TECHNISCHE INFORMATION

301

KUPFER IM TRINKWASSER

Ermittlung des Kupfer-Wochenmittelwertes M_T

Versuche nach DIN EN 15664-1
und dessen Bewertung nach DIN 50930-6

Partner der
Stadt- und Wasserwerke

BKG Water Solutions

In der Europäischen Trinkwasserrichtlinie (Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 03. November 1998, ABl. EG Nr. L 330 S. 32) und in der gültigen Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV, sind Wasserinhaltsstoffe neu bewertet worden.

Für die in Anlage 2 Teil II der TrinkwV aufgeführten Parameter, u.a**. Kupfer, Blei** und Nickel,

deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann,

sind Untersuchungen im Rahmen der Überwachung nach § 19 Abs. 7 TrinkwV erforderlich. In Abwandlung der bisherigen Grenzwerte werden nunmehr die Grenzwerte u.a. für Kupfer, Blei und Nickel als so genannte Wochenmittelwerte definiert. Aufgrund dieser Festlegung werden einzelne Messwerte, die etwa über dem zulässigen Kupfer-Wochenmittelwert von 2 mg/L Cu liegen, nicht als Überschreitung des Grenzwertes betrachtet, sofern der Wochenmittelwert dabei nicht überschritten wird. Aus dieser Darlegung geht bereits hervor, dass für eine Bewertung nur Kollektive von Wasseranalysen herangezogen werden können, deren Probenahmen einem Betrieb einer Hausinstallation, wie in DIN EN 15664-1, beschrieben, entspricht (1).

Der Kupfer-Grenzwert von 2 mg/L Cu (TrinkwV, Anlage 2, Teil II) führte 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, für die der Grenzwert von 2 mg/L Cu (Wochenmittelwert) ebenfalls Gültigkeit hat.

Die sicherste Möglichkeit, umfassende, beratungsgeeignete und vor den Gesundheitsbehörden Bestand habende Aussagen zu erhalten, bieten solche Versuche, die nach

- DIN EN 15664-1
  Korrosionsversuche mit Trinkwässern
  Teil 1: Prüfung der Veränderung der Trinkwasserbeschaffenheit

  und

- **DIN 50930-6**
  Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer
  Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit

(1) Siehe hierzu auch SCHWENK, W.: "Wechselwirkungen Wasser - Werkstoff und Betrieb", GWF Wasser/Ab wasser 142 (2001) Nr. 10 S. 720 – 726.

von namhaften, vor allem den öffentlichen Trinkwasserversorgungsunternehmen nahe stehenden oder verbundenen Instituten, wie etwa dem DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe/Dresden und das IWW, Mülheim, von dem die nachstehende standardisierte Beschreibung des Untersuchungs- und Bewertungsverfahrens der Einfachheit halber übernommen wurde (2), durchgeführt werden.

Ermittlung der Kupfer-Abgabe nach DIN EN 15664-1

(TZW-) Beschreibung der Untersuchungsverfahren

"Die Untersuchungen zur Ermittlung der Abgabe von Kupfer aus Trinkwasserleitungen aus Kupfer wurden nach den Anforderungen und Protokollen der DIN 50931-1 ("Korrosion der Metalle; Korrosionsversuche mit Trinkwässern, Teil 1: Prüfung der Veränderung der Trinkwasserbeschaffenheit") durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde entsprechend den Anforderungen der DIN 50931-1 gebaut und betrieben. Die Beprobung und Auswertung erfolgte nach dem dort angegebenen Protokoll. Die Versuchsanordnung stellt hier im Prinzip die Nachbildung eines Endstranges in der Küche einer Hausinstallation dar. Die Betriebsbedingungen im Regelbetrieb werden durch 22 kurze Fließphasen von 1 bis 2 Minuten Dauer und 22 Stillstandszeiten unterschiedlicher Länge von ¼ bis 8 Stunden charakterisiert. Durch jedes Testrohr fließen pro Tag 145 Liter Wasser mit einem Durchsatz von ca. 300 L/h. Zur Quantifizierung des Kupferabgabeverhaltens werden nach entsprechenden Laufzeiten Stagnationskurven (Konzentrations-Zeit-Kurven) bestimmt und 24-Stunden-Sammelproben genommen.

Die Aufnahme der Stagnationskurven erfolgte jeweils nach Laufzeiten von T = 1, 2, 3, 6, 12, 18, 26, 52, 78 und 104 Wochen. Bei diesem Probenahmeverfahren werden die Schwermetallkonzentrationen im Stagnationswasser nach Stillstandszeiten von t = ½, 1, 2, 4, 8 und 16 Stunden bestimmt, wobei die Stillstandszeiten von bis 8 Stunden bereits im Regelbetrieb enthalten sind, während die Stagnationszeit von 16 Stunden, abweichend vom Regelbetrieb, zusätzlich eingeführt wird. Die Probenahmen von ½ Stunde und 1 Stunde Stagnation werden doppelt ausgeführt, so dass am Ende jedes Probenahmezyklus insgesamt 8 Stagnationsproben zur Verfügung stehen. Für die Auswertung werden die gemessenen Kupferkonzentrationen in Abhängigkeit von der Stagnationszeit in ein Diagramm eingetragen. Bild 1 zeigt ein Beispiel für eine derartige Konzentrations-Zeit-Kurve. Aus den jeweiligen Messwerten (Tabelle 1) werden dann die Maximalkonzentration $c_{max}(T)$ und der arithmetische Mittelwert M(T) bestimmt."

