

# ***Perchlorat & Co. - Überwachung anorganischer Desinfektionsnebenprodukte in Trink- und Badebeckenwasser***



***U. Borchers, A. Rübel, B. Hennig***

***[a.ruebel@iww-online.de](mailto:a.ruebel@iww-online.de)***



**16. Jahrestagung Trinkwasserringversuche  
NRW / Niedersachsen**



IWW RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSER  
BERATUNGS- UND ENTWICKLUNGSGESELLSCHAFT MBH

Institut an der

UNIVERSITÄT  
**DUISBURG  
ESSEN**



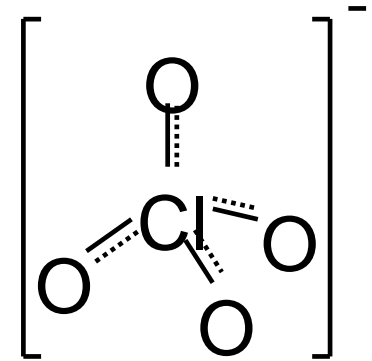
# Anorganische Desinfektionsnebenprodukte

	Trinkwasser Grenzwerte (TrinkwV / § 11 Liste)	Badebecken- wasser Richtwert DIN 19643-1 (2012) Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser	Trinkwasser Sonstige Richt-/ Grenzwerte	Aufbereitungs- stoffe / Desinfektions- verfahren
	mg/l	mg/l	mg/l	Hypochlorit, Chlordioxid, Chlor, Ozon
Chlorit	0,2		0,2 / 0,7 (WHO)	+
Chlorat	Möglichkeit der Chloratbildung beachten	30 (Summe Chlorat + Chlorit)	0,7 (WHO)	+
Bromat	0,01	2	0,01 (WHO)	+
Perchlorat	-	-	0,015 (US-EPA) 0,002 (US-MA)	-

## ■ Warum Wasser auf Perchlorat untersuchen?

DVGW-Fo-Projekt:

„Vorkommen und Bildung von Perchlorat bei der Aufbereitung von Trink- und Badebeckenwasser“



## ■ Wie Perchlorat ( $\text{ClO}_4^-$ ) analysieren?

## ■ Ausgewählte Ergebnisse: Perchlorat + Chlorat in wässrigen Matrices

# Warum Wasser auf Perchlorat untersuchen?

- **In den USA zahlreiche Funde von Perchlorat in Trink- und Grundwässern**
- **In Deutschland / Europa sehr wenige Informationen über Perchlorat verfügbar**
  - **hemmt Aufnahme von Iod in der Schilddrüse**
  - **→ endokrine Wirkung (Schutz für Embryonen)**
- **sehr mobil und persistent in der Umwelt**
- **Eliminierung bei konventioneller Aufbereitung gering**

# Wie kommt Perchlorat in Trink- und Schwimmbeckenwasser?

## I. Über die Ressourcen:

**Grund- /Oberflächenwasser, Uferfiltrat**

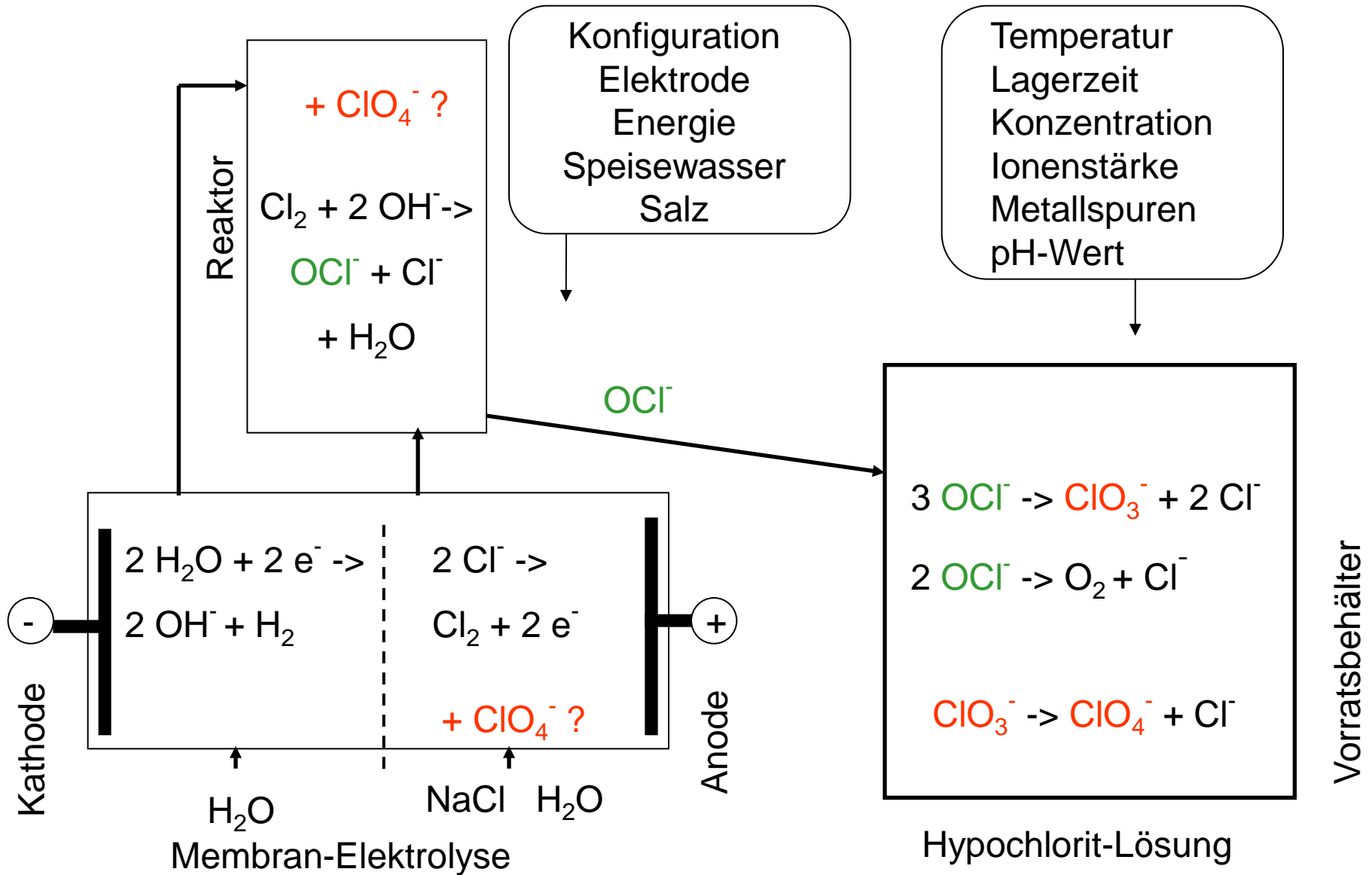
- Technische Verwendung
- Natürliche Bildung in der Atmosphäre
- Landwirtschaft (Chile-Salpeter)

