

METAKORIN

MERKBLATT 0.044

Juli 2008

Kupfer im Trinkwasser / Kupferverminderung mit Korrosionsinhibitoren Wirksamkeit unterschiedlicher Inhibitorsysteme auf die Flächenkorrosion in Kupferleitungen

In Anlage 2 Teil II der am 1. Januar 2003 in Kraft getretenen Trinkwasserverordnung sind unter:

Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallationen ansteigen kann

Lfd.Nr.	Parameter	Grenzwert mg/l	Bemerkungen
4	Blei	0,01	Grundlage ist eine für die durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch Verbraucher repräsentative Probe; hierfür soll nach Artikel 7 Abs. 4 der Trinkwasserrichtlinie ein harmonisiertes Verfahren festgesetzt werden. Die zuständigen Behörden stellen sicher, dass alle geeigneten Maßnahmen getroffen werden, um die Bleikonzentration in Wasser für den menschlichen Gebrauch innerhalb des Zeitraums, der zur Erreichung des Grenzwertes erforderlich ist, so weit wie möglich zu reduzieren. Maßnahmen zur Erreichung dieses Wertes sind schrittweise und vorrangig dort durchzuführen, wo die Bleikonzentration im Wasser für den menschlichen Gebrauch am höchsten ist.
7	Kupfer	2	Grundlage ist eine für die durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch Verbraucher repräsentative Probe; hierfür soll nach Artikel 7 Abs. 4 der Trinkwasserrichtlinie ein harmonisiertes Verfahren festgesetzt werden. Die Untersuchung im Rahmen der Überwachung nach § 19 Abs. 7 ist nur dann erforderlich, wenn der pH-Wert im Versorgungsgebiet kleiner als 7,4 ist.
8	Nickel	0,02	Grundlage ist eine für die durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch Verbraucher repräsentative Probe; hierfür soll nach Artikel 7 Abs. 4 der Trinkwasserrichtlinie ein harmonisiertes Verfahren festgesetzt werden.

die unter hygienisch-toxikologischen Gesichtspunkten kritisch zu beurteilenden Metalle Blei (Pb), Kupfer (Cu) und Nickel (Ni) aufgeführt, die Untersuchungen im Rahmen der Überwachung nach § 19 Abs. 7 der Trinkwasserverordnung erforderlich machen. In Abwandlung der bisherigen Grenzwerte werden nunmehr die Grenzwerte u.a. für Kupfer, Blei und Nickel als so genannte Wochenmittelwerte M(T) definiert. Siehe hierzu unsere ausführlichen Merkblätter:

- **MERKBLATT 0.043**

Kupfer im Trinkwasser / Kupfer-Wochenmittelwert

Die Ermittlung des Kupfer-Wochenmittelwertes M(T) über Versuche nach DIN 50931-1, Ausgabe November 1999, und dessen Bewertung nach DIN 50930-6, Ausgabe August 2001.

- **MERKBLATT 0.045**

Blei, Kupfer und Nickel im Trinkwasser / Hygienisch-toxikologische Bewertung und Möglichkeiten zur Verminderung der kritisch zu beurteilenden Metalle im Trinkwasser.

Der neue Kupfer-Grenzwert von 2 mg/L Cu führt in den Versorgungsunternehmen zwangsläufig zu Überlegungen, welche Empfehlungen gegenüber etwa dem Sanitär- und Baugewerbe ausgesprochen werden können, wenn es um die Frage der Werkstoffauswahl Trinkwasser führender Systeme geht. Von ebenso großer Bedeutung ist aber auch die Frage, was im Zusammenhang mit den überall zuhauf vorhandenen Kupferinstallationen geschehen soll (die Hausinstallationen in Deutschland sind zu etwa 63 % in Kupfer verlegt), für die der Grenzwert von 2 mg/L Cu (Wochenmittelwert) ab dem 1. Januar 2003 ebenfalls Rechtskraft erlangt hat.

Wenn die Möglichkeiten eingeschränkt sind, solche Wässer, die hohe Kupfer-Flächenabträge bewirken und somit zur Überschreitung des Kupfer-Wochenmittelwertes M(T) im Trinkwasser führen, auszuschließen, z.B. durch Austausch des problematischen Wassers gegen ein weniger problematisches, Mischen mit einem geeigneten anderen Wasser, Entkarbonisierung usw., ist der zentrale Einsatz von Korrosionsinhibitoren, wie in DIN 50930-6 unter 9.2 dargelegt, zu empfehlen:

9.2.2 Korrosionsschutz durch Inhibitoren

Die Abgabe von Korrosionsprodukten an das Trinkwasser kann durch den Zusatz von Korrosionsinhibitoren verringert werden.

ANMERKUNG (unter 9.2.2): Bei bestehenden Installationen aus Kupfer und Kupferwerkstoffen, schmelztauchverzinkten Eisenwerkstoffen sowie un- und niedriglegierten Eisenwerkstoffen unter kritischen Bedingungen können Inhibitoren eingesetzt werden.

Es ist Stand des Wissens, dass mit den im Trinkwasserbereich gesetzlich zugelassenen Inhibitoren, also auf Orthophosphat-, Ortho-Polyphosphat-, Phosphat-Silikat- und Silikat-Basis u.a. auch Flächenkorrosionen in Kupfersystemen und damit die Kupferkonzentrationen im Trinkwasser den ab dem 1. Januar 2003 gültigen gesetzlichen Anforderungen (TrinkwV) entsprechend vermindert werden können. Bei allen Untersuchungen, die das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe/Dresden, bisher im Auftrag verschiedener öffentlicher Trinkwasserversorgungsunternehmen durchführte, ist zweifelsfrei belegt worden, dass der zulässige

Kupfer-Wochenmittelwert M(T) von 2 mg/L Cu

mittels Inhibitoren in allen Fällen sicher eingehalten bzw. unterschritten werden kann (Siehe hierzu den Anhang I bis III im MERKBLATT 0.043). Die diesbezüglichen, dem hygienisch-toxikologischen Sachverhalt Rechnung tragenden Messungen sind exakt nach

- **DIN 50931-1**, Ausgabe November 1999
Korrosionsversuche mit Trinkwässern
Teil 1: Prüfung der Veränderung der Trinkwasserbeschaffenheit
(Beschreibung des Untersuchungsverfahrens)

und

- **DIN 50930-6**, Ausgabe August 2001
Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer
Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit
(Beschreibung des Bewertungsverfahrens)

METAKORIN

durchgeführt worden, einem Verfahren, das in der Konzeption als ausgereift bezeichnet werden kann und sich gegenwärtig als das geeignetste im Sinne der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit erweist, somit also als das beste "harmonisierte Verfahren" nach Artikel 7 Abs. 4 der EG-Trinkwasserrichtlinie erweisen könnte. Die mit diesem Messverfahren verbundenen Kosten sind in Anbetracht dessen, dass solche Messungen zur Erstellung eines Zertifikats, das die Versorgungsunternehmen entlastet, für das Sanitär- und Baugewerbe aber von großer Bedeutung ist, nur einmal je Wassersorte vorzunehmen sind, für die Versorgungsunternehmen ganz sicher vertretbar.

Die aufschlussreichen Untersuchungen des DVGW-Technologiezentrums Wasser (TZW), Karlsruhe, u.a. in den Versorgungsunternehmen:

- **Stadtwerken Düsseldorf AG**
Versuchsbeginn: 21. März 2000
- **Trinkwasserverband Stader Land**
Versuchsbeginn: 14. Juni 2000

im Zusammenhang mit der Verminderung der Kupferbelastung im Trinkwasser haben ergeben, dass mit Phosphaten, vor allem in der Orthophosphat-Modifikation, hervorragende Ergebnisse erzielt werden. Dasselbe gilt auch für carbonataktivierte Silikat-Phosphat-Kombinationen, mit denen etwa in den Stadtwerken Düsseldorf AG – trotz der außerordentlich geringen Wirkstoffkonzentrationen von ca. 1 mg/L Gesamtposphat (50 : 50) und ca. 1 mg/L Silikat – der Kupfer-Wochenmittelwert M(T), in Gegenüberstellung zur Nullprobe (ohne Inhibierung), durchgehend deutlich unter 2 mg/L Cu abgesenkt werden konnte. Kein Zweifel also: Sowohl Phosphate und Phosphatgemische als auch Silikat-Phosphat-Kombinationen sind zur Einhaltung der Trinkwasserverordnung (2001) uneingeschränkt geeignet, Flächenkorrosionen in Kupfersystemen zu vermindern.

Trotz nicht zu beanstandenden Ergebnissen mit Phosphaten und Phosphat enthaltenden Silikat-Kombinationen bei der Verminderung der Kupfer-Flächenkorrosion stellt sich – nicht zuletzt auch aus ökologischen Gesichtspunkten – immer wieder (auch) mit Nachdruck die Frage, ob der korrosive Kupfer-Flächenabtrag nicht in ausreichendem Maße mit ausschließlich phosphatfreien Silikaten, etwa den carbonataktivierten Carbosil® SC-Kombinationen, erreicht werden kann. Diese Frage drängt sich deshalb in den Vordergrund, weil es dem Gesetzgeber bei der Verminderung des Flächenabtrags in Kupferleitungen nicht darum geht, Kupferleitungen optimal vor Korrosionen zu schützen, sondern ausschließlich aus hygienisch-toxikologischen Gründen den Kupfer-Wochenmittelwert $M(T) \leq 2 \text{ mg/L}$ zu fordern.

