte die Untersuchung der Negativkontrolle dieses Ansatzes erhöhte ROS. Die Elektrolyse mit Zelle A bei Proben des Howi v.D. Wassers nach Aufdotierung mit Chlorid und Bromid verursachte keine Veränderungen beim ROS Nachweis, ebenso war die Negativkontrolle dieses Ansatzes ohne Effekt.

Der Versuchsansatz zum Einfluss der Temperatur ergab für den ROS Nachweis nur bei Einsatz von warmem Wasser in der Probe nach Elektrolyse und Sulfitabstoppung eine ROS Erhöhung. Die als Negativkontrolle untersuchte Probe warmes Wasser aus dem Zellablauf führte zu Verdachtsmomenten auf ROS Erhöhung.

Tabelle 7) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zelle A (TZW Dresden)

Nr.	Versuchswasser	freies Chlor (mg/L)	Negativ- kontrolle	Sulfit- zugabe (n. 30 min)	Zytotoxizität		Gentoxizität	
					Nekrose ¹ PI	ROS- Bildung ²	Ames- Test ³	Mikro- kernstest
Zelle A (120 A/m ² , 0,011 Ah/L)								
<i>a) Versuche zum Einfluss der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- und Nebenproduktbildung</i>								
3	Howi v.D.		✓		-	-	-	-
1	Howi v.D.	0,98			-	-	-	-
2	Howi v.D.	0,98		✓	-	-	-	-
4	Howi v.D. + 220 mg/L Cl ⁻		✓		-	-	-	-
5	Howi v.D. + 220 mg/L Cl ⁻	4,11			-	-	-	-
6	Howi v.D. + 220 mg/L Cl ⁻	4,11		✓	-	(+)	-	-
7	Howi v.D.		✓		-	+	-	-
8	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻		✓		-	-	-	-
9	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻	0,92			-	(+)	-	-
10	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻	0,92		✓	-	-	-	-
11	Howi v.D.		✓		-	-	-	-
12	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻ + 250 mg/L Cl ⁻		✓		-	-	-	-
13	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻ + 250 mg/L Cl ⁻	4,24			-	-	-	-
14	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻ + 250 mg/L Cl ⁻	4,24		✓	-	-	-	-
<i>b) Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die Desinfektionsmittel - und Nebenproduktbildung</i>								
15	kaltes LW		✓		-	-	-	-
16	kaltes LW	1,01			-	-	-	-
17	kaltes LW	1,01		✓	-	-	-	-
18	warmes LW		✓		-	-	-	-
19	warmes LW (aus Zellablauf)		✓		-	(+)	-	-
20	warmes LW	0,11			-	-	-	-
21	warmes LW	0,11		✓	-	+	-	-

Anmerkungen:

-: negativ

(+: > 5 % über Kontrolle (Nekrose-PI¹)+: > 10 % über Kontrolle, ++: > 20 % über Kontrolle, +++: > 30 % über Kontrolle (ROS-Bildung²)(+: Verdachtsmomente (IF ≥ 1,3 ≤ 1,4), +: positiv (IF ≥ 1,5) (Ames-Test³)

n.g.: nicht getestet

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Proben des TZW Dresden vom Ablauf der Zelle B aufgeführt. Die Elektrolyse wurde jeweils mit einer Stromdichte von 58 A/m² bzw. einem spezifischen Ladungseintrag von 0,002 Ah/l durchgeführt. Die Toxizitätstestung der Proben aus dieser Messreihe ergab für keine Probe Gentoxizität. Nekrose war für die Probe Howi v. D. aufdotiert mit 220 mg/l Cl⁻ und mit Sulfit abgestoppt, nachzuweisen. Diese Probe bewirkte auch Verdachtsmomente auf erhöhte ROS Konzentrationen. Diese Effekte waren bei der Probe mit 220 mg/l Cl⁻ und Elektrolyse mit Zelle B aber ohne Sulfit nicht nachweisbar. Hingegen wurden Verdachtsmomente auf erhöhte ROS auch bei Testung der mit 220 mg/l Cl⁻ aufdotierten Negativkontrolle nachgewiesen. Erhöhte ROS wurde auch durch die mit Chlorid und Bromid dotierte sowie mit Sulfit abgestoppte Probe ausgelöst.

Die Untersuchung der Proben zum Einfluss der Temperatur zeigte für kaltes LW nach Elektrolyse und Sulfitabstoppung Verdachtsmomente auf erhöhte ROS, die bei den Proben kaltes LW, Negativkontrolle, und bei der Probe kaltes LW mit Elektrolyse aber ohne Sulfitabstoppung nicht nachzuweisen waren. Bei den Proben mit warmem Leitungswasser waren ebenfalls nur für die Probe nach Elektrolyse und Sulfitabstoppung erhöhte ROS nachzuweisen.

Tabelle 8) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zelle B (TZW Dresden)

Nr.	Versuchswasser	freies Chlor (mg/L)	Negativ- kontrolle	Sulfit- zugabe (n. 30 min)	Zytotoxizität		Gentoxizität	
					Nekrose ¹ PI	ROS- Bildung ²	Ames- Test ³	Mikro- kerntest
Zelle B (58 A/m ² , 0,002 Ah/L)								
<i>a) Versuche zum Einfluss der Wassermatrix auf die Desinfektionsmittel- und Nebenproduktbildung</i>								
1	Howi v.D.		✓		-	-	-	-
22	Howi v.D.		✓		-	-	-	-
23	Howi v.D.	0,2			-	-	-	-
24	Howi v.D.	0,2		✓	-	-	-	-
13	Howi v.D. + 220 mg/L Cl ⁻		✓		-	(+)	-	-
14	Howi v.D. + 220 mg/L Cl ⁻	1,3		✓	+	(+)	-	-
15	Howi v.D. + 220 mg/L Cl ⁻	1,3			-	-	-	-
5	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻		✓		-	-	-	-
6	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻	0,14			-	-	-	-
7	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻	0,14		✓	-	-	-	-
8	Howi v.D.		✓		-	-	-	-
9	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻ + 250 mg/L Cl ⁻		✓		-	-	-	-
10	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻ + 250 mg/L Cl ⁻	1,16		✓	-	+	-	-
11	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br ⁻ + 250 mg/L Cl ⁻	1,16			-	-	-	-
<i>b) Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die Desinfektionsmittel- und Nebenproduktbildung</i>								
16	kaltes LW		✓		-	-	-	-
17	kaltes LW	0,27		✓	-	(+)	-	-
18	kaltes LW	0,27			-	-	-	-
19	warmes LW		✓		-	-	-	-
20	warmes LW	< 0,03			-	-	-	-
21	warmes LW	< 0,03		✓	-	++	-	zytotoxisch

Anmerkungen:

-: negativ

(+): > 5 % über Kontrolle (Nekrose-PI¹)

+: > 10 % über Kontrolle, ++: > 20 % über Kontrolle, +++: > 30 % über Kontrolle (ROS-Bildung²)

(+): Verdachtsmomente (IF ≥ 1,3 ≤ 1,4) (Ames-Test³)

Zusammenfassend ergeben die Toxizitätstests der Proben mit Zelle A und B keine Gentoxizität aller untersuchten Proben, aber einzelne Proben bewirkten erhöhte ROS. Es wurden nur Einzelproben untersucht, da der Schwerpunkt auf einer vergleichenden Testung unterschiedlicher Ausgangswässer und unterschiedlicher Elektrolysezellen lag. Es traten keine auffälligen Unterschiede der toxischen Wirkungen der Proben nach Einsatz von Zelle A oder Zelle B auf. Nach Anwendung beider Zellen waren Verdachtsmomente

auf eine Wirkungsverstärkung hinsichtlich einer ROS Erhöhung nach Aufdotierung von Howi v. D. mit Chlorid oder Bromid vor der Elektrolyse festzustellen. Auch lassen sich erste Hinweise auf eine Wirkungsverstärkung dieser Proben nach Abstopfung mit Sulfit ableiten. Eine Aufdotierung von Howi v. D. mit Cl^- und Br^- ergab keine Verstärkung der Effekte. Aus den Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur des Ausgangswassers lassen sich erste Hinweise auf eine Wirkungsverstärkung hinsichtlich erhöhter ROS bei Einsatz von warmen LW und durch Sulfitzugabe ableiten.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der mit Hypochloritlösung versetzten Proben aufgeführt. Die eingesetzten Chlorkonzentrationen orientierten sich an dem Chlorgehalten im Ablauf der Elektrolysezelle A, die in Tabelle 7 angegeben sind.

Tabelle 9) Ergebnisse der Vergleichsmessung mit Hypochloritlösung des TZW

Nr.	Versuchswasser	freies Chlor (mg/L)	Negativkontrolle	Sulfitzugabe (n. 30 min)	Zytotoxizität		Gentoxizität	
					Nekrose ¹ PI	ROS-Bildung ²	Ames-Test ³	Mikro-kerntest
<i>Vergleichsmessungen mit Hypochloritlösung (Chlorkonz. analog Zelle A)</i>								
22	Howi v.D.		✓		-	-	+	-
28	Howi v.D.	0,8		✓	-	-	-	-
29	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br^-	0,8			-	-	-	-
30	Howi v.D. + 2,5 mg/L Br^-	0,8		✓	-	+	-	-
31	Howi v.D. + 220 mg/L Cl^-	4,4			-	-	-	-
32	Howi v.D. + 220 mg/L Cl^-	4,4		✓	-	(+)	-	-
33	Howi v.D. + 220 mg/L Cl^- 2,5 mg/L Br^-	4,2			-	(+)	-	-
34	Howi v.D. + 220 mg/L Cl^- 2,5 mg/L Br^-	4,2		✓	-	-	-	-

Anmerkungen:

-: negativ

(+): > 5 % über Kontrolle (Nekrose-PI¹)

+: > 10 % über Kontrolle, ++: > 20 % über Kontrolle, +++: > 30 % über Kontrolle (ROS-Bildung²)

(+): Verdachtsmomente (IF $\geq 1,3 \leq 1,4$) (Ames-Test³)

Die Toxizitätsuntersuchungen der Proben nach Einsatz einer Hypochloritlösung ergab einen positiven Befund mit dem Ames Test für die Negativkontrolle. Der zweite bewertungsrelevante Test zur Gentoxizität, der Mikrokerntests war negativ, so dass entsprechend der geltenden Vorgehensweise zur Bewertung der Gentoxizität nach Testung in zwei In-vitro-Testverfahren die Probe als nicht gentoxisch einzustufen ist. Weiterhin gilt wieder die Aussage, dass eine Einzelprobe nur eine begrenzte Aussagekraft haben kann und durch eine entsprechend Anzahl an Parallelproben ergänzt werden muss.

Die Proben dieses Versuchsansatzes bewirkten keine Nekrose, aber nach Aufdotierung von Howi v. D. mit Chlorid oder Bromid und abstoppen mit Sulfit war eine ROS Erhöhung nachzuweisen. Nach Aufdotierung mit Cl^- und Br^- traten ebenfalls Verdachtsmomente auf ROS Erhöhung auf, die aber bei der mit Sulfit abgestoppten Probe nicht mehr nachzuweisen waren. Im Vergleich mit den Proben nach Anwendung von Zelle A und

Zelle B sind die Ergebnisse der Toxizitätstests im gleichen Trend, d.h. es ergeben sich Verdachtsmomente auf eine ROS Erhöhung bei Untersuchung der Proben nach Aufdotierung von Howi v. D. mit Chlorid oder Bromid. Auch lassen sich erste Hinweise auf eine Wirkungsverstärkung bei diesen Wässern nach Abstoppen mit Sulfid ableiten. Eine Aufdotierung von Howi v. D. mit Chlorid und Bromid ergab hingegen keine Verstärkung dieser Effekte.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zellen A und B bei Einsatz von weichem und hartem Modellwasser mit und ohne TOC-Gehalt aufgeführt. In der Tabelle 11 sind die entsprechenden Ergebnisse für die Proben vom Ablauf der Zellen C und D angegeben. Die Proben wurden jeweils nach 30 min mit Natriumsulfid abgestoppt.

Die durchgeführten Toxizitätstests ergaben bei keiner Probe Genotoxizität und bis auf zwei Proben auch keine Zytotoxizität. Bei einer Probe der Testreihe mit Zelle A wurden Verdachtsmomente auf Nekrose und erhöhte ROS Konzentration nachgewiesen. Der Vergleich mit den anderen Proben der Testreihe ergibt keine Erklärung aus der Probenbehandlung. Da aber wiederum nur Einzelproben untersucht wurden, kann nicht entschieden werden, ob diese Probe in ihrer Wirkung abweicht (falsch positive Aussage) oder ob das bei der Probe mit dem gleichen Wasser aber höherer Chlorkonzentration der Fall ist (falsch negative Aussage). Bei einer Probe nach Elektrolyse mit Zelle C traten Verdachtsmomente auf eine ROS Erhöhung auf. Diese Probe, hMW mit TOC und hoher Konzentration an freiem Chlor, liefert Verdachtsmomente, dass die Effekte auf die Aufbereitung zurückzuführen sind. Für eine fundierte Aussage ist die Untersuchung einer ausreichenden Anzahl von Parallelproben für die einzelnen Parameter erforderlich.

Tabelle 10) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zellen A und B bei Einsatz von weichem und hartem Modellwasser mit und ohne TOC

Nr.	Versuchswasser	Elektrolyse- bedingungen	freies Chlor (mg/L)	Negativ- kontrolle	Zytotoxizität		Gentoxizität	
					Nekrose ¹ PI	ROS- Bildung ²	Ames- Test ³	Mikro- kerntest
Zelle A								
1	wMW ohne TOC	120 A/m ² ; 0,011 Ah/L	0,86		-	-	-	-
2	wMW ohne TOC	71,9 A/m ² ; 0,007 Ah/L	0,31		-	-	-	-
3	hMW ohne TOC	120 A/m ² ; 0,011 Ah/L	1,81		-	-	-	-
4	hMW ohne TOC	45,3 A/m ² ; 0,004 Ah/L	0,35		(+)	+	-	-
5	wMW mit TOC	120 A/m ² ; 0,011 Ah/L	0,15		-	-	-	-
6	hMW mit TOC			✓	-	-	-	-
7	hMW mit TOC	120 A/m ² ; 0,011 Ah/L	1,3		-	-	-	-
8	hMW mit TOC	50,3 A/m ² ; 0,005 Ah/L	0,23		-	-	-	-
Zelle B								
9	wMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
10	wMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
11	wMW ohne TOC	58 A/m ² ; 0,002 Ah/L	0,17		-	-	-	-
12	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
13	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
14	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
15	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
16	hMW ohne TOC	58 A/m ² ; 0,002 Ah/L	0,47		-	-	-	-
17	hMW ohne TOC	34,8 A/m ² ; 0,001 Ah/L	0,26		-	-	-	-
18	wMW mit TOC	58 A/m ² ; 0,002 Ah/L	< 0,03		-	-	-	-
19	hMW mit TOC	58 A/m ² ; 0,002 Ah/L	0,05		-	-	-	-
20	hMW mit TOC	104,4 A/m ² ; 0,003 Ah/L	0,21		-	-	-	-

Anmerkungen:

-: negativ

(+: > 5 % über Kontrolle (Nekrose-PI¹)+: > 10 % über Kontrolle, ++: > 20 % über Kontrolle, +++: > 30 % über Kontrolle (ROS-Bildung²)(+: Verdachtsmomente (IF ≥ 1,3 ≤ 1,4) (Ames-Test³)

Tabelle 11) Ergebnisse der Proben vom Ablauf der Zellen C und D bei Einsatz von weichem und hartem Modellwasser mit und ohne TOC

Nr.	Versuchswasser	Elektrolyse- bedingungen	freies Chlor (mg/L)	Negativ- kontrolle	Zytotoxizität		Gentoxizität	
					Nekrose ¹ PI	ROS- Bildung ²	Ames- Test ³	Mikro- kerntest
Zelle C								
21	wMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
22	wMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
23	wMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
24	wMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
25	wMW ohne TOC	25,6 A/m ² ; 0,012 Ah/L	0,52		-	-	-	-
26	wMW ohne TOC	21,3 A/m ² ; 0,010 Ah/L	0,36		-	-	-	-
27	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
28	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
29	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
30	hMW ohne TOC	25,6 A/m ² ; 0,012 Ah/L	1,99		-	-	-	-
31	hMW ohne TOC	14,9 A/m ² ; 0,007 Ah/L	0,36		-	-	-	-
32	wMW mit TOC	25,6 A/m ² ; 0,012 Ah/L	< 0,03		-	-	-	-
33	wMW mit TOC	37,4 A/m ² ; 0,018 Ah/L	0,24		-	-	-	-
34	hMW mit TOC	18,1 A/m ² ; 0,009 Ah/L	0,29		-	-	-	-
35	hMW mit TOC	25,6 A/m ² ; 0,012 Ah/L	1,89		-	(+)	-	-
Zelle D								
36	wMW ohne TOC	429 A/m ² ; 0,024Ah/L	0,24		-	-	-	-
37	hMW ohne TOC			✓	-	-	-	-
38	hMW ohne TOC	35,7 A/m ² ; 0,002 Ah/L	0,38		-	-	-	-
39	hMW ohne TOC	143 A/m ² ; 0,008 Ah/L	1,04		-	-	-	-
40	wMW mit TOC			✓	-	-	-	-
41	wMW mit TOC	429 A/m ² ; 0,024Ah/L	0,14		-	-	-	-
42	hMW mit TOC			✓	-	-	-	-
43	hMW mit TOC	35,7 A/m ² ; 0,002 Ah/L	0,12		-	-	-	-
44	hMW mit TOC	71,4 A/m ² ; 0,004 Ah/L	0,34		-	-	-	-

Anmerkungen:

-: negativ

(+: > 5 % über Kontrolle (Nekrose-PI¹)+: > 10 % über Kontrolle, ++: > 20 % über Kontrolle, +++: > 30 % über Kontrolle (ROS-Bildung²)(+: Verdachtsmomente (IF ≥ 1,3 ≤ 1,4) (Ames-Test³)

Zusammenfassend zeigten die Messreihen mit Modellwässern als Ausgangswasser geringere Wirkungen in den Toxizitätstests im Vergleich zum Einsatz von Realwasser. Das bestätigt den Anspruch von Toxizitätstests, die Wirkung aller im Wasser vorkommenden Stoffe auf biologische Prozesse zu erfassen.

3.2.3 Versuchsreihen an der Hochschule Anhalt, Köthen

Die Durchführung der Messreihen durch die HS Anhalt, Köthen erfolgte im UBA am Standort Bad Elster. Dadurch war es möglich, unmittelbar nach Beendigung der Probenbehandlung, d.h. nach 30 Minuten Abstopzeit, mit den Toxizitätsuntersuchungen zu beginnen. In einem zweiten Testansatz wurden alle Proben nach 24 Stunden Abstopzeit nochmals auf Toxizität untersucht. Durch dieses Vorgehen kann das Vorkommen nicht stabiler toxischer Substanzen erfasst werden. In Messreihe 1 wurde bei keiner der in Tabelle 12 aufgeführten Proben mit dem Ames-Test Genotoxizität nachgewiesen, weder unmittelbar nach der Probengewinnung noch 24 h danach. Die Proben aus der Versuchsreihe chemische Chlorung mit Modellwasser (MW) und Brunnenwasser (BW) (abgestufte Chlorkonzentrationen von 0 bis 6,0 mg/L) ergaben weder bei unmittelbarer Testung noch bei Testung nach 24 h Verdachtsmomente auf nekrotische Wirkungen. Bei Einsatz von Modellwasser mit der Mischoxidelektrode (L) bei 1 A Stromstärke, über eine Zeitdauer von 0 sec bis 1 min, traten bei unmittelbarer Testung Verdachtsmomente auf nekrotische Effekte auf. Bei 1 A Stromstärke über 2 min Behandlung war Nekrose nachweisbar. Der Einsatz von Modellwasser mit der Mischoxidelektrode bei 3 A Stromstärke verursachte bei allen unmittelbar getesteten Proben Verdachtsmomente auf Nekrose oder nekrotische Wirkungen. Die zweite Testung nach 24 h zeigte, dass die Auslöser der nekrotischen Wirkungen nicht stabil waren. Nur noch bei einzelnen Proben konnten Verdachtsmomente auf Nekrose nachgewiesen werden.

Die Proben, die unter Behandlung von Modellwasser mit der Diamantelektrode mit einer Stromstärke von 1 A gewonnen wurden, waren nach allen Behandlungszeiten ohne nekrotische Wirkung.

Bei Modellwasserproben mit der Diamantelektrode (Di), die mit 3 A Stromstärke behandelt wurden, traten bei einzelnen Proben Verdachtsmomente auf Nekrose auf, die sich aber nicht mit längerer Behandlungsdauer verstärkten. Auch diese Effekte waren nicht stabil über die Zeit und es wurden in keiner Probe bei der zweiten Testung nach 24 h Verdachtsmomente auf Nekrose oder ROS nachgewiesen.

Die Untersuchungen auf ROS-Zunahme waren bei allen Proben mit den unterschiedlichen Behandlungen negativ. Einzig eine Probe ohne Elektrode, BW-0,9-30/24, verursachte bei unmittelbarer Testung Verdachtsmomente auf ROS Erhöhung, die aber bei Untersuchung nach 24 h nicht mehr nachweisbar waren.

Tabelle 12) Messreihe 1 - HS Anhalt, Köthen (Vor-Ort-Messung vom 12.10.2009)

Probenbezeichnung	Zytotoxizität				Gentoxizität	
	Nekrose ¹ PI		ROS-Bildung ²		Ames-Test ³	
	30 min*	24 Std.*	30 min*	24 Std.*	30 min*	24 Std.*
MW-0-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-0,3-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-0,6-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-0,9-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-1,2-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-1,8-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-2,4-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-3,6-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-4,8-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-6,0-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-0-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-0,3-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-0,6-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-0,9-30/24	-	-	(+)	-	-	-
BW-1,2-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-1,8-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-2,4-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-3,6-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-4,8-30/24	-	-	-	-	-	-
BW-6,0-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-L-1A-0-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-L-1A-10sec-30/24	(+)	(+)	-	-	-	-
MW-L-1A-20sec-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-L-1A-30sec-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-L-1A-45sec-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-L-1A-1min-30/24	(+)	-	-	-	-	-

MW-L-1A-2min-30/24	+	(+)	-	-	-	-
MW-L-3A-0-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-L-3A-0,43-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-L-3A-0,86-30/24	+	-	-	-	-	-
MW-L-3A-1,29-30/24	+	-	-	-	-	-
MW-L-3A-1,72-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-L-3A-2,15-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-L-3A-2,58-30/24	+	-	-	-	-	-
MW-L-3A-3,44-30/24	+	-	-	-	-	-
MW-L-3A-4,3-30/24	+	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-0-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-0,47-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-0,94-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-1,41-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-1,88-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-2,35-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-2,82-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-3,76-30/24	(+)	-	-	-	-	-
MW-Di-3A-4,67-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-1A-0-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-1A-0,42-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-1A-0,84-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-1A-1,34-30/24	-	-	-	-	-	-
MW-Di-1A-3,47-30/24	-	-	-	-	-	-

Anmerkungen:

-: negativ

(>): > 5 % über Kontrolle (Nekrose-PI¹)+: > 10 % über Kontrolle, ++: > 20 % über Kontrolle, +++: > 30 % über Kontrolle (ROS-Bildung²)(>): Verdachtsmomente (IF $\geq 1,3 \leq 1,4$) (Ames-Test³)

*: Abstopzeit;

Probenbezeichnung: MW bzw. BW – Chlorkonzentration (mg/l) – Abstopzeit;

Probenbezeichnung: MW – Elektrode – Ampere-Zahl – Zeit der Behandlung – Abstopzeit;

Probenbezeichnung: MW – Elektrode – Ampere-Zahl – Chlorkonzentration (mg/l) – Abstopzeit;

In einer zweiten Messreihe der HS Anhalt, Köthen (Tabelle 13), die wiederum im UBA Bad Elster, erfolgte, wurde Elsteraner Leitungswasser (EW) als Ausgangswasser (Nullprobe) eingesetzt. Weiterhin wurden die Ausgangswässer EW+Cl⁻ und EW+Cl⁻+Na₂SO₃

Elektrolyse mit BDD- und MIO Elektroden (Messen nach 0,5 h und 24 h nach der Elektrolyse ohne Stoppen mit Na ₂ SO ₃):								
MIO-1A-0,5min-0,24 mg/l Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
MIO-2A-0,17min-0,32 mg/l Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
BDD-1A-0,5min-0,47 mg/l Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
BDD-2A-0,25min-0,34 mg/l Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-

Anmerkungen:

- : negativ; * :Abstopzeit;

3.3 Untersuchungen im Dauerbetrieb

Nachdem die Versuchsreihe mit den ersten beiden Elektrolyseanlagen A-1 und A-2 abgeschlossen waren, wurden die Anschlussverbinder der Elektrolysezellen vom Teststand entfernt. Es waren deutliche Ablagerungen in den Schläuchen und der Rohrleitung des Teststandes nach der Elektrolysezelle zu erkennen (Abbildung 32). Auch die Elektroden der Zelle waren fast vollständig mit den Ablagerungen belegt.



