

**Untersuchung zur Entstehung von
Desinfektionsnebenprodukten bei der Aufbereitung von
Trinkwasser an Bord schwimmender Marineeinheiten unter
Anwendungsbedingungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Petra Hübenbecker

aus Fleckeby

Bonn 2010

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. M. Exner
2. Referent: Prof. Dr. C.E. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2010

Erscheinungsjahr: 2010

Kurzfassung

Der weltweite Einsatz schwimmender Einheiten der Marine zieht in zunehmenden Maße die Notwendigkeit zur Desinfektion des Trinkwassers nach sich. Ursachen hierfür sind neben Ausbildung von Biofilmen unter klimatisch ungünstigen Bedingungen im Operationsgebiet die Übernahme von Trinkwässern unklarer Qualität in Auslandshäfen.

Routinemäßig werden derzeit die Schiffe und Boote der Marine im Fall einer mikrobiologischen Kontamination mit Calciumhypochlorit desinfiziert. Aus den chemisch-physikalischen Untersuchungen nach Desinfektion mit Calciumhypochlorit war bereits bekannt, dass organische Desinfektionsnebenprodukte in Form von Trihalogenmethanen in nennenswerten Konzentrationen entstehen. Darüber hinaus ist das Verfahren im Routinebetrieb wegen zahlreicher Fehlermöglichkeiten nicht anwenderfreundlich und führt oft zu unzureichenden Desinfektionsergebnissen.

Das ebenfalls im Rahmen der gesetzlichen Vorschriften zugelassene Verfahren mit Chlordioxid kam bislang bei der Marine unter Einsatzbedingungen noch nicht zur Anwendung. Im Gegensatz zur Desinfektion mit Calciumhypochlorit besitzt dieses Verfahren kein Bildungspotenzial für Trihalogenmethane. Typische Desinfektionsnebenprodukte sind die Anionen Chlorit und Chlorat, welche in oxidativen Prozessen gebildet werden.

Untersuchungen über die Bedingungen zur Bildung dieser Anionen unter Anwendungsbedingungen liegen bisher nicht vor. Daher sollte das Entstehungspotenzial der anorganischen Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat nach Einsatz von Chlordioxid ermittelt und die Bedingungen ihrer Entstehung im Trinkwasser an Bord untersucht werden. Dabei war zu prüfen, ob ein Zusammenhang zwischen der Qualität des aufzubereitenden Wassers und der Bildung von Chlorit und Chlorat bei Einsatz von Chlordioxid besteht. Hierzu wurde zunächst Methodenentwicklung und -validierung auf dem Ionenchromatographen betrieben, um dann die zeitabhängige Entstehung von Chlorit und Chlorat aus Chlordioxid in Modellwasser ohne Matrixeinflüsse in einem Laborversuch bei verschiedenen anwendungsbezogenen pH-Werten zu ermitteln. Anschließend wurde die zeitabhängige Entstehung der Desinfektionsnebenprodukte in realen Trinkwasserproben mit allen Matrixeinflüssen untersucht. Die Entstehung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat unter Anwendungsbedingungen an Bord schwimmender Einheiten der Marine ist nicht abhängig vom pH-Wert des zu desinfizierenden Wassers. Es ergaben sich jedoch Hinweise auf einen nennenswerten Einfluss von Korrosionsvorgängen im Bordleitungsnetz auf die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten.

Unter den geprüften realen Anwendungsbedingungen ist das Desinfektionsverfahren mit Chlordioxid, welches aus Chlorit und Peroxodisulfat hergestellt wird, wegen seiner einfachen Handhabung und des geringen Bildungspotenzials für Nebenprodukte zur Anwendung an Bord prinzipiell geeignet.

Abstract

The growing need for disinfection of drinking water aboard German Naval units is the consequence of the world wide missions of German Navy. Besides the formation of biofilms under inappropriate climatic conditions in the area of naval operations, another cause is found in the availability of drinking water of unknown quality in foreign harbours. The currently used standard procedure of disinfection aboard in case of microbiological contamination is the use of calcium hypochlorite. The findings of the chemical examinations showed a significantly increasing amount of haloforms as disinfection by-products. Furthermore the procedure is not comfortable because of numerous possibilities for mistakes in the use of this agent in the disinfection routine.

Hitherto, the legally approved method of disinfection of drinking water by using chlorine dioxide has not been used in the German Navy under conditions of naval applications. Unlike disinfection with calcium hypochlorite, this method lacks the potential for building haloforms. The typical disinfection by-products are the anions chlorite and chlorate which are generated in oxidative processes. Until now no examinations were published considering the conditions of formation of these anions under conditions of application. Therefore, these conditions of formation in drinking water facilities aboard German Navy units afloat were to be examined. In addition, another aim of the investigations was the elucidation of the influence of the ecochemical quality of the drinking water on the formation of chlorite and chlorate after application of chlorine dioxide.

At first, an analytical method was developed and validated using ion chromatography. The time-dependent formation of disinfection by-products from chlorine dioxide in model water was measured in laboratory tests with different pH-values according to real conditions aboard. Subsequently, the formation of chlorite and chlorate in drinking water with all environmental impacts was analyzed. Results implicate that the formation of the disinfection by-products does not depend on the pH-value under conditions of application. Hints were found confirming the thesis that corrosion processes in drinking water installations are the cause for increased levels of disinfection by-products.

Disinfection with chlorine dioxide built from chlorite and peroxodisulphate is applicable aboard German Navy Units afloat because minor amounts of disinfection by-products are formed and because of its ease of operation.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeine Grundlagen	3
2.1 Verfahren zur Trinkwasserdesinfektion	3
2.2 Calciumhypochlorit	4
2.2.1 Calciumhypochlorit - Anforderungen der TrinkwV 2001	4
2.2.2. Bestimmung von freiem Chlor unter Anwendungsbedingungen.....	5
2.3 Chlordioxid.....	5
2.3.1 Chlordioxid - Anforderungen der TrinkwV 2001.....	9
2.3.2 Bestimmung von Chlordioxid unter Anwendungsbedingungen	9
2.4 Mikrobiologie	9
2.4.1 Mikrobiologische Untersuchungen an Bord schwimmender Einheiten.....	9
2.4.2 Pseudomonas aeruginosa	10
2.4.3 Biofilme	11
2.4.4 Auswertung der mikrobiologischen Prüfberichte für die Schiffe und Boote der Marine	12
2.4.5 Schlussfolgerungen Mikrobiologie	14
2.5 Angewandte Desinfektionsverfahren und ihre Desinfektionsnebenprodukte in Bordleitungssystemen	15
2.5.1 Calciumhypochlorit	16
2.5.2 Chlordioxid.....	24
2.5.3 Trihalogenmethane.....	24
2.5.4 Chlorit	27
2.5.5 Chlorat	27

IV

3.	Unterschiedliche Wässer als Untersuchungsmatrix	28
3.1	Modellwasser.....	29
3.2	Wasser aus Brennstoffzellenanlagen	29
3.3	Wasser aus Umkehrosmoseanlagen.....	30
3.4	Wasser aus Stützpunkten an der westlichen Ostsee	30
3.5	Wasser aus Stützpunkten an der Nordsee	31
3.6	Wasser aus Entsäuerungsfiltern.....	31
4.	Analytik von Chlorit und Chlorat	32
4.1	Grundlagen des ionenchromatographischen Verfahrens	32
4.2	Entwicklung und Validierung des ionenchromatographischen Verfahrens.....	34
5.	Ergebnisse.....	42
5.1	Screening von Bordleitungsnetzen.....	43
5.2	pH-Abhängigkeit der Chlorit- und Chloratbildung in Modellwasser	48
5.3	pH-Abhängigkeit der Chlorit- und Chloratbildung in realen Wasserproben.....	52
6.	Diskussion	62
6.1	Auswahl des Desinfektionsverfahrens.....	62
6.2	Entwicklung und Validierung des ionenchromatographischen Verfahrens.....	63
6.3	Das Bildungspotenzial von Chlorit und Chlorat	64
6.4	Effektivität der Desinfektion mit Chlordioxid unter Einsatzbedingungen.....	67
6.5	Schlussfolgerungen	68
7.	Zusammenfassung	69
8.	Experimenteller Teil.....	72
8.1	Geräte.....	72
8.2	Chemikalien.....	74
8.3	Analytische Erfassung der Trihalogenmethane	78
8.4	Analytische Erfassung von freiem und Gesamtchlor	79
8.5	Spezielle Betrachtung einzelner Einheiten / Calciumhypochlorit.....	81

8.6	Analytische Erfassung von Chlordioxid	85
8.7	Spezielle Betrachtung einzelner Einheiten / Chlordioxid	87
8.8	Entwicklung des ionenchromatographischen Verfahrens.....	88
8.8.1	Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der stationären und mobilen Phase / Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens	88
8.8.2	Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der stationären und mobilen Phase / Modifizierte Stationäre Phase	96
8.8.3	Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit der Probenmenge.....	101
8.8.4	Validierung des optimierten ionenchromatographischen Verfahrens	103
8.9	Chlorit und Chlorat in Modellwasser	107
8.9.1	Ionenchromatographische Erfassung von Chlorit in Modellwasser	108
8.9.1.1	Statistische Auswertung der Chloritkonzentration in Modellwasser	111
8.9.2	Ionenchromatographische Erfassung von Chlorat in Modellwasser.....	112
8.9.2.1	Statistische Auswertung der Chloratkonzentration in Modellwasser	116
8.10.	Chlorit und Chlorat in realen Wasserproben	117
8.10.1	Ionenchromatographische Erfassung von Chlorit in realen Wasserproben.....	118
8.10.1.1	Statistische Auswertung der Chloritkonzentration in realen Wasserproben	121
8.10.2	Ionenchromatographische Erfassung von Chlorat in realen Wasserproben	123
8.10.2.1	Statistische Auswertung der Chloratkonzentration in realen Wasserproben.....	126
8.11	Photometrische Erfassung von Chlordioxid in Modellwasser und realen Wasserproben	127
8.12	Wiederfindung Chlorit / Chlorat in Modellwasser und realen Wasserproben	130
8.13	Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen in realen Wasserproben ..	132
8.14	Ergebnisse der chemisch-physikalischen Untersuchungen in realen Wasserproben	133
9.	Literatur	135

<u>Abbildungsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
Abb. 1 Reaktionsprinzip des DPD-Verfahrens.....	5
Abb. 2 Endoskopische Aufnahme einer Biofilm-belasteten Frischwasserzelle.....	12
Abb. 3 THM-Gehalt in Abhängigkeit vom Gehalt an freiem Chlor bei Desinfektion mit Calciumhypochlorit.....	17
Abb. 4 THM-Gehalt in Abhängigkeit vom Gehalt an Gesamtchlor bei Desinfektion mit Calciumhypochlorit.....	18
Abb. 5 Minenjagdboot Klasse 333.....	19
Abb. 6 Schnellboot Klasse 143A.....	22
Abb. 7 Bestimmung von Trihalogenmethanen.....	26
Abb. 8 Beispielchromatogramm der Bestimmung von Chlorit und Chlorat in Reinstwasser.....	33
Abb. 9 Bestimmung von Chlorit und Chlorat neben Bromat in Reinstwasser.....	34
Abb. 10 Bestimmung von Chlorit und Chlorat neben Bromat in Leitungswasser.....	38
Abb. 11 Kalibriergerade für Chlorit.....	39
Abb. 12 Kalibriergerade für Chlorat.....	40
Abb. 13 Retentionszeiten für Chlorit und Chlorat.....	42
Abb. 14 Chloritkonzentration in Abhängigkeit von der Chlordioxidkonzentration.....	43
Abb. 15 Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chlordioxidkonzentration.....	44
Abb. 16 Zusammenhang zwischen pH-Wert und Chloratkonzentration bei Desinfektion mit Chlordioxid.....	45
Abb. 17 Zusammenhang zwischen pH-Wert und Chloritbildung bei Desinfektion mit Chlordioxid.....	46
Abb. 18 Unterseeboot Klasse 206A.....	46
Abb. 19 Mittlerer Chlordioxidgehalt am Beginn der Untersuchungen bezogen auf den pH-Wert.....	49
Abb. 20 Anfangskonzentration Chlorit / Mittelwert der Wochen 1-3.....	49
Abb. 21 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 6,5 über 96 Stunden / Mittelwerte Woche 1-3.....	50
Abb. 22 Abnahme der Chloritkonzentration aller pH-Werte über 96 Stunden der Wochen 1-3.....	50
Abb. 23 Entwicklung der Chloratkonzentration bei pH 6,5 über 96 Stunden / Mittelwerte Wochen 1-3.....	51
Abb. 24 Anfangskonzentration Chlorat / Mittelwert der Wochen 1-3.....	51
Abb. 25 Entwicklung der Chloratkonzentration aller pH-Werte über 96 Stunden der Wochen 1-3.....	52
Abb. 26 Unterseeboot Klasse 212A.....	53
Abb. 27 Fregatte Klasse 122.....	54
Abb. 28 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 5,95 über 96 Stunden.....	55
Abb. 29 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 6,64 über 96 Stunden.....	56
Abb. 30 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 7,3 über 96 Stunden.....	56
Abb. 31 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 7,58 über 96 Stunden.....	57
Abb. 32 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 8,10 über 96 Stunden.....	57
Abb. 33 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 8,86 über 96 Stunden.....	58
Abb. 34 Prozentuale Darstellung der Chloritkonzentrationen aller Messproben über 96 Stunden.....	58
Abb. 35 Entwicklung der Chloratkonzentration bei pH 8,86 über 96 Stunden.....	59
Abb. 36 Prozentuale Darstellung der Chloratkonzentrationen aller Messproben über 96 Stunden.....	59
Abb. 37 Lineare Regressionsgerade Chlordioxid.....	85
Abb. 38 Chromatogramm Versuch 1 / stationäre Phase des Ausgangsverfahrens.....	89
Abb. 39 Chromatogramm Versuch 2 / stationäre Phase des Ausgangsverfahrens.....	91
Abb. 40 Chromatogramm Versuch 3 / stationäre Phase des Ausgangsverfahrens.....	93
Abb. 41 Chromatogramm Versuch 4 / stationäre Phase des Ausgangsverfahrens/ Reinstwasser.....	94
Abb. 42 Chromatogramm Versuch 4 / stationäre Phase des Ausgangsverfahrens/ Leitungswasser.....	94
Abb. 43 Chromatogramm Versuch 5 / stationäre Phase des Ausgangsverfahrens.....	95
Abb. 44 Chromatogramm Versuch 1 / modifizierte stationäre Phase.....	96
Abb. 45 Chromatogramm Versuch 2 / modifizierte stationäre Phase.....	98
Abb. 46 Chromatogramm Versuch 3 / modifizierte stationäre Phase.....	100
Abb. 47 Chromatogramm Versuch 4 / modifizierte stationäre Phase.....	101

VII

Abb. 48	Beispielchromatogramm Injektionsvolumen 250 μL	102
Abb. 49	Beispielchromatogramm Injektionsvolumen 150 μL	102
Abb. 50	Lineare Regressionsgerade Bromat.....	105
Abb. 51	Prozentuale Abweichung des Chlorits vom Startwert in Modellwasser.....	110
Abb. 52	Prozentuale Abweichung Chloritmittelwerte vom Startwert in Modellwasser.....	110
Abb. 53	Prozentuale Abweichung des Chlorats vom Startwert in Modellwasser.....	115
Abb. 54	Prozentuale Abweichung Chloratmittelwerte vom Startwert in Modellwasser.....	116
Abb. 55	Prozentuale Abweichung des Chlorits vom Startwert in realen Wasserproben.....	120
Abb. 56	Prozentuale Abweichung Chloritmittelwerte vom Startwert in realen Wasserproben.....	121
Abb. 57	Prozentuale Abweichung des Chlorats vom Startwert in realen Wasserproben.....	125
Abb. 58	Prozentuale Abweichung Chloratmittelwerte vom Startwert in realen Wasserproben.....	126

Abkürzungsverzeichnis

DEV	Deutsche Einheitsverfahren
dH	Deutsche Härte
DIN	Deutsche Industrienorm
DNP	Desinfektionsnebenprodukt
DOC	Dissolved Organic Carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
DPD	N,N-Diethyl-p-phenylendiamin
ECD	Electron Capture Detector, Elektronen-Einfang-Detektor
FlottenKdo	Flottenkommando der Deutschen Marine
FrWZe	Frischwasserzelle
KBE	Koloniebildende Einheiten
KW	Kaltwasser
LF	Leitfähigkeit
MArs	Marinearsenal
Std	Standard
SrKp	Säurekapazität
THM	Trihalogenmethane
TOC	Total Organic Carbon, gesamt organischer Kohlenstoff
TrinkwV 2001	Trinkwasserverordnung 2001
UBA	Umweltbundesamt
UNIFIL	United Nation Interim Force In Lebanon
UV	ultraviolett
w_DNP	Umfang der Untersuchungen von Wasser im Hinblick auf Desinfektionsnebenprodukte (Prüfplan)
WHO	World Health Organisation
WHV	Wilhelmshaven
WW	Warmwasser

1. Einleitung und Problemstellung

Seit der Wiedervereinigung im Jahr 1990 hat sich der Auftrag der Bundeswehr grundlegend von einer Armee zur Landesverteidigung zu einer Armee im weltweiten Einsatz gewandelt. Im Rahmen des erweiterten Aufgabenspektrums sind die Schiffe und Boote der Deutschen Marine insbesondere unter klimatisch ungünstigen Bedingungen wie am Horn von Afrika einer zunehmenden Einsatzbelastung ausgesetzt. Die Abwesenheiten vom Heimathafen umfassen mittlerweile Zeiträume von bis zu einem Jahr.

Das von den Besatzungen benötigte Trinkwasser muss daher - nicht immer unter optimalen Bedingungen - im Gastland übernommen oder aus Meerwasser aufbereitet werden. Dabei steigt das Risiko einer mikrobiellen Kontamination des Trinkwasserleitungsnetzes.

Mikrobiologische Untersuchungen der letzten Jahre zeigten insbesondere bei den Fregatten, den Schiffen mit der größten Einsatzbelastung in der Deutschen Marine, erhebliche Auffälligkeiten. Bei über 90 % der beprobten Einheiten wurde eine Kontamination des Trinkwassers mit fakultativ pathogenen Keimen festgestellt.

In solchen Fällen ist eine Trinkwasserdesinfektion zwingend erforderlich. Da das Trinkwassermanagement deutscher Marineschiffe auch im Einsatz auf der Grundlage der deutschen *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001)* [1] erfolgt, können mit Calciumhypochlorit und Chlordioxid zwei zugelassene Desinfektionsmittel eingesetzt werden.

Die Desinfektion mit Calciumhypochlorit ist seit Langem etabliert und hinsichtlich ihrer Stärken und Schwächen sowie der Entstehung toxischer Nebenprodukte ausführlich charakterisiert. Für das Verfahren mit Chlordioxid ist die Effektivität der Desinfektionswirkung für Leitungsnetze an Land ebenfalls hinlänglich gesichert und die Wirksamkeit des sowohl in saurem als auch leicht alkalischem Wasser gut belegt [2]. Nicht untersucht sind jedoch die Desinfektionsbedingungen an Bord von Schiffen – insbesondere im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Qualitäten des verfügbaren Trinkwassers.

Die Desinfektion mit Chlordioxid führt zur Belastung des Trinkwassers mit den Begleitstoffen Chlorit und Chlorat. Die Entstehung dieser Substanzen war Gegenstand zahlreicher früherer Untersuchungen [3, 4, 5], wurde jedoch noch nicht unter verschiedenen Anwendungsbedingungen insbesondere im Zusammenhang mit Trinkwasser unterschiedlicher Herkunft und Qualität betrachtet.

Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der Entstehung von Chlorit und Chlorat im Rahmen der Desinfektion von realen Wasserproben aus Bordnetzen schwimmender Einheiten der Deutschen Marine mit Chlordioxid, um beide zugelassenen Desinfektionsverfahren vergleichend betrachten zu können und eine Optimierung der Trinkwasserqualität an Bord im Fall einer Desinfektion bei gleichzeitig möglichst niedriger Belastung durch Desinfektionsnebenprodukte zu erreichen. Durch die Untersuchungen soll dasjenige Verfahren ermittelt und standardisiert an Bord etabliert werden, welches problemlos durch die Besatzungen angewendet werden kann und gleichzeitig sowohl eine zuverlässige Desinfektionsleistung als auch hohe Sicherheit vor der Belastung mit toxischen Desinfektionsnebenprodukten bietet.

Hierzu ist zunächst die Entwicklung und Validierung eines sensitiven, selektiven, robusten und präzisen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat erforderlich, welches gleichzeitig in der Lage sein soll, das unter ungünstigen Bedingungen ebenfalls entstehende Desinfektionsnebenprodukt Bromat zu erfassen.

Trinkwässer unterschiedlicher Herkunft und aus verschiedenen Produktionsverfahren besitzen zum Teil deutliche Varianzen bei ökochemischen Parametern, welche Einfluss auf die Desinfektionsleistung besitzen. Hierzu zählen vor Allem der pH-Wert und der Gehalt an gesamtorganischem Kohlenstoff. Bereits innerhalb Deutschlands unterscheidet sich das Trinkwasser hinsichtlich Acidität und Leitfähigkeit je nach Übernahme in einem Nordsee- oder Ostseehafen. Hinzu kommt der weltweite Einsatz der Einheiten. So sind Schiffe und Boote ohne eigene Meerwasserentsalzungsanlagen auf Trinkwasserübernahme in Auslandshäfen angewiesen. Aber auch Schiffe mit Fähigkeiten zur Meerwasseraufbereitung unterscheiden sich abhängig von der Aufbereitungsart hinsichtlich der Qualität des Trinkwassers.

Gerade der pH-Wert besitzt entscheidenden Einfluss auf die Effektivität der zugelassenen Aufbereitungsverfahren (Tab. 1). Die Zehrung der desinfizierenden Agenzien unter Verlust der Desinfektionsleistung wie auch unter Bildung unerwünschter Nebenprodukte ist vielfach beschrieben [2, 3].

Tab. 1 pH-Bereiche zur Gewährleistung einer optimalen Desinfektionsleistung

	Calciumhypochlorit	Chlordioxid
optimaler pH-Bereich	5,5 – 7,5	5,5 – 8,0

Je nach Herkunft oder Aufbereitungsverfahren kann an Bord Trinkwasser vorliegen, dessen pH-Wert nicht mehr innerhalb dieser Korridore liegt. Zentrale Fragestellung ist daher die Aufklärung des Einflusses des pH-Werts auf die Bildung von Art und Menge der zu erwartenden Desinfektionsnebenprodukte. Hierzu soll die Bildung von Chlorit und Chlorat sowohl in Reinstwasser mit sechs unterschiedlichen, realitätsnahen pH-Werten als auch in realen Wässern variierender Herkunft und wechselnder Produktionsverfahren untersucht und den Ergebnissen der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten realer Desinfektionsmaßnahmen an Bord verschiedener schwimmender Einheiten gegenüber gestellt werden.

Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse über die Entstehung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat sollen dazu beitragen, aus einer vergleichenden Betrachtung dasjenige zugelassene Desinfektionsverfahren zu identifizieren, welches optimale Eigenschaften hinsichtlich seiner Handhabbarkeit und Effektivität besitzt, um die Gesundheitsvorsorge für die Soldatinnen und Soldaten an Bord schwimmender Einheiten weiter zu verbessern.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Verfahren zur Trinkwasserdesinfektion

Wasser wird an Bord schwimmender Marineeinheiten in Frischwasserzellen gelagert. Aufgrund der schiffbaulichen Besonderheiten von Kriegsschiffen sind die Frischwasserzellen Bestandteil des Boots- oder Schiffskörpers. Dadurch unterliegt das in den Frischwasserzellen gelagerte Trinkwasser den direkten Temperatureinflüssen des auf der anderen Seite der Stahlwand befindlichen Meerwassers. Durch die spezielle Bauform von Kriegsschiffen weisen die Frischwasserzellen oftmals eine ungünstige Geometrie auf, die eine Reinigung stark erschwert und das Absetzen von Rückständen an unzugänglichen Stellen fördert. Dies wiederum führt zur Kontamination mit Keimen, wodurch Desinfektionsmaßnahmen erforderlich werden.

Gemäß § 11 TrinkwV 2001 [1] dürfen zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch nur Aufbereitungsstoffe verwendet werden, die in einer Liste im Bundesgesundheitsblatt bekannt gemacht worden sind. Diese Liste muss regelmäßig aktualisiert werden.

Die eingesetzten Aufbereitungsstoffe müssen hinreichend wirksam sein und dürfen keine vermeidbaren oder unvermeidbaren Auswirkungen auf die Gesundheit oder Umwelt haben.

Darüber hinaus müssen Angaben über Reinheitsanforderungen, Verwendungszwecke, für die sie ausschließlich eingesetzt werden dürfen, die zulässige Zugabe und die zulässigen Höchstkonzentrationen von im Wasser verbleibenden Restmengen und Reaktionsprodukten enthalten sein. Ferner enthält die Liste die Mindestkonzentration an freiem Desinfektionsmittel nach Abschluss der Aufbereitung. Auch der erforderliche Untersuchungsumfang für die Aufbereitungsstoffe wird in der Liste spezifiziert. Darüber hinaus können Verfahren zur Desinfektion sowie deren Einsatzbedingungen, die die Wirksamkeit dieser Verfahren sicherstellen, aufgenommen werden.

Die Liste wurde nach Anhörung der Länder, der zuständigen Stellen im Bereich der Bundeswehr, des Eisenbahn-Bundesamtes sowie der beteiligten Fachkreise und Verbände erstellt und wird unter Anhörung der oben genannten Stellen regelmäßig fortgeschrieben. Sie ist seit dem In-Kraft-Treten der TrinkwV 2001 [1] am 01.01.2003 verbindlich.

Zum Einsatz kommen nach den Vorgaben dieser Liste zwei zugelassene Verfahren. Die Deutsche Marine wendet derzeit das Desinfektionsverfahren mit Calciumhypochlorit an. Bei diesem Verfahren werden Calciumhypochlorit-Tabletten in warmem Wasser aufgelöst und nach entsprechender Verdünnung auf die Anwendungskonzentration dem zu desinfizierenden Trinkwasser zugesetzt. Eine Alternative besteht im Einsatz von Chlordioxid, das in Wasser gelöst und ebenfalls entsprechend verdünnt, direkt ins Trinkwasser dosiert werden kann. Mangels Erfahrung kam eine Desinfektion mit Chlordioxid bislang in der Bordroutine noch nicht zum Einsatz.

2.2 Calciumhypochlorit („Chlorung“)

Reines Calciumhypochlorit wird technisch durch Nippon Soda LTD hergestellt. Die Marine setzt bislang das in Europa von der holländischen Firma Melspring vertriebene Produkt Melclorite 70/20[®] ein.

Für die desinfizierende Wirkung ist nicht die zugesetzte Menge an Calciumhypochlorit, sondern der Gehalt des Wassers an freiem Chlor ausschlaggebend. Hierunter versteht man die Stoffe, die als gelöstes elementares Chlor (Cl₂), als unterchlorige Säure (HClO) und als Hypochlorit-Ion (ClO⁻) im Wasser vorliegen. Die Wirkungsweise beruht auf Hydrolyse des Desinfektionsmittels zur unterchlorigen Säure.

Bei Kontakt von Calciumhypochlorit mit Wasser stellt sich ein Gleichgewicht ein:



Im sauren und neutralen pH-Bereich liegt die unterchlorige Säure undissoziiert vor. Sie dissoziiert bei steigendem pH-Wert. Da die Wirksamkeit des Hypochlorit-Anions erheblich geringer ist als die der undissoziierten Säure, ist die Wirkung stark vom pH-Wert des zu desinfizierenden Wassers abhängig. Bei pH-Werten oberhalb von 8,5 ist sie nicht mehr vorhanden.

Melclorite 70/20[®] enthält mindestens 70 % freies Chlor. Der pH-Wert einer einprozentigen wässrigen Lösung liegt bei 11,8. Bei einer Temperatur von 20 °C löst sich eine Tablette rückstandsfrei in 100 g Wasser. Die Tabletten beginnen sich bei 175 °C zu zersetzen [6].

Die Reinheitsanforderungen an die Substanz sind in der DIN EN 900 beschrieben [7].

An Bord der schwimmenden Einheiten wird im Bedarfsfall eine Calciumhypochlorit-Stamm-lösung mit einem Gehalt von 14 g freiem Chlor in einem Liter Wasser hergestellt, indem eine Tablette in einem Liter sauberem warmem Trinkwasser gelöst wird. Da aufgrund der hohen organischen Belastung durch Biofilme mit einer hohen Chlorzehrung zu rechnen ist, wird ausgehend von dieser Stammlösung abhängig vom Volumen der Frischwasserzellen auf einen Gehalt von 0,6 mg/L freies Chlor dosiert.

Gechlortes Wasser wirkt vermehrt korrosiv, da Chlor die Säurekapazität des Wassers herabsetzt.

2.2.1 Calciumhypochlorit – Anforderungen der TrinkwV 2001

Calciumhypochlorit zu Desinfektionszwecken ist in Teil Ic [8] der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 TrinkwV 2001 [1] verzeichnet.

Die zulässige Zugabe an freiem Chlor zum aufzubereitenden Wasser beträgt 1,2 mg/L. Der Konzentrationsbereich nach Abschluss der Aufbereitung darf höchstens 0,3 mg/L und muss mindestens 0,1 mg/L freies Chlor betragen. Dabei sind Gehalte, die schon vor der Aufbereitung vorhanden waren oder aus anderen Aufbereitungsschritten stammen können, zu berücksichtigen.

Der Zusatz von bis zu 6 mg/L freiem Chlor und Gehalte von bis zu 0,6 mg/L freiem Chlor nach der Aufbereitung bleiben außer Betracht, wenn anders die Desinfektion nicht gewährleistet werden kann oder wenn die Desinfektion zeitweise durch Ammonium beeinträchtigt wird [8].

Als Desinfektionsnebenprodukte (DNP) sind die Trihalogenmethane (THM) und Bromat (bei Einsatz bromidhaltigen Wassers) zu beachten. Der Grenzwert für Trihalogenmethane beträgt nach § 6 in Verbindung mit Anlage 2 Teil II TrinkwV 2001 [1] in der Summe 0,05 mg/L am Zapfhahn des Verbrauchers; dies gilt als erfüllt, wenn am Ausgang des Wasserwerks 0,01 mg/L nicht überschritten wird. Der Grenzwert für Bromat beträgt nach § 6 in Verbindung mit Anlage 2 Teil I TrinkwV 2001 0,01 mg/L [1].

Unter ungünstigen Reaktionsbedingungen kann durch Disproportionierung des Calciumhypochlorits Chlorat entstehen. Hierzu zählen insbesondere ein hoher pH-Wert des Wassers sowie katalytische Zersetzung unter Anwesenheit von Schwermetallionen. Diese kombinierten ungünstigen Bedingungen können an Bord älterer Kriegsschiffe auftreten.

2.2.2 Bestimmung von freiem Chlor unter Anwendungsbedingungen

An Bord steht zur Gehaltsbestimmung des freien und Gesamtchlors ein tragbares Photometer zur Verfügung. Die Messung erfolgt nach dem DPD-Verfahren. Hierbei oxidiert freies Chlor oder andere Oxidationsmittel wie Chlordioxid das Substrat N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DPD) in schwach saurer Lösung zu einem rosa Farbstoff vom Typ „Wursters Rot“. Es entstehen Reaktionsprodukte mit semichinoider Struktur (Abb. 1):

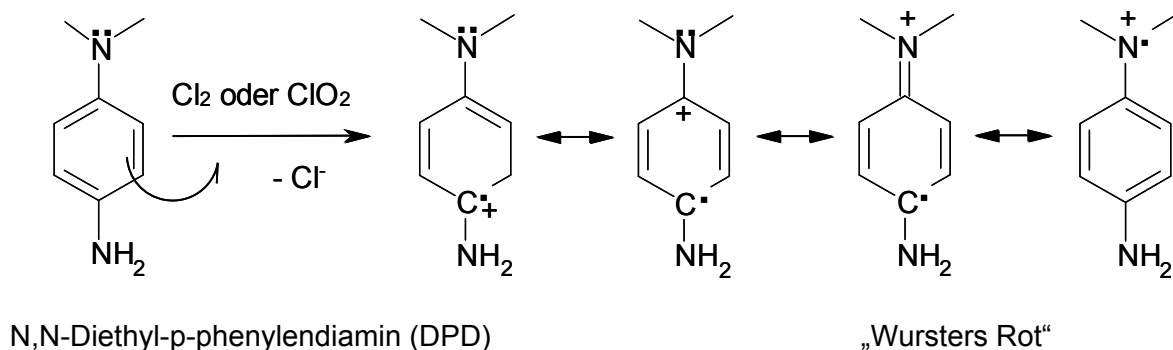


Abb. 1 Reaktionsprinzip des DPD-Verfahrens

Die Intensität der Färbung ist proportional zum vorhandenen freien Chlor in der Probe und wird im Photometer bei 530 nm gemessen.

Durch eine dem DPD-Reagenz beigemischte Puffersubstanz ist sichergestellt, dass die Bestimmung in einem sauren pH-Bereich zwischen 6,5 und 6,8 abläuft. In diesem Milieu zeigen die störenden Chloramine keine Auswirkungen auf das Messergebnis [9]. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,05 mg/L freiem Chlor.

2.3 Chlordioxid

Chlordioxid (ClO_2) ist ein gelbes Gas mit durchdringendem, stechendem Geruch, das frei suspendierte Mikroorganismen einschließlich bakterieller und viraler Krankheitserreger im Wasser abtötet bzw. inaktiviert. Voraussetzung ist, wie bei allen anderen Desinfektionsverfahren, ein weitgehend trübstoffreies Wasser. Chlordioxid ist in Wasser (20 °C, 1 bar) in jedem Verhältnis löslich. Der Siedepunkt liegt bei 9,7 °C. Das reine Gas zerfällt bereits bei Temperaturerhöhung auf 45 °C oder Kontakt mit oxidierenden Stoffen unter heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff. Die Explosionsgrenze wässriger Chlordioxidlösungen liegt bei einer Konzentration von 6-8 g Chlordioxid im Liter Wasser.

Chlordioxidgas ist als giftig (Gefahrensymbol T) eingestuft. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) beträgt 0,1 mL/m³ (ppm) bzw. 0,3 mg/m³. Chlordioxid ist als Gas ab einer Konzentration von etwa 15 mg/m³ Luft, in wässriger Lösung ab etwa 0,1 mg/L geruchlich wahrnehmbar; eine Konzentration über 45 mg/m³ bereitet Atembeschwerden und führt zu Reizungen von Schleimhäuten und Kopfschmerzen [10].

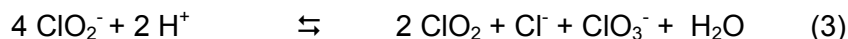
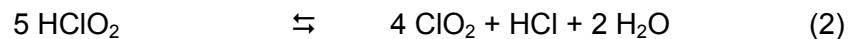
Chlordioxid besitzt eine bessere Wirkung auf Biofilme als Calciumhypochlorit. Die Desinfektionswirkung von Chlordioxid in Wasser kann über einen längeren Zeitraum, der von der Dosierungsmenge und dem Zehrungsverhalten des Wassers bestimmt wird, aufrechterhalten werden [2]. Weil Chlordioxid nicht mit Ammonium und Aminen reagiert, ist der Einsatz von Chlordioxid bei ammoniumhaltigen Wässern von Vorteil.

Zu berücksichtigen ist allerdings, dass sich Einschränkungen für den Einsatz von Chlordioxid bei erhöhten Konzentrationen an gelöstem organischem Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) ergeben. Bei DOC-Konzentrationen über 2,5 mg/L reicht die maximal zulässige Zugabemenge von 0,4 mg/L Chlordioxid nicht in jedem Fall aus, um die geforderte Mindestrestkonzentration nach 15-20 min Kontaktzeit einzuhalten.

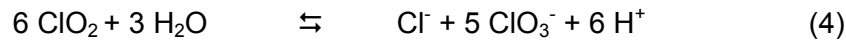
Chlordioxid zur Desinfektion von Trinkwasser kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Die Herstellung von Chlordioxid wird in der DIN EN 12671 beschrieben [11].

Salzsäure-Chlorit-Verfahren

Hierbei werden zur Erzeugung von Chlordioxid eine 7,5%ige Natriumchlorit- und eine 9%ige Salzsäurelösung im Volumenverhältnis 1:1 eingesetzt [12]. Die Erzeugung einer wässrigen Chlordioxidlösung erfolgt nach den Reaktionen:



Gemäß Gleichung (2) beträgt bei diesem Verfahren die Ausbeute, bezogen auf Chlorit, 80%. Die Ausbeute kann aber nur durch einen zehnfachen Salzsäureüberschuss realisiert werden [11]. In der Desinfektionspraxis kommt es bei Anwendung eines zwei- bis dreifachen Salzsäureüberschusses nach Gleichung (3) zu einer Abnahme der Ausbeute an Chlordioxid auf etwa 2/3 bezogen auf Chlorit und gleichzeitig zur Bildung von Chlorat durch die Reaktion ebenfalls nach Gleichung (3). Um den Zerfall des Chlordioxids nach Gleichung (4) zu verhindern, werden die Desinfektionslösungen rasch auf die Anwendungskonzentration verdünnt.



Chlor-Chlorit-Verfahren

Ebenfalls zur Erzeugung von Chlordioxid kann man elementares Chlor einsetzen, das in einer schnellen Reaktion mit einer Natriumchloritlösung reagiert. Hierzu wird aus Chlorgas und Wasser eine konzentrierte, stark saure Chlorlösung hergestellt. In einem speziellen Reaktor trifft diese Chlorlösung auf die alkalische Natriumchloritlösung. Danach reagieren Chlor und Chlorit wie folgt:



Handelsübliche Natriumchloritlösungen sind aus Stabilitätsgründen alkalisch eingestellt, daher muss mit einem Chlorüberschuss gearbeitet werden, weil Chlor in alkalischer Lösung disproportioniert.

Durch die entstehende Salzsäure wird der pH-Wert der Chloritlösung abgesenkt, so dass die unterchlorige Säure bzw. das Chlor gemäß der Gleichungen (5) und (6) mit den Chloritionen reagieren können. Die Reaktion muss bei pH-Werten kleiner als 6 durchgeführt werden, da die Bildung von Chlorat aus der Reaktion von Hypochlorit und Chlorit gemäß Gleichung (8) bei pH-Werten oberhalb von 6 vermehrt stattfindet [12]:

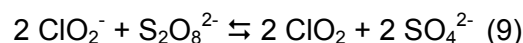


In der Praxis wird mit einem 30%igem Chlorüberschuss gearbeitet, um die alkalische Chloritlösung in den sauren Bereich zu bringen und eine größtmögliche Ausbeute an Chlordioxid zu erreichen.

Peroxodisulfat-Verfahren

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Chlordioxid werden Natriumchlorit und Natriumperoxodisulfat, eingesetzt. Die Reinheitsanforderungen an die Ausgangsstoffe für das Peroxodisulfat-Verfahren sind in den DIN EN 938 (Natriumchlorit) [13] und DIN EN 12926 (Natriumperoxodisulfat) [14] beschrieben.

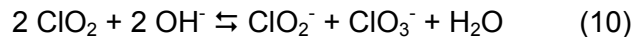
Chlordioxid wird hierbei aus der Reaktion des Chlorit-Ions aus einer Chloritlösung mit dem pulverförmigen Peroxodisulfat-Ion erzeugt.



Damit eine reine Chlordioxid-Lösung entsteht, muss in einem pH-Wert-Bereich gearbeitet werden, in dem sowohl die Ausgangsstoffe Chlorit und Peroxodisulfat als auch das Chlordioxid stabil sind. Dieser pH-Wert-Bereich liegt zwischen 5,5 und 8.

Unterhalb eines pH-Werts von 5,5 ist der Gehalt an Chloriger Säure so hoch, dass der eingesetzte Ausgangsstoff Natriumchlorit in Chlordioxid, Chlorat und Chlorid disproportioniert [10] und damit einen hohen Anteil an unerwünschten DNP bildet. Aus dem Ausgangsstoff Natriumperoxodisulfat entsteht bei einem pH unter 5,5 die freie Peroxodischwefelsäure, die schnell zu Peroxomonoschwefelsäure und Schwefelsäure hydrolysiert.

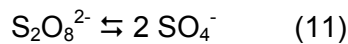
Bei alkalischem pH-Wert disproportioniert Chlordioxid in nennenswertem Ausmaß zu Chlorit und Chlorat, wodurch die Ausbeute an desinfizierendem Agens sinkt:



Bei pH-Werten unter 8 ist die Tendenz des Chlordioxids zur Disproportionierung deutlich geringer [10].

Bei der Herstellung des Chlordioxids wird eine alkalische Natriumchlorit-Lösung mit dem sauren Natriumperoxodisulfat gemischt. Die alkalische Natriumchlorit-Lösung enthält Natriumcarbonat als Puffersubstanz, um den pH-Wert der Reaktionsmischung im Neutralbereich zu stabilisieren.

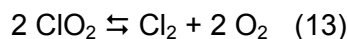
Die Reaktion von Chlorit mit Peroxodisulfat ist ein zeitaufwändiger Prozess, da der Zerfall des Peroxodisulfat-Anions in zwei Peroxomonosulfat-Ionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, der bei Raumtemperatur nur sehr langsam voran geht. Chlordioxid kann sich also nicht spontan bilden:



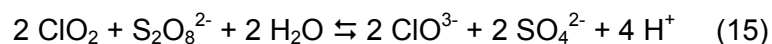
Ist dieses Anion gebildet, so wird dem Chlorit-Ion ein Elektron entzogen:



Da Peroxomonosulfat als starkes Oxidationsmittel Chlorid zu elementarem Chlor umsetzt, muss die Natriumchloritlösung mit chloridfreiem Wasser angesetzt werden. Die Chlordioxid-Lösung wird nach Mischen der beiden Komponenten bei 30 °C für 24 Stunden im Trockenschrank aktiviert. Bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr, dass das gebildete Chlordioxid durch Thermolyse zerfällt [15]:



Um den Vorgang nach Gleichung (9) zu beschleunigen, enthält das Zweikomponentensystem einen Überschuss an Peroxodisulfat. Ein zu hoher Gehalt an Peroxodisulfat kann jedoch auch das Chlordioxid zum Chlorat oxidieren:



Die beiden Ausgangsstoffe sind so dosiert, dass eine nicht explosionsgefährliche Chlordioxid-Lösung der Konzentration 3 g/L hergestellt wird. Diese Stammlösung ist nicht kennzeichnungspflichtig nach Gefahrstoffverordnung. Die so erzeugte Lösung ist jedoch nicht unbegrenzt stabil. Herstellerseitig wird eine Lagerstabilität von vier Wochen angegeben.

2.3.1 Chlordioxid – Anforderungen der TrinkwV 2001

Chlordioxid zu Desinfektionszwecken ist in Teil Ic der Liste der Aufbereitungsmittel und Desinfektionsverfahren [8] gemäß § 11 TrinkwV 2001 [1] verzeichnet. Die Vorgaben gelten unabhängig vom Verfahren zur Herstellung des Chlordioxids.

Die zulässige Zugabe an Chlordioxid zum aufzubereitenden Wasser beträgt 0,4 mg/L.

Der Konzentrationsbereich nach Abschluss der Aufbereitung beträgt höchstens 0,2 mg/L und mindestens 0,05 mg/L Chlordioxid. Gehalte, die schon vor der Aufbereitung vorhanden waren oder aus anderen Aufbereitungsschritten stammen können, sind zu berücksichtigen.

Als Reaktionsprodukt kann Chlorit entstehen. Es muss ein Höchstwert von 0,2 mg/L Chlorit nach Abschluss der Aufbereitung eingehalten werden. Der Wert gilt als eingehalten, wenn nicht mehr als 0,2 mg/L Chlordioxid zugesetzt werden.

Die Möglichkeit der Bildung von Chlorat ist zu beachten. Ein Grenzwert für Chlorat existiert in Deutschland derzeit nicht [1].

2.3.2 Bestimmung von Chlordioxid unter Anwendungsbedingungen

Chlordioxid ist flüchtig und nicht stabil. Unter Einwirkung von Licht und durch Umsetzung mit oxidierbaren Stoffen nimmt die Chlordioxid-Konzentration mit der Zeit ab. Es kommt also zu einer Chlordioxidzehrung, weshalb die zu untersuchenden Proben unmittelbar nach der Probenahme direkt an Bord analysiert werden müssen.

Die Untersuchung der Proben erfolgt kolorimetrisch in Anlehnung an die DIN 38408-5 nach dem DPD-Verfahren (2.2.2) [16]. Chlordioxid reagiert mit dem DPD-Reagenz proportional zur Reduktion von Chlordioxid zu Chlorit. Die Intensität der Färbung ist proportional zum Chlordioxid-Gehalt der Probe. Störungen durch freies Chlor werden durch die Zugabe von Glycin eliminiert.

Zu beachten ist eine mögliche Verfälschung der Ergebnisse durch die Substanzen Chlor, Brom, Iod und organische Chloramine und möglicherweise vorhandene andere Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid oder Ozon.

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,034 mg/L Chlordioxid.

2.4 Mikrobiologie

2.4.1 Mikrobiologische Untersuchungen an Bord schwimmender Einheiten der Marine

Zur Sicherstellung einwandfreien Trinkwassers muss regelmäßig eine mikrobiologische Untersuchung erfolgen. Die Intervalle zur mikrobiologischen Untersuchung an Bord schwimmender Einheiten der Marine sind in der Fachärztlichen Anweisung Admiralarzt Marine (FA AdmAM) O2 [18] definiert, da der nach TrinkwV 2001 [1] vorgegebene Untersuchungsumfang nicht auf die Anwendungsbedingungen in See übertragbar ist.

Die Risikofaktoren für eine zum Teil über einen längeren Zeitraum bestehende Verunreinigung der Frischwasserzellen und Bordleitungsnetze liegen in erster Linie in der Übernahme von Trinkwasser von Pieranschlüssen unklarer Herkunft im Rahmen der Einsatzvorhaben. Daneben finden sich nicht regelmäßig genutzte Leitungsteile mit stagnierendem Wasser, Stichleitungen, nicht bestimmungsgemäßer Betrieb und Fehlbedienungen, wie z.B. Nichteinhaltung von Spülroutinen. Bei der Übernahme von Trinkwasser von Landanschlüssen besteht eine weitere Kontaminationsquelle in der Verwendung von Frischwasserübernahmeschläuchen. Für die Übernahmeschläuche ist an Bord unabhängig von der Größe des Bootes oder Schiffs keine Möglichkeit zur Trocknung vorhanden, was einer mikrobiologischen Kontamination, besonders unter klimatisch ungünstigen Einsatzbedingungen, Vorschub leistet.

Schiffe und Boote, die gemäß ihres Auftrags Trinkwasser an andere Einheiten abgeben, werden monatlich mikrobiologisch untersucht. Einheiten, die Trinkwasser ausschließlich zur Eigenversorgung übernehmen oder in bordeigenen Wassergewinnungsanlagen herstellen, werden halbjährlich mikrobiologisch beprobt.

Grundsätzlich wird an Bord von Marineeinheiten nach den Vorgaben des § 5 in Verbindung mit Anlage 1 TrinkwV 2001 [1] untersucht. Mikroorganismen, die nicht den coliformen Keimen zuzurechnen sind, wie insbesondere *Pseudomonas aeruginosa* und andere nicht fermentierende Bakterien, werden nicht durch das klassische Indikatorsystem der TrinkwV 2001 [1] erfasst. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass ein Wasser, welches den mikrobiologischen Anforderungen der TrinkwV 2001 [1] entspricht, nicht unbedingt frei von *Pseudomonas aeruginosa* ist. Daher gehört die Untersuchung auf diese Keimart grundsätzlich zum Umfang der mikrobiologischen Untersuchung an Bord von Marineschiffen.

2.4.2 *Pseudomonas aeruginosa*

Pseudomonas aeruginosa ist die am längsten bekannte und humanmedizinisch wichtigste *Pseudomonas*-Art. Als typischer Wasserkeim ist *Pseudomonas aeruginosa* für einen Großteil der mikrobiologischen Beanstandungen im Trinkwasser-Bereich der Marine verantwortlich.

Als Ursache grünspanartiger Verfärbung von Wundverbänden wurde *Pseudomonas aeruginosa* bereits 1862 von LÜCKE angegeben [19].

Pseudomonas aeruginosa ist gram-negativ, nicht sporenbildend, gestreckt, stäbchenförmig und 0,5-1,0 x 1,5-4,0 µm groß. Der Keim besitzt eine oder mehrere Geißeln.

In der Oberflächenkultur bilden die Bakterien charakteristische Kolonien, die sich bei einer optimalen Inkubationstemperatur von 37 °C nach zwölf- bis 20-stündiger Kultur entwickeln. Ein Wachstum von *Pseudomonas aeruginosa* ist bei 41 °C, nicht jedoch bei 4 °C möglich. *Pseudomonas aeruginosa* fällt besonders durch den charakteristischen lindenblütenartigen Geruch auf, der durch o-Aminoacetophenon bedingt ist [19].

Anders als bei dem Themenkomplex der wasserassoziierten nosokomialen schweren *Pseudomonas aeruginosa*-Allgemeininfektionen in Krankenhäusern und Intensivstationen ist bei den Besatzungen der Marineschiffe eher die Gefahr von Haut- und Wundinfektionen,

Außenohrinfektionen („Swimmers´ Ear“) und Hornhautentzündungen bei Kontaktlinienträgern in Betracht zu ziehen, da die Besatzungen auf Borddiensttauglichkeit untersucht sind und damit in der Regel keine Immundefekte aufweisen.

Die Übertragung von Infektionen geschieht in der Regel nicht durch das Trinken, sondern über den Kontakt mit kontaminiertem Wasser [20].

Pseudomonas aeruginosa wird bei Trinkwasserübernahmen vom Landanschluss eingeschleppt. Darüber hinaus ist eine Kontamination durch Reparatur- und Wartungsmaßnahmen am Trinkwassersystem, durch Rückfluss von verkeimtem Wasser oder einströmende Luft in Hydrophorbehältern und Entlüftungen möglich.

Die Bakterien finden eine ideale Lebensgrundlage durch Wasserinhaltsstoffe, mikrobiell verwertbare Stoffe aus Werkstoffen, Stoffwechselprodukte der Begleitflora sowie anthropogen eingeschleppte Verschmutzungen bei Eingriffen am Trinkwassersystem.

Die Bakterien lagern sich in dem Biofilm an, der auf den Oberflächen des Trinkwassernetzes haftet.

2.4.3 Biofilme

Biofilme bestehen aus der Gesamtheit der organischen Substanzen und Mikroorganismen, die sich auf feuchten Flächen bilden und dort einen haftenden Belag erzeugen. Sie bilden die ökologische Nische für bakterielle Spezies, die aus dem Biofilm Nahrung und Schutz beziehen.

Mikroorganismen wie *Pseudomonas aeruginosa* finden im zentralen Versorgungsnetz an Bord schwimmender Einheiten der Marine ideale Vermehrungsbedingungen: Stagnation, günstige Nährstoffsituation und in bestimmten Einsatzgebieten erwärmtes Wasser.

Bei Eintrag von Verschmutzungen kommt es zur Einnistung und Persistenz von *Pseudomonas aeruginosa* in den bereits etablierten Biofilmen über Tage bis Wochen.

Biofilmzellen bestehen aus einer Hydrogel-Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS). Die EPS setzen sich aus Biopolymeren mikrobiellen Ursprungs zusammen wie z.B. Polysacchariden, Proteinen, Glycolipiden, Phospholipiden und Nucleinsäuren. Sie bilden die unmittelbare Umgebung von Biofilmzellen und beeinflussen deren Leben damit direkt. EPS bilden den Hauptanteil der Biomasse in einem Biofilm [21] (Abb.2):



Abb. 2 Endoskopische Aufnahme einer Biofilm-belasteten Frischwasserzelle

Durch die hydrogelartige Struktur wird Wasser in der Matrix zurückgehalten. „Biofilms are stiff water“ [19]. Der Wassergehalt in Biofilmen beträgt 85-95 %.

Biofilme kommen ubiquitär in den Frischwasserzellen und Bordleitungssystemen der Marineeinheiten vor. Der größte Teil der Biomasse befindet sich an den Innenflächen der Frischwasserzellen und Leitungsrohre. Auch bei Austausch und Neuinstallation findet die Biofilmbildung innerhalb weniger Monate statt.

Die durchgeführten Desinfektionsmaßnahmen führen nur zu einer sehr kurzzeitigen Verbesserung der mikrobiologischen Trinkwasserbeschaffenheit. Bei Einstellung der Dosierung von Desinfektionsmittel sind in einem kurzen Zeitraum wieder *Pseudomonas aeruginosa* in den Trinkwasserproben nachweisbar [21].