Diese aus Besorgnis der Gesundheitsgefährdung, insbesondere von Säuglingen, intensionierte Forderung, den Kupfer-Wochenmittelwert M(T) nicht über 2 mg/L ansteigen zu lassen, setzt somit nicht notwendig die größtmögliche Absenkung der Kupfer-Flächenkorrosion – koste es was es wolle – voraus!

METAKORIN

Wie die Untersuchungen der Kiwa N.V./VEWIN (1), der dem DVGW vergleichbaren Institution in den Niederlanden, und des IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung Gemeinnützige GmbH, Mülheim/Ruhr (2), u.a. mit reinen Silikaten belegen, ist es möglich, die gewünschten Inhibitionseffekte zur Einhaltung des Kupfer-Wochenmittelwertes $M(T) \leq 2 \text{ mg/L}$ im Trinkwasser auch mit phosphatfreien Silikaten zu erzielen, wie den Abbildungen 1 – 3 (2) eindrucksvoll zu entnehmen ist.

Abb. 1: Kupferkonzentration des Wassers in Abhängigkeit von der Stagnationszeit in Kupferrohren; Alter der Deckschicht: 200 Tage (2)

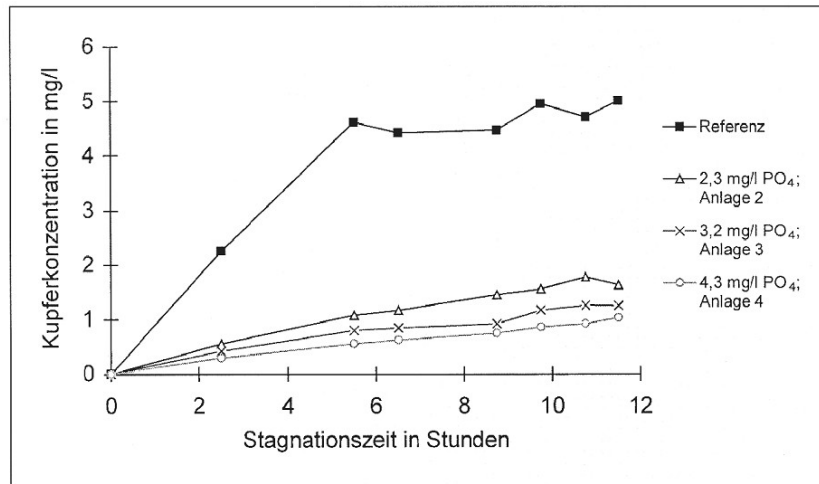
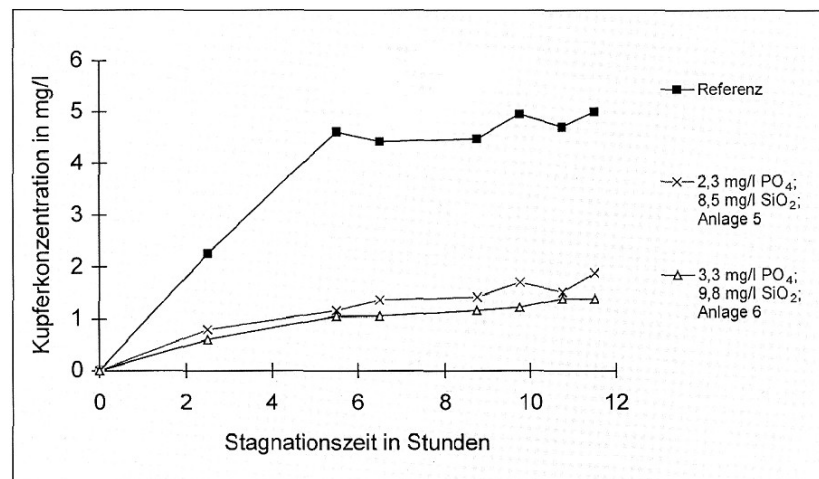


Abb. 2: Kupferkonzentration des Wassers in Abhängigkeit der Stagnationszeit in Kupferrohren; Alter der Deckschicht: 200 Tage (2)

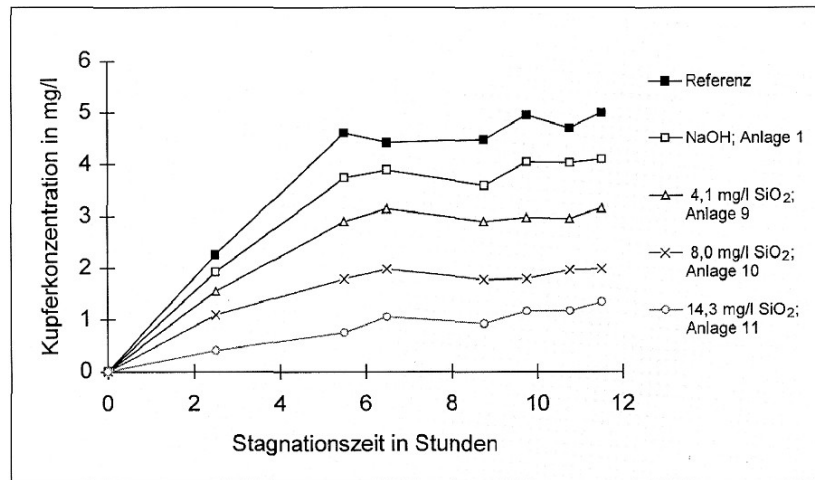


(1) Kiwa N.V. / VEWIN Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland.: „Doseran van inhibitoren voor vermindering koperafgifte door waterleidingbuizen / Nieuwe mogelijkheden door fosfaat-vrije inhibitoren“, SWE 99.008, September 1999, Kiwa N.V., BB Nieuwegein (Forschungsbericht auf Anfrage).

(2) Overath, H., Becker, A. und Patzelt, Th.: „Untersuchungen zur Verminderung der Abgabe von Kupfer aus Kupferhausinstallationen durch den Einsatz von Inhibitoren“, bbr 51 (2000) Heft 6, S. 25-33 (Sonderdruck auf Anfrage).

METAKORIN

Abb. 3: Kupferkonzentration des Wassers in Abhängigkeit der Stagnationszeit in Kupferrohren; Alter der Deckschicht: 200 Tage (2)



Overath et al. (2) bemerken auf Seite 30: "...dass durch Einsatz eines reinen Silikatinhibitors sehr wohl die Kupferkonzentration im Vergleich zur Referenzanlage (ohne Inhibitor) reduziert werden konnte, und zwar umso mehr, je höher die Silikatkonzentration war." So wird mit 14,3 mg/L dosierbezogenem SiO₂ (Silikat) die gleiche Kupferkonzentrationsverminderung nach Stagnation im Trinkwasser erreicht (Anlage 11 in Abbildung 3), wie mit einer dosierbedingten Phosphatkonzentration von 3,2 mg/L PO₄³⁻ (Anlage 3 in Abbildung 1). Für die sich mit der Kupferproblematik befassenden Wasserversorgungsunternehmen ist der Nachweis von Wichtigkeit, dass auch mit reinen Silikaten eine kostengünstige und rasch in die Praxis umsetzbare Möglichkeit gegeben ist, den Kupfer-Wochenmittelwert ≤ 2 mg/L im Trinkwasser der Wasserverbraucher einzuhalten.

In der "Zusammenfassung" der IWW-Untersuchungen (2) wird abschließend festgehalten: "Die Versuche haben eindrucksvoll gezeigt, dass durch den Einsatz von Inhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis im Trinkwasser die Abgabe von Kupfer aus Kupferwerkstoffen an das Trinkwasser deutlich reduziert werden kann."

Da vorauszusehen ist, dass der Kupfer-Wochenmittelwert M(T) von 2 mg/L Cu kurzfristig vielfach nur über den zentralen Einsatz von Korrosionsinhibitoren gewährleistet werden kann, ist es naheliegend, umgehend die Korrosionsversuche nach DIN 50931-1 und deren Bewertung nach DIN 50930-6 anzuberaumen, die bereits nach wenigen Wochen, wie die bereits gesammelten Erfahrungen zeigen, aussagekräftige Trends liefern und – je nach Wasserzusammensetzung – bereits nach 26 Wochen Kosten sparend beendet werden können.

Vorab kann es ratsam sein, anhand einer chemisch-physikalischen Vollanalyse eine grobe Abschätzung über die Wahrscheinlichkeit erhöhter Flächenkorrosionen in Kupferleitungen vorzunehmen, die von uns kostenlos und unverbindlich erstellt werden kann. Eine – auch von uns zu organisierende – Ortsbegehung in einem der Wasserversorgungsunternehmen, die z.Zt. bereits Versuche nach DIN 50931-1 fahren, ist am besten geeignet, den technisch-wissenschaftlich hohen Stand der Versuchsdurchführung und die daraus sich ergebende Aussageprägnanz überzeugend darzulegen.

Zukunftsweisende Erzeugnisse

METAKORIN

Partner der Stadt- und Wasserwerke