Abbildung 32) Anlage A-1 und A-2: Ablagerungen im Zulauf (rechts) und im Ablauf (links) der In-line-Elektrolyse-Anlage A-2 nach einer Standzeit von insgesamt 10 Wochen und einer Betriebszeit von <10 Tagen. (Quelle: UBA, KESSLER)

Eine Metallanalyse von aufgelösten Ablagerungen ergab, dass das dominierende Element Calcium war. Daneben wurde in geringen Mengen Magnesium, Natrium (beide um den Faktor 1000 geringer) und Eisen nachgewiesen. In Spuren waren auch Kalium, Zink, Nickel, Kupfer und Blei vorhanden. Somit handelte es sich bei den Ablagerungen wahrscheinlich vorrangig um Calciumcarbonat (Kalk oder Calcit) und Calciumsulfat.

Die Beobachtung der Kalkablagerung an den Elektroden und Rohrleitungen (Zellenausgang) sowie aufgetretene Betriebsstörung während der Wirksamkeitsuntersuchungen (3.1), führte zur Frage, ob ein Einsatz der *In-line*-Elektrolyse über einen längeren Zeitraum möglich ist. Daher wurden Versuche im Dauerbetrieb durchgeführt. Die Projektteilnehmer einigten sich, dass die Anlagen mindestens für 30 Tage ohne externe Wartung kontinuierlich eine Desinfektion gewährleisten müssen. In den sog. 30-Tage-Tests wurde eine ausreichend wirksame Desinfektion an die Hypochloritkonzentration gekoppelt (Chloräquivalente der DPD-Methode, 2.2.2). Als Zielkonzentration für die Tests wurde die zulässige maximale Konzentration für Hypochlorit nach TrinkwV mit 1,2 mg/l freies Chlor festgelegt. Die Härte des Testwassers sollte bei 20 °dH liegen. Dazu wurde das Betriebswasser des Wasserwerks mit Wasser aus der Umkehrosmoseanlage verdünnt (2.3.3). Abweichend von dieser Vorgabe wurden die Versuche der Anlage C mit Betriebswasser durchgeführt. Das Betriebswasser hatte eine Härte von ca. 32 °dH was bezüglich des Verkalkungspotentials erschwerte Betriebsbedingungen bedeutete.

3.3.1 Anlage A-2

Zu Beginn des Versuchs wurde eine Wirkstoffkonzentration von ca. 1,2 mg/l eingestellt. Die Messwerte richten sich nach der maximalen Wirkstoffbildung zwischen der Elektrodenumpolung. Der Volumenstrom lag zu Beginn des Versuchs bei ca. 200 l/h. Über den Untersuchungszeitraum wurde versucht, den Volumenstrom konstant zu halten. Dazu wurde z.B. der Durchfluss durch Öffnen einzelner Hähne erhöht.

Nach 6 Tagen Versuchsdauer wurde ein Anstieg der Chlorkonzentration beobachtet (Abbildung 33).

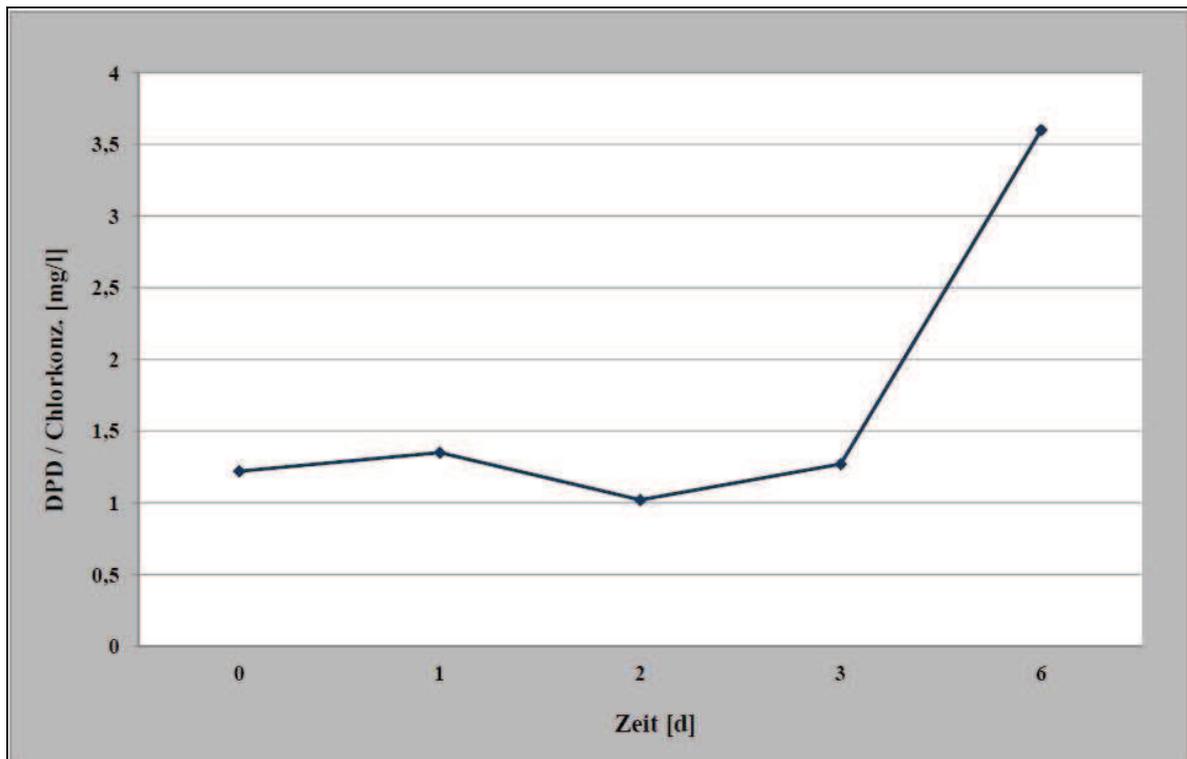


Abbildung 33) Anlage A-2: Veränderung der Chlorkonzentration im Dauerbetrieb. Der Versuch wurde nach 6 Tagen abgebrochen.

Der Anstieg der Wirkstoffbildung ging einher mit der Abnahme vom Durchfluss (Abbildung 34). Nach weniger als 6 Tagen musste der Versuch abgebrochen werden.

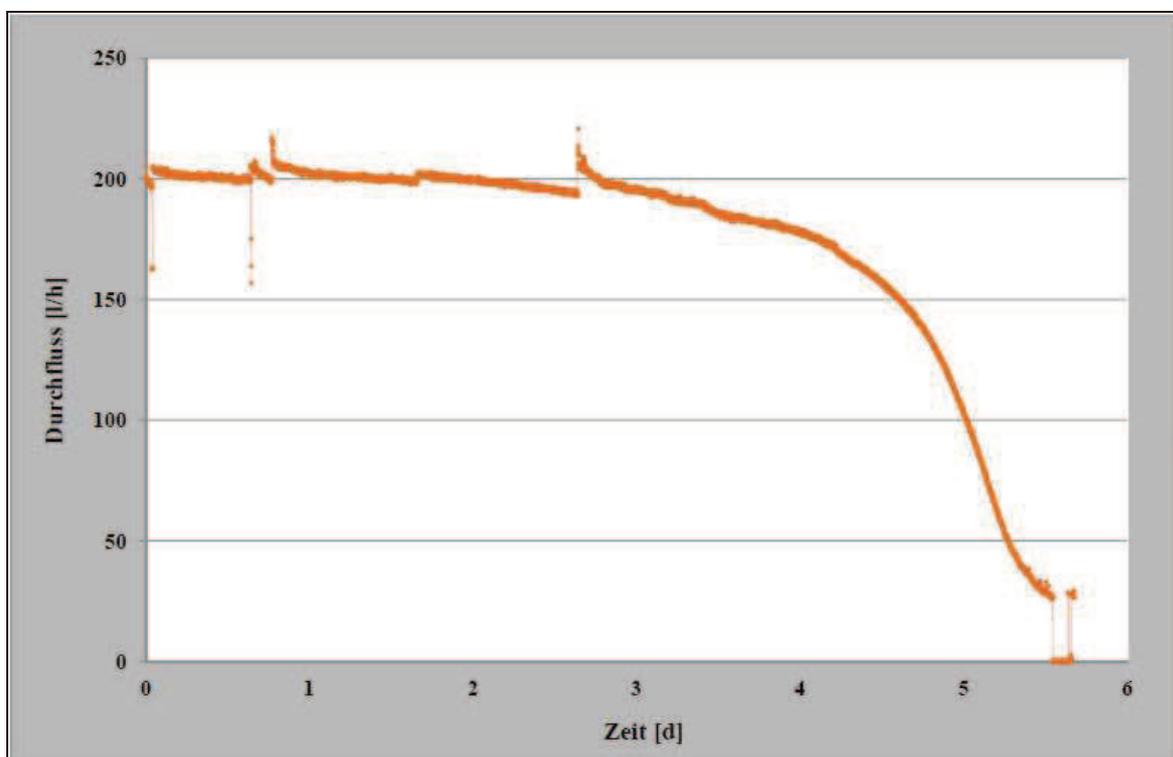


Abbildung 34) Anlage A-2: Durchfluss im Dauerbetrieb. Versuch wurde nach 6 Tagen abgebrochen.

3.3.2 Anlage A-3

Als mögliche Ursache der raschen Verkalkung der Anlage A-2 führte der Hersteller eine zu geringe Strömungsgeschwindigkeit in der Elektrolysezelle an. Entstehendes Calcit wird nicht im ausreichenden Maß ausgeschwemmt. Die Anlage A-3 hingegen zeichnet sich durch eine kompaktere Bauform aus, in der eine deutlich höhere Strömungsgeschwindigkeit vorherrscht. Am Steuermodul wurde keine Änderung vorgenommen.

Es wurde versucht einen Volumenstrom von 200 l/h aufrechtzuerhalten (Anhang 5).

Nach 16 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, da keine Wirkstoffbildung mehr nachgewiesen wurde.

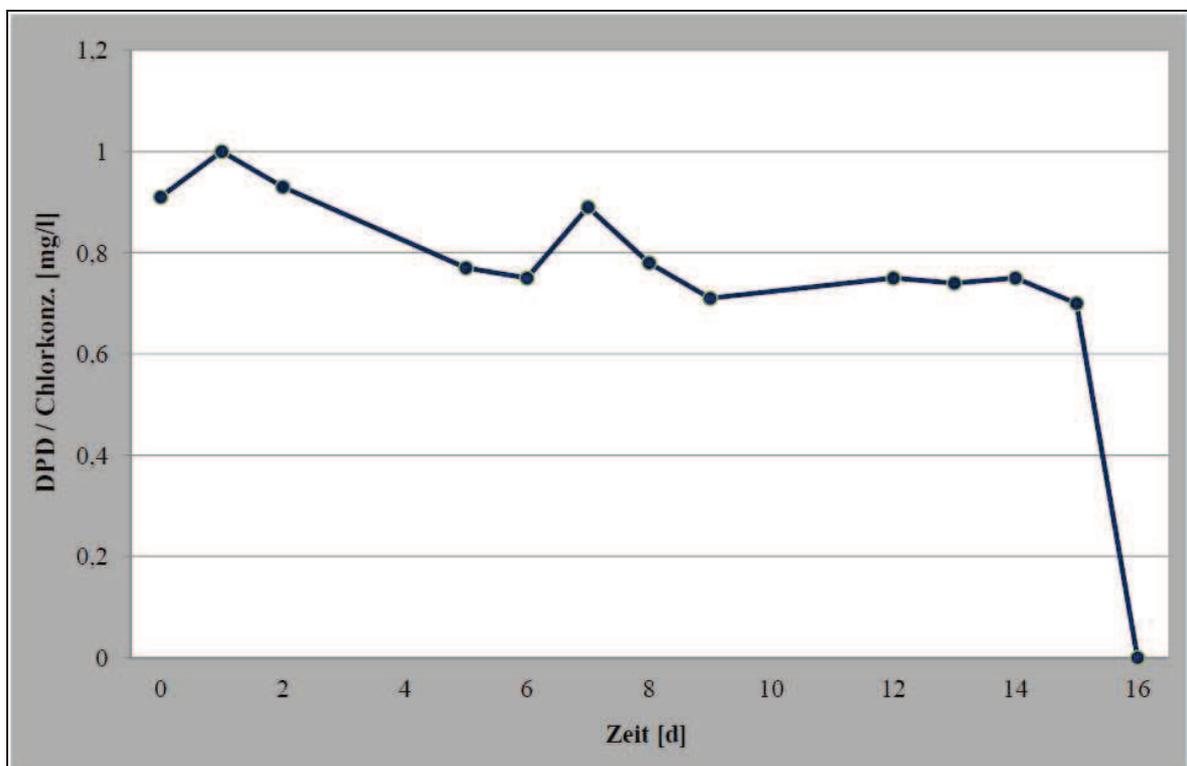


Abbildung 35) Anlage A-3: Veränderung der Chlorkonzentration im Dauerbetrieb. Der Versuch wurde nach 16 Tagen abgebrochen.

3.3.3 Anlage B-3

Diese Anlage wurde nicht systematisch im Dauerbetrieb untersucht. Die Anlage wurde bei mittlerer Wirkstoffproduktion von 0,3 mg/l Cl_2 betrieben. Nach einigen Wochen Betriebszeit, kam es aufgrund von starken Ablagerungen auf den Elektroden zur deutlichen

Verringerung des Durchflusses. Durch das durchsichtige Kunststoffrohr in dem die Elektroden verklebt waren, konnten starke Kalkablagerungen erkannt werden.

3.3.4 Anlage B-4

Eine vierte Anlage vom Hersteller B wurde speziell für die Versuche im Dauerbetrieb gebaut. Wie bei Anlage C (3.1.7) werden die Elektroden durch Spülen mit Säure regeneriert. Eine Desinfektion während der täglichen Regeneration der Elektroden ist nicht möglich. Durch die Umpolung der Elektroden in einem Intervall von 10 min wurden an den werktäglichen Messungen das jeweilig auftretende Minimum und Maximum der Wirkstoffbildung durch rasch wiederholende Messungen (1-2 min) bestimmt (Abbildung 36). Für die Versuche wurde ein Volumenstrom von ca. 200 l/h eingestellt. Die Versuche wurden bei 20 °dH durchgeführt.

Der Verlauf der Wirkstoffbildung zeigt deutliche Schwankungen. Es wurde eine Schwankung der Wirkstoffkonzentration (Chloräquivalente) von >0,6 mg/l durch die Umpolung der Elektroden gemessen (Abbildung 36 und Abbildung 37).

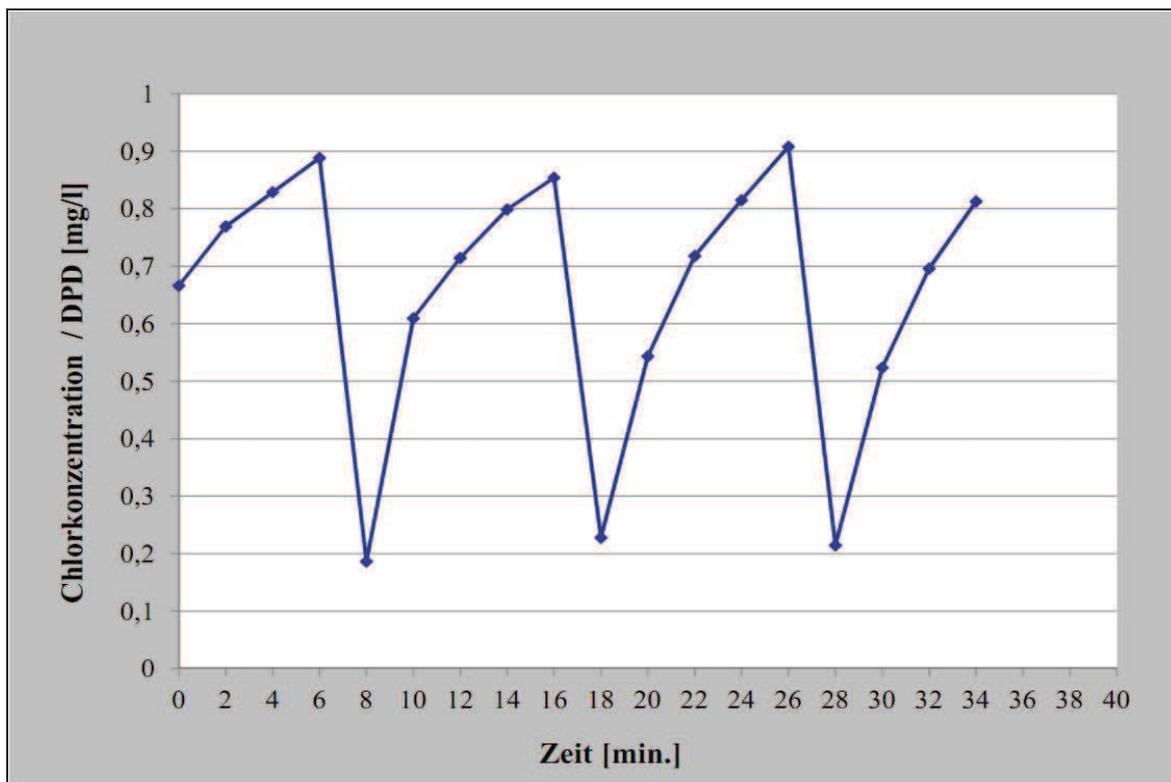


Abbildung 36) Anlage B-4: Veränderung der Wirkstoffbildung durch die Umpolung in einem Intervall von 10 min.

Auch die Messungen zwischen den Tagen zeigen deutliche Unterschiede. Betrachtet man ausschließlich die Werte für die minimale Wirkstoffbildung schwanken diese um 44 % (Mittelwert_{min.}). Die Werte der für die maximale Wirkstoffbildung schwanken um 8 % (Mittelwert_{min.}; Abbildung 37). In die Schwankung muss jedoch auch ein Fehler in die erhöhte Messgenauigkeit durch die Bestimmung des Minimums und Maximums

einbezogen werden. Es gibt Hinweise, dass die Wirkstoffkonzentration nach einem sehr hohen Maximum beim Maximum des darauffolgenden Umpolintervalls ca. 0,06 mg/l niedriger liegt (Anhang 5). Eine kontinuierliche Messung der Chlorkonzentration durch amperometrische Verfahren war aufgrund des gebildeten Wasserstoffs nicht möglich. Der Wasserstoff reduziert das Redoxpotenzial bis in den negativen Bereich (Abbildung 40). Messketten zur Chlorbestimmung arbeiten i.d.R. nur in einem Bereich vom positiven Redoxpotenzial.

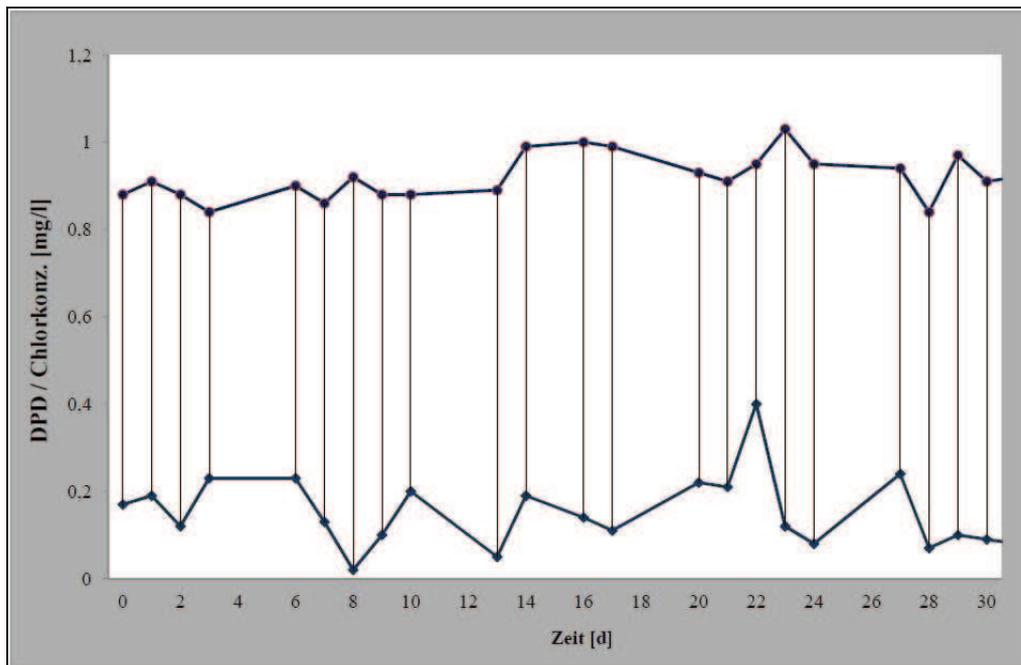


Abbildung 37) Anlage B-4: Veränderung der Chlorkonzentration im Dauerbetrieb. Pro Messintervall Angaben der minimalen und maximalen Wirkstoffbildung

Während der Regeneration der Elektroden findet keine Desinfektion statt. Das Testwasser wird an den Elektroden vorbei in den Teststand geleitet, dadurch erhöhte sich der Durchfluss im Teststand (Abbildung 38).

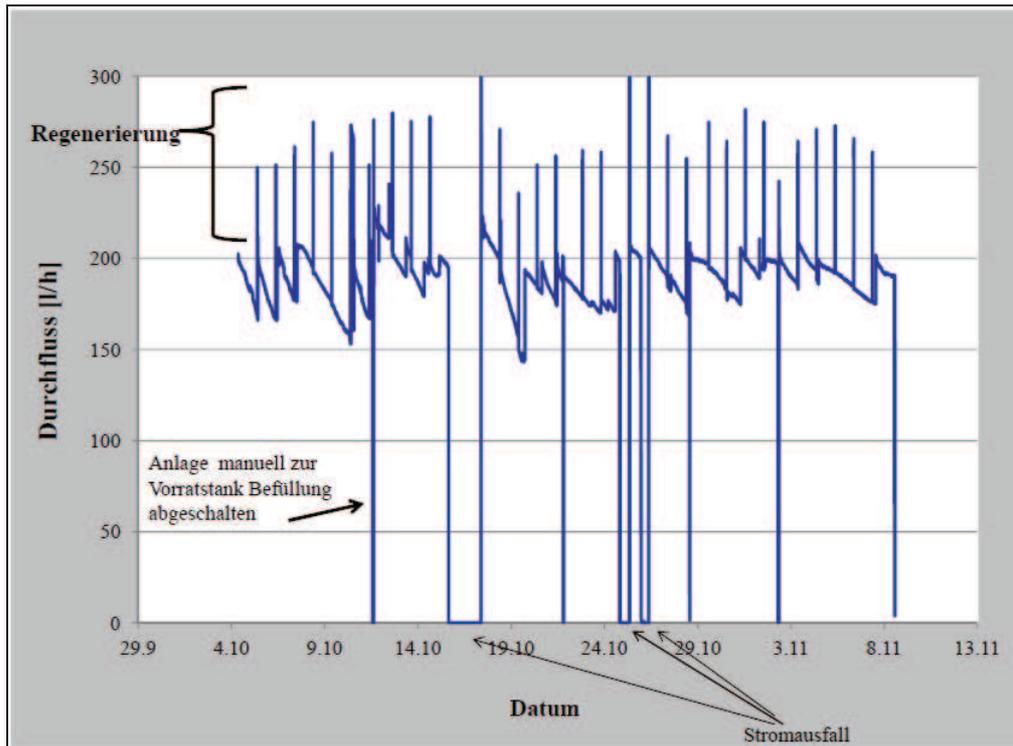


Abbildung 38) Anlage B-4: Durchflussschwankungen im Dauerbetrieb. Verringerung des Durchflusses durch Verkalkung der Elektroden und zyklischer starker Anstieg vom Durchfluss während der Regeneration (Entkalkung) der Elektroden mittels Säure. Die Stromausfälle resultieren aus Wartungsarbeiten der Technika auf dem Versuchsfeld-Marienfelde.

