



Verschiedene Faktoren sind massgebend.

Chlorat im Badewasser. – Problemstellung und Lösungsansätze

Die Bildung von Chlorat ist abhängig von verschiedenen Faktoren. Eine wesentliche Rolle spielen die Art des Desinfektionsmittels und die Bedingungen bei der Lagerung sowie die Art des Desinfektionsverfahrens. In der SIA 385/9, Ausgabe 2011, und in der neuen Verordnung über Trink-, Bade- und Duschwasser (TBDV), die am 1. Mai 2017 in Kraft getreten ist, ist ein Höchstwert von 10 mg ClO_3^- /Liter Badewasser festgelegt.

Autoren:

Gérard Donzé und Max Ziegler,
Bundesamt für Gesundheit (BAG),
Abteilung Chemikalien, Postfach, 3003 Bern.
Kontakt: bag-chem@bag.admin.ch

Einleitung

Trink- und Badewasser werden mit Chlorchemikalien desinfiziert, die unter anderem Chlorat (ClO_3^-) enthalten können, das für die Nutzer schädlich ist. Da die gemessenen Chloratkonzentrationen sehr unterschiedlich sind, dürften für die Bildung vielfältige Ursachen verantwortlich sein. Das Verständnis der Bildungsprozesse trägt dazu bei, die Gehalte an Chlorat im Beckenwasser besser zu steuern, um die Badegäste und das Badpersonal vor unerwünschten Wirkungen zu schützen.

Hinweise zur Chemie von Chlorchemikalien

Mit Ausnahme von Chlordioxid wirken Chlorchemikalien in der Wasseraufbereitung dadurch, dass Chlor als hypochlorige Säure (HOCl) und als Hypochlorit-Ion (OCl^-) vorliegt. Das Mengenverhältnis der beiden Substanzen hängt stark vom pH-Wert des Beckenwassers ab. Das Hypochlorit-Ion ist in Lösung instabil und wird in zwei Schritten zu Chlorat (ClO_3^-) oxidiert, wodurch sich der Gehalt an freiem Chlor und somit die desinfizierende Wirkung vermindert. Für jedes Gramm Aktivchlor, das zerfällt, entstehen ungefähr 0.4 g Natriumchlorat (R. Bitsch, pers. Mitteilung).

Bei Calciumhypochlorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) in fester Form wird Chlorat erst gebildet, wenn es in Wasser gelöst wird. Bei Javelwasser (NaClO) wird Chlorat bereits bei der Herstellung, beim anschliessenden Transport, bei der Lagerung und in geringerem

rheno

Professionelle
Wasseraufbereitung

Hochwertige und sichere Desinfektion
mit Ozon-, UV-, Chlorgas-,
Chlolektrolyse- oder
Chlordioxidanlagen



**Badewasser
Trinkwasser
Prozesswasser**

Rheno Umwelttechnik AG
CH-8952 Schlieren



www.rheno.ch

ISO 9001

Ausmass auch im Beckenwasser gebildet. Chlorat reichert sich im Beckenwasser an, da es bei jeder Zugabe von Desinfektionsmittel zudosiert wird, es gut wasserlöslich ist, weder durch Sand- noch Aktivkohlefilter entfernt wird und es auch nicht verdampft.

Was beeinflusst die Bildung von Chlorat?

Die Geschwindigkeit der Bildung von Chlorat aus dem Hypochlorit-Ion wird durch folgende Faktoren erhöht: Konzentration von Aktivchlor und Gehalt an Schwermetallen in der Lösung, Temperatur während der Produktherstellung und der Lagerung (Abb. 1B) sowie durch Licht. Die Firma Inovyn hat gezeigt, dass eine Verdünnung von Javelwasser im Verhältnis 1:2 die Bildung von Chlorat etwa um den Faktor vier verringert (Abb. 1A). Ausserdem stabilisiert ein pH von >12 das Hypochlorit-Ion.

Toxikologie

Bei einer langfristigen Exposition schädigt Chlorat die roten Blutkörperchen, welche für den Sauerstofftransport im Körper verantwortlich sind. Es entsteht Methämoglobin, welches keinen Sauerstoff mehr binden kann. Zusätzlich hemmt Chlorat die Aufnahme von Iod, was eine Reduktion des Thyroid-Hormons verursacht. Für Personen mit wenig Iod Konsum, für Kinder oder für Personen mit einer Schilddrüsenunterfunktion kann dies zu Problemen führen. Die European Food Safety Agency (EFSA, <https://www.efsa.europa.eu/de>) hat 2015 definiert, dass die tägliche Aufnahmemenge an Chlorat nicht mehr als 3 µg / kg Körpergewicht betragen sollte. Dies entspricht bei einer erwachsenen Person (60 kg) einem Limit von 180 µg Chlorat pro Tag.

Mehrere Aufnahmequellen für Chlorat

Die Studien, die man in den letzten Jahren in Europa durchgeführt hat, haben gezeigt, dass Chlorat in nicht vernachlässigbaren Mengen von der Bevölkerung aufgenommen wird.