(2) DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe: "Untersuchungen zum Abgabeverhalten von Kupfer in Trinkwasserinstallationen aus Kupfer mit dem örtlichen Trinkwasser mit und ohne Inhibitorzusatz im Wasserwerk Holthausen", Abschlussbericht vom 25. Juni 2002 für die Stadtwerke Düsseldorf AG.

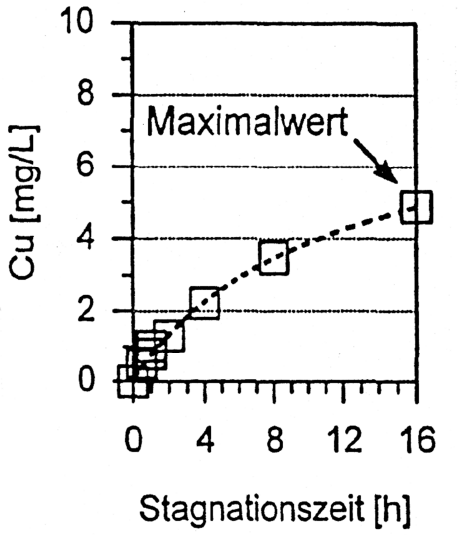


Bild 1:
Beispiel für eine gemessene Konzentrations-Zeit-Kurve (Stagnationskurve), aufgenommen mit dem Kupferrohr der Bezeichnung "D-Cu-1.2". Die Messung erfolgte nach einer Laufzeit von 54 Wochen

Tabelle 1:
Tabelle der Messwerte der Stagnationskurve von Bild 1 und Berechnungsbeispiel für den arithmetischen Mittelwert M(T)

Stagnationszeit [h]	gemessene Kupferkonzentration Cu [mg/L]
0,5	0,48
0,5	0,54
1	0,79
1	1,01
2	1,31
4	2,23
8	3,48
16	4,89

Summe: 14,73 mg/L

arithmetischer Mittelwert M(T) = 14,73 / 8 = 1,84 mg/L

(TZW-)Beschreibung des Bewertungsverfahrens

"Die Bewertung der Versuchsergebnisse erfolgt hier nach der deutschen Norm DIN 50930-6 ("Korrosion der Metalle; Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer, Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit"; Ausgabe August 2001). Diese Norm wurde für die Bundesrepublik Deutschland als Grundlage zur Bewertung des Korrosionssystems Installationswerkstoff(e)/Wasser im Hinblick auf die Abgabe von Schwermetallen aus Installationswerkstoffen für Trinkwasserinstallationen erarbeitet.

Der arithmetische Mittelwert M_T wird dabei als Äquivalent zum Wochenmittelwert der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft und der gültigen deutschen Trinkwasserverordnung unter den gegebenen Versuchsbedingungen als repräsentative Belastung des Trinkwassers angesehen.

Die Bewertung des Korrosionssystems Installationswerkstoff(e)/Wasser im Hinblick auf die Schwermetallabgabe auf der Grundlage der Norm DIN 50930-6 berücksichtigt 6 Eckpunkte:

a) Für die Bewertung des Korrosionssystems Installationswerkstoff(e)/Wasser im Hinblick auf die Schwermetallabgabe sind Einzelwerte nicht ausreichend aussagekräftig. Entscheidend ist das Gesamtverhalten des Korrosionssystems Installationswerkstoff(e)/Wasser.

b) Bei Werkstoffen, die für Armaturen, Fittings und Verbinder eingesetzt werden sowie für Rohre, sind entsprechende Bewertungsfaktoren, die den Oberflächenanteil in einer realen Trinkwasserinstallation berücksichtigen, zu verwenden. Bei Rohren der Dimension DN 10 bis DN 25 beträgt der Bewertungsfaktor 1,0.

c) Der arithmetische Mittelwert M(T) der Stagnationskurve darf am Ende der maximalen Versuchslaufzeit von 2 Jahren bzw. nach der aktuellen Bewertungsversuchsdauer den Grenzwert der deutschen Trinkwasserverordnung nicht überschreiten, wobei an den zeitlichen Verlauf der Maximal- $c_{max}(T)$ und Mittelwerte M(T) zusätzliche Anforderungen gestellt werden. Am Ende des Bewertungszeitraums sollen diese Werte abnehmen oder zumindest gleichbleiben.

d) Der arithmetische Mittelwert M(T) der Stagnationskurve muss bei der Probenahme nach 6 Wochen Laufzeit unter dem doppelten Grenzwert liegen.

e) Die Messergebnisse nach 1, 2 und 3 Wochen Laufzeit gehen nicht in die Bewertung ein.

f) Die reguläre bzw. maximale Versuchsdauer beträgt 2 Jahre. Bei eindeutigen Ergebnissen kann der Versuch nach einer Laufzeit von 26 Wochen vorzeitig beendet werden.