Um herauszufinden, ob Rückstände der Säure nach einer Regeneration der Elektroden in das zu desinfizierende Testwasser gelangen, wurde der kontinuierlich aufgezeichnete pH-Wert am Teststand ausgewertet. Es konnte eine mit der Regeneration im zeitlichen Intervall übereinstimmende Abnahme des pH-Wertes festgestellt werden (Abbildung 39). Die Schwankungen der gemessenen pH-Werte folgten der Umpolung.

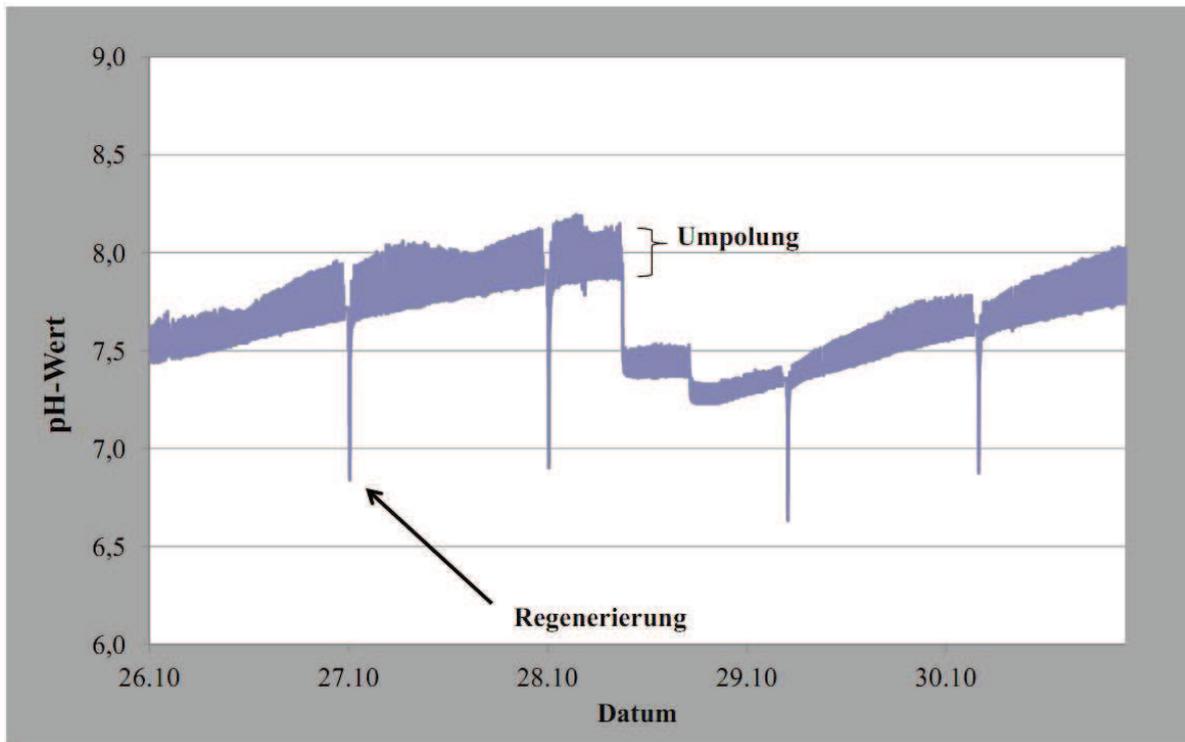


Abbildung 39) Anlage B-4: Verringerung vom pH-Wert kurz nach der Regeneration der Elektroden mit Säure. Durch die Lagerung des Testwassers im Vorratstank stieg nach Freisetzung von Kohlensäure der pH-Wert an. Beim anmischen des Testwassers wurde ein pH-Wert von 7,5 eingestellt (z.B. Datum 28.10.).

Analog zum schwankenden pH-Wert während der Umpolung der Elektroden (Abbildung 39), wurde eine Varianz des Redoxpotenzials beobachtet (Abbildung 40). Da während einer Umpolphase keine Elektrolyse stattfindet, wird auch kein Wasserstoff produziert, der das Redoxpotential absenkt.

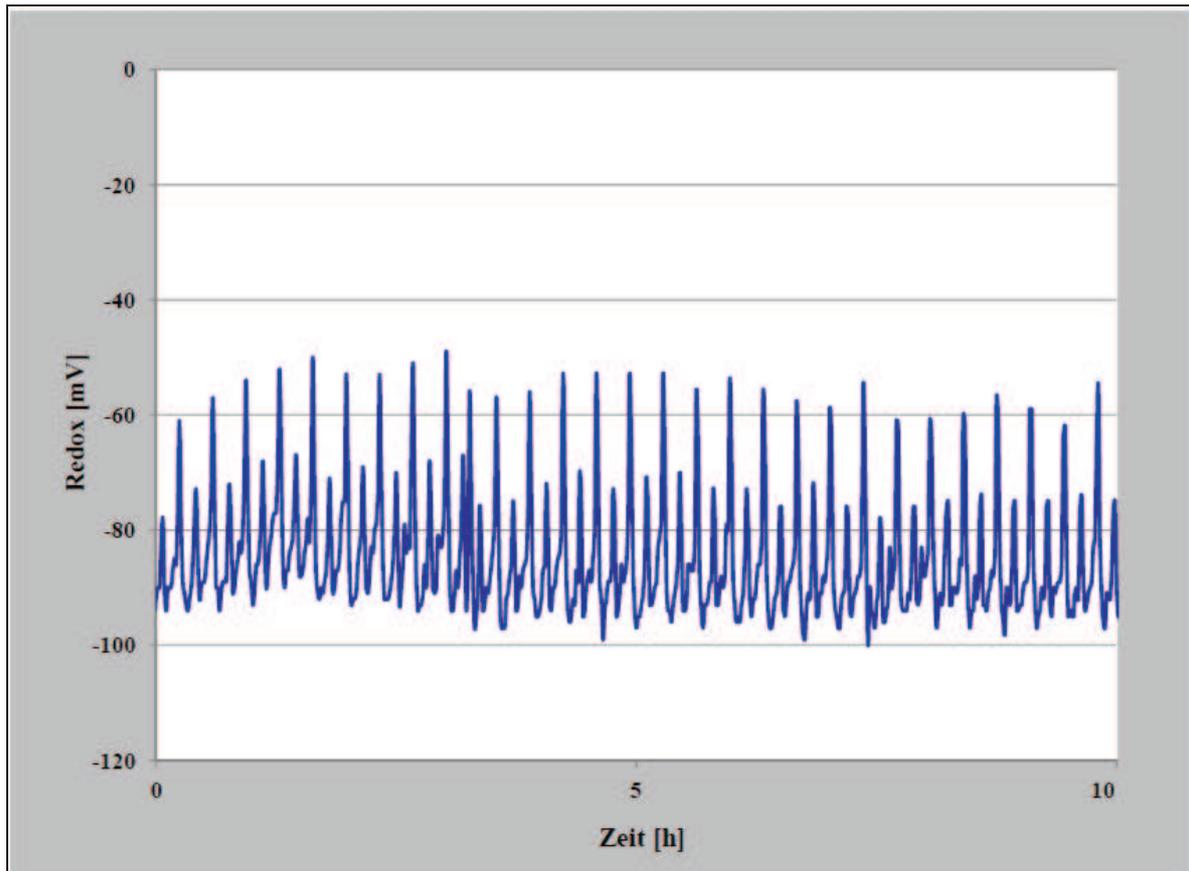


Abbildung 40) Anlage B-4: Schwankung vom Redoxpotential im Intervall der Umpolung der Elektroden.

Auffällig an der Anlage B-4 sind deutliche braune Ablagerungen in der Edelstahl Auffangwanne am Teststand und den Kunststoffrichtern (Abbildung 41). Es ist wahrscheinlich, dass die Ablagerungen aus Materialien der *In-line*-Elektrolyseanlage stammen.

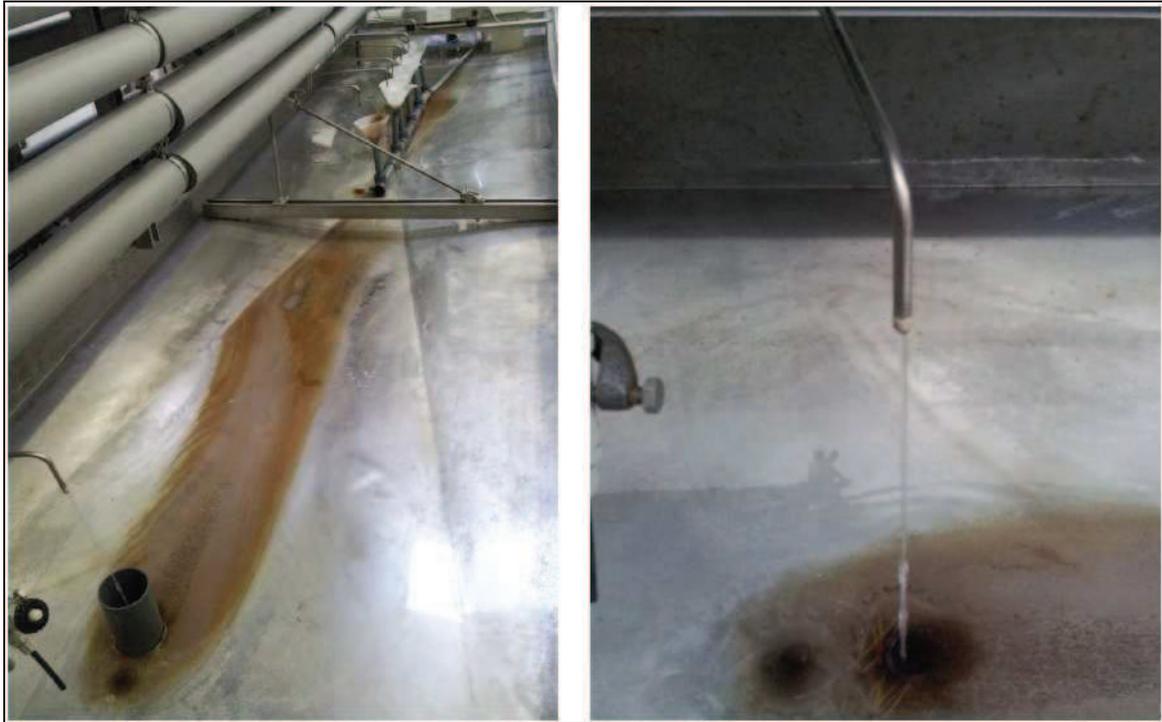


Abbildung 41) Anlage B-4: Braune Ablagerungen an der Auffangwanne des Desinfektionsmittelteststandes im Bereich der Probenahmehähe nach 30 Tagen Betrieb. (Quelle: UBA, MUDRA)

3.3.5 Anlage C

Die Versuche mit der Anlage C (3.1.7) wurden, wie die Versuche mit der Anlage D, mit einer Wasserhärte von 32 °dH durchgeführt (anstatt den üblichen 20 °dH). Es wurden zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Betriebseinstellungen durchgeführt. In der Versuchsreihe 1 wurde ein Spülintervall mit Säure von 24 h eingestellt, für die Versuchsreihe 2 wurde ein Intervall von 12 h verwendet. Durch diese Maßnahme sollten Schwankungen in der Wirkstoffproduktion die zwischen den Spülintervallen auftraten minimiert werden.

Zu Beginn der Versuchsreihen wurde die Ziel-Konzentration von 1,2 mg/l erreicht. Diese lagen zwischen 1,1 mg/l und 1,2 mg/l (Abbildung 42). In beiden Versuchen sank die Wirkstoffkonzentration in den ersten beiden Versuchstagen um ca. 0,5 mg/l ab. Wird der Startwert nicht berücksichtigt, lagen die Schwankungen in der Wirkstoffproduktion von der ersten Versuchsreihe bei 12 % um einen Mittelwert von 0,54 mg/l. Nur an den beiden Versuchstagen 1 und 23 wurde eine Abweichung von 20 % überschritten. Die Abweichungen der Messwerte in der zweiten Versuchsreihe lagen bei 6 % um einen Mittelwert von 0,74 mg/l. Die maximale Abweichung lag bei 18 %.

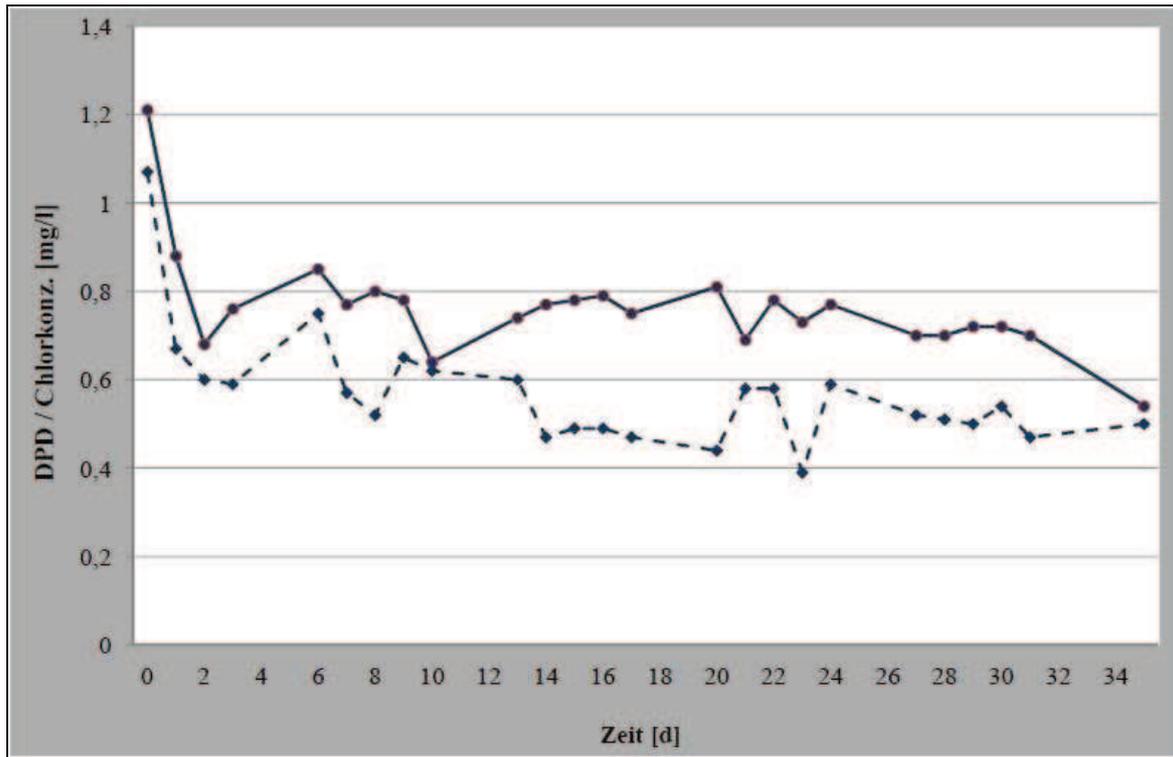


Abbildung 42) Anlage C (im Dauerbetrieb): Versuchsreihe 1 gestrichelte Linie. Versuchsreihe 2 nicht gestrichelte Linie.

3.3.6 Anlage D

Es wurden zwei Versuchsreihen im Dauerbetrieb mit der Anlage D (3.1.8) durchgeführt. Vor der ersten Versuchsreihe wurden nach Anleitung des Herstellers Kalkablagerungen durch Säure entfernt. Um die Betriebssicherheit zu erhöhen wurde die Anlage mit einem Differenzialdruck-Manometer ausgestattet. Gemessen wurde der Druck vor und nach den Elektroden. Starke Kalkablagerungen, die den Durchfluss in der Anlage stören, konnten durch Änderung des Differenzialdrucks erkannt werden.

In der ersten Versuchsreihe lag die eingestellte Chlorkonzentration (Chloräquivalente) am Probenahmehahn 1 bei 0,38 mg/l. In der Versuchsreihe 2 wurden 0,55 mg/l eingestellt. Damit lag die eingestellte Konzentration unter den zu einem späteren Zeitpunkt für die Versuche festgelegten 1,2 mg/l (3.2.2). Zudem wurde für beide Versuchsreihen Betriebswasser vom UBA-eigenen Wasserwerk auf dem Versuchsfeld Marienfelde verwendet. Daher lag die Wasserhärte bei ca. 32 °dH anstatt bei der zu einem späteren Zeitpunkt festgelegten 20 °dH.

In der ersten Versuchsreihe sank die produzierte Wirkstoffkonzentration in ca. 45 h stetig auf 0,1 mg/l ab. Im Normalbetrieb hätte nach Herstellerangaben eine manuelle chemische Reinigung mit Säure durch öffnen der Anlage bereits nach 24 h erfolgen müssen. Es zeigten sich nach 45 h starke, zum Teil wulstartige Kalkablagerungen an den Elektroden.

Die letzte Messung lieferte jedoch wieder annähernd die Startkonzentration von 0,38 mg/l (Abbildung 43). Der Differenzialdruck stieg in dieser Zeit zunehmend auf 25 mbar (Abbildung 44). Aus Gründen der Sicherheit wurde der Versuch nach 45 h abgebrochen. Es zeigten sich starke, zum Teil wulstartige Kalkablagerungen an den Elektroden. Nach zwei vergeblichen Versuchen, die Kalkablagerungen durch das Spülen mit Säure zu entfernen, wurde das Segment mit den Elektroden an die Herstellerfirma zur Regeneration eingeschickt.

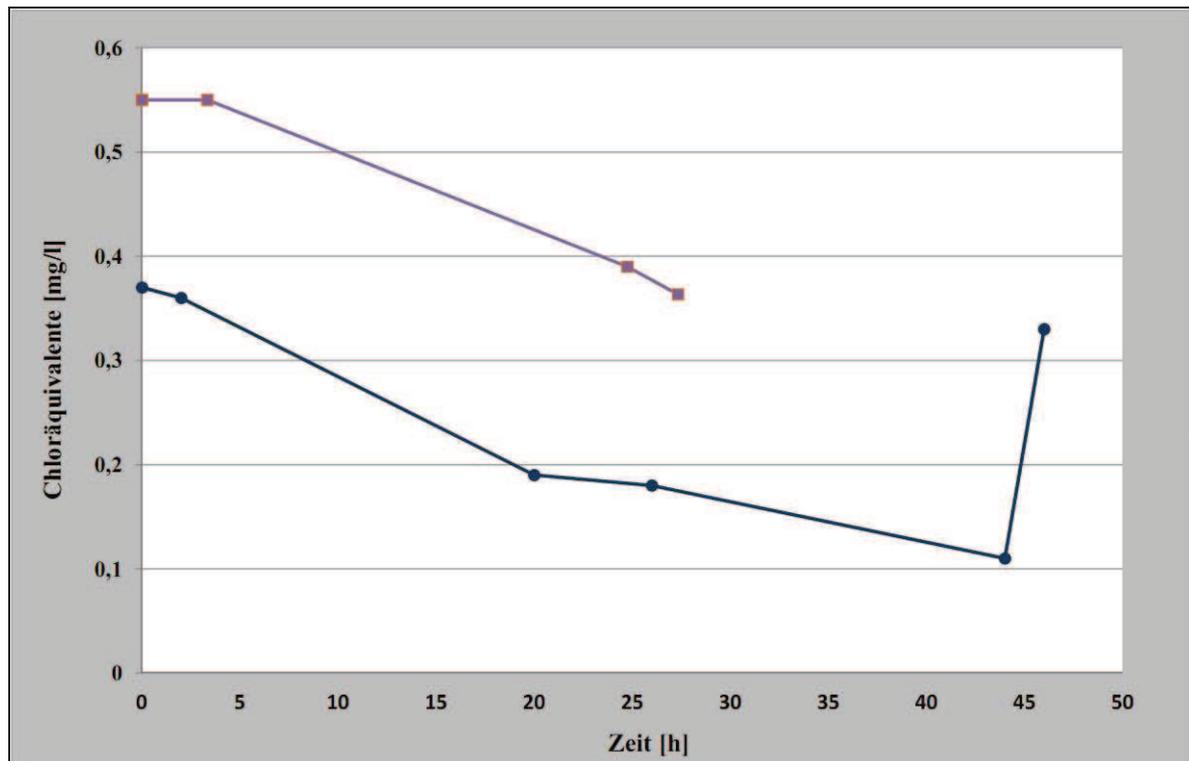


Abbildung 43) Anlage D (im Dauerbetrieb): Versuchsreihe 1 runde Messpunkt-Markierung; Versuchsreihe 2 eckige Messpunkt-Markierung. Zeitachse in Stunden (Anhang 4).

Ähnlich der ersten Versuchsreihe wurde auch in der zweiten Versuchsreihe ein Abfall der Wirkstoffkonzentration gemessen. Bei einer Konzentration von ca. 0,35 mg/l wurde der Versuch nach 27 h abgebrochen, da der Differenzialdruck auf 18 mbar gestiegen war. Erneut waren Kalkablagerungen Ursache für den Druckanstieg.

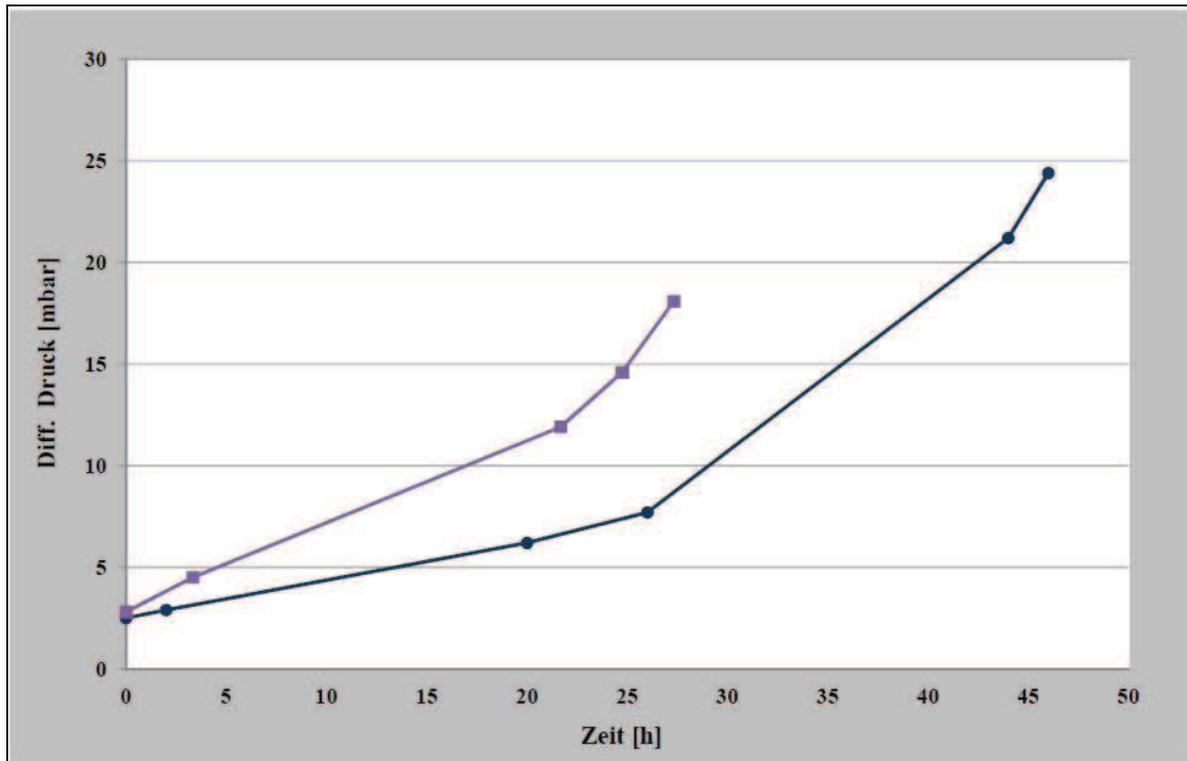


Abbildung 44) Anlage D: Anstieg der Druckdifferenz durch Ablagerungen in der Elektrolysezelle. Versuchsreihe 1 runde Messpunkt-Markierung; Versuchsreihe 2 eckige Messpunkt-Markierung. Abbruch der Versuche nach ca. 30 bzw. ca. 45 Stunden (Anhang 4).