## II. Bei der Desinfektion :

**Grund- /Oberflächenwasser, Uferfiltrat**

- Technisches Nebenprodukt
  - Hypochlorit-/Chlordioxidlösung, Chloreelektrolyse

# Perchlorat: Desinfektionsnebenprodukt



- **Zahlreiche Verfahren verfügbar**
  - (US-EPA-Methoden, Gerätehersteller)
  - **ISO WD 19340 Perchlorate using IC (2014-08)**
- **Ionenchromatographie (IC) mit Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression**
  - Eindimensionale IC
  - Inline-Anreicherung mit Matrixelimination
  - Zwei- oder mehrdimensionale IC
- **Ionen-/Hochleistungsflüssigchromatographie mit Massenspektrometrie**
  - IC-MS, IC-MS/MS, HPLC-MS/MS

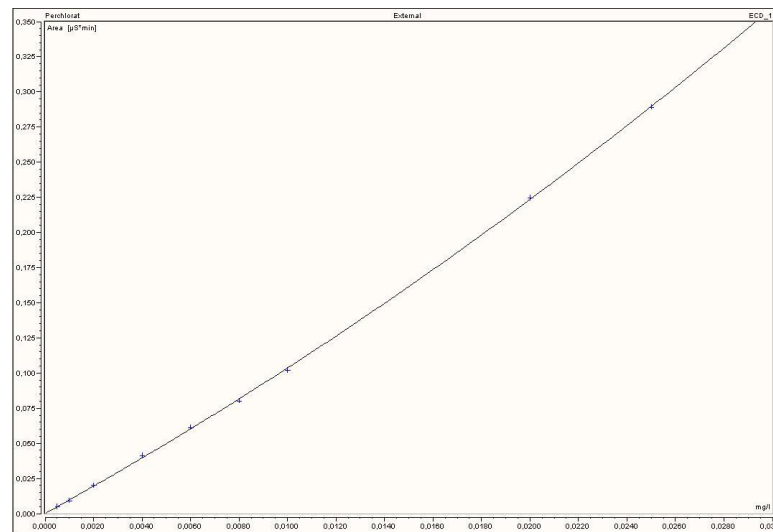
# Perchlorat mit IC-Leitfähigkeitsdetektion

	Verfahren 1	Verfahren 2
Ionenchromatograph	DX-500, GP 40, CD 20 (Dionex)	DX-2100, RFIC-EG (Thermo Scientific)
Trennsäule	IonPac AS 20 (2x250 mm), IonPac AG 20 Guard (2x50mm)	IonPac AS 19 (2x250 mm), IonPac AG 19 Guard (2x50mm)
Eluent	50 mmol/l NaOH isokratisch	50 mmol/l KOH isokratisch
Flussrate [ml/min]	0,3	0,25
Temperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Suppressor	ASRS 300, 2 mm	ASRS 300, 2 mm
Injektionsvolumen [ $\mu$ l]	2000	740