Ziel der an Bord durchzuführenden Maßnahmen muss daher nach einer Entfernung des Biofilms durch mechanische Reinigung, wie zum Beispiel durch das Druckimpulsverfahren, sein, ein erneutes Aufwachsen des Biofilms durch ein geeignetes Desinfektionsverfahren zu verhindern.

2.4.4 Auswertung der mikrobiologischen Prüfberichte für die Schiffe und Boote der Marine

Unter Berücksichtigung der vorstehend aufgeführten Grundlagen wurde bei der Deutschen Marine im Hinblick auf eine Belastung der Trinkwassersysteme einsatzrelevanter schwimmender Einheiten mit *Pseudomonas aeruginosa* der mikrobiologische Status der Jahre 2005 und 2006 erhoben.

Mikrobiologischer Status im Jahr 2005

Im Jahr 2005 wurden 129 Schiffe und Boote der Marine mikrobiologisch beprobt. Dabei wurden 370 Untersuchungen durchgeführt, bei denen insgesamt 2414 mikrobiologische Parameter bestimmt wurden. Dies entspricht im statistischen Durchschnitt 2,9 Probenahmen pro Schiff oder Boot in diesem Untersuchungszeitraum.

Von diesen 129 Schiffen und Booten blieben 51 ohne mikrobiologische Beanstandung. Dies entspricht einer Beanstandungsquote von 60,5 %.

Von den beanstandeten 72 Schiffen und Booten lieferten 37 einen positiven Befund von *Pseudomonas aeruginosa*, was einer Quote von 28,7 % positiver *Pseudomonas*-Befunde im Bereich der gesamten Flotte im Jahr 2005 entspricht.

Nach durchgeführter Desinfektionsmaßnahme wurden die 37 Einheiten einer mikrobiologischen Folgeuntersuchung unterzogen. Hierbei waren 18 schwimmende Einheiten wiederum *Pseudomonas aeruginosa*-positiv, was einer Quote von 39,1 % persistierender Keime im Biofilm entspricht.

Die nähere Betrachtung der Kontamination durch *Pseudomonas aeruginosa* bezogen auf ausgesuchte einsatzrelevante Schiffsklassen ergab für das Jahr 2005 folgendes Bild:

Tab. 2 Belastung einsatzrelevanter Einheiten mit *Pseudomonas aeruginosa* in 2005

	Einheiten Klasse 1	Einheiten Klasse 2	Einheiten Klasse 3	Einheiten Klasse 4	Einheiten Klasse 5	Summe
Anzahl beprobter Einheiten	10	13	13	15	21	72
Einheiten mit positivem Befund	3 (30,0 %)	8 (61,5 %)	4 (30,7 %)	14 (93,3 %)	8 (38,1 %)	37 (51,4 %)
Einheiten mit positivem Folgebefund	2	1	0	11	0	14

Mikrobiologischer Status im Jahr 2006

Im Jahr 2006 wurden im Zeitraum Januar bis November 49 Schiffe und Boote der Marine sechs unterschiedlicher Schiffs-/Bootsklassen mikrobiologisch beprobt. Dies sind schwerpunktmäßig diejenigen Einheiten, welche die Einsätze bestreiten. Dabei wurden 92 Untersuchungen durchgeführt, bei denen insgesamt 1040 mikrobiologische Parameter bestimmt wurden. Dies entspricht im statistischen Durchschnitt 1,8 Probenahmen pro Schiff für die untersuchten Schiffsklassen in diesem Untersuchungszeitraum.

Von diesen 92 auf diesen Schiffen und Booten erhobenen Befunden blieben 54 (58,7 %) ohne mikrobiologische Beanstandung. Dies entspricht einer Beanstandungsquote von 41,3 %. Die Beanstandungsquote lag damit in 2006 niedriger als im Jahr 2005.

Bei den untersuchten Schiffen und Booten traten 32 positive Befunde von *Pseudomonas aeruginosa* auf, was einer Quote von 34,8 % positiver *Pseudomonas*-Befunde im hier ausgewerteten Schwerpunktbereich der Flotte im Jahr 2006 entspricht.

Nach durchgeführter Desinfektionsmaßnahme wurden die 32 positiv befundeten Einheiten wiederum einer mikrobiologischen Folgeuntersuchung unterzogen. Hierbei waren 22 schwimmende Einheiten *Pseudomonas aeruginosa*-positiv, was einer Quote von 68,8 % entspricht.

Die Differenzierung der Kontamination durch *Pseudomonas aeruginosa* bezogen auf ausgesucht relevante Schiffsklassen ergab für das Jahr 2006 im Zeitraum Januar bis November folgendes Bild:

Tab. 3 Belastung einsatzrelevanter Einheiten mit *Pseudomonas aeruginosa* in 2006

	Einheiten Klasse 1	Einheiten Klasse 2	Einheiten Klasse 3	Einheiten Klasse 4	Einheiten Klasse 5	Einheiten Klasse 6	Summe
Anzahl beprobter Einheiten	10	8	9	12	8	2	49
Einheiten mit positivem Befund	2 (20,0 %)	6 (75,0 %)	4 (44,4 %)	11 (91,6 %)	8 (100 %)	1 (50,0 %)	32 (65,3 %)
Einheiten mit positivem Folgebefund	1	4	1	11	4	1	22

2.4.5 Schlussfolgerungen Mikrobiologie

Nicht alle einsatzrelevanten Einheiten der Marine konnten im Betrachtungszeitraum von Januar 2005 bis November 2006 mikrobiologisch untersucht werden. Gründe hierfür sind insbesondere einsatzbedingte Abwesenheiten über einen längeren Zeitraum und Werftfliegezeiten. Die Beprobungsdichte war in der Mikrobiologie in 2006 insgesamt geringer als in 2005.

Im gesamten Untersuchungszeitraum der Jahre 2005 und 2006 findet sich jedoch eine hohe Kontaminationsrate der herangezogenen Schiffe und Boote mit *Pseudomonas aeruginosa*. Im Durchschnitt wurde in 36,3 % aller Erstbefunde der jeweiligen Jahre *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen. Die in einem Zeitraum von zwei bis sechs Wochen erhobenen Folgebefunde ergaben zu 53,4 % erneut den Nachweis von *Pseudomonas aeruginosa*.

Die hohe Anzahl an Befunden mit Folgeverkeimung durch *Pseudomonas* lässt darauf schließen, dass die Wirksamkeit der durchgeführten Desinfektionsmaßnahmen nicht ausreichend und keine Wirksamkeit gegen Biofilmbelastung gewährleistet ist.

Besonders auffällig ist die hohe Belastung durch *Pseudomonas aeruginosa* jedoch bei den Einheiten der Klasse 4. Dies sind die Einheiten mit der größten Einsatzbelastung. Zudem verfügen sie über ein komplexes Bordleitungsnetz, in dem sich Totleitungsstränge, Stagnationsbereiche und Korrosionsschäden nicht immer vermeiden lassen. Die Einheiten der

Klasse 4 wiesen nach Desinfektion eine hohe Affinität zur erneuten Verkeimung mit *Pseudomonas aeruginosa* auf.

2.5 Angewandte Desinfektionsverfahren und ihre Desinfektionsnebenprodukte in Bordleitungssystemen

Die Desinfektion von Trinkwasser an Bord muss streng nach den Vorgaben der TrinkwV 2001 [1] durchgeführt werden. Damit bleiben nur die Chlorung mittels Calciumhypochlorit und der Einsatz von Chlordioxid zur Auswahl. Um den normalen Bord- und Kombüsenbetrieb aufrecht zu erhalten, muss das Trinkwasser sofort nach Einsatz des Desinfektionsmittels für den menschlichen Gebrauch zur Verfügung stehen. Somit ist der Gehalt an Desinfektionsmittel nach Abschluss der Aufbereitung mit geeigneten Mitteln an Bord zu bestimmen. Darüber hinaus wird neben der mikrobiologischen Untersuchung eine chemisch-physikalische Probenahme zur Untersuchung auf Desinfektionsnebenprodukte durchgeführt.

Zur Ermittlung der relevanten Desinfektionsnebenprodukte wurde der Umfang der Untersuchungen von Wasser im Hinblick auf Desinfektionsnebenprodukte in einem Prüfplan zusammengefasst (w_DNP), welcher folgende Parameter umfasst:

Tab. 4 Parameterumfang des Prüfplans w_DNP

Parameter	Grenzwert	Einheit
Sensorik		
Temperatur		°C
pH-Wert	6,5-9,5	
Leitfähigkeit (LF)	2500	μScm^{-1}
Sauerstoff		mg/L
Trübung		NTU
Säurekapazität		mmol/L
Chlor frei	0,1 - 0,3	mg/L
Chlor ges.		mg/L
Chlordioxid	0,05 – 0,2	mg/L
Chlorit	0,2	mg/L
Chlorat		mg/L
Fluorid	1,5	mg/L
Chlorid	250	mg/L
Phosphat		mg/L
Nitrit	0,5	mg/L
Nitrat	50	mg/L
Sulfat	250	mg/L
Calcium		mg/L
Magnesium		mg/L
Kalium		mg/L

Parameter	Grenzwert	Einheit
Natrium		mg/L
TOC		mg/L
Aluminium	0,2	mg/L
Antimon	0,005	mg/L
Arsen	0,01	mg/L
Blei	0,025	mg/L
Cadmium	0,005	mg/L
Chrom	0,05	mg/L
Eisen	0,2	mg/L
Kupfer	2	mg/L
Mangan	0,05	mg/L
Molybdän		mg/L
Nickel	0,02	mg/L
Selen	0,01	mg/L
Vanadium		mg/L
Zinn		mg/L
Zink		mg/L
LHKW	10	$\mu\text{g/L}$
THM	50	$\mu\text{g/L}$
Bromat	0,01	mg/L

2.5.1 Calciumhypochlorit

Im Untersuchungszeitraum 2006 wurden Wasserproben von 16 Einheiten chemisch-physikalisch untersucht, nachdem durch das Bordkommando eine Desinfektion mit Calciumhypochlorit durchgeführt wurde. Die Probenahme erfolgt frühestens 72 Stunden nach der Desinfektion.

Im städtischen Wasserwerk Eckernförde-Bornbrook wurde Anfang Januar 2006 eine Kontamination durch coliforme Keime festgestellt. Für die Bevölkerung wurde durch das Gesundheitsamt Rendsburg-Eckernförde ein Abkochgebot verhängt. Da die Pieranlagen des Marinestützpunkts Eckernförde ebenfalls aus dem betroffenen Wasserwerk versorgt werden, ordnete das Flottenkommando der Deutschen Marine (FlottenKdo) eine Sicherheitschlorung mit Calciumhypochlorit bis zu einer Konzentration von 0,3 mg/L an freiem Chlor an, obwohl eine Belastung mit coliformen Keimen in den Pieranschlüssen des Marinestützpunktes Eckernförde zu keinem Zeitpunkt vorlag. Auch die organische Belastung dieser Einheiten war nicht hoch. Die ermittelten Werte für den gesamtorganischen Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) lagen in keinem Fall über 2 mg/L und entsprachen der üblichen geringen Belastung des Eckernförder Stadtwassers.

Die in diesem Zeitraum auf in Eckernförde liegenden Einheiten entnommenen Wasserproben wurden systematisch auf das Bildungspotenzial der DNP untersucht.

Bei den untersuchten Einheiten waren THM in nennenswerten Konzentrationen nachweisbar. Aus den einheitlichen Befunden fiel lediglich das Boot 5 heraus. Bei Boot 5 waren Chlorit (0,06 mg/L) und Chlorat (0,1 mg/L) in sehr geringem Umfang nachweisbar. Ungewöhnlich war hierbei der pH-Wert der an Bord entnommenen Probe von 8,2 gegenüber den routinemäßig bestimmten pH-Werten des Pierwassers der Mittelmole Eckernförde, welche zwischen 7,4-7,6 lagen. Hieraus war ersichtlich, dass die Trinkwasserübernahme auf Boot 5 nicht in Eckernförde erfolgte.

Neben den Einheiten, die aufgrund der Sicherheitschlorung in Eckernförde untersucht wurden, gab es diverse Boote und Schiffe, die aufgrund positiver *Pseudomonas aeruginosa*-Befunde mit Calciumhypochlorit desinfiziert wurden. Bei allen untersuchten Booten und Schiffen entstanden THM in erheblichen Mengen, die bis zum achtfachen des gültigen Grenzwertes betrugen (Abb. 3).

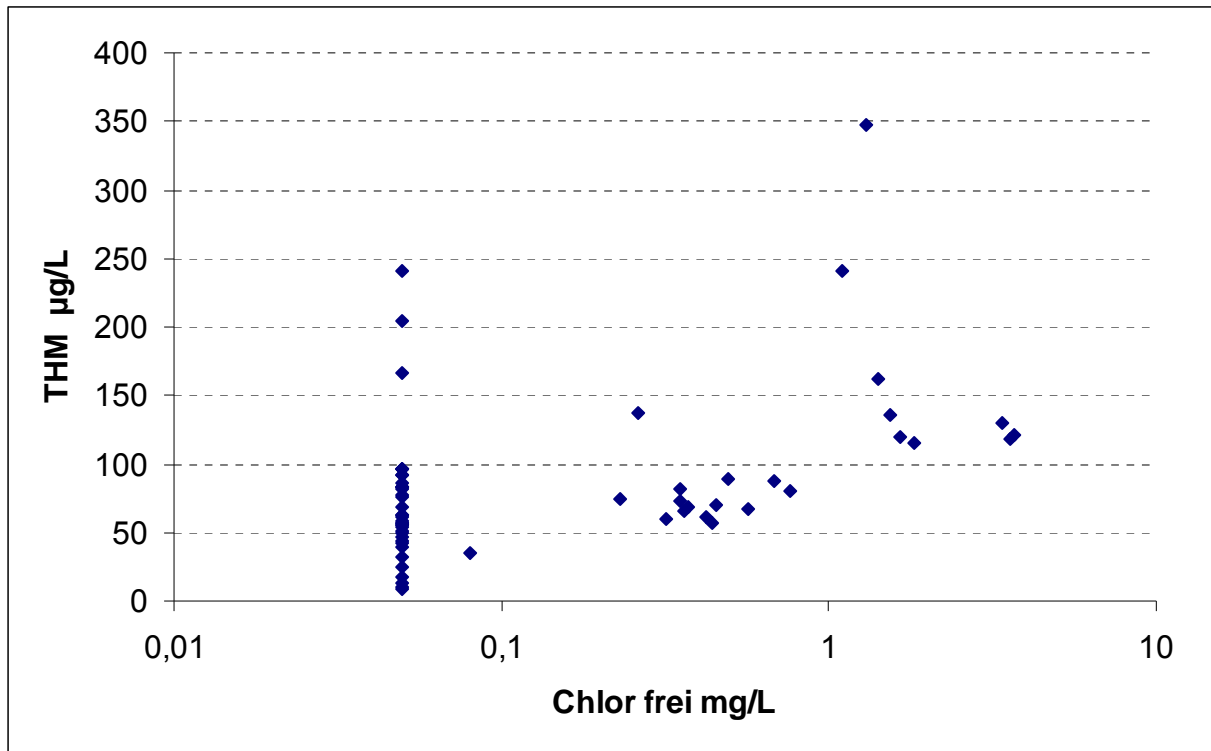


Abb. 3 THM-Gehalt in Abhängigkeit vom Gehalt an freiem Chlor bei Desinfektion mit Calciumhypochlorit
Wertepaare mit einer Konzentration an freiem Chlor unter 0,05 mg/L werden bei 0,05 mg/L dargestellt
(Nachweisgrenze)

Eine Proportionalität zwischen Konzentration an freiem Chlor und Gehalt an THM war nicht zu erkennen; Konzentrationen über 200 µg/L traten auch auf, wenn der Gehalt an freiem Chlor durch Chlorzehrung bereits auf einen Wert unter 0,05 mg/L abgefallen war. Zu berücksichtigen sind hierbei auch weitere äußere Einflussfaktoren. So kann die Probenahme durch die Dislozierung der schwimmenden Einheiten nicht immer exakt 72 Stunden nach Dosierung der Calciumhypochloritlösung vorgenommen werden. Hinzu kommen Temperatureinflüsse; so betragen in den Monaten Juni bis September 2006 die Temperaturen des zu untersuchenden Trinkwassers häufig 25-28 °C. Ein weiterer Einflussfaktor ist die organische Belastung der Trinkwassersysteme. Die Häufung der positiven Befunde von *Pseudomonas aeruginosa* lässt auf eine Belastung der Bordsysteme mit Biofilmen schließen, deren organisches Material die Bildung von THM fördert.

Auf den Booten und Schiffen der Marine kann direkt vor Ort unter Einsatzbedingungen keine Bestimmung der THM durchgeführt werden. Als Hilfsparameter für das Vorhandensein von organischem Material als Reservoir für die THM-Bildung wird der Parameter Gesamtchlor herangezogen (Abb. 4).

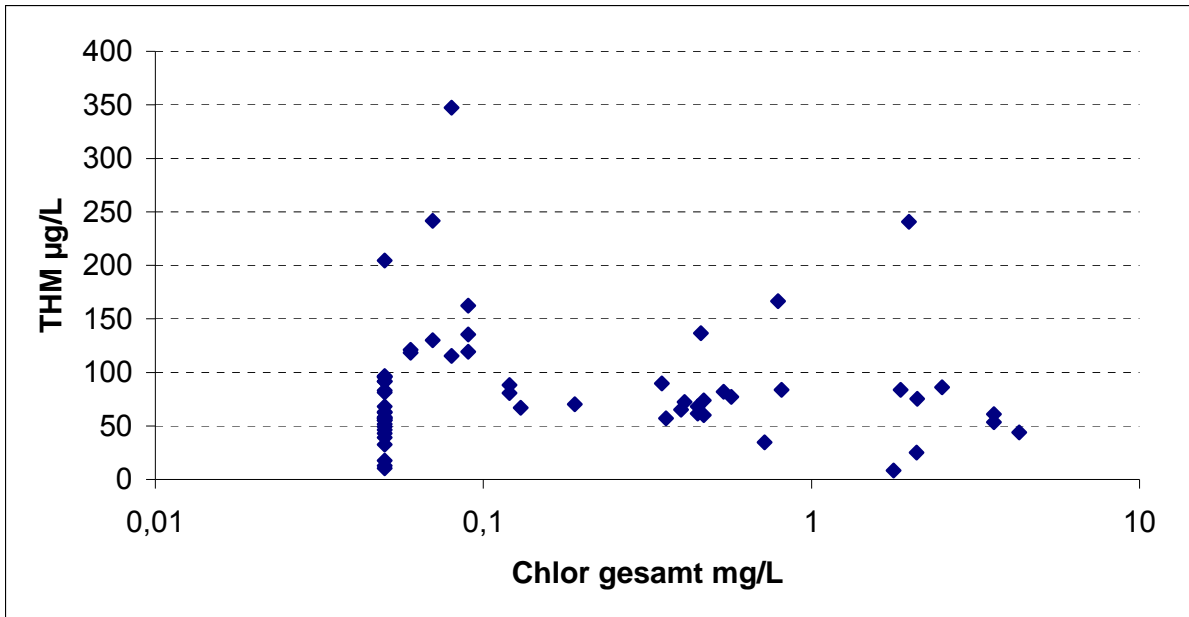
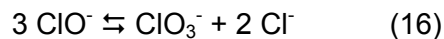


Abb. 4 THM-Gehalt in Abhängigkeit vom Gehalt an Gesamtchlor bei Desinfektion mit Calciumhypochlorit
Wertepaare mit einer Konzentration an gebundenem Chlor unter 0,05 mg/L werden bei 0,05 mg/L dargestellt (Nachweisgrenze)

Auch eine Korrelation zwischen dem Gehalt an Gesamtchlor und Konzentration an THM war in den untersuchten Trinkwasserproben nicht nachweisbar. Der THM-Gehalt liegt oftmals bereits über dem Grenzwert, auch wenn die Konzentration an Gesamtchlor unter 0,05 mg/L beträgt. Ebenso ließen sich Konzentrationen an Gesamtchlor über 1 mg/L nicht zu den Spitzenwerten des THM-Gehaltes zuordnen.

Bei einzelnen schwimmenden Einheiten war Chlorat im Bordnetz nachweisbar. Als Ursache hierfür kommt einerseits eine Verunreinigung der eingesetzten Calciumhypochlorit-Tabletten in Frage (2.2), zum anderen besteht die Möglichkeit des katalytischen Zerfalls des Hypochlorits durch UV-Einwirkung und Schwermetallionen:



Beide Katalysatoren sind auf schwimmenden Einheiten der Marine vorhanden. UV-Entkeimungsanlagen werden routinemäßig an Bord zur Verringerung der Keimzahlen im Bordleitungsnetz eingesetzt, Schwermetallionen werden oftmals durch Korrosion der teilweise 20-30 Jahre alten Einheiten in den Bordleitungsnetzen nachgewiesen.

Spezielle Betrachtung einzelner Einheiten:

Boot 9

Boot 9 ist ein Minenjagdboot der Klasse 333 („Kulmbach-Klasse“). Derartige Minenjagdboote (Abb.5) wurden zwischen 1986 und 1989 in Dienst gestellt. Das Boot ist ein Zweirollenfahrzeug, das sowohl Minen legen als auch jagen kann. Zusätzlich kann eine mobile Minentaucherkomponente eingeschiffert werden. Die Besatzung besteht aus 43 Soldaten [22].



Abb. 5 Minenjagdboot Klasse 333 (Foto: Quelle www.marine.de)

Boot 9 besitzt keinen Frischwassererzeuger und ist auf ständige Fremdwasserübernahme angewiesen. Insgesamt verfügt das Boot über 16,81 m³ Frischwasserspeicherkapazität in drei Frischwasserzellen (FrWZe), von denen zwei eine Kapazität von 5,91 m³ und eine weitere ein Fassungsvermögen von 4,99 m³ aufweist. Die Frischwasserzellen bestehen aus Edelstahl und sind nicht beschichtet. Das Bordleitungsnetz besteht aus einer Kupfer-Nickel-Eisenlegierung.

Nach einem mikrobiologischen Befund mit erhöhten Gesamtkoloniezahlen über 1000 KBE/mL (koloniebildende Einheiten pro mL) sowohl bei 20 °C als auch bei 36 °C in allen beprobten Entnahmestellen im Sommer 2006 wurde durch das FlottenKdo eine Desinfektion mit initial 0,6 mg/L Calciumhypochlorit angeordnet und durch das Bordkommando durchgeführt.

Nach sechs Tagen wurde eine chemisch-physikalische Probenahme und Untersuchung durchgeführt (Tab. 5). Die Frischwasserübernahme erfolgte im Marinestützpunkt Kiel an der Tirpitzmole; die parallel durchgeführte Untersuchung des Pierwassers war ohne Befund. Auffällig war hierbei ein erhöhter THM-Gehalt.

Tab. 5 Desinfektionsnebenprodukte und relevante ökochemische Parameter Boot 9 nach erster Chlorung

	pH	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Chlor frei [mg/L]	Chlor geb. [mg/L]	THM [µg/L]	TOC [mg/L]	LF [µS/cm]	Temp. [°C]
FrWZe VII-A-1	7,72	<0,05	<0,1	<0,05	0,12	83,6	2,15	707	16,6
FrWZe VII-A-2	7,72	<0,05	<0,1	0,05	0,19	77,0	2,29	707	16,8
Kombüse Kaltwasser	7,68	<0,05	<0,1	<0,05	0,09	83,8	2,08	706	19,1
Kommandanten- Kammer	7,62	<0,05	<0,1	<0,05	0,08	75,4	2,35	707	19,3

Die mikrobiologischen Verfolgspuren nach weiteren zwei Wochen wiesen wiederum erhöhte Gesamtkoloniezahlen über 1000 KBE/mL sowohl bei 20 °C als auch bei 36 °C in allen beprobten Entnahmestellen auf. Daraufhin wurde durch das FlottenKdo eine Folgechlorung mit initial 0,6 mg/L Calciumhypochlorit angeordnet. Nach Lenzen des gesamten Frischwasservorrats wurde die Desinfektionsmaßnahme unter gleichzeitiger Frischwasserübernahme von 16 m³ durch das Bordkommando an der Tirpitzmole im Marinestützpunkt Kiel durchgeführt.

Zwei Tage nach der Maßnahme wurde eine mikrobiologische und chemisch-physikalische Probenahme und vor Ort-Untersuchung durchgeführt.

Diesmal zeigten alle mikrobiologischen Proben einschließlich der Pierprobe einen negativen Befund. Die Ergebnisse der chemisch-physikalischen Probenahme zeigten erneut erhöhte Gehalte an THM (Tab. 6), was einen erneuten Kompletttausch des Trinkwassers und eine sorgfältige Spülung des Bordleitungsnetzes erforderlich machte.

Tab. 6 Desinfektionsnebenprodukte und relevante ökochemische Parameter Boot 9 nach zweiter Chlorung

	pH	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Chlor frei [mg/L]	Chlor geb. [mg/L]	THM [µg/L]	TOC [mg/L]	LF [µS/cm]	Temp. [°C]
FrWZe VII-A-1	7,62	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	46,4	2,83	796	21,7
FrWZe VII-A-2	7,64	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	39,1	2,95	797	21,9
FrWZe VIII-A-0	7,62	<0,05	<0,1	0,32	0,36	60,0	2,86	791	21,8
Kombüse Kaltwasser	7,64	<0,05	<0,1	0,45	0,57	70,2	2,8	833	21,9
Kommandanten- Kammer	7,64	<0,05	<0,1	0,68	0,79	88,3	2,84	803	21,5

Die mikrobiologischen Probleme sowie das anschließende Auftreten von Desinfektionsnebenprodukten führten über einen Zeitraum von insgesamt zehn Wochen zu einer erheblichen Einschränkung der Einsatzfähigkeit des Minenjagbootes.

Boot 9 war seit Ostern 2006 ausschließlich in der westlichen Ostsee (Kiel-Flensburg-Neustadt) im Einsatz, wobei außer im Marinestützpunkt Kiel an der Tirpitzmole nur einmal im Marinearsenal (MArs) Kiel Frischwasser übernommen wurde. So konnte eine Fremdwasserübernahme unklarer Qualität als Kontaminationsquelle ausgeschlossen werden.

Die massiven Überschreitungen der Grenzwerte für die Gesamtkoloniezahlen waren daher zunächst unerklärlich, zumal sowohl die Pieranlagen des Marinestützpunktes Kiel als auch die Frischwasseranschlüsse des MArs Kiel einer engmaschigen Trinkwasserüberwachung unterliegen.

Als Ursache für die mikrobiologischen Probleme stellte sich ein Krängungsversuch im Mai 2006 heraus, für den die Frischwasserzellen des Bootes komplett entleert sein mussten. Alle drei Zellen wurden hierfür durch einen Saugwagen eines kommerziellen Anbieters mit nicht für Trinkwasser zugelassenen B-Rohr-Schläuchen abgesaugt. Das Frischwassersystem ist bei dieser Aktion geöffnet. Im Anschluss an den Krängungsversuch wurde nach Beauftragung durch das MArs Kiel eine Reinigung und Desinfektion durch einen Subunternehmer durchgeführt. Die anschließende mikrobiologische Untersuchung durch ein ziviles Labor war ohne Befund. Die ab Juni 2006 durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen zeigten eine zunehmende Verkeimung des Systems. Es wird angenommen, dass der Subunternehmer keine ausreichende Zeitspanne vor der Probenahme eingehalten hat, so dass zum Zeitpunkt der mikrobiologischen Beprobung noch eine ausreichende Chlorkonzentration im System vorhanden war.

Boot 15 / Boot 11

Die Schnellboote der Klasse 143A, zu denen der Boot 11 und Boot 15 gehören, sind Flugkörperschnellboote, die zudem über Minenlegefähigkeiten verfügen (Abb.6). Die Schnellboote verfügen über moderne und weitreichende Möglichkeiten der elektronischen Kampfführung. Die Besatzung besteht aus 34 Soldaten [23].

Die Einsatzgebiete der beiden Boote im Untersuchungszeitraum waren die Ostseeregion sowie das westliche Mittelmeer.

Boot 11 und Boot 15 verfügen über einen Frischwassererzeuger mit anschließender Kohlendioxidbegasung und Filtration über Calcit. Diese Einheiten sind daher nicht, außer im Hafensbetrieb, auf ständige Fremdwasserübernahme vom Landanschluss angewiesen.



Abb. 6 Schnellboote der Klasse 143 A (Foto: Quelle www.marine.de)

Schnellboote sind Einheiten mit einem Holzrumpf. Sie haben daher, als Besonderheit im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Einheiten, keine FrWZe als schiffbaulichen Bestandteil. Das Frischwasser wird in einem Tank gebunkert. Die verfügbare Frischwassermenge beträgt 4 m^3 . Der durchschnittliche Frischwasserverbrauch in See beträgt $1,5 \text{ m}^3$ am Tag. Das Bordleitungsnetz besteht aus kupferhaltigen Leitungen unterschiedlicher Spezifikationen.

Im Sommer 2006 wurden chemisch-physikalische Probenahmen und Untersuchungen im Anschluss an Desinfektionsmaßnahmen wegen Verkeimung mit *Pseudomonas aeruginosa* durchgeführt (Tab. 7). Die Frischwasserübernahme erfolgte im Marinestützpunkt Rostock Hohe Düne an der Kieler-Förde-Brücke; die parallel durchgeführte Untersuchung des Pierwassers ergab bereits eine Belastung mit THM zwischen $25\text{-}40 \text{ }\mu\text{g/L}$ nach Chlorung durch den kommerziellen Lieferanten des Stadtwassers.

Die Desinfektion des Bordnetzsystems wird im Hafenbetrieb in Rostock durch das Bordkommando durchgeführt. Hier steht ausschließlich das Pierwasser des Marinestützpunktes Hohe Düne zur Verfügung, das bereits eine Vorbelastung mit THM aufweist und zu Konzentrationen an THM an Bord führt, die oberhalb der gemessenen Durchschnittswerte für THM nach Chlorung von unbelastetem Wasser liegen.

Tab. 7 Desinfektionsnebenprodukte und relevante ökochemische Parameter Boot 11 nach erster Chlorung

	pH	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Chlor frei [mg/L]	Chlor geb. [mg/L]	THM [µg/L]	TOC [mg/L]	LF [µS/cm]	Temp [°C]
Kombüse WW	n.b.	0,17	0,92	<0,05	0,09	240,6	2,47	n.b.	n.b.
FrWTank 1	7,81	0,06	0,84	1,66	1,98	119,3	2,15	621	23,5
Kombüse KW	7,71	0,07	0,88	1,42	1,87	162,4	2,35	665	24,6
Entf. Pkt. III-S-1	7,73	0,12	0,89	1,55	1,78	135,5	2,37	687	26,1

Im Fall des Bootes 11 erfolgte eine erhebliche Überdosierung des Desinfektionsmittels in den Frischwassertank, was neben den sehr hohen Werten an gebundenem Chlor auch zu der hohen Belastung durch THM führte.

Besonders auffällig sind hier die hohen Chloratgehalte im Bordnetz.

Die in den Jahren 1982/1983 in Dienst gestellten Schnellboote zeigen häufig Korrosionserscheinungen im Bordleitungsnetz, so dass Grenzwertüberschreitungen für den Parameter Eisen üblich sind. Dies kann zu einer Disproportionierung des Hypochlorits unter katalytischem Einfluss von Schwermetall führen (s. Gleichung (16)).

Im Gegensatz zum Boot 11 wurde beim Boot 15 im Normbereich dosiert (Tab.8):

Tab. 8 Desinfektionsnebenprodukte und relevante ökochemische Parameter Boot 15

	pH	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Chlor frei [mg/L]	Chlor geb. [mg/L]	THM [µg/L]	TOC [mg/L]	LF [µS/cm]	Temp [°C]
Kombüse KW	7,34	<0,05	<0,1	0,22	0,37	95,5	2,45	673	26,4
FrWTank 1	7,46	<0,05	0,1	0,09	0,46	70,2	2,29	668	18,5
Entf. Pkt. III-S-1	7,29	<0,05	0,11	0,12	0,28	127,6	2,43	679	28,4

Trotz der rechtskonformen Konzentration an freiem Chlor im Bordleitungsnetz wurde eine erhöhte Konzentration an gebundenem Chlor festgestellt. Auch die Gehalte der THM lagen weit über dem Grenzwert.

Die Nachuntersuchung auf Boot 11 ergab folgendes Ergebnis (Tab. 9):

Tab. 9 Desinfektionsnebenprodukte und relevante ökochemische Parameter Boot 11 nach zweiter Chlorung

	pH	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Chlor frei [mg/L]	Chlor geb. [mg/L]	THM [µg/L]	TOC [mg/L]	LF [µS/cm]	Temp. [°C]
Kombüse KW VII-H-2	7,43	<0,05	0,11	<0,05	0,06	69,6	2,91	748	22,2
FrWTank 1	7,91	<0,05	0,11	<0,05	0,06	91,0	3	738	15,7

Die Chlorzehrung bewirkte hier nach 72 h bereits einen Abfall der Konzentration an freiem Chlor unter die Bestimmungsgrenze. Die Konzentrationen an THM sind zu relativieren, da bereits die Pierprobe eine Belastung mit THM von 42 µg/L aufwies (s. o.).

2.5.2 Chlordioxid

Im Untersuchungszeitraum von 2004 bis 2006 wurden Wasserproben von 18 Einheiten chemisch-physikalisch untersucht, nachdem eine Desinfektion mit Chlordioxid nach dem Peroxodisulfatverfahren (2.3) durchgeführt wurde. Kriterium für den Einsatz von Chlordioxid war der Nachweis von *Pseudomonas aeruginosa* sowohl in den Frischwasserzellen als auch im Bordleitungsnetz. Die Probenahmen wurden, um ein möglichst komplettes Monitoring zu gewährleisten, in unterschiedlichen Zeitabständen nach der Dosierung von Chlordioxid durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Entstehung von Chlorit und Chlorat gelegt. Die erste Probenahme zur Bestimmung des Chlordioxid-Gehaltes fand stets in kurzem Abstand nach der Dosierung statt. Der Zeitraum der Probenahme wurde für Verfolgspuren auf einen Zeitraum von bis zu 96 h ausgeweitet, um eine Entstehung von DNP über einen Zeitraum von mehreren Tagen beobachten zu können.

Auch bei der Desinfektion mit Chlordioxid wird für die Analytik der DNP der Prüfplan w_DNP (2.5) eingesetzt.

Die Desinfektionswirkung des Chlordioxids erwies sich bei 16 von 18 Einheiten als sehr gut. In den durchgeführten mikrobiologischen Verfolgspuren wurde keine Belastung mit Pseudomonaden mehr festgestellt. Zu beachten ist jedoch die Bildung biologisch abbaubarer Stoffe aus den in den Bordleitungsnetzen vorhandenen Biofilmen. Bei hoher Konzentration an DOC kann dies zur Verkeimung des Wassers führen, wenn durch die Chlordioxidzehrung die Konzentration zur Desinfektion nicht mehr ausreicht.

2.5.3 Trihalogenmethane

THM im Trinkwasser kommen fast ausschließlich als Nebenprodukte der Desinfektion mit Chlor oder Hypochlorit vor. Das reaktionsfreudige, stark oxidierende Chlor bildet mit vielen organischen Stoffen, unter anderen auch mit Huminsäuren und algenartigen Stoffen (Precursoren), die im Wasser enthalten sind, neue Verbindungen. Die wichtigsten Vertreter der THM sind Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform. Der

Grenzwert der TrinkwV 2001 für die Summe dieser vier Substanzen liegt derzeit bei 0,05 mg/L am Zapfhahn des Verbrauchers [1].

Die Menge und die Qualität der im Wasser vorhandenen Precursoren bestimmt die Menge der THM, die bei der Chlorung entstehen, weil das Chlor so dosiert werden muss, dass stets ein kleiner Überschuss im Wasser vorhanden ist. Andernfalls wäre die Desinfektionswirkung unsicher. Enthält das zu chlorende Wasser Bromide, so entstehen die bromierten THM, deren Menge direkt zum Bromidgehalt proportional ist [24].

In diesem Zusammenhang fiel bei der Auswertung der Untersuchungen auf DNP nach Behandlung mit Calciumhypochlorit auf, dass bei den Schnellbooten, die das Trinkwasser im Marinestützpunkt Warnemünde entweder an der Kieler-Förde- oder Schleibrücke übernommen hatten, die schwerflüchtigen bromierten THM für die Grenzwertüberschreitungen verantwortlich sind. Als Ursache hierfür kommt nur das aus Oberflächenwasser der Warnow aufbereitete Pierwasser aus dem öffentlichen Netz in Betracht.

Die mittlere Belastung des Menschen durch THM wird auf täglich 4-68 µg aus der umgebenden Außenluft und auf oral aufgenommene 4-88 µg mit täglich zwei Liter Trinkwasser geschätzt. Sehr viel höher als diese Belastungen sind wahrscheinlich die Mengen an aus gechlortem Wasser verflüchtigten THM, die in Innenräumen beim Duschen und Baden in Frei- und Hallenbädern über die Atemwege aufgenommen werden [25].

In den niedrigen Konzentrationen, in denen THM im Trinkwasser vorkommen, stehen die karzinogenen Eigenschaften im Mittelpunkt der Bewertung, wobei es deutliche Unterschiede im toxischen Potential der vier Einzelsubstanzen gibt. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) gibt in ihren Leitlinien nur für die einzelnen THM, nicht jedoch für deren Summe Leitwerte an [26]. Die deutsche Trinkwasserkommission bestätigte für die gesundheitliche Unbedenklichkeit Leitwerte von 0,06 bis 0,2 mg/L für die Einzelsubstanzen der Stoffgruppe der THM [25, 27]; die Werte gelten in Verbindung mit einer Summenregel. Unabhängig davon gilt für die Gesamtsumme der THM nach TrinkwV 2001 immer der technologisch begründete Grenzwert von 0,05 mg/L [1].

Im Rahmen der amtlichen Trinkwasserüberwachung werden überwiegend gechlorte Wässer auf den THM-Gehalt untersucht. Die dabei festgestellte Überschreitungshäufigkeit lag im Sechsjahreszeitraum bei 4 % der durchgeführten Messungen [28]. Die Beprobung erfolgte überwiegend am Ausgang des Wasserwerkes, wobei problematische Wässer möglicherweise häufiger beprobt wurden als andere. Ein Rückschluss auf die Belastung der Bevölkerung ist nicht möglich. Jedoch zeigt der Wert, dass es häufiger Defizite bei der Rohwasserqualität und der Wasseraufbereitung vor Desinfektion gibt. Zu bedenken ist, dass auch im Leitungsnetz noch organische Stoffe aus Biofilmen sowie Rohr- und Installationsmaterialien an das Wasser abgegeben werden. Weil die TrinkwV 2001 vorschreibt, dass der Grenzwert direkt am Wasserhahn des Verbrauchers eingehalten werden muss, sind automatisch die Anforderungen an die Rohrnetzpflege größer geworden. Anderenfalls kann unter Umständen der Grenzwert für THM nicht eingehalten werden. Die TrinkwV 2001 schreibt die Aufbereitung des Trinkwassers vor, wenn das Rohwasser so mit Krankheitserregern belastet sein könnte, dass eine Übertragung von Krankheiten möglich wäre. Dieser Fall wird regelmäßig

angenommen, wenn Oberflächenwasser oder oberflächenwasserbeeinflusstes Rohwasser zur Trinkwassergewinnung heran gezogen wird [28]. Bei Einsatz von Chlordioxid werden gelöste organische Stoffe im Trinkwasser ausschließlich oxidiert, wobei keine chlororganischen Verbindungen entstehen.

Die Bestimmung der THM erfolgt an einem Gaschromatographen mit Elektroneneinfangdetektor (ECD). Grundlage des Verfahrens ist der Vorschlag für ein Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung [29].

Diese Methode erlaubt die Bestimmung von THM in organisch belastetem, gechlortem Wasser. Es wird das Headspace-Verfahren mit Dampfdruckerhöhung durch Kochsalz-Zusatz an der Sättigungsgrenze bei gleichzeitig reduzierter Temperatur von 35 °C und anschließender gaschromatographischer Trennung angewendet (Abb. 7):

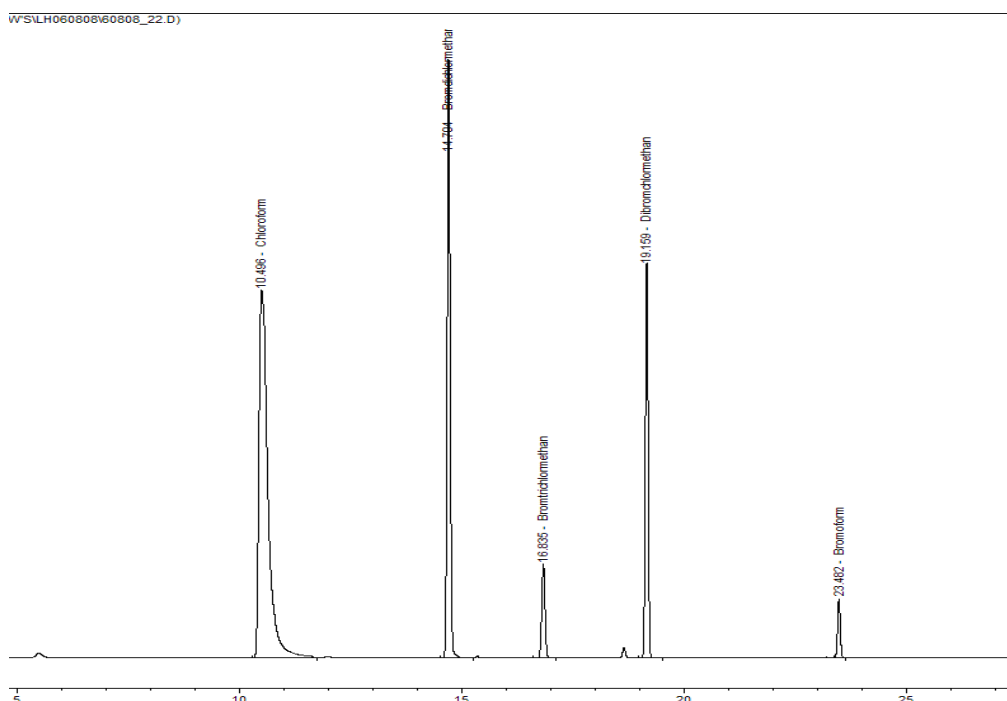


Abb. 7 Bestimmung von Trihalogenmethanen: Probe, Gaschromatographie; Headspace statisch Bedingungen siehe 8.3

Trihalogenmethane im mit Chlordioxid aufbereiteten Trinkwasser waren daher nicht nachweisbar. Eine Ausnahme bildet hier das Boot 19. Der nur schwer zugängliche Tagestank nach Hochbehälter auf diesem Boot war vor Einsatz von Chlordioxid schon zweimal erfolglos mit Calciumhypochlorit behandelt worden. Die ermittelten THM-Konzentrationen stammen demnach aus den vorangegangenen Desinfektionsmaßnahmen, da die Unzugänglichkeit des Systems an dieser Stelle die gründliche Spülung des Tagestanks erheblich behindert.

2.5.4 Chlorit

Die Salze der Chlorigen Säure werden als Chlorite bezeichnet. Chlorit ist ein starkes Oxidationsmittel und zersetzt sich leicht in Chlorat bzw. Perchlorat und Chlorid.

Natriumchlorit als wichtigster Vertreter ist ein weißes kristallines Salz. Es ist in reiner Form beständig und in wässriger Lösung gefahrlos handhabbar. In Mischung mit brennbaren Stoffen jedoch ist es explosionsfähig.

Natriumchlorit wird technisch durch Einleiten von Chlordioxid in Natriumhydroxid-Wasserstoffperoxid-Lösungen hergestellt. Es kristallisiert oberhalb 38 °C als wasserfreies Salz, unterhalb dieser Temperatur als Trihydrat aus.

Natriumchlorit wird als Bleichmittel in der Textilindustrie eingesetzt. Das beim Ansäuern freigesetzte Chlordioxid ermöglicht eine faserschonende Bleichung.

2.5.5 Chlorat

Die Salze der Chlorsäure werden als Chlorate bezeichnet.

Chlordioxid reagiert als starkes Oxidationsmittel mit in reduzierter Form vorliegenden anorganischen Wasserinhaltsstoffen, insbesondere Eisen-(II)- und Mangan-(II)-Ionen. Es reagiert nicht mit Bromid; auch mit Ammonium und Aminen tritt keine Reaktion auf. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass Chlordioxid in Anwesenheit von metallischen Kontaminanten aus Korrosionsprozessen bis zum Chlorat oxidiert wird. Die rechtliche Bewertung der gefundenen Konzentrationen an Chlorat ist schwierig, da es für diesen Parameter nach TrinkwV 2001 keinen Grenzwert gibt. Die WHO nennt lediglich ein action level von 0,7 mg/L [26].

Das Natriumsalz bildet farblose, wasserlösliche, kubische Kristalle. Es disproportioniert bei ca. 300 °C zu Natriumperchlorat und Natriumchlorid, wobei Natriumperchlorat bei stärkerem Erhitzen weiter in Natriumchlorid und Sauerstoff zerfällt. Gemische mit rotem Phosphor entzünden sich durch geringste Energiezufuhr, wie zum Beispiel Wärme (geringe Temperaturerhöhung), Reibung oder Stoß. Das Pulvergemisch verbrennt explosionsartig. Durch die enorme Hitze entstehen schwerste Verbrennungen. Eine Explosion ist mit allen brennbaren Feststoffen möglich.

Natriumchlorat wird durch Elektrolyse von Kochsalzlösung hergestellt. Das an der Anode gebildete Chlor reagiert zu Hypochlorit, welches seinerseits durch anodische Oxidation in Chlorat übergeht.

Natriumchlorat wird als Oxidationsmittel in der Textilindustrie und Metallurgie eingesetzt. Weiterhin dient es zur Herstellung von Natriumchlorit, Perchloraten sowie als Unkrautvernichtungsmittel [10].

Chlorit und Chlorat zeigen gleiche toxische Wirkungen, wobei das gesundheitliche Risiko bei Einwirkung von Chlorit höher ist. Gelangen diese DNP in die Blutbahn, können sie die Zellmembran der Erythrocyten oxidativ zerstören und in der Folge eine hämolytische Anämie auslösen. Bei Tieren im Entwicklungsstadium wurde nach oraler Zugabe von Chlorit ins Trinkwasser darüber hinaus ein antihydroider Effekt festgestellt [10].

3. Unterschiedliche Wässer als Untersuchungsmatrix

Aufgrund der sich stetig ausweitenden Einsatzgebiete der Flotte steht den Einheiten Trinkwasser zur Verfügung, welches sich zum Teil erheblich hinsichtlich der ökochemischen Parameter unterscheidet. Einer der wichtigsten Parameter zur Charakterisierung von Trinkwasser ist der pH-Wert. Wie bereits beschrieben, hat der pH-Wert des Trinkwassers erheblichen Einfluss auf die Dissoziation des Desinfektionsmittels. Nicht bekannt ist jedoch bislang, welchen Einfluss der pH-Wert auf die Bildung der DNP Chlorit und Chlorat bei Einsatz in Bordleitungsnetzen ausübt. Daher war zu untersuchen, unter welchen Realbedingungen bei Desinfektion mit Chlordioxid mit der Entstehung von Chlorit und Chlorat zu rechnen ist.

Hierzu wurde zunächst die zeitabhängige Entstehung von Chlorit und Chlorat aus Chlordioxid ohne Matrixeinflüsse in Modellwasser bei verschiedenen anwendungsbezogenen pH-Werten ermittelt. Um die Ergebnisse mit den realen Bedingungen an Bord vergleichen zu können, wurde in einem zweiten Schritt die Bildung von Chlorit und Chlorat in sechs realen, zum Teil hoch verkeimten, hinsichtlich des pH-Wertes unterschiedlichen Wässern untersucht.

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden sechs unterschiedliche pH-Werte als Modellwasser ausgewählt, wie sie häufig im Trinkwasser an Bord vorkommen (siehe Tab. 10). Das Wasser aus Brennstoffzellenanlagen nimmt hierbei eine Sonderstellung ein, da es an Bord nicht als Trinkwasser, sondern für den größten Wasserverbraucher an Bord, die Toilettenspülung, eingesetzt wird, gleichwohl aber hinsichtlich seiner besonderen chemischen Eigenschaften interessant ist. Wasser aus Umkehrosmoseanlagen ist an Bord von Booten und Schiffen mit eigener Meerwasseraufbereitungsanlage stets vorhanden, da durch eine autarke Wasserversorgung an Bord die Übernahme von Trinkwasser unklarer Qualität von Land vermieden werden soll.

Die Marineeinheiten sind in Deutschland über unterschiedliche Stützpunkte an Nord- und Ostsee verteilt. An der Ostsee findet man im Kranzfelder Hafen im Marinestützpunkt Eckernförde die Uboote und diverse kleinere Einheiten, in Kiel im Tirpitzhafen die

Minenräumeinheiten und den Einsatzgruppenversorger Frankfurt am Main sowie diverse Einheiten im Bereich des MArS Kiel. Im Marinestützpunkt Hohe Düne in Rostock-Warnemünde sind die Schnellboote und die neuen Korvetten stationiert. An der Nordsee liegen im Marinestützpunkt Heppenser Groden in Wilhelmshaven die Fregatten, das Trossgeschwader sowie der Einsatzgruppenversorger Berlin.

Zusätzlich werden von der Marine Aufträge an Werften vergeben, die sowohl an der Nordsee als auch an der Ostsee liegen können.

Auf einem Teil der Marineeinheiten wird das durch Umkehrosmose hergestellte Trinkwasser vor der Passage durch einen Entsäuerungsfilter einer Kohlendioxidbegasung unterzogen. Bei anderen Teilen der Marineeinheiten, die bislang noch nicht über eine Ausstattung mit Kohlendioxidbegasung vor Passage des Filters verfügen, kann sich der pH-Wert an der oberen Grenze des nach TrinkwV 2001 zulässigen Bereichs von 9,5 [1] und zum Teil auch darüber bewegen.

Die Auswahl der schwimmenden Einheiten für die Untersuchungen erfolgte zufällig nach Prüfung auf Eignung auf das pH-Profil der Untersuchungen sowie nach Verfügbarkeit zur Probenahme.

3.1 Modellwasser

Die pH-Abhängigkeit der Bildung von Chlorit und Chlorat wurde in Reinstwasser nach Zusatz von Chlordioxid über einen Zeitraum von 96 Stunden untersucht. In jeder Untersuchungssequenz wurden drei Leerwerte vermessen, so dass die Qualität des selbst erzeugten Reinstwassers im Hinblick auf seine Eignung für die Ionenchromatographie einem ständigen Monitoring über den gesamten Verlauf der Versuche unterlag. Für die Versuche wurden im Labor die anwendungsbezogenen typischen pH-Werte 6,5, 7,0, 7,4, 7,6, 8,0 und 9,5 (vgl. 3.2-3.6) in Reinstwasser mit 0,01 M-Natronlauge eingestellt.

3.2 Wasser aus Brennstoffzellenanlagen

Uboote der Klasse 212A verfügen über einen außenluftunabhängigen Brennstoffzellenantrieb. Das Endprodukt der Brennstoffzellenreaktion ist reines Synthese-Wasser. Das Brennstoffzellenwasser fällt während des Einsatzes des Ubootes in der Reaktionswassersammelzelle an und steht dem Bordleitungsnetz als Brauchwasser für die Toilettenspülung zur Verfügung. Brennstoffzellenwasser hat neben einem stark sauren pH-Wert (siehe Tab. 10) eine sehr geringe Leitfähigkeit und wirkt hochgradig korrosiv auf das Bordleitungsnetz sowie die Reaktionswassersammelzelle. Die Wasserproben wurden auf Boot 24 nach einem längeren Einsatz gezogen.

3.3 Wasser aus Umkehrosmoseanlagen

Bei der Erzeugung von Trinkwasser aus Meerwasser mittels Umkehrosmose unterliegt der natürliche Osmoseprozess einer künstlichen Umkehr, indem das System mit einem Druck oberhalb des osmotischen Drucks von ca. 60 bar beaufschlagt wird. Wassermoleküle diffun-

dieren aus dem Meerwasser durch die Membran auf die Reinwasserseite. Die im Meerwasser enthaltenen Ionen und Moleküle können nicht durch die Membran diffundieren. Im Filtrationsspektrum liegt die Filtrationsleistung der Umkehrosmose zwischen 10 und 100 g/mol. Die Permeat-Erzeugung ist abhängig vom Betriebsdruck der Anlage, der Salzkonzentration des Meerwassers und der Meerwassertemperatur. Das Permeat ist sehr klar (Messwerte unterhalb 0,2 NTU) und durch einen schwach sauren pH-Wert von 6,5-7,0 sowie eine geringe Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Salzgehalt des Meerwassers charakterisiert. Typisch für Wasser aus Umkehrosmoseanlagen sind ebenfalls ein steigender Restsalzgehalt im Permeat bei Erhöhung der Meerwassertemperatur („Chloridschlupf“) sowie die korrosiven Eigenschaften des erzeugten Wassers. Gleichzeitig findet man im Permeat aufgrund der kleinen Atommasse eine Konzentration an Bor, die in Abhängigkeit vom Seegebiet der Wassererzeugung den Grenzwert der TrinkwV 2001 von 1 mg/L Bor [1] überschreiten kann.