3.4 Untersuchungen mit salzarmen Testwasser (UO-Wasser)

Da die elektrochemische Chlorerzeugung stark von der Chlorid-Konzentration im Rohwasser abhängt, wurden Untersuchungen durchgeführt, mit denen die Wirksamkeit des *In-line*-Elektrolyse-Verfahrens bei sehr geringen Chlorid-Konzentrationen überprüft werden konnte. Im bisher eingesetzten Testwasser lag die Chlorid-Konzentration bei über 90 mg/l. Unter den Versuchsbedingungen mit hoher Chlorid-Konzentration konnten Wirkstoffkonzentrationen von bis zu 1,40 mg/l (Chloräquivalent) erzeugt werden (z.B. Anlage B-3 3.1.6).

Als Testwasser wurde Wasser aus der Umkehrosmose (UO-Wasser) mit einer Chlorid-Konzentration von 4,3 mg/l (Anhang 1) eingesetzt. Die Versuche wurden mit den Anlagen B-2 (3.1.5) sowie B-X durchgeführt. Bei Anlage B-X handelte es sich um eine Modifikation der Elektrolyse-Anlage B-2. Die Anlage B-X wurde mit einem externen Labornetzteil betrieben. Das UO-Wasser hatte im Vergleich zum normalen Testwasser einen etwas niedrigeren pH-Wert von 6,72 - 6,91. Die Leitfähigkeit des UO-Wassers lag zwischen 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, die Leitfähigkeit des zuvor eingesetzten Standard-Testwassers betrug hingegen 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Damit wurde fast eine 50-fach niedrigere Leitfähigkeit eingestellt, was darauf schließen lässt, dass der Salzgehalt des UO-Wassers auch um das 50-fache niedriger war als im Betriebswasser. Die erste von zwei Versuchsreihen wurde mit einem Volumenstrom von ca. 400 l/h durchgeführt. Die maximale Wasserbereitung der

Umkehrosmoseanlage war damit erreicht. Eine Bevorratung des Wassers im Vorratstank wurde nicht erwogen, da eine aufwendige Spülung und Reinigung nötig gewesen wäre. Die zweite Versuchsreihe wurde mit einem reduzierten Volumenstrom von etwa 200 l/h durchgeführt.

Zunächst wurden Versuche mit der Anlage B-2 durchgeführt. Es wurde angenommen, dass aufgrund der geringen Chloridkonzentration im Wasser nur eine geringe Chlorkonzentration erzeugt werden kann. Entsprechend sollte keine Desinfektion der Testorganismen beobachtet werden. Es wurden die Probenahmehähne 0, 1 und 7 ausgewertet.

Während der Versuche konnte an Probenahmehahn 1 kein Chlor nachgewiesen werden (2.2.2). Für die Wirksamkeitsuntersuchungen wurden die Bakterien *E. coli* und *E. faecium* sowie die Bakteriophagen MS2 und PRD1 eingesetzt.

Überraschend wurde eine deutliche Reduzierung der Konzentration der Testkeime gemessen. Die Konzentration von *E. coli* wurde in nur 25 Sekunden um zum Teil mehr als 5 Log-Stufen reduziert und lag damit nur knapp über der Nachweisgrenze von 1 MPN/ml. Die Konzentration von *E. faecium* erreichte ebenso nach 25 Sekunden die Nachweisgrenze und wurde um >5 Log-Stufen reduziert. Eine ähnliche Reduktionskinetik zeigte auch der Bakteriophage PRD1, der um 5 Log-Stufen reduziert wurde und damit knapp über der Bestimmungsgrenze von 10 PFU/ml lag. Keiner der drei Testkeime (*E. coli*, *E. faecium*, PRD1) wurde am Probenahmehahn 7 (nach 22 Minuten) nachgewiesen. Der Bakteriophage MS2 zeigte erneut, dass er vergleichsweise wenig sensitiv gegenüber einer Desinfektion war. Er konnte bis zu Probenahmehahn 1 lediglich um eine Log-Stufe reduziert werden. Auch nach 22 Minuten wurde der Bakteriophage MS2 noch im Wasser nachgewiesen. Somit schaffte er den Durchbruch durch die Desinfektionsstrecke.

Zur Überprüfung der Ergebnisse, wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Da zwischenzeitlich in die Anlage B-2 eine neue Steuerung eingebaut wurde, mit der es nicht möglich war, weitere Versuche dieser Art durchzuführen wurde ein externes Labornetzteil zur Stromversorgung an die Elektrolysezelle angeschlossen. Am Netzteil der als B-X bezeichneten Anlage wurde eine Stromstärke von 0,4 A und etwa 50 V eingestellt. Auch der Volumenstrom wurde im Vergleich zur ersten Versuchsreihe auf 200 l/h verringert. Damit verdoppelte sich die maximale Kontaktzeit im Desinfektionsmittelteststand. Da sich die Auswahl der Probenahmehähne während der ersten Versuchsreihe als ungeeignet erwiesen hatte, wurden in der zweiten Versuchsreihe alle Hähne am Desinfektionsmittelteststand untersucht.

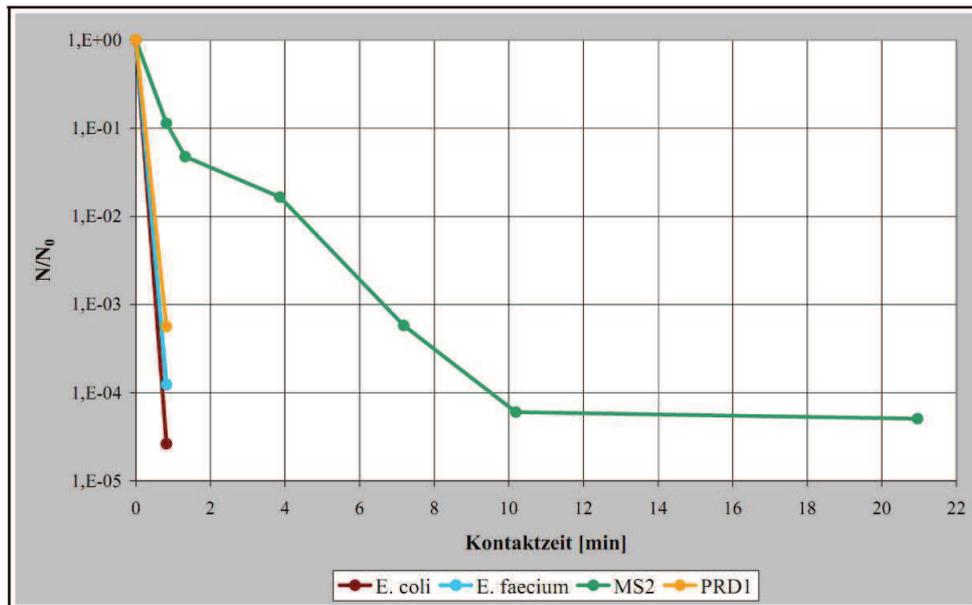


Abbildung 45) Anlage B-X: Inaktivierung der Testkeime unter Verwendung von salzarmen Wasser aus der Umkehrosiose.

Mit diesem veränderten Anlagenaufbau wurden die Wirksamkeitsuntersuchungen unter Verwendung von UO-Wasser wiederholt. Mit dieser Einstellung konnten nun an Probenahmeahn 1 Chlorkonzentrationen (-äquivalente) von etwa 0,09 mg/l ermittelt werden. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe wurden bestätigt. Die Konzentration der Bakterien *E. coli* und *E. faecium* sowie der Bakteriophage PRD1 konnte bis Probenahmeahn 1 (48 s) vollständig reduziert werden. Die Konzentration der Bakteriophage MS2 wurde deutlich langsamer reduziert, erreichte jedoch innerhalb von 10 Minuten eine Reduzierung um mehr als 4 Log-Stufen.

Für die Versuche mit der Anlage B-X wurden die ct_{99} -Werte berechnet (Abbildung 46).

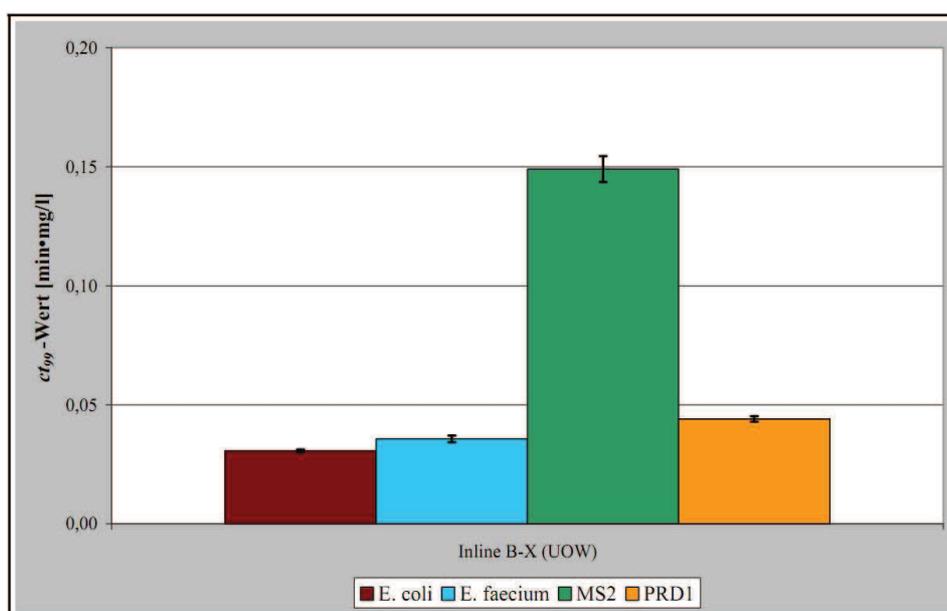


Abbildung 46) Anlage B-X: Ct_{99} -Werte, Untersuchung der Wirksamkeit bei einem Betrieb mit salzarmen Wasser aus der Umkehrosiose

Die ct_{99} -Werte der ersten Versuchsreihe wurden nicht verwendet, da ohne eine Bestimmung der Wirkstoffkonzentration die ct_{99} -Werte annähernd null waren. Die ct_{99} -Werte waren im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen sehr klein. Da es in der ersten Versuchsreihe zu Reduktionen der Keimkonzentrationen kam, obwohl kein Wirkstoff nachgewiesen werden konnte, wurde vermutet, dass ein anderes Biozid erzeugt wurde. Da die Versuchsbedingungen einen Extremfall simulierten, bei dem die Leitfähigkeit sehr niedrig war, konnte eine elektrolytische Erzeugung von Ozon nicht ausgeschlossen werden. Jedoch lag die voreingestellte Stromdichte vermutlich zu niedrig, um die Herstellung von Ozon zu ermöglichen. Trotzdem wurde während der zweiten Versuchsreihe neben freiem Chlor auch Ozon photometrisch bestimmt.

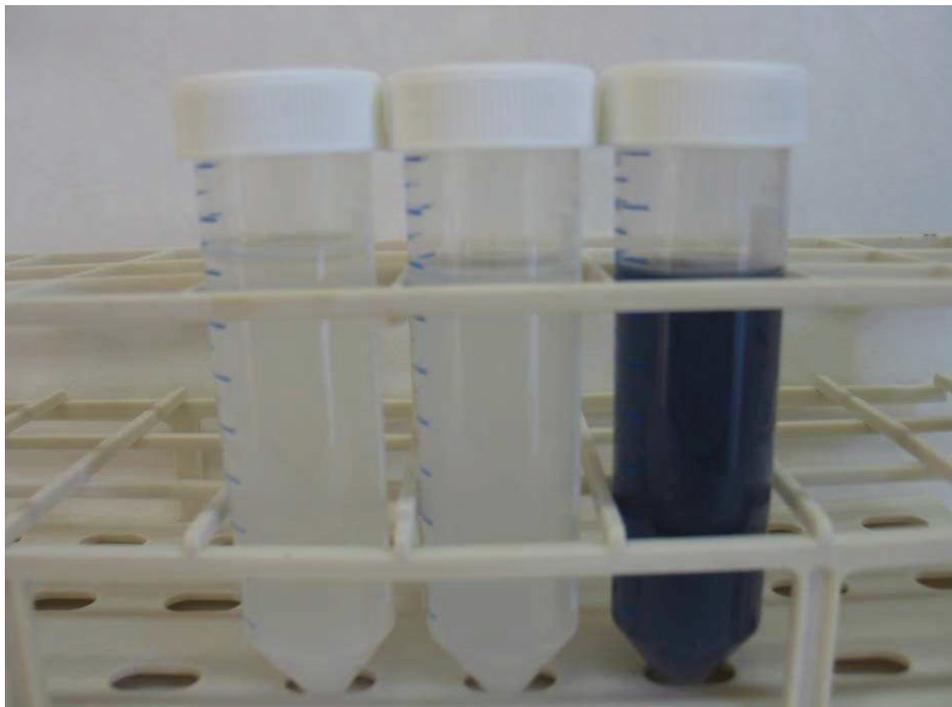


Abbildung 47) Anlage B-X: Qualitativer Ozonnachweise. Links: Umkehrosmosewasser (kein Ozon; Negativkontrolle) Mitte: Umkehrosmosewasser nach der *In-line*-Elektrolyse (kein Ozon) Rechts: Umkehrosmosewasser mit Ozon (photometrisch auf 8,847 mg/l bestimmt; Positivkontrolle). Anhang 2: V0204-V0209, V0214-V0219

Da die quantitativen Bestimmungsverfahren von Chlor und Ozon auf denselben Substanzen und Reaktionen beruhen, wurden mit beiden Verfahren dieselben Konzentrationen für Chlor und Ozon ermittelt. Es wurde versucht, eventuell entstehendes Ozon qualitativ nachzuweisen (Abbildung 47). Mit dem angewendeten Nachweisverfahren wurde kein Ozon nachgewiesen. Da die Nachweisgrenze für dieses Verfahren nicht bekannt war, ist es möglich, dass bei diesem Experiment geringe Mengen an Ozon in bereits wirksamen Konzentrationen entstanden.

4 Diskussion

4.1 Bewertung der Wirksamkeit

Für die Wirksamkeitsuntersuchungen wurden nach Möglichkeit die am UBA entwickelten Wirksamkeitskriterien angewendet. Durch die Versuche am Desinfektionsmittelteststand konnte die Leistungsfähigkeit der Desinfektion gegenüber frei im Wasser vorkommenden Organismen und Viren untersucht werden. Nicht betrachtet wird die Wirksamkeit gegenüber Organismen und Viren, die sich im Biofilm in der leitungsgebundenen Trinkwasser-Verteilung befinden.

Die Bewertung der Wirksamkeit wird nachfolgend unabhängig von aufgetretenen Problemen im Betrieb der Anlagen vorgenommen. Vielmehr geht es um die Einschätzung einer grundsätzlichen Wirksamkeit während eines optimalen Betriebszustandes, der eine ausreichende Wirkstoffproduktion einschließt.

Von den 10 am Desinfektionsmittelteststand angeschlossenen Anlagen wurden 5 Anlagen auf ihre Wirksamkeit durch Zugabe von Testkeimen untersucht (Anlage: A-2, B-1 u. 2, C, D). Die Versuche wurden je nach Bauart der Anlage mit einem Wasser-Volumenstrom von 100 l/h, 400 l/h und 1000 l/h durchgeführt, wobei der mittlere Durchfluss von 400 l/h einem optimalen Bereich für die Versuche am Teststand entspricht. Negative Einflüsse z.B. auf die Messunsicherheit bei Versuchen, die mit 100 l/h oder 1000 l/h durchgeführt wurden, waren nicht festzustellen.

Die Anlage D war die einzige Anlage im Projekt, die mit sog. Diamantelektroden betrieben wurde. Nach Herstellerangaben sollte zusätzlich zum entstehenden Chlor auch OH-Radikale produziert werden. Signifikante Unterschiede in der Wirksamkeit im Vergleich zu den Anlagen mit Mischoxidelektroden konnten allerdings nicht festgestellt werden.

Versuchsbedingt liegt im Vergleich zu einer z.B. Hypochloritlösung eine geringe systematische Überschätzung der Wirksamkeit der *In-line*-Elektrolyse vor. Eine erste Messung der Wirkstoffkonzentration wurde beim Verfahren der *In-line*-Elektrolyse am Probenahmehahn 1 durchgeführt. Die Zehrung vom produzierten Wirkstoff zwischen Elektrode und dem Probenahmehahn 1 wurde vernachlässigt, da die Modellierung der Zehrung zur Ermittlung einer theoretischen Wirkstoffkonzentration am Ort der Elektrolyse fehleranfällig ist. Stattdessen wurde die am Hahn 1 gemessene Konzentration mit der Dosierung gleichgesetzt, die tatsächlichen Wirkstoffkonzentrationen lagen also höher. Bei der Dosierung z.B. einer Hypochlorit- oder Chlordioxidlösung kann durch die Verdünnung an der Impfstelle vom Teststand die genau eingestellte Konzentration berechnet werden. Auf die berechneten *ct-Werte* wirkt sich dieser systematische Fehler meist nicht aus, da das Intervall für die Berechnungen der *ct-Werte* häufig nicht zwischen Dosierstelle und Hahn 1 lag.

4.1.1 Log-Stufenreduktion

Werden Wirksamkeitsuntersuchungen verschiedener Stoffe und Verfahren unter definierten Versuchsbedingungen durchgeführt, kann die Reduktion der Testkeime bei den einzelnen Versuchen miteinander verglichen werden. Die Versuche zur Wirksamkeit wurden unter hinreichend vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Ergebnisse, die von einer Anlage stammen, können untereinander verglichen werden. Zudem können auch die Ergebnisse der verschiedenen Anlagen untereinander verglichen werden.

Die Versuchsbedingungen richteten sich nach Möglichkeit an das vom UBA entwickelte Verfahren zur „Quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von Stoffen zur Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung“.

Der eingesetzte Titer vom Bakteriophagen MS2 reichte für die Tests mit den Anlagen A-2 und B-2 nur aus, um eine Reduktion von ca. 3 Log-Stufen zu analysieren. Bei den Tests, die mit der Anlage D durchgeführt wurden, wurde eine unerwartet geringe Reduktion des Bakteriophagen MS2 festgestellt. Da jedoch entsprechend dem erwarteten Reduktionsverlauf nur die Probenahmehäufe 0 – 5 ausgewertet wurden fehlen die notwendigen Daten der Probenahmehäufe 6 – 8. Daher kann über diese Anlage keine umfassende Bewertung vorgenommen werden. Die Wirksamkeitsuntersuchungen, die mit der Anlage C durchgeführt wurden, zeigten für die eingesetzten Bakterien *E. coli*, *E. faecium* und den Bakteriophagen MS2 Reduktionsraten, die einer ausreichenden Wirksamkeit entsprachen.

Abgesehen von der Anlage B-1 kann davon ausgegangen werden, dass die Wirksamkeitskriterien (s.o.) durch die *In-line*-Elektrolyse grundsätzlich eingehalten werden können.

Die Anlage B-1 hatte wahrscheinlich die niedrigste Stromdichte aller getesteten Anlagen (Tabelle 14). Am Probenahmehäufe 1 wurde bei einem Durchfluss von 100 l/h eine Konzentration von 0,1 mg/l Chlor(-äquivalenten) gemessen. Etwa die vierfache Konzentration für den Test wurde angestrebt. Bei den Versuchen mit 400 l/h wurden etwa 0,03 mg/l Chlor(-äquivalente) nachgewiesen. Während die Bakterien und der Bakteriophage PRD1 ausreichend reduziert wurden, ist davon auszugehen, dass mit der Anlage B-1 der Bakteriophage MS2 nicht die gewünschten 4 Log-Stufen Reduktion nach 25 min erreichte. Eine Extrapolation war nötig, da nur bis zu einer Kontaktzeit von 17 Minuten Proben untersucht wurden. Die Chlorkonzentration lag zu diesem Zeitpunkt genau auf der Bestimmungsgrenze des Nachweisverfahrens von 0,03 mg/l (2.2.2). Der Hersteller setzt die Anlage nach eigenen Angaben in Zirkulationsleitungen (nicht in Deutschland) ein. Nach mehreren Umläufen wird eine höhere Wirkstoffkonzentration erreicht. In einer Zirkulationsleitung für die Verteilung von Trinkwasser in Deutschland würde dieses Vorgehen nicht den gültigen Regeln entsprechen, auch dann nicht, wenn das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse zugelassen wäre. Die Mindestkonzentration an freiem Chlor wird nicht eingehalten, Mess- und Regelungstechnik fehlen. Bei hoher Auslastung der

Trinkwasser-Installation ist davon auszugehen, dass pathogene Keime nicht ausreichend desinfiziert werden.

Die Anlage B-1 zeigt, dass es eine technische Herausforderung ist, ausreichend Wirkstoff zu produzieren. Denn in der Anwendung z.B. für die Desinfektion von Wasser in Verteilungsnetzen müssten ggf. mehrere Kubikmeter Wasser pro Stunde mit einer Wirkstoffkonzentration von bis zu 1,2 mg/l behandelt werden.

Tabelle 14) Erzeugte Wirkstoffkonzentration (Chloräquivalente) in Abhängigkeit von der Stromdichte

Anlage	Stromdichte [A/m^2]	Konzentration [mg/l]
A-1	27,1	0,341
A-2	37,9	0,507 (+ 0,047; - 0,030)
B-1	niedriger im Vergleich zu A-2	unter Nachweisgrenze
B-2	ähnlich wie A-2	0,442 (+ 0,104; - 0,040)
B-3	deutlich höher im Vergleich zu A-2	1,367

Es ist davon auszugehen, dass die Wirksamkeit des Verfahrens überwiegend auf den Wirkstoff Chlor bzw. Hypochlorit zurückzuführen ist. Besonders die hypochlorige Säure ist hoch wirksam gegenüber Schadorganismen und Viren (BITTON, 2005; EPA, 1999). Eine starke Ähnlichkeit der Reduktion der Testkeime zu Hypochlorit wurde beobachtet (Abbildung 48).

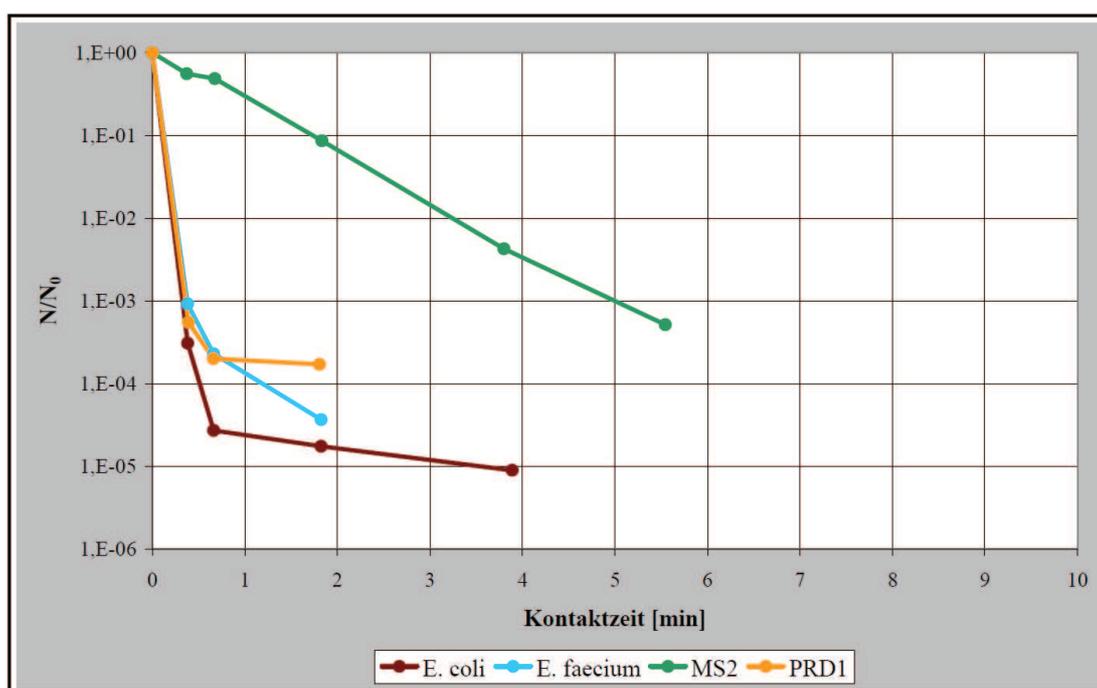


Abbildung 48) Inaktivierung der Testkeime bei Verwendung von Natriumhypochlorit ($c(HClO) \approx 0,395$ mg/l).

4.1.2 Ct-Wert

Auch die Auswertung der ct_{99} -Werte bestätigte bezogen auf die Wirksamkeit eine starke Ähnlichkeit der *In-line*-Elektrolyse zu Hypochloritlösung. Die Abbildung 49 zeigt die ct -Werte von den auf Wirksamkeit untersuchten *In-line*-Elektrolyse Anlagen sowie die ct -Werte von Natriumhypochlorit und Chlordioxid.

Die Versuche wurden mit denselben Testkeimen durchgeführt. Der signifikante Unterschied zwischen der Wirksamkeit der beiden Wirkstoffe Hypochlorit und Chlordioxid besteht in der Wirksamkeit gegenüber dem Bakterium *Enterococcus faecium* und dem Bakteriophagen MS2. Während Chlordioxid eine verhältnismäßig geringe Wirkung gegenüber dem Bakterium *E. faecium* (0,34 min•mg/l) hat, zeigt Chlordioxid eine stärkere Wirkung gegenüber dem Bakteriophagen MS2 (0,1 min•mg/l). Die Wirksamkeit von Hypochlorit hingegen ist für diese beiden Testkeime entgegengesetzt.

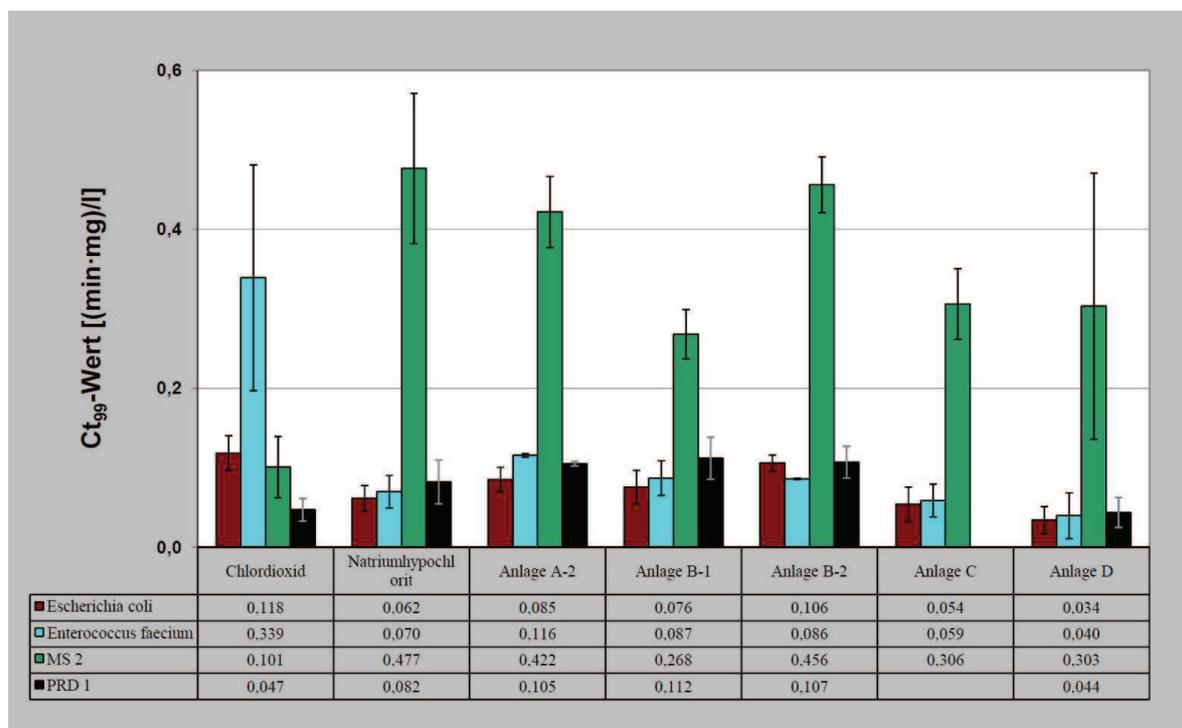


Abbildung 49) Ct_{99} -Werte: Desinfektionsverfahren im Vergleich

Wird dieses Ergebnis den Wirksamkeitsuntersuchungen der *In-line*-Elektrolyse gegenübergestellt, wird die Ähnlichkeit gegenüber Hypochlorit deutlich. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass erwartungsgemäß Hypochlorit als Wirkstoff durch das *In-line*-Elektrolyseverfahren gebildet wird. Dieser Schlussfolgerung nach kann angenommen werden, dass auch die Wirksamkeit der Anlage D (Diamantelektrode) überwiegend durch den Wirkstoff Hypochlorit erreicht wird. Der Anlagenhersteller D hatte OH-Radikale als überwiegend wirkenden Stoff angenommen.

Ein hinreichender Beleg für die Produktion von Hypochlorit ist der Vergleich der *ct*-Profile nicht. Der *ct-Wert* ist ein Maß für die Wirksamkeit eines Wirkstoffs gegenüber definierten Zielorganismen. Der qualitative Nachweis eines Wirkstoffs entspricht nicht dem Zweck des *ct-Wertes* und wird auch in der Praxis so nicht angewendet. Beispielsweise könnten ähnliche Wirksamkeitsprofile auch von anderen, hier nicht genannten Stoffen, verursacht werden. Letztlich kann nur eine chemische Analyse klären, welche Wirkstoffe produziert werden.

4.1.3 Wirksamkeitsnachweis mit salzarmem Testwasser (UO-Wasser)

Das standardmäßig eingesetzte Testwasser hatte einen hohen Salzgehalt (Anhang 1) und begünstigte somit die Ausfällung einiger Substanzen an den Elektroden. Die im Testwasser enthaltene Salzkonzentration war für die Bildung der Desinfektionsmittelkonzentrationen mehr als ausreichend. Um die Wirksamkeit des *In-line*-Elektrolyse-Verfahrens in salzarmem Wasser zu überprüfen, wurden Versuche mit Wasser aus der Umkehrosmose (UO-Wasser) durchgeführt. Die Chlorid-Konzentration im UO-Wasser lag mit 4,33 mg/l (Anhang 1) deutlich unter der in der Literatur angegebenen Minimalkonzentration von etwa 10,0 mg/l, die für eine ausreichend große Chlorproduktion nötig ist (ROESKE, 2002).

Entgegen den Erwartungen wurden die Testkeime in den Testreihen mit UO-Wasser effizient reduziert. Die festgestellte Wirksamkeit war den mit Testwasser durchgeführten Versuchen vergleichbar (3.4). Nach der DPD-Methode zur quantitativen Bestimmung von Chlor lag die produzierte Wirkstoffkonzentration an der Bestimmungsgrenze. Die Desinfektion der Testkeime entsprach den Versuchen mit Testwasser bei einer produzierten Wirkstoffkonzentration von mindestens 0,4-0,5 mg/l.

Da der quantitative Nachweis von freiem Chlor nicht spezifisch ist, sondern eine Vielzahl oxidierend wirkender Reagenzien einschließt, ist davon auszugehen, dass die Keimreduktion auf einen oder mehrere andere wirkende Stoffe zurückzuführen ist.

Ein Erklärungsansatz für diesen interessanten Effekt war die Entstehung von Ozon aus der Wasserelektrolyse. Anlagen zur Ozonerzeugung benötigen z.B. sehr niedrige Leitfähigkeitswerte im Bereich von $< 20 \mu\text{S/cm}$ (INNOVATEC, 2010). Bei dem am Teststand eingesetzten UO-Wasser wurden Leitfähigkeiten im Bereich von 20-30 $\mu\text{S/cm}$ ermittelt. Im Verlauf des Tests konnte Ozon jedoch weder qualitativ noch quantitativ nachgewiesen werden (2.2.4). Das qualitative Nachweisverfahren für Ozon war vermutlich für die vorherrschenden Konzentrationsbereiche ungeeignet. Der quantitative Nachweis für Ozon lieferte dieselben Konzentrationswerte, wie sie mit der DPD-Methode (Chlorbestimmung) ermittelt wurden. Weiter spricht gegen die Erzeugung von Ozon die Reduktion der Testkeime, insbesondere der Viren, über einen längeren Zeitraum. Ozon ist wenig stabil und wird relativ rasch gezehrt (TANNER *et al.*, 2004). Jedoch kann durch die gering zehrende Wirkung vom UO-Wasser nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass sich Ozon in den geringen gemessenen Konzentrationen über einen Zeitraum von 10-20 Minuten hält, um den Bakteriophagen MS2 zu reduzieren (Abbildung 45).

Auch die Entstehung von Peroxiden ist denkbar. Allerdings wird bei der elektrochemischen Erzeugung von Peroxiden auch Ozon gebildet (WOLFE *et al.*, 1989). Die ermittelte Reduktion von *E. coli* und MS2 passen jedoch nicht zu den Ergebnissen von Wolfe *et al.* (1989). Dennoch kann die Entstehung von Peroxiden nicht ausgeschlossen werden.

Der Bakteriophage MS2 wurde bei den Versuchen mit UO-Wasser als einziger Testkeim deutlich langsamer reduziert als bei den Standardtests. Die Inaktivierung von Bakterien und Viren mit Ozon und/oder Peroxiden, wie sie in der Literatur dargestellt ist, erfolgt erheblich langsamer als mit Chlor (CHO *et al.*, 2003; TANNER *et al.*, 2004; WOLFE *et al.*, 1989). Trotz der von der Literatur abweichenden Verhältnisse am Desinfektionsmittelteststand ist es unwahrscheinlich, dass größere Mengen Ozon und/oder Peroxide entstanden sind.

Auch eine überwiegende Wirkung durch OH-Radikale kann als unwahrscheinlich angesehen werden. Die eingesetzten Mischoxidelektroden sind für die Bildung von OH-Radikalen nicht geeignet. Nur die Anlage D mit Diamantelektroden käme für die Produktion von OH-Radikalen in Betracht. Versuche mit der Anlage D mit UO-Wasser wurden nicht durchgeführt. Bei der Diamantelektrode wird die Erzeugung von OH-Radikalen ermöglicht, weil die Sauerstoffüberspannung entsprechend hoch ist. Neben OH-Radikalen ist dann auch die Entstehung weiterer reaktiver Sauerstoffspezies (wie z.B. Ozon, Peroxiden, O₂-Radikalen) wahrscheinlich (JEONG *et al.*, 2006). Unter anderem sind OH-Radikale (WOLFE *et al.*, 1989) maximal für einige Sekundenbruchteile stabil, eine Desinfektion über mehrere Minuten, wie beim Bakteriophagen MS2 beobachtet, kann nicht durch OH-Radikale bewirkt werden.

Auch eine Schädigung der Bakterien aufgrund des osmotischen Drucks ist kaum relevant. Sicher ist der osmotische Druck im UO-Wasser hoch. Gegen eine Schädigung der Bakterien spricht, dass die Organismen auch nach mehr als zwei Stunden im Vorratsgefäß keine Reduktion am Probenahmeahn 0 zeigten. Die eingesetzte Bakterienkonzentration war an jedem Messpunkt vergleichbar mit den Standardtests. Dies gilt auch für die Viren, die ohnehin wesentlich stabiler gegenüber einem osmotischen Ungleichgewicht sind (CYPIONKA, 2006).

Vergleicht man erneut die *ct*-Werte der Versuche mit UO-Wasser, dann zeigt sich ein Wirksamkeitsprofil, das dem von Hypochlorit ähnelt (Abbildung 49). Die *ct*-Werte mit UO-Wasser (Abbildung 46) waren insgesamt geringer, stimmten jedoch in ihrer Tendenz überein. Das ermittelte Wirksamkeitsprofil kann auf Hypochlorit hinweisen, es ist jedoch auch möglich, dass durch andere Stoffe ein ähnliches *ct*-Profil entstand.

Vorstellbar ist auch, dass ein Gemisch aus verschiedenen wirkenden Stoffen zu den ermittelten Reduktionsraten führte.

Die dargestellten Versuche mit UO-Wasser entsprechen nicht den normalen Betriebsbedingungen für das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse. Bei höherem Salzgehalt im

Wasser wird Hypochlorit als Wirkstoff dominieren und ggf. auch die Bildung anderer (Wirk-)Stoffe inhibieren oder deren Nachweis verhindern.

Um das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse u.a. auf Risiken für die menschliche Gesundheit bewerten zu können, ist das Wissen über entstehende Elektrolyseprodukte und insbesondere der gebildeten Wirkstoffe nötig. Die vorliegenden Ergebnisse können nur erste Anhaltspunkte geben, hierzu besteht weiterer Forschungsbedarf. Eine Analyse der entstehenden Elektrolyseprodukte und Wirkstoffe unter den dargestellten Betriebsbedingungen sollte zunächst dazu genutzt werden, mögliche Risiken unter normalen Betriebsbedingungen einzuschätzen.

4.2 Kontinuität der Wirkstoffproduktion

Die Untersuchungen zur kontinuierlichen Wirkstoffbildung durch die *In-line*-Elektrolyse waren zunächst nicht vorgesehen. Eine Aufklärung über die gebildeten Wirkstoffkonzentrationen während und nach der Umpolung der Elektroden war erforderlich. Es konnte ein vollständiger Einbruch der gebildeten Wirkstoffkonzentration bei langsam ansteigender Wirkstoffbildung beobachtet werden (Abbildung 15, Seite 50). Ohne die genaue Bestimmung des Umpolintervalls hätte die Reduktion der Testkeime nicht in Zusammenhang mit der Wirkstoffkonzentration gebracht werden können.

Darüber hinaus ist eine kontinuierliche Wirkstoffbildung Voraussetzung für eine sichere Desinfektion von Trinkwasser. Eine Durchmischung des Wirkstoffs vom behandelten Wasser und nicht behandeltem Wasser während und nach der Umpolung fand im PVC-Rohr vom Teststand nicht statt (Abbildung 18, Seite 53). Ein Durchbruch der Testkeime war die Folge (Abbildung 22, Seite 57).

Die Schwankungen in der Wirkstoffproduktion konnten auch anhand des pH-Wertes und des Redoxpotentials nachverfolgt werden (Abbildung 16f, Seite 51; Abbildung 40f, Seite 92). Bei der Dosierung einer Hypochloritlösung kommt es zu einem Anstieg des Redoxpotentials durch die hypochlorige Säure, der mit Messgeräten kontrolliert werden kann. Bei der Elektrolyse hingegen entsteht Wasserstoff, der zu negativen Redoxpotentialen führte. Dadurch entfällt die Möglichkeit der Kontrolle durch standardmäßig verwendete amperometrische Messgeräte für den Nachweis von freiem Chlor. Die kontinuierliche Messung vom gebildeten Wirkstoff ist jedoch eine Voraussetzung, um eine Unter- und Überdosierung im zu desinfizierenden Wasser rasch zu erkennen. Auch bei technischen Lösungen, die Schwankungen in der Wirkstoffkonzentration abfangen, müsste die Möglichkeit bestehen, kontinuierlich die Wirkstoffbildung zu messen und damit eine konstant sichere Desinfektion nachzuweisen. Es sollte untersucht werden, in wie weit nicht standardmäßig verwendete Messtechnik eine Chlormessung in Anwesenheit von Wasserstoff ermöglichen. Ein technischer Lösungsansatz könnte auch die Entfernung des Wasserstoffs aus dem Wasser darstellen. Nach Angaben eines Herstellers und Projektteilnehmers existieren derartige Vorrichtungen zur Abtrennung vom Wasserstoff für großtechnische Anlagen, die für die Desinfektion von

Ballastwasser aus Schiffen eingesetzt werden. Dieser Schritt ist auch vor dem Hintergrund möglicher korrosiver Eigenschaften des Wasserstoffs erstrebenswert und würde die Reinheit der Elektrolyseprodukte insgesamt erhöhen.

Der Grad, inwieweit Schwankungen der Wirkstoffkonzentration im Wasser zu tolerieren sind, sollte sich an den zugelassenen Desinfektionsverfahren gem. §11 TrinkwV 2001 orientieren. Demnach besteht die Option, dass die Anlagen C und D, die ohne Umpolung betrieben werden, diesen Schwankungsbereich einhalten könnten. Gründe für den unerwarteten Einbruch der Wirkstoffproduktion der Anlage D bei zwei Versuchen (V0223, V0226 in Anhang 2) wurden nicht gefunden.

4.3 Funktionsfähigkeit der *In-line*-Elektrolyse Anlagen im Dauerbetrieb

Neben einer kontinuierlichen Wirkstoffbildung ist die Betriebsstabilität der *In-line*-Elektrolyse ein wichtiger Baustein für eine sichere Desinfektion von Wasser.

Die am F&E-Vorhaben beteiligten Personen einigten sich auf einen stabilen Betrieb von mindestens 30 Tagen für entsprechende *In-line*-Elektrolyse Anlagen.

4.3.1 Verfahrensbedingte Kalkablagerungen

Die Untersuchungen von fünf *In-line*-Elektrolyse Anlagen im Dauerbetrieb waren zunächst nicht vorgesehen. Nach der Demontage der ersten beiden untersuchten Anlagen A-1 und A-2 am Desinfektionsmittelteststand wurden deutliche Ablagerungen im Ablauf der Anlagen beobachtet (Abbildung 32, Seite 84).

Aufgrund der Wasserzersetzung während der Elektrolyse entsteht an der Kathode ein Überschuss an Hydroxid-Ionen. In unmittelbarer Nähe zur Oberfläche der Kathode kommt es daher zu einer Erhöhung des pH-Wertes (ROESKE, 2007). Bedingt durch dieses basische Milieu kam es in der Elektrolysezelle zur Ausfällung von Calciumcarbonat und Calciumsulfat. Mit steigender ununterbrochener Betriebszeit kann eine Kathode immer stärker belegt werden. Dies führt zu einer geringeren elektrochemischen Chlorausbeute. Schließlich wird kein Chlor mehr erzeugt, und die Ablagerungen können den Durchfluss von Wasser verhindern. Die Untersuchungen wurden mit einer hohen, aber nicht außergewöhnlichen Wasserhärte von 20 °dH und 32 °dH durchgeführt. Der beschriebene Effekt wurde besonders deutlich bei der Anlage A-2 (3.3.1), bei der es bereits nach weniger als 6 Tagen Betriebszeit zu einem Ausfall der Anlage kam. Die Umpolung der Elektroden, die Kalkablagerungen vermeiden sollte, scheint bei hartem Wasser unzureichend zu sein. Bei den Versuchen mit der Anlage D konnte dieser Effekt ebenso beobachtet werden. Nach 1-2 Tagen überschritt der Differenzialdruck den vom Hersteller als Abbruchkriterium angegebenen Wert.

Gründe für den Ausfall der Anlage A-3 nach ca. 16 Tagen wurden nicht gefunden. Ein Zusammenhang mit dem Durchfluss wurde nicht beobachtet.

Das Prinzip, Kalkablagerungen auf den Elektroden durch einen automatischen Spülvorgang mit Säure zu entfernen, ist grundsätzlich erfolgreich. Beide nach diesem Prinzip betriebenen Anlagen B-4 und C konnten über einen Zeitraum von >30 Tagen Wirkstoff produzieren. Zudem wurde die Anlage C ohne Umpolung betrieben, wodurch die sonst üblichen Schwankungen vermieden wurden. Der Säurevorrat hat durchschnittlich eine Standzeit von 3- 6 Monaten bis zum Austausch. Nachteil von einer Spülung ist, dass während eines Spülvorgangs die Wirkstoffproduktion unterbrochen wird. Eine Trinkwasserdesinfektion muss jedoch kontinuierlich zur Verfügung stehen. Eine Lösung könnte der Betrieb von zwei abhängigen Systemen oder ein Zwischenspeicher sein.

Ferner besteht das Risiko bei der Säurespülung, dass schädliche Säurereste in das zu desinfizierende Wasser gelangen (Abbildung 39). Funktionsstörungen, die den direkten Eintrag von Säure in das nachfolgende Leitungssystem zur Folge hätten, müssten beispielsweise durch eine kontinuierliche pH-Wert-Messung oder andere Maßnahmen erkannt werden können, um bei Bedarf Gegenmaßnahmen einzuleiten. Zudem geht durch den Einsatz von Säure ein grundlegender Vorteil der *In-line*-Elektrolyse zum Teil verloren, da eine Chemikalie von „außen“ der Aufbereitung zugeführt werden muss und ein erheblicher technischer Mehraufwand erforderlich ist.

4.3.2 Metallische Ablagerungen

Im Betrieb der Anlage B-4 (m. Säurespülung) wurden am Desinfektionsmittelteststand rostbraune Ablagerungen festgestellt. Eine Analyse der Ablagerungen wurde nicht vorgenommen. Es ist wahrscheinlich, dass die Ablagerungen aus der Anlage ausgeschwemmt wurden. Belege für einen Auflösungsprozess der verwendeten Elektroden gibt es nicht, eine Auflösung kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden.

Das Beispiel zeigt ein grundsätzliches Problem. Die Zusammensetzung der Elektroden ist Betriebsgeheimnis der Hersteller. Es ist jedoch denkbar, dass gesundheitsschädliche Substanzen in bedenklicher Konzentration in das zu desinfizierende Wasser gelangen. Sind die verwendeten Materialien der Elektroden bekannt, kann die Migration der verarbeiteten Stoffe in das zu desinfizierende Wasser untersucht werden. Zudem können sich die Elektroden im Markt durchsetzen, die eine maximale Wirkstoffausbeute generieren.

4.4 Fazit

a) Toxikologie

Die Durchführung von Toxizitätstests zur Untersuchung auf Gentoxizität und auf mögliche gentoxische Vorläufermechanismen durch den Nachweis von ROS erfolgte an Wasserproben aus Testreihen des Desinfektionsmittelteststandes (Berlin Marienfelde) mit den Anlagen A-2, B-2, D und C, des TZW Dresden mit den Zellen A, B, C, D und der HS Anhalt, Köthen. Keine der untersuchten Proben wurde entsprechend dem geltenden Bewertungssystem nach Testung in zwei In-vitro-Testverfahren als gentoxisch eingestuft. In einzelnen Proben aus allen Messreihen wurden erhöhte ROS nachgewiesen, die aber keinen bestimmten Vorbedingungen und Behandlungsschritten im Rahmen der Testreihen sicher zuzuordnen waren. Diese Wirkungen wurden z. T. auch in Ausgangswässern nachgewiesen. Aus den Proben der im TZW Dresden durchgeführten Messreihen ergaben sich erste Hinweise auf eine (geringe) ROS Erhöhung bei mit Chlorid oder Bromid aufdotiertem Realwasser (Howi v.D.), sowohl bei Einsatz von Zelle A als auch bei Zelle B, wobei der Effekt durch Abstoppen mit Sulfit verstärkt wird. Bei Aufdotierung des Realwassers mit Chlorid und Bromid war bei den untersuchten Proben keine Verstärkung der Effekte nachzuweisen.

Dieser Trend zeigte sich auch bei der Toxizitätstestung der mit Hypochlorit versetzten Proben. Aus den Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur bei Einsatz von Realwasser ergeben sich Hinweise einer Wirkung auf ROS bei warmem Wasser, wobei sich der Effekt durch Sulfitzugabe verstärkt.

Die Untersuchungen mit hartem und weichem Modellwasser, mit und ohne TOC, zeigten insgesamt geringere toxische Wirkungen verglichen mit dem Realwasser. Dabei waren keine Unterschiede bedingt durch den Einsatz von Zelle A, B, C oder D zur Elektrolyse festzustellen. Somit kam es bei nicht gegebener Hintergrundbelastung, u. a. bedingt durch die Organik des Ausgangswassers, zu keiner verfahrensbedingten Zunahme der Toxizität.

Bei vergleichenden Untersuchungen von Proben der Versuchsreihen der HS Anhalt, unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse und nochmals 24 Stunden später, ergaben sich keine Hinweise auf das Auftreten kurzlebiger, instabiler toxischer Verbindungen.

Aus den vorliegenden Messreihen kann keine gesicherte Aussage getroffen werden, unter welchen Vorbedingungen eine Erhöhung der Toxizität verfahrensbedingt zu erwarten wäre. Welche Parameter die Induktion von Gefährdungspotenzialen bestimmen, konnte im Rahmen des Projektes nicht systematisch abgeklärt werden.

b) Wirksamkeit

Das Verfahren der *In-line*-Elektrolyse kann für die Desinfektion von Trinkwasser ausreichend wirksam sein. Die Wirksamkeit ist ähnlich wie die einer Hypochloritlösung.

Wie alle Desinfektionsmaßnahmen im Trinkwasser muss der Anwendungserfolg im Einzelfall überprüft werden. Die durchgeführten Wirksamkeitsuntersuchungen wurden mit einer Wasserart durchgeführt und decken damit nicht das gesamte Spektrum verschiedener Wässer ab.

c) Dauerbetrieb und kontinuierliche Wirkstoffbildung

Die Umpolung der Elektroden verhindert eine ausreichend kontinuierliche Wirkstoffbildung. Mögliche Schadorganismen werden dadurch nicht ausreichend abgetötet. Die aufgetretenen Schwankungen in der Wirkstoffkonzentration im zu desinfizierenden Wasser lagen deutlich höher als z.B. bei einer Dosierung von Hypochlorit.

Gegen eine Verkalkung der Elektroden bei hohen Härtegraden des Wassers konnte ausschließlich der Einsatz einer Säurespülung einen dauerhaften Betrieb über >30 Tage gewährleisten. Während des Spülvorganges wird die Desinfektion des Wassers oder der Durchfluss unterbrochen. Nach Herstellerangaben sind Lösungsansätze denkbar, die diese Unterbrechungen verhindern und eine kontinuierliche Desinfektion des Wassers gewährleisten. Insgesamt benötigen derartige Systeme jedoch erheblichen zusätzlichen technischen Aufwand. Zudem ist die Bevorratung von Säure erforderlich.

Dass keine der zehn am Desinfektionsmittelteststand untersuchten Anlagen eine vollständig kontinuierliche Wirkstoffbildung über 30 Tage zeigen konnte, bedeutet, dass noch weiterer Forschungsbedarf für den Einsatz im Trinkwasser notwendig ist.

4.5 Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf

- Eine systematische Untersuchung zur Optimierung des Umpolintervalls sollte durchgeführt werden, auch im Hinblick auf zwei wechselseitig betriebene Elektrolysezellen mit dem Ziel der kontinuierlichen Wirkstoffbildung.
- Das nach einer Elektrolysezelle befindliche Rohrsystem sollte auf Kalk-Ablagerungen untersucht werden.
- Ein Verfahren zur kontinuierlichen Messung des produzierten Wirkstoffs sollte entwickelt bzw. angepasst werden. Vorzuziehen ist jedoch die Abtrennung vom Wasserstoff aus der Wassermatrix. Dies wäre auch ein Schutz gegenüber möglichen korrosiven Eigenschaften des Wasserstoffs auf das Leitungssystem.
- Ein System zur fortlaufenden Desinfektion des Rohwassers auch während eines Spülvorganges mit Säure sollte entwickelt werden.
- Die mögliche Migration von Stoffen aus dem Elektrodenmaterial in das Trinkwasser sollte untersucht werden.
- Weitere Untersuchungen zur Klärung der aufgetretenen Wirksamkeit beim Betrieb mit salzarmen Wasser (UO-Wasser).
- Weitgehende Aufklärung aller gebildeten Stoffe/Wirkstoffe.
- Toxikologische Untersuchungen zur systematischen Abklärung der Parameter, die zu Gefährdungspotenzialen führen können.

Danksagung

Die Kooperation wurde von dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und von vier Herstellerfirmen von *In-line*-Elektrolyseanlagen gefördert.

Das Umweltbundesamt dankt für die Förderung und die gute Zusammenarbeit!

Im Besonderen sei auch den technischen Mitarbeitern Frau Klinkmüller, Herr Mudra und Herrn Starzetz auf dem Versuchsfeld Marienfelde des UBA gedankt, die durch ihre tatkräftige Unterstützung die technische Umsetzung der Versuche ermöglichten.

Literatur

AFNOR: Association Française de Normalisation NF T 72-180.

Ames, B.N.; McCann, J.; Yamasaki, E.: Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. *Mutat. Res.* (1975), 31, S. 347-364.

Bank, M. Basiswissen Umwelttechnik. Vogel, 2001.

BiozidV 2012. Doc. 5412/12. Council Directive Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council concerning the making available on the market and use of biocidal products – Outcome of the European Parliament's second reading (Strasbourg, 16 to 19 January 2012).

Bitton, G.: Wastewater Microbiology. 3. Auflage. John Wiley & Sons, 2005.

Bull, R.J.; Reckhow, D.A.; Li, X.; Humpage, A.R.; Joll, C.; Hrudey, S.E.: Potential carcinogenic hazards of non-regulated disinfection by-products: haloquinones, halo-cyclopentene and cyclohexene derivatives, N-halamines, halonitriles, and heterocyclic amines. *Toxicology*, 286(1-3), 2011, 1-19.

Carrillo-Tripp, M.; Shepherd, C. M.; Borelli, I. A.; Venkataraman, S.; Lander, G.; Natarajan, P.; Johnson, J. E.; Brooks, C. L. & Reddy, V. S. **VIPERdb2:** an enhanced and web API enabled relational database for structural virology. *Nucleic Acids Res, Department of Molecular Biology, The Scripps Research Institute, 10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA., 2009, 37, D436-D442.*

Cho M., Chung H., Yoon J.: Disinfection of Water Containing Natural Organic Matter by Using Ozone-Initiated Radical Reactions. *Applied and Environmental Microbiology.* (2003) 69:2284-2291.

Clemen, S.: Betriebshandbuch: Teststand zur Wirksamkeitsprüfung von Desinfektionsverfahren für die Wasseraufbereitung. Umweltbundesamt, Fachgebiet II 3.3 „Trinkwasseraufbereitung“, Berlin, 2006.

Comninellis C. and Guohua C.: Electrochemistry for the Environment. Springer New York Dordrecht Heidelberg London. **Bergmann H.** Page: 163 -205. 2010. ISBN 978-0-387-36922-8

Cortezzo, D.E.; Koziol-Dube, K.; Setlow, B.; Setlow, P.: Treatment with oxidizing agents damages the inner membrane of spores of *Bacillus subtilis* and sensitizes spores to subsequent stress. In: *Journal of Applied Microbiology* 97 (2004), S. 838–852.

Cypionka, H.: Grundlagen der Mikrobiologie, 3. Auflage. Springer-Verlag, 2006.

- DIN EN 1650 (mod.) EN 1276:** *Chemische Desinfektionsmittel und Antiseptika - Quantitativer Suspensionsversuch zur Bestimmung der fungiziden oder levuroziden Wirkung chemischer Desinfektionsmittel und Antiseptika in den Bereichen Lebensmittel, Industrie, Haushalt und öffentliche Einrichtungen - Prüfverfahren und Anforderungen (Phase 2, Stufe 1); Deutsche Fassung EN 1650:2008.*
- DIN EN 1275** *Chemische Desinfektionsmittel und Antiseptika - Quantitativer Suspensionsversuch zur Bestimmung der fungiziden oder levuroziden Wirkung (Basistest) chemischer Desinfektionsmittel und Antiseptika - Prüfverfahren und Anforderungen (Phase 1); Deutsche Fassung EN 1275:2005.*
- DIN EN 1040** *Chemische Desinfektionsmittel und Antiseptika - Quantitativer Suspensionsversuch zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung (Basistest) chemischer Desinfektionsmittel und Antiseptika - Prüfverfahren und Anforderungen (Phase 1); Deutsche Fassung EN 1040:2005.*
- DIN EN ISO 7393-2:** *Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor - Teil 2: Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen. 2000.*
- DIN EN ISO 7899-1:** *Nachweis und Zählung von intestinalen Enterokokken in Oberflächenwasser und Abwasser - Teil 1: Miniaturisiertes Verfahren durch Animpfen in Flüssigmedium (MPN-Verfahren). 1999.*
- DIN EN ISO 9308-3:** *Nachweis und Zählung von Escherichia coli und coliformen Bakterien in Oberflächenwasser und Abwasser - Teil 3: Miniaturisiertes Verfahren durch Animpfen in Flüssigmedium (MPN-Verfahren). 1999.*
- DIN EN 13704:2002-05:** *Chemische Desinfektionsmittel - Quantitativer Suspensionversuch zur Bestimmung der sporiziden Wirkung chemischer Desinfektionsmittel in den Bereichen Lebensmittel, Industrie, Haushalt und öffentliche Einrichtungen - Prüfverfahren und Anforderungen (Phase 2/Stufe 1); Deutsche Fassung EN 13704:2002.*
- DIN EN ISO 10705-1:** *Nachweis und Zählung von Bakteriophagen - Teil 1: Zählung von Spezifischen RNA-Bakteriophagen. 2002.*
- DIN EN ISO 10705-2:** *Nachweis und Zählung von Bakteriophagen - Teil 2: Zählung von somatischen Coliphagen. 2002.*
- DIN EN ISO 21427-2:2009-08:** *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Gentoxizität mit dem In-vitro-Mikrokernstest - Teil 2: Verwendung einer nicht-synchronisierten V79-Zellkulturlinie (ISO 21427-2:2006); Deutsche Fassung EN ISO 21427-2:2009.*
- DIN 38408-3E:** *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) - Teil 3: Bestimmung von Ozon (G 3). 2008.*

- DIN 38408-5:** *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) - Teil 5: Bestimmung von Chlordioxid (G 5).* 1990.
- DVGW-Arbeitsblatt W 224:** *Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid.* 02/2010.
- DVGW-Arbeitsblatt W 229:** *Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor und Hypochloriten.* 05/2008.
- DVGW-Arbeitsblatt W 290:** *Trinkwasserdesinfektion - Einsatz- und Anforderungskriterien.* 2005/02.
- DVGW-Arbeitsblatt W 294-2:** *UV-Geräte zur Desinfektion in der Wasserversorgung; Teil 2: Prüfung von Beschaffenheit, Funktion und Desinfektionswirksamkeit.* 2006.
- DVGW-Merkblatt W 623:** *Dosieranlagen für Desinfektionsmittel bzw. Oxidationsmittel; Dosieranlagen für Chlor.* 09/1991.
- EPA:** United States Environmental Protection Agency (Veranst.): *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.* (1999) EPA 815-R-99-014.
- Gatehouse, D.G.; Wilcox, P.; Forster, R.; Rowland, I.; Callander, R.D.:** Bacterial mutation assays, in *Basic Mutagenicity Tests: UKEMS Recommended Procedures*, Report of the UKEMS Subcommittee on Guidelines for Mutagenicity Testing (Kirkland DJ, ed.), *Cambridge University Press*, Cambridge, (1990) S. 13-61.
- Grützmacher, G.; Bartel, H.; Althoff, H.W.; Clemen, S.:** Prüfung der Wirksamkeit von Stoffen zur Desinfektion bei der Trinkwasseraufbereitung – Der Teststand im Umweltbundesamt. *Bundesgesundheitsblatt* 2, 2007, 340-344.
- Höll, K.:** *Wasser - Nutzung im Kreislauf - Hygiene, Analyse und Bewertung*, 8. Auflage. *De Gruyter*, 2002.
- Hofmann, O.; Hoyer, O.; Schoenen, D.; Wricke, B.:** *Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren*, DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6. *Oldenbourg Industrieverlag*, 2004.
- Hoff, John C.; Akin, Elmer W.:** Microbial resistance to disinfectants: mechanisms and significance. *Environmental Health Perspectives*. 69 (1986), S. 7–13.
- IfSG (Infektionsschutzgesetz) - Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen** Vom 20. Juli 2000 (BGBl. I S. 1045) FNA 2126-13 Zuletzt geändert durch Art. 1 G zur Änd. des InfektionsschutzG und weiterer G vom 28. 7. 2011 (BGBl. I S. 1622).

- INNOVATEC** Gerätetechnik GmbH: Elektrolytische Ozongeneratoren - PEM Technologie.
URL:http://www.innovatec-rheinbach.de/Allgemeine_Verfahrenstechnik.pdf,
verfügbar am 01.06.2012.
- Jeong, J.; Kim, J.Y.; Cho, M.; Choi, W.; Yoon, J.:** Inactivation of Escherichia coli in the electrochemical disinfection process using a Pt anode. *Chemosphere*, 67, 2007, 652-659.
- Maron, D.M. and Ames, B.N.:** Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutat. Res.*, (1983) 113, S. 173-215.
- Müller, C. und Stadelmann, E.:** Kontinuierliche Messung von Chlor und Chlordioxid in der Getränkeindustrie. *Brauwelt*, Sonderdruck der Ausgabe 36/37, 2003, 1128-1132.
- OECD-Guideline for Testing of Chemicals.** (1984) No. 475-478.
- Richardson, S.D.; Plewa, M.J.; Wagner, E.D.; Schoeny, R.; Demarini, D.M.:** Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research* 636(1-3), 2007, 178-242.
- Ronco, C.; Mishkin, G.J.:** Disinfection by Sodium Hypochlorit: Dialysis Applications. *Contributions of Nephrology* 154, 2007, 7-23.
- Roeske, W.:** Trinkwasserdesinfektion; 2. Auflage. Oldenbourg Industrieverlag, 2007.
- Shannon, M.A.; Bohn, P.W.; Elimelech, M.; Georgiadis, J.G.; Mariñas, B.J.; Mayes, A.M.:** Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452 (2008), S. 301–310.
- Tanner, B.D.; Kuwahare, S.; Gerba, C.P.; Reynolds, K.A.:** Evaluation of electrochemically generated ozone for the disinfection of water and wastewater. *Water Science and Technology* 50, 2004, 19-25.
- TNsG:** Technical Notes for Guidance on Dossier Preparation including preparation and valuation of study summaries under Directive 98/8/EC Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market 28 March 2002 Short Title: *TNsG on Preparation of Dossiers and Study Evaluation* PART I DOSSIER PREPARATION.
- Trinkwasserverordnung:** *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch* (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001); Artikel 1 der Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. *BGBI.* I S. 959-980; Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung vom 3. Mai 2011, *BGBI* 2011 Teil I Nr. 21, ausgeben zu Bonn am 11. Mai 2011.

Umweltbundesamt: 16. Änderungsmitteilung zur Liste1 der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001.

Stand: Nov. 2011. URL:

<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwasser/trinkwasseraufbereitung-stoffliste.htm>.

Umweltbundesamt: *Quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von Stoffen zur Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung.* 2010-01(D). URL:

<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwasser/trinkwasseraufbereitung.htm>

Wolfe, R.L.; Stewart, M.H.; Liang, S.; McGuire, M.J.: Disinfection of Model Indicator Organisms in a Drinking Water Pilot Plant by Using PEROXONE. *Applied and Environmental Microbiology* 55, 1989, 2230-2241.

Young, S.B. and Setlow, P.: Mechanisms of killing of *Bacillus subtilis* spores by hypochlorite and chlorine dioxide. *Journal of Applied Microbiology* 95 (2003), Nr. 1, S. 54-67.

Anhänge

Anhang 1 Wasseruntersuchungen

Betriebswasser (Analyse: VWS Deutschland GmbH):

Farbe	farblos	
Trübung	klar	
Bodensatz	ohne	
Geruch	ohne	
Trübung	0,15	FN
Färbung Absorp. Koeff. Hg 436 nm	0,08	1/
spekt. Absorp. Koeff. Hg 254 nm	4,31	1/
elektr. Leitfähigkeit bei 25 °C	122	mS/
pH-Wert / Meßtemperatur	7,13 /	
Sätt.-pH-Wert 12°C DIN 38404-C10-R2	6,88	
Basekapazität bis pH 8,2	0,55	mmol/
Säurekapazität bis pH 4,3	5,82	mmol/
freie Kohlensäure	24,1	mg/
überschüssige Kohlensäure	n.n.	mg/
Carbonathärte	16,30	°d
Gesamthärte	32,34	°d
Aluminium (Al)	0,02	mg/
Barium (Ba)	0,05	mg/
Bor (B)	0,04	mg/
Calcium (Ca)	192,21	mg/
Chrom (Cr)	0,80	µg/
Cobalt (Co)	0,19	µg/
Eisen (Fe) gesamt / filtriert	0,02 /	mg/
Kalium (K)	2,15	mg/
Kupfer (Cu)	0,40	µg/
Lithium (Li)	4,46	mg/
Magnesium (Mg)	17,87	mg/
Mangan (Mn)	0,57	µg/
Molybdän (Mo)	0,85	µg/
Natrium (Na)	51,42	mg/
Nickel (Ni)	4,48	µg/
Silizium (Si)	8,40	mg/
Strontium (Sr)	0,30	mg/
Zink (Zn)	10,19	µg/
Zinn (Sn)	0,03	µg/
Ammonium (NH ₄)	< 0,05	mg/
Bromid (Br)	0,34	mg/
Chlorid (Cl)	90,82	mg/
Fluorid (F)	0,28	mg/
Iodid (I)	n.a.	mg/
Nitrat (NO ₃)	1,00	mg/
Nitrit (NO ₂)	< 0,05	mg/
Phosphat (PO ₄) gesamt	<0,05	mg/
Sulfat (SO ₄)	228,26	mg/
Silikat (SiO ₂) gesamt / gelöst	18,90 /	mg/
Oxidierbarkeit Mn(VII) > Mn(II) als O ₂	1,84	mg/
Kaliumpermanganatverbrauch	7,30	mg/
org. Kohlenstoff TOC / DOC	n.a.	mg/
abfiltrierbare Stoffe 0,45 µm	< 0,50	mg/

W.u.: Wert ungenau, da nicht an Ort und Stelle bestimmt. n.a.: nicht analysiert. n.n.: nicht nachweisbar

Wasser aus der Umkehrosiose (Analyse: VWS Deutschland GmbH):

Farbe	farblos	
Trübung	klar	
Bodensatz	ohne	
Geruch	ohne	
Trübung	0,06	FNU
Färbung Absorp. Koeff. Hg 436 nm	0,02	l/m
spekt. Absorp. Koeff. Hg 254 nm	0,44	l/m
elektr. Leitfähigkeit bei 25 °C	3,5	mS/m
pH-Wert / Meßtemperatur	5,85 / 19,8	
Sätt.-pH-Wert 12°C DIN 38404-C10-R2	n.a.	
Basekapazität bis pH 8,2	0,54	mmol/l
Säurekapazität bis pH 4,3	0,20	mmol/l
freie Kohlensäure	23,8 (W.u.)	mg/l
überschüssige Kohlensäure	23,8	mg/l
Carbonathärte	0,56	°dH
Gesamthärte	0,60	°dH
Aluminium (Al)	<0,02	mg/l
Barium (Ba)	< 0,01	mg/l
Bor (B)	n.a.	mg/l
Calcium (Ca)	3,49	mg/l
Chrom (Cr)	n.a.	µg/l
Cobalt (Co)	n.a.	µg/l
Eisen (Fe) gesamt / filtriert	< 0,02 / < 0,02	mg/l
Kalium (K)	0,06	mg/l
Kupfer (Cu)	< 0,01	µg/l
Lithium (Li)	n.a.	mg/l
Magnesium (Mg)	0,47	mg/l
Mangan (Mn)	< 0,02	µg/l
Molybdän (Mo)	n.a.	µg/l
Natrium (Na)	4,04	mg/l
Nickel (Ni)	n.a.	µg/l
Silizium (Si)	n.a.	mg/l
Strontium (Sr)	< 0,01	mg/l
Zink (Zn)	< 0,01	µg/l
Zinn (Sn)	n.a.	µg/l
Ammonium (NH ₄)	< 0,05	mg/l
Bromid (Br)	< 0,05	mg/l
Chlorid (Cl)	4,33	mg/l
Fluorid (F)	0,09	mg/l
Iodid (I)	n.a.	mg/l
Nitrat (NO ₃)	< 0,50	mg/l
Nitrit (NO ₂)	< 0,05	mg/l
Phosphat (PO ₄) gesamt	< 0,05	mg/l
Sulfat (SO ₄)	3,24	mg/l
Silikat (SiO ₂) gesamt / gelöst	0,76 / 0,63	mg/l
Oxidierbarkeit Mn(VII) > Mn(II) als O ₂	0,80	mg/l
Kaliumpermanganatverbrauch	3,20	mg/l
org. Kohlenstoff TOC / DOC	n.a.	mg/l
abfiltrierbare Stoffe 0,45 µm	< 0,10	mg/l

W.u.: Wert ungenau, da nicht an Ort und Stelle bestimmt. n.a.: nicht analysiert. n.n.: nicht nachweisbar

Anhang 2 Versuchsbedingungen

Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecium</i>	MS2	PRD1	Wasser	Volumenstrom [l/h]	Konzentration Hahn 0 Desinfektionsmittel [mg/l]	Konzentration Hahn 7 Desinfektionsmittel [mg/l]	pH-Wert Zulauf	pH-Wert Ablauf	Temperatur Zulauf [°C]	Temperatur Ablauf [°C]	DOC [mg/l]	Redoxspannung Zulauf [mV]	Redoxspannung Ablauf [mV]	Δ Redoxspannung [mV]	Stromdichte [A/m ²]	Umpolzeit [min]
0180	23.06.09	Anlage A-1						BW	400,0	---	---	7,40	7,42	15,3	16,5	1,99	342	-54	-396	27,1
0181	24.06.09	Anlage A-1						BW	400,0	---	---	7,50	7,56	15,2	16,1	1,99	352	-139	-491	27,1
0182	14.07.09	Anlage A-2				x	BW	394,0	0,517	---	7,44	7,38	15,2	16,0	1,96	362	-77	-439	37,9	120,0
0183	22.07.09	Anlage A-2	x	x	x		BW	415,0	0,002	0,017	7,44	7,41	14,2	16,1	2,38	351	-189	-540	37,9	120,0
0184	22.07.09	Anlage A-2	x	x	x		BW	410,0	0,485	0,133	7,44	7,41	14,2	16,1	2,38	351	-189	-540	37,9	120,0
0185	22.07.09	Anlage A-2	x	x	x		BW	408,0	0,503	0,147	7,44	7,41	14,2	16,1	2,38	351	-189	-540	37,9	120,0
0186	29.07.09	Anlage A-2				x	BW	392,0	0,477	---	7,52	7,50	13,9	16,0	2,48	330	-117	-447	37,9	120,0
0187	29.07.09	Anlage A-2				x	BW	390,0	0,509	---	7,52	7,50	13,9	16,0	2,48	330	-117	-447	37,9	120,0
0188	01.09.09	Anlage B-1	x	x	x		BW	396,0	0,031	0,005	7,63	7,65	13,8	17,2	1,96	427	108	-319	< 25,0	10,0
0189	01.09.09	Anlage B-1	x	x	x		BW	396,0	0,032	0,005	7,63	7,65	13,8	17,2	1,96	427	108	-319	< 25,0	10,0
0190	01.09.09	Anlage B-1				x	BW	403,0	0,030	0,005	7,63	7,65	13,8	17,2	1,96	427	108	-319	< 25,0	10,0
0191	01.09.09	Anlage B-1				x	BW	404,0	0,032	0,021	7,63	7,65	13,8	17,2	1,96	427	108	-319	< 25,0	10,0
0192	03.09.09	Anlage B-1	x	x	x		BW	108,0	0,127	0,011	7,58	7,62	16,7	20,7	1,96	368	23	-345	< 25,0	10,0
0193	03.09.09	Anlage B-1	x	x	x		BW	111,0	0,146	0,012	7,58	7,62	16,9	20,8	1,96	360	23	-337	< 25,0	10,0
0194	03.09.09	Anlage B-1	x	x	x		BW	110,0	0,079	0,015	7,58	7,62	18,7	20,8	1,96	356	24	-332	< 25,0	10,0
0195	03.09.09	Anlage B-1				x	BW	106,0	0,104	0,001	7,65	7,69	16,9	20,6	1,96	368	24	-344	< 25,0	10,0
0196	03.09.09	Anlage B-1				x	BW	106,0	0,141	0,015	7,64	7,69	17,0	20,6	1,96	365	24	-341	< 25,0	10,0
0197	03.09.09	Anlage B-1				x	BW	109,0	0,083	0,024	7,65	7,70	17,0	20,6	1,96	360	24	-336	< 25,0	10,0
0198	30.09.09	Anlage B-2	x	x	x		BW	403,0	0,409	0,120	7,64	7,67	16,3	17,7	2,02	372	-423	-795	25,0	1,5
0199	30.09.09	Anlage B-2	x	x	x		BW	403,0	0,412	0,053	7,64	7,67	16,3	17,8	2,02	372	-423	-795	25,0	1,5
0200	30.09.09	Anlage B-2				x	BW	403,0	0,402	0,049	7,64	7,67	16,3	17,7	2,02	372	-423	-795	25,0	1,5
0201	30.09.09	Anlage B-2				x	BW	403,0	0,546	0,170	7,64	7,67	16,3	17,8	2,02	372	-423	-795	25,0	1,5
0202	20.10.09	Anlage B-2	x	x	x		UOW	400,0	0,035	0,018	6,86	6,91	14,3	15,4	---	446	173	-273	25,0	1,5
0203	20.10.09	Anlage B-2	x	x	x		UOW	400,0	0,035	0,018	6,86	6,91	14,3	15,4	---	446	173	-273	25,0	1,5
0204	20.10.09	Anlage B-2	x	x	x		UOW	400,0	0,035	0,018	6,86	6,91	14,3	15,4	---	446	173	-273	25,0	1,5

Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecium</i>	MS2	PRD1	Wasser	Volumenstrom [l/h]	Konzentration Hahn 0 Desinfektionsmittel [mg/l]	Konzentration Hahn 7 Desinfektionsmittel [mg/l]	pH-Wert Zulauf	pH-Wert Ablauf	Temperatur Zulauf [°C]	Temperatur Ablauf [°C]	DOC [mg/l]	Redoxspannung Zulauf [mV]	Redoxspannung Ablauf [mV]	Δ Redoxspannung [mV]	Stromdichte [A/m ²]	Umpolzeit [min]
0205	20.10.09	Anlage B-2	x	x	x		UOW	400,0	0,035	0,018	6,86	6,91	14,3	15,4	---	446	173	-273	25,0	1,5
0206	20.10.09	Anlage B-2	x	x	x		UOW	400,0	0,035	0,018	6,86	6,91	14,3	15,4	---	446	173	-273	25,0	1,5
0207	20.10.09	Anlage B-2				x	UOW	400,0	0,035	0,018	6,91	6,93	14,4	15,2	---	442	168	-274	25,0	1,5
0208	20.10.09	Anlage B-2				x	UOW	400,0	0,035	0,018	6,91	6,93	14,4	15,2	---	442	168	-274	25,0	1,5
0209	20.10.09	Anlage B-2				x	UOW	400,0	0,035	0,018	6,91	6,93	14,4	15,2	---	442	168	-274	25,0	1,5
0214	01.12.09	Anlage B-X	x	x	x		UOW	211,0	0,085	0,071	6,72	6,63	13,9	15,2	---	452	238	-214	4,3	---
0215	01.12.09	Anlage B-X	x	x	x		UOW	211,0	0,087	0,079	6,72	6,63	13,9	15,2	---	452	238	-214	4,3	---
0216	01.12.09	Anlage B-X	x	x	x		UOW	211,0	0,085	0,070	6,72	6,63	13,9	15,2	---	452	238	-214	4,3	---
0217	01.12.09	Anlage B-X				x	UOW	211,0	0,089	0,078	6,77	6,62	14,0	15,3	---	455	243	-212	4,3	---
0218	01.12.09	Anlage B-X				x	UOW	211,0	0,085	0,073	6,77	6,62	14,0	15,3	---	455	243	-212	4,3	---
0219	01.12.09	Anlage B-X				x	UOW	211,0	0,089	0,079	6,77	6,62	14,0	15,3	---	455	243	-212	4,3	---
0220	07.12.09	Anlage B-3					BW	405,0	1,367	0,971	7,76	7,71	12,0	13,6	1,74	378	676	298	50,0	10,0
0221	07.04.10	Anlage D	x	x	x		BW	980,0	0,401	0,053	7,45	7,37	11,6	13,0	2,37	335	-186	-521	? (3 A)	---
0222	07.04.10	Anlage D	x	x	x		BW	980,0	0,370	0,050	7,45	7,37	11,6	13,1	2,37	338	-186	-524	? (3 A)	---
0223	07.04.10	Anlage D	x	x	x		BW	980,0	0,091	0,000	7,45	7,39	11,5	13,1	2,37	341	-134	-475	? (0,5 A)	---
0224	07.04.10	Anlage D				x	BW	980,0	0,335	0,025	7,45	7,37	11,6	13,1	2,37	345	-170	-515	? (3 A)	---
0225	07.04.10	Anlage D				x	BW	980,0	0,322	0,019	7,45	7,37	11,5	13,1	2,37	345	-161	-506	? (3 A)	---
0226	07.04.10	Anlage D				x	BW	980,0	0,084	0,000	7,45	7,37	11,5	13,1	2,37	352	-165	-517	? (0,5 A)	---
0227	26.05.10	Anlage D	x	x	x		BW	1000,0	0,248	0,009	7,45	7,30	13,6	15,5	2,10	201	-135	-336	? (3 A)	---
0228	26.05.10	Anlage D	x	x	x		BW	991,0	0,266	0,008	7,45	7,30	13,2	14,9	2,10	198	-126	-324	? (3 A)	---
0229	26.05.10	Anlage D				x	BW	991,0	0,217	0,004	7,45	7,30	13,4	15,0	2,10	249	-138	-387	? (3 A)	---
0230	26.05.10	Anlage D				x	BW	991,0	0,222	0,007	7,45	7,30	13,4	15,0	2,10	252	-130	-382	? (3 A)	---
0290	17.11.10	Anlage C	x	x	x		BW	1002,0	0,498	0,188	7,5	7,5	16	15,9	2,14	452	-76	-528		---
0291	17.11.10	Anlage C	x	x	x		BW	1002,0	0,485	0,174	7,56	7,58	16,1	15,9	2,14	455	-87	-542		---
0292	17.11.10	Anlage C	x	x	x		BW	1002,0	0,477	0,165	7,50	7,60	16,0	16,0	2,14	453	-96	-549		---
0293	17.11.10	Anlage C	x	x	x		BW	1001,0	0,448	0,206	7,57	7,59	16,1	16,0	2,14	453	-99	-552		---

Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecium</i>	MS2	PRD1	Wasser	Volumenstrom [l/h]	Konzentration Hahn 0 Desinfektionsmittel [mg/l]	Konzentration Hahn 7 Desinfektionsmittel [mg/l]	pH-Wert Zulauf	pH-Wert Ablauf	Temperatur Zulauf [°C]	Temperatur Ablauf [°C]	DOC [mg/l]	Redoxspannung Zulauf [mV]	Redoxspannung Ablauf [mV]	Δ Redoxspannung [mV]	Stromdichte [A/m ²]	Umpolzeit [min]
0294	24.11.10	Anlage C	x	x	x		BW	1006,0	0,460	0,163	7,50	7,40	14,6	14,7	2,13	496	-66	-562		---
0295	24.11.10	Anlage C	x	x	x		BW	1004,0	0,451	0,139	7,57	7,41	14,7	14,7	2,13	493	-76	-569		---
0296	24.11.10	Anlage C	x	x	x		BW	1005,0	0,437	0,129	7,58	7,41	14,7	14,7	2,13	490	-84	-574		---
0309	14.12.10	Anlage C	x	x	x		BW	1002,0	0,339	0,077	7,50	7,57	14,5	14,1	2,48	431	-68	-499		---
0310	14.12.10	Anlage C	x	x	x		BW	1000,0	0,341	0,077	7,50	7,57	14,5	14,1	2,48	432	-71	-503		---
0311	14.12.10	Anlage C	x	x	x		BW	1000,0	0,337	0,081	7,49	7,57	14,4	14,2	2,48	435	-73	-508		---
0312	26.01.11	Anlage C					BW	1073,0	0,434	0,091	7,40	7,65	14,7	14,2	2,07	507	-185	-692		---
0313	26.01.11	Anlage C					STW	1024,0	0,170	0,001	7,44	7,72	14,4	14,5	2,77	572	-95	-667		---
0314	26.01.11	Anlage C					STW	1021,0	0,433	0,050	7,43	7,70	14,3	14,0	2,77	575	-132	-707		---
0315	26.01.11	Anlage C					STW	1021,0			7,42	7,72	14,3	14,1	2,77	583	21	-562		---
0316	26.04.11	Anlage C					BW	999,0	1,070		7,00	7,12	11,5	12,5		380	-406	-786		---
0317	26.04.11	Anlage C					BW	999,0	1,070		7,00	7,12	11,5	12,5		380	-406	-786		---
0318	27.04.11	Anlage C					BW	1011,0	0,670		7,00	7,09	11,3	12,4		368	-354	-722		---
0319	27.04.11	Anlage C					BW	981,0	0,670		7,00	7,08	11,6	12,6		380	-355	-735		---
0320	28.04.11	Anlage C					BW	980,0	0,600		7,00	7,09	11,5	12,5		466	-356	-822		---
0321	28.04.11	Anlage C					BW	985,0	0,580		7,00	7,10	11,6	12,5		490	-338	-828		---
0322	29.04.11	Anlage C					BW	1008,0	0,590		7,00	7,11	11,5	12,3		568	-315	-883		---
0323	29.04.11	Anlage C					BW	1006,0	0,580		7,00	7,11	11,5	12,8	2,37	569	-296	-865		---
0324	02.05.11	Anlage C					BW	1010,0	0,570		7,00	7,13	11,3	14,6	2,38	611	-136	-747		---
0326	03.05.11	Anlage C					BW	1004,0	0,570		7,00	7,10	11,5	12,7		617	-200	-817		---
0327	04.05.11	Anlage C					BW	986,0	0,520		7,00	7,09	11,4	12,3		620	-178	-798		---
0328	05.05.11	Anlage C					BW	990,0	0,650		7,01	7,10	11,4	12,8		637	-58	-695		---
0329	06.05.11	Anlage C					BW	988,0	0,620		7,01	7,11	11,5	12,8		639	-170	-809		---
0330	09.05.11	Anlage C					BW	992,0	0,600		7,02	7,11	11,6	13,2		650	-94	-744		---
0331	10.05.11	Anlage C					BW	998,0	0,470		7,02	7,11	11,4	13,2		651	-137	-788		---
0332	11.05.11	Anlage C					BW	995,0	0,492		7,02	7,10	11,7	13,1		655	-165	-820		---

Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecium</i>	MS2	PRD1	Wasser	Volumenstrom [l/h]	Konzentration Hahn 0 Desinfektionsmittel [mg/l]	Konzentration Hahn 7 Desinfektionsmittel [mg/l]	pH-Wert Zulauf	pH-Wert Ablauf	Temperatur Zulauf [°C]	Temperatur Ablauf [°C]	DOC [mg/l]	Redoxspannung Zulauf [mV]	Redoxspannung Ablauf [mV]	Δ Redoxspannung [mV]	Stromdichte [A/m²]	Umpolzeit [min]
0333	12.05.11	Anlage C					BW	993,0	0,494		7,02	7,10	11,6	13,2		658	-130	-788		---
0334	13.05.11	Anlage C					BW	1004,0	0,465		7,03	7,10	11,7	13,2		665	-104	-769		---
0335	16.05.11	Anlage C					BW	980,0	0,440		7,05	7,13	11,6	12,8		682	-11	-693		---
0336	17.05.11	Anlage C					BW	985,0	0,580		7,04	7,12	11,7	13,1		703	-202	-905		---
0337	18.05.11	Anlage C					BW	999,0	0,580		7,04	7,07	11,6	13,1		302	-186	-488		---
0338	19.05.11	Anlage C					BW	992,0	0,390		7,04	7,09	11,6	13,3		366	-195	-561		---
0339	20.05.11	Anlage C					BW	990,0	0,590		7,04	7,10	11,6	13,2		256	-167	-423		---
0340	23.05.11	Anlage C					BW	988,0	0,520		7,05	7,09	11,6	13,3		500	-141	-641		---
0341	24.05.11	Anlage C					BW	995,0	0,510		7,08	7,13	11,8	13,5		609	-123	-732		---
0342	25.05.11	Anlage C					BW	988,0	0,500		7,05	7,11	11,6	12,9		284	-272	-556		---
0343	26.05.11	Anlage C					BW	975,0	0,540		7,01	7,07	11,6	13,3		291	-244	-535		---
0344	27.05.11	Anlage C					BW	1043,0	0,470		7,02	7,09	11,6	13,8		153	-33	-186		---
0345	30.05.11	Anlage C					BW	1038,0	0,500		7,00	7,10	11,7	13,5	2,31	422	-74	-496		---
0346	14.06.11	Anlage A-2					BW/UOW	197,0	1,220		6,70	7,19	16,0	19,5		261	272	11		~ 120
0347	15.06.11	Anlage A-2					BW/UOW	205,0	1,350		7,21	7,31	17,0	19,5	1,80	546	56	-490		~ 120
0348	15.06.11	Anlage A-2					BW/UOW	205,0	1,360		7,29	7,36	16,6	19,7		274	19	-255		~ 120
0349	16.06.11	Anlage A-2					BW/UOW	202,0	1,020		7,52	7,54	18,0	21,3		192	77	-115		~ 120
0350	17.06.11	Anlage A-2					BW/UOW	206,0	1,270		7,79	7,76	19,0	21,5		487	12	-475		~ 120
0351	20.06.11	Anlage A-2					BW/UOW	27,0	3,600				21,0	21,0	1,89					~ 120
0352	21.06.11	Anlage C					BW	998,0	1,210		7,01	7,09	11,6	13,0	2,66	342	-286	-628		---
0353	22.06.11	Anlage C					BW	1000,0	0,880		7,01	7,03	11,6	12,8		280	-138	-418		---
0354	23.06.11	Anlage C					BW	996,0	0,680		7,01	7,05	11,6	13,2		387	-176	-563		---
0355	24.06.11	Anlage C					BW	1012,0	0,760		6,97	7,03	11,5	12,8		217	-114	-331		---
0356	27.06.11	Anlage C					BW	998,0	0,850		7,00	7,05	11,6	12,9		214	-13	-227		---
0357	28.06.11	Anlage C					BW	990,0	0,770		7,02	7,09	11,7	12,7		240	-170	-410		---
0358	29.06.11	Anlage C					BW	1018,0	0,800		7,01	7,08	11,7	12,9		326	-244	-570		---

Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecium</i>	MS2	PRD1	Wasser	Volumenstrom [l/h]	Konzentration Hahn 0 Desinfektionsmittel [mg/l]	Konzentration Hahn 7 Desinfektionsmittel [mg/l]	pH-Wert Zulauf	pH-Wert Ablauf	Temperatur Zulauf [°C]	Temperatur Ablauf [°C]	DOC [mg/l]	Redoxspannung Zulauf [mV]	Redoxspannung Ablauf [mV]	Δ Redoxspannung [mV]	Stromdichte [A/m ²]	Umpolzeit [min]
0359	30.06.11	Anlage C					BW	1023,0	0,780		7,01	7,07	11,7	12,6		422	-241	-663		--
0360	01.07.11	Anlage C					BW	1023,0	0,640		7,01	7,06	11,6	13,0		497	-243	-740		--
0361	04.07.11	Anlage C					BW	1028,0	0,740		7,01	7,07	11,5	12,2		614	77	-537		--
0362	05.07.11	Anlage C					BW	1013,0	0,770		7,02	7,07	11,6	12,5		226	51	-175		--
0363	06.07.11	Anlage C					BW	1028,0	0,780		7,02	7,09	11,7	13,1		302	-264	-566		--
0364	07.07.11	Anlage C					BW	1010,0	0,790		7,02	7,07	11,6	9,0		377	-264	-641		--
0365	08.07.11	Anlage C					BW	1030,0	0,750		7,00	7,10	11,6	12,9		432	-215	-647		--
0366	11.07.11	Anlage C					BW	922,0	0,810		7,04	7,11	11,5	12,8		216	-25	-241		--
0367	12.07.11	Anlage C					BW	1015,0	0,690		6,97	7,03	11,7	13,6		288	-148	-436		--
0368	13.07.11	Anlage C					BW	997,0	0,780		6,95	7,03	11,6	13,3		336	-71	-407		--
0369	14.07.11	Anlage C					BW	976,0	0,730		6,95	7,01	11,6	13,0		189	-67	-256		--
0370	15.07.11	Anlage C					BW	1043,0	0,770		6,96	7,01	11,6	12,9		240	-81	-321		--
0371	18.07.11	Anlage C					BW	1091,0	0,700		7,01	7,05	11,5	12,9		229	-409	-638		--
0372	19.07.11	Anlage C					BW	1049,0	0,700		7,02	7,03	11,5	12,9		296	-341	-637		--
0373	20.07.11	Anlage C					BW	1001,0	0,720		7,03	7,03	11,5	12,9		352	-275	-627		--
0374	21.07.11	Anlage C					BW	1009,0	0,720		7,03	7,03	11,5	13,1		442	-203	-645		--
0375	22.07.11	Anlage C					BW	997,0	0,700		7,03	7,03	11,6	12,7		229	-49	-278		--
0376	26.07.11	Anlage C					BW	928,0	0,540		7,05	7,04	11,4	12,7		243	-226	-469		--
0377	04.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	198,0	0,17 - 0,88		7,66	7,79	18,7	20,8		390	392	2		10,0
0378	05.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	197,0	0,186 - 0,998		7,85	8,10	19,2	21,3		357	-289	-646		10,0
0379	06.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	207,0	0,12 - 0,88		7,93	8,08	19,6	21,3		344	-44	-388		10,0
0380	07.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	207,0	0,23 - 0,84		7,94	8,14	19,8	21,0		353	-24	-377		10,0
0381	10.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	200,0	0,23 - 0,90		7,87	8,09	17,2	18,8		360	-38	-398		10,0
0382	11.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	210,0	0,13 - 0,862		7,93	8,08	17,8	19,8		361	28	-333		10,0
0383	12.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	209,0	0,02 - 0,92		7,36	7,58	14,7	17,2		415	42	-373		10,0
0384	13.10.12	Anlage B-4					BW/UOW: 20 ^{min} H ₂ O ₂	205,0	0,10 - 0,88		7,59	7,82	15,6	18,4		384	14	-370		10,0

Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecium</i>	MS2	PRD1	Wasser	Volumenstrom [l/h]	Konzentration Hahn 0 Desinfektionsmittel [mg/l]	Konzentration Hahn 7 Desinfektionsmittel [mg/l]	pH-Wert Zulauf	pH-Wert Ablauf	Temperatur Zulauf [°C]	Temperatur Ablauf [°C]	DOC [mg/l]	Redoxspannung Zulauf [mV]	Redoxspannung Ablauf [mV]	Δ Redoxspannung [mV]	Stromdichte [A/m ²]	Umpolzeit [min]
0385	14.10.12	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	199,0	0,2 - 0,88		7,86	8,09	16,7	18,7		347	13	-334		10,0
0386	17.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	210,0	0,05 - 0,89		7,71	7,70	15,7	18,7		374	-3	-377		10,0
0387	18.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	195,0	0,19 - 0,99		7,83	7,85	16,1	19,0		357	-9	-366		10,0
0388	20.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	198,0	0,14 - 1,0		7,43	7,65	15,1	16,9		424	45	-379		10,0
0389	21.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	200,0	0,11 - 0,99		7,67	7,92	15,8	17,6		391	21	-370		10,0
0390	24.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	203,0	0,22 - 0,93		7,83	8,13	16,0	17,7		373	26	-347		10,0
0391	25.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	205,0	0,21 - 0,91		7,37	8,06	14,2	17,6		89	77	-12		10,0
0392	26.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	205,0	0,40 - 0,95		7,69	7,67	15,0	16,7		-37	69	106		10,0
0393	27.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	190,0	0,12 - 1,03		7,76	7,94	16,0	17,6		-118	32	150		10,0
0394	28.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	201,0	0,08 - 0,95		7,91	8,14	16,7	18,2		-125	0	125		10,0
0395	31.10.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	199,0	0,24 - 0,94		7,85	8,05	16,3	18,3		404	4	-400		10,0
0396	01.11.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	197,0	0,07 - 0,84		7,99	8,12	17,5	19,3		381	0	-381		10,0
0397	02.11.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	202,0	0,10 - 0,97		7,34	7,54	14,2	17,4		390	26	-364		10,0
0398	03.11.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	208,0	0,09 - 0,91		7,65	7,75	15,3	17,9		439	-76	-515		10,0
0399	04.11.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	200,0	0,08 - 0,92		7,91	8,04	16,3	18,1		403	-17	-420		10,0
0400	07.11.11	Anlage B-4					BW/UOW; 20 ^o NH	201,0	0,08 - 0,90		7,98	8,13	16,5	18,3		415	1	-414		10,0
0401	16.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	200,0	0,910		7,22	7,43	13,1	15,1		504	-99	-603		~ 180
0402	17.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	200,1	1,000		7,66	7,83	14,0	15,5		460	-280	-740		~ 180
0403	18.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	194,0	0,930		7,34	7,63	13,4	14,5		491	-225	-716		~ 180
0404	21.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	213,0	0,770		8,00	8,20	16,0	17,0		406	-52	-458		~ 180
0405	22.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	191,0	0,750		7,21	7,46	12,9	14,9		494	7	-487		~ 180
0406	23.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	189,0	0,890		7,57	7,80	13,8	15,4		443	-12	-455		~ 180
0407	24.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	190,0	0,780		7,94	8,14	14,8	16,0		395	-31	-426		~ 180
0408	25.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	204,0	0,710		8,09	8,24	15,7	16,8		388	-41	-429		~ 180
0409	28.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	199,0	0,750		8,08	8,19	15,0	16,8		394	-13	-407		~ 180
0410	29.11.11	Anlage A-3					BW/UOW; 20 ^o NH	205,0	0,740		7,28	7,58	13,2	14,6		459	22	-437		~ 180

Anhang 3 Ct-Wert-Tabellen

Tabelle 15) Ct-Werte und Reduktionsdaten für *Escherichia coli*

<i>Escherichia coli</i>										
Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	Reduktionszeit für zwei log-Stufen [min]	mittlere Konzentration Desinfektionsmittel [mg/l]	CT _{99%} -Wert (min·mg/l)	Reduktionszeit für <i>eine</i> log-Stufe [min]	Reduktionszeit für <i>zwei</i> log-Stufen [min]	Reduktionszeit für <i>drei</i> log-Stufen [min]	Reduktionszeit für <i>vier</i> log-Stufen [min]	Nachweis bis Hahn
V0182	02.07.09	Anlage A-2	0,355	0,497	0,176	0,178	0,355	0,591	1,627	4
V0185	22.07.09	Anlage A-2	1,395	0,002	0,003					8
V0186	22.07.09	Anlage A-2	0,185	0,377	0,070	0,143	0,286	0,417	0,509	2
V0187	22.07.09	Anlage A-2	0,219	0,460	0,101	0,110	0,219	0,329	0,454	1
V0190	01.09.09	Anlage B-1	4,197	0,028	0,118	26,314				8
V0191	01.09.09	Anlage B-1	3,840	0,031	0,117					8
V0194	03.09.09	Anlage B-1	0,685	0,123	0,084	0,342	0,685	1,027	1,369	0
V0195	03.09.09	Anlage B-1	0,689	0,139	0,096	0,345	0,689	1,034	1,378	0
V0196	03.09.09	Anlage B-1	0,580	0,081	0,047	1,748	2,038	2,328	3,030	2
V0200	30.09.09	Anlage B-2	0,277	0,401	0,111	0,139	0,277	0,416	0,571	1
V0201	30.09.09	Anlage B-2	0,249	0,407	0,101	0,124	0,249	0,373	0,506	1
V0204	20.10.09	Anlage B-2	0,228	0,035	0,008	0,114	0,228	0,342		1
V0205	20.10.09	Anlage B-2	0,196	0,035	0,007	0,098	0,196	0,294	0,392	1
V0206	20.10.09	Anlage B-2	0,182	0,035	0,006	0,091	0,182	0,274	0,365	1
V0214	01.12.09	Anlage B-X	0,361	0,085	0,031	0,180	0,361	0,541	0,722	0
V0215	01.12.09	Anlage B-X	0,360	0,087	0,031	0,180	0,360	0,540	0,720	0
V0216	01.12.09	Anlage B-X	0,351	0,086	0,030	0,175	0,351	0,526	0,702	0
V0221	07.04.10	Anlage D	0,21	0,358	0,041	0,14	0,27	0,33	0,44	4
V0222	07.04.10	Anlage D	0,15	0,358	0,054	0,10	0,20	0,29	0,37	4
V0227	26.05.10	Anlage D	0,11	0,239	0,026	0,27	0,32	0,39	0,48	3
V0228	26.05.10	Anlage D	0,06	0,259	0,015	0,19	0,29	0,32	0,35	2
V0290	17.11.10	Anlage C	0,16	0,498	0,077	0,08	0,16	0,23	0,32	3
V0291	17.11.10	Anlage C	0,16	0,480	0,075	0,09	0,17	0,26	0,34	3
V0292	17.11.10	Anlage C	0,10	0,472	0,048	0,09	0,18	0,27	0,33	1
V0293	17.11.10	Anlage C	0,18	0,448	0,083	0,09	0,18	0,28	0,39	3
V0294	17.11.10	Anlage C	0,13	0,460	0,060	0,06	0,13	0,19	0,26	1
V0295	17.11.10	Anlage C	0,13	0,451	0,059	0,07	0,13	0,20	0,26	2
V0296	24.11.10	Anlage C	0,14	0,437	0,060	0,07	0,14	0,21	0,28	1
V0309	14.12.10	Anlage C	0,08	0,333	0,028	0,15	0,29	0,34	0,38	2
V0310	14.12.10	Anlage C	0,07	0,333	0,025	0,15	0,29	0,33	0,37	2
V0311	14.12.10	Anlage C	0,08	0,333	0,027	0,17	0,30	0,34	0,38	2

Tabelle 16) Ct-Werte und Reduktionsdaten für *Enterococcus faecium*

<i>Enterococcus faecium</i>										
Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	Reduktionszeit für zwei log-Stufen [min]	mittlere Konzentration Desinfektionsmittel [mg/l]	CT _{99%} -Wert (min·mg/l)	Reduktionszeit für <i>eine</i> log-Stufe [min]	Reduktionszeit für <i>zwei</i> log-Stufen [min]	Reduktionszeit für <i>drei</i> log-Stufen [min]	Reduktionszeit für <i>vier</i> log-Stufen [min]	Nachweis bis Hahn
V0185	22.07.09	Anlage A-2	14,895	0,004	0,059					8
V0186	22.07.09	Anlage A-2	0,271	0,434	0,118	0,135	0,271	0,414	0,707	2
V0187	22.07.09	Anlage A-2	0,247	0,460	0,113	0,123	0,247	0,370	0,616	2
V0190	01.09.09	Anlage B-1	11,767	0,028	0,329					8
V0191	01.09.09	Anlage B-1	18,790	0,031	0,573					8
V0194	03.09.09	Anlage B-1	0,781	0,123	0,096	0,390	0,781	1,171	1,562	0
V0195	03.09.09	Anlage B-1	0,775	0,139	0,108	0,388	0,775	1,163	1,551	0
V0196	03.09.09	Anlage B-1	0,708	0,081	0,057	1,393	1,883	2,236	2,590	1
V0200	30.09.09	Anlage B-2	0,212	0,401	0,085	0,106	0,212	0,318	0,424	0
V0201	30.09.09	Anlage B-2	0,214	0,407	0,087	0,107	0,214	0,322	0,429	0
V0204	20.10.09	Anlage B-2	0,275	0,035	0,010	0,138	0,275	0,413		0
V0205	20.10.09	Anlage B-2	0,198	0,035	0,007	0,099	0,198	0,297	0,396	0
V0206	20.10.09	Anlage B-2	0,191	0,035	0,007	0,096	0,191	0,287	0,382	0
V0214	01.12.09	Anlage B-X	0,444	0,085	0,038	0,222	0,444	0,667	57,932	0
V0215	01.12.09	Anlage B-X	0,400	0,087	0,035	0,200	0,400	0,601	0,801	0
V0216	01.12.09	Anlage B-X	0,401	0,086	0,034	0,200	0,401	0,601	0,802	0
V0221	07.04.10	Anlage D	0,10	0,358	0,034	0,22	0,31	0,36	0,54	4
V0222	07.04.10	Anlage D	0,21	0,358	0,075	0,12	0,24	0,34	0,54	4
V0227	26.05.10	Anlage D	0,10	0,239	0,024	0,27	0,32	0,38	0,53	3
V0228	26.05.10	Anlage D	0,10	0,259	0,025	0,24	0,31	0,36	0,50	4
V0290	17.11.10	Anlage C	0,15	0,498	0,076	0,08	0,15	0,23	0,32	0
V0291	17.11.10	Anlage C	0,14	0,485	0,068	0,07	0,14	0,21	0,28	0
V0292	17.11.10	Anlage C	0,17	0,477	0,080	0,08	0,17	0,25	0,34	1
V0293	17.11.10	Anlage C	0,15	0,448	0,069	0,08	0,15	0,23	0,32	1
V0294	17.11.10	Anlage C	0,15	0,460	0,068	0,07	0,15	0,22	0,30	0
V0295	17.11.10	Anlage C	0,15	0,451	0,066	0,07	0,15	0,22	0,29	1
V0296	24.11.10	Anlage C	0,16	0,437	0,072	0,08	0,16	0,25	0,33	1
V0309	14.12.10	Anlage C	0,10	0,333	0,032	0,22	0,32	0,37	0,59	2
V0310	14.12.10	Anlage C	0,10	0,333	0,034	0,15	0,29	0,34	0,40	2
V0311	14.12.10	Anlage C	0,07	0,333	0,023	0,23	0,32	0,35	0,38	1

Tabelle 17) Ct-Werte und Reduktionsdaten für den Bakteriophagen MS2

MS2										
Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	Reduktionszeit für zwei log-Stufen [min]	mittlere Konzentration Desinfektionsmittel [mg/l]	CT _{99%} -Wert (min·mg/l)	Reduktionszeit für <i>eine</i> log-Stufe [min]	Reduktionszeit für <i>zwei</i> log-Stufen [min]	Reduktionszeit für <i>drei</i> log-Stufen [min]	Reduktionszeit für <i>vier</i> log-Stufen [min]	Nachweis bis Hahn
V0182	02.07.09	Anlage A-2	1,719	0,443	0,762	1,358	3,809			3
V0183	14.07.09	Anlage A-2	0,843	0,443	0,374	1,179	1,601	2,022		3
V0185	22.07.09	Anlage A-2	17,106	0,004	0,060					8
V0186	22.07.09	Anlage A-2	1,384	0,348	0,482	0,985	1,677	2,719		4
V0187	22.07.09	Anlage A-2	1,108	0,370	0,410	0,803	1,357	1,911		3
V0190	01.09.09	Anlage B-1	92,740	0,018	1,623					8
V0191	01.09.09	Anlage B-1	108,264	0,020	2,111					8
V0194	03.09.09	Anlage B-1	2,277	0,116	0,263	2,233	4,391			5
V0195	03.09.09	Anlage B-1	2,525	0,123	0,309	2,071	6,230			5
V0196	03.09.09	Anlage B-1	2,899	0,081	0,233	2,448	10,701			5
V0200	30.09.09	Anlage B-2	1,291	0,380	0,491	0,866	1,511	2,157		4
V0201	30.09.09	Anlage B-2	1,050	0,401	0,422	0,737	1,497			3
V0204	20.10.09	Anlage B-2	9,136	0,035	0,319	7,727	15,776			7
V0205	20.10.09	Anlage B-2	4,661	0,035	0,163	6,232	13,332	20,432		7
V0206	20.10.09	Anlage B-2	7,051	0,035	0,247					7
V0214	01.12.09	Anlage B-X	1,730	0,085	0,146	0,895	4,320	6,519	9,132	6
V0215	01.12.09	Anlage B-X	1,790	0,087	0,157	0,933	4,508	6,795	9,373	6
V0216	01.12.09	Anlage B-X	1,682	0,086	0,144	0,851	4,228	6,579	10,001	5
V0227	26.05.10	Anlage D	1,97	0,214	0,422	2,29				8
V0228	26.05.10	Anlage D	2,04	0,091	0,185	2,16				8
V0290	17.11.10	Anlage C	0,44	0,496	0,218	0,38	0,79	1,15	1,51	4
V0291	17.11.10	Anlage C	0,67	0,480	0,320	0,49	0,90	1,26	1,73	4
V0292	17.11.10	Anlage C	0,73	0,414	0,300	0,56	0,95	1,31	1,87	4
V0293	17.11.10	Anlage C	0,75	0,389	0,291	0,60	0,97	1,35	1,92	5
V0294	17.11.10	Anlage C	0,69	0,453	0,314	0,70	1,26	1,79	2,31	4
V0295	17.11.10	Anlage C	1,00	0,383	0,384	0,82	1,33	1,84	2,35	5
V0296	24.11.10	Anlage C	0,97	0,370	0,358	0,84	1,33	1,82	2,32	5
V0309	14.12.10	Anlage C	1,22	0,240	0,292	1,21	1,98	2,84	4,39	5
V0310	14.12.10	Anlage C	1,23	0,243	0,298	1,17	1,95	2,75	4,29	6
V0311	14.12.10	Anlage C	1,21	0,235	0,284	1,05	1,81	2,42	3,99	6

Tabelle 18) Ct-Werte und Reduktionsdaten für den Bakteriophagen PRD1

PRD1										
Versuchsnummer	Datum	Desinfektionsverfahren	Redukionszeit für zwei log-Stufen [min]	mittlere Konzentration Desinfektionsmittel [mg/l]	CT _{99%} -Wert [(min·mg)/l]	Redukionszeit für <i>eine</i> log-Stufe [min]	Redukionszeit für <i>zwei</i> log-Stufen [min]	Redukionszeit für <i>drei</i> log-Stufen [min]	Redukionszeit für <i>vier</i> log-Stufen [min]	Nachweis bis Hahn
V0184	14.07.09	Anlage A-2	0,227	0,481	0,109	0,113	0,227	0,340	0,453	2
V0188	29.07.09	Anlage A-2	0,238	0,431	0,103	0,119	0,238	0,357		1
V0189	29.07.09	Anlage A-2	0,224	0,463	0,104	0,112	0,224	0,336		1
V0192	01.09.09	Anlage B-1	65,931	0,018	1,154					8
V0193	01.09.09	Anlage B-1	16,000	0,023	0,368					8
V0197	03.09.09	Anlage B-1	1,302	0,100	0,130	0,651	1,302	2,021		3
V0198	03.09.09	Anlage B-1	1,398	0,094	0,131	0,731	1,462	2,172		3
V0199	03.09.09	Anlage B-1	0,915	0,082	0,075	0,457	0,915	1,372		1
V0202	30.09.09	Anlage B-2	0,222	0,370	0,082	0,111	0,222	0,333	0,444	1
V0203	30.09.09	Anlage B-2	0,243	0,539	0,131	0,122	0,243	0,365	0,486	1
V0207	20.10.09	Anlage B-2	0,281	0,035	0,010	0,140	0,281	0,421		1
V0208	20.10.09	Anlage B-2	0,212	0,035	0,007	0,106	0,212	0,318	0,900	1
V0209	20.10.09	Anlage B-2	0,205	0,035	0,007	0,102	0,205	0,307	0,410	1
V0217	01.12.09	Anlage B-X	0,502	0,089	0,045	0,251	0,502	0,753		0
V0218	01.12.09	Anlage B-X	0,491	0,086	0,042	0,246	0,491	0,737		0
V0219	01.12.09	Anlage B-X	0,516	0,087	0,045	0,258	0,516	0,775		0
V0224	07.04.10	Anlage D	0,19	0,335	0,063	0,09	0,19	0,30	0,53	4
V0225	07.04.10	Anlage D	0,18	0,322	0,057	0,09	0,18	0,27	0,48	4
V0226	07.04.10	Anlage D	0,19	0,079	0,015	0,30	0,39	0,49	0,59	2
V0229	26.05.10	Anlage D	0,20	0,217	0,043	0,10	0,20	0,31	0,75	5
V0230	26.05.10	Anlage D	0,18	0,222	0,040	0,09	0,18	0,27	0,46	5

Anhang 4 Anlage D: 30-Tage-Tests

Testbeginn: 07.06.2010 12:00	Testende: 09.06.2010 14:30:00
2. Testbeginn: 26.07.2010 09:30	2. Testende: 27.07.2010 16:50:00

Datum/Uhrzeit	Q [dm ³ /h]	Systemdruck [bar]	Diff. Druck [mbar]	DPD-Cl2 [mg/l]	Bemerkungen
07.06.2010 13:00	1045	2,03	2,5	0,37	Versuchsreihe 1
07.06.2010 15:00	1038	2,05	2,9	0,36	
08.06.2010 09:00	1040	2,03	6,2	0,19	
08.06.2010 15:00	1037	2,04	7,7	0,18	
09.06.2010 09:00	1051	1,96	21,2	0,11	
09.06.2010 11:00	1050	1,96	24,4	0,33	10 Uhr Erhöhung der Spannung
09.06.2010 14:30	1040	1,98	34,9		14.30 Versuch beendet
14.06.2010 10:00					5h Elektroden mit Säure gereinigt Kontrolle
15.06.2010 09:00	1047		35		Differenzdruck
21.06.2010 08:00					24h Elektroden mit Säure gereinigt
22.06.2010 08:00	1036		35		Kontrolle Differenzdruck
23.06.2010 08:00					5h Elektroden mit Säure gereinigt
24.06.2010 08:00	1060		21		Kontrolle Differenzdruck
					Versuchsreihe 2
26.07.2010 13:00	1060	1,99	-2,8	0,55	Anlage gestartet um 9:30 Uhr
26.07.2010 16:20	1090	1,96	-4,5	0,55	
27.07.2010 10:40	1069	1,98	-11,9	#NV	
27.07.2010 13:45	1066	1,99	-14,6	0,39	
27.07.2010 16:20	1065	1,99	-18,1	0,36	
27.07.2010 16:50	1065	1,99	-18,9	#NV	Anlage abgeschaltet

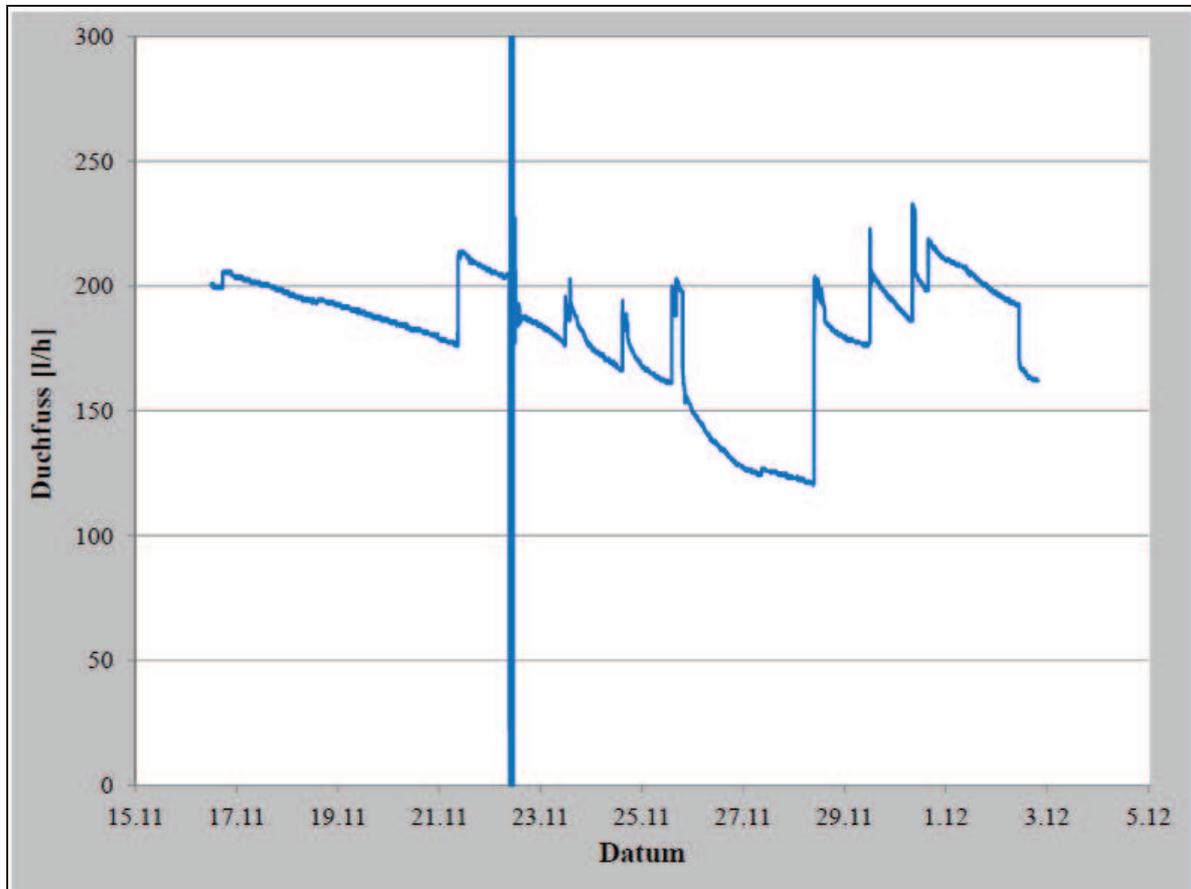
Anhang 5 Analyse Umpolintervall und Durchfluss

Abbildung 50) Anlage A-3: Variierender Durchfluss am Desinfektionsmittelteststand. Absinkender Durchfluss durch Verkalkung der Probenahmehähne und wiederholende manuelle Anpassung auf ca. 200 l/h durch öffnen der Hähne.

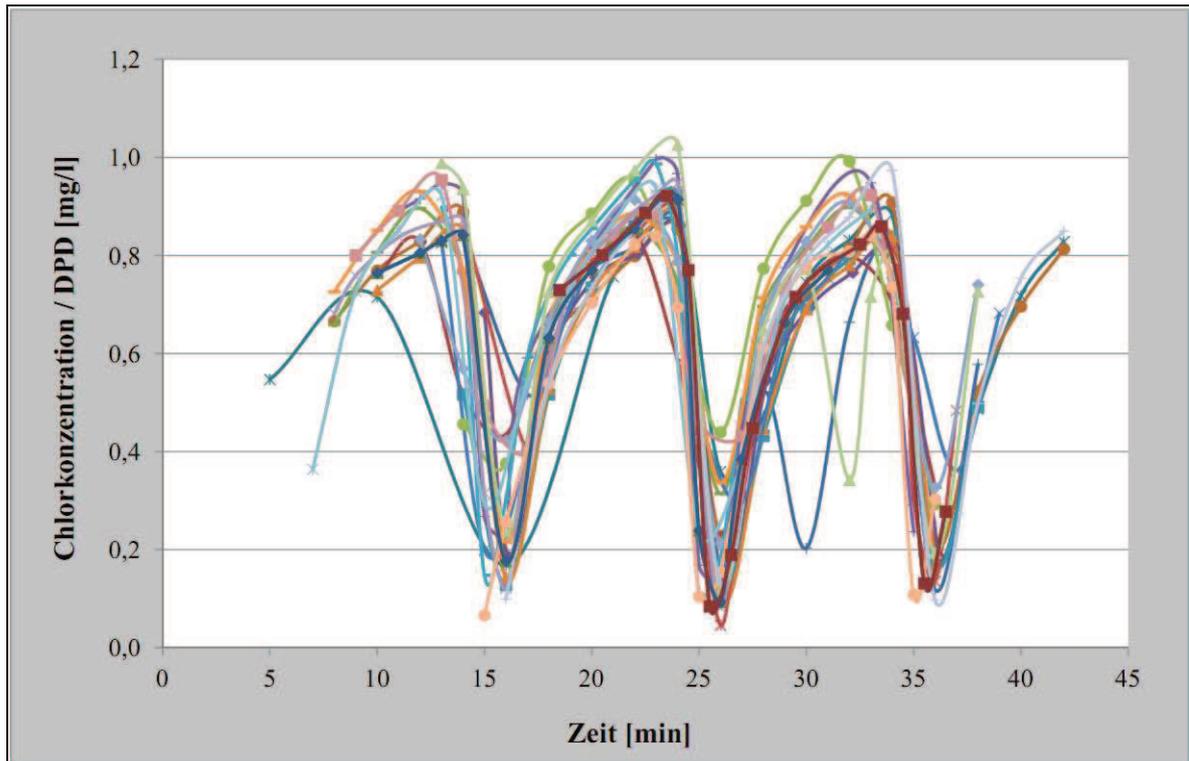


Abbildung 51) Anlage B-4: 30-Tage-Test, Umpolintervalle Phasengleich.



Abbildung 52) Anlage B-4: Mittelwert (blau) aus phasengleichen Umpolintervallen (Abbildung 51) und Extrapolation (rot). Einem hohen Maximum für die Wirkstoffproduktion folgt ein etwas niedrigeres Maximum im folgenden Intervall.