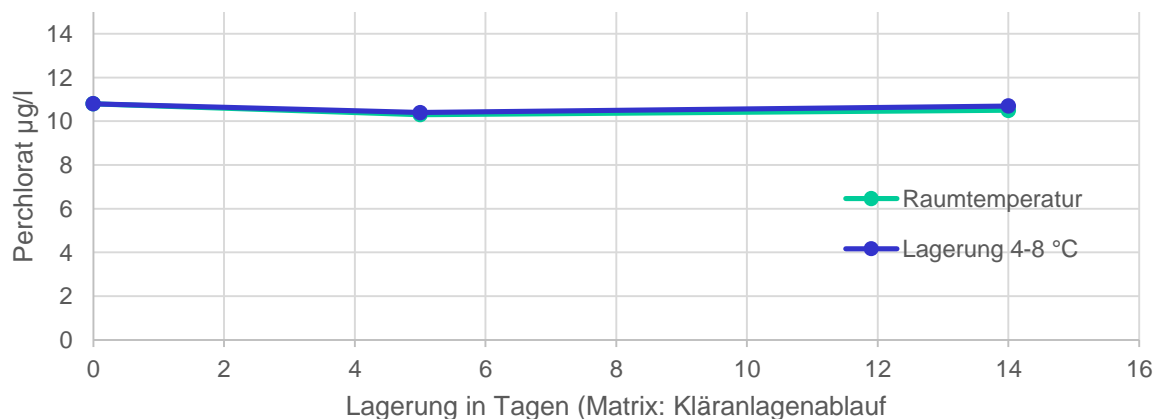


# Kenndaten zum Analytik: Perchlorat mit IC-Leitfähigkeitsdetektion

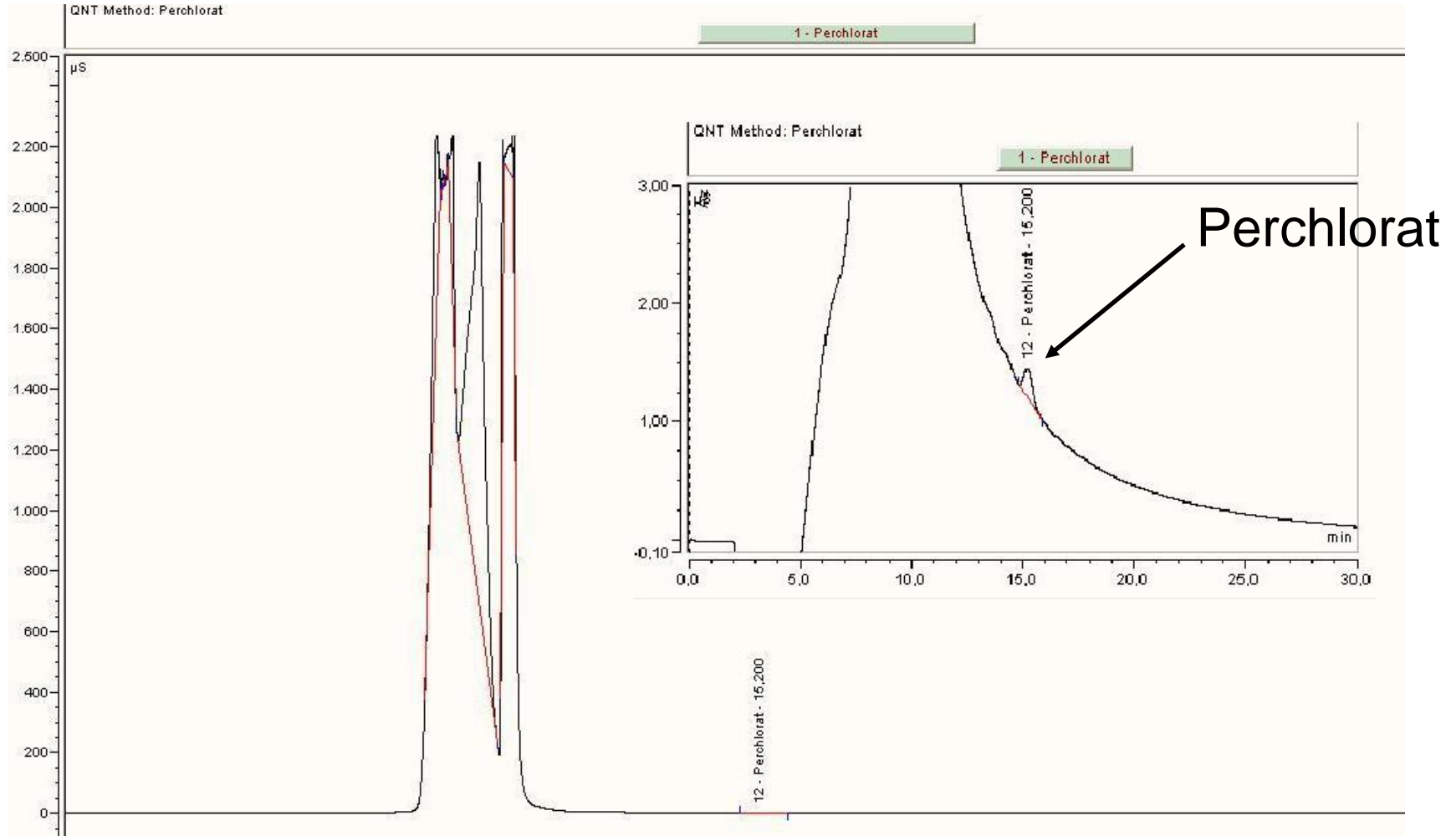
Bestimmungsgrenze: 1 µg/l  
Arbeitsbereich: 1 – 25 µg/l



Stabil in  
Trinkwasser,  
Kläranlagenablauf

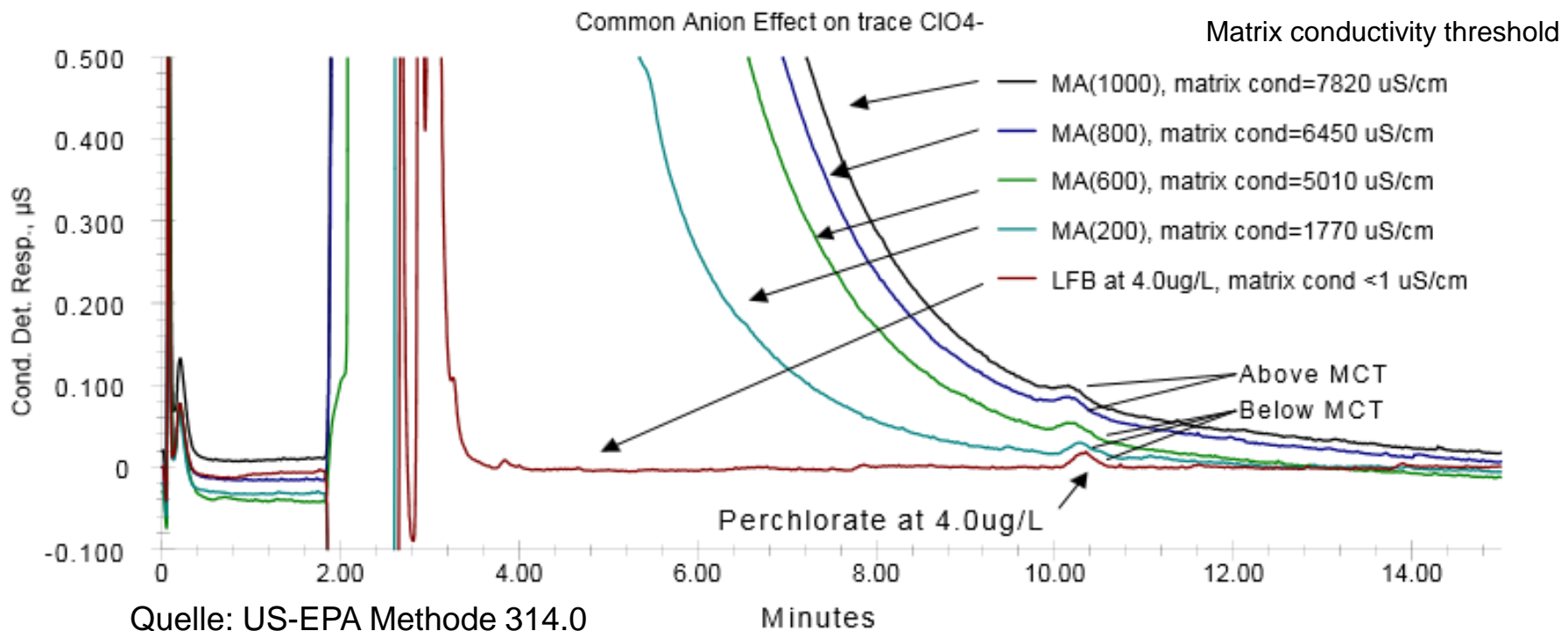


# Chromatogramm: 5 µg/l Perchlorat in Trinkwassermatrix



# Matrixeinfluss (Anionen) auf Peakform

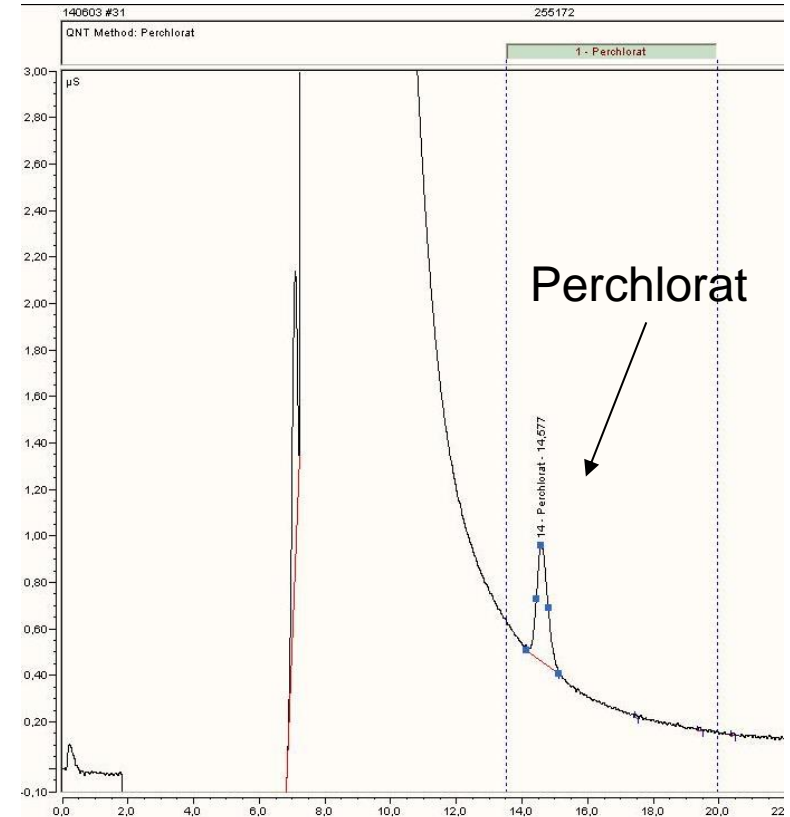
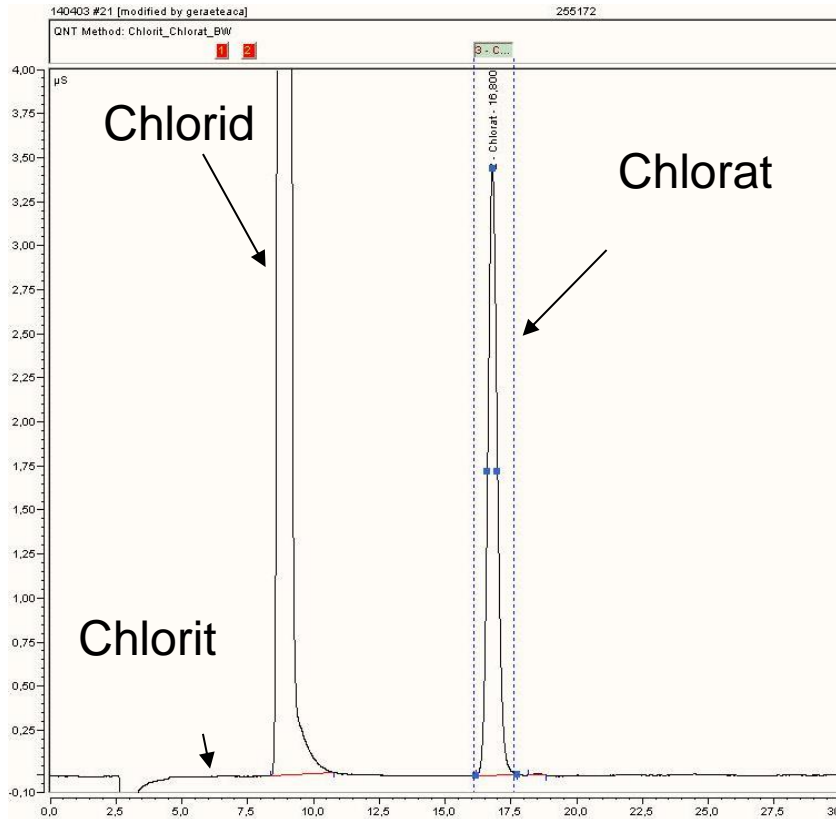
- Keine Basislinientrennung (Schulterpeak)
- Peakverbreiterung (→ Integrationsprobleme)
- Verschiebung der Retentionszeit



- **Verdünnung**
- **Entfernung von gelösten Anionen (Chlorid, Sulfat, Hydrogencarbonat/Carbonat)**  
Kation-Austauscher-Kartuschen  
(Ba-Form, Ag-Form, H-Form)
- **Standardadditionsverfahren**
- **Entfernung Metalle, Organik (Kartuschen)**

# Desinfektionsnebenprodukte in Chlordioxid-Stammlösung (3 g/l)

## Messungen in Verdünnungen



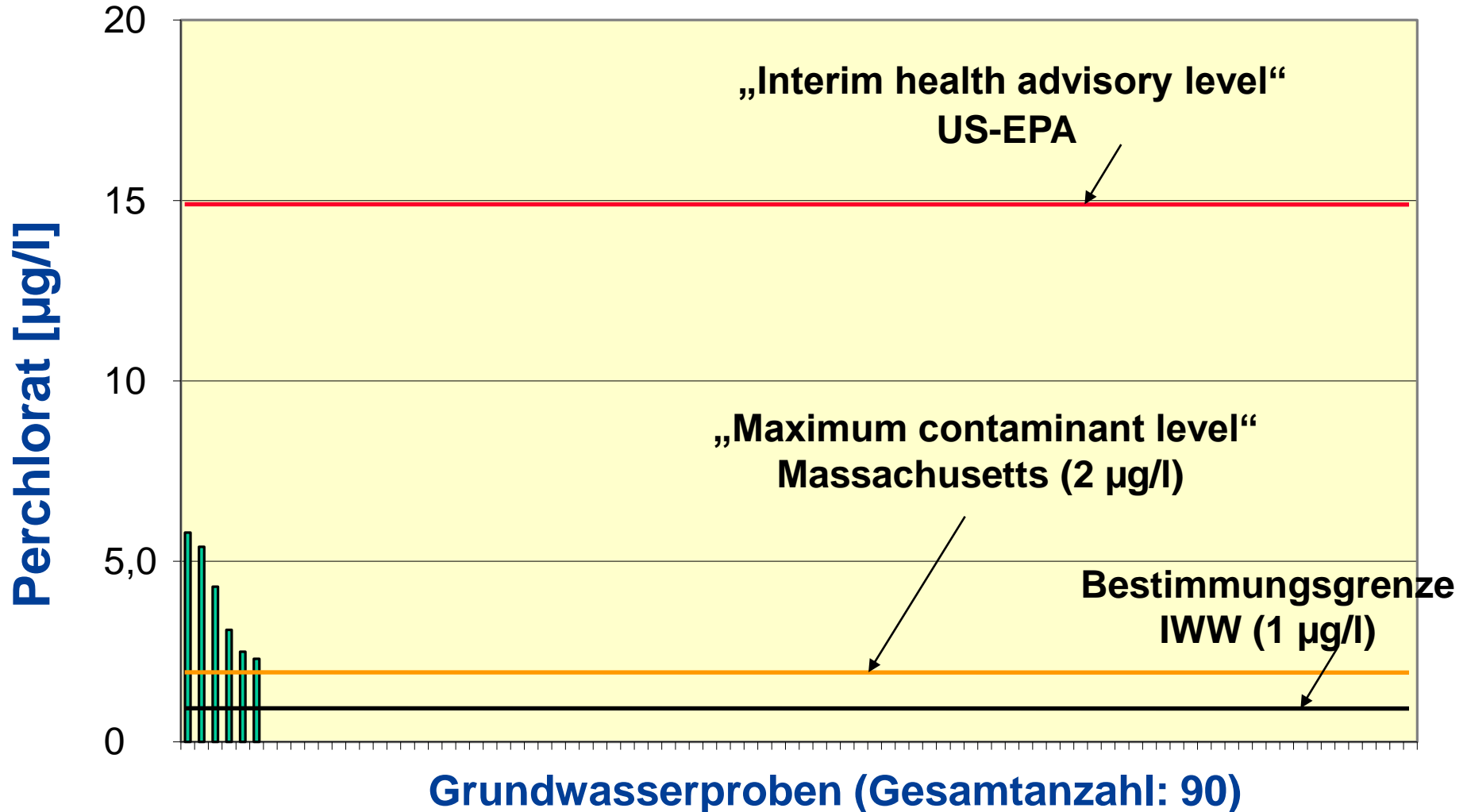
# Desinfektionsnebenprodukte in Stammlösungen