3.4 Wasser aus Stützpunkten an der westlichen Ostsee

Der „Kieler Trog“ ist eine Senke mit Braunkohlesanden und erstreckt sich von Boostedt (nahe Neumünster) zum Westufer Kiels und weiter nach Norden bis zur Eckernförder Bucht bei Schwedeneck. Genutzt werden die Grundwasserleiter aus dem Eiszeitalter Tertiär, die durch das Aufsteigen von Salzstöcken aus dem Untergrund vor vielen Millionen Jahren entstanden sind [30].

Das bundeswehregene Wasserwerk im Marinearsenal auf dem Kieler Ostufer nutzt die nur etwa 30 Meter tief liegenden eiszeitlichen Sande des Urstromtales der Schwentine zur Wassergewinnung, da in diesem Gebiet aus größerer Tiefe drängendes Salzwasser den Wasserleiter derart mit Salz versetzt, dass es für die Trinkwasserversorgung nicht geeignet ist. Altersbestimmungen haben ergeben, dass das Kieler Grundwasser bis zu mehreren tausend Jahren alt ist. Die Fließrichtung des Grundwassers verläuft allseitig zur Kieler Förde, in die das Grundwasser letztlich einströmt. Das Trinkwasser aus dem MARS Kiel entspricht den Vorgaben der TrinkwV 2001 [1]. Es ist klar, farblos und geruchlos, kühl (10-12 °C), von gutem Geschmack und bakteriologisch einwandfrei. Die Gesamtwasserhärte ist mit 13-17 °dH hoch. Das Trinkwasser wird außer einer Enteisung und Entmanganung weder aufbereitet noch desinfiziert. Charakteristisch für Trinkwasser aus dem MARS Kiel ist daher der Chloridgehalt von mehr als 150 mg/L.

Der pH-Wert des Trinkwassers aus dem MARS liegt zwischen 7,2 und 7,4. Daher wurde, um den pH-Bereich von 6,0 bis 9,0 möglichst vollständig abzudecken, zusätzlich eine Probe einer Einheit aus dem Marinestützpunkt Eckernförde, dessen von den Stadtwerken Eckernförde gelieferte Wasser einen pH-Wert zwischen 7,5 und 7,6 aufweist, entnommen.

3.5 Wasser aus Stützpunkten an der Nordsee

Das Wassereinzugsgebiet an der Nordsee wird von der Marsch, der dazugehörigen Fehn- und Flusslandschaft, von zahlreichen künstlich angelegten Kanälen und natürlich gewundenen Wasserläufen geprägt. Die Höhenlage der Geländeoberkante schwankt um wenige

Dezimeter bis Meter im Bereich des Meeresspiegels. Der Grundwasserkörper besteht aus zwei getrennten Hauptgrundwasserstockwerken, die ihrerseits durch lokal vorkommende Trennschichten in mehrere Unterstockwerke unterteilt werden. Häufig kommt es zu deutlichen Kontakten zwischen den beiden Hauptgrundwasserleitern, die als hydraulische Fenster bezeichnet werden [31].

Das Trinkwasser aus den Stützpunkten an der Nordsee, hier am Beispiel des Marinestützpunkts Heppenser Groden Wilhelmshaven, entspricht den Vorgaben der TrinkwV 2001 [1]. Es ist klar, farblos und geruchlos, von gutem Geschmack und bakteriologisch einwandfrei. Die Gesamtwasserhärte ist deutlich niedriger als an den Stützpunkten der westlichen Ostsee, wogegen der pH-Wert (siehe Tab. 10) wesentlich höher liegt. Auch hier wird das vom städtischen Wasserversorger gelieferte Trinkwasser außer einer Enteisung und Entmanganung weder aufbereitet noch desinfiziert.

3.6 Wasser aus Entsäuerungsfiltern

Aus Meerwasser erzeugtes Trinkwasser (3.3) ist nahezu frei von Härtebildnern. Das reine Permeat verhält sich korrosiv und befindet sich nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, so dass keine Calcit-Schicht im Leitungssystem gebildet werden kann. Daher erfolgt an Bord durch Passage von Entsäuerungsfiltern ein Zusatz von Härtebildnern, um den Härtebereich von 5-7° dH zu erreichen. Hierzu wird bei der Deutschen Marine halbgebrannter Dolomit (Juraperle[®]) eingesetzt. Dieses Filtermaterial besteht aus Magnesiumoxid und Calciumcarbonat. Die Mischung ist wesentlich reaktiver als reines Calciumcarbonat, daher sind die Anlagenabmessungen kleiner, was auf engen Kriegsschiffen von Vorteil ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass Magnesiumoxid bei Unterlast der Anlage das in nur geringen Anteilen vorhandene Kohlendioxid abbindet und basisches Magnesiumhydroxid-Hydrat im entsäuerten Wasser bildet, welches eine Anhebung der pH-Werte bis zu 11,5 bewirkt. Um diesem Vorgang entgegen zu wirken, werden an Bord der Schiffe und Boote der Deutschen Marine Anlagen zur Begasung des Permeats mit Kohlendioxid installiert. Um ein reines Wasser zur Verfügung zu haben, das einen alkalischen pH-Wert aufweist, wurden die Umkehrosmoseanlagen nach Aufhärtungsfilter des Schiffs 26, welches über keine Anlage zur Kohlendioxidbegasung verfügt, beprobt.

Tab. 10: Ausgewählte Wasserkennzahlen der realen Wasserproben

	pH 5,95 (3.2)	pH 6,64 (3.3)	pH 7,30 (3.4)	pH 7,58 (3.4)	pH 8,10 (3.5)	pH 8,86 (3.6)
pH vor Ort	5,95	6,64	7,3	7,58	8,10	8,86
SrKp [mmol/L]	< 0,1	< 0,1	6,48	4,25	1,34	0,98
Cl⁻ [mg/L]	< BG	21,62	138,25	18,63	43,62	60,03
TOC [mg/L]	5,24	< 0,07	2,92	1,63	1,83	1,30
LF20°C [µS/cm]	48	81	961	461	282	294

<BG = kleiner Bestimmungsgrenze

4. Analytik von Chlorit und Chlorat

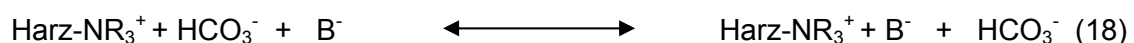
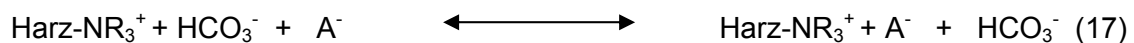
4.1 Grundlagen des ionenchromatographischen Verfahrens

Grundlage des Verfahrens zur Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat war zunächst eine Modifikation der DIN EN ISO 10304-1 (DEV D19) „Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid und Sulfat“ [32]. Hierbei handelt es sich um eine ionenchromatographische Trennung, bei der mithilfe einer Hochkapazitätssäule die DNP Chlorit und Chlorat neben den genannten Anionen in einem Trennungsgang erfasst werden [33].

Die Ionenchromatographie ist ein etabliertes Verfahren zur Analytik von Kationen und Anionen in wässrigen Lösungen. Ein Vorteil dieser Methode zur Trennung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat liegt in der Schnelligkeit der Analyse. Für einen Trennungsgang werden 35 Minuten benötigt, wobei ein nur geringes Probenvolumen von 5 mL erforderlich ist. Weitere Vorteile bestehen in der Empfindlichkeit und der Selektivität des Verfahrens sowie der Stabilität der Trennsäulen.

Grundlage der Ionenchromatographie ist wie bei allen chromatographischen Verfahren die Verteilung eines Stoffes zwischen einer mobilen und einer stationären Phase. Die Ionenchromatographie wurde 1975 eingeführt. Im eigentlichen Sinne ist die Ionenchromatographie eine Ionenaustauschchromatographie [34].

Für die Trennsäulen werden aufgrund der hohen pH-Stabilität organische Polymerharze verwendet. Derartige Ionenaustauscherharze verfügen über funktionelle Gruppen mit fixierten Ladungen. Durch das Gegenion aus dem Eluenten wird die Gruppe elektrisch neutral. Die Anionen A⁻ und B⁻ aus dem Analyten verdrängen in der Folge den Eluenten und werden an der Säule zurückgehalten, bis sie wieder durch den Eluenten über einen reversiblen Gleichgewichtsprozess ausgetauscht werden:



Die eigentliche Trennung erfolgt durch die unterschiedliche Affinität der Anionen zur stationären Phase. Der Gleichgewichtsprozess wird durch eine Konstante, den Selektivitätskoeffizienten K , beschrieben. Aus K lässt sich unter der Annahme, dass die Zusammensetzung des Eluenten konstant ist, der Gleichgewichtskoeffizient D berechnen, der das Verteilungsverhältnis eines Stoffes zwischen der stationären und der mobilen Phase beschreibt. Daraus folgt, dass Stoffe mit großem D stärker zurückgehalten werden als Stoffe mit kleinem D [35, 36,37].

Die Detektion erfolgt mittels Leitfähigkeits-Detektion. Zur empfindlichen und spezifischen Detektion von Ionen über ihre elektrische Leitfähigkeit ist der Einsatz eines Suppressorsystems unumgänglich, dessen Aufgabe darin besteht, die hohe Grundleitfähigkeit des Eluenten vor Eintritt in den Detektor zu verringern. In der Suppressor-Reaktion tauscht der Suppressor Kationen gegen Protonen aus und setzt so die Grundleitfähigkeit herab. Hieraus resultiert eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit. Die Messung im Detektor erfolgt über eine Durchflussleitfähigkeitszelle. Weiterhin ist ein heizbarer Detektorstabilisator zur Stabilisierung der Basislinie und für eine bessere Reproduzierbarkeit der Analyse vorhanden [37].

Das Chromatogramm wird in Form des Detektorsignals als Funktion der Zeit aufgezeichnet (Abb. 8).

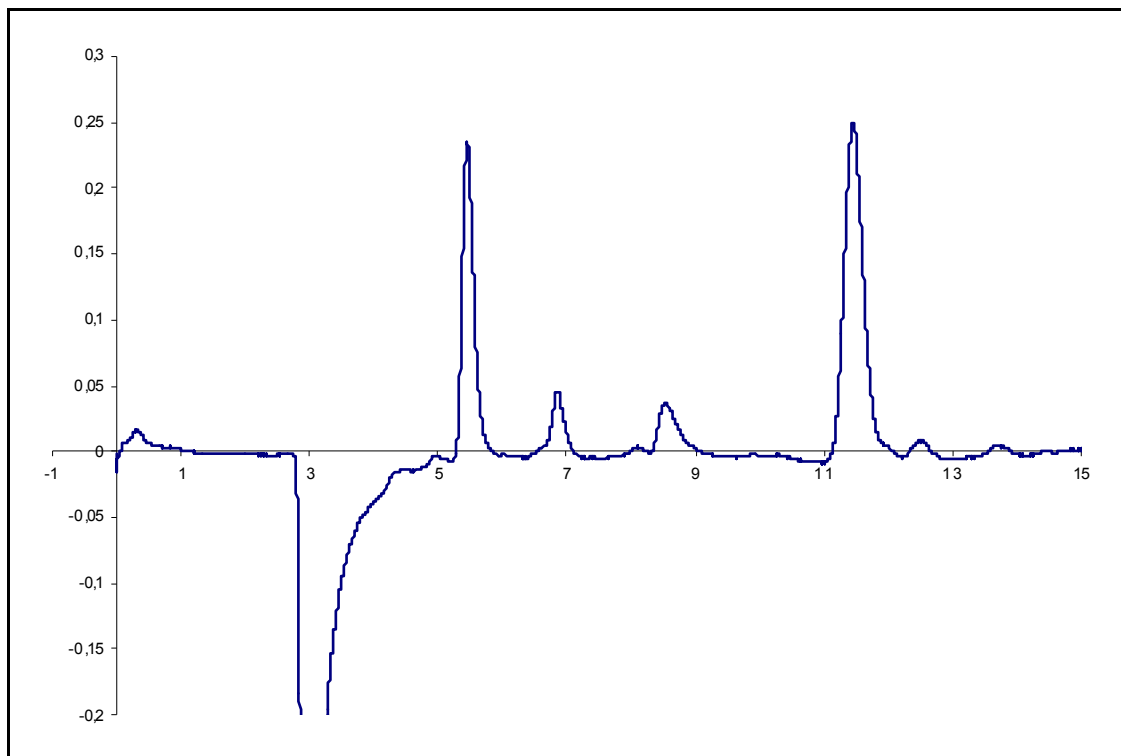


Abb. 8 Beispielchromatogramm (Signalhöhe / Zeit) der Bestimmung von Chlorit und Chlorat in Reinstwasser; Standardgemisch Chlorit 0,5 mg/L / Chlorat 1 mg/L; Ionenchromatographie; mobile Phase 6,5 mM Na_2CO_3 / 1,25 mM NaOH; stationäre Phase Dionex AS 9-HC (4x250mm); Leitfähigkeitsdetektion; Retentionszeit Chlorit 5,4 min / Chlorat 11,2 min

4.2 Entwicklung und Validierung des ionenchromatographischen Verfahrens

Entwicklung des chromatographischen Verfahrens

Wie bereits beschrieben, diente die modifizierte DIN EN ISO 10304-1 (DEV D19) [32, 33] als Basis für die Entwicklung eines für die analytische Fragestellung geeigneten Verfahrens. Da die zu verwendende Methode neben Chlorit und Chlorat auch die Identifizierung und Bestimmung von Bromat ermöglichen sollte, war eine Anpassung der chromatographischen Parameter erforderlich. Die Bildung von Bromat konnte nicht völlig ausgeschlossen werden, da auch Trinkwasser, das aus küstennahen, möglicherweise bromidhaltigen Wässern gewonnen wird [38], zu desinfizieren war (2.5.3). Dieses grundlegende Verfahren weist jedoch für Bromat nur eine unzureichende Selektivität auf. Grund hierfür war die unvollständige Basislinientrennung von Chlorit und Bromat. Der Bromatpeak sitzt auf der Schulter des Chloritpeaks, so dass eine Quantifizierung beider Ionen bis zur Unmöglichkeit erschwert wird (Abb.9).

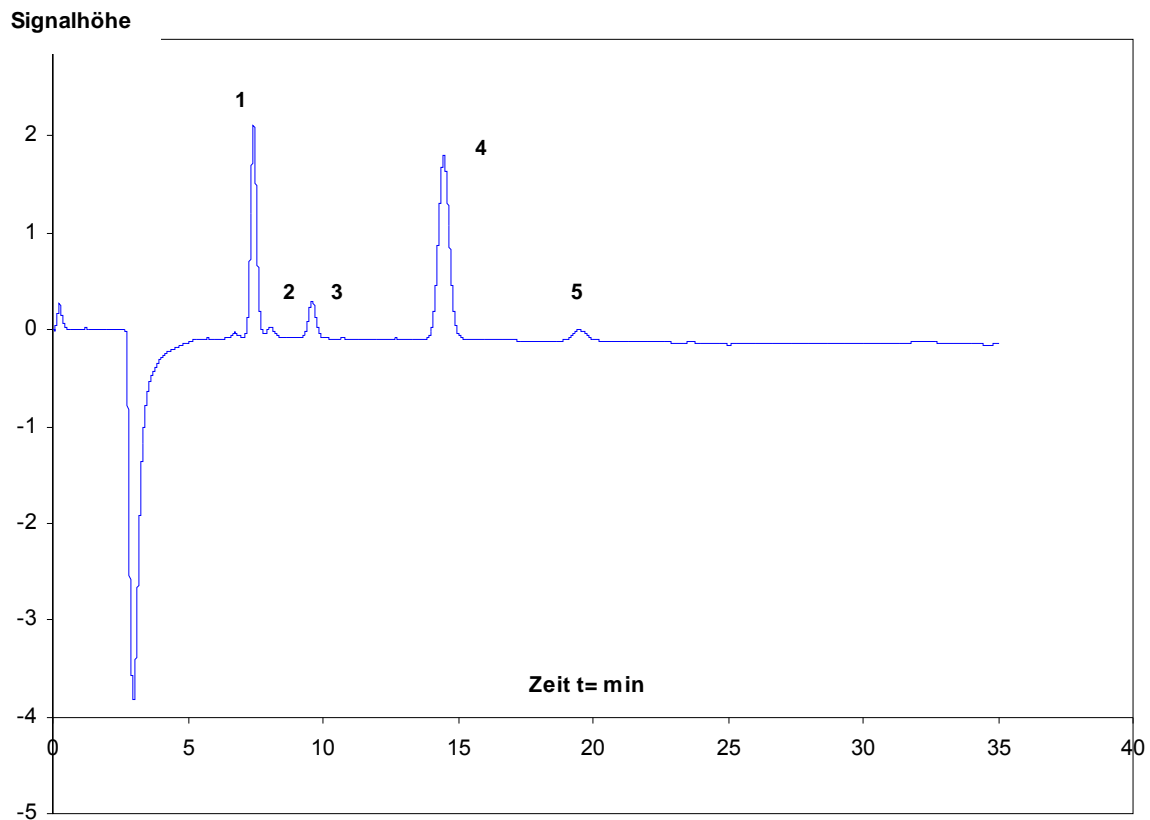


Abb. 9 Bestimmung von Chlorit und Chlorat neben Bromat in Reinstwasser; Standardgemisch Chlorit 0,5 mg/L / Bromat 0,05 mg/L / Chlorat 1 mg/L; Ionenchromatographie; mobile Phase 6,5 mM Na_2CO_3 / 1,25 mM NaOH; stationäre Phase Dionex AS 9-HC (4x250mm); Leitfähigkeitsdetektion; 1: Chlorit, 2: Bromat, 3: Chlorid, 4: Chlorat, 5: Sulfat

Unter den gewählten chromatographischen Bedingungen war es somit nicht möglich, eine valide Bestimmung von Chlorit und Chlorat neben Bromat durchzuführen. Daher wurden die Einflüsse unterschiedlicher Faktoren auf die Selektivität der ionenchromatographischen Trennung untersucht.

Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der stationären Phase

Die gemäß [33] eingesetzte Trennsäule ist geeignet für eine Trennung der in der Methode aufgeführten Anionen sowie der DNP Chlorit, Bromat und Chlorat. Das Trägermaterial dieser Säule besteht aus makroporösen Harzkügelchen von 9 µm Durchmesser. Es wird Ethylvinylbenzen, das zu 55% mit Divinylbenzen vernetzt ist, eingesetzt. Der Anionenaustauscher erhält seine Funktionalität durch quaternäre Ammoniumgruppen. Eine exakte Trennung des Bromats vom Chlorit war mit dieser Säule nicht möglich (Abb. 9) [39, 40, 41].

Die alternativ eingesetzte Säule AG 23 / AS 23 basiert auf einer speziellen Technologie zur Bindung der Polymere und wurde eigens für die Analytik von Bromat in Trinkwasser entwickelt. Die stationäre Phase besteht aus einem neuen hochverzweigten Anionenaustauscherpolymer, das elektrostatisch mit der Oberfläche eines weitporigen Trägermaterials verbunden ist. Die Oberfläche des Trägermaterials ist sulfoniert. Es handelt sich ebenfalls um eine Hochkapazitätssäule (320 µeq für 4 x 250 mm) mit einer optimierten Selektivität für Desinfektionsnebenprodukte [42, 43].

Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der mobilen Phase

Die mobile Phase trägt entscheidend zur Trennleistung der einzelnen Anionen bei. Der Eluent wirkt auch als Puffersystem, das einen stabilen pH-Wert innerhalb des Trennsystems gewährleistet. Die Qualität des Eluenten wird durch verschiedene Parameter beeinflusst:

- Das Elutionsvermögen steigt proportional zur *Ionenstärke* des Eluenten.
- Die Retentionszeiten der Anionen nehmen mit steigendem *pH-Wert* des Eluenten zu.
- Die Ionenaustauschrate zwischen der stationären und mobilen Phase nimmt mit steigender *Temperatur* zu.
- Die einzelnen Ionen eluieren schneller mit Erhöhung der *Flussrate*, hierbei ist jedoch zu beachten, dass mit Erhöhung der Flussrate die Effizienz der Trennung abnimmt.

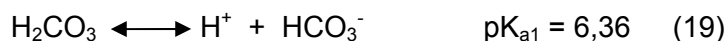
Mit der eingesetzten Methode in Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 (DEV D 19) [32] kam zunächst ein Eluent aus 6,5 mM Natriumcarbonat und 1,25 mM Natronlauge zum Einsatz. Der Vorteil eines Hydroxid-Eluenten liegt in einer sehr geringen Hintergrund-Leitfähigkeit und in der Umsetzung zu reinem Wasser in der Suppressor-Reaktion [37].

Um eine Reaktion mit Kohlendioxid aus der Raumluft zu vermeiden, werden die Eluenten durchgängig mit Stickstoff beaufschlagt.

Im Rahmen der Methodenoptimierung wurde auf einen Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Eluenten umgestellt. Dieser Eluent ist weniger alkalisch als der in der ursprünglichen Methode eingesetzte Eluent, wodurch eine geringere alkalische Disproportionierung freien Chlordioxids auf der Säule erreicht wird.

Bei der Passage durch den Suppressor entsteht freie Kohlensäure. Trotz des relativ hohen pK_a -Wertes der Kohlensäure entsteht nur eine geringe Hintergrund-Leitfähigkeit nach dem Suppressor. Aufgrund der freien Kohlensäure liegt der pH-Wert des Eluats bei Carbonat-

Eluenten typischerweise um pH 4. Bei diesem pH-Wert liegen die Analyten vollständig dissoziiert vor. Die durch die Kohlensäure entstehende Grundleitfähigkeit liegt bei 10-20 μScm^{-1} .



Vorteilhaft an diesem System ist die Variationsmöglichkeit sowohl in der Gesamtionenstärke als auch in den Anteilen an Hydrogencarbonat und Carbonat. Über diesen Parameter kann sowohl die Retentionszeit als auch die Selektivität der einzelnen Ionen entscheidend beeinflusst werden.

Ergebnisse der Optimierungsversuche für die stationäre und mobile Phase

Die optimale Kombination von mobiler und stationärer Phase sollte bei hoher Wiederfindung aller Analyte die Basislinientrennung von Chlorit und Bromat ermöglichen. Die Tabellen 11 und 12 zeigen die Ergebnisse der Optimierung des Eluenten auf beiden stationären Phasen:

Tab. 11: Versuche zur Eluentenoptimierung / Bromat 10 $\mu\text{g/L}$; Chlorit/Chlorat 200 $\mu\text{g/L}$; Reinstwasser

Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens [29]	6,5 mmol/L Na₂CO₃ 1,25 mmol/L NaHCO₃	3,5 mmol/L Na₂CO₃ 0,5 mmol/L NaHCO₃	4,5 mmol/L Na₂CO₃ 0,8 mmol/L NaHCO₃	1,8 mmol/L Na₂CO₃ 1,7 mmol/L NaHCO₃
Basislinientrennung Chlorit/Bromat	Vollständige Trennung	Vollständige Trennung	Vollständige Trennung	Vollständige Trennung
Wiederfindung	ClO ₂ ⁻ : 93,8% BrO ₃ ⁻ : 98,2 % ClO ₃ ⁻ : 0 %	ClO ₂ ⁻ : 96,4% BrO ₃ ⁻ : 100,8 %* ClO ₃ ⁻ : 92,4%	ClO ₂ ⁻ : 0 % BrO ₃ ⁻ : * ClO ₃ ⁻ : *	ClO ₂ ⁻ : 0 % BrO ₃ ⁻ : * ClO ₃ ⁻ : *

*keine Wiederfindung in Matrix (Leitungswasser)

Tab. 12: Versuche zur Eluentenoptimierung / Bromat 10 $\mu\text{g/L}$; Chlorit/Chlorat 200 $\mu\text{g/L}$; Reinstwasser

Modifizierte stationäre Phase	6,5 mmol/L Na₂CO₃ 1,25 mmol/L NaHCO₃	3,5 mmol/L Na₂CO₃ 0,5 mmol/L NaHCO₃	4,5 mmol/L Na₂CO₃ 0,8 mmol/L NaHCO₃	1,8 mmol/L Na₂CO₃ 1,7 mmol/L NaHCO₃
Basislinientrennung Chlorit/Bromat	Keine Trennung	Unvollständige Trennung	Vollständige Trennung	Vollständige Trennung
Wiederfindung	ClO ₂ ⁻ : 29,0% BrO ₃ ⁻ : 0 % ClO ₃ ⁻ : 58,1%	ClO ₂ ⁻ : 99,1% BrO ₃ ⁻ : 101,4 %** ClO ₃ ⁻ : 99,4%	ClO ₂ ⁻ : 99,6% BrO ₃ ⁻ : 98,0% ClO ₃ ⁻ : 99,9%	ClO ₂ ⁻ : 125,0% BrO ₃ ⁻ : 122,9 % ClO ₃ ⁻ : 250,3%

** manuell integriert

Zum Ausschluss von Matrixeinflüssen wurden die in Reinstwasser durchgeführten Versuche stets in Leitungswasser aus der städtischen Versorgung Kiels wiederholt. Hierbei zeigte sich, dass mit dem Carbonat-Eluenten mit der Hochkapazitätssäule aus dem ursprünglichen Verfahren im Gegensatz zur Alternativsäule keine validen Ergebnisse erzielt werden können. Die grau hinterlegten Versuchsergebnisse mit der Alternativsäule bilden die Grundlage für die Methodvalidierung [44, 45].

Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der Probenmenge

Das Ausgangsverfahren nach DIN EN ISO 10304-1 (DEV D 19) [28] geht von einem Injektionsvolumen von 250 µL aus. Durch diese große Injektionsmenge sollte eine ausreichende Empfindlichkeit der Methode reproduzierbar gewährleistet werden [46]. Beim Einsatz von Säulen mit einem inneren Durchmesser von 4 mm ist hier jedoch bereits die Grenze der Beladbarkeit der Säule erreicht, wodurch zunächst nur eine unzureichende Basislinientrennung erreicht wurde. Durch die Reduktion des Injektionsvolumens auf 150 µL wurde die Basislinientrennung von Chlorit und Bromat bei optimiertem Signal-Rausch-Verhältnis erzielt.

Zusammenfassung der optimierten Ionenchromatographie

Aus den Untersuchungen ging das optimierte Verfahren zur Bestimmung von Chlorit und Chlorat in Trinkwasser mittels Ionenchromatographie hervor. Es wird künftig eine stationäre Phase eingesetzt, die ursprünglich zur Bestimmung von Spuren an Chlorit, Bromat und Chlorat in abgefüllten Mineralwässern für den US-amerikanischen Markt entwickelt wurde [45]. Weiterhin erfolgte die Umstellung auf einen Carbonat-Eluenten der Konzentration 4,5 mmol/L Natriumcarbonat und 0,8 mmol/L Natriumhydrogencarbonat. Die Reduktion des Injektionsvolumens von 250 µL auf 150 µL führte zu einer starken Verbesserung der Basislinientrennung von Chlorit und Bromat sowie zu schärferen Peaks. Tabelle 13 fasst die Methodenoptimierung zusammen:

Tab. 13: Zusammenfassung der Parameter unterschiedlicher Trennverfahren

	ursprüngliches Verfahren	optimiertes Verfahren
Trennung Chlorit / Bromat	Unvollständig	Vollständig
Säulenmaße	4 x 250 mm	4 x 250 mm
Anionenaustauscher	Quaternäre Ammoniumgruppen	Sulfoniertes Oberflächenmaterial
Eluent	6,5 mM Na ₂ CO ₃ 1,25 mM NaOH	4,5 mM Na ₂ CO ₃ 1,25 mM NaHCO ₃
Flussrate	1,0 mL	1,0 mL
Injektionsvolumen	250 µL	150 µL

Durch die Optimierung des Verfahrens wurde es möglich, Bromat neben Chlorit und Chlorat zu detektieren (Abb 10).

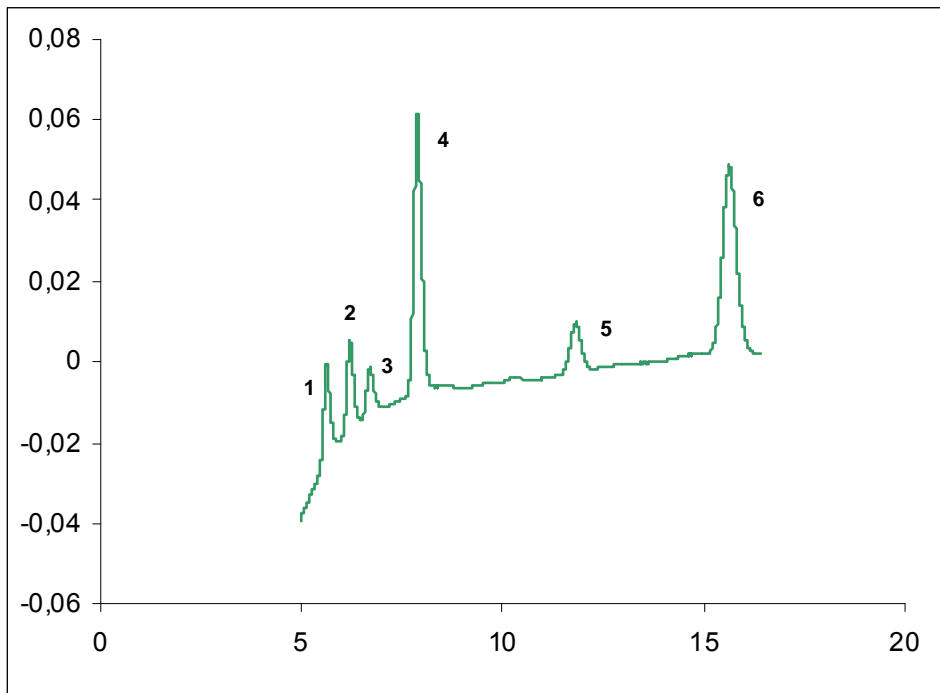


Abb. 10 Bestimmung von Chlorit und Chlorat neben Bromat in Leitungswasser; Standardgemisch Chlorit 0,2 mg/L / Bromat 0,025 mg/L / Chlorat 0,5 mg/L; Ionenchromatographie; mobile Phase 4,5 mM Na_2CO_3 / 0,8 mM NaHCO_3 ; stationäre Phase Dionex AS 23 (4x250mm); Leitfähigkeitsdetektion; 1: Fluorid, 2: Chlorit, 3: Bromat, 4: Chlorid, 5: Chlorat, 6: Sulfat

Validierung des ionenchromatographischen Verfahrens

Desinfektion unter Anwendungsbedingungen an Bord schwimmender Einheiten der Marine bedeutet in der Praxis, dass sich die Schiffe und Boote bei Durchführung der Desinfektionsmaßnahmen im Einsatz befinden. Sämtliche Desinfektionsmaßnahmen unterliegen daher den Vorgaben der TrinkwV 2001 [1].

Da das Untersuchungsverfahren später im Routinebetrieb der amtlichen Überwachung zum Einsatz kommen sollte, mussten im Anschluss an die Methodenentwicklung Validierungsdaten erhoben und die Schätzung der Messunsicherheit durchgeführt werden, um die sich aus der Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025 [47] ergebenden Forderungen zu erfüllen. Zur Ermittlung der Validierungsdaten wurde eine Sechspunkt-Kalibrierung aus drei unabhängig voneinander angesetzten Standardreihen durchgeführt (Tab. 14, Abb. 11 und 12).

Tab. 14: Kalibrierstandards zur Bestimmung von Chlorit und Chlorat

	Std 1 [mg/L]	Std 2 [mg/L]	Std 3 [mg/L]	Std 4 [mg/L]	Std 5 [mg/L]	Std 6 [mg/L]
Chlorit	0,025	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
Chlorat	0,025	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0

← Kontrollstandard

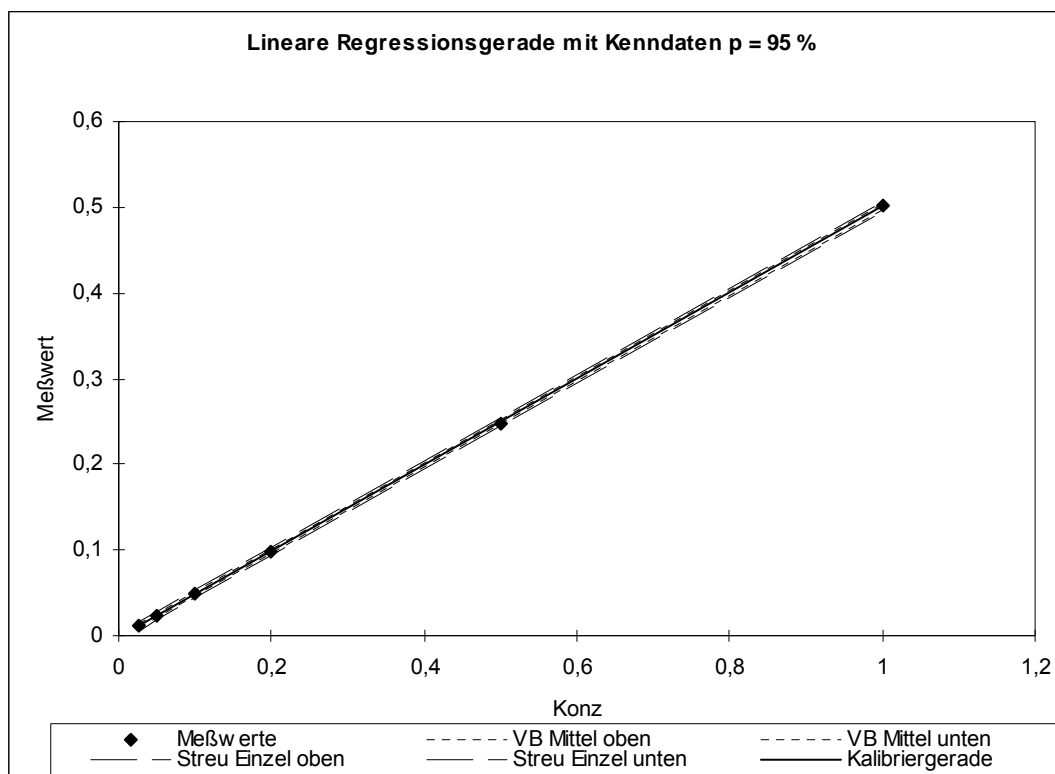


Abb. 11 Kalibriergerade für Chlorit

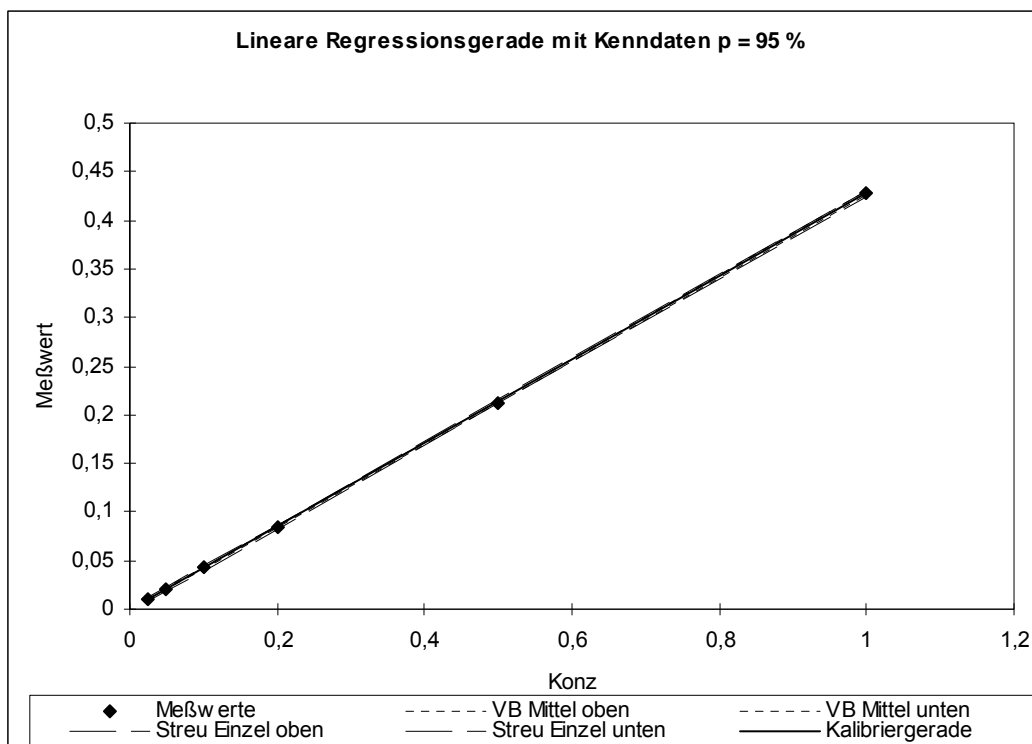


Abb. 12 Kalibriergerade für Chlorat

Die Kalibrierdaten belegen eine hohe Präzision der ionenchromatographischen Bestimmung. Die Verfahrenskanndaten der linearen Regression sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Verfahrenskennndaten der Bestimmung von Chlorit und Chlorat in Trinkwasser

	Chlorit	Chlorat
Korrelationskoeffizient	>0,9999	>0,9999
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,013 mg/L	0,007 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99, \beta=95\%$)	0,021 mg/L	0,011 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha, \beta= 99\%$)	0,026 mg/L	0,014 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,049 mg/L	0,025 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,003 mg/L	0,002 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	1,00 %	0,52 %

Der Kalibrierbereich der Methode wurde so gewählt, dass die Überwachung des Grenzwertes für Chlorit gewährleistet ist. Die Kalibrierkurven folgen der linearen Regression. Die ermittelten Nachweisgrenzen lassen eine empfindliche und präzise Bestimmung beider Desinfektionsnebenprodukte zu.

Über die bereits sehr präzise Kalibrierfunktion hinaus ist es für eine valide Analytik erforderlich, Präzisionsdaten in sensiblen Konzentrationsbereichen zu ermitteln, um Aussagen über die Ergebnisunsicherheit treffen zu können. Daher wurden Mehrfachbestimmungen an der Bestimmungsgrenze sowie am Grenzwert durchgeführt

(Tab. 16). Die Ermittlung der Präzision am Grenzwert für den Parameter Chlorat wurde mit einem Kontrollwert von ebenfalls 0,2 mg/L durchgeführt, da die TrinkwV 2001 [1] keinen Grenzwert für Chlorat vorgibt.

Tab. 16: Daten zur Präzision von Chlorit und Chlorat an der Bestimmungsgrenze und am Grenzwert

	Chlorit		Chlorat	
Sollkonzentration	0,05 mg/L	0,2 mg/L	0,03 mg/L	0,2 mg/L
Mittelwert	0,0492 mg/L	0,19424 mg/L	0,0318 mg/L	0,20128 mg/L
Standardabweichung	0,00243 mg/L	0,00427 mg/L	0,00165 mg/L	0,00223 mg/L
Variationskoeffizient	4,94 %	2,20 %	5,18 %	1,11 %
Absoluter Streubereich	0,00575 mg/L	0,00940 mg/L	0,0039 mg/L	0,00491 mg/L
Relativer Streubereich	11,68%	4,84%	12,26%	2,44%
VB des Mittelwertes	0,00203 mg/L	0,00271 mg/L	0,00138 mg/L	0,00142 mg/L
Rel. VB des Mittelwertes	4,13 %	1,40%	4,33 %	0,70%

Ermittlung der analytischen Messunsicherheit

Die Messunsicherheit eines Untersuchungsergebnisses ist ein Schätzwert, der einen Wertebereich definiert, in dem das Untersuchungsergebnis mit einer hinreichenden Wahrscheinlichkeit tatsächlich zu erwarten ist.

Im Rahmen der analytischen Erfassung werden für Chlorit und Chlorat Qualitätsregelkarten [48] geführt. Die Standardabweichung der Vorperiode wird bei diesem Verfahren als Messunsicherheit angesehen, welche mit einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ als erweiterte Messunsicherheit angegeben wird. Diese liegt für Chlorit bei $\pm 0,0024$ mg/L, für Chlorat bei $\pm 0,0014$ mg/L. Zieht man zur Bewertung der Kenndaten die Vorgaben der Anlage 5 zu § 15 Abs. 1 und 2 TrinkwV 2001 [1] für Ionen mit Grenzwert im gleichen Konzentrationsbereich heran, so erfüllt die Methode mit den ermittelten Kenndaten (siehe Tab. 16) die jeweils geforderten 10% in Richtigkeit, Präzision und Nachweisgrenze für den Grenzwert von 0,2 mg/L Chlorit sowie für den Kontrollwert von 0,2 mg/L Chlorat [49].

5. Ergebnisse

Einfluss des Eluenten auf die Messergebnisse

Der im optimierten Verfahren eingesetzte Eluent (4.3) besitzt einen pH-Wert von 10,6. Daher wurde zunächst überprüft, welchen Einfluss die alkalische Disproportionierung von gelöstem Chlordioxid nach Gleichung (10) im Eluenten auf die Höhe der Messwerte von Chlorit und Chlorat bei der Vermessung von Proben hat. Hierzu wurden 200 µL der nach Herstellerangaben angesetzten Chlordioxid-Desinfektionslösung in den Eluenten pipettiert, woraus ein theoretischer Gehalt von 0,3 mg/L Chlordioxid resultiert. Der Chlordioxidgehalt wurde unverzüglich bestimmt. Die Gehaltsbestimmung des Chlordioxids wurde im Stundenrhythmus wiederholt.

Tab. 17 Chlordioxidzehrung im Eluenten in den ersten 3 Stunden

Zeit [h]	0	1	2	3
ClO ₂ [mg/L]	0,39	0,39	0,38	0,37

Nach 3 Stunden betrug die Chlordioxidzehrung 0,02 mg/L. Über den untersuchten Zeitraum besitzt der Eluent keinen signifikanten Einfluss auf die Chlordioxidkonzentration.

Im optimierten Verfahren (4.3) liegen die Retentionszeiten für Chlorit bei 6,50 min und für Chlorat bei 12,50 min (Abb. 13). Daraus ist erkennbar, dass die alkalische Disproportionierung die Bestimmung von Chlorit und Chlorat nicht beeinträchtigt.

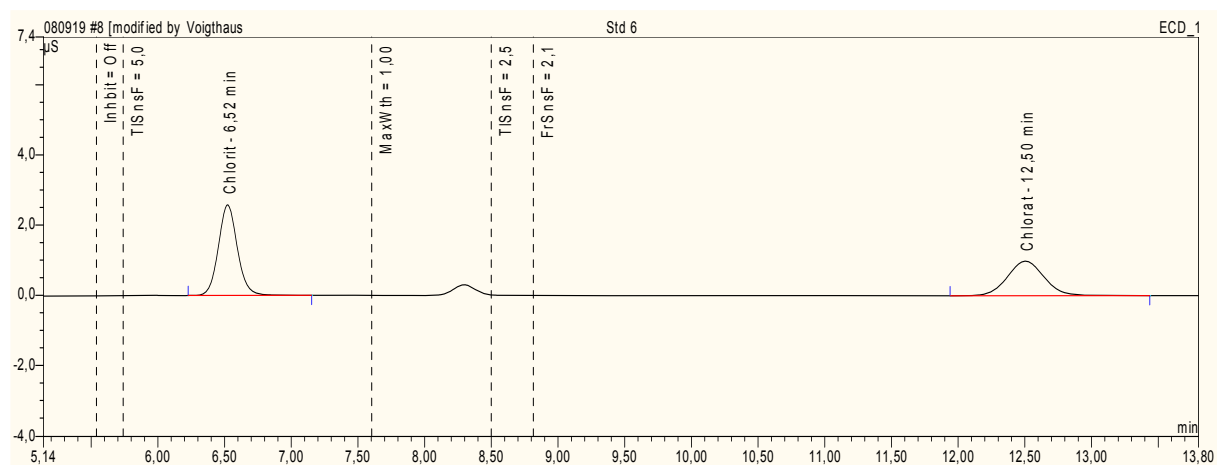


Abb. 13 Retentionszeiten für Chlorit und Chlorat; Konzentration jeweils 1 mg/L; Bedingungen s. 4.3

5.1 Screening von Bordleitungsnetzen

Zunächst wurde nach Desinfektion mit Chlordioxid unter unterschiedlichsten Anwendungsbedingungen an 18 Marineeinheiten ein Screening durchgeführt, um einen Überblick über die Belastung des Trinkwassers an Bord mit Chlorit und Chlorat zu gewinnen.

Nach durchgeführter Desinfektion wurde lediglich eine Überschreitung des Grenzwertes für Chlorit in zwei Proben aus den FrWZe des Bootes 20 festgestellt (Abb. 14). Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass in diesem Fall Chlordioxid in einer Konzentration von 0,4 mg/L dosiert wurde, da neben *Pseudomonas aeruginosa* eine sehr hohe Gesamtkoloniezahl vorlag. Die Chloritkonzentrationen bei baugleichen Booten (hier Boot 21 und Boot 22), deren Trinkwasser mit 0,2 mg/L Chlordioxid desinfiziert wurde, überschritten den Grenzwert nicht.

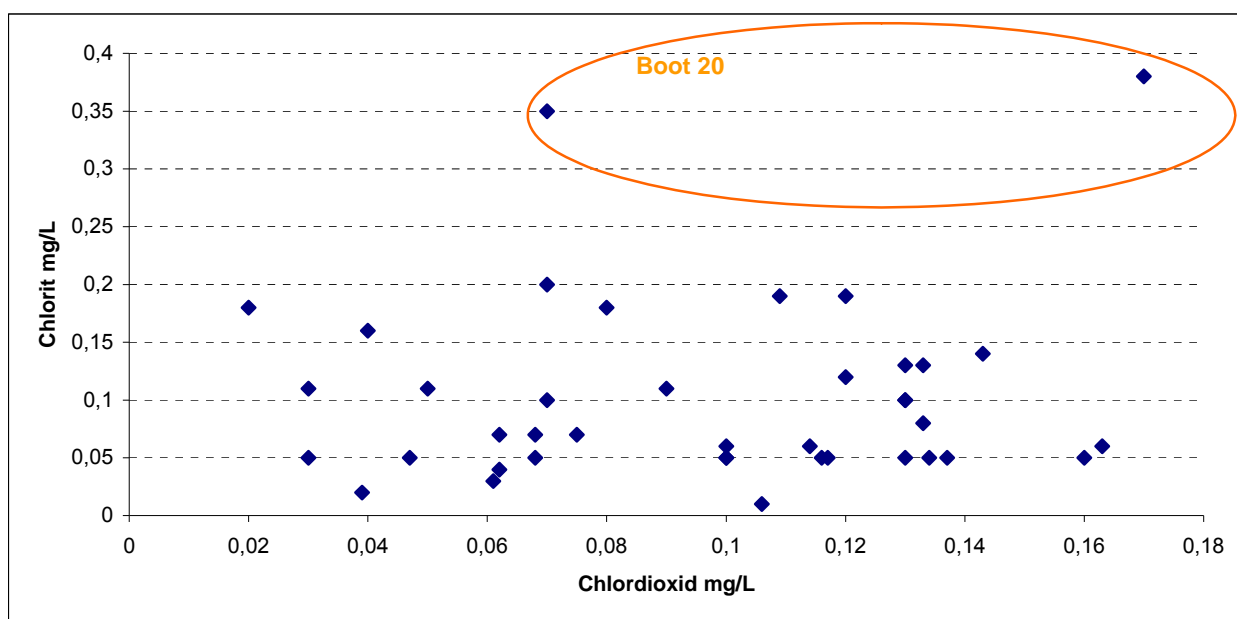


Abb. 14 Chloritkonzentration in Abhängigkeit von der Chlordioxidkonzentration

Im Fall des mit 0,4 mg/L Chlordioxid desinfizierten Bootes 20 konnte nicht ausgeschlossen werden, dass Chlordioxid in Anwesenheit von Korrosionsprodukten bis zum Chlorat oxidiert wird (2.3).

Mit Ausnahme des Schiffs 12 lagen die Chloratkonzentrationen in allen Fällen unter 0,2 mg/L. Auch das zuvor auffällige Boot 20, dessen Frischwasserzellen mit 0,4 mg/L Chlordioxid desinfiziert wurden, lag im Bereich aller gefundenen Ergebnisse (Abb. 15). Schiff 12 war zum Zeitpunkt der Desinfektion hoch mikrobiologisch kontaminiert, zudem lag neben hohen TOC-Werten eine hohe Konzentration an Korrosionsprodukten im Trinkwasser in Form von Eisen vor.

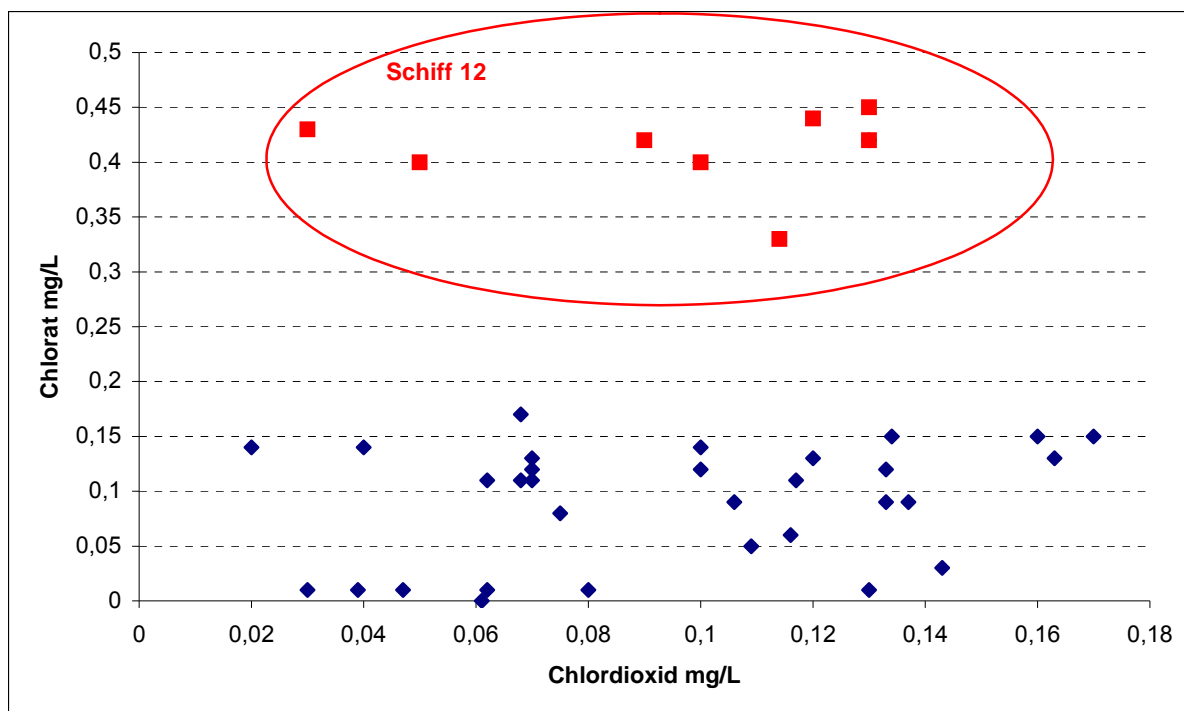


Abb. 15 Chloratkonzentration in Abhängigkeit von der Chlordioxidkonzentration

Zum Nachweis der Desinfektionsnebenprodukte wurde unter den unterschiedlichsten realen Anwendungsbedingungen gearbeitet. Die klimatischen Bedingungen reichten hierbei von unter -10 °C in Kristiansand/Norwegen bis über 30 °C in Eckernförde. Jedes untersuchte Boot bzw. Schiff brachte eine unterschiedliche Ausgangsbelastung an Keimen, Biofilm und Verschmutzung mit sich.

Bei Desinfektion mit Chlordioxid im Rahmen des Screenings von Bordleitungsnetzen wurde im Wesentlichen mit drei verschiedenen Trinkwässern unterschiedlicher wasserchemischer Kenngrößen gearbeitet. Während das Trinkwasser aus den Pieranschlüssen des Marinestützpunktes Eckernförde durch eine hohe Säurekapazität, mittlere Wasserhärte bei einem pH-Wert zwischen 7,4 und 7,5 gekennzeichnet ist (3.4), weist Trinkwasser aus den Hafenanlagen Wilhelmshavens eine niedrige Säurekapazität und eine geringe Wasserhärte bei einem hohen pH-Wert um 8 auf (3.5). Das Trinkwasser im Bereich Kristiansand in Südnorwegen ist aufbereitetes Oberflächenwasser geringer Säurekapazität, praktisch ohne Wasserhärte mit schwankenden pH-Werten zwischen 7,8 und 8,2.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Erhöhung des pH-Wertes und Konzentrationsanstieg von Chlorit und Chlorat in den im Rahmen des Screenings untersuchten Proben war nicht erkennbar. Auffällig war jedoch eine Clusterbildung, die den jeweiligen Anwendungsbedingungen, die zum Zeitpunkt der Desinfektionsmaßnahme gegeben waren, genau entsprechen (Abb. 16).

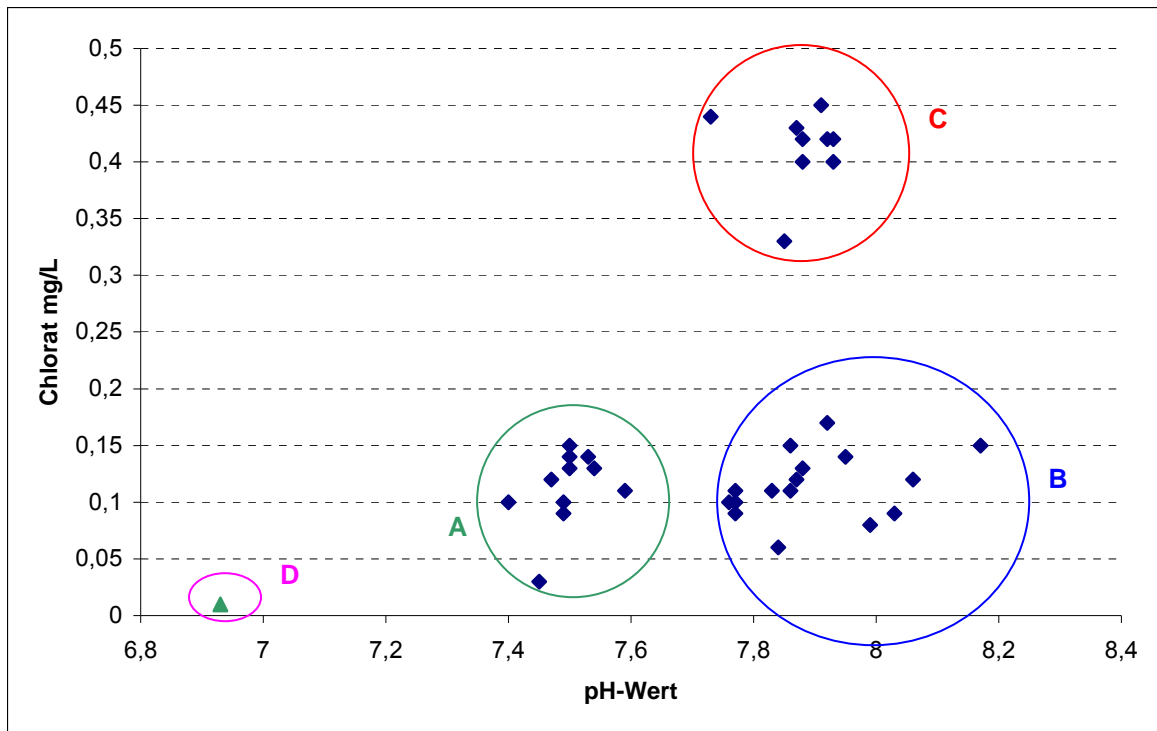


Abb. 16 Zusammenhang zwischen pH-Wert und Chloratkonzentration bei Desinfektion mit Chlordioxid
Cluster A: Trinkwasserübernahme im Marinestützpunkt Eckernförde (Stadtwasser) auf diversen Einheiten
Cluster B: Trinkwasserübernahme aus aufbereitetem Oberflächenwasser aus dem öffentlichen Netz Kristiansand/Norwegen auf diversen Einheiten
Cluster C: Trinkwasserübernahme im MARS WHV (Stadtwasser) auf Schiff 12
Cluster D: Trinkwasser aus Umkehrosmose (reines Permeat) auf Boot 4

Die Bildung von Chlorat liegt also bei Anwendungsbedingungen mit Trinkwasserübernahmen im pH-Wert-Bereich von 7,4-7,6 in nahezu gleichen Konzentrationsbereichen wie im pH-Wert-Bereich von 7,8-8,2 (Cluster A+B).

Cluster C zeigt die Situation auf Schiff 12. Hier bestätigte sich nach korrosionschemischen Untersuchungen ein Rostbefall der Transferleitungen von den Frischwasserzellen ins Bordleitungsnetz. Das Schiff war bereits mehrmals mit Calciumhypochlorit vorbehandelt; zusammen mit den Korrosionsprodukten ist eine katalytische Zersetzung des Desinfektionsmittels nicht auszuschließen.

Cluster D stellt einen Einzelfall einer sehr speziellen Anwendungsbedingung dar. Auf Booten wie Boot 4 ist es möglich, einen speziellen Entnahmepunkt direkt mit Trinkwasser aus einer der beiden Frischwasserzellen zu versorgen. Im vorliegenden Fall war der Frischwassererzeuger Boot 4 vor Norwegen in Betrieb genommen worden. Das produzierte Permeat wurde in einer der vorher gelenzten Frischwasserzellen gesammelt. Anschließend wurde ein Waschraum mit diesem Wasser versorgt, so dass hier Wasser mit einem für Trinkwasser untypischen pH-Wert mit Chlordioxid aufbereitet wurde.

Bei Einsatz von Chlordioxid in einer Anwendungskonzentration von 0,2 mg/L kam es über den gesamten pH-Wertbereich von 7,4 bis 8,2 zu keiner Verletzung des derzeitigen Grenzwertes für Chlorit (Abb. 17). Wie bereits beschrieben lag auf Boot 20 die Chloritkonzentration im Bereich des Doppelten der anderen betrachteten Einheiten wie auch die Anfangskonzentration des Chlordioxids.

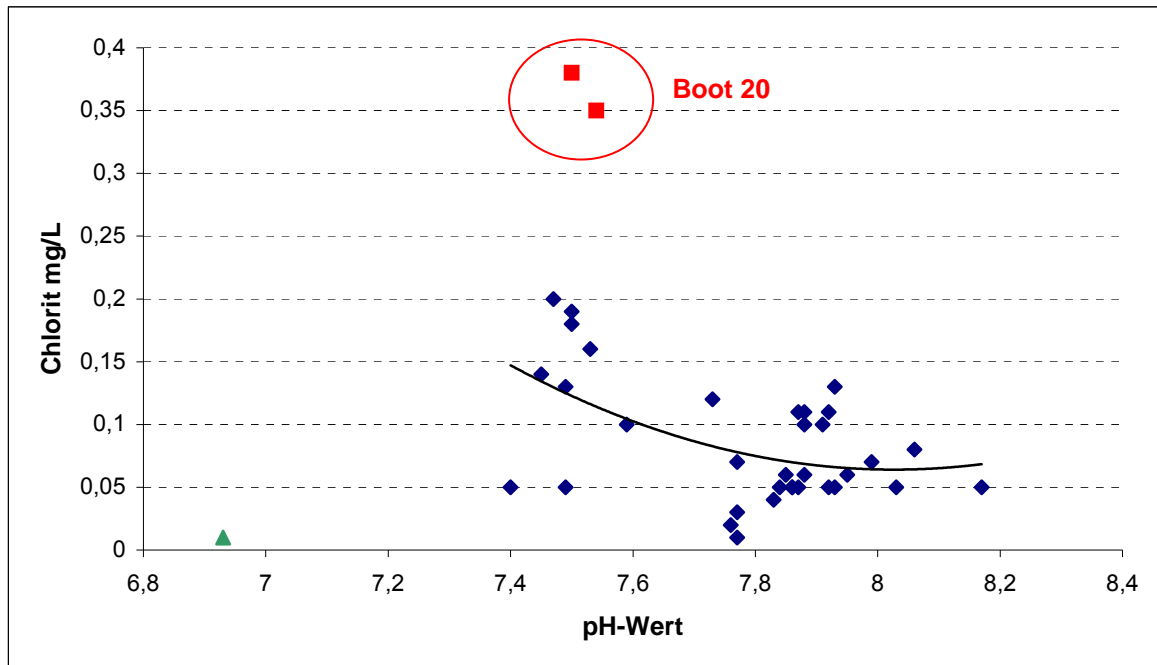


Abb. 17 Zusammenhang zwischen pH-Wert und Chloritbildung bei Desinfektion mit Chlordioxid

Spezielle Betrachtung einzelner Einheiten

Boot 19

Boot 19 ist eines von insgesamt acht Ubooten der Klasse 206A, die zwischen 1973 und 1975 in Dienst gestellt wurden. Die Boote sind zum Schutz gegen Minen aus amagnetischem austenitischem Stahl gebaut (Abb. 18).



Abb. 18 Unterseeboot Klasse 206A

Die deutschen Uboote sind die kleinsten bewaffneten Uboote, die weltweit operieren. Aufgrund ihrer geringen Größe und der guten Tiefensteuereigenschaften eignen sie sich besonders für den Flachwassereinsatz und können getaucht noch bei Wassertiefen von 20 Metern manövrieren. Die Besatzung besteht aus 23 Soldaten.

Boot 19 besitzt keinen Frischwassererzeuger und ist somit auf Fremdwasserübernahme angewiesen. Insgesamt verfügt das Boot über 2,3 m³ Frischwasservorrat in zwei Frischwasserzellen, von denen die eine eine Kapazität von 1,6 m³ und die andere von 0,7 m³ aufweist. Die Frischwasserzellen bestehen als Bestandteil des Bootskörpers ebenfalls aus amagnetischem austenitischem Edelstahl und sind auf Boot 19 nicht beschichtet. Das Bordleitungsnetz besteht aus einer Kupfer-Nickel-Eisenlegierung.

Im Verlauf der Jahre 2005 und 2006 befand sich Boot 19 lediglich in der westlichen Ostsee um Eckernförde und in der Werft in Emden.

Charakteristisch für diese Uboot-Klasse ist der „Tagestank“. Der „Tagestank“ ist ein Behälter oberhalb der Wasserentnahmestelle in der Kombüse, der mit 45 L Fassungsvermögen dem Volumen eines Tagesverbrauchs der Ubootkombüse entspricht. Nach Umbau der Wasserförderung von Handpumpe auf Elektropumpe ist der „Tagestank“ für das Kombüsenpersonal nicht mehr unbedingt erforderlich, sondern stellt im Gegenteil eine mikrobiologische Kontaminationsquelle des Bordleitungssystems dar. Dennoch verzichteten die Besatzungen aufgrund des knappen Trinkwasservorrats nur ungern auf ihren „Tagestank“.

Der „Tagestank“ von Boot 19 wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen einer Desinfektion mit Calciumhypochlorit mit 0,2 mg/L Chlordioxid desinfiziert (Tab. 17).

Tab. 18 Desinfektionsnebenprodukte und relevante ökochemische Parameter Boot 19

	pH	Chlordioxid [mg/L]	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Chlor frei [mg/L]	Chlor geb. [mg/L]	THM [µg/L]	TOC [mg/L]	LF [µg/L]	Temp. °C
Tagestank nach Hochbehälter	7,40	0,13	<0,05	<0,1	<0,05	0,06	28,3	3,26	3,57	14,2

Die Desinfektion verlief nicht erfolgreich, da die mikrobiologische Verfolgungsprobe weiterhin eine Belastung mit *Pseudomonas aeruginosa* nachwies. Ein möglicher Grund hierfür ist die relativ hohe Belastung der Trinkwasserprobe mit TOC. Der TOC-Gehalt sagt nichts über die Art und Menge der im Wasser vorliegenden organischen Verbindungen aus. Da der TOC mit dem Wert für DOC in klarem, schwebstofffreiem Trinkwasser gleichzusetzen ist [50], muss die Möglichkeit der Bildung biologisch abbaubarer organischer Substanzen unter Chlordioxidverbrauch in Betracht gezogen werden, so dass die Chlordioxidkonzentration für eine Desinfektion nicht mehr ausreichte.

Zusammenfassung der Desinfektion mit Chlordioxid

Chlordioxid zeigt unter den herrschenden Anwendungsbedingungen eine gute Desinfektionswirkung. Von den 18 bislang durchgeführten Desinfektionsmaßnahmen mit Chlordioxid führten zwei nicht zum gewünschten Erfolg. Grund hierfür war zum einen die Disproportionierung des aktiven Agens unter Schwermetalleinfluss durch massive Korrosion im Bordleitungsnetz, zum anderen die hohe Belastung des zu desinfizierenden Trinkwassers mit TOC. In diesem Fall muss die Möglichkeit der Bildung biologisch abbaubarer organischer Substanzen unter Chlordioxidverbrauch in Betracht gezogen werden, so dass die Chlordioxidkonzentration für eine Desinfektion nicht mehr ausreichte.

Bei Einsatz von Chlordioxid in der im Regelfall eingesetzten Konzentration von 0,2 mg/L gab es bei keiner der untersuchten Trinkwasserproben eine Verletzung des Chlorit-Grenzwertes. Bei bisher einmaligem Einsatz von Chlordioxid in der zugelassenen Höchstkonzentration von 0,4 mg/L kam es zu einer Verletzung des Chlorit-Grenzwertes.

Bei den im Rahmen des Screenings durchgeführten Untersuchungen war kein direkter Zusammenhang zwischen den pH-Werten des zur Desinfektion eingesetzten Trinkwassers und einem Potential zur Bildung von Chlorit und Chlorat nachweisbar.

5.2 pH-Abhängigkeit der Chlorit- und Chloratbildung in Modellwasser

Bei einer chemisch-physikalischen Abnahmeuntersuchung nach Werftliegezeit ergab sich die Gelegenheit, Untersuchungen nach Einsatz von nach dem Chlorit-Salzsäureverfahren hergestelltem Chlordioxid durchzuführen. Im Gegensatz zum sonst eingesetzten Peroxodisulfatverfahren kam es hier zu einer massiven Bildung von Chlorit und Chlorat. Die Chloritkonzentrationen betragen hierbei bis zum fünffachen des derzeit gültigen Grenzwertes. Auch die Werte von Chlorat waren hier erheblich höher als beim Peroxodisulfatverfahren, so dass der gesamte Trinkwasservorrat der Einheit verworfen und das System einer aufwändigen Spülung unterzogen werden musste.

Die Entstehung von Chlorit und Chlorat bei Einsatz von Chlordioxid unter den heterogenen Anwendungsbedingungen ist bisher nicht aufgeklärt. Daher sollte die zeitabhängige Entstehung von Chlorit und Chlorat aus Chlordioxid zunächst ohne Matrixeinflüsse in Modellwasser bei verschiedenen anwendungsbezogenen pH-Werten ermittelt werden, wobei auch die Anwendung in Permeat (s.o. Abb. 16 Cluster D) zu berücksichtigen war. Die pH-Werte im Versuch wurden so gewählt, dass sie den ökochemisch charakteristischen Parametern der unter 3.1 bis 3.6 beschriebenen Trinkwässer möglichst nahe kamen.

Chlordioxid wurde nach dem Peroxodisulfatverfahren in der Konzentration 0,3 % frisch hergestellt und anschließend auf die Anwendungskonzentration von etwa 0,2 mg/L verdünnt. Parallel dazu wurde die Chlordioxid-Konzentration photometrisch nach dem DPD-Verfahren bestimmt (Abb.19). Die Versuche wurden insgesamt dreimal in einem Zeitraum von drei Wochen durchgeführt, wobei die Chlordioxidlösung für jede Analysenwoche aus den Einzelkomponenten neu hergestellt wurde.

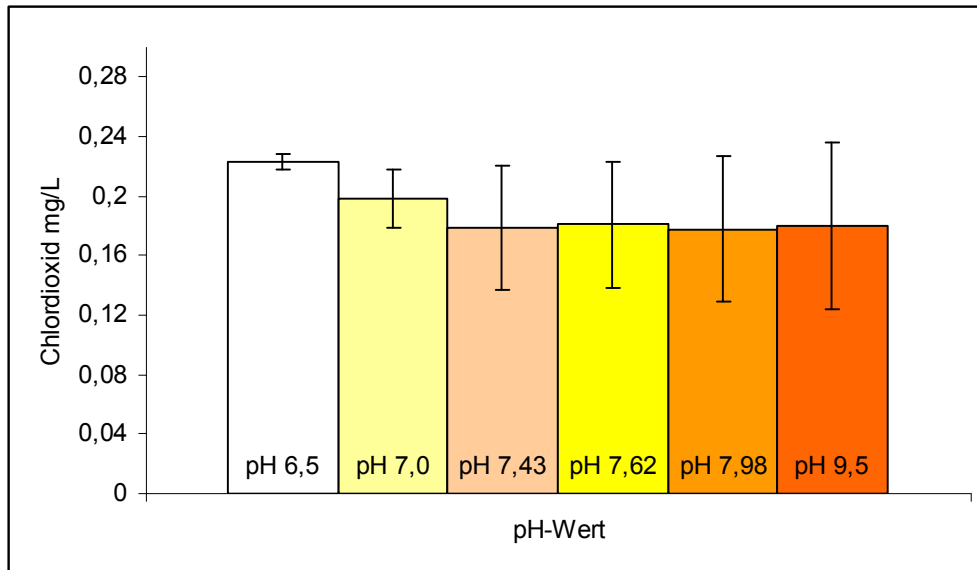


Abb. 19 Mittlerer Chlordioxidgehalt am Beginn der Untersuchungen bezogen auf den pH-Wert (Die angegebenen Fehlerbalken stellen die Standardabweichung vom Mittelwert dar.)

Die pH-Abhängigkeit der Bildung von Chlorit und Chlorat wurde in Reinstwasser nach Zusatz von Chlordioxid über einen Zeitraum von 96 Stunden untersucht. Hierzu wurde je eine Messlösung der anwendungsbezogenen typischen pH-Werte 6,5, 7,0, 7,43, 7,62, 7,98 und 9,5 mit 0,01 M-Natronlauge eingestellt. Die Bestimmung von Chlorit und Chlorat erfolgte im Abstand von genau acht Stunden. In jeder Analysensequenz wurden vor Bestimmung der sechs Proben zwei Blindwerte und ein Qualitätskontrollstandard (4.3) vermessen. Die Versuchsreihen wurden dreimal über einen Zeitraum von vier Tagen durchgeführt.

pH-Abhängigkeit des Chlorit-Gehaltes in Modellwasser

Die Anfangskonzentration an Chlorit lag bereits unmittelbar nach Zugabe des Desinfektionsmittels zwischen 0,10 und 0,14 mg/L und damit oberhalb des halben Grenzwerts für Chlorit (Abb. 20).

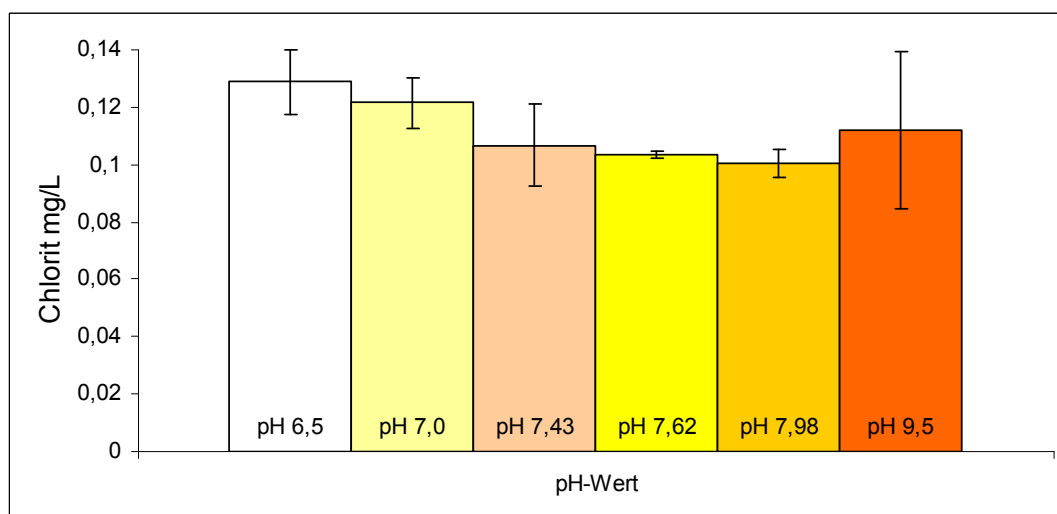


Abb. 20 Anfangskonzentration Chlorit / Mittelwert der Wochen 1-3 (Die angegebenen Fehlerbalken stellen die Standardabweichung vom Mittelwert dar.)

Die Chloritkonzentration stieg im Untersuchungszeitraum nicht an. Betrachtet man die ermittelten Messwerte über den Gesamtzeitraum von 96 Stunden für jeden einzelnen pH-Wert, so fällt eher eine Tendenz zur leichten Abnahme der Chloritkonzentration auf (Abb. 21).

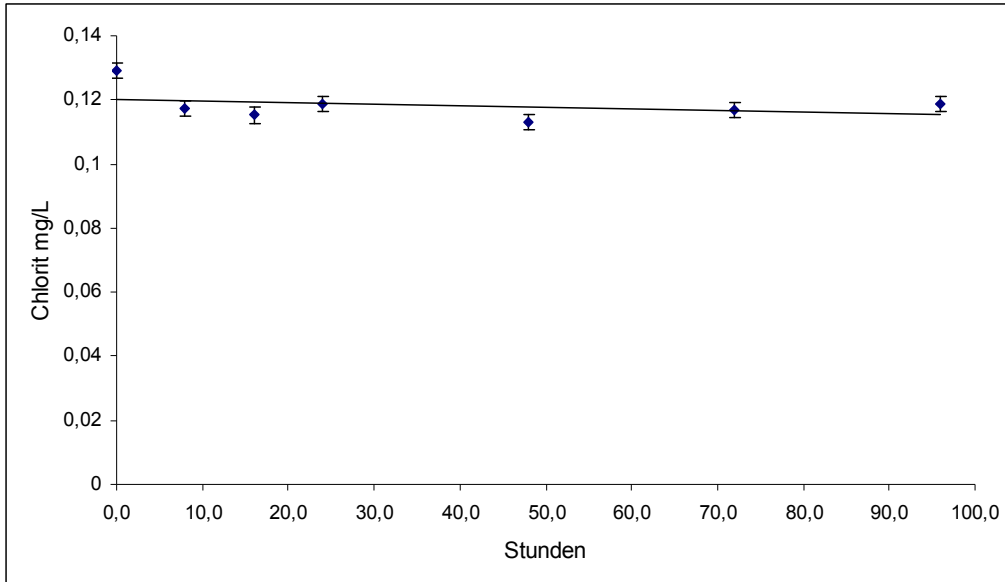


Abb. 21 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 6,5 über 96 Stunden / Mittelwerte Wochen 1-3 (Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0024$ mg/L dar.)

Bei der Auswertung der sechs unterschiedlichen Einzel-pH-Werte zum gleichen Analysenzeitpunkt war keine Abhängigkeit der Chloritbildung vom pH-Wert feststellbar. Abbildung 22 zeigt die Entwicklung der prozentualen Abweichung von der Ausgangskonzentration an Chlorit in der Untersuchungslösung über alle pH-Werte. Die grafische Auswertung der Mittelwerte zeigt im Mittel eine Abnahme der Chloritkonzentration.

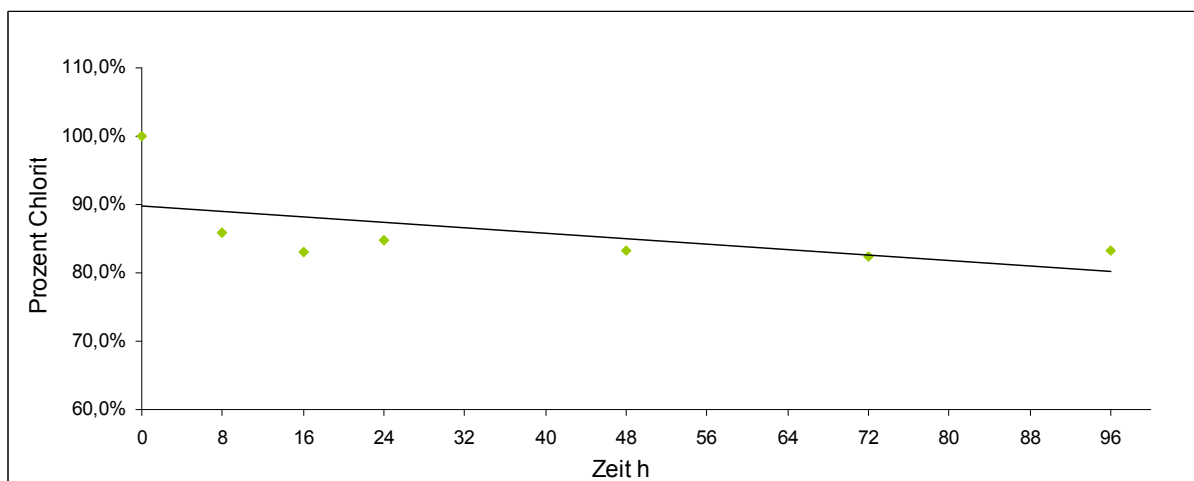


Abb. 22 Abnahme der Chloritkonzentration aller pH-Werte über 96 Stunden der Wochen 1-3

pH-Abhängigkeit des Chlorat-Gehaltes in Modellwasser

Auch der Gehalt an Chlorat lag bereits unmittelbar nach Herstellung der Modelllösung durchgehend über 0,2 mg/L und blieb über den gesamten Untersuchungszeitraum konstant (Abb. 23).

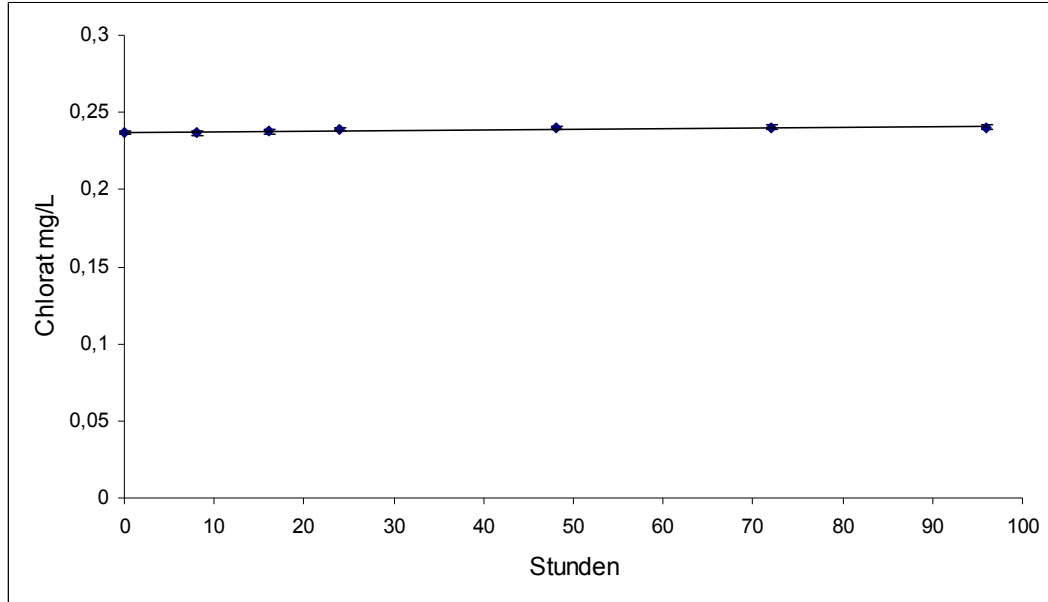


Abb. 23 Entwicklung der Chloratkonzentration bei pH 6,5 über 96 Stunden / Mittelwerte Wochen 1-3
Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0014$ mg/L dar.)

Im Vergleich zu den übrigen Ergebnissen zeigte sich beim höheren pH-Wert von 9,5 (Abb. 24) im Durchschnitt eine höhere Anfangskonzentration an Chlorat.

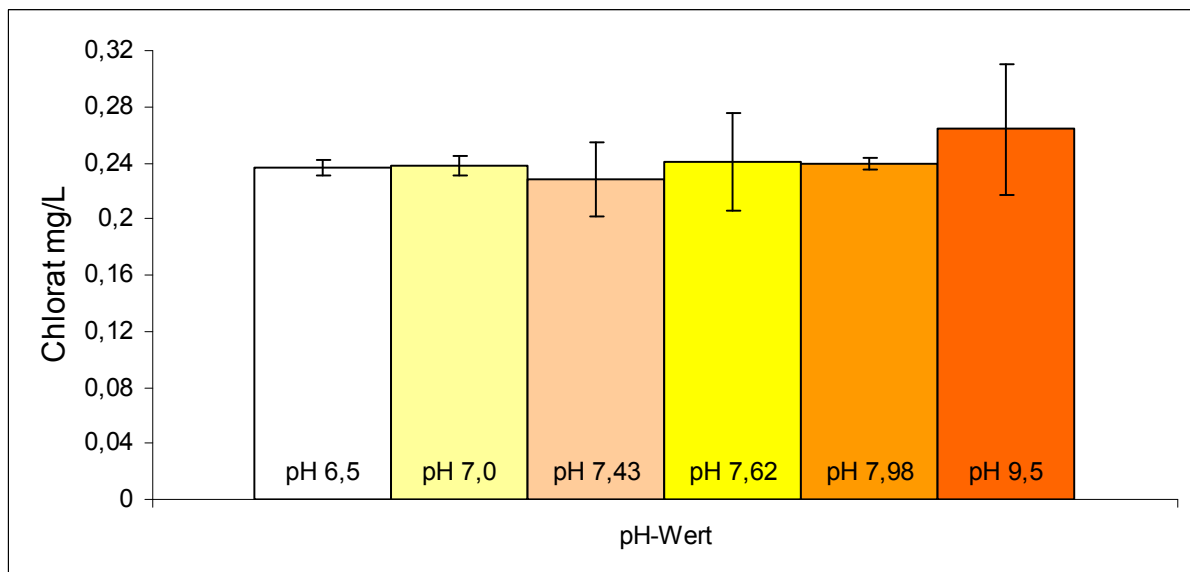


Abb. 24 Anfangskonzentration Chlorat / Mittelwert der Wochen 1-3
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die Standardabweichung vom Mittelwert dar.)

Abbildung 25 zeigt die Entwicklung der prozentualen Abweichung von der Ausgangskonzentration an Chlorat in der Untersuchungslösung über alle pH-Werte. Die grafische Auswertung der Mittelwerte zeigt die Konstanz der Chloratkonzentration über den Untersuchungszeitraum.

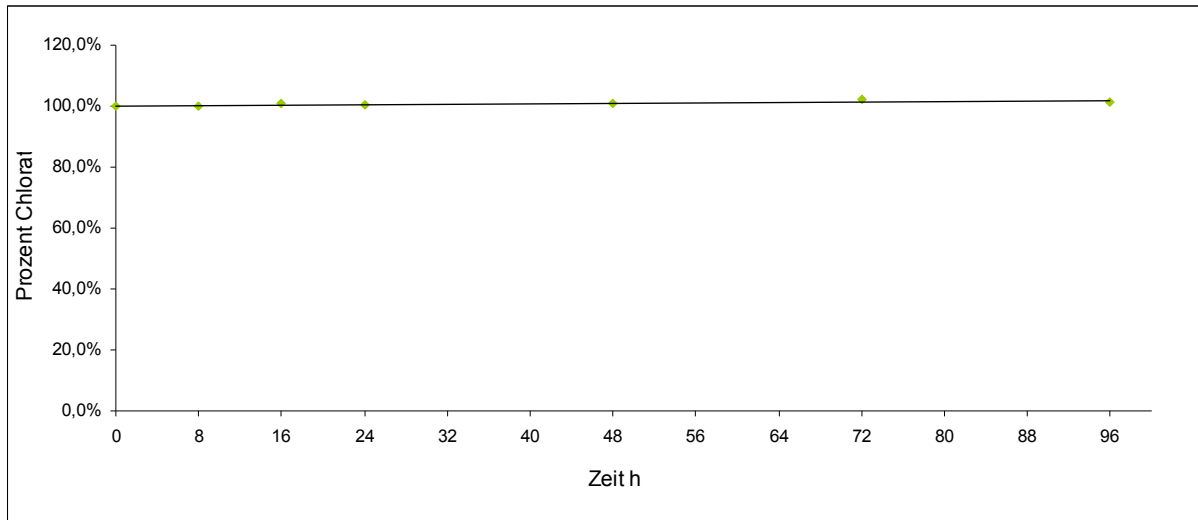


Abb. 25 Entwicklung der Chloratkonzentration aller pH-Werte über 96 Stunden der Wochen 1-3

5.3 pH-Abhängigkeit der Chlorit- und Chloratbildung in realen Wasserproben

Die Versuche an realen Wasserproben wurden unter den gleichen Bedingungen wie an den Modellwässern vorgenommen. Es wurden sechs schwimmende Einheiten der Marine ausgewählt, die Wasser entsprechend den Bedingungen 3.1 bis 3.6 in ihrem Bordleitungsnetz gespeichert hatten. Die Anwendungsbedingungen für die Zugabe von Chlordioxid zum Zeitpunkt der Probenahme waren demnach äußerst heterogen.

Unterseeboote der Klasse 212A (Abb. 26) verfügen nach längeren Einsatzvorhaben über große Mengen im Bereich von mehreren Tonnen an Synthesewasser aus der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff für den Brennstoffzellen-Antrieb. Brennstoffzellenwasser ist Wasser mit dem niedrigsten pH-Wert, das in der Deutschen Marine verfügbar ist. Brennstoffzellenwasser ist ungepuffert (Säurekapazität unter 0,1 mmol/L) und enthält keine Chloridionen. Die geringe Leitfähigkeit resultiert aus Abgabe von diversen Ionen aus der Brennstoffzellenmembran in das Reaktionswasser. Die Probe wurde nach Rückkehr des Ubootes von einem halbjährigen Einsatz direkt aus der Reaktionswassersammelzelle gezogen. Durch die lange Verweilzeit des Reaktionswassers in der Zelle und den Kontakt zur Membran bzw. zur Epoxidbeschichtung der Reaktionswassersammelzelle ist der TOC-Gehalt mit 5,24 mg/L für hiesige Verhältnisse bemerkenswert hoch.



Abb. 26 Uboot der Klasse 212A

Aufgrund dieser ökochemischen Eigenschaften und des pH-Wertes von 5,95 wurde das Brennstoffzellenwasser als repräsentativ für den niedrigsten pH-Wert ausgewählt.

Ein Schnellboot der Klasse 143A, Boot 25, lieferte eine repräsentative Probe für Wasser mit den charakteristischen Eigenschaften eines Permeats nach Umkehrosiose. Während einer außerplanmäßigen Werftliegezeit war der Frischwassererzeuger dieses Schnellbootes mit einem neuen Umkehrosiose-Modul ausgestattet worden. Das neue Modul lieferte Wasser mit einem pH-Wert von 6,64. Das Permeat ist ebenfalls ungepuffert (Säurekapazität unter 0,1 mmol/L). Die Leitfähigkeit von 81 $\mu\text{S}/\text{cm}$ resultiert im Wesentlichen aus dem Chloridgehalt von 21,62 mg/L. Eine Belastung des Permeats mit TOC war ebenso wie eine mikrobiologische Belastung nicht nachweisbar. Die Probe wurde direkt nach Passage des Moduls am Frischwassererzeuger gezogen.

Zum Zeitpunkt der Probenahme für Versuche an realen Wasserproben wurde ein baugleiches Schnellboot der Klasse 143A, Boot 15, für den Einsatz im MArS Kiel vorbereitet. Hier wurde das Trinkwasser aus dem bundeswehreigenen Wasserwerk, welches als Besonderheit einen sehr hohen Chloridgehalt aufweist, in das Bordleitungsnetz übernommen. Dieses aus dem hydrogeologischen Bereich der westlichen Ostsee über Tiefbrunnen geförderte Trinkwasser hat einen pH-Wert von 7,3, einen Chloridgehalt von 138,25 mg/L sowie eine hohe Säurekapazität von 6,48 mmol/L. Das Trinkwasser aus dem Bordleitungsnetz wurde am Kaltwasseranschluss der Kombüse bei vollem Kombüsenbetrieb entnommen, so dass keine Stagnation vorlag. Die Probe war mit 452 KBE/mL (36 °C) mikrobiologisch belastet.

Weiterhin typisch für Wasser der westlichen Ostsee ist Trinkwasser aus dem Marinestützpunkt Eckernförde, das aus der städtischen Wasserversorgung Eckernfördes stammt. Für die Versuche wurde das Wasser des zufällig anwesenden Bootes 16 eingesetzt. Boot 16 hatte zum Zeitpunkt der Probenahme eine längere Hafentiegezeit hinter sich; entsprechend stagnierte das Trinkwasser über Wochen in der Backbord-Frischwasserzelle. Erwartungsgemäß hoch war die mikrobiologische Belastung von mehr als 10000 KBE/mL (20 °C). Darüber hinaus zeigt das Wasser typische ökochemische Eigenschaften eines Trinkwassers

aus dem Bereich der westlichen Ostsee mit einem pH-Wert von 7,58, einer Säurekapazität von 4,25 mmol/L und geringem Chlorid- und TOC-Gehalt (18,63 bzw. 1,63 mg/L)

Repräsentativ für Trinkwasser aus Stützpunkten an der Nordsee wurde aus der Frischwasserzelle III-S-3 des Schiffs 26 (Abb. 27) eine Probe gezogen. Das Wasser war zuvor aus der städtischen Versorgung des Marinestützpunktes Heppenser Groden in Wilhelmshaven übernommen worden. Dieses Wasser hat entsprechend der Hydrogeologie seiner Umgebung einen pH-Wert von 8,10, eine niedrige Säurekapazität von 1,34 mmol/L sowie eine geringe Belastung mit TOC von 1,83 mg/L. In der Probe wurden 932 KBE/mL (36 °C) nachgewiesen.



Abb. 27 Fregatte Klasse 122 (Foto: Quelle www.marine.de)

Da die Deutsche Marine ihre Einheiten sukzessive mit einer Kohlendioxidbegasungsanlage vor Passage der Aufhärtungsfilter ausstattet, wird es zunehmend schwieriger, Trinkwasser nach Entsäuerungsfilter mit auffällig hohem pH-Wert anzutreffen. Schiff 26 ist eine dieser noch wenigen Einheiten ohne Kohlendioxidbegasungsanlage. Die Trinkwasserprobe wurde direkt in See nach dem Entsäuerungsfilter der Umkehrosiose-Anlagen auf einer Fahrt durch die Nordsee gezogen. Durch das fehlende Kohlendioxid wurde das Wasser nur unzureichend aufgehärtet, was sich im hohen pH-Wert von 8,86 und der niedrigen Säurekapazität von 0,98 mmol/L widerspiegelt. Die Trinkwasserprobe wies eine mikrobiologische Kontamination von 112 KBE/mL bei 20 °C sowie 499 KBE/mL bei 36 °C auf.

Parallel wurden Proben aus den Übernahmestutzen in den jeweiligen Häfen gezogen; eine mikrobiologische Belastung des Trinkwassers der Wasserversorger war nicht nachweisbar.

Die realen Wasserproben wurden analog der Versuche in Reinstwasser in drei parallelen Versuchen mit etwa 0,2 mg/L Chlordioxid versetzt. Der Chlordioxidgehalt wurde ebenfalls direkt nach Zugabe bestimmt und während der folgenden 96 Stunden beobachtet, sowie die Gehalte an Chlorit und Chlorat im Intervall von genau acht Stunden analysiert.

Die Zehrungsraten des Desinfektionsmittels waren hierbei sehr unterschiedlich. Innerhalb der ersten acht Stunden wurden Abnahmen von 0,009 mg/L bis zu 0,160 mg/L Chlordioxid gemessen. Hierbei wurde eine nennenswerte Überdosierung der Desinfektionslösung festgestellt. Die Komponenten Natriumchlorit und Natriumperoxodisulfat wurden nach Herstellervorgabe gemischt und reproduzierbar für 24 Stunden bei konstant 30 °C im Trockenschrank zur 0,3%igen gebrauchsfertigen Lösung aktiviert.

pH-Abhängigkeit des Chlorit-Gehaltes in realen Wasserproben

Das korrosive Brennstoffzellenwasser mit einem pH-Wert von 5,95, das zudem mit organischen Bestandteilen aus der Membran sowie den metallischen Kontaminanten Lithium, Nickel und Molybdän belastet ist, bewirkt innerhalb der ersten acht Stunden nach Desinfektionsmittelzugabe eine Chlordioxidzehrung von 44,6%. In allen drei Untersuchungswochen konnte eine leichte Abnahme der Chloritkonzentration beobachtet werden (Abb. 28)

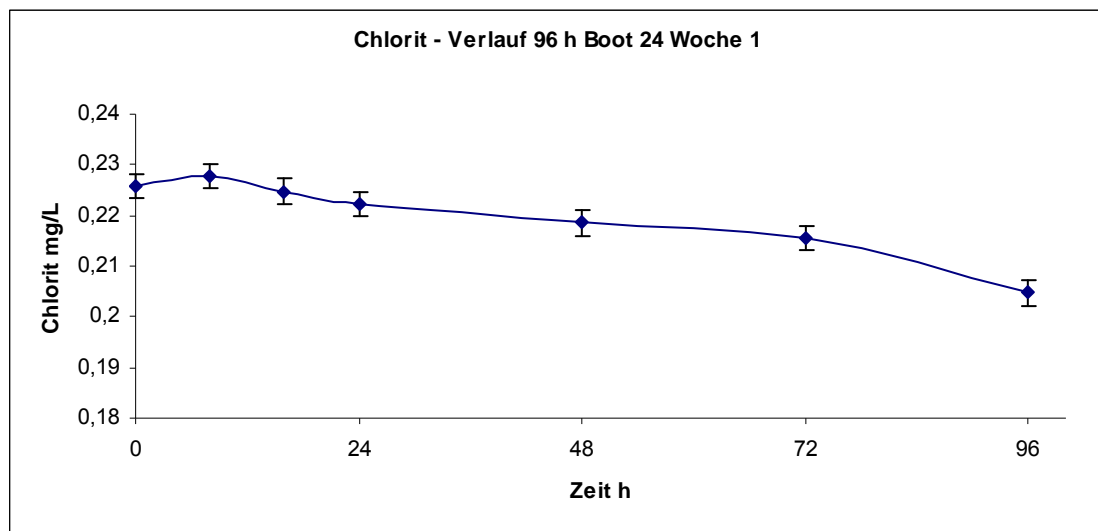


Abb. 28 Entwicklung der Chloritkonzentration bei Boot 24/ pH 5,95 über 96 Stunden
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0024$ mg/L dar.)

Dagegen war im Permeat innerhalb von acht Stunden lediglich eine Chlordioxidzehrung von 5% messbar. In allen drei Untersuchungswochen war zu beobachten, dass die Chloritkonzentration innerhalb der ersten sechzehn Stunden deutlich abnimmt und dann bis zum Ende des Untersuchungszeitraums nahezu konstant bleibt (Abb. 29).

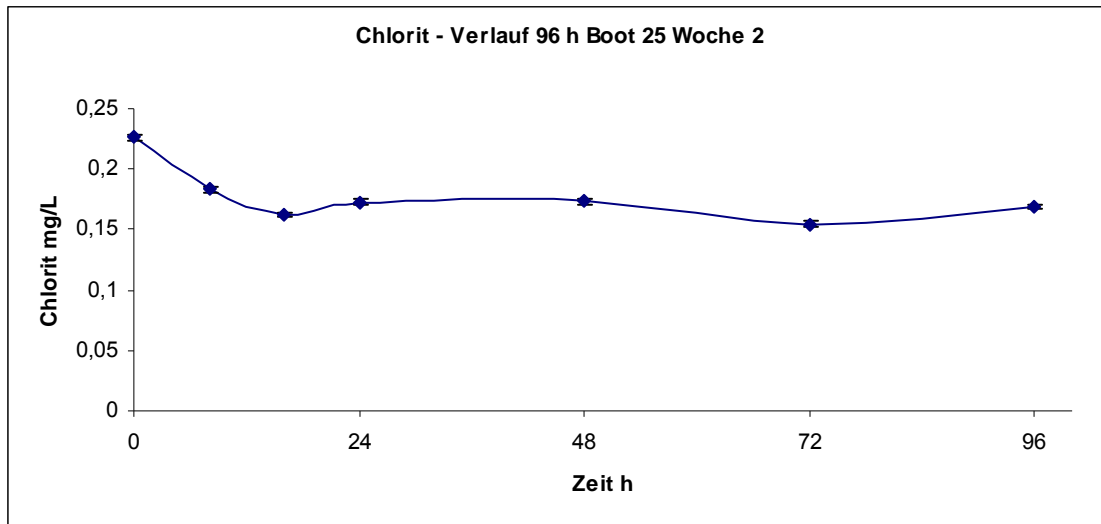


Abb. 29 Entwicklung der Chloritkonzentration bei Boot 25/ pH 6,64 über 96 Stunden
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0024$ mg/L dar.)

Auf Boot 15 im MARS Kiel war eine schlagartige Chlordioxidzehrung bei Zugabe des Desinfektionsmittels um 55,4% zu verzeichnen. Boot 15 war mikrobiologisch belastet. Die Chloritkonzentration lag initial deutlich unter dem Grenzwert von 0,2 mg/L [1, 8] und nahm im Untersuchungszeitraum ab (Abb. 30).

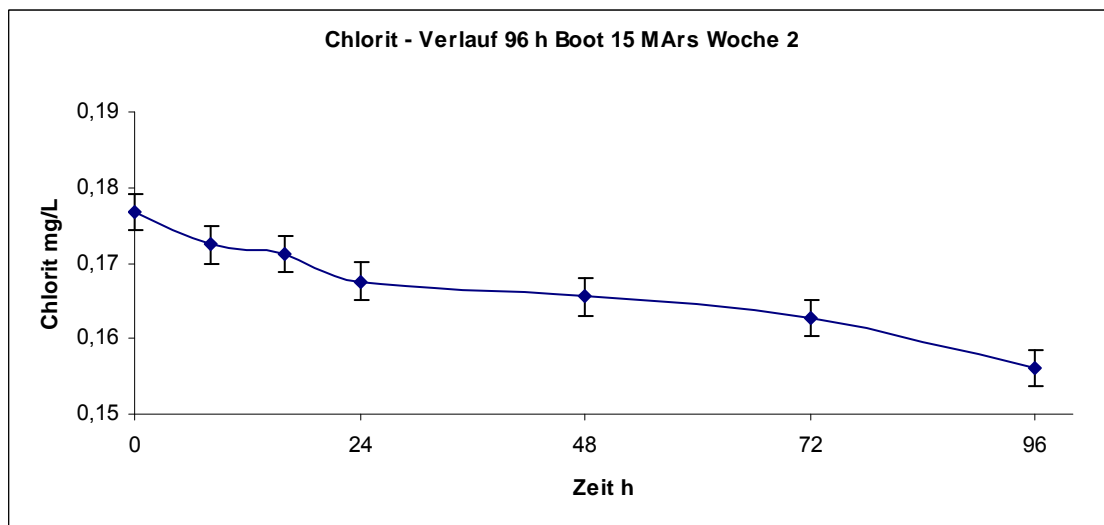


Abb. 30 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 7,3 über 96 Stunden
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0024$ mg/L dar.)

Das Boot 16 war aufgrund der Stagnation des Trinkwassers im Bordleitungsnetz mit mehr als 10000 KBE/mL (20° C) mikrobiologisch hoch belastet, was zu einer Chlordioxidzehrung von 57,1 % innerhalb der ersten acht Stunden führte. Im gesamten Untersuchungszeitraum lag die Chloritkonzentration knapp oberhalb des Grenzwertes (Abb. 31). Diese Ergebnisse bestätigten sich in allen drei Untersuchungswochen.

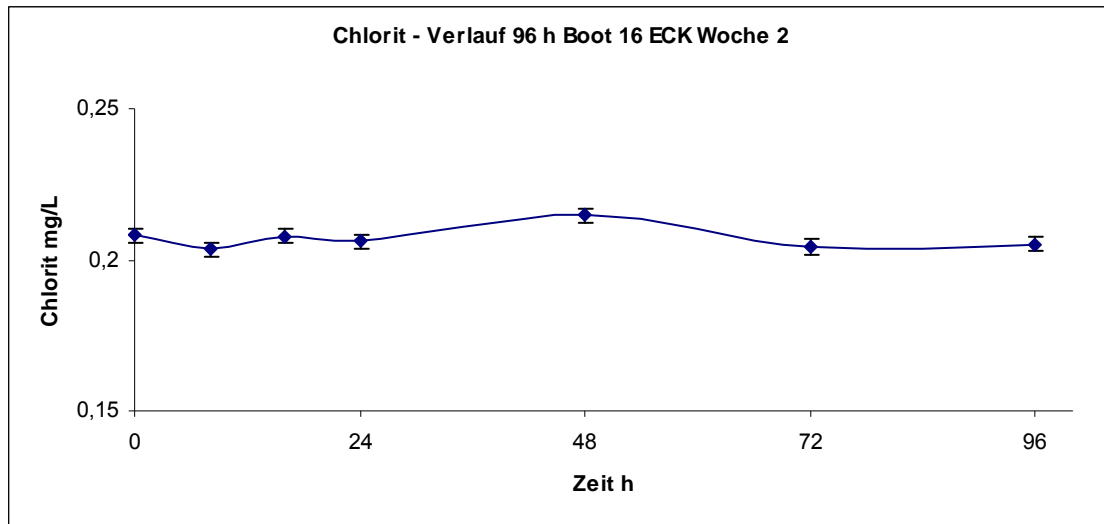


Abb. 31 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 7,58 über 96 Stunden
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0024$ mg/L dar.)

Auch Schiff 26 wies in ihrer Frischwasserzelle III-S-3 eine mikrobiologische Belastung von 227 KBE/mL (20° C) und 932 KBE/mL (36° C) auf, was zu einer Chlordioxidzehrung von 60,0 % direkt bei Zugabe führte. Im Untersuchungszeitraum nahm in allen drei Wochen der Gehalt an Chlorit in geringem Umfang ab (Abb. 32).

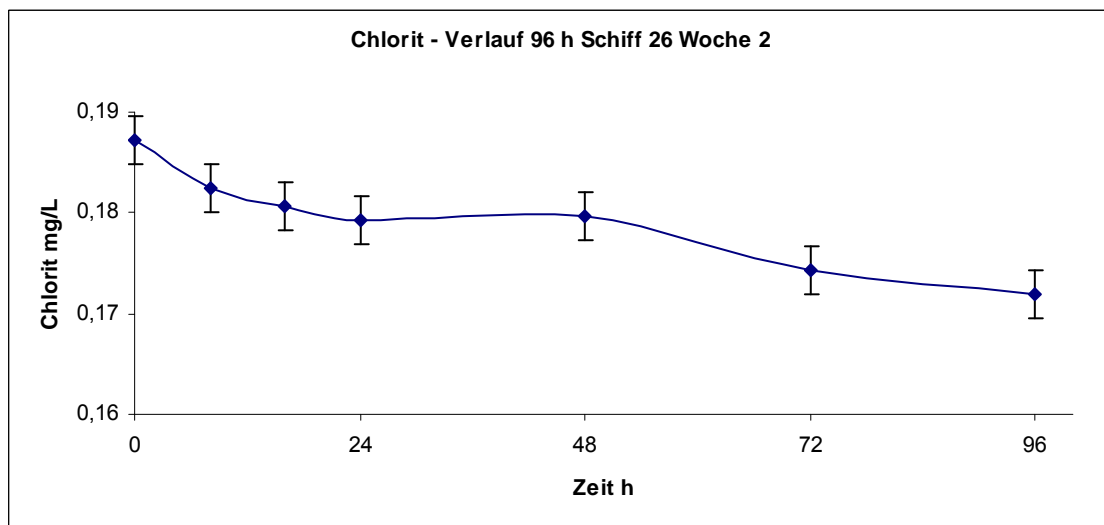


Abb. 32 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 8,10 über 96 Stunden
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0024$ mg/L dar.)

Im Wasser aus dem Aufhärtungsfilter der Umkehrosmose-Anlagen des Schiffs 26 blieb die Chloritkonzentration nach einer sofort bei Zugabe des Desinfektionsmittels gemessenen Chlordioxidzehrung von 36,6 % nahezu konstant (Abb. 33).

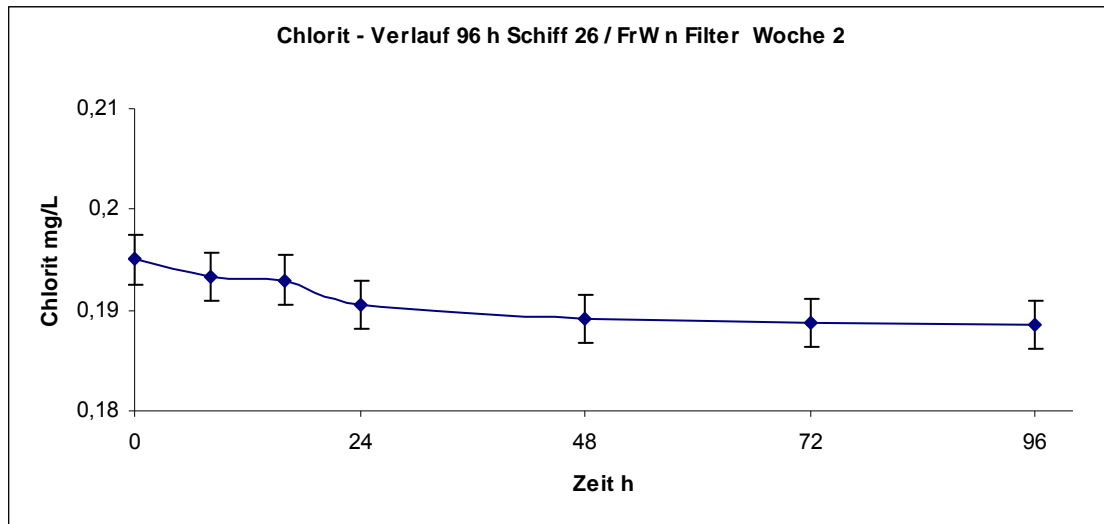


Abb. 33 Entwicklung der Chloritkonzentration bei pH 8,86 über 96 Stunden
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0024$ mg/L dar.)

Über alle Einheiten war eine statistisch nicht signifikante Tendenz zu leicht sinkenden Chloritgehalten im zeitlichen Verlauf erkennbar. Abbildung 34 zeigt die Entwicklung der prozentualen Abweichung von der Ausgangskonzentration an Chlorit in der Untersuchungslösung über alle pH-Werte.

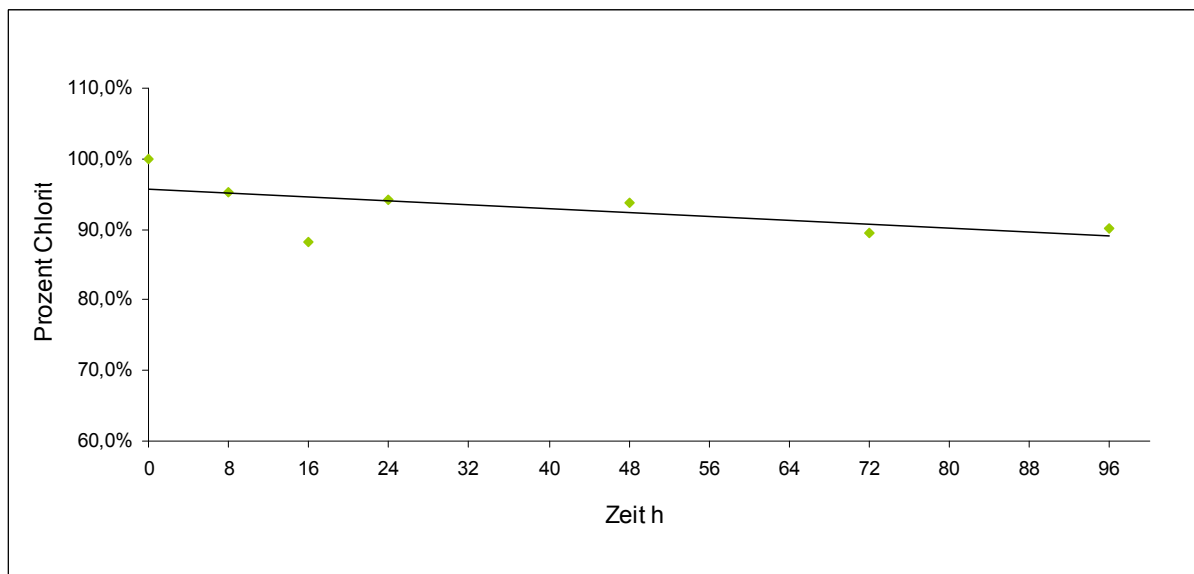


Abb. 34 Prozentuale Darstellung der Chloritkonzentrationen aller Messproben über 96 Stunden

pH-Abhängigkeit des Chlorat-Gehaltes in realen Wasserproben

Die Bestimmung des Desinfektionsnebenproduktes Chlorat erfolgte unter den reproduzierbaren bereits beschriebenen Bedingungen.

Ebenso wie im Modellwasser blieb der Chloratgehalt im Messzeitraum konstant (Abb. 35).

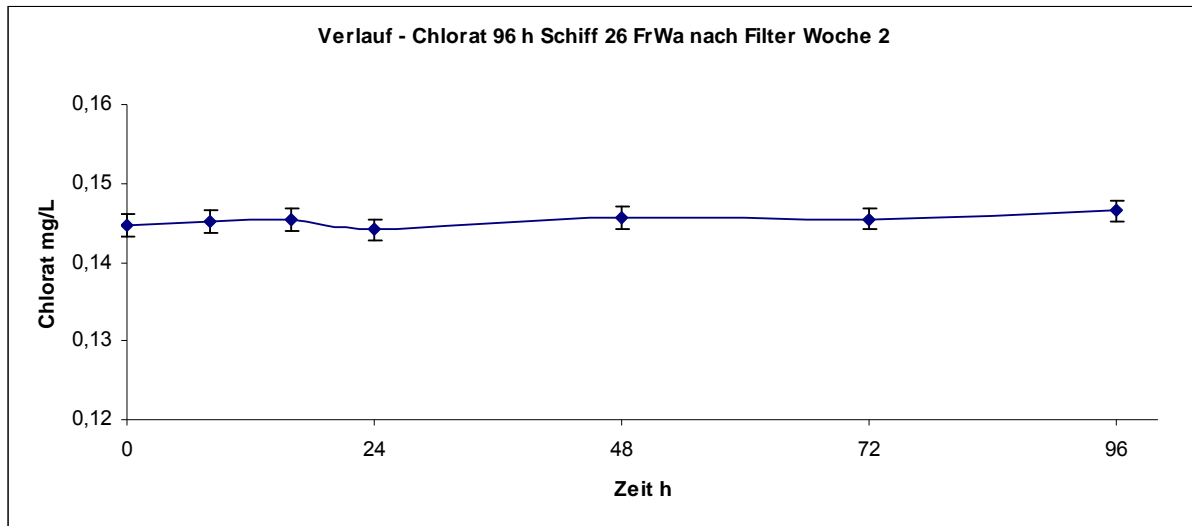


Abb. 35 Entwicklung der Chloratkonzentration bei pH 8,86 über 96 Stunden
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen die ermittelte Messunsicherheit von $\pm 0,0014$ mg/L dar.)

Unabhängig vom pH-Wert ist eine Chloratkonzentration auf gleichem Niveau messbar. Die realen Wasserproben verhalten sich bei dem höchsten pH-Wert von 8,86 anders als bei dem höchsten pH-Wert von 9,5 im Modellwasser, wo eine erhöhte Chloratkonzentration gemessen wurde. Innerhalb von 96 Stunden stagniert die Chloratkonzentration bei allen pH-Werten außer pH 7,3 (Boot 15) auf nahezu konstantem Niveau, während bei den beiden höheren pH-Werten im Messzeitraum die Chloratkonzentration deutlich abnimmt.

Boot 15 stellt in Hinsicht auf die Chloratkonzentration über den ganzen Messzeitraum einen Sonderfall dar. Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Wasserproben war im hoch chloridhaltigen Wasser von Bord dieses Bootes Chlorat über den gesamten Untersuchungszeitraum nicht nachweisbar. Abbildung 36 zeigt die Entwicklung der prozentualen Abweichung von der Ausgangskonzentration an Chlorat in der Untersuchungslösung über alle pH-Werte. Die grafische Auswertung der Mittelwerte zeigt die Konstanz der Chloratkonzentration über den Untersuchungszeitraum.

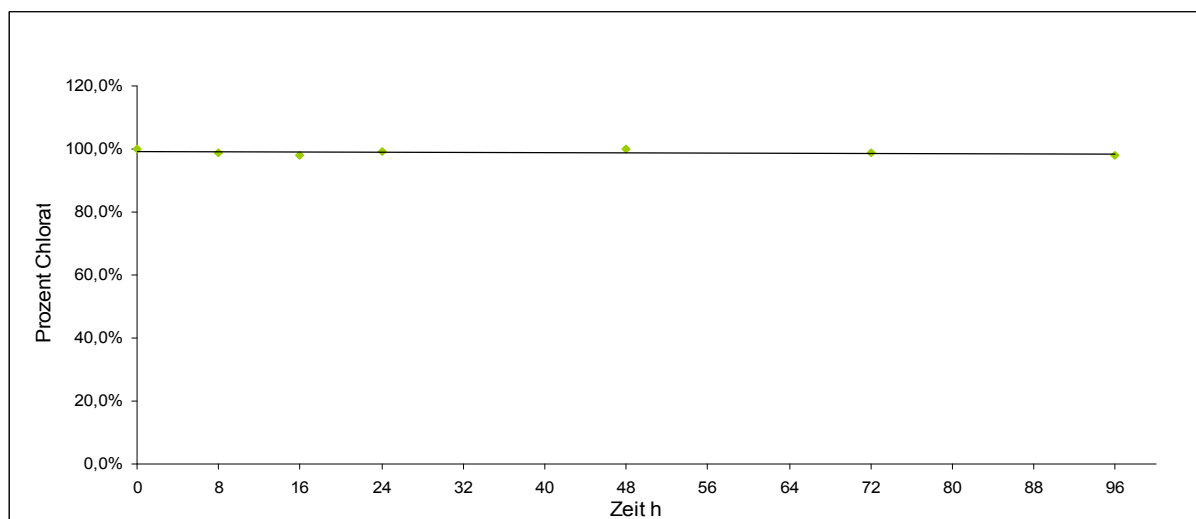


Abb. 36 Prozentuale Darstellung der Chloratkonzentrationen aller Messproben über 96 Stunden

Untersuchung von Bromat in realen Wasserproben

Alle untersuchten Proben der sechs schwimmenden Einheiten stammten aus bromidarmen Wässern, so dass kein Potenzial zur Bromatbildung vorhanden war. In den sechs realen Wässern wurde daher keine Belastung mit Bromat gemessen.

Zehrung von Chlordioxid in realen Wasserproben

Die Gegenüberstellung der Zehrungsraten für das Chlordioxid in diversen Modell- und Realwässern sowie im Eluenten ergab folgende Ergebnisse:

Bei den Modellwässern liegt die Chlordioxidzehrung innerhalb von 96 Stunden im Mittel zwischen 11,0 und 21,7 %. Die in jeder Messreihe mitlaufende Kontrollmessung von Chlordioxid in Reinstwasser zeigte im Mittel eine Zehrung von 26,4 % (Tab. 19).

Tab. 19 Chlordioxidzehrung in Modellwässern und Reinstwasser über 96 Stunden

[mg/L]	ClO₂ MW Modell pH 6,5	ClO₂ MW Modell pH 7,0	ClO₂ MW Modell pH 7,43	ClO₂ MW Modell pH 7,62	ClO₂ MW Modell pH 7,98	ClO₂ MW Modell pH 9,5	ClO₂ MW RW
0 h	0,223	0,198	0,179	0,181	0,178	0,18	0,295
96 h	0,181	0,164	0,153	0,161	0,148	0,141	0,217
Δ mg/L	rr	0,034	0,026	0,02	0,03	0,039	0,078
Δ %	18,8	17,2	13,6	11,0	16,9	21,7	26,4

MW = Mittelwert Modell = Modellwasser RW = Reinstwasser

Generell ist die Chlordioxidzehrung in den Realwässern höher als in den Modellwässern. Sie liegt im Mittel zwischen 40,0 und 71,4 %. Ursache hierfür ist einerseits die Reaktion des Chlordioxids mit organischen Bestandteilen (TOC) im Brennstoffzellenwasser des Bootes 24, andererseits die mikrobiologische Belastung der Wässer aus den übrigen schwimmenden Einheiten.

Einen Sonderfall stellt das Wasser von Boot 25 (pH 6,64) dar. Wegen Abwesenheit einer mikrobiologischen Belastung als auch von TOC liegt die Zehrung unter 5 % (Tab. 20)

Tab. 20 Chlordioxidzehrung Realwässern über 96 Stunden

[mg/L]	ClO₂ MW Matrix pH 5,95	ClO₂ MW Matrix pH 6,64	ClO₂ MW Matrix pH 7,30	ClO₂ MW Matrix pH 7,58	ClO₂ MW Matrix pH 8,10	ClO₂ MW Matrix pH 8,86
0 h	0,223	0,295	0,156	0,244	0,124	0,182
96 h	0,112	0,285	0,103	0,104	0,052	0,052
Δ mg/L	0,111	0,01	0,053	0,14	0,072	0,13
Δ %	49,7	3,4	40,0	57,3	58,0	71,4

MW = Mittelwert Matrix = reale Wasserproben

Beispielhaft für den Verlauf der Chlordioxidzehrung werden die Messungen im Brennstoffzellenwasser von Boot 24 dargestellt (Tab. 21).

Die Chlordioxidzehrung ist nach acht Stunden abgeschlossen. Die Chlordioxid-Werte stagnieren dann bis zum Ende der Messungen nach 96 Stunden.

Tab. 21 Woche 1 auf Boot 24 bei TOC = 5,24 mg/L: Gehalt an Chlordioxid

t	Chlordioxid [mg/L]
0 h	0,242
8 h	0,134
16 h	0,135
24 h	0,142
48 h	0,134
72 h	0,131
96 h	0,127

6. Diskussion

6.1 Auswahl des Desinfektionsverfahrens

Die Auswertung des mikrobiologischen Status der einsatzrelevanten Einheiten über die Jahre 2005 und 2006 zeigte eine hohe Quote von Einheiten mit positivem Folgebefund nach Desinfektion mit Calciumhypochlorit (2.4.4). Daneben war bei einer steigenden Anzahl von Booten und Schiffen eine Belastung mit krebserregenden THM oberhalb des Grenzwertes der TrinkwV 2001 auffällig.

Neben der Desinfektion mit freiem Chlor und dessen Dissoziationsprodukten lässt die TrinkwV 2001 [1] nur die Desinfektion mit Chlordioxid zu. Chlordioxid stellt gerade hinsichtlich seiner Wirkung auf Biofilme eine Alternative dar [7], ist aber im Hinblick auf seine Einsetzbarkeit an Bord bislang nicht überprüft worden.

Voraussetzung für einen Einsatz an Bord von Schiffen ist wegen der dort regelmäßig vorherrschenden räumlichen Enge ein Verfahren, welches die Herstellung und Handhabung des Desinfektionsmittels ohne aufwändige Geräteausstattung und - noch wichtiger - ohne Gefahr für das Bordpersonal gestattet.

Die Deutsche Marine besitzt bereits Erfahrungen mit der Anwendung von Chlordioxid nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren, welches im Rahmen von Instandsetzungsarbeiten der Trinkwassersysteme auf den Werften eingesetzt wird. Hierbei kommt es nicht selten zu Überschreitungen des Grenzwertes an Chlorit; auch Gehalte an Chlorat über 1 mg/L werden gemessen (5.2). Dies resultiert aus der in Gleichung (3) beschriebenen Nebenreaktion ebenso wie aus der gemäß Gleichung (4) erfolgenden Disproportionierung von Chlordioxid in den konzentrierten Reaktionslösungen zu Chlorat und Chlorid (2.3). Daher müssen bei Anwendung dieses Verfahrens die konzentrierten Chlordioxidlösungen rasch auf einen Gehalt von 2 bis 3 g/L verdünnt werden oder dem zu desinfizierenden Wasser direkt in der entsprechenden Konzentration zugegeben werden [51].

Die Herstellung von Chlordioxid nach dem Chlor-Chlorit-Verfahren sowie dem Chlorit-Salzsäureverfahren ist an Bord nicht durchführbar, da die Ausgangsstoffe bereits vor und während des Herstellungsprozesses zur Gefährdung der Besatzungen führen können. Um kritische Chlordioxidkonzentrationen oberhalb der Explosionsgrenze bei diesen Herstellungsverfahren zu vermeiden, muss das Desinfektionsmittel in speziellen Apparaturen hergestellt werden [52]. Diese Apparaturen werden nicht ständig gebraucht, weil eine Desinfektion des Trinkwassers an Bord nur bei Anlass durch eine Verkeimung durchgeführt wird.

Das Peroxodisulfatverfahren dagegen ist durch Mischung der Komponenten in einem manuell handhabbaren Maßstab problemlos überall durchführbar. Die klare Lösung ist anwenderfreundlich zu dosieren und durch die Erzeugung des Desinfektionsmittels unmittelbar vor Gebrauch sind die Einzelkomponenten auch über die Dauer eines längeren Einsatzvorhabens haltbar.

Bei einer theoretischen Ausbeute an Chlordioxid von 100 % Chlordioxid bezogen auf Chlorit ist bei sachgerechter Herstellung sichergestellt, dass keine Konzentrationen oberhalb von 3 g/L entstehen. Das Peroxodisulfatverfahren ist daher auch auf Booten und Schiffen unbedenklich aus Sicht des Arbeitsschutzes, weil die kritische Explosionsgrenze von mehr als 6 g/L Chlordioxid bei Raumtemperatur nicht erreicht werden kann.

6.2 Entwicklung und Validierung des ionenchromatographischen Verfahrens

Zur Bestimmung von Chlorit und Chlorat sind diverse Verfahren etabliert. Zu nennen sind hier die iodometrische Titration und die Titration mit DPD-Reagenz sowie photometrische Küvettentests für Chlorit. Die vorstehend genannten Verfahren sind jedoch aufgrund ihrer hohen Nachweisgrenzen [50,53] nicht für den Einsatz in der Spurenanalytik und damit in der Trinkwasserüberwachung geeignet. Eine parallele Untersuchung von Chlorit und Chlorat ist mit diesen Untersuchungsverfahren ebenfalls nicht möglich. Dadurch wurde die Entwicklung eines neuen Verfahrens erforderlich.

Die Ionenchromatographie ist als empfindliches und schnelles Verfahren zur Spurenanalytik von Anionen bereits etabliert. So wurde es möglich, auf der Basis eines modifizierten genormten Verfahrens eine Optimierung der Trennung der Analyten und ihrer Empfindlichkeit zu erarbeiten. Im Vordergrund stand zunächst die Basislinientrennung der Analyten Chlorit und Bromat, wobei eine hohe Empfindlichkeit des Verfahrens gewährleistet sein sollte. Auf die in der DIN EN ISO 10304-4 [54] beschriebene Methode konnte nicht zurückgegriffen werden, da dort eine mobile Phase verwendet wird, die sich im Verlauf der Analyse verändert (Gradientenelution). Hierfür lagen die apparativen Voraussetzungen im Rahmen dieser Arbeit nicht vor.

Mit dem ionenchromatographischen Verfahren nach (4.3) können die DNP Chlorit, Chlorat und Bromat in einem Untersuchungsgang getrennt und quantitativ bestimmt werden. Mithilfe der modifizierten stationären Phase und den angepassten Parametern wurde ein Trennsystem etabliert, das die valide Grenzwertüberwachung von Chlorit neben der Detektion von Chlorat und Bromat erlaubt.

Zudem ist die Einsatzmöglichkeit des Verfahrens unter Berücksichtigung aller der im Bordbetrieb vorkommenden heterogenen Wasserqualitäten gewährleistet.

Die Anforderungen der TrinkwV 2001 [1] an Analysenverfahren werden hierbei erfüllt, so dass das Verfahren auch für den späteren Einsatz im Routinebetrieb geeignet ist. Das Verfahren zeichnet sich durch seine Robustheit, Selektivität, Empfindlichkeit, Präzision sowie hohe und stabile Wiederfindungsraten aus. Die Eignung des Verfahrens konnte auch durch drei erfolgreiche Laborvergleichsuntersuchungen bestätigt werden.

Mit dem Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluenten wird ein Fließmittel verwendet, welches bei weitem weniger alkalisch ist als das im Standardverfahren [32] eingesetzte Fließmittel. Untersuchungen (5.) ergaben, dass sich Chlordioxid im Eluenten innerhalb von drei Stunden nicht zersetzt. Eine durch den Eluenten induzierte alkalische Disproportionierung findet somit

auf der Trennsäule nicht statt. Damit konnte ausgeschlossen werden, dass die Analyten Chlorit und Chlorat im Verlauf der Analyse entstehen und dadurch das Ergebnis verfälschen.

Die umfangreichen Arbeiten zur Anpassung der Trennung an die spezifische analytische Fragestellung an Bord der schwimmenden Einheiten der Marine sowie die Methodenvalidierung führten zur Etablierung eines Verfahrens, das außer für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auch als Routinemethode in der Trinkwasserüberwachung einsetzbar ist. Der Einsatz der modifizierten stationären Phase stellt hierbei eine entscheidende Verbesserung gegenüber anderen Methoden dar.

6.3 Das Bildungspotenzial von Chlorit und Chlorat

Screening von Bordleitungsnetzen

Im Rahmen des Screenings von Bordleitungsnetzen nach Desinfektion mit Chlordioxid war kein Zusammenhang zwischen der Konzentration der DNP Chlorit und Chlorat mit der Restkonzentration an Chlordioxid erkennbar. Bei der regelmäßig durchgeführten Desinfektion mit einer Ausgangskonzentration von 0,2 mg Chlordioxid im Liter Trinkwasser überstieg die Konzentration beider Substanzen in keinem Fall 0,2 mg/L. Um den Einfluss der Chlordioxidkonzentration auf die Bildung insbesondere von Chlorit zu ermitteln, wurde auf drei baugleichen Ubooten unter verschiedenen Bedingungen desinfiziert. Während auf zwei Booten die Regelkonzentration eingesetzt wurde, wurde auf Boot 20 das Chlordioxid mit 0,4 mg/L doppelt so hoch dosiert. Nach den Vorgaben der FAAdmAM [18] wurden nach 72 Stunden auf allen drei Booten Trinkwasserproben gezogen. Auf Boot 21 und Boot 22 lag der Chloritgehalt unter 0,2 mg/L, während auf Boot 20 der Chloritgehalt mit Werten zwischen 0,35 und 0,4 mg/L bestimmt wurde. Der annähernd proportionale Anstieg der Chloritkonzentration weist darauf hin, dass das Bildungspotenzial für Chlorit im Rahmen der Desinfektion gering ist.

Auf Schiff 12 wurden Chloratgehalte zwischen 0,3 und 0,45 mg/L gemessen. Im Trinkwasser dieser Einheit waren neben Chlorat auch hohe Gehalte an metallischen Kontaminanten nachweisbar, die aus Korrosionsvorgängen von verzinkten Eisenleitungen stammten. Ein katalytischer Effekt auf die Oxidation des Chlordioxids zum Chlorat durch Anwesenheit von Korrosionsprodukten im Trinkwasser ist daher nicht auszuschließen.

Das Trinkwasser auf Boot 19 wurde mit Chlordioxid desinfiziert, ohne dass ein Rückgang der mikrobiologischen Kontamination nachgewiesen werden konnte. Dieses Ergebnis widersprach den Erfahrungen hinsichtlich des Desinfektionserfolgs bei Einsatz von Chlordioxid. DNP in Form von Chlorit und Chlorat waren ebenfalls nicht nachweisbar. Auf diesem Boot wurde eine abnormale Veränderung des TOC-Gehaltes bestimmt. Die Chlordioxidzehrung war dadurch so hoch, dass die verbleibende Konzentration an Desinfektionsmittel zur Abtötung der Keime nicht mehr ausreichend war.

Das Screening der Bordleitungsnetze lieferte wichtige Hinweise für die weiterführenden Untersuchungen. Neben der Konzentration der Desinfektionsmittelzugabe spielten die Anwesenheit von Korrosionsprodukten und organischen Bestandteilen im Trinkwasser eine Rolle.

Chloritgehalt in Modellwasser

Die Chloritkonzentration steigt im Untersuchungszeitraum nicht an. Eher konnte eine Tendenz zur leichten Abnahme des Gehaltes an Chlorit festgestellt werden. Als Ursache kommt hierfür zum einen die Disproportionierung des Chlordioxids zu Chlorit und Chlorat [7] gemäß Gleichung (10) in Betracht. Die Chlorit-Ionen stehen so für eine weitere Reaktion mit dem Peroxodisulfat-Überschuss zu Chlordioxid zur Verfügung. Dabei ist zu beachten, dass die Reaktion des Chlorit-Ions mit dem Peroxodisulfat-Ion ein zeitaufwändiger Prozess ist. Der Zerfall des Peroxodisulfat-Anions gemäß Gleichung (12) ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, der bei Raumtemperatur nur sehr langsam voran geht [51]. Chlordioxid kann sich also nicht spontan bilden.

Zum Startzeitpunkt der Messungen ist bereits eine erhebliche Konzentration an Chlorit in den Modelllösungen vorhanden. Eine schlagartige alkalische Disproportionierung in den Modellwässern nach Gleichung (10) ist jedoch nicht möglich, da nur zwei Wässer mit pH-Werten bis zu 9,5 alkalisch reagieren. Da darüber hinaus nach den vorangegangenen Untersuchungen davon auszugehen ist, dass Chlorit nicht im Rahmen des Analysenganges entstehen kann, muss angenommen werden, dass die Kontamination aus der eingesetzten gebrauchsfertigen Desinfektionslösung stammt. Dies bestätigt frühere Untersuchungen, nach denen der vom Hersteller angegebene Reaktionszeitraum von 24 Stunden bei 30 °C nicht ausreicht, um die vollständige Umsetzung des Ausgangsstoffs zum Chlordioxid zu gewährleisten [55, 56]. Damit ist noch ein Überschuss an Natriumchlorit im Wasser vorhanden, der im Verlauf des viertägigen Messzyklus mit dem ebenfalls vorhandenen Überschuss an Peroxodisulfat und damit von der Initialkonzentration aus geringfügig abnimmt.

Chloratgehalt in Modellwasser

Der unmittelbar nach Zugabe der Desinfektionslösung zum Modellwasser gemessene Gehalt an Chlorat verändert sich im untersuchten Zeitraum nicht mehr in erkennbarem Maß.

Bereits für Chlorit wurde festgestellt, dass die Initialkonzentration des DNP nur über die gebrauchsfertige Desinfektionslösung eingetragen worden sein kann. Dies ist für Chlorat in gleicher Weise anzunehmen, da im Rahmen der Herstellung von Chlordioxid nach dem Peroxodisulfat-Verfahren bereits Nebenreaktionen stattfinden, bei denen Chlordioxid nach den Gleichungen (13) und (14) thermolytisch sowie nach Gleichung (15) bei vorhandenem Überschuss an Peroxodisulfat oxidativ zu Chlorat umgesetzt wird (2.3). Auch die Entstehung von Chlorat in der Desinfektionslösung wurde bereits früher bestätigt [55]. Der Chloratgehalt in allen Modellwässern ist also allein abhängig von der bereits über die Desinfektionslösung eingetragene Chloratkonzentration.

Chloritgehalt in realen Wasserproben

Der Chloritgehalt in den realen Wasserproben zeigt ebenso wie der Chloritgehalt im Modellwasser eine Tendenz zur Abnahme. Auch hier ist von verschiedenen Reaktionen nach Gleichung (11) und (12) auszugehen, die in diesem Wasser nebeneinander ablaufen.

Die analogen Ergebnisse aus den Modellversuchen und den Realwässern zeigen, dass die ökochemischen Parameter wie pH-Wert, TOC, Härtebildner und anorganische Mengenbestandteile wie Chlorid ebenso wie eine moderate mikrobiologische Belastung keinen signifikanten Einfluss auf die Bildung von Chlorit in Trinkwasser besitzen. Unter den überprüften Anwendungsbedingungen ist die Chloritbildung bei Desinfektion mit Chlordioxid nach dem Peroxodisulfat-Verfahren somit vernachlässigbar. Eine Ausnahme bildet hier das Boot 16. Auch auf dieser Einheit ist von einer Abnahme des Chlorit-Gehaltes aufgrund der Reaktion mit dem Peroxodisulfat-Überschuss auszugehen. Gleichzeitig kommt es durch die Desinfektionsreaktion des Chlordioxids mit der außerordentlich hohen mikrobiologischen Fracht des Wassers zu einer Zunahme der Chlorit-Konzentration. Die Zunahme des Chloritgehalts bei parallel stattfindender Abnahme führt in diesem Fall zum Ausgleich der Konzentration an Chlorit, die sich in konstanten Chlorit-Messwerten über den gesamten Untersuchungszeitraum niederschlägt (Abb. 31).

In früheren Untersuchungen [3, 57] konnte bereits gezeigt werden, dass die organische Belastung einer Wasserprobe einen Schlüsselparameter für die Bildung von Chlorit darstellt. Neben der messbaren mikrobiologischen Belastung der realen Wasserproben ist in allen Bordleitungsnetzen eine hoch variable Menge an organischen Substanzen aus Biofilmen oder Auswaschungen von Beschichtungsmaterial vorhanden. Diese Substanzen können bei Kontakt mit Chlordioxid zur Umsetzung zu Chlorit führen.

Chloratgehalt in realen Wasserproben

Auch die in realen Wasserproben bestimmten Chloratgehalte bleiben über den Messzeitraum konstant. Auch hier wird, wie bereits beim Chlorit-Gehalt der realen Wasserproben festgestellt, die Chloratkonzentration in den Proben allein durch den Eintrag über die Desinfektionslösung verursacht. Dies zeigt auch für Chlorat die weitgehende Unabhängigkeit der Entstehung von ökochemischen Parametern.

Boot 15 stellt hinsichtlich der Chloratbelastung des von dort stammenden Wassers nach Desinfektion einen Sonderfall dar, da bereits unmittelbar nach Zugabe der Desinfektionslösung kein Chlorat mehr nachweisbar war und im Verlauf der Untersuchungen nicht gebildet wurde. Dies scheint der bisherigen Annahme zu widersprechen, nach der das Chlorat durch die Desinfektionslösung eingetragen wird.

Das Wasser von Bord des Bootes 15 stammte aus dem MAr's Kiel. Charakteristisch für dieses Wasser ist die hohe Fracht an Natriumchlorid. Für Chloridionen in wässriger Lösung ist bekannt, dass sie einen katalytischen Effekt im Rahmen der reduktiven Bildung weiterer Mengen an Chlorid besitzen [58]. Aus dem mit der Desinfektionslösung eingetragenen Chlorat entsteht somit in hoch chloridhaltigen Trinkwässern weiteres Chlorid, welches

allerdings in so geringem Umfang gebildet wird, dass dieser auf die Gesamtkonzentration keinen signifikant messbaren Einfluss besitzt.

Die Erhöhung des Chlidgehaltes im Trinkwasser bleibt ohne Konsequenzen, da der Grenzwert der Anlage 3 zu § 7 TrinkwV 2001 für Chlorid 250 mg/L beträgt und auch durch Eintrag weiterer Chloridionen aus der Desinfektionsmaßnahme bei weitem nicht erreicht wird.

6.4 Effektivität der Desinfektion mit Chlordioxid unter Einsatzbedingungen

Ein Vorteil des Verfahrens der Chlordioxidherstellung aus Chlorit und Peroxodisulfat wird damit beschrieben, dass kein freies Chlor und auch keine Säure entsteht [51]. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde im Rahmen des Screenings von Bordleitungsnetzen zunächst der Gehalt an freiem Chlor der Trinkwasserproben mitbestimmt. In keinem der Fälle war freies Chlor nachweisbar.

Bei höheren pH-Werten in Realwasser erfolgt eine höhere Chlordioxidzehrung. Dagegen ist das Chlordioxid in mikrobiologisch unbelastetem Wasser sauren pH-Wertes wie im Permeat aus Umkehrosroseanlagen über vier Tage nahezu stabil. Dieses deckt sich mit Untersuchungen zur Stabilität des Chlordioxids im neutralen Bereich über viele Stunden [51], wonach ein Abbau von Chlordioxid innerhalb von sieben Wochen nicht stattfindet.

Im Fall von mikrobiologisch oder organisch belasteten Wasserproben erfolgt eine sofortige hohe Chlordioxidzehrung. Nach Abschluss der Zehrung bleibt der Gehalt an Chlordioxid bis zum Ende des Messzeitraums auch hier stabil.

Im Rahmen des Screenings von Bordleitungsnetzen (5.1) erwies sich die Desinfektion mit Chlordioxid in 16 von 18 Fällen als erfolgreich (siehe Tab. 28 u. 30). 72 Stunden [18] nach Dosierung der Desinfektionslösung war keine mikrobiologische Belastung mehr nachweisbar und das Wasser für den menschlichen Gebrauch konnte ohne weitere Spülmaßnahmen eingesetzt werden.

Im Gegensatz dazu war bei dem überdurchschnittlich hoch mit TOC belasteten Boot 19 die Desinfektion nicht erfolgreich. Eine fast vollständige Chlordioxidzehrung erfolgte sofort nach Zugabe des Desinfektionsmittels, so dass in den FrWaZ und im angeschlossenen Bordsystem keine ausreichende Konzentration an aktivem Agens mehr erreicht wurde. Nach sorgfältiger mehrmaliger Spülung des Bordleitungsnetzes und anschließender Wiederholung der Desinfektionsmaßnahme waren auch auf diesem Boot abnorme Erhöhungen des TOC-Wertes ebenso wenig nachweisbar wie eine mikrobiologische Kontamination.

Auf Schiff 12 dagegen führte auch eine Wiederholung der Maßnahmen nicht zum Erfolg. Durch Abgabe metallischer Kontaminanten in das Bordleitungsnetz wurde das Chlordioxid oxidiert und führte hier zu einem hohen Anstieg der Chlorat-Konzentration (6.3). Hierdurch stand auch in diesem Fall nicht mehr genug desinfizierendes Agens zur Verfügung. Eine Wiederholung der Desinfektion war nicht möglich, da sich das Schiff aufgrund der festgestellten Korrosionsschäden in Werftinstandsetzung befand.

6.5 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die an Bord der schwimmenden Einheiten nachgewiesenen Gehalte an Desinfektionsnebenprodukten nicht aus einer Reaktion mit Inhaltsstoffen von Trinkwässern unterschiedlichster wasserchemischer Zusammensetzung und mikrobiologischer Belastung stammen. Chlorit und Chlorat werden bereits mit der Desinfektionslösung zum Zeitpunkt der Desinfektionsmaßnahme in das Trinkwasser eingetragen. Eine Belastung der untersuchten Trinkwässer von Bord mit Bromat konnte nicht festgestellt werden, da die untersuchten Matrices frei von Bromid waren und somit die Bildung von Bromat ausgeschlossen werden konnte. Das bisher in der Deutschen Marine etablierte Desinfektionsverfahren mit Calciumhypochlorit führt zu erheblichen Problemen mit Grenzwertüberschreitungen durch Bildung von THM im desinfizierten Trinkwasser. Trihalogenmethane entstehen bei der Reaktion des Desinfektionsmittels Calciumhypochlorit mit organischen Inhaltsstoffen des zu desinfizierenden Wassers. Dies erfordert in der Praxis an Bord zusätzliche Spülgänge des Bordleitungsnetzes zur sicheren Entfernung der organischen Desinfektionsprodukte. Dadurch wird die Einsatzfähigkeit des betroffenen Bootes oder Schiffs erheblich eingeschränkt, da eine Freigabe des Trinkwassers erst bei Einhaltung des Grenzwertes erfolgen kann. Anderenfalls wären die Besatzungen dem Risiko einer Aufnahme von mit toxischen DNP belastetem Trinkwasser ausgesetzt. Neben der unerwünschten Entstehung organischer Nebenprodukte wurde auch in vielen Fällen (2.4.4) ein Persistieren der mikrobiologischen Kontamination der Einheiten festgestellt. Dagegen liegt das Potenzial für die Entstehung anorganischer DNP bei der Anwendung von Chlordioxid nicht an Bord der schwimmenden Einheiten, sondern ist abhängig von der Herstellung des Desinfektionsmittels. Da bei Einsatz von Chlordioxid, welches nach dem Peroxodisulfat-Verfahren hergestellt wurde, in der regelmäßig verwendeten Dosierung von 0,2 mg/L weder eine Grenzwertüberschreitung von Chlorit noch Besorgnis erregende Konzentrationen an Chlorat feststellbar waren, ist unter Einsatzbedingungen eine aufwändige Spülung des Bordleitungsnetzes nicht erforderlich.

Das Calciumhypochlorit kann nicht direkt ins Bordleitungsnetz dosiert werden, sondern muss erst in sauberem, möglichst warmem Wasser suspendiert werden, welches im Falle der Notwendigkeit zur Desinfektion nicht überall zur Verfügung steht. Die Dosierung in das Bordleitungsnetz ist in jedem Fall problematisch, weil durch nicht gelöste Tablettierhilfsstoffe eine trübe Suspension entsteht, die eine quantitative Überführung in das Leitungssystem erschwert. Die Anwendungsfreundlichkeit und Anwendungssicherheit sind bei diesem Vorgehen eingeschränkt.

Bei der Verwendung von Chlordioxid wird dem Bordleitungsnetz eine klare Lösung zugeführt. Diese Chlordioxidlösung ist unter Anwendungsbedingungen an Bord leicht zu dosieren. Bei Anwendung des Peroxodisulfat-Verfahrens ist die Herstellung an Bord durch Zusammenführen der Komponenten in einem manuell handhabbaren Maßstab möglich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen frühere Untersuchungen, nach denen die Bildung von Chlordioxid nach 24 Stunden bei 30 °C noch nicht abgeschlossen ist [55]. Da im Verlauf dieser Reaktion Chlorit als Edukt abnimmt, gleichzeitig Chlorat aber als Nebenprodukt zunimmt, ist eine quantitative Umsetzung im Sinne einer möglichst niedrigen Summen-

belastung dieser DNP nicht wünschenswert. Es bleibt zu prüfen, ob die herstellerseitig vorgegebene Reaktionszeit weiter optimierbar ist.

Die Umgebungsbedingungen von 30 °C über 24 Stunden zur Aktivierung der Chlordioxid-Lösung können nicht überall an Bord ohne weiteres eingehalten werden und schränken damit die Anwendungsfreundlichkeit ein. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um bei niedrigeren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten gleiche Ergebnisse zu erzielen; unabhängig davon bestehen jedoch Möglichkeiten zur zielorientierten Nutzung bordeigener wärmeabgebender Installationen.

Abweichend von den Feststellungen zur Unabhängigkeit der DNP-Bildung von ökochemischen Einflüssen war erkennbar, dass metallische Kontaminanten aus Korrosionsprozessen einen erheblichen Anstieg der Chloratbelastung in Realwässern induzieren können. Die Bewertung verschiedener Metallkomponenten aus Bordleitungsnetzen hinsichtlich ihrer Bedeutung in diesem Zusammenhang steht noch aus.

Die Anwendung von Chlordioxid, welches nach dem Peroxodisulfat-Verfahren hergestellt wurde, führt zu einer effektiven und im Hinblick auf Herstellung und DNP-Bildungspotenzial sicheren Desinfektion unter den untersuchten Anwendungsbedingungen, die für die Deutsche Marine charakteristisch sind. Die Anwendungsfreundlichkeit erscheint verbesserungsfähig. Gerade unter Betrachtung der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten stellt das Verfahren eine gute Alternative zu dem bislang eingesetzten Calciumhypochlorit dar.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurde das nach TrinkwV 2001 zugelassene Desinfektionsverfahren mit Chlordioxid auf seine Eignung, insbesondere im Hinblick auf die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten, unter Einsatzbedingungen an Bord seegehender Einheiten der Deutschen Marine untersucht.

Zunächst wurde eine robuste, auch unter unterschiedlichsten Matrixeinflüssen valide Methode zur ionenchromatographischen Bestimmung der Nebenprodukte Chlorit, Chlorat und Bromat entwickelt. Neben den Chromatographiebedingungen wurden hierbei die stationäre wie auch die mobile Phase des Trennverfahrens optimiert. Darüber hinaus wurde das photometrische Verfahren zur Bestimmung von Chlordioxid validiert.

Chlordioxid war bislang unter Einsatzbedingungen an Bord noch nicht verwendet worden. Daher wurde wegen seiner leichten Handhabbarkeit insbesondere im Hinblick auf die Gefahrstoffarmut ein handelsübliches Zweikomponentensystem aus Natriumchloritlösung und Natriumperoxodisulfat zur Erzeugung von Chlordioxid ausgewählt, das zum Einsatz direkt an Bord geeignet schien. Im Rahmen eines Screenings von Bordleitungsnetzen wurden mikrobiologisch meist durch *Pseudomonas aeruginosa* kontaminierte Einheiten ausgewählt, um die Desinfektion direkt an Bord durchzuführen. Hierbei wurde der Gehalt an Chlordioxid bestimmt und das Bildungspotential der in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß Anlage § 11 TrinkwV 2001 erwähnten Desinfektionsnebenprodukte Chlorit, Chlorat und Bromat geprüft.

Die wasserchemischen Kennzahlen des Trinkwassers, das unter realen Bedingungen an Bord oder in den Marinestützpunkten zur Verfügung steht, unterscheiden sich gravierend voneinander. Das Screening diverser für diese Unterschiede repräsentativer Schiffe und Boote bildete die Grundlage für das Konzept der folgenden Untersuchungen

Die Wässer mit ihren unterschiedlichen ökochemischen Eigenschaften, die aus den geologischen Gegebenheiten des Herkunftsorts, aber auch aus den verschiedenen Herstellungsarten resultieren, wurden im weiteren Verlauf auf die Bildung der oben genannten DNP nach Einsatz von Chlordioxid untersucht. Hierzu wurden zunächst sechs Modellwässer mit charakteristischem pH-Wert hergestellt, mit Chlordioxid in einer anwendungsüblichen Konzentration versetzt und die Bildung von Bromat, Chlorit und Chlorat über einen Zeitraum von vier Tagen parallel zur Bestimmung des Chlordioxidgehaltes untersucht. Im Modellversuch ist die Bildung von Chlorit und von Chlorat unabhängig vom pH-Wert des eingesetzten Wassers. Die Chloritkonzentration zeigt in den Modellwässern eine Tendenz zur Abnahme, während der Chloratgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum konstant bleibt. Hierbei ergab sich, dass die bei der Marine zur Desinfektion eingesetzten Trinkwässer bromidarm sind und somit auch kein Bildungspotenzial für die Entstehung von Bromat gegeben ist.

Im Anschluss wurden sechs Boote und Schiffe herangezogen, um die vorstehend beschriebenen Versuche unter Realbedingungen nachzustellen. Die Auswahl der schwimmenden Einheiten war zufällig; lediglich die wasserchemischen Parameter hinsichtlich des im Liegehafen übernommenen oder aus Meerwasser selbst erzeugten Trinkwassers mussten die Kriterien der Versuchsanordnung erfüllen. Zur Statuserhebung wurden die Realproben zunächst mikrobiologisch und chemisch-physikalisch hinsichtlich der Vorgaben der TrinkwV 2001 untersucht. Analog zu den Versuchen in Modellwasser wurden die Matrixproben der schwimmenden Einheiten mit der gleichen Konzentration an Chlordioxid versetzt und die Bildung von Chlorit und Chlorat wiederum über einen Zeitraum von vier Tagen untersucht.

Die Bildung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat ist unter realen Einsatzbedingungen an Bord ebenfalls unabhängig vom pH-Wert. Der Chloritgehalt zeigte auch in allen sechs Matrices eine Tendenz zur Abnahme. Differenzierter war aber der Gehalt an Chlorat in den Realproben zu betrachten. Hier war bei Desinfektion eines Trinkwassers mit hohem Gehalt an Chlorid kein Chlorat mehr nachweisbar, während sich in allen anderen Trinkwässern eine Chloratkonzentration auf konstantem Niveau zeigte.

Der Grenzwert für Chlorit von 0,2 mg/L ist bei sachgerechter Desinfektion mit Chlordioxid in der Regel einzuhalten. Die gemessenen Chloratwerte sind unter Betrachtung der Empfehlungen der WHO als geringfügig einzuschätzen.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass die ökochemischen Parameter keinen signifikanten Einfluss auf die Konzentration der unerwünschten Nebenprodukte Chlorit und Chlorat besitzen. Dieser Umstand verschafft der Desinfektion mit Chlordioxid gegenüber der Desinfektion mit Calciumhypochlorit einen entscheidenden Vorteil, da dort die Bildung der THM in erheblichem Ausmaß von der Beschaffenheit des Wassers und von seinen mikrobiologischen Belastungen abhängt.

Der Einfluss korrosionschemischer Einflüsse auf die Bildung von Chlorit und Chlorat wurde bislang nicht aufgeklärt.

Das Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid, welches nach dem Peroxodisulfatverfahren hergestellt wurde, ist aufgrund seiner einfachen Anwendbarkeit und des geringen Bildungspotentials der Nebenprodukte Chlorit und Chlorat in Wasser unterschiedlichster ökochemischer Eigenschaften zur Verwendung an Bord gut geeignet.

8. Experimenteller Teil

8.1 Geräte

Geräte

Ionenchromatographie

Für die Analytik der Desinfektionsnebenprodukte stand ein Komplettsystem der Firma Dionex (Sunnyvale, Kalifornien, USA) zur Verfügung:

Ionenchromatographie-System:	ICS-90 mit Advanced Computer Interface ACI-II
Suppressor:	Micro Membrane Suppressor MMS III
Detektion:	Leitfähigkeitsmesszelle, thermostatisiert
Aufgabesystem:	Autosampler AS 40
Auswertesoftware:	Chromeleon 6.4 / 6.7

Für die Analytik der Kationen Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium sowie für die Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat wurde ein weiteres Komplettsystem der Firma Dionex (Sunnyvale, Kalifornien, USA) verwendet:

Ionenchromatographie-System:	DX-120 mit Advanced Computer Interface ACI-II und SC 20 Suppressor Controller
Suppressoren:	CSRS 300 4 mm Kationensuppressor AMMS 300 4 mm Anionensuppressor
Detektion:	Leitfähigkeitsmesszelle, thermostatisiert AD 25 Absorbance UV-Detector
Aufgabesystem:	Autosampler AS
Auswertesoftware:	Chromeleon 6.4 / 6.7

UV-Spektroskopie*vor-Ort-Analytik:*

Spektrophotometer NOVA 60 A (Merck)

Spektrophotometer DR 890 (Hach)

Laboranalytik

Spektrophotometer UV-1601 PC (Shimadzu)

Gaschromatographie

Die gaschromatographische Bestimmung der Trihalogenmethane als Desinfektionsnebenprodukte erfolgte mittels

Gaschromatographie-System:	GC 6890 N (Agilent)
Detektion:	μ -ECD-Detektor ^{63}Ni (Agilent)
Aufgabesystem:	Headspace MPS 2 (Gerstel)
Auswertesoftware:	GC ChemStation A.09.03 (Agilent)

Analytik der metallischen Kontaminanten

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer mit Octopole Reaction Cell (Agilent 7500 ce) mit Zubehör

Weitere Geräte

Reinstwasser-Anlage:	Milli-Q A10 (Millipore)
TOC-Analyse:	multi N/C 3000 mit Zubehör (Analytik Jena)
Titrimetrische Analysen:	Titroline alpha mit Zubehör (Schott)
pH-Meter:	pH 320 (WTW GmbH)
pH-Elektroden:	SenTix HWS (WTW)
	SenTix 41 (WTW)
	SenTix 51 (WTW)
Leitfähigkeitsmessgerät:	LF 330 (WTW)
	Multi 340 (WTW)
Leitfähigkeitselektrode:	LR 325/01 (WTW)
Sauerstoffmessgerät:	OXI 320 (WTW)
	Multi 340 (WTW)

Sauerstoffelektrode: ConOx (WTW)
 Trübungsmessgerät: P 2100 mit Zubehör (Hach)
 Nephla mit Zubehör (Lange)

Vakuumpumpe MD4C (Vacubrand)









Cellulose-Acetat-Membranfiltersystem 154-0020 / 0.2 µm/ 1000 mL (Nalgene)

Chemikalien

Substanzen

Sämtliche eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen VWR/Merck und Fluka in Analyse-Qualität eingesetzt.

Tab. 22: Liste der verwendeten Gefahrstoffe

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Bromdichlormethan		20,22	
Bromoform		23-36,38-51,53	28.1-54-61
Bromtrichlormethan		36,37,38	23.2-26
Chloroform		22-38-40-48,20,22	36,37
Dibromchlormethan		22	36,37
Kaliumbromat		45-9-25.1	53.1-45
Natronlauge 50 %		35	26-36,37,39-45
Natriumchlorat		9-22	13-17-46

Natriumchlorit 80 %	 Brand-fördernd Giftig	9-20-24/25-32-34	16-26-36,37,39-45
N,N-Dimethylformamid	 Giftig	61-E20/21-36	53-45
Phosphorsäure 85 %	 Ätzend	34	26-45
Salpetersäure 65 %	 Ätzend	35	23-26-36,37,39-45
Salzsäure 37 %	 Ätzend	34-37	26-36,37,39-45
Schwefelsäure 95-97 %	 Ätzend	35	26-30-45

Lösungen

Eluent 4,5 mmol/L Na₂CO₃ /0,8 mmol/L NaHCO₃

Es wurden 0,954 g Na₂CO₃ und 0,134 g NaHCO₃ in einen 2000 mL-Messkolben eingewogen und in Reinstwasser gelöst. Die Lösung wurde durch die Membranfiltrationseinheit gegeben und in der Eluentenflasche mit Stickstoff überschichtet.

Alternativ wurde ein Eluentenkonzentrat hergestellt, aus dem bei Bedarf neuer Eluent verdünnt wurde:

9,540 g Na₂CO₃ und 1,344 g NaHCO₃ wurden in einen 100 mL-Messkolben eingewogen und in Reinstwasser gelöst.

Von diesem Eluentenkonzentrat wurden zur Herstellung des Eluenten jeweils 10 mL in einen 2000 mL Messkolben pipettiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Lösung wurde durch die Membranfiltrationseinheit gegeben und mit Stickstoff überschichtet. Die Haltbarkeit des Eluentenkonzentrates betrug bei 4 °C gekühlt ca. 1 Monat.

Regenerationseluent: aus 20 mM Schwefelsäure

40 mL H₂SO₄ (1 M) wurden ad 2000 mL mit Reinstwasser verdünnt und in die Regenerationseluentflasche gefüllt. Die Flasche musste im Betrieb luftblasenfrei gehalten

werden. Jeweils bei Ansetzen eines neuen Eluenten wurde auch der Regenerationseluent erneuert.

Eluent 6,5 mmol/L Na₂CO₃ /1,2 mmol/L NaOH

Es wurden 1,378 g Na₂CO₃ in einen 2000 mL-Messkolben eingewogen und in Reinstwasser gelöst. Der Messkolben wurde mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wurde durch ein Nylonfilter vakuumfiltriert und in die Eluentenflasche gefüllt. Nach der Filtration wurden 200 µL Natronlauge 50 % in den Eluenten pipettiert. Die angeschlossene Eluentenflasche wurde mit 3 bar technischem Stickstoff beaufschlagt. Die Lösung wurde durch die Membranfiltrationseinheit gegeben und in der Eluentenflasche mit Stickstoff überschichtet.

Regenerationseluent aus 40 mM Schwefelsäure

80 mL H₂SO₄ (1 M) wurden auf 2000 mL mit Reinstwasser verdünnt und in die Regenerationseluentflasche gefüllt. Die Flasche wurde im Betrieb durch randvolles Auffüllen und Durchdrücken von Reinstwasser über eine 20 mL-Spritze luftblasenfrei gehalten. Jeweils bei Ansetzen eines neuen Eluenten wurde auch der Regenerationseluent erneuert.

Schwefelsäure 1M

In einem 1000 mL-Messkolben wurden ca. 700 mL Reinstwasser vorgelegt. Anschließend wurden 55 mL H₂SO₄ konz. 95-97 % zugegeben und mit Reinstwasser aufgefüllt.

Natronlauge 2M

80,0 g Natriumhydroxidplättchen wurden eingewogen und in einen Erlenmeyerkolben unter kontinuierlichem Rühren in ca. 800 mL Reinstwasser gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur anschließender Überführung in einen 1000 mL-Messkolben wurde bis zur Marke aufgefüllt und die Lösung gut durchmischt.

Kaliumiodid/Kaliumiodat-Standardlösung

Es wurden 1,006 g Kaliumjodat in einem 1000 mL-Messkolben in etwa 250 mL Reinstwasser gelöst und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. 10,0 mL Kaliumiodatlösung wurden in einen 1000 mL Messkolben pipettiert. Nach Zugabe von 1 g Kaliumjodid wurde und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

Diese Kaliumiodid/Kaliumiodat-Standardlösung wird nach DIN EN ISO 7393 als Kontrolllösung sowohl zur analytischen Erfassung von freiem Chlor als auch von Chlordioxid eingesetzt.

Herstellung der Chlordioxid-Lösung

Die Desinfektionslösung wurde durch Mischen der flüssigen Komponente 1 (Natriumchloritlösung) mit der vorher in Reinstwasser gelösten Komponente 2 (Natriumperoxodisulfat) hergestellt. Das angesetzte Fertigprodukt wurde für 24 Stunden bei 30 °C im Trockenschrank aktiviert.

Probenvorbereitung

Bei der Untersuchung von Desinfektionsnebenprodukten in Reinstwasser, Modellwasser und in Trinkwasser war keine Probenvorbereitung erforderlich.

8.3 Analytische Erfassung der Trihalogenmethane

Diverse schwimmende Einheiten wurden nach Desinfektion mit Calciumhypochlorit auf Trihalogenmethane untersucht.

Trihalogenmethane / Summenparameter:	Chloroform Monobromdichlormethan Dibrommonochlormethan Bromoform
Summengrenzwert TrinkwV 2001 (Anl. 2):	50 µg/L
Chromatographiebedingungen:	Gaschromatographie; Headspace statisch
Ofentemperatur:	

#	Rate °C	Endtemp. °C	Endzeit min
		40	1
1	5	80	2
2	5	140	2
3	20	220	5

Modus:	Solvent vent, Trägergas Wasserstoff 5.0
Säule:	Restek Rtx-502.2, Länge 60,0 m
Durchmesser 320 µm, Dicke 1,8 µm,	
Fluss:	2,0 mL/min
Detektortemperatur:	320 °C
Nachbeschleunigungsgas:	Argon/Methan
Messunsicherheit am Grenzwert:	± 5,20 µg/L

Für eine Auswahl an schwimmenden Einheiten wurden folgende Messwerte ermittelt:

Tab. 23: THM-Gehalte ausgewählter Einheiten nach Desinfektion mit Calciumhypochlorit

THM	Messstelle 1 [µg/L]	Messstelle 2 [µg/L]	Messstelle 3 [µg/L]	Messstelle 4 [µg/L]	Messstelle 5 [µg/L]	Messstelle 6 [µg/L]	Messstelle 7 [µg/L]
Boot 1	73,8	80,8	68,1	57,2	72,7	61,6	
Boot 2	86,1	8,2	43,0	62,5	60,8	32,6	63,0
Boot 3	89,6	66,9	136,7				
Boot 4	10,2	103,3					
Boot 5	57,3						
Boot 2	53,4	65,1	25,1	55,3			
Boot 6	166,4						
Boot 7	68,1						
Boot 8	115,4	204,4	118,5	347,4	241,5	121,0	130,0
Boot 9	83,6	77,0	83,8	75,4			
Boot 10	81,4	83,3	96,1	95,7	91,6	91,9	96,5
Boot 11	240,6	119,3	162,4	135,5			
Schiff 12	16,5	35,5	5,2	25,3	48,3	20,2	9,2
Boot 13	10,5	17,6	12,9				
Boot 14	34,6	43,7	51,8	49,3	55,3	57,2	
Boot 11	69,6	91,0	45,4				

8.4 Analytische Erfassung von freiem und Gesamtchlor

Parallel zur Bestimmung der Trihalogenmethane wurden bei Desinfektion mit Calciumhypochlorit die Gehalte an freiem und Gesamt-Chlor nach Vorgabe des Prüfplans w_DNP bestimmt.

Die verwendete Methode bestimmt freies und Gesamtchlor photometrisch mit N,N-diethyl-p-phenylendiamin in Anlehnung an DIN EN ISO 7393-2:2000.

Reagenzien: DPD Free Chlorine Reagent (Hach)

DPD Total Chlorine Reagent (Hach)

Messsystem: 10 mL-Rundküvette

Wellenlänge: 530 nm

Arbeitsbereich: 0,05 – 2,2 mg/L freies Chlor / Gesamtchlor

Standardlösungen: Kaliumiodat/Kaliumiodid-Standardlösung -nach DIN EN ISO 7393

Zur jeweiligen Standardlösung wurden 1,0 mL Schwefelsäure 1M zugesetzt, kurz umgeschwenkt und nach einer Minute Wartezeit 1,0 mL Natronlauge 2M zugegeben. Der Messkolben mit der jeweiligen Standardkonzentration wurde mit Reinstwasser aufgefüllt. Um Verluste an Standard zu vermeiden, wurde beim Ansetzen der Standards darauf geachtet, dass das Pipettieren des Standards und das Auffüllen des Messkolbens sofort hintereinander erfolgen.

Tab. 24: Verfahrenskennndaten der Bestimmung von freiem Chlor

Kalibrierfunktion : $y = 1,00078 x + 0,0023$	
Korrelationskoeffizient > 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,015 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,024 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,03 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,056 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,003 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	0,38 %

Gemäß TrinkwV 2001 beträgt der obere Grenzwert für freies Chlor in Trinkwasser 0,3 mg/L. Zur Ermittlung der Präzision am Grenzwert in Anlehnung an Anlage 5 zu § 15 Abs. 2 TrinkwV 2001 wurde diese Konzentration zwölfmal vermessen. Die Messungen ergaben einen Variationskoeffizienten von 0,68 %.

8.5 Spezielle Betrachtung einzelner Einheiten / Calciumhypochlorit

Die Wasserproben einzelner Einheiten wurden unter laufendem Bordbetrieb nach Auswahl hinsichtlich einer vorangegangenen Desinfektionsmaßnahme mit Calciumhypochlorit aus dem Bordleitungsnetz gezogen. Das Trinkwasser jeder Messstelle wurde sowohl mikrobiologisch als auch chemisch-physikalisch untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 25 bis 34 zusammengefasst. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Dokumentation der Gehalte an Desinfektionsmittel sowie der entstehenden Trihalogenmethane gelegt. Zusätzlich wurde eine Untersuchung auf metallische Kontaminanten mittels ICP-MS durchgeführt und die Ergebnisse der auffälligen Boote 11 und 15 dokumentiert. Bei Überschreitung der Grenzwerte nach § 5 TrinkwV 2001 wurden Desinfektionsmaßnahmen der Bordleitungsnetze angeordnet und durchgeführt bzw. wiederholt.

Tab. 25: Gehalte an freiem Chlor ausgewählter Einheiten nach Desinfektion mit Calciumhypochlorit in Reihenfolge der Probenahme

Chlor frei	Messstelle 1 [mg/L]	Messstelle 2 [mg/L]	Messstelle 3 [mg/L]	Messstelle 4 [mg/L]	Messstelle 5 [mg/L]	Messstelle 6 [mg/L]	Messstelle 7 [mg/L]
Boot 1	0,25	0,23	0,76	0,37	0,44	0,35	0,42
Boot 2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Boot 3	0,35	0,26	0,57	0,49			
Boot 4	0,05	< 0,05					
Boot 5	< 0,05						
Boot 2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,36			
Boot 6	< 0,05						
Boot 7	< 0,05						
Boot 8	1,82	< 0,05	3,60	1,30	1,10	3,70	3,40
Boot 9	< 0,05	< 0,05	0,05	< 0,05			
Boot 10	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Boot 11	< 0,05	1,66	1,42	1,55			
Boot 15	0,22	0,09	0,12				
Schiff 12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Boot 13	< 0,05	< 0,05	< 0,05				
Boot 14	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
Boot 11	< 0,05	< 0,05	< 0,05				

Tab. 26: Gehalte an Gesamtchlor ausgewählter Einheiten nach Desinfektion mit Calciumhypochlorit in Reihenfolge der Probenahme

	Messstelle 1 [mg/L]	Messstelle 2 [mg/L]	Messstelle 3 [mg/L]	Messstelle 4 [mg/L]	Messstelle 5 [mg/L]	Messstelle 6 [mg/L]	Messstelle 7 [mg/L]
Boot 1	0,31	0,40	0,81	0,45	0,44	0,44	0,42
Boot 2	0,06	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05	0,09	0,07
Boot 3	0,35	0,41	0,72	0,54			
Boot 4	0,17	< 0,05					
Boot 5	< 0,05						
Boot 2	< 0,05	< 0,05	0,06	0,49			
Boot 6	0,12						
Boot 7	< 0,05						
Boot 8	2,09	< 0,05	3,60	2,10	2,50	4,30	3,60
Boot 9	0,08	0,09	0,19	0,12			
Boot 10	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Boot 11	0,06	1,94	1,78	1,77			
Boot 15	0,37	0,46	0,28				
Schiff 12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,08
Boot 13	< 0,05	< 0,05	< 0,05				
Boot 14	0,12	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
Boot 11	0,06	0,06	0,06				

Boot 9 / Mikrobiologie

Tab. 27: Boot 9 Probenahme vor Desinfektion

	KBE 20°C ¹⁾	KBE 36°C ¹⁾	E. coli ²⁾	Coli- ³⁾ forme	Entero- kokken ⁴⁾	Pseud. ⁵⁾ aerug.
Messstelle 1	2236	1398	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 2	2832	1516	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 3	2679	1864	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 4	3716	2248	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 5	3436	1938	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = in der durchgeführten Verdünnungsstufe nicht nachweisbar

1) Koloniezahl bei 20°C ± 2°C bzw. 36°C ± 1°C in 1,0 ml

2) Escherichia coli bei 36°C ± 1°C in 100 ml

3) Coliforme Keime bei 36°C ± 1°C in 100 ml

4) Enterokokken bei 36°C ± 1°C in 100 ml

5) Pseudomonas aeruginosa bei 36°C ± 1°C in 100 ml

Methode: Plattengusskultur mit Blood-base-Agar

Methode: Membranfiltration mit Laktose-TTC-Agar

Methode: Membranfiltration mit Laktose-TTC-Agar

Methode: Membranfiltration mit Slanetz-Bartley-Agar

Methode: Membranfiltration mit CN-Agar

Tab. 28: Boot 9 Probenahme nach Desinfektion

	KBE 20°C¹⁾	KBE 36°C¹⁾	E. coli²⁾	Coli-³⁾ forme	Entero- kokken⁴⁾	Pseud.⁵⁾ aerug.
Messstelle 1	26	21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 2	16	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 3	0	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 4	0	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 5	2	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pier	0	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = in der durchgeführten Verdünnungsstufe nicht nachweisbar

Boot 11 / Mikrobiologie

Tab. 29: Boot 11 Probenahme vor Desinfektion

	KBE 20°C¹⁾	KBE 36°C¹⁾	E. coli²⁾	Coli-³⁾ forme	Entero- kokken⁴⁾	Pseud.⁵⁾ aerug.
Messstelle 1	1	129	n.n.	n.n.	n.n.	positiv
Messstelle 2	1	102	n.n.	n.n.	n.n.	positiv
Messstelle 3	3	138	n.n.	n.n.	n.n.	positiv
Messstelle 4	0	172	n.n.	n.n.	n.n.	positiv

n.n. = in der durchgeführten Verdünnungsstufe nicht nachweisbar

Tab. 30: Boot 11 Probenahme nach Desinfektion

	KBE 20°C¹⁾	KBE 36°C¹⁾	E. coli²⁾	Coli-³⁾ forme	Entero- kokken⁴⁾	Pseud.⁵⁾ aerug.
Messstelle 1	4	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 2	9	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 3	0	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 4	0	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = in der durchgeführten Verdünnungsstufe nicht nachweisbar

Boot 11 / Belastung durch metallische Kontaminanten

Tab. 31: Boot 11 / Ermittlung der Belastung durch metallische Kontaminanten mittels ICP-MS

	Eisen [mg/L]	Kupfer [mg/L]	Nickel [mg/L]	Blei [mg/L]	Zinn [mg/L]	Zink [mg/L]
Messstelle 1	0,604 ±0,022	0,26	< 0,0055	0,0034	0,0022	0,397
Messstelle 2	0,084	< 0,07	< 0,0055	< 0,0008	< 0,0001	0,111
Messstelle 3	1,16 ±0,022	0,19	< 0,0055	0,005	0,0026	0,582
Messstelle 4	1,73 ±0,022	0,48	< 0,0055	0,0075	0,0035	0,764

Boot 15 / Mikrobiologie

Tab. 32: Boot 15 Probenahme vor Desinfektion

	KBE 20°C¹⁾	KBE 36°C¹⁾	E. coli²⁾	Coli-³⁾ forme	Entero- kokken⁴⁾	Pseud.⁵⁾ aerug.
Messstelle 1	2	22	n.n.	n.n.	n.n.	positiv
Messstelle 2	4	19	n.n.	n.n.	n.n.	positiv
Messstelle 3	0	19	n.n.	n.n.	n.n.	positiv
Messstelle 4	12	26	n.n.	n.n.	n.n.	positiv

n.n. = in der durchgeführten Verdünnungsstufe nicht nachweisbar

Tab. 33: Boot 15 Probenahme nach Desinfektion

	KBE 20°C¹⁾	KBE 36°C¹⁾	E. coli²⁾	Coli-³⁾ forme	Entero- kokken⁴⁾	Pseud.⁵⁾ aerug.
Messstelle 1	7	16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 2	3	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 3	0	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Messstelle 4	17	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = in der durchgeführten Verdünnungsstufe nicht nachweisbar

Boot 15 / Belastung durch metallische Kontaminanten

Tab. 34: Boot 15 / Ermittlung der Belastung durch metallische Kontaminanten mittels ICP-MS

	Eisen [mg/L]	Kupfer [mg/L]	Nickel [mg/L]	Blei [mg/L]	Zinn [mg/L]	Zink [mg/L]
Messstelle 1	1,920 ± 0,022	0,15	n.b.	0,01	0,0023	0,907
Messstelle 2	0,136	0,13	n.n.	n.b.	0,007	0,170
Messstelle 3	0,439 ± 0,022	0,34	n.b.	0,005	0,0012	0,394

8.6 Analytische Erfassung von Chlordioxid

Die verwendete Methode bestimmt Chlordioxid photometrisch mit N,N-diethyl-p-phenylendiamin in Anlehnung an DIN 38408-5 und die US-Standard Method 4500-ClO₂.

Reagenzien: Spectroquant®-Testsystem 0,02-10,0 mg/L Chlordioxid (Merck)

Messsystem: 50 mm-Quarzküvette

Wellenlänge: 550 nm

Standardlösungen: Kaliumiodat/Kaliumiodid-Standardlösung nach DIN EN ISO 7393

Arbeitsbereich: 0,05 – 0,5 mg/L Chlordioxid

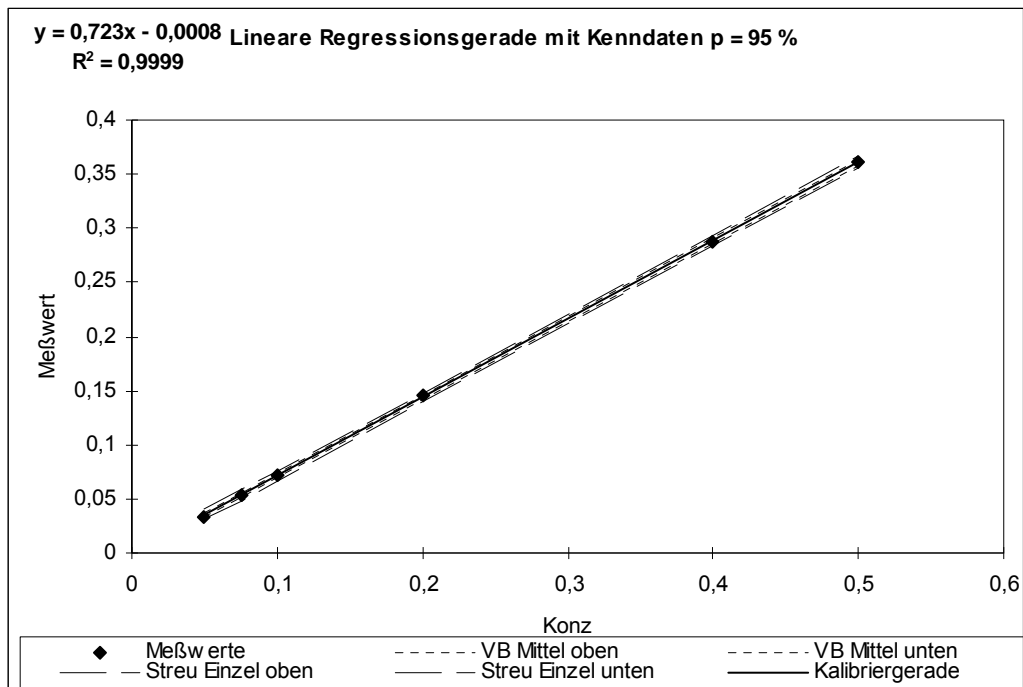


Abb. 37: Lineare Regressionsgerade Chlordioxid

Tab. 35: Verfahrenskennndaten für Chlordioxid

Kalibrierfunktion : $y = 0,723 x - 0,0008$	
Korrelationskoeffizient > 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,009 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,014mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,018 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,034 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,002 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	0,95 %

Nach TrinkwV 2001 gehört Chlordioxid nicht zu den Parametern, für die Verfahrenskennwerte spezifiziert sind. Der obere Grenzwert für Chlordioxid beträgt nach TrinkwV 2001 0,2 mg/L. Zur Ermittlung der Präzision am Grenzwert in Anlehnung an Anlage 5 zu § 15 Abs. 2 TrinkwV 2001 wurde diese Konzentration zwölfmal vermessen. Die Messungen ergaben einen Variationskoeffizienten von 3,12 %.

8.7 Spezielle Betrachtung einzelner Einheiten / Chlordioxid

Das Kriterium für die Durchführung der Desinfektion mit Chlordioxid im Zeitraum von 2004 bis 2006 war eine nachgewiesene Verkeimung durch *Pseudomonas aeruginosa*. Für jede Einheit wurde die Desinfektionslösung jeweils neu aus den Komponenten angesetzt.

Tab. 36: Wertbestimmende Parameter nach Desinfektion mit Chlordioxid

	Herkunft Trinkwasser	pH	Chlorit	Chlorat	Chlor- dioxid	Chlor frei	Bromat	TOC	LF
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[µS/cm]
Boot 16	Eckernförde	7,45	0,14	0,03	0,143	< 0,05	< 2,5	1,33	444
Boot 17	Stadthafen Kristiansand	7,84	0,05	0,06	0,116	< 0,05	< 2,5	1,92	123
Boot 4	Marvika	7,69	0,04	0,12	0,071	< 0,05	< 2,5	1,62	118
Boot 18	Marvika	7,95	0,06	0,14	0,1	< 0,05	< 2,5	1,59	110
Boot 19	MArs Kiel	7,40	< 0,0013	< 0,007	0,13	< 0,05	< 2,5	3,26	1029
Schiff 12	MArs WHV	7,93	< 0,0013	0,40	0,10	< 0,05	< 2,5	1,74	292
Boot 20	Eckernförde	7,50	< 0,0013	0,38	0,170	< 0,05	< 2,5	1,72	528
Boot 21	Eckernförde	7,47	0,20	0,12	0,07	< 0,05	< 2,5	1,56	499
Boot 22	Eckernförde	7,50	0,19	0,13	0,120	< 0,05	< 2,5	1,58	498
Boot 23	Stadthafen Kristiansand	8,17	0,05	0,15	0,134	< 0,05	0,004	2,46	115

Nur die Desinfektion von Boot 16 wurde im Heimathafen durchgeführt. Hierdurch bestand die Gelegenheit, vor Einsatz der Chlordioxidlösung deren Gehalte an Chlorit und Chlorat im stationären Labor zu bestimmen. Die Desinfektionsmaßnahmen aller anderen Boote und Schiffe wurden auf See durchgeführt, so dass keine Möglichkeit bestand, die Zusammensetzung der Desinfektionslösungen direkt zum Startpunkt der Anwendung zu bestimmen.

Tab. 37: Zusammensetzung der Desinfektionslösung bei Desinfektion von Boot 16 bei Anwendung

	Chlordioxid	pH	Chlorit	Chlorat	Chlor- dioxid
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Boot 16	unverdünnt	5,95	1746,6	658,2	4940
Boot 16	Verdünnung 1:15000	n.b.	0,12	0,04	0,33

8.8 Entwicklung des ionenchromatographischen Verfahrens

8.8.1 Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der stationären und mobilen Phase / Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens

Versuch 1

Eluent: 6,5 mmol/L Na₂CO₃ / 1,25 mmol/L NaOH
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG9HC / AS9HC 4 x 250 mm (Dionex)

Tab. 38: Versuch 1 zur Eluentenoptimierung / Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens

	Standard Chlorit [mg/L]	Mittelwert Chlorit [mg/L]	Standard Chlorat [mg/L]	Mittelwert Chlorat [mg/L]	Standard Bromat [mg/L]	Mittelwert Bromat [mg/L]
Std 1	0,005	0,0043	0,025	n.n.	0,01	0,0059
Std 2	0,025	0,02529	0,025	0,0233	0,025	0,0287
Std 3	0,05	0,0488	0,05	0,0462	0,05	0,0502
Std 4	0,125	0,1248	0,125	0,1177	0,125	0,1359
Std 5	0,25	0,2506	0,25	0,2567	0,25	0,2545
Std 6	0,5	0,4999	0,5	0,5082	0,5	0,5122

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 39: Versuch 1 / Verfahrenskennndaten Chlorit

Kalibrierfunktion : $y = 1,0007 x - 0,002$	
Korrelationskoeffizient > 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,003 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,005 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha, \beta=99\%$)	0,006 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,011 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,001 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	0,42%

Tab. 40: Versuch 1 / Verfahrenskennndaten Chlorat

Kalibrierfunktion : $y = 1,0281 x - 0,0049$	
Korrelationskoeffizient = 0,9998	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,019 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,03 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha, \beta=99\%$)	0,038 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,068 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,004 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	2,80%

Tab. 41: Versuch 1 / Verfahrenskennndaten Bromat

Kalibrierfunktion : $y = 1,0254 x + 0,001$	
Korrelationskoeffizient = 0,9998	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,027 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,041 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha, \beta=99\%$)	0,054 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,1 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,005 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	3,65%

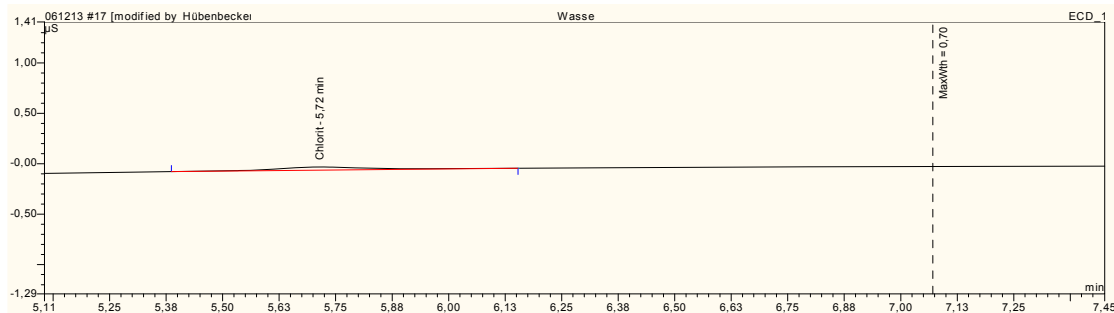


Abb. 38: Chromatogramm Versuch 1 stationäre Phase des Ausgangsverfahrens in Leitungswasser / Konzentration Chlorit 0,025 mg/L / Chlorat 0,025 mg/L / Bromat 0,01 mg/L / Bedingungen siehe oben

Eine Detektion von Chlorit war erst ab einem Gehalt von 0,025 mg/L möglich. Die Peakform war sehr breit; eine automatische Integration erfolgte erst ab Standard 5. Nachweis- und Bestimmungsgrenze waren für die Analytik von Bromat nach TrinkwV 2001 nicht akzeptabel. Trotz vollständiger Trennung in Reinstwasser war keine Wiederfindung der Analyte Bromat und Chlorat in Matrix (Leitungswasser Labor) möglich. In der Folge wurde auf einen Carbonat / Hydrogencarbonat-Eluenten umgestellt.

Versuch 2

Eluent: 6,5 mmol/L Na₂CO₃ / 1,25 mmol/L NaHCO₃
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG9HC / AS9HC 4 x 250 mm (Dionex)

Tab. 42: Versuch 2 zur Eluentenoptimierung / Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens

	Standard Chlorit [mg/L]	Mittelwert Chlorit [mg/L]	Standard Chlorat [mg/L]	Mittelwert Chlorat [mg/L]	Standard Bromat [mg/L]	Mittelwert Bromat [mg/L]
Std 1	0,05	0,0508	0,05	n.n.	0,01	0,0118
Std 2	0,25	0,2467	0,5	0,4954	0,025	0,0249
Std 3	0,5	0,4955	1,0	0,9978	0,05	0,0532
Std 4	1,0	1,2462	2,5	2,4931	0,1	0,1237
Std 5	2,5	2,5048	5,0	5,0065	0,25	0,2497
Std 6	5,0	4,9992	10,0	9,9989	0,5	0,5001

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 43: Versuch 2 / Verfahrenskenndaten Chlorit

Kalibrierfunktion : $y = 0,9931 x + 0,0531$	
Korrelationskoeffizient > 0,9986	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,481 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,754 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,962 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	1,679 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,113 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	7,26%

Tab. 44: Versuch 2 / Verfahrenskenndaten Chlorat

Kalibrierfunktion : $y = 1,0025 - 0,0178$	
Korrelationskoeffizient > 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,085 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,133 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,17 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,311 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,02 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	0,63%

Tab. 45: Versuch 2 / Verfahrenskenndaten Bromat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9894 x + 0,0064$	
Korrelationskoeffizient = 0,9988	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,044 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,069 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,088 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,155 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,01 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	6,65%

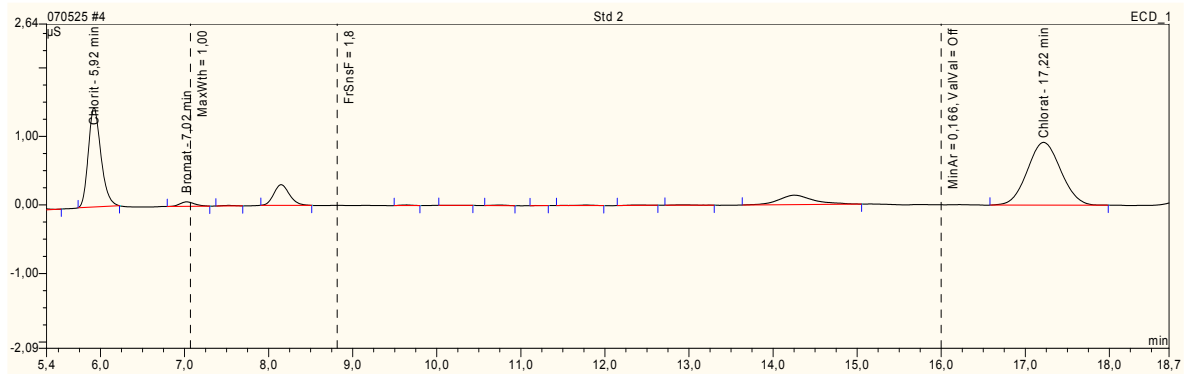


Abb. 39: Chromatogramm Versuch 2 stationäre Phase des Ausgangsverfahrens in Reinstwasser / Konzentration Chlorit 0,25 mg/L / Chlorat 0,5 mg/L / Bromat 0,025 mg/L / Bedingungen siehe oben

Eine Detektion von Chlorat war erst ab einem Gehalt von 0,5 mg/L möglich (Abb. 39). Die Detektion von Chlorit erfolgte erst ab einer Konzentration von 0,05 mg/L. Die Nachweisgrenze des Bromats erfüllte nicht die Anforderung der TrinkwV 2001. Das Verfahren wies damit unter diesen Bedingungen trotz vollständiger Trennung der Analyte Chlorit und Bromat keine ausreichende Empfindlichkeit auf.

Versuch 3

Eluent: 3,5 mmol/L Na₂CO₃ / 0,5 mmol/L NaHCO₃
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG9HC / AS9HC 4 x 250 mm (Dionex)

Tab. 46: Versuch 3 zur Eluentenoptimierung / Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens

	Standard Chlorit [mg/L]	Mittelwert Chlorit [mg/L]	Standard Chlorat [mg/L]	Mittelwert Chlorat [mg/L]	Standard Bromat [mg/L]	Mittelwert Bromat [mg/L]
Std 1	0,005	0,005	0,005	n.n.	0,0075	0,0074
Std 2	0,025	0,026	0,025	0,0252	0,01	0,0102
Std 3	0,05	0,0469	0,05	0,05	0,025	0,0287
Std 4	0,125	0,1295	0,125	0,1220	0,05	0,0502
Std 5	0,25	0,2593	0,25	0,2525	0,125	0,1209
Std 6	0,5	0,4999	0,5	0,4902	0,25	0,2391

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 47: Versuch 3 / Verfahrenskenndaten Chlorit

Kalibrierfunktion : $y = 1,0048 x + 0,0012$	
Korrelationskoeffizient = 0,9997	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,02 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,032 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,04 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,072 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,005 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	2,98%

Tab. 48: Versuch 3 / Verfahrenskenndaten Chlorat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9874 - 0,0005$	
Korrelationskoeffizient > 0,9998	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,018 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,028 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,036 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,065 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,004 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	2,66%

Tab. 49: Versuch 3 / Verfahrenskennndaten Bromat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9494 x + 0,0021$	
Korrelationskoeffizient = 0,9998	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,008 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,013 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,016 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,03 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,002 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	2,53%

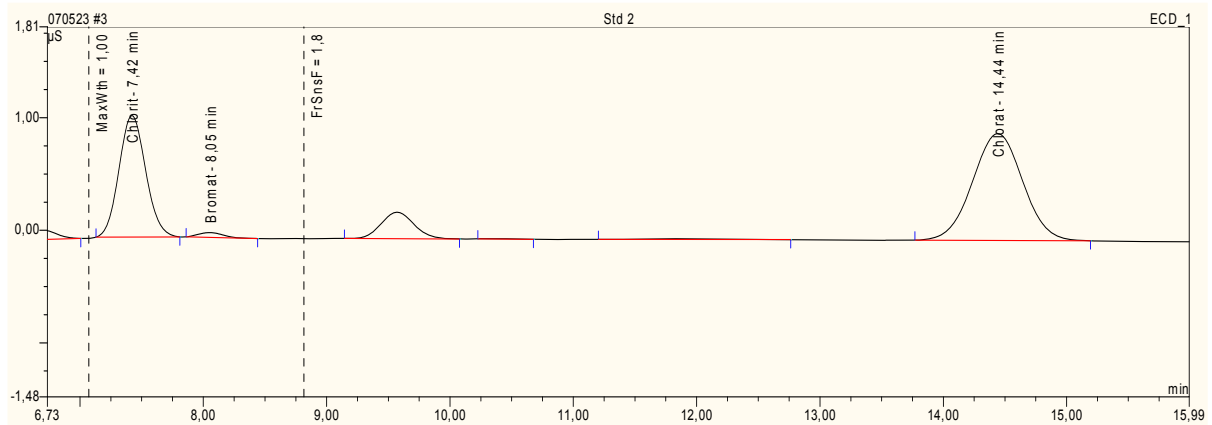
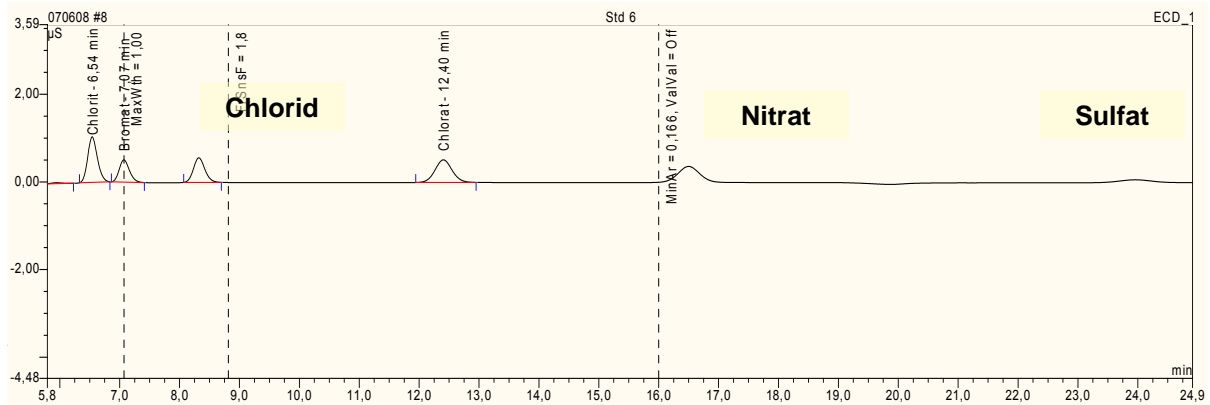


Abb. 40: Chromatogramm Versuch 3 stationäre Phase des Ausgangsverfahrens in Reinstwasser / Konzentration Chlorit 0,025 mg/L / Chlorat 0,025 mg/L / Bromat 0,01 mg/L / Bedingungen siehe oben

Eine Detektion von Chlorat war erst ab einem Gehalt von 0,025 mg/L möglich. Die Nachweisgrenze des Bromats lag ebenfalls oberhalb der Anforderung der TrinkwV 2001. Das Verfahren wies damit keine ausreichende Empfindlichkeit auf. Die Basislinientrennung von Chlorit und Bromat in Reinstwasser bei höheren Konzentrationen war vollständig. Dagegen war die Wiederfindung des Analyten Bromat in Leitungswasser als Matrix nicht gegeben.

Versuch 4

Eluent: 4,5 mmol/L Na₂CO₃ / 0,8 mmol/L NaHCO₃
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG9HC / AS9HC 4 x 250 mm (Dionex)



Der Versuch wurde nach den ersten drei Standards, die die Analyte Chlorit und Chlorat in einer Konzentration von 0,2 mg/L sowie Bromat in einer Konzentration von 0,01 mg/L enthalten, nicht fortgeführt. Nach erfolgreicher Detektion aller drei Analyte in Reinstwasser (Abb. 41) zeigte Chlorit in der Konzentration des Grenzwertes von 0,2 mg/L in Leitungswasser keine Wiederfindung. Ebenso zeigten die Analyte Chlorat und Bromat in Leitungswasser in der gleichen Konzentration keine Wiederfindung (Abb. 42). Die unter Versuch 4 gewählten Bedingungen sind für die Analytik der DNP daher nicht geeignet.

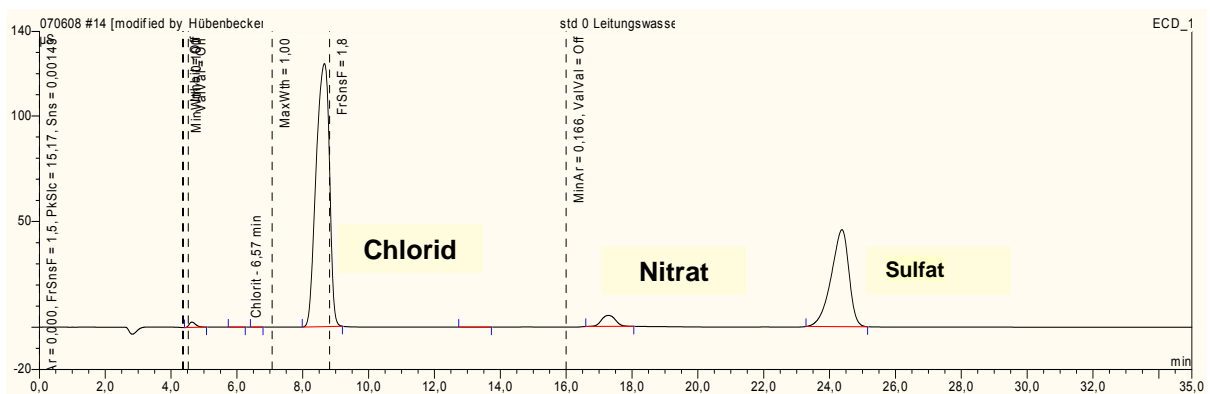
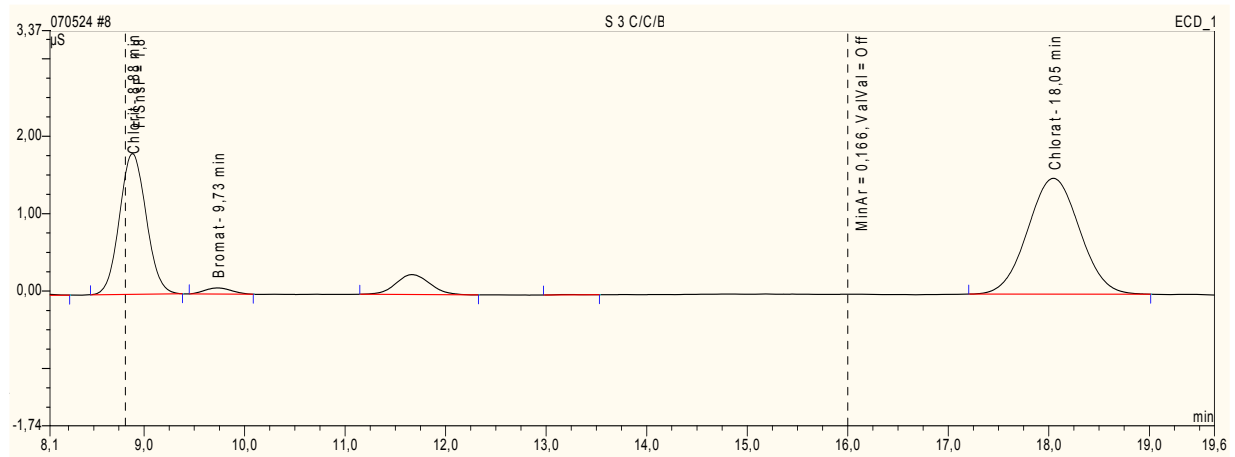


Abb. 42: Chromatogramm Versuch 4 stationäre Phase des Ausgangsverfahrens in Leitungswasser / Konzentration Chlorit 0,2 mg/L / Chlorat 0,2 mg/L / Bromat 0,01 mg/L / Bedingungen siehe oben

Versuch 5

Eluent: 1,8 mmol/L Na_2CO_3 / 1,7 mmol/L NaHCO_3
 Injektionsvolumen: 250 μL
 stationäre Phase: AG9HC / AS9HC 4 x 250 mm (Dionex)



Der Versuch wurde nach den ersten drei Standards, die die Analyte Chlorit und Chlorat in einer Konzentration von 0,2 mg/L sowie Bromat in einer Konzentration von 0,01 mg/L enthielten, trotz vollständiger Basislinientrennung der Analyte in Reinstwasser ebenfalls nicht fortgeführt. Chlorit zeigte in der Konzentration des Grenzwertes von 0,2 mg/L in Leitungswasser keine Wiederfindung. Die Analyte Chlorat und Bromat zeigten in Leitungswasser in der gleichen Konzentration ebenfalls keine Wiederfindung.

8.8.2 Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der stationären und mobilen Phase / Modifizierte stationäre Phase

Versuch 1

Eluent: 6,5 mmol/L Na₂CO₃ / 1,25 mmol/L NaHCO₃
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG23 / AS23 4 x 250 mm (Dionex)

Tab. 50: Versuch 1 zur Eluentenoptimierung / Modifizierte Stationäre Phase

	Standard Chlorit [mg/L]	Mittelwert Chlorit [mg/L]	Standard Chlorat [mg/L]	Mittelwert Chlorat [mg/L]	Standard Bromat [mg/L]	Mittelwert Bromat [mg/L]
Std 1	0,05	0,0021	0,1	0,0046	0,01	0,005
Std 2	0,25	0,0113	0,5	0,0226	0,025	0,01
Std 3	0,5	0,0229	1,0	0,0457	0,05	n.n.
Std 4	1,25	0,058	2,5	0,1162	0,125	n.n.
Std 5	2,5	0,1202	5,0	0,2403	0,25	n.n.
Std 6	5,0	0,2509	10,0	0,5018	0,5	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar

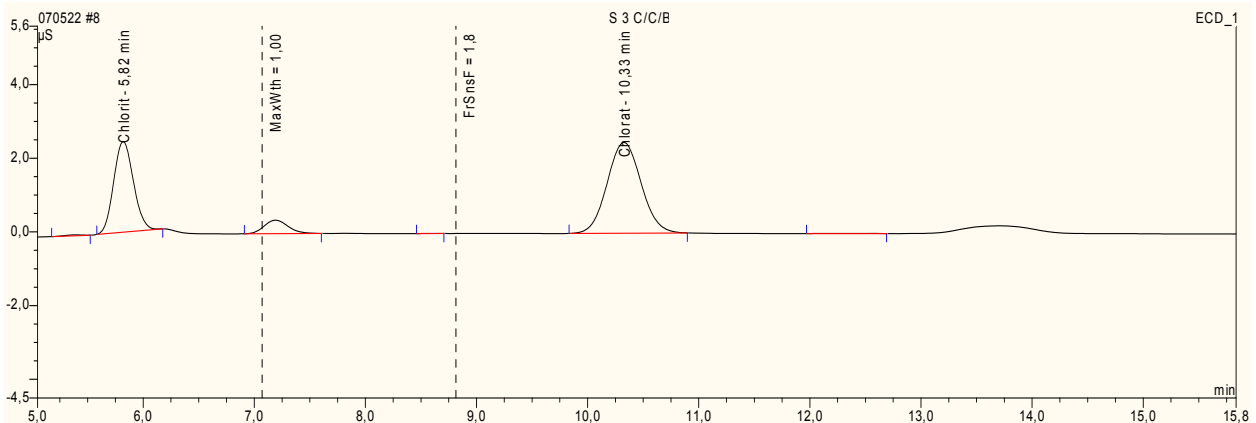


Abb. 44: Chromatogramm Versuch 1 modifizierte stationäre Phase in Reinstwasser / Konzentration Chlorit 0,5 mg/L / Chlorat 1,0 mg/L / Bromat 0,05 mg/L / Bedingungen siehe oben

Eine Quantifizierung der Analyte Chlorit und Bromat war aufgrund ihrer fehlenden Basislinientrennung nicht möglich. Darüber hinaus waren die Wiederfindungsraten aller drei Analyte für eine valide Bestimmung der DNP inakzeptabel.

Versuch 2

Eluent: 3,5 mmol/L Na₂CO₃ / 0,5 mmol/L NaHCO₃
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG23 / AS23 4 x 250 mm (Dionex)

Tab. 51: Versuch 2 zur Eluentenoptimierung / Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens

	Standard Chlorit [mg/L]	Mittelwert Chlorit [mg/L]	Standard Chlorat [mg/L]	Mittelwert Chlorat [mg/L]	Standard Bromat [mg/L]	Mittelwert Bromat [mg/L]
Std 1	0,005	0,0052	0,005	0,0073	0,005	0,0068
Std 2	0,025	0,0241	0,025	0,0231	0,0075	0,0067
Std 3	0,05	0,0481	0,05	0,0526	0,01	0,0481
Std 4	0,1	0,1236	0,1	0,1242	0,125	0,1258
Std 5	0,25	0,2521	0,25	0,2500	0,25	0,2500
Std 6	0,5	0,4995	0,5	0,5000	0,5	0,5000

Tab. 52: Versuch 2 / Verfahrenskenndaten Chlorit

Kalibrierfunktion : $y = 0,9946 x + 0,0046$	
Korrelationskoeffizient = 0,9987	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,047 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,074 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,094 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,164 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,011 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	7,07%

Tab. 53: Versuch 2 / Verfahrenskenndaten Chlorat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9906 x + 0,006$	
Korrelationskoeffizient > 0,9987	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,046 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,072 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,092 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,162 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,011 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	7,00%

Tab. 54: Versuch 2 / Verfahrenskennndaten Bromat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9717 x + 0,0109$	
Korrelationskoeffizient = 0,9972	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,07 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,11 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,14 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,249 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,017 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	11,07%

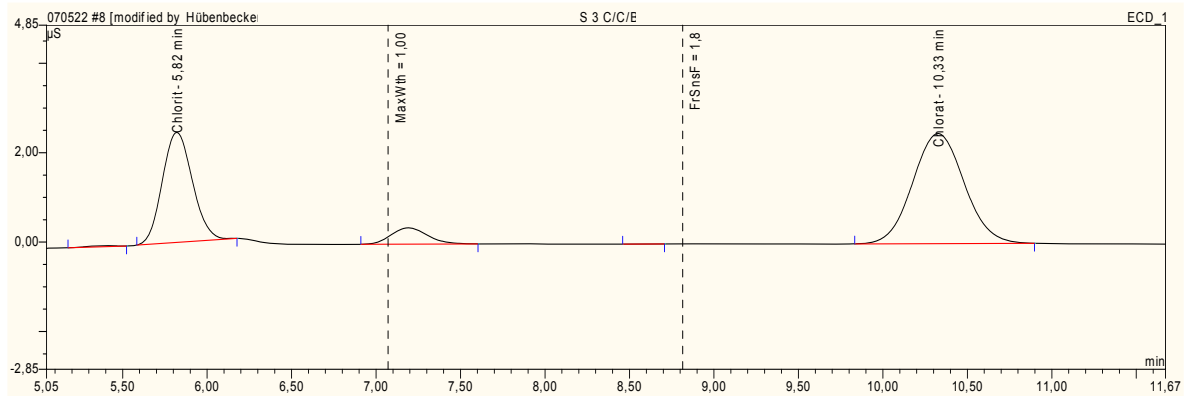


Abb. 45: Chromatogramm Versuch 2 modifizierte stationäre Phase in Reinstwasser / Konzentration Chlorit 0,05 mg/L / Chlorat 0,05 mg/L / Bromat 0,01 mg/L / Bedingungen siehe oben

Die Trennung der Analyte Chlorit und Bromat war nur unvollständig. Die Bromatpeaks mussten manuell nachintegriert werden, was im Bereich der niedrigen Konzentrationen kein reproduzierbares Arbeiten zulässt. Die Anforderung der TrinkwV 2001 hinsichtlich der Nachweisgrenze für Bromat wird nicht erfüllt.

Versuch 3

Eluent: 4,5 mmol/L Na₂CO₃ / 0,8 mmol/L NaHCO₃
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG23 / AS23 4 x 250 mm (Dionex)

Tab. 55: Versuch 3 zur Eluentenoptimierung / Stationäre Phase des Ausgangsverfahrens

	Standard Chlorit [mg/L]	Mittelwert Chlorit [mg/L]	Standard Chlorat [mg/L]	Mittelwert Chlorat [mg/L]	Standard Bromat [mg/L]	Mittelwert Bromat [mg/L]
Std 1	0,025	0,0249	0,025	0,0273	0,00125	0,0012
Std 2	0,05	0,0507	0,05	0,0513	0,0025	0,0029
Std 3	0,1	0,1001	0,1	0,1003	0,005	0,0052
Std 4	0,2	0,2006	0,2	0,2018	0,01	0,0103
Std 5	0,5	0,4995	0,5	0,4983	0,025	0,0246
Std 6	1,0	1,0001	1,0	1,0004	0,05	0,0501

Tab. 56: Versuch 3 / Verfahrenskennndaten Chlorit

Kalibrierfunktion : $y = 0,9996 x + 0,0003$	
Korrelationskoeffizient > 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,002 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,003 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,004 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,007 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	<0,001 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	0,15%

Tab. 57: Versuch 3 / Verfahrenskennndaten Chlorat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9982 + 0,0013$	
Korrelationskoeffizient > 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,006 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,009 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,012 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,022 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0,001 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	0,45%

Tab. 58: Versuch 3 / Verfahrenskennndaten Bromat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9952 x + 0,0002$	
Korrelationskoeffizient = 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,001 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,002 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,002 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,005 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	0 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	1,96%

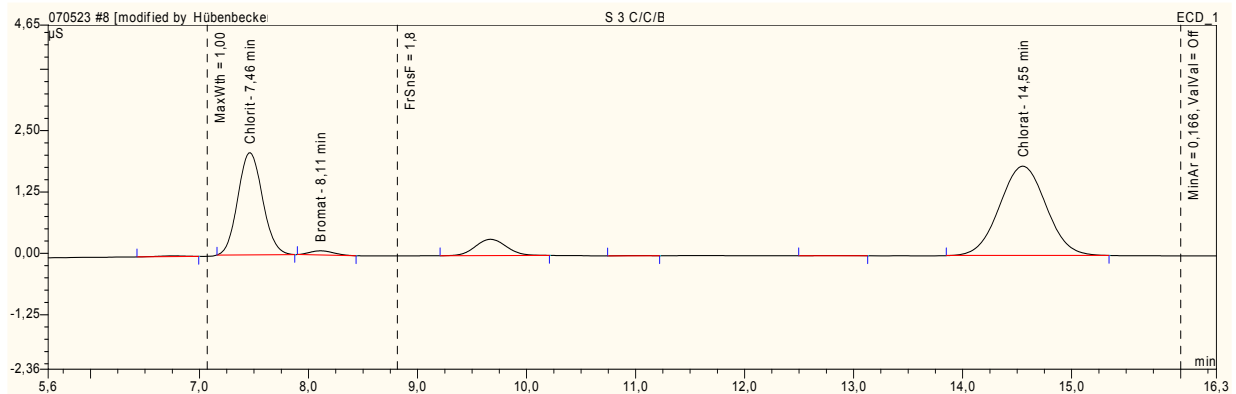


Abb. 46: Chromatogramm Versuch 3 modifizierte stationäre Phase in Reinstwasser / Konzentration Chlorit 0,1 mg/L / Chlorat 0,1 mg/L / Bromat 0,005 mg/L / Bedingungen siehe oben

Die Basislinientrennung der Analyte Chlorit und Bromat war vollständig. Die Anforderung der TrinkwV 2001 hinsichtlich der Nachweisgrenze für Bromat wird erfüllt. Zur weiteren Bewertung der Eignung dieser Analysenbedingungen wurden Chlorit und Chlorat in der Konzentration 0,2 mg/L und Bromat in der Konzentration von 0,01 mg/L je zehnmal sowohl in Reinst- als auch in Leitungswasser vermessen. Es ergaben sich für die Wiederfindung der Analyte folgende Werte:

Chlorit: 99,6 %

Bromat: 98,0 %

Chlorat: 99,9 %

Die Verfahrensbedingungen waren für eine valide Bestimmung der DNP geeignet.

Versuch 4

Eluent: 1,8 mmol/L Na₂CO₃ / 1,7 mmol/L NaHCO₃
 Injektionsvolumen: 250 µL
 stationäre Phase: AG23 / AS23 4 x 250 mm (Dionex)

Der Versuch wurde nach den ersten drei Standards, die die Analyte Chlorit und Chlorat in einer Konzentration von 200 µg/L sowie Bromat in einer Konzentration von 10 µg/L enthalten nicht fortgeführt. Die Wiederfindung der Analyte war in der jeweils angegebenen Konzentration wesentlich zu hoch. Die unter Versuch 4 gewählten Bedingungen waren trotz vollständiger Basislinientrennung für die Analytik der DNP daher nicht geeignet.

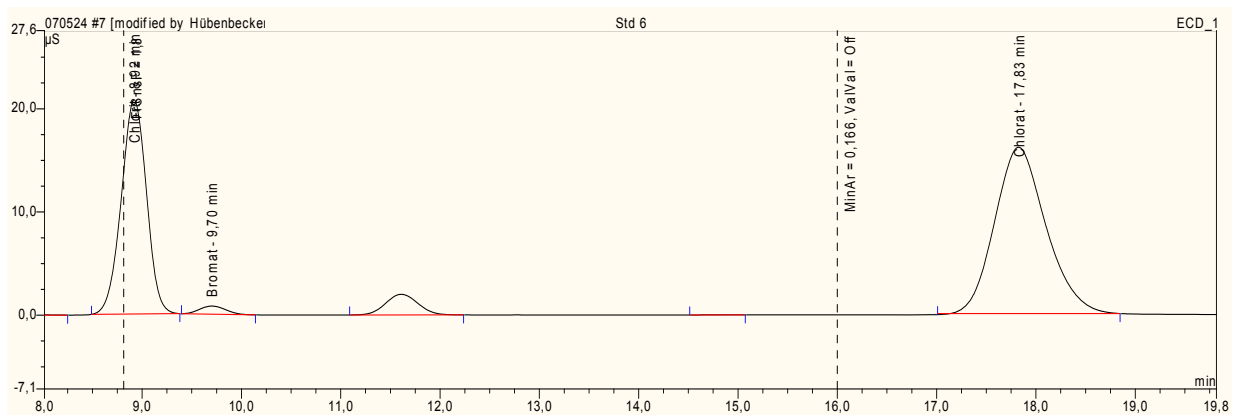


Abb. 47: Chromatogramm Versuch 4 modifizierte stationäre Phase in Reinstwasser / Konzentration Chlorit 1,0 mg/L / Chlorat 1,0 mg/L / Bromat 0,05 mg/L / Bedingungen siehe oben

Zusammenfassung der Ergebnisse der Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der mobilen und stationären Phase

Als Ergebnis der oben beschriebenen Versuche erwies sich der Einsatz der modifizierten stationären Phase AG23/AS23 (Dionex) mit dem Eluenten aus 4,5 mmol/L Na₂CO₃/ 0,8 mmol/L NaHCO₃ als gut geeignet. Das Trennsystem der ursprünglichen stationären Phase AG9HC/AS9HC (Dionex) mit dem Eluenten aus 6,5 mol/L Na₂CO₃ / 1,25 mmol/L NaOH wurde weiterhin zur Trennung der Anionen Fluorid, Chlorid, Bromat, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat eingesetzt.

8.8.3 Veränderung der Trennleistung in Abhängigkeit von der Probenmenge

Eine weitere Verbesserung, die zur optimalen Trennung der DNP bei größtmöglicher Empfindlichkeit der Methode führte, bestand in der parallel zu den Versuchen durchgeführten Reduktion der Probenmenge von 250 µL auf 150 µL beim Einsatz der modifizierten stationären Phase. Die modifizierte stationäre Phase ist eine Hochkapazitätssäule, deren Grenze der Beladbarkeit bei einem Probenvolumen von 250 µL bereits erreicht war. Die Reduktion der Probenschleife von einem Aufgabevolumen von 250 µL über 200 µL bis zur

Menge von 150 μL führte unter den in Versuch 3 beschriebenen schnell zur Optimierung der Wiederfindungsraten des Kontrollstandards.

Bei einem Injektionsvolumen von 250 μL ist die Säule bereits überladen. Dies führt zu der in Abb. 48 ersichtlichen typischen Peakform des in der Leitungswasserprobe enthaltenen Chlorids.

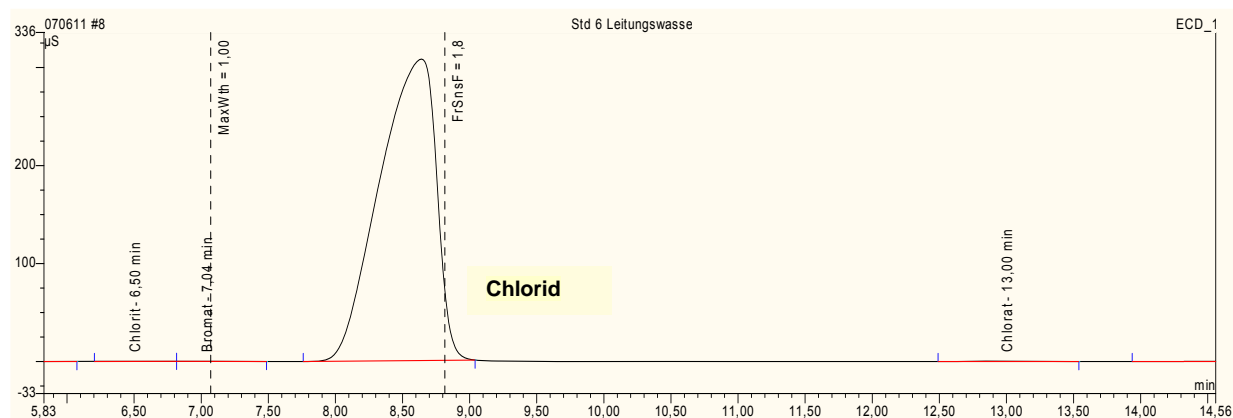


Abb. 48: Beispielchromatogramm Injektionsvolumen 250 μL / Std 6 in Leitungswasser / Konzentration Chlorit 1,0 mg/L / Chlorat 1,0 mg/L / Bromat 0,05 mg/L / stationäre Phase: AG23 / AS 23 / mobile Phase: 4,5 mmol/L Na_2CO_3 / 0,8 mmol/L NaHCO_3 / Gehalt Chlorid: 62 mg/L

Die Reduktion des Injektionsvolumens führte zu einer Verbesserung der Peakform besonders in Hinsicht auf das in normalem Leitungswasser enthaltene Chlorid (Abb. 49) und lieferte rasch verwertbare Ergebnisse:

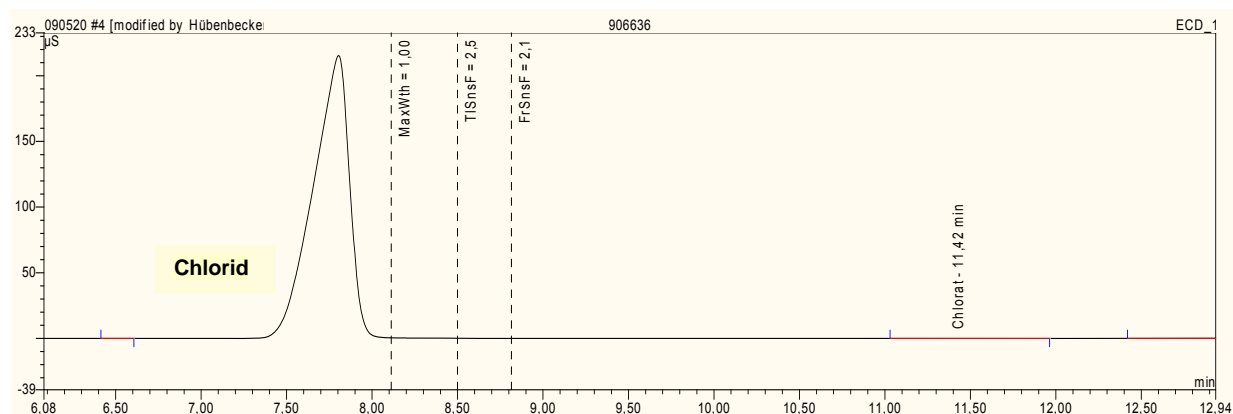


Abb. 49: Beispielchromatogramm Injektionsvolumen 150 μL / Std 6 in Leitungswasser / Konzentration Chlorit 1,0 mg/L / Chlorat 1,0 mg/L / Bromat 0,05 mg/L / stationäre Phase: AG23 / AS 23 / mobile Phase: 4,5 mmol/L Na_2CO_3 / 0,8 mmol/L NaHCO_3 / Gehalt Chlorid: 57 mg/L

Die Parameter des ursprünglichen und optimierten Verfahrens sind in Tab. 59 zusammengefasst.

Tab. 59: Zusammenfassung der Parameter unterschiedlicher Trennverfahren

	ursprüngliches Verfahren	optimiertes Verfahren
Trennung Chlorit / Bromat	unvollständig	vollständig
Vorsäule	AG 9 HC (Dionex)	AG 23 (Dionex)
Trennsäule	AS 9 HC (Dionex)	AS 23 (Dionex)
Säulenmaße	4 x 250 mm	4 x 250 mm
Anionenaustauscher	Quaternäre Ammoniumgruppen	Sulfoniertes Oberflächenmaterial
Eluent	6,5 mM Na ₂ CO ₃ 1,25 mM NaOH	4,5 mM Na ₂ CO ₃ 1,25 mM NaHCO ₃
Flussrate	1,0 mL	1,0 mL
Injektionsvolumen	250 µL	150 µL

8.8.4 Validierung des optimierten ionenchromatographischen Verfahrens

Die Validierung des optimierten Verfahrens für die Analyte Chlorit und Chlorat ist unter 4.2 dargestellt.

Validierung des optimierten Verfahrens für Bromat

Chromatographiebedingungen:

Stationäre Phase: AS23/AG23 (Dionex)

Mobile Phase: 4,5 mmol/L Na₂CO₃/ 1,25 mmol/L NaHCO₃

Flussrate: 1,0 mL / min

Die Bestimmung des Bromatgehaltes erfolgte nach der Methode des externen Standards über eine 5-Punkt-Kalibrierung und mittels linearer Regression.

Die Kalibrierstandards wurden aus der Stammlösung (1000 mg/L) in folgenden Konzentrationen hergestellt:

Tab. 60: Konzentrationen der Kalibrierstandards

	Std 1 [mg/L]	Std 2 [mg/L]	Std 3 [mg/L]	Std 4 [mg/L]	Std 5 [mg/L]
<i>Bromat</i>	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05

Die Konzentration des Kontrollstandards entspricht mit 0,01 mg/L dem Grenzwert der TrinkwV 2001.

Der Kontrollstandard wurde für jede Sequenz separat hergestellt und unabhängig eingesetzt.

Die Berechnung erfolgte auf Grundlage der mit den Standards ermittelten Kalibrierung.

Die Überprüfung der Richtigkeit erfolgte über den in der Sequenz (Analysenserie) mitgemessenem Kontrollstandard QC [10 µg/L].

Der Arbeitsbereich für Bromat reicht von 0,0025 mg/L bis 0,05 mg/L.

Tab. 61: Messwerte Bromat

Standard Bromat [mg/L]	Mittelwert Bromat [mg/L]
0,0025	0,0024
0,005	0,0047
0,01	0,0103
0,025	0,0248
0,05	0,0499

Tab. 62: Verfahrenskenndaten Bromat

Kalibrierfunktion : $y = 0,9991 x - 0,0001$	
Korrelationskoeffizient = 0,9999	
Nachweisgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,001 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$, $\beta=95\%$)	0,002 mg/L
Erfassungsgrenze (DIN; α , $\beta=99\%$)	0,002 mg/L
Bestimmungsgrenze (DIN; $\alpha=99\%$)	0,005 mg/L
Verfahrens-Standardabweichung	< 0,001 mg/L
Verfahrens-Variationskoeffizient	1,42%

Die TrinkwV 2001 fordert eine Nachweisgrenze von 25% des Grenzwertes. Dies entspricht einer Bromat-Konzentration von 0,0025 mg/L. Mit dem hier angewandten Verfahren wird diese Anforderung erfüllt.

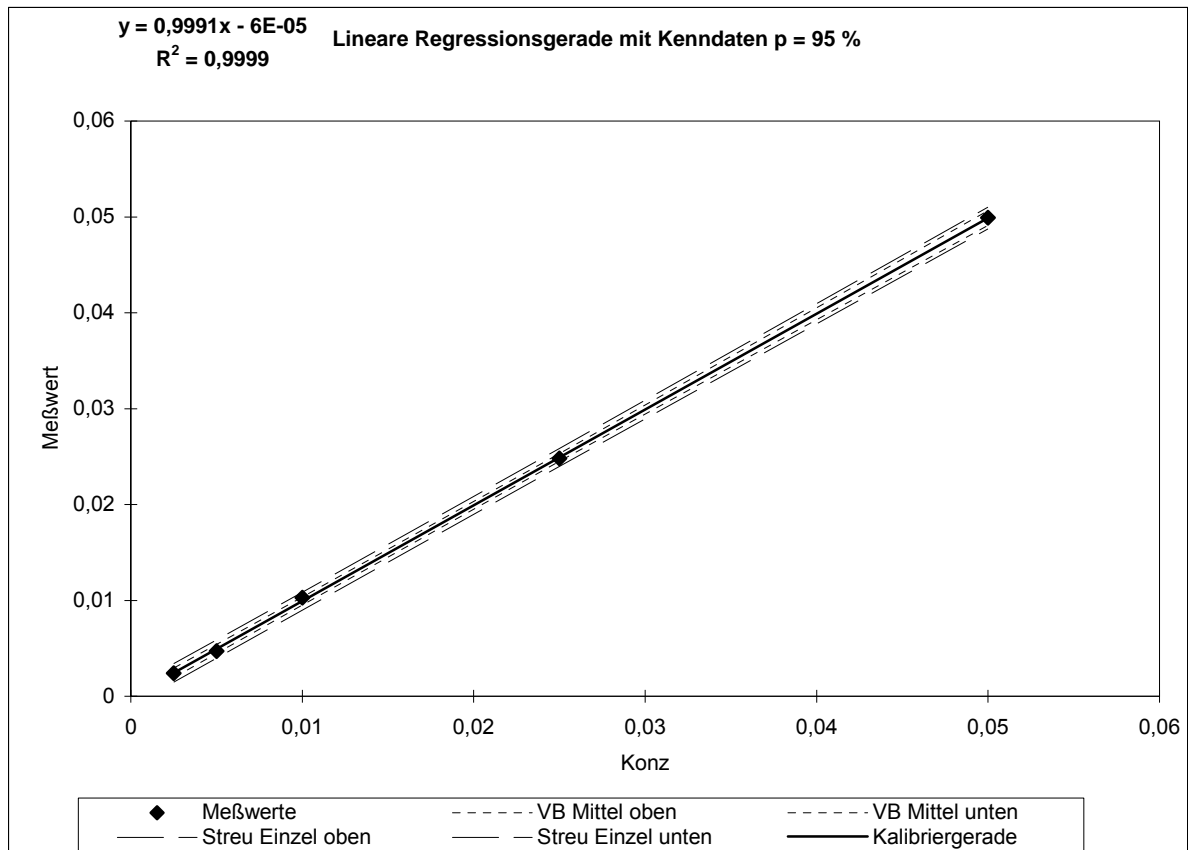


Abb. 50: Lineare Regressionsgerade Bromat

PräzisionPräzision an der Nachweisgrenze

Zur Ermittlung der Präzision an der Nachweisgrenze wurden 8 unabhängige Werte mit einer Soll-Konzentration von 0,0025 mg/L Bromat vermessen.

Die Nachweisgrenze wurde auf 0,0025 mg/L festgelegt. Zur Ermittlung der Kenndaten wurden acht Messungen durchgeführt.

Tab. 63: Daten zur Präzision an der Nachweisgrenze von Bromat

	Bromat
Mittelwert	0,00233
Standardabweichung	0,000183
Variationskoeffizient	7,88 %
Absoluter Streubereich	0,000433
Relativer Streubereich	18,63 %
VB des Mittelwert	0,000153
Rel. VB des Mittelwertes	6,59

Präzision am Grenzwert

Zur Ermittlung der Präzision am Grenzwert wurden 8 unabhängige Werte mit einer Soll-Konzentration von 0,01 mg/L Bromat vermessen.

Gemäß TrinkwV 2001 beträgt der Grenzwert für Bromat 0,01 mg/L.

Die TrinkwV 2001 fordert eine Präzision von 25 % am Grenzwert. Die Anforderung der TrinkwV2001 bezüglich der Präzision am Grenzwert wurde erfüllt.

Tab. 64: Daten zur Präzision am Grenzwert von Bromat

	Bromat
Mittelwert	0,00989
Standardabweichung	0,000217
Variationskoeffizient	2,19 %
Absoluter Streubereich	0,000512
Relativer Streubereich	5,18 %
VB des Mittelwert	0,000181
Rel. VB des Mittelwertes	1,83 %

Richtigkeit

Zur Überprüfung der Richtigkeit wird in jeder Analysenserie ein Kontrollstandard QC mit gemessen und eine QRK geführt und regelmäßig an Laborvergleichsuntersuchungen teilgenommen.

Ermittlung der Messunsicherheit

Die Messunsicherheit liegt für Bromat bei $\pm 0,0004$ mg/L. Zieht man zur Bewertung der Kenndaten die Vorgaben der Anlage 5 zu § 15 Abs. 1 und 2 TrinkwV 2001 [1] für Ionen mit Grenzwert im gleichen Konzentrationsbereich heran, so erfüllt die Methode mit den ermittelten Kenndaten die jeweils geforderten 25% in Richtigkeit, Präzision und Nachweisgrenze für den Grenzwert von 0,01 mg/L.

8.9 Chlorit und Chlorat in Modellwasser

Nach Überarbeitung und Validierung der ionenchromatographischen Analysenmethode wurde bei allen folgenden Versuchen unter den Chromatographie-Bedingungen nach Tab. 65 gearbeitet:

Tab. 65: Chromatographie-Bedingungen für die Versuche in Modell- und realen Wasserproben

Stationäre Phase	Dionex AS 23 (4x250mm) mit AG 23 (4x50 mm)
Mobile Phase	4,5 mM Na ₂ CO ₃ / 0,8 mM NaHCO ₃
Säulentemperatur	Raumtemperatur
Flussrate	1 mL/min
Injektionsvolumen	150 µL
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion

Zur Simulation möglichst einsatznaher Bedingungen wurden sechs Modellwässer unterschiedlichen pH-Wertes hergestellt. Um den pH-Bereich von Brennstoffzellenwasser, Permeat aus Umkehrosmoseanlagen, Wässer aus Pieranlagen der Deutschen Marinestützpunkte und unzureichend aufgehärtetem Trinkwasser aus Entsäuerungsfiltern an Bord (siehe 3.1-3.6) abzudecken, wurden folgende repräsentative pH-Werte ausgewählt:

Tab. 66: Repräsentative pH-Werte für die Untersuchungen in Modellwasser

pH 6,5	pH 7,0	pH 7,43	pH 7,62	pH 7,98	pH 9,5
---------------	---------------	----------------	----------------	----------------	---------------

Die Entwicklung der Konzentrationen an Chlorit und Chlorat wurde über insgesamt 96 Stunden verfolgt. Innerhalb der ersten 24 Stunden wurden die Messungen der DNP in exakt achtstündigem Intervall durchgeführt; im Zeitraum von 24 Stunden bis 96 Stunden wurde genau alle 24 Stunden der Gehalt der beiden DNP bestimmt. Die Versuche wurden in drei aufeinander folgenden Wochen jeweils wiederholt. Hierzu wurde die Desinfektionslösung für jede Woche aus den Komponenten Natriumchlorit-Lösung und Natriumperoxodisulfat frisch angesetzt und für 24 Stunden bei 30 °C im Wärmeschrank aktiviert.

8.9.1 Ionenchromatographische Erfassung von Chlorit in Modellwasser

Die Untersuchung von Chlorit erfolgte während des jeweils dreiwöchigen Untersuchungszyklus über 96 Stunden. Die Einzelergebnisse sind in Tab. 67 dargestellt.

Tab. 67: Darstellung aller Messwerte für Chlorit in Modellwasser über 96 Stunden bei allen pH-Werten. Angabe der Messwerte in mg/L

	0 h pH 6,5	0 h pH 7,0	0 h pH 7,43	0 h pH 7,62	0 h pH 7,98	0 h pH 9,5
Woche 1	0,1265	0,1319	0,0908	0,102	0,0959	0,0818
Woche 2	0,1411	0,1183	0,1179	0,1041	0,1055	0,1353
Woche 3	0,1192	0,115	0,1114	0,1045	0,0993	0,1183

	8 h pH 6,5	8 h pH 7,0	8 h pH 7,43	8 h pH 7,62	8 h pH 7,98	8 h pH 9,5
Woche 1	0,1128	0,1019	0,0689	0,0689	0,0658	0,0628
Woche 2	0,119	0,0995	0,088	0,0803	0,0782	0,1135
Woche 3	0,1196	0,116	0,1091	0,1127	0,1034	0,1182

	16 h pH 6,5	16 h pH 7,0	16 h pH 7,43	16 h pH 7,62	16 h pH 7,98	16 h pH 9,5
Woche 1	0,112	0,1034	0,0715	0,0752	0,069	0,06
Woche 2	0,1183	0,0931	0,0829	0,0786	0,0694	0,1072
Woche 3	0,1152	0,1113	0,1053	0,104	0,0939	0,1148

	24 h pH 6,5	24 h pH 7,0	24 h pH 7,43	24 h pH 7,62	24 h pH 7,98	24 h pH 9,5
Woche 1	0,1225	0,1096	0,0713	0,0788	0,0713	0,0596
Woche 2	0,1153	0,0932	0,0827	0,0779	0,0717	0,1048
Woche 3	0,1183	0,1153	0,1066	0,107	0,0958	0,1171

	48 h pH 6,5	48 h pH 7,0	48 h pH 7,43	48 h pH 7,62	48 h pH 7,98	48 h pH 9,5
Woche 1	0,1123	0,1014	0,0689	0,0711	0,0657	0,0562
Woche 2	0,1154	0,0929	0,0874	0,0829	0,0721	0,11
Woche 3	0,1114	0,1126	0,1077	0,106	0,0959	0,1178

	72 h pH 6,5	72 h pH 7,0	72 h pH 7,43	72 h pH 7,62	72 h pH 7,98	72 h pH 9,5
Woche 1	0,1172	0,1038	0,0691	0,0732	0,0683	0,0538
Woche 2	0,1176	0,095	0,0873	0,0739	0,0702	0,0997
Woche 3	0,1162	0,1124	0,1029	0,1009	0,0907	0,1149

	96 h pH 6,5	96 h pH 7,0	96 h pH 7,43	96 h pH 7,62	96 h pH 7,98	96 h pH 9,5
Woche 1	0,126	0,1037	0,0662	0,0751	0,0668	0,0568
Woche 2	0,1173	0,0902	0,0852	0,0798	0,0683	0,0974
Woche 3	0,1132	0,1054	0,1061	0,1037	0,0984	0,1152

Zur Erfassung der Veränderung des Chloritgehaltes im Modellwasser wurden die einzelnen Messwerte zum Untersuchungszeitpunkt 0, 8, 16, 24, 48, 72 und 96 Stunden in Prozentzahlen umgerechnet. Die prozentuale Veränderung des Chloritgehaltes ist in Tab. 68 dargestellt.

Tab. 68: Prozentuale Darstellung aller Messwerte für Chlorit [mg/L] in Modellwasser

h	pH 6,5 Woche 1		pH 6,5 Woche 2		pH 6,5 Woche 3	
0	0,1265	100,0%	0,1411	100,0%	0,1192	100,0%
8	0,1128	89,2%	0,119	84,3%	0,1196	100,3%
16	0,1112	87,9%	0,1183	83,8%	0,1152	96,6%
24	0,1225	96,8%	0,1153	81,7%	0,1183	99,2%
48	0,1123	88,8%	0,1154	81,8%	0,1114	93,5%
72	0,1172	92,6%	0,1176	83,3%	0,1162	97,5%
96	0,126	99,6%	0,1173	83,1%	0,1132	95,0%
h	pH 7,0 Woche 1		pH 7,0 Woche 2		pH 7,0 Woche 3	
0	0,1319	100,0%	0,1183	100,0%	0,115	100,0%
8	0,1019	77,3%	0,0995	84,1%	0,116	100,9%
16	0,1034	78,4%	0,0931	78,7%	0,1113	96,8%
24	0,1094	82,9%	0,0932	78,8%	0,1153	100,3%
48	0,1014	76,9%	0,0929	78,5%	0,1126	97,9%
72	0,1038	78,7%	0,095	80,3%	0,1124	97,7%
96	0,1037	78,6%	0,0902	76,2%	0,1054	91,7%
h	pH 7,43 Woche 1		pH 7,43 Woche 2		pH 7,43 Woche 3	
0	0,0908	100,0%	0,1179	100,0%	0,1114	100,0%
8	0,0689	75,9%	0,088	74,6%	0,1091	97,9%
16	0,0715	78,7%	0,0829	70,3%	0,1053	94,5%
24	0,0713	78,5%	0,0827	70,1%	0,1066	95,7%
48	0,0689	75,9%	0,0874	74,1%	0,1077	96,7%
72	0,0691	76,1%	0,0873	74,0%	0,1029	92,4%
96	0,0662	72,9%	0,0852	72,3%	0,1061	95,2%
h	pH 7,62 Woche 1		pH 7,62 Woche 2		pH 7,62 Woche 3	
0	0,102	100,0%	0,1041	100,0%	0,1045	100,0%
8	0,0689	67,5%	0,0803	77,1%	0,1127	107,8%
16	0,0752	73,7%	0,0786	75,5%	0,104	99,5%
24	0,0788	77,3%	0,0779	74,8%	0,107	102,4%
48	0,0711	69,7%	0,0829	79,6%	0,106	101,4%
72	0,0732	71,8%	0,0739	71,0%	0,1009	96,6%
96	0,0751	73,6%	0,0798	76,7%	0,1037	99,2%
h	pH 7,98 Woche 1		pH 7,98 Woche 2		pH 7,98 Woche 3	
0	0,0959	100,0%	0,1055	100,0%	0,0993	100,0%
8	0,0658	68,6%	0,0782	74,1%	0,1034	104,1%
16	0,069	71,9%	0,0694	65,8%	0,0939	94,6%
24	0,0713	74,3%	0,0717	68,0%	0,0958	96,5%
48	0,0657	68,5%	0,0721	68,3%	0,0959	96,6%
72	0,0683	71,2%	0,0739	70,0%	0,0907	91,3%
96	0,0668	69,7%	0,0798	75,6%	0,0984	99,1%
h	pH 9,5 Woche 1		pH 9,5 Woche 2		pH 9,5 Woche 3	
0	0,0818	100,0%	0,1353	100,0%	0,1183	100,0%
8	0,0628	76,8%	0,1135	83,9%	0,1182	99,9%
16	0,06	73,3%	0,1072	79,2%	0,1148	97,0%
24	0,0596	72,9%	0,1048	77,5%	0,1171	99,0%
48	0,0562	68,7%	0,11	81,3%	0,1178	99,6%
72	0,0538	65,8%	0,0997	73,7%	0,1149	97,1%
96	0,0568	69,4%	0,0974	72,0%	0,1152	97,4%

Die prozentualen Abweichungen vom Startwert an Chlorit, der jeweils 100% gesetzt wurde, sind in Abb. 51 dargestellt.

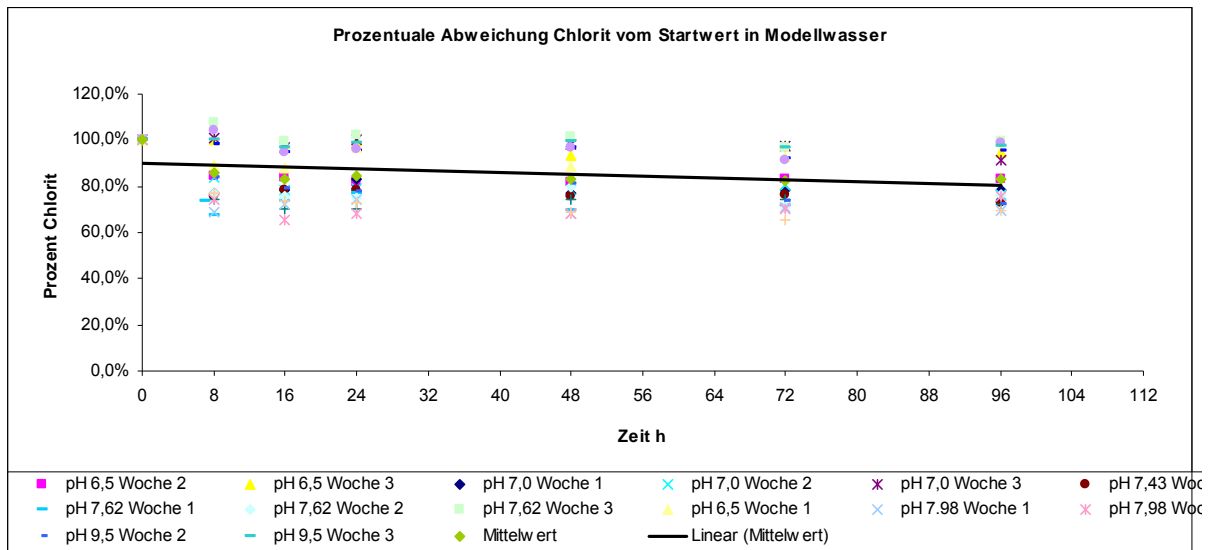


Abb 51: Prozentuale Abweichung des Chlorits vom Startwert in Modellwasser

Die Errechnung der prozentualen Mittelwerte aller Chloritmesswerte zum Untersuchungszeitpunkt ergab folgende Ergebnisse:

Tab. 69: Prozentuale Darstellung aller Mittelwerte für Chlorit in Modellwasser der Wochen 1-3

Zeit in h	0	8	16	24	48	72	96
Mittelwert	100 %	85,8 %	83,1 %	84,8 %	83,2 %	82,3 %	83,2 %

Die Abnahme des durchschnittlichen Chloritgehaltes ist in Abb. 52 dargestellt:

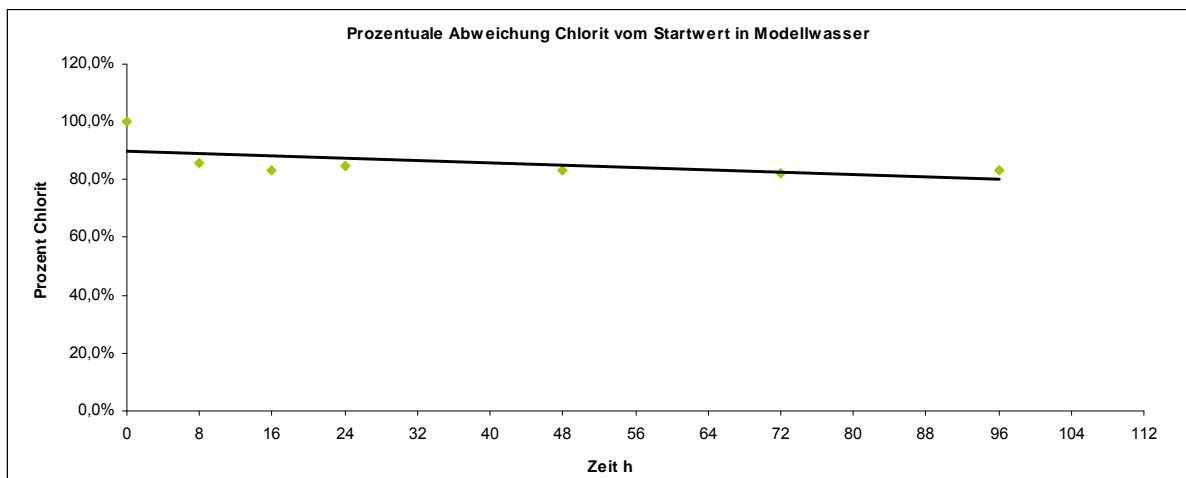


Abb 52: Prozentuale Abweichung Chloritmittelwerte vom Startwert in Modellwasser

8.9.1.1 Statistische Auswertung der Chloritkonzentration in Modellwasser

Zur Überprüfung einer signifikanten Abnahme des Chloritgehaltes in den Messlösungen über 96 Stunden wurden die Mittelwerte aller sechs pH-Werte der drei Analysenwochen zum Startpunkt 0 Stunden und zum Endpunkt 96 Stunden statistisch mittels Mittelwert-t-Test [59] verglichen.

Mit Hilfe des Mittelwert-t-Tests [59] lässt sich überprüfen, ob ein Unterschied zwischen zwei Mittelwerten (x_1, x_2), die aus zwei voneinander unabhängigen Messserien mit N_1 bzw. N_2 , welche eine Normalverteilung aufweisen, gebildet wurden, nur auf zufällige Schwankungen zurückzuführen ist oder ob ein signifikanter Unterschied zwischen ihnen besteht.

Dafür wird der Prüfwert PW

$$PW(P, f) = \frac{|x_1 - x_2|}{s_d} * \sqrt{\frac{N_1 * N_2}{N_1 + N_2}}$$

$$\text{Mit } s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) * s_1^2 + (N_2 - 1) * s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

berechnet und mit dem Tabellenwert eines gewählten Wahrscheinlichkeitsniveaus der t-Verteilung verglichen. Für die Zahl der Freiheitsgrade f gilt $f = N_1 + N_2 - 2$.

Wenn der Prüfwert größer als der Tabellenwert ist ($PW > t(P = 0.999, f)$), existiert zwischen den beiden Mittelwerten ein hochsignifikanter Unterschied.

Wenn der Prüfwert größer als der Tabellenwert ist ($PW > t(P = 0.99, f)$), existiert zwischen den beiden Mittelwerten ein signifikanter Unterschied.

Wenn der Prüfwert größer als der Tabellenwert ist ($PW > t(P = 0.95, f)$), ist zwischen den beiden Mittelwerten ein Unterschied wahrscheinlich.

Wenn der Prüfwert kleiner als der Tabellenwert ist ($PW < t(P = 0.95, f)$), existiert zwischen den beiden Mittelwerten kein statistisch erkennbarer Unterschied.

Beim Fehlen eines statistisch erkennbaren Unterschieds dürfen die Messreihen vereinigt werden.

Die weitere Auswertung erfolgte mit Hilfe der linearen Regression und Residuenplot der Mittelwerte der Chlorit- bzw. Chloratkonzentrationen aus den Modellwässern sowie den realen Wasserproben. Ist die Messgröße y eine lineare Funktion der Konzentration, so besitzt die Regressionsgerade eine Gleichung der Form

$$y = bx + a$$

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung von Chlorit in Modellwasser sind in Tab. 70 dargestellt.

Tab. 70: Mittelwert t-Test der Chloritkonzentrationen in Modellwasser

Chlorit [mg/L]	Messzeitpunkt [h]	Mittelwert Woche 1-3	Stdabw Woche 1-3	Prüfwert	Tabellenwert	Signifikanz
pH 6,5	0	0,12893	0,011151	1,357	2,776	-
	96	0,1188	0,00654			
pH 7,0	0	0,12153	0,008618	15,825	8,610	***
	96	0,09977	0,008328			
pH 7,43	0	0,1067	0,01415	1,478	2,776	-
	96	0,08583	0,019958			
pH 7,62	0	0,1035	0,00134	1,946	4,303	-
	96	0,0862	0,01534			
pH 7,98	0	0,10023	0,004868	2,099	2,776	-
	96	0,07783	0,017827			
pH 9,5	0	0,1118	0,02734	0,94	2,776	-
	96	0,0898	0,02993			

* wahrscheinlich

** signifikant

*** hoch signifikant

- nicht signifikant

Für die Messwerte des pH-Wertes pH 7,62 wurde wegen Inhomogenität der Varianzen der t-Test nach Welch verwendet, der insbesondere bei kleinen Stichproben sinnvoll anwendbar ist [60].

Die Abnahme der Chloritkonzentration ist auf einem Signifikanzniveau von 95 % mit Ausnahme der Versuchsreihe bei pH 7,0 nicht signifikant. Es kann daher nur von einem Trend ausgegangen werden. Der Nachweis eines signifikanten Zusammenhangs zwischen Abnahme der Chloritkonzentration bei bestimmten pH-Werten und der Zeit wurde nicht mit hinreichender Sicherheit erbracht.

8.9.2 Ionenchromatographische Erfassung von Chlorat in Modellwasser

Die Bedingungen der Untersuchungen der Entwicklung der Chloratkonzentrationen in Modellwässern wurden unter 8.9 beschrieben. Die Untersuchung von Chlorat erfolgte während des jeweils dreiwöchigen Untersuchungszyklus über 96 Stunden. Die Einzelergebnisse sind in Tab. 71 dargestellt.

Tab. 71: Darstellung aller Messwerte für Chlorat in Modellwasser über 96 Stunden bei allen pH-Werten / Angabe der Messwerte in mg/L

	0 h pH 6,5	0 h pH 7,0	0 h pH 7,43	0 h pH 7,62	0 h pH 7,98	0 h pH 9,5
Woche 1	0,2357	0,2311	0,1976	0,2379	0,2366	0,232
Woche 2	0,2321	0,2394	0,2459	0,2394	0,2365	0,3174
Woche 3	0,2429	0,244	0,2404	0,2446	0,2444	0,243

	8 h pH 6,5	8 h pH 7,0	8 h pH 7,43	8 h pH 7,62	8 h pH 7,98	8 h pH 9,5
Woche 1	0,2372	0,2333	0,2085	0,2363	0,2331	0,2331
Woche 2	0,2326	0,2405	0,2417	0,2341	0,2365	0,3233
Woche 3	0,2404	0,2429	0,2427	0,2432	0,2415	0,2433

	16 h pH 6,5	16 h pH 7,0	16 h pH 7,43	16 h pH 7,62	16 h pH 7,98	16 h pH 9,5
Woche 1	0,2375	0,2359	0,2111	0,2369	0,2352	0,2343
Woche 2	0,2347	0,2425	0,2453	0,2357	0,2415	0,3257
Woche 3	0,2411	0,2429	0,2435	0,2448	0,2418	0,2417

	24 h pH 6,5	24 h pH 7,0	24 h pH 7,43	24 h pH 7,62	24 h pH 7,98	24 h pH 9,5
Woche 1	0,2396	0,2361	0,2114	0,2372	0,2381	0,2369
Woche 2	0,2332	0,238	0,2425	0,2332	0,2362	0,3223
Woche 3	0,2439	0,2415	0,2456	0,2452	0,2444	0,2419

	48 h pH 6,5	48 h pH 7,0	48 h pH 7,43	48 h pH 7,62	48 h pH 7,98	48 h pH 9,5
Woche 1	0,239	0,2375	0,2113	0,2381	0,2385	0,2375
Woche 2	0,2351	0,2401	0,2437	0,2345	0,2386	0,3259
Woche 3	0,2456	0,2414	0,2434	0,2466	0,2431	0,2413

	72 h pH 6,5	72 h pH 7,0	72 h pH 7,43	72 h pH 7,62	72 h pH 7,98	72 h pH 9,5
Woche 1	0,2377	0,238	0,2134	0,2367	0,2392	0,2374
Woche 2	0,2357	0,2366	0,2414	0,2479	0,2402	0,3245
Woche 3	0,2477	0,248	0,2509	0,2505	0,249	0,2447

	96 h pH 6,5	96 h pH 7,0	96 h pH 7,43	96 h pH 7,62	96 h pH 7,98	96 h pH 9,5
Woche 1	0,2371	0,2355	0,2108	0,2377	0,2385	0,2346
Woche 2	0,2344	0,2405	0,2417	0,2331	0,2386	0,327
Woche 3	0,25	0,2486	0,2485	0,2478	0,2498	0,2432

Zur Erfassung der Veränderung des Chloratgehaltes im Modellwasser wurden die einzelnen Messwerte zum Untersuchungszeitpunkt 0, 8, 16, 24, 48, 72 und 96 Stunden in Prozentzahlen umgerechnet. Die prozentuale Veränderung des Chloratgehaltes ist in Tab. 72 dargestellt.

Tab. 72: Prozentuale Darstellung aller Messwerte für Chlorat [mg/L] in Modellwasser

pH 6,5 Woche 1			pH 6,5 Woche 2			pH 6,5 Woche 3		
0	0,2357	100,0%	0,2321	100,0%	0,2429	100,0%		
8	0,2372	100,6%	0,2326	100,2%	0,2404	99,0%		
16	0,2375	100,8%	0,2347	101,1%	0,2411	99,3%		
24	0,2396	101,7%	0,2332	100,5%	0,2439	100,4%		
48	0,239	101,4%	0,2351	101,3%	0,2456	101,1%		
72	0,2377	100,8%	0,2357	101,6%	0,2477	102,0%		
96	0,2371	100,6%	0,2344	101,0%	0,25	102,9%		

pH 7,0 Woche 1			pH 7,0 Woche 2			pH 7,0 Woche 3		
0	0,2311	100,0%	0,2394	100,0%	0,244	100,0%		
8	0,2333	101,0%	0,2405	100,5%	0,2429	99,5%		
16	0,2359	102,1%	0,2425	101,3%	0,2429	99,5%		
24	0,2361	102,2%	0,238	99,4%	0,2415	99,0%		
48	0,2375	102,8%	0,2401	100,3%	0,2414	98,9%		
72	0,238	103,0%	0,2366	98,8%	0,248	101,6%		
96	0,2355	101,9%	0,2407	100,5%	0,2486	101,9%		

pH 7,43 Woche 1			pH 7,43 Woche 2			pH 7,43 Woche 3		
0	0,1976	100,0%	0,2459	100,0%	0,2404	100,0%		
8	0,2085	105,5%	0,2417	98,3%	0,2427	101,0%		
16	0,2111	106,8%	0,2453	99,8%	0,2435	101,3%		
24	0,2114	107,0%	0,2425	98,6%	0,2456	102,2%		
48	0,2113	106,9%	0,2437	99,1%	0,2434	101,2%		
72	0,2134	108,0%	0,2414	98,2%	0,2509	104,4%		
96	0,2108	106,7%	0,2417	98,3%	0,2485	103,4%		

pH 7,62 Woche 1			pH 7,62 Woche 2			pH 7,62 Woche 3		
0	0,2379	100,0%	0,2394	100,0%	0,2446	100,0%		
8	0,2363	99,3%	0,2341	97,8%	0,2432	99,4%		
16	0,2369	99,6%	0,2357	98,5%	0,2448	100,1%		
24	0,2372	99,7%	0,2332	97,4%	0,2452	100,2%		
48	0,2381	100,1%	0,2345	98,0%	0,2466	100,8%		
72	0,2367	99,5%	0,2479	103,6%	0,2505	102,4%		
96	0,2377	99,9%	0,2331	97,4%	0,2478	101,3%		

pH 7,98 Woche 1			pH 7,98 Woche 2			pH 7,98 Woche 3		
0	0,2366	100,0%	0,2365	100,0%	0,2444	100,0%		
8	0,2331	98,5%	0,2365	100,0%	0,2415	98,8%		
16	0,2352	99,4%	0,2415	102,1%	0,2418	98,9%		
24	0,2381	100,6%	0,2362	99,9%	0,2444	100,0%		
48	0,2385	100,8%	0,2386	100,9%	0,2431	99,5%		
72	0,2392	101,1%	0,2402	101,6%	0,249	101,9%		
96	0,2385	100,8%	0,2386	100,9%	0,2498	102,2%		

pH 9,5 Woche 1			pH 9,5 Woche 2			pH 9,5 Woche 3		
0	0,232	100,0%	0,3174	100,0%	0,243	100,0%		
8	0,2331	100,5%	0,3233	101,9%	0,2433	100,1%		
16	0,2343	101,0%	0,3257	102,6%	0,2417	99,5%		
24	0,2369	102,1%	0,3223	101,5%	0,2419	99,5%		
48	0,2413	104,0%	0,3259	102,7%	0,2413	99,3%		
72	0,2447	105,5%	0,3245	102,2%	0,2447	100,7%		
96	0,2432	104,8%	0,327	103,0%	0,2432	100,1%		

Die prozentualen Abweichungen von Startwert an Chlorat, der jeweils 100% gesetzt wurde, sind in der Grafik der Abb. 53 dargestellt.

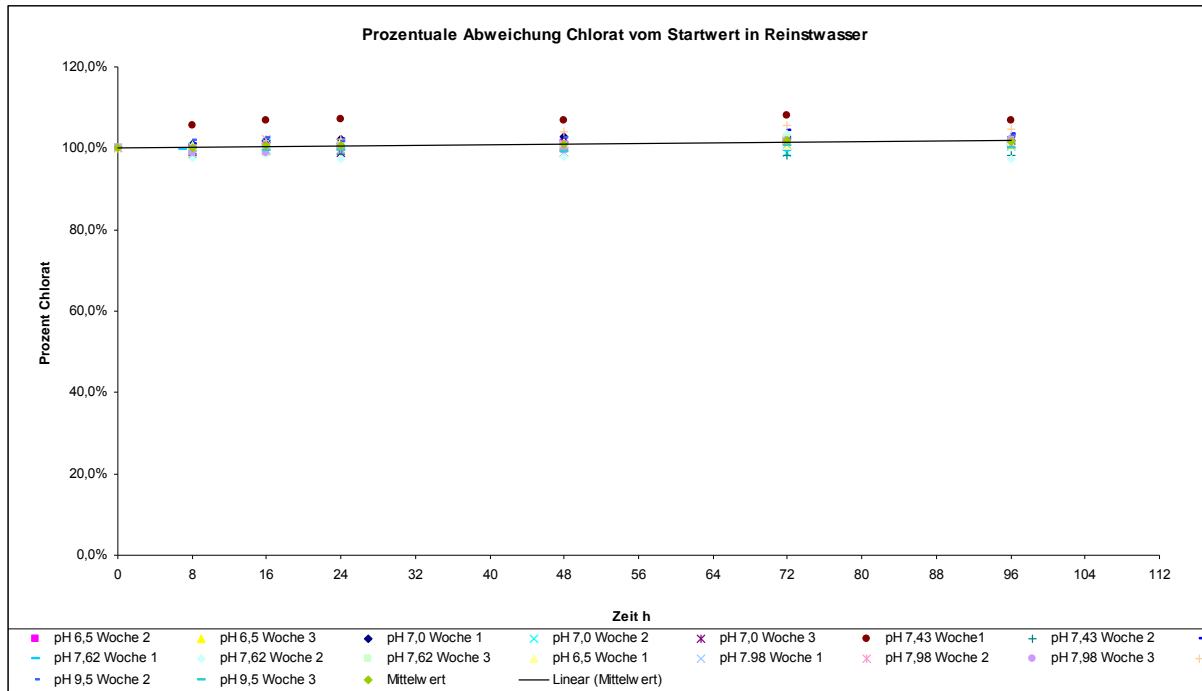


Abb 53: Prozentuale Abweichung des Chlorats vom Startwert in Modellwasser

Die Errechnung der prozentualen Mittelwerte aller Chloratmesswerte zum Untersuchungszeitpunkt ergab folgende Ergebnisse:

Tab. 73: Prozentuale Darstellung aller Mittelwerte für Chlorat in Modellwasser der Wochen 1-3

Zeit in h	0	8	16	24	48	72	96
Mittelwert	100 %	100,1 %	100,8 %	100,7%	101,1 %	102,0 %	101,5 %

Die Abweichung des durchschnittlichen Chloratgehaltes vom Startwert ist in Abb. 54 dargestellt:

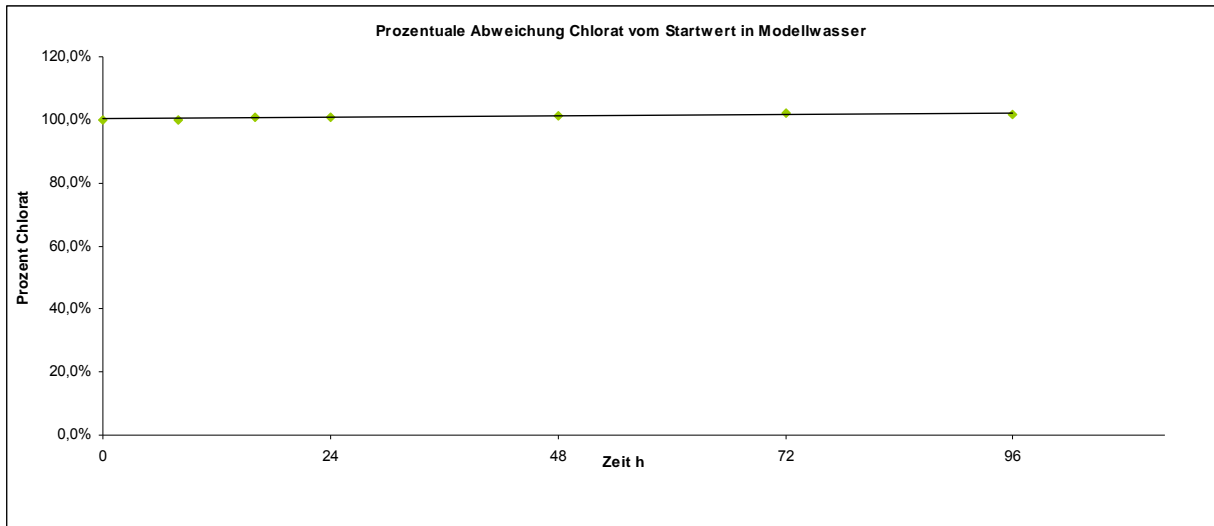


Abb 54: Prozentuale Abweichung Chloratmittelwerte vom Startwert in Modellwasser

8.9.2.1 Statistische Auswertung der Chloratkonzentration in Modellwasser

Zur Überprüfung einer signifikanten Abnahme des Chloratgehaltes in den Messlösungen über 96 Stunden wurden die Mittelwerte aller sechs pH-Werte der drei Analysenwochen zum Startpunkt 0 Stunden und zum Endpunkt 96 Stunden ebenfalls statistisch mittels Mittelwert-t-Test [59] verglichen.

Tab. 74: Mittelwert t-Test der Chloratkonzentrationen in Modellwasser

Chlorit [mg/L]	Messzeitpunkt [h]	Mittelwert Woche 1-3	Stdabw Woche 1-3	Prüfwert	Tabellenwert	Signifikanz
pH 6,5	0	0,2369	0,0055	0,624	2,776	-
	96	0,2405	0,0834			
pH 7,0	0	0,23817	0,006538	0,626	2,776	-
	96	0,24153	0,006611			
pH 7,43	0	0,22797	0,026442	0,297	2,776	-
	96	0,23367	0,020093			
pH 7,62	0	0,24063	0,03516	0,230	2,776	-
	96	0,23953	0,00752			
pH 7,98	0	0,23917	0,004532	0,684	2,776	-
	96	0,2423	0,0065			
pH 9,5	0	0,2641	0,04646	0,105	2,776	-
	96	0,26827	0,051046			

* wahrscheinlich

** signifikant

*** hoch signifikant

- nicht signifikant

Die Zunahme der Chloratkonzentration ist für alle Versuchsreihen nicht statistisch signifikant. Es kann daher nur von einem Trend ausgegangen werden. Der Nachweis eines signifikanten Zusammenhangs zwischen Zunahme der Chloratkonzentration und der Zeit wurde im Untersuchungszeitraum nicht mit hinreichender Sicherheit erbracht.

8.10 Chlorit und Chlorat in realen Wasserproben

Zur Untersuchung der Entwicklung der Konzentrationen an Chlorit und Chlorat wurden sechs reale Wasserproben unterschiedlicher ökochemischer Eigenschaften und damit auch unterschiedlichen pH-Wertes von fünf Marineeinheiten unter Anwendungsbedingungen gezogen. Hierbei wurde Brennstoffzellenwasser als repräsentative Probe für den niedrigsten pH-Wert über das Permeat aus einer Umkehrosmoseanlage sowie Wässer aus den Pieranlagen im Marinearsenal Kiel sowie den Marinestützpunkten Eckernförde und Wilhelmshaven sowie unzureichend aufgehärtetem Trinkwasser aus Entsäuerungsfiltern an Bord (siehe 3.1-3.6) herangezogen. Schiff 26 hatte im Vorfeld der Probenahme Trinkwasser aus dem Marinestützpunkt Wilhelmshaven ins Bordleitungsnetz übernommen, so dass auf Schiff 26 sowohl Trinkwasser mit den nach 3.5 als auch nach 3.6 charakteristischen Eigenschaften gewonnen werden konnte. Bei der Untersuchung der realen Trinkwasserproben wurde bei folgenden repräsentativen pH-Werten gearbeitet:

Tab. 75: Repräsentative pH-Werte für die Untersuchungen in realen Wasserproben

pH 5,95	pH 6,64	pH 7,30	pH 7,58	pH 8,10	pH 8,86
----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Die Entwicklung der Konzentrationen an Chlorit und Chlorat wurde über insgesamt 96 Stunden verfolgt. Innerhalb der ersten 24 Stunden wurden die Messungen der DNP in exakt achtstündigem Intervall durchgeführt; im Zeitraum von 24 Stunden bis 96 Stunden wurde genau alle 24 Stunden der Gehalt der beiden DNP bestimmt. Die Versuche wurden in drei aufeinander folgenden Wochen jeweils wiederholt. Hierzu wurde die Desinfektionslösung für jede Woche aus den Komponenten Natriumchlorit-Lösung und Natriumperoxodisulfat frisch angesetzt und für 24 Stunden bei 30 °C im Wärmeschrank aktiviert. Damit wurde unter den gleichen Bedingungen wie bereits unter 8.9 für die Untersuchung der Modellwasserproben beschrieben gearbeitet.

8.10.1 Ionenchromatographische Erfassung von Chlorit in realen Wasserproben

Die Untersuchung von Chlorit erfolgte während des jeweils dreiwöchigen Untersuchungszyklus über 96 Stunden. Die Einzelergebnisse sind in Tab. 76 dargestellt.

Tab. 76: Darstellung aller Messwerte für Chlorit in realen Wasserproben über 96 Stunden bei allen pH-Werten
Angabe der Messwerte in mg/L

	0 h pH 5,95	0 h pH 6,64	0 h pH 7,30	0 h pH 7,58	0 h pH 8,10	0 h pH 8,86
Woche 1	0,2251	0,2169	0,1904	0,2191	0,208	0,2141
Woche 2	0,2133	0,2263	0,1767	0,2081	0,1873	0,195
Woche 3	0,2086	0,2312	0,1634	0,1906	0,1833	0,212

	8 h pH 5,95	8 h pH 6,64	8 h pH 7,30	8 h pH 7,58	8 h pH 8,10	8 h pH 8,86
Woche 1	0,2279	0,1667	0,187	0,2242	0,2086	0,22
Woche 2	0,2038	0,183	0,1724	0,2035	0,1824	0,1933
Woche 3	0,2071	0,167	0,1662	0,1943	0,1797	0,1925

	16 h pH 5,95	16 h pH 6,64	16 h pH 7,30	16 h pH 7,58	16 h pH 8,10	16 h pH 8,86
Woche 1	0,2248	0,1542	0,1858	<0,013	0,2089	0,2187
Woche 2	0,1994	0,1623	0,1712	0,2079	0,1806	0,193
Woche 3	0,2043	0,1515	0,1584	0,2003	0,1777	0,1934

	24 h pH 5,95	24 h pH 6,64	24 h pH 7,30	24 h pH 7,58	24 h pH 8,10	24 h pH 8,86
Woche 1	0,2224	0,1768	0,1828	0,23	0,2067	0,217
Woche 2	0,195	0,1723	0,1676	0,206	0,1792	0,1905
Woche 3	0,2003	0,1678	0,164	0,1991	0,1755	0,1918

	48 h pH 5,95	48 h pH 6,64	48 h pH 7,30	48 h pH 7,58	48 h pH 8,10	48 h pH 8,86
Woche 1	0,2185	0,1786	0,1787	0,23	0,2058	0,216
Woche 2	0,1877	0,1733	0,1655	0,2146	0,1797	0,1891
Woche 3	0,1927	0,1702	0,1628	0,197	0,1765	0,1911

	72 h pH 5,95	72 h pH 6,64	72 h pH 7,30	72 h pH 7,58	72 h pH 8,10	72 h pH 8,86
Woche 1	0,2154	0,175	0,1768	0,2337	0,2034	0,2156
Woche 2	0,1359	0,1544	0,1628	0,2043	0,1743	0,1888
Woche 3	0,186	0,1478	0,1558	0,197	0,1596	0,1814

	96 h pH 5,95	96 h pH 6,64	96 h pH 7,30	96 h pH 7,58	96 h pH 8,10	96 h pH 8,86
Woche 1	0,2047	0,1641	0,1723	0,2257	0,1998	0,2049
Woche 2	0,1769	0,1689	0,1562	0,2052	0,172	0,1885
Woche 3	0,1794	0,166	0,1605	0,1948	0,173	0,178

Zur Erfassung der Veränderung des Chloritgehaltes in realen Wasserproben wurden die einzelnen Messwerte zum Untersuchungszeitpunkt 0, 8, 16, 24, 48, 72 und 96 Stunden in Prozentzahlen umgerechnet. Die Veränderung des Chloritgehaltes ist in Tab. 77 dargestellt.

Tab. 77: Prozentuale Darstellung aller Messwerte für Chlorit [mg/L] in realen Wasserproben

pH 5,95 Woche			pH 5,95 Woche 2			pH 5,95 Woche		
0	0,2251	100,0%	0,2133	100,0%	0,2086	100,0%		
8	0,2279	101,2%	0,2038	95,5%	0,2071	99,3%		
16	0,2248	99,9%	0,1994	93,5%	0,2043	97,9%		
24	0,2224	98,8%	0,195	91,4%	0,2003	96,0%		
48	0,2185	97,1%	0,1877	88,0%	0,1927	92,4%		
72	0,2154	95,7%	0,1359	63,7%	0,186	89,2%		
96	0,2047	90,9%	0,1769	82,9%	0,1794	86,0%		
pH 6,64 Woche			pH 6,64 Woche 2			pH 6,64 Woche		
0	0,2169	100,0%	0,2263	100,0%	0,2312	100,0%		
8	0,1667	76,9%	0,183	80,9%	0,167	72,2%		
16	0,1542	71,1%	0,1623	71,7%	0,1515	65,5%		
24	0,1768	81,5%	0,1723	76,1%	0,1678	72,6%		
48	0,1786	82,3%	0,1733	76,6%	0,1702	73,6%		
72	0,175	80,7%	0,1544	68,2%	0,1478	63,9%		
96	0,1641	75,7%	0,1689	74,6%	0,166	71,8%		
pH 7,30 Woche			pH 7,30 Woche 2			pH 7,30 Woche		
0	0,1904	100,0%	0,1767	100,0%	0,1634	100,0%		
8	0,187	98,2%	0,1724	97,6%	0,1662	101,7%		
16	0,1858	97,6%	0,1712	96,9%	0,1584	96,9%		
24	0,1828	96,0%	0,1676	94,9%	0,164	100,4%		
48	0,1787	93,9%	0,1655	93,7%	0,1628	99,6%		
72	0,1768	92,9%	0,1628	92,1%	0,1558	95,3%		
96	0,1723	90,5%	0,1562	88,4%	0,1605	98,2%		
pH 7,58 Woche			pH 7,58 Woche 2			pH 7,58 Woche		
0	0,2191	100,0%	0,2081	100,0%	0,1906	100,0%		
8	0,2242	102,3%	0,2035	97,8%	0,1943	101,9%		
16	0,013	5,9%	0,2079	99,9%	0,2003	105,1%		
24	0,23	105,0%	0,206	99,0%	0,1991	104,5%		
48	0,23	105,0%	0,2146	103,1%	0,197	103,4%		
72	0,2337	106,7%	0,2043	98,2%	0,197	103,4%		
96	0,2257	103,0%	0,2052	98,6%	0,1948	102,2%		
pH 8,10 Woche			pH 8,10 Woche 2			pH 8,10 Woche		
0	0,208	100,0%	0,1873	100,0%	0,1833	100,0%		
8	0,2086	100,3%	0,1824	97,4%	0,1797	98,0%		
16	0,2089	100,4%	0,1806	96,4%	0,1777	96,9%		
24	0,2067	99,4%	0,1792	95,7%	0,1755	95,7%		
48	0,2058	98,9%	0,1797	95,9%	0,1765	96,3%		
72	0,2034	97,8%	0,1743	93,1%	0,1596	87,1%		
96	0,1998	96,1%	0,172	91,8%	0,173	94,4%		
pH 8,86 Woche			pH 8,86 Woche 2			pH 8,86 Woche		
0	0,2141	100,0%	0,195	100,0%	0,212	100,0%		
8	0,22	102,8%	0,1933	99,1%	0,1925	90,8%		
16	0,2187	102,1%	0,193	99,0%	0,1934	91,2%		
24	0,217	101,4%	0,1905	97,7%	0,1918	90,5%		
48	0,216	100,9%	0,1891	97,0%	0,1911	90,1%		
72	0,2156	100,7%	0,1888	96,8%	0,1814	85,6%		
96	0,2049	95,7%	0,1885	96,7%	0,178	84,0%		

Die prozentualen Abweichungen von Startwert an Chlorit, der jeweils 100% gesetzt wurde, sind in der Grafik der Abb. 55 dargestellt.

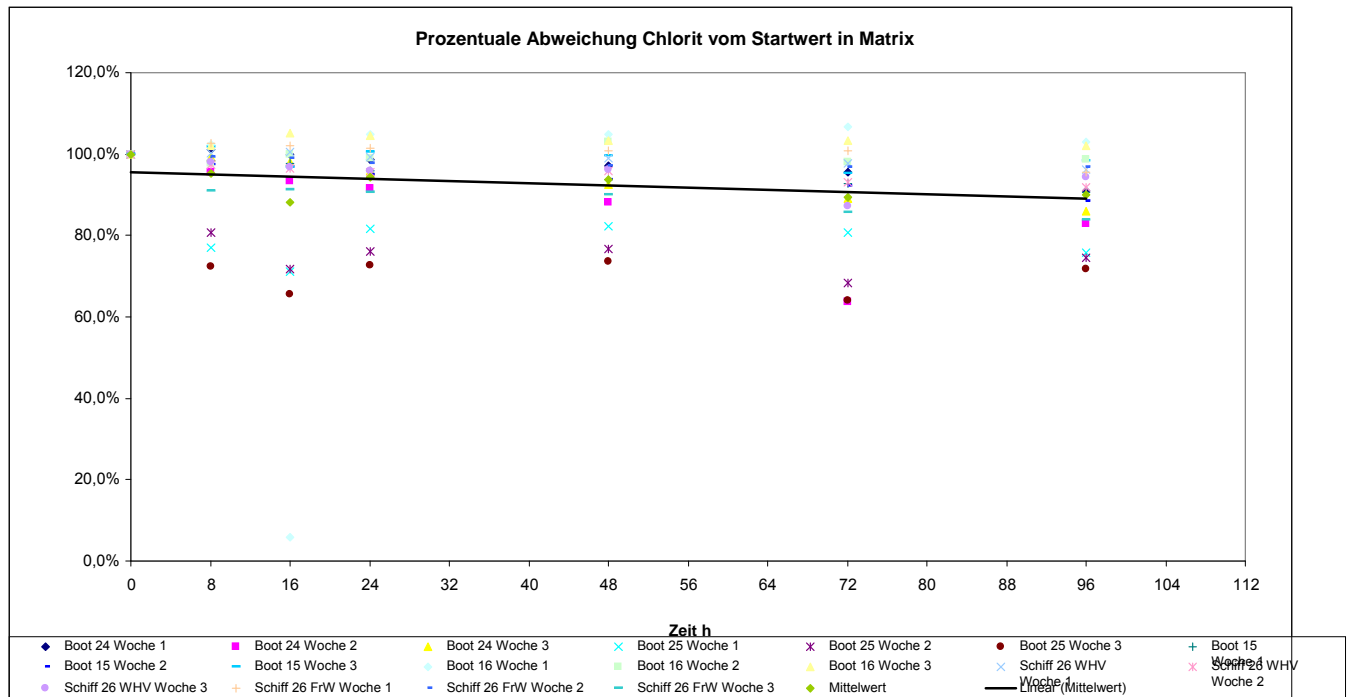


Abb 55: Prozentuale Abweichung des Chlorits vom Startwert in realen Wasserproben

Die Errechnung der prozentualen Mittelwerte aller Chloritmesswerte zum Untersuchungszeitpunkt ergab folgende Ergebnisse:

Tab. 78: Prozentuale Darstellung aller Mittelwerte für Chlorit in realen Wasserproben der Wochen 1-3

Zeit in h	0	8	16	24	48	72	96
Mittelwert	100 %	95,2 %	88,2 %	94,2%	93,8%	89,5 %	90,1 %

Die Abnahme des durchschnittlichen Chloritgehaltes ist in Abb. 56 dargestellt:

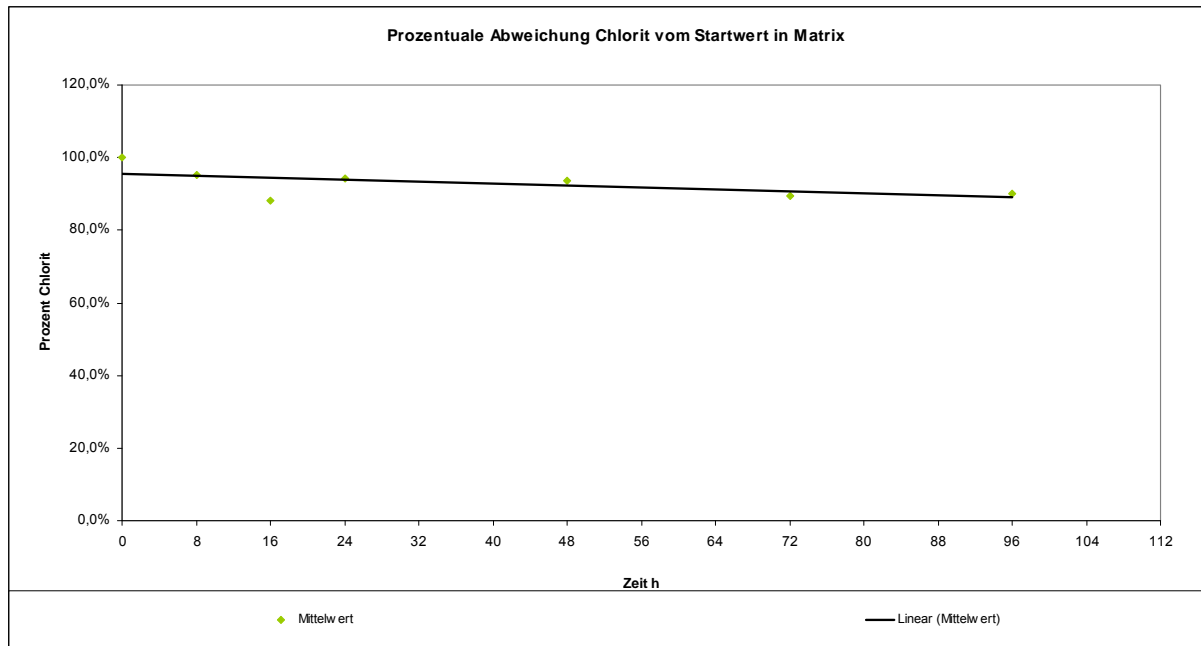


Abb 56: Prozentuale Abweichung Chloritmittelwerte vom Startwert in realen Wasserproben

8.10.1.1 Statistische Auswertung der Chloritkonzentration in realen Wasserproben

Zur Überprüfung der Veränderung des Chloritgehaltes in den Messlösungen über 96 Stunden wurden die Mittelwerte der drei Analysenwochen zum Startpunkt 0 Stunden und zum Endpunkt 96 Stunden statistisch mittels Mittelwert-t-Test verglichen. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung von Chlorit in Matrix sind in Tab. 79 dargestellt.

Tab. 79: Mittelwert t-Test der Chloritkonzentrationen in realen Wasserproben

Chlorit [mg/L]	Messzeitpunkt [h]	Mittelwert Woche 1-3	Stdabw Woche 1-3	Prüfwert	Tabellenwert	Signifikanz
pH 5,95	0	0,21567	0,08501	2,826	4,604	*
	96	0,187	0,1538			
pH 6,64	0	0,2248	0,00727	3,849	4,604	*
	96	0,1663	0,01538			
pH 7,30	0	0,17683	0,0135	1,510	2,776	-
	96	0,163	0,0834			
pH 7,58	0	0,20593	0,014373	0,215	2,776	-
	96	0,20857	0,015723			
pH 8,10	0	0,1929	0,01326	0,950	2,776	-
	96	0,1816	0,01577			
pH 8,86	0	0,20703	0,010474	1,671	2,776	-
	96	0,1905	0,01356			

* wahrscheinlich

** signifikant

*** hoch signifikant

- nicht signifikant

Die Abnahme der Chloritkonzentration ist auch bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse der realen Wasserproben für die Versuchsreihen nicht signifikant bzw. bei den beiden niedrigsten pH-Werten lediglich wahrscheinlich. Es kann daher auch hier nur von einem Trend ausgegangen werden. Der Nachweis eines signifikanten Zusammenhangs zwischen Abnahme der Chloritkonzentration und der Zeit wurde nicht mit hinreichender Sicherheit erbracht.

8.10.2 Ionenchromatographische Erfassung von Chlorat in realen Wasserproben

Die Bedingungen der Untersuchungen der Entwicklung der Chloratkonzentrationen in realen Wasserproben wurden unter 8.10 beschrieben. Die Untersuchung von Chlorat erfolgte während des jeweils dreiwöchigen Untersuchungszyklus über 96 Stunden (Tab.80).

Tab. 80: Darstellung aller Messwerte für Chlorat in Matrix über 96 Stunden bei allen pH-Werten. Angabe der Messwerte in mg/L

	0 h pH 5,95	0 h pH 6,64	0 h pH 7,30	0 h pH 7,58	0 h pH 8,10	0 h pH 8,86
Woche 1	0,1342	0,1405	< 0,007	< 0,007	0,1426	0,1441
Woche 2	0,1478	0,1391	< 0,007	< 0,007	0,1485	0,1447
Woche 3	0,1686	0,1773	< 0,007	0,2242	0,1641	0,1846

	8 h pH 5,95	8 h pH 6,64	8 h pH 7,30	8 h pH 7,58	8 h pH 8,10	8 h pH 8,86
Woche 1	0,1337	0,1426	< 0,007	< 0,007	0,1433	0,144
Woche 2	0,1419	0,1401	< 0,007	0,2213	0,1429	0,1451
Woche 3	0,1655	0,1604	< 0,007	0,2364	0,1666	0,168

	16 h pH 5,95	16 h pH 6,64	16 h pH 7,30	16 h pH 7,58	16 h pH 8,10	16 h pH 8,86
Woche 1	0,1354	0,1396	< 0,007	< 0,007	0,1459	0,1456
Woche 2	0,1408	0,1378	< 0,007	0,2254	0,1429	0,1454
Woche 3	0,1642	0,1575	< 0,007	0,2405	0,1552	0,1503

	24 h pH 5,95	24 h pH 6,64	24 h pH 7,30	24 h pH 7,58	24 h pH 8,10	24 h pH 8,86
Woche 1	0,134	0,1394	< 0,007	< 0,007	0,1435	0,1522
Woche 2	0,1401	0,1387	< 0,007	0,2241	0,1431	0,1441
Woche 3	0,1679	0,1607	< 0,007	0,242	0,1618	0,1675

	48 h pH 5,95	48 h pH 6,64	48 h pH 7,30	48 h pH 7,58	48 h pH 8,10	48 h pH 8,86
Woche 1	0,1352	0,1449	< 0,007	< 0,007	0,1456	0,1455
Woche 2	0,1415	0,1454	< 0,007	0,2281	0,1448	0,1457
Woche 3	0,1684	0,1619	0,0072	0,2391	0,1673	0,1676

	72 h pH 5,95	72 h pH 6,64	72 h pH 7,30	72 h pH 7,58	72 h pH 8,10	72 h pH 8,86
Woche 1	0,1341	0,1459	< 0,007	< 0,007	0,1448	0,1457
Woche 2	0,1094	0,1425	< 0,007	0,2239	0,1434	0,1455
Woche 3	0,1656	0,1557	< 0,007	0,235	0,185	0,1686

	96 h pH 5,95	96 h pH 6,64	96 h pH 7,30	96 h pH 7,58	96 h pH 8,10	96 h pH 8,86
Woche 1	0,132	0,1439	< 0,007	< 0,007	0,1372	0,1403
Woche 2	0,1447	0,1425	< 0,007	0,224	0,1445	0,1465
Woche 3	0,1711	0,1636	< 0,007	0,2161	0,1637	0,1424

Zur Erfassung der Veränderung des Chloratgehaltes in realen Wasserproben wurden die einzelnen Messwerte zum Untersuchungszeitpunkt 0, 8, 16, 24, 48, 72 und 96 Stunden in Prozentzahlen umgerechnet (Tab. 81).

Tab. 81: Prozentuale Darstellung aller Messwerte für Chlorat [mg/L] in realen Wasserproben

pH 5,95 Woche 1			pH 5,95 Woche 2			pH 5,95 Woche 3		
0	0,1342	100,0%	0,1478	100,0%	0,1686	100,0%		
8	0,1337	99,6%	0,1419	96,0%	0,1655	98,2%		
16	0,1354	100,9%	0,1408	95,3%	0,1642	97,4%		
24	0,134	99,9%	0,1401	94,8%	0,1679	99,6%		
48	0,1352	100,7%	0,1415	95,7%	0,1684	99,9%		
72	0,1341	99,9%	0,1094	74,0%	0,1656	98,2%		
96	0,132	98,4%	0,1447	97,9%	0,1711	101,5%		
pH 6,64 Woche 1			pH 6,64 Woche 2			pH 6,64 Woche 3		
0	0,1405	100,0%	0,1391	100,0%	0,1773	100,0%		
8	0,1426	101,5%	0,1401	100,7%	0,1604	90,5%		
16	0,1396	99,4%	0,1378	99,1%	0,1575	88,8%		
24	0,1394	99,2%	0,1387	99,7%	0,1607	90,6%		
48	0,1449	103,1%	0,1454	104,5%	0,1619	91,3%		
72	0,1459	103,8%	0,1425	102,4%	0,1557	87,8%		
96	0,1439	102,4%	0,1425	102,4%	0,1636	92,3%		
pH 7,30 Woche 1			pH 7,30 Woche 2			pH 7,30 Woche 3		
0	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%		
8	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%		
16	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%		
24	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%		
48	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%		
72	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%		
96	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%	n.n.	100,0%		
pH 7,58 Woche 1			pH 7,58 Woche 2			pH 7,58 Woche 3		
0	n.n.	100,0%	Ausfall Autosampler		0,2242	100,0%		
8	n.n.	100,0%	0,2213	100,0%	0,2364	105,4%		
16	n.n.	100,0%	0,2254	101,9%	0,2405	107,3%		
24	n.n.	100,0%	0,2241	101,3%	0,242	107,9%		
48	n.n.	100,0%	0,2281	103,1%	0,2391	106,6%		
72	n.n.	100,0%	0,2239	101,2%	0,235	104,8%		
96	n.n.	100,0%	0,224	101,2%	0,2161	96,4%		
pH 8,10 Woche 1			pH 8,10 Woche 2			pH 8,10 Woche 3		
0	0,1426	100,0%	0,1485	100,0%	0,1641	100,0%		
8	0,1433	100,5%	0,1429	96,2%	0,1666	101,5%		
16	0,1459	102,3%	0,1429	96,2%	0,1552	94,6%		
24	0,1435	100,6%	0,1431	96,4%	0,1618	98,6%		
48	0,1456	102,1%	0,1448	97,5%	0,1673	102,0%		
72	0,1448	101,5%	0,1434	96,6%	0,185	112,7%		
96	0,1372	96,2%	0,1445	97,3%	0,1637	99,8%		
pH 8,86 Woche 1			pH 8,86 Woche 2			pH 8,86 Woche 3		
0	0,1441	100,0%	0,1447	100,0%	0,1846	100,0%		
8	0,144	99,9%	0,1451	100,3%	0,168	91,0%		
16	0,1456	101,0%	0,1454	100,5%	0,1503	81,4%		
24	0,1522	105,6%	0,1441	99,6%	0,1675	90,7%		
48	0,1455	101,0%	0,1457	100,7%	0,1676	90,8%		
72	0,1457	101,1%	0,1455	100,6%	0,1686	91,3%		
96	0,1403	97,4%	0,1465	101,2%	0,1424	77,1%		

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 81 zeigt, dass in allen drei Wochen der Untersuchungen von Wasser aus dem Mars Kiel sowie in der ersten Woche der Untersuchungen des Wassers aus dem MarStp Eckernförde Chlorat nicht nachweisbar war.

Die prozentualen Abweichungen von Startwert an Chlorat, der jeweils 100% gesetzt wurde, sind in der Grafik der Abb. 57 dargestellt.

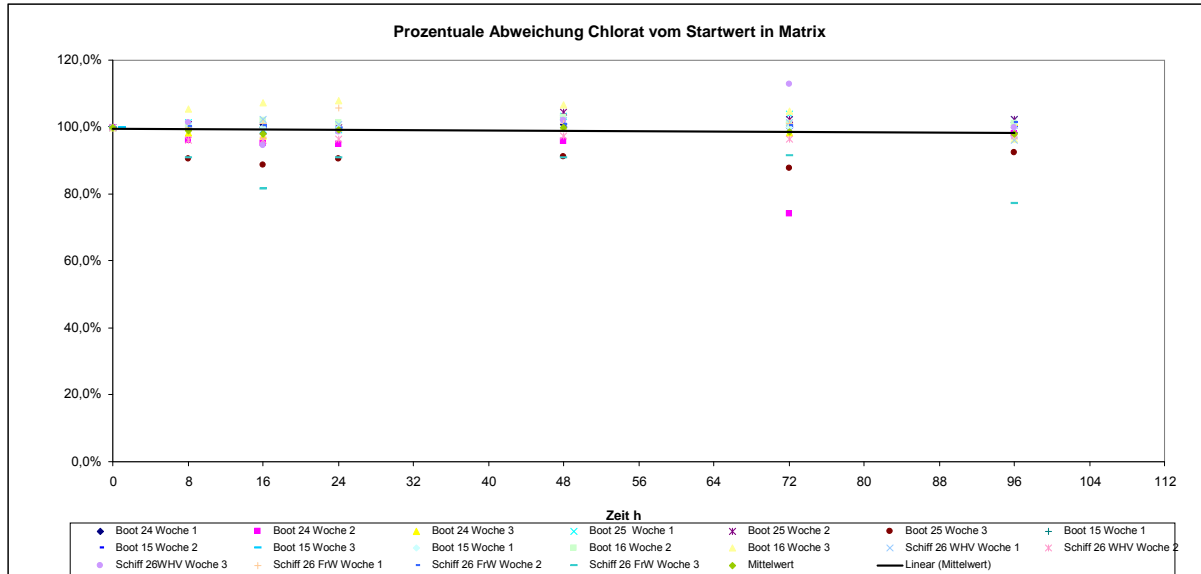


Abb 57: Prozentuale Abweichung des Chlorats vom Startwert in realen Wasserproben

Die Errechnung der prozentualen Mittelwerte aller Chloratmesswerte zum Untersuchungszeitpunkt ergab folgende Ergebnisse:

Tab. 82: Prozentuale Darstellung aller Mittelwerte für Chlorat in realen Wasserproben der Wochen 1-3

Zeit in h	0	8	16	24	48	72	96
Mittelwert	100 %	99,0 %	98,1 %	99,1%	100,0%	98,7 %	97,9 %

Die Abnahme des durchschnittlichen Chloratgehaltes ist in Abb. 58 dargestellt:

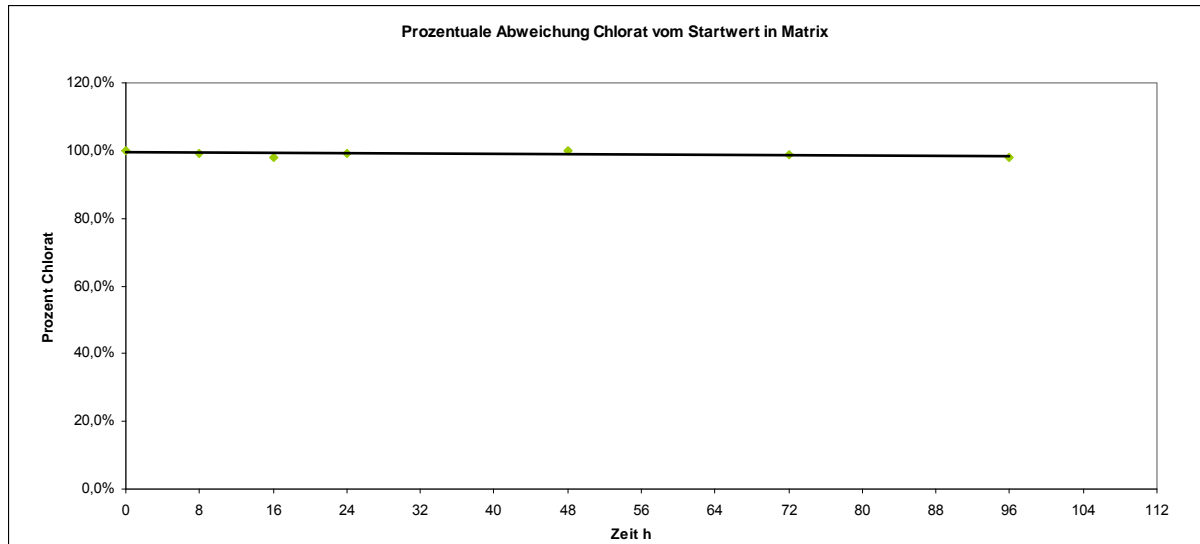


Abb 58: Prozentuale Abweichung Chloratmittelwerte vom Startwert in realen Wasserproben

8.10.2.1 Statistische Auswertung der Chloratkonzentration in realen Wasserproben

Zur Überprüfung der Veränderung des Chloratgehaltes in den Messlösungen über 96 Stunden wurden die Mittelwerte der drei Analysenwochen zum Startpunkt 0 Stunden und zum Endpunkt 96 Stunden statistisch mittels Mittelwert-t-Test verglichen. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung von Chlorat in Matrix sind in Tab. 83 dargestellt.

Tab. 83: Mittelwert t-Test der Chloratkonzentrationen in realen Wasserproben

Chlorit [mg/L]	Messzeitpunkt [h]	Mittelwert Woche 1-3	Stdabw Woche 1-3	Prüfwert	Tabellenwert	Signifikanz
pH 5,95	0	0,1502	0,1733	0,059	2,776	-
	96	0,1493	0,1994			
pH 6,64	0	0,1523	0,02166	0,162	2,776	-
	96	0,150	0,011799			
pH 7,58	0	0,228885	0,010677	1,033	4,303	-
	96	0,22005	0,005586			
pH 8,10	0	0,15173	0,011109	0,317	2,776	-
	96	0,1485	0,01369			
pH 8,86	0	0,1578	0,02321	0,213	2,776	-
	96	0,1546	0,01188			

* wahrscheinlich

** signifikant

*** hoch signifikant

- nicht signifikant

Bei der Auswertung der Messwerte des pH-Wertes von 7,58 erfolgte die Anwendung des t-Tests unter veränderten Voraussetzungen, da der Messwert bei Null Stunden in der Woche 2 durch Ausfall des Autosamplers am Ionenchromatographie-System nicht erhoben werden konnte (vergl. Tab. 81).

Die Abnahme der Chloratkonzentration ist auch bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse der realen Wasserproben auf einem Signifikanzniveau von 95 % für alle Versuchsreihen nicht signifikant. Es kann daher nur von einem Trend ausgegangen werden. Der Nachweis eines signifikanten Zusammenhangs zwischen Abnahme der Chloratkonzentration und der Zeit wurde nicht mit hinreichender Sicherheit erbracht.

8.11 Photometrische Erfassung von Chlordioxid in Modellwasser und realen Wasserproben

Zum Startzeitpunkt 0 Stunden der unabhängig voneinander durchgeführten drei Analysensequenzen wurden jeweils 200 µL aus einer Charge des Desinfektionsmittels (0,3 % Chlordioxid) in das Reinstwasser mit dem individuell eingestellten pH-Wert pipettiert

Parallel zur Untersuchung der DNP wurde die Entwicklung der Konzentrationen an Chlordioxid ebenfalls über 96 Stunden verfolgt. Innerhalb der ersten 24 Stunden wurden die Messungen der Konzentrationen an Desinfektionsmittel in exakt achtstündigem Intervall durchgeführt; im Zeitraum von 24 Stunden bis 96 Stunden wurde genau alle 24 Stunden der Gehalt an Chlordioxid bestimmt. Die Desinfektionsmittelbestimmungen wurden in drei aufeinander folgenden Wochen zum jeweiligen Startzeitpunkt der Sequenzen der ionenchromatographischen Untersuchungen durchgeführt. Die vollständigen Ergebnisse der Chlordioxidbestimmungen in Modellwasser und realen Wasserproben sind in den Tab. 84 und 85 dargestellt.

Tab. 84: Chlordioxid in Modellwasser / Angabe der Messergebnisse in mg/L

	0 h / pH 6,5	0 h / pH 7,0	0 h / pH 7,43	0 h / pH 7,62	0 h / pH 7,98	0 h / pH 9,5
Woche 1	0,223	0,19	0,133	0,152	0,144	0,12
Woche 2	0,217	0,184	0,189	0,16	0,155	0,19
Woche 3	0,228	0,22	0,214	0,23	0,234	0,23

	8 h / pH 6,5	8 h / pH 7,0	8 h / pH 7,43	8 h / pH 7,62	8 h / pH 7,98	8 h / pH 9,5
Woche 1	0,187	0,192	0,132	0,141	0,134	0,106
Woche 2	0,189	0,188	0,164	0,161	0,151	0,16
Woche 3	0,214	0,229	0,227	0,214	0,217	0,199

	16 h / pH 6,5	16 h / pH 7,0	16 h / pH 7,43	16 h / pH 7,62	16 h / pH 7,98	16 h / pH 9,5
Woche 1	0,191	0,183	0,134	0,154	0,141	0,12
Woche 2	0,203	0,186	0,178	0,174	0,154	0,17
Woche 3	0,205	0,21	0,206	0,19	0,2	0,197

	24 h / pH 6,5	24 h / pH 7,0	24 h / pH 7,43	24 h / pH 7,62	24 h / pH 7,98	24 h / pH 9,5
Woche 1	0,196	0,188	0,131	0,151	0,134	0,116
Woche 2	0,21	0,174	0,172	0,16	0,148	0,168
Woche 3	0,176	0,186	0,182	0,166	0,168	0,164

	48 h / pH 6,5	48 h / pH 7,0	48 h / pH 7,43	48 h / pH 7,62	48 h / pH 7,98	48 h / pH 9,5
Woche 1	0,183	0,187	0,127	0,145	0,129	0,114
Woche 2	0,201	0,2	0,181	0,172	0,144	0,166
Woche 3	0,172	0,174	0,173	0,138	0,157	0,171

	72 h / pH 6,5	72 h / pH 7,0	72 h / pH 7,43	72 h / pH 7,62	72 h / pH 7,98	72 h / pH 9,5
Woche 1	0,2	0,198	0,142	0,153	0,147	0,124
Woche 2	0,201	0,151	0,173	0,133	0,146	0,169
Woche 3	0,164	0,166	0,167	0,162	0,179	0,155

	96 h / pH 6,5	96 h / pH 7,0	96 h / pH 7,43	96 h / pH 7,62	96 h / pH 7,98	96 h / pH 9,5
Woche 1	0,196	0,199	0,134	0,156	0,157	0,115
Woche 2	0,18	0,171	0,164	0,168	0,143	0,152
Woche 3	0,166	0,123	0,16	0,159	0,144	0,158

Tab. 85: Chlordioxid in realen Wasserproben / Angabe der Messergebnisse in mg/L

	0 h pH 5,95	0 h pH 6,64	0 h pH 7,30	0 h pH 7,58	0 h pH 8,10	0 h pH 8,86
Woche 1	0,242	0,353	0,165	0,28	0,119	0,189
Woche 2	0,174	0,297	0,131	0,23	0,131	0,172
Woche 3	0,254	0,234	0,171	0,222	0,123	0,185

	8 h pH 5,95	8 h pH 6,64	8 h pH 7,30	8 h pH 7,58	8 h pH 8,10	8 h pH 8,86
Woche 1	0,134	0,336	0,156	0,12	0,078	0,077
Woche 2	0,120	0,323	0,122	0,118	0,064	0,077
Woche 3	0,131	0,368	0,124	0,109	0,063	0,125

	16 h pH 5,95	16 h pH 6,64	16 h pH 7,30	16 h pH 7,58	16 h pH 8,10	16 h pH 8,86
Woche 1	0,135	0,336	0,15	0,147	0,073	0,126
Woche 2	0,137	0,311	0,152	0,133	0,079	0,095
Woche 3	0,131	0,31	0,144	0,132	0,082	0,079

	24 h pH 5,95	24 h pH 6,64	24 h pH 7,30	24 h pH 7,58	24 h pH 8,10	24 h pH 8,86
Woche 1	0,142	0,346	0,126	0,115	0,075	0,077
Woche 2	0,116	0,293	0,125	0,095	0,06	0,073
Woche 3	0,129	0,294	0,104	0,087	0,045	0,056

	48 h pH 5,95	48 h pH 6,64	48 h pH 7,30	48 h pH 7,58	48 h pH 8,10	48 h pH 8,86
Woche 1	0,134	0,322	0,11	0,098	0,076	0,069
Woche 2	0,127	0,301	0,107	0,104	0,066	0,069
Woche 3	0,111	0,288	0,096	0,091	0,049	0,056

	72 h pH 5,95	72 h pH 6,64	72 h pH 7,30	72 h pH 7,58	72 h pH 8,10	72 h pH 8,86
Woche 1	0,131	0,315	0,112	0,092	0,057	0,056
Woche 2	0,131	0,294	0,121	0,111	0,057	0,067
Woche 3	0,117	0,276	0,084	0,087	0,037	0,04

	96 h pH 5,95	96 h pH 6,64	96 h pH 7,30	96 h pH 7,58	96 h pH 8,10	96 h pH 8,86
Woche 1	0,127	0,316	0,111	0,118	0,067	0,073
Woche 2	0,123	0,298	0,123	0,114	0,068	0,063
Woche 3	0,085	0,24	0,076	0,081	0,021	0,02

Unabhängig vom pH-Wert der Untersuchungslösung ist eine sofortige Zehrung des Chlordioxids zwischen 3 µg/L und 118 µg/L messbar. Die Proben wurden jeweils sofort nach Dosierung des Desinfektionsmittels am Photometer vermessen.

In keiner der Proben fiel im Zeitraum der 96 Stunden die Konzentration an Desinfektionsmittel unter die Nachweisgrenze ab; in allen Proben war nach Ablauf von vier Tagen noch eine Konzentration an Chlordioxid messbar.

8.12 Wiederfindung von Chlorit und Chlorat in Modellwasser und realen Wasserproben

Zur Überwachung von Präzision und Richtigkeit der Messwerte aller Versuche sowohl in Modellwasser als auch in realen Wasserproben wurden durchgängig Qualitätsregelkarten für die Parameter Chlorit und Chlorat geführt. In die Mittelwert-Regelkarten wurden nach jeder Sequenz die Werte der Wiederfindungsproben eingetragen, die je 0,2 mg/L Chlorit und Chlorat enthalten. Die Erkennung von Außer-Kontroll-Situationen in der Analytik der DNP war so jederzeit gewährleistet.

Tab 86: Wiederfindung von Chlorit und Chlorat in Modellwasser

Woche	Sequenz	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]
1	0 h	0,1985	0,1987
	8 h	0,1985	0,2005
	16 h	0,1974	0,1981
	24 h	0,1994	0,2018
	48 h	0,1975	0,2012
	72 h	0,1990	0,2000
	96 h	0,1974	0,1973
2	0 h	0,1989	0,2001
	8 h	0,1965	0,1979
	16 h	0,1966	0,1975
	24 h	0,1947	0,1971
	48 h	0,1951	0,1956
	72 h	0,1953	0,1978
	96 h	0,1971	0,1992
3	0 h	0,1991	0,1998
	8 h	0,1982	0,1999
	16 h	0,1964	0,2000
	24 h	0,1941	0,2005
	48 h	0,1935	0,1972
	72 h	0,1901	0,1989
	96 h	0,1949	0,2003

Tab 87: Wiederfindung von Chlorit und Chlorat in realen Wasserproben

Woche	Sequenz	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]
1	0 h	0,1935	0,1981
	8 h	0,1961	0,1980
	16 h	0,1972	0,1990
	24 h	0,1973	0,2002
	48 h	0,1992	0,2001
	72 h	0,1993	0,2010
	96 h	0,1928	0,1992
2	0 h	0,2016	0,2039
	8 h	0,1996	0,2006
	16 h	0,1987	0,2004
	24 h	0,1967	0,1977
	48 h	0,1975	0,2001
	72 h	0,1986	0,1995
	96 h	0,1978	0,2012
3	0 h	0,1986	0,1999
	8 h	0,1976	0,1987
	16 h	0,1927	0,1940
	24 h	0,1962	0,1998
	48 h	0,1955	0,2023
	72 h	0,1949	0,1979
	96 h	0,1963	0,2013

8.13 Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen in realen Wasserproben

Die realen Wasserproben wurden unter laufendem Bordbetrieb nach Auswahl der schwimmenden Einheiten hinsichtlich des pH-Wertes und der ökochemischen Eigenschaften des übernommenen oder eigenproduzierten Trinkwassers aus dem Bordleitungsnetz gezogen. Das Trinkwasser jeder für die Versuche an realen Wasserproben eingesetzten Messstelle wurde mikrobiologisch untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 88 zusammengefasst. Bei Überschreitung der Grenzwerte nach § 5 TrinkwV 2001 wurden Desinfektionsmaßnahmen der Bordleitungsnetze angeordnet und durchgeführt.

Tab. 88: Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen der realen Wasserproben

	Messstelle	KBE 20°C ¹⁾	KBE 36°C ¹⁾	E. coli ²⁾	Coli- ³⁾ forme	Entero- kokken ⁴⁾	Pseud. ⁵⁾ aerug.
pH 5,95 Boot 24	1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
pH 6,64 Boot 25	1	0	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
pH 7,30 Boot 15	3	29	452	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
pH 7,58 Boot 18	2	> 10 000	107	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
pH 8,10 Schiff 26	1	598	893	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
pH 8,86 Schiff 26	14	112	499	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = in der durchgeführten Verdünnungsstufe nicht nachweisbar n.b. = nicht bestimmt

8.14 Ergebnisse der chemisch-physikalischen Untersuchungen in realen Wasserproben

Zusätzlich zu den Proben für die Untersuchungen der realen Wasserproben im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Probenflaschen zum gleichen Zeitpunkt von den aufgeführten Messstellen entnommen, um eine chemisch-physikalische Analyse weiterer umfangreicher Parameter durchzuführen. Die Messwerte dokumentieren den Einfluss diverser wasserchemischer Kenngrößen auf die Versuchsergebnisse. Neben den in Tab. 89 aufgelisteten ökochemischen Parametern wurden die Proben intensiv auf Anwesenheit metallischer Kontaminanten untersucht. Zum Einsatz kam hierbei die Analytik mittels ICP-MS. Die Ergebnisse der Untersuchungen auf metallische Kontaminanten sind in Tab. 90 dargestellt.

Tab 89: Ergebnisse der allgemein-chemischen Untersuchungen

Einheit pH-Wert Messstelle	Boot 24 pH 5,95 1	Boot 25 pH 6,64 1	Boot 15 pH 7,30 3	Boot 16 pH 7,58 2	Schiff 26 pH 8,10 1	Schiff 26 pH 8,86 14
Farbe visuell	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Geruch	unauffällig	unauffällig	unauffällig	unauffällig	unauffällig	unauffällig
Geschmack	adstring.	typisch fade	unauffällig	unauffällig	unauffällig	unauffällig
Trübung visuell	Klar	klar	klar	klar	klar	klar
pH-Wert vor Ort	5,95	6,64	7,30	7,58	8,10	8,86
Temp. vor Ort°C	20,70	19,00	18,40	16,90	18,40	21,60
LF (20°C) [mS/cm]	48	7,03	961	461	282	294
Sauerstoff [mg/L]	7,29	6,20	7,53	6,27	6,15	7,16
Trübung [NTU]	1,3	<0,10	0,7	0,2	0,8	0,4
SAK 436 nm	<0,10	<0,10	0,21	<0,10	< 0,10	<0,10
SrKp pH 4,3 [mmol/L]	0,10	<0,10	6,48	4,25	4,3	0,980
Fluorid [mg/L]	1,54 ± 0,06	<0,10	0,19	0,17	<0,10	<0,10
Chlorid [mg/L]	<1,00	21,62	138,25	18,63	43,62	60,03
Nitrit [mg/L]	1,06 ± 0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Nitrat [mg/L]	n.b. <1,00	<0,35	3,02	<1,00	2,98	1,79
Phosphat [mg/L]	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Sulfat [mg/L]	<0,33	<1,00	<1,00	21,93	20,13	12,61
Bromid [mg/L]	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,22
Ammonium [mg/L]	-	-	-	-	-	<0,04
Calcium [mg/L]	<1,00	<1,00	98,83	88,36	36,16	23,86
Magnesium [mg/L]	<0,20	<0,20	22,48	7,11	4,27	2,87
Oxidierbarkeit [mg/L]	2,07					
TOC [mg/L]	5,24	<0,07	2,92	1,63	1,83	1,30
Natrium [mg/L]	1,94	13,78	90,56	10,33	17,41	31,74
Kalium [mg/L]	0,26	0,50	5,43	1,61	2,56	2,68

Tab 90: Untersuchungen auf metallische Kontaminanten / Angabe aller Messwerte in [mg/L]

Einheit pH-Wert Messstelle	Boot 24 pH 5,95 1	Boot 25 pH 6,64 1	Boot 15 pH 7,30 3	Boot 16 pH 7,58 2	Schiff 26 pH 8,10 1	Schiff 26 pH 8,86 14
Aluminium	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.b.	n.b.
Antimon	n.b.	n.n.	n.n.	n.b.	n.n.	n.n.
Arsen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Blei	n.b.	n.n.	n.b.	n.b.	n.n.	n.b.
Bor	n.n.	0,186	0,166	0,045	n.b.	0,238
Cadmium	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Eisen	n.b.	n.n.	0,038	n.n.	0,065	0,069
Kupfer	n.b.	n.n.	0,088	0,047	n.b.	n.b.
Mangan	n.b.	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Molybdän	0,0604	n.n.	n.n.	n.b.	n.n.	n.n.
Nickel	0,0369±0,0008	n.n.	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.
Selen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Uran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Vanadium	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zink	n.n.	n.n.	0,378	n.b.	n.n.	n.n.
Zinn	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar n.b. = nicht bestimmbar

9. Literatur

- [1] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S 959)
- [2] Roeske, W: Trinkwasserdesinfektion 2. Auflage Dezember 2006, Oldenbourg Industrieverlag
- [3] Gordon, G.; Kieffer, R.G.; Rosenblatt, D.H.: The Chemistry of Chlorine Dioxide, Progress Inorg. Chem. 15, S. 201-286, 1972
- [4] Höll, K.: Wasser – Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung, 8. Auflage, August 2002, Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [5] Grohmann, A.; Hässelbarth U.; Schwerdtfeger W. (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden, 4. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin 2003
- [6] Technisches Datenblatt Melchlorite 70/20® / Fa. Melspring
- [7] DIN EN 900:2000-03: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Calciumhypochlorit
- [8] Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß TrinkwV 2001 (BGBl. I S 827) 10. Änderung Stand: Dezember 2008
- [9] DIN EN ISO 7393-2:2000: Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor Teil 2: Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen
- [10] Hollemann, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage 2007, Walter de Gruyter, Berlin
- [11] DIN EN 12671:2000 Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Chlordioxid
- [12] Kaschke, W. et.al.: Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid, Wasser und Boden 1990, 4, S. 231-234
- [13] DIN EN 938:1999: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Natriumchlorit
- [14] DIN EN 12926:2000: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Natriumperoxodisulfat
- [15] Masschelein, W.J.: Chlorine Dioxide. In: Ann Arbor Science Publisher, Michigan, 1979
- [16] DIN 38408 Teil 5: 1990: Bestimmung von Chlordioxid

- [17] Flanagan, R.J.; Taylor, A.; Watson, I.D.; Whelpton, R.: Fundamentals of analytical Toxicology. 2007, Wiley & Sons. Ltd, Chichester, West Sussex, England
- [18] Fachanweisung Admiralarzt Marine O2 / 2008: Überwachung der Trinkwasserhygiene an Bord
- [19] Brandis, H.J.; Otte, H.: Lehrbuch der Medizinischen Mikrobiologie. 5. Auflage, Fischer Verlag 1984
- [20] Exner, M.: Die Bedeutung des Parameters Pseudomonas aeruginosa in der Trinkwasserhygiene und speziell in mobilen Versorgungsanlagen. Flughygiene-Workshop der Stadt Frankfurt 2004
- [21] Erfassung des Wachstums und Kontaminationspotentials von Biofilmen in der Verteilung von Trinkwasser. Verbundprojekt des BMBF 1998-2002
- [22] Waffen und Systeme\Minenabwehreinheiten [online] Letzte Aktualisierung 27.03.2007, erhältlich im Internet unter [http:// www.marine.de](http://www.marine.de)
- [23] Waffen und Systeme\Korvetten und Schnellboote [online] Letzte Aktualisierung 27.03.2007, erhältlich im Internet unter [http:// www.marine.de](http://www.marine.de)
- [24] Sorell R.K.; Hautman D.P.: A simple concentration Technique for the Analysis of Bromate at low levels in Drinking Water. Proceeding American Water Works Association WQTC, 1992
- [25] Umweltbundesamt 2003: Maßnahmewerte (MW) für Stoffe in Trinkwasser während befristeter Grenzwertüberschreitungen gem. §9 Abs. 6-8 TrinkwV 2001. Empfehlung des Bundesumweltamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit und soziale Sicherung beim Umweltbundesamt; in Bundesgesundheitsblatt 2003, 46: 707-710
- [26] WHO, Guidelines for Drinking Water Quality" Vol. 3, World Health Organisation, Genf, 2004
- [27] Dieter, H.H.; Henseling, M.: Kommentar zur Empfehlung: Maßnahmewerte (MW) für Stoffe in Trinkwasser während befristeter Grenzwertüberschreitungen gem. §9 Abs. 6-8 TrinkwV 2001. In: Bundesgesundheitsblatt 2003: 46: 701-706
- [28] Höring, H.: Chemische Trinkwasserkontamination: Umweltbundesamt UBA/ WHO-Kooperationszentrum Trinkwasserhygiene Bad Elster 2004
- [29] Vorschlag für ein Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung F30: Bestimmung von Trihalogenmethanen in Schwimm- und Badebeckenwasser. DEV 62. Lieferung 2005
- [30] Johannsen, A.: Hydrogeologie von Schleswig-Holstein, Geologisches Jahrbuch Reihe C, Band C28, 1980, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung

- [31] Streif, H.: Das ostfriesische Küstengebiet, Sammlung geologischer Führer, Band 57, 2. Auflage 1990, Gebr. Bornträger, Berlin, Stuttgart
- [32] DIN EN ISO 10304-1:1995: Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatografie
- [33] Application Note 81: Ion Chromatographic Determination of Oxyhalides and Bromate at Trace Level Concentrations in Drinking Water Using Direct Injection, Dionex Corporation, August 1997 / Sunnyvale, USA
- [34] Rücker, G.; Neugebauer, M.; Willems, G.G.: Instrumentelle pharmazeutische Analytik. 3. Auflage Januar 2001, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart
- [35] Sequant: A Practical Guide to Ion Chromatography, Sequant, Umea Schweden, March 2007
- [36] Skoog, D.A.; Leary, J.J.: Instrumentelle Analytik – Grundlagen, Geräte, Anwendungen, 1996, Springer Verlag Berlin
- [37] Jensen, D.: Grundlagen der Ionenchromatographie, 3. Auflage, 2000, Dionex GmbH Idstein
- [38] Grundwasser, Volume 11, Nr. 4, Dezember 2006 Springer Verlag Berlin
- [39] Application Note 136: Determination of Inorganic Oxyhalide Disinfection Byproducts Anions and Bromide in Drinking Water using Ion Chromatographie, Dionex Corporation, Juni 2004 / Sunnyvale, USA
- [40] U.S. EPA Method 300.0, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati Ohio, 1993
- [41] Dionex Application Note 135: Determination of Inorganic Anions and Bromide in Waste Water by Ion Chromatographie, Dionex Corporation, August 2001 / Sunnyvale, USA
- [42] U.S. EPA Method 300.1, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati Ohio, 1993
- [43] U.S. EPA Method 300.17, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati Ohio, 1993
- [44] Kromidas, S.; Kuss, H.J.: *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten*. Wiley Verlag, Weinheim, 2008
- [45] Dionex Application Note 184: *Determination of Trace Concentrations of Chlorite, Bromate and Chlorate in Bottled Natural Mineral Water*

- [46] Sorell R.K.; Hautman D.P.: A simple concentration Technique for the Analysis of Bromate at low levels in Drinking Water. Proceeding American Water Works Association WQTC, 1992
- [47] DIN EN ISO/IEC 17025:2005: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien
- [48] AQS-Merkblatt A2 Kontrollkarten zu den Rahmenempfehlungen der Landesarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen
- [49] DIN 32645:1994-05: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [50] Quentin, K.E.: Trinkwasser – Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Schwimmbadwasser. Kap. 11, S. 242, Verlag Springer 1988
- [51] Küke, F.: Erzeugung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch. In: Vom Wasser 04/05, S.18-23
- [52] DVGW Arbeitsblatt W224: Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., 1986, Bonn
- [53] Schmidt, W: Überprüfung der Eignung von Analysenverfahren zum Nachweis von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser. In: Energie / Wasser-Praxis, S. 28-33, September 2006
- [54] DIN EN ISO 10304-4:1999: Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatografie Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser
- [55] Seubert, A.; Bierschenk, M.: Chlor-Speziesanalytik für die Wasserdesinfektion in GIT Labor-Fachzeitschrift 2/2009, S. 2-4
- [56] Borchers, U.; Schwesig, D: Untersuchung und Beurteilung des Zweikomponentensystems zur Herstellung von Chlordioxid-Lösungen für die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser, Dezember 2003, Mülheim an der Ruhr
- [57] Schmidt, W: Chlorit-Bildung bei der Desinfektion mit Chlordioxid, Technologiezentrum Wasser, Außenstelle Dresden, DVGW-Vorhaben W4/03/03
- [58] Medir, M., Giralt, F.: Stability of Chlorine Dioxide in Aqueous Solution, Water Research, Vol.16, S. 1379-1382, 1982
- [59] Sachs, L.: Angewandte Statistik, 9. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [60] Bortz, J: Statistik für Human- und Sozialwissenschaftler, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 2005