So zeigen die Abschätzungen der European Food Safety Agency, dass für Säuglinge und Kleinkinder eine Überschreitung der täglichen tolerierbaren Aufnahmemenge (TDI) von 3 µg Chlorat / kg Körpergewicht leicht möglich ist. Die Bevölkerung – und damit auch die Kleinkinder – nimmt besonders durch gewaschenes Gemüse und Trinkwasser Chlorat auf. Dieses Ergebnis weist insbesondere auf eine häufige Reinigung und Desinfektion von Gemüse in der Produktion und vor der Vermarktung hin.

Bereits ohne Berücksichtigung der Aufnahme von Chlorat durch Badewasser, kann der TDI an Chlorat bei Kleinkindern leicht überschritten werden. Auch für die Gesamtbevölkerung gilt, dass der

TDI nahezu erreicht wird. Es ist deshalb wichtig, dass der Höchstwert von 10 mg Chlorat pro Liter Badewasser eingehalten wird, um die Aufnahmemenge über diesen Aufnahmeweg klein zu halten.

Desinfektionsverfahren und Chlorat

Ein kurzer Überblick soll aufzeigen, welche unterschiedlichen Chloratgehalte in der Schweiz und in Deutschland in Abhängigkeit des verwendeten Desinfektionsmittels beobachtet worden sind.

Chlorgas (Cl_2)

In Bädern, die Chlorgas einsetzen, wird nur wenig Chlorat gebildet. Die Belastung des Badewassers ist tief.

Calciumhypochlorit ($Ca(ClO)_2$)

Calciumhypochlorit wird als Feststoff vermarktet. Es wird keine Chlorat-Bildung beobachtet solange der Feststoff nicht in Wasser gelöst ist. Einmal in Lösung muss mit einer Chlorat-Bildung gerechnet werden. Nicht stabilisierte Lösungen müssen deswegen kühl gelagert und rasch aufgebraucht werden. Es wurden unter Anwendung dieses Verfahrens mittlere Chlorat-Konzentrationen im Beckenwasser beobachtet.

Natriumhypochlorit-Lösung (Javelwasser, $NaClO$)

Dieses Verfahren wird hinsichtlich der Bildung von Chlorat als das Problematischste angesehen. Werte bis >100 mg Chlorat / Liter Badewasser wurden beobachtet.

Der Höchstwert von 10 mg ClO_3^- pro Liter Badewasser kann eingehalten werden, wenn der Hersteller des Javelwassers, der Verkäufer und der Badbetreiber geeignete Massnahmen treffen (siehe unten). Insbesondere ist wichtig, dass Javelwasser nicht in warmen Technikräumen gelagert wird oder dann nur für eine kurze Zeit.

Ausserdem darf keine Lieferung von Javelwasser den gemäss EN Norm 15077 geltenden Höchstwert von 54 g $NaClO_3/kg$ Aktivchlor (= 42.33 g ClO_3^- / kg Aktivchlor) überschreiten.

Natriumhypochlorit-Lösung ($NaClO$)

durch Elektrolyse von Salz ($NaCl$)

Es gibt verschiedene Verfahren, um $NaClO$ vor Ort (in situ) herzustellen, die hier nicht näher beschrieben werden können. Bei den verschiedenen Elektrolyseverfahren wurden teilweise grosse Unterschiede in der Chloratkonzentration in den Becken beobachtet, deren Ursache(n) nicht klar ist. In Diskussion sind zwei mögliche Quellen:

1. Chloratbildung im Elektrolysegerät während der $NaClO$ -Produktion.
2. Zerfall der nicht stabilisierten $NaClO$ -Lösung während der kurzen



Lagerung vor der Zudosierung zum
filtrierten Wasser.

Durch Elektrolyse hergestelltes freies Chlor (Analyt, HOCl, OCl⁻)

Mit Hilfe von Membranelektrolyse Geräten kann freies Chlor produziert werden, ohne Natriumhypochlorit zu bilden. Dazu darf der Analyt (HOCl, OCl⁻ → Teil der Lösung im Einflussbereich der Anode) nicht mit dem Katholyt (NaOH → Teil der Lösung im Einflussbereich der Kathode) vermischt werden. Der Analyt wird im Badewasser direkt zudosiert und der Katholyt entsorgt. Bei drei untersuchten Schweizer Bädern, die dieses Verfahren einsetzen, wurden tiefe Chloratkonzentrationen (<3 mg ClO₃⁻/Liter) gemessen.

Chlordioxid

Chlordioxid ist gemäss SIA Norm 385/9 (Version 2011) nicht zur Desinfektion von öffentlichen Bädern vorgesehen. Beim Chlordioxid-Verfahren kann es zur Bildung von Chlorit und Chlorat kommen.

Massnahmen zur Senkung von Chlorat

Um unnötige Massnahmen zu vermeiden, muss zuerst geprüft werden, ob in allen Becken des Bades der Höchstwert an Chlorat (10mg/Liter) eingehalten wird oder nicht. Zu diesem Zweck sollte die Messung für jeden Wasserkreislauf kurz vor einem Wasserwechsel vorgenommen werden. Da sich das Chlorat mit der Zeit im Beckenwasser anreichert, ergeben diese Messungen die höchsten und damit aussagekräftigsten Werte. Wird der Höchstwert von 10 mg/Liter (gemäss TBDV) eingehalten, sind keine weiteren Massnahmen notwendig.

Anderenfalls sollten folgende Massnahmen ergriffen werden:

- Die Beschaffung (Lagermenge) von Natriumhypochlorit-Lösung an einem Bedarf von maximal drei Monaten orientieren (abhängig von der Lagertemperatur; Abb. 1B);
- Die Lösung über den gesamten Zeitraum möglichst kühl und dunkel aufbewahren. Dies kann bedeuten, dass die Lagerräume entsprechend diesen Anforderungen angepasst resp. ausgewählt werden, z.B. Einsatz eines Kühlschranks oder eines kühlen Lagerraums, wobei Lagertemperaturen unter 15°C ideal sind;
- Die Lagergefässe sowie die Zuleitungen zum Ort der Dosierung müssen aus Kunststoff gefertigt sein. Die Verträglichkeit des Kunststoffs gegenüber Javel muss mit dem Hersteller abgeklärt werden;
- Stabilisierung von vor Ort (in situ) hergestellten

Hypochlorit-Lösungen durch Einhaltung eines erhöhten pH Wertes von > 12;

- Messung des Gehalts an Chlorat in frisch in situ hergestellten Aktivchlor-Lösungen (NaClO oder Analyt, HOCl, OCl⁻);
- Lagergefässe sollten vor jedem Füllzyklus vollständig entleert werden;
- Grundsätzlich kann durch eine Verdünnung des Javelwassers die Geschwindigkeit des Abbaus von Hypochlorit zu Chlorat verlangsamt werden. (Abb. 1A); Dabei muss beachtet werden, dass der pH nicht verändert wird, die ausführenden Personen über eine geeignete Ausbildung für chemische Manipulationen verfügen und mit deionisiertem Wasser verdünnt wird;
- Bei den Lieferanten darauf bestehen, dass Javelwasser kurz nach der Produktion geliefert wird. Das Produktionsdatum muss bekannt sein;
- Beim Lieferanten auf Produktzertifikate bestehen, in denen die Gehalte an Chlorat, Perchlorat und Bromat angegeben sind;
- Frischwasseranteil in den Becken erhöhen.

Herzlichen Dank!

Der Dank der Autoren geht an:

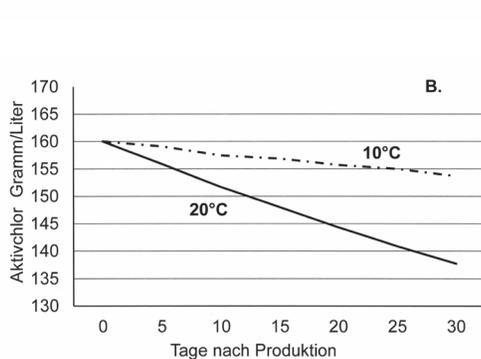
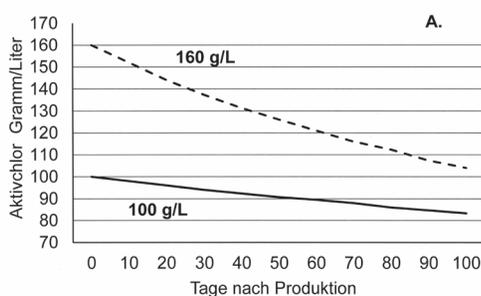
M. Van Roey, Firma Inovyn (ehem. Solvay), für die Bereitstellung der Daten für die Abbildung 1 sowie an P. Crettaz, H. Bürgy, U. Richli, P. Fink für die kritische Durchsicht des Textes.

Referenzliste:

Die Referenzliste kann bei den Autoren bestellt werden.

Abb.1: Abbau des Gehaltes an Aktivchlor

Einfluss der Ausgangskonzentration (A) und der Temperatur (B)



A. Abbau des Aktivchlores in zwei Natriumhypochlorit-Lösungen, mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen: Nach 90 Tagen Lagerung bei 20°C enthält eine 10% Lösung noch 8.5% Aktivchlor, was einer Reduktion von 15% entspricht.

Bei einer Lösung mit 16% Aktivchlor beträgt der Gehalt unter den gleichen Umständen noch 10.7%, was einer Reduktion von 33% entspricht. (Neu gezeichnet mit Einwilligung von Inovyn SA)

B. Abbau des Aktivchlores in zwei Natriumhypochlorit-Lösungen bei verschiedenen Lagertemperaturen: In 30 Tagen sinkt bei einer Lagertemperatur von 10°C die Konzentration an Aktivchlor von 16% auf 15.37%, bei 20°C auf 13.77%.

(Neu gezeichnet mit Einwilligung von Inovyn SA)