	Hypochlorit-Stammlösung (für Schwimmbad- desinfektion)	Chlordioxid-Stammlösung (für Trinkwasser- desinfektion)
Freies Chlor [g/l]	18	-
Chlordioxid [g/l]	-	3,0
Chlorat [mg/l]	22000	1340
Perchlorat [mg/l]	131	0,9

# IWW: Monitoring auf Perchlorat

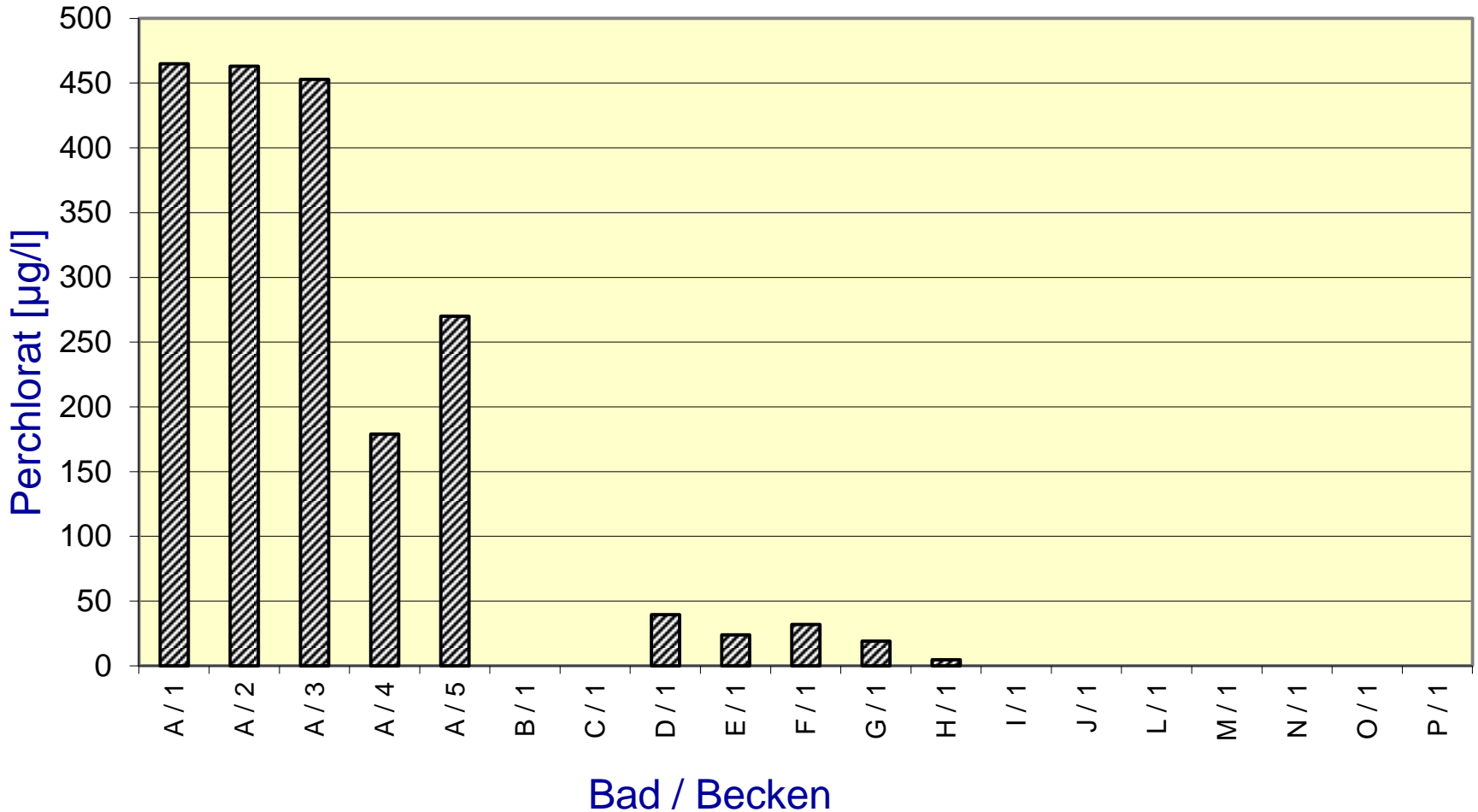
Anzahl	Trinkwasser	Grund- / Brunnenwasser	Oberflächenwasser (Ruhr)
Messstellen	42	105	2
(Proben)	(135)	(170)	(12)
Werte > 1 µg/l $\text{ClO}_4^-$	0	8	0

# Monitoring Perchlorat in Grundwasser

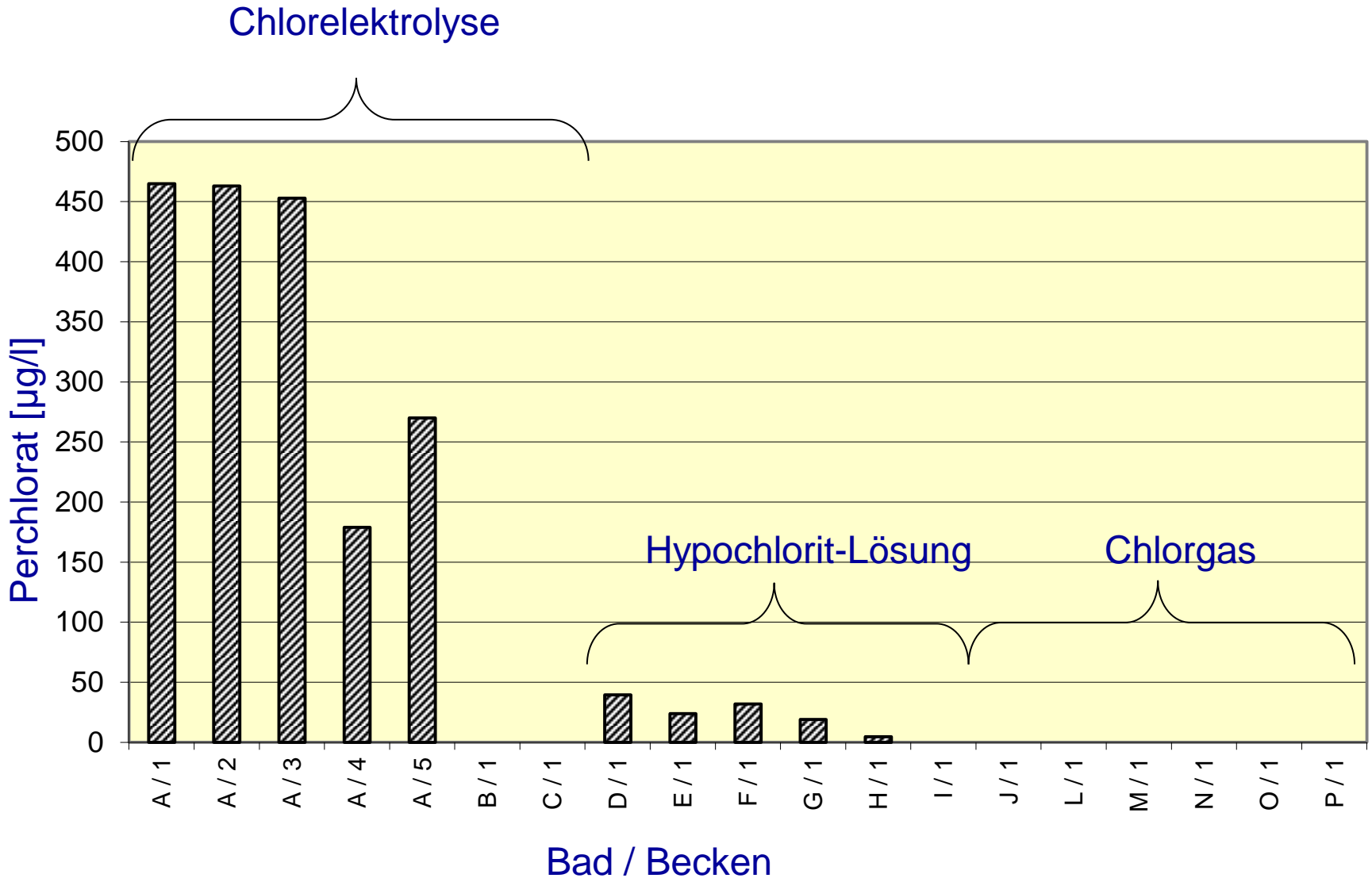




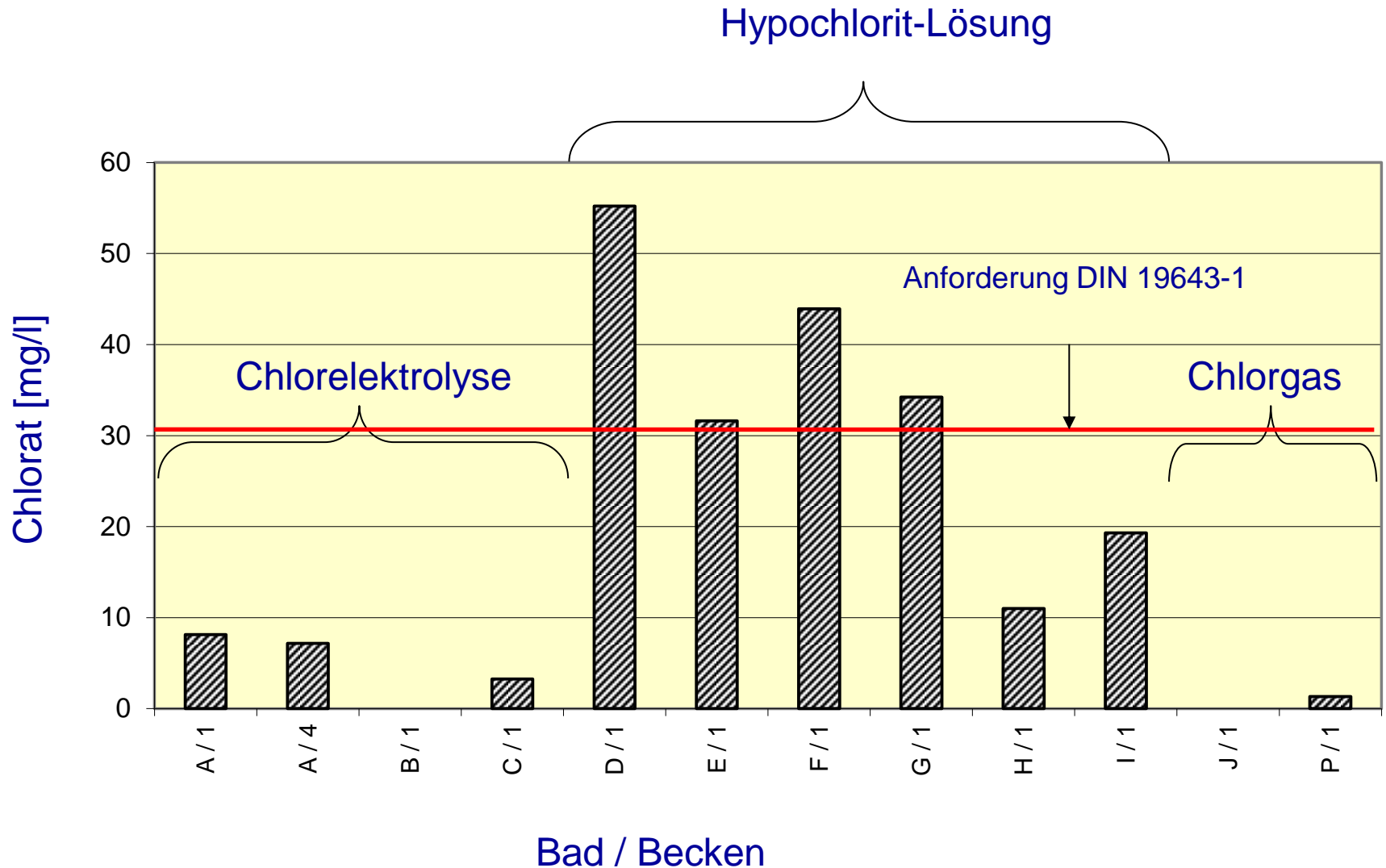
# IWW: Perchlorat in Schwimm-/ Badebeckenwasser



# IWW: Perchlorat in Schwimm-/ Badebeckenwasser



# IWW: Chlorat in Schwimm- / Badebeckenwasser



# Kontrolle/Überwachung von anorganischen Desinfektionsnebenprodukten

	Bildung in Desinfektionsstammlösung bei Herstellung	Bildung in Desinfektionsstammlösung bei Lagerung	Bildung im aufbereiteten Wasser nach Dosierung
Chlorit/ Chlorat	X	X	X
Perchlorat	X	X	-
Bromat	X	-	-

## Fazit (I):

- **IWW-Analytik von Perchlorat in wässriger Matrix:**  
Eindimensionale Ionenchromatographie  
Bestimmungsgrenze: 1 µg/l  
Matrixprobleme i.d.R. beherrschbar
- **Perchlorat im Grund- /Oberflächenwasser**  
bisher keine Hinweise auf „Perchlorat-Problem“
- **Perchlorat in desinfiziertem Trinkwasser**  
bisher keine Hinweise auf „Perchlorat-Problem“

## Fazit (II):

- **Perchlorat in Badebeckenwasser**  
vereinzelt erhöhte Konzentrationen  
(max. 980 µg/l)
- **Chlorat in Badebeckenwasser**  
mehrfach Anforderung nach DIN 19643-1  
(30 mg/l  $\Sigma$  Chlorat+Chlorit) bei Desinfektion  
mit Hypochlorit-Lösung überschritten
- **Kontrolle/Überwachung der Desinfektions-  
nebenprodukte in Stammlösungen bei  
Herstellung / Lagerung erforderlich**

- **Barbara Hennig für die Analytik**
- **DVGW für die finanzielle Unterstützung**
  - **Fo-Projekt:**  
**„Vorkommen und Bildung von Perchlorat bei der Aufbereitung von Trink- und Badebeckenwasser“**