   In den Diagrammen, in denen der arithmetische Mittelwert M(T) als Funktion der Laufzeit aufgetragen ist, sind, wenn der Maßstab es zulässt, zum besseren Verständnis die Bedingungen d) bis f) als "Einhüllende" bzw. "Grenzlinien" eingezeichnet. Ergänzend zum Auswerteverfahren nach DIN 50931-1 und der Bewertung nach DIN 50930-6 werden vom TZW zusätzlich sogenannte 24-Stunden-Sammelproben in regelmäßigen Zeitabständen genommen.

Bei diesem Verfahren wird ein repräsentativer Teilstrom des Ablaufwassers aus dem Testrohr über einen Zeitraum von 24 Stunden in einer Probeflasche gesammelt. Die in diesem Teilvolumen (hier ca. 2 L) gemessenen Konzentrationen stellten Tagesmittelwerte dar, aus denen Frachten berechnet werden können.

Diese Ergebnisse sind eine von den arithmetischen Mittelwerten M(T) unabhängige, zusätzlich ermittelte Bewertungsgröße. Die Messwerte werden in eine von der Dimension der Testrohre unabhängige sogenannte Schwermetallabgaberate der Dimension g Me / m * d umgerechnet (Me = Platzhalter für das jeweilige Schwermetall). In den ersten Wochen erfolgt die Probenahme wöchentlich, danach im Abstand von 2 Wochen. Diese Proben erlauben:

1. eine Kontrolle der Versuchsanlage im Hinblick auf Störungen speziell während der langen Zeiten zwischen den einzelnen Probenahmezyklen,

2. eine Verifizierung des Einflusses von Änderungen der Wasserbeschaffenheit und

3. eine Quantifizierung der Schwermetallabgabe des Systems Installationswerkstoff(e)/Trinkwasser speziell im Hinblick auf die Schwermetallbelastung von Klärschlämmen."

In allen Trinkwasser-Versorgungsunternehmen, in denen Versuchsanlagen nach DIN 50931-1, bzw. DIN EN 15664-1, zur Ermittlung – vor allem – des Kupfer-Wochenmittelwertes M(T) betrieben werden, wird gleichzeitig überprüft, inwieweit etwa Flächenkorrosionen in Kupferleitungen mittels Inhibitoren, wie Phosphaten, phosphathaltigen oder phosphatfreien carbonataktivierten Silikaten, verhindert oder merklich vermindert werden können (Siehe hierzu auch unser Merkblatt "Kupfer im Trinkwasser / Kupferverminderung mit Korrosionsinhibitoren (...)" und "Blei, Kupfer und Nickel im Trinkwasser / Hygienisch-toxikologische Bewertung und Möglichkeiten zur Verminderung der kritisch zu beurteilenden Metalle im Trinkwasser"). Die vorliegenden Ergebnisse der im Wasserwerk Himmelpforten des Trinkwasserverbandes Stader Land, Dollern, am 14. Juni 2000 begonnenen Korrosionsversuche mit Kupferrohren gemäß DIN 50931-1 zeigen eindrucksvoll, wie der flächenförmige Kupferabtrag in den Versuchsrohren mit Orthophosphat (Metaqua® 5100) und einer geringfügig Phosphat enthaltenden Silikat-Kombination (Metaqua® TWH-10) im Verhältnis zur Kupferrohr-Versuchsstrecke ohne Zusatz zu bewerten ist (siehe hierzu die Anlagen I bis III).

Erläuterungen zu den Anlagen I bis III

Gegen Ende des Berichtszeitraums von 76 Wochen bleibt in den Rohren 1.1 und 1.2 (I) die Kupferabgabe annähernd konstant, d.h. die nach DIN 50931-1 gemessenen Mittelwerte liegen nach wie vor knapp über 2 mg/L Cu. Von besonderem Interesse ist, dass die Kupfer-Konzentrationen nach den ½-Stunden-Messungen bis zur 55. Woche aufgrund einer offenbar schnelleren Lösekinetik des Kupfers stetig ansteigen und danach, trotz leichtem Absinken, auf einem tendenziell hohen Niveau verharren.

Im Kupfer-Versuchsrohr 1.3 (II) kann in überzeugender Weise die korrosionsvermindernde, inhibierende Wirkung von Orthophosphat (Metaqua® 5100) belegt werden. Das Versuchsrohr 1.3 wurde bis zur 53. Betriebswoche ohne Zusatz (Referenzstrecke) betrieben und danach mit 3 mg/L Orthophosphat (PO_4^{3-}) beaufschlagt. Innerhalb der bisher etwa 23-wöchigen Orthophosphat-Dosierung sank der Mittelwert nach DIN 50931-1 von etwa 2 mg/L Cu auf ca. 0,4 mg/L Cu, was einer Flächenabtragsverminderung von 80 % entspricht!

Die Kupfer-Versuchsrohre 2.2 und 2.3 (III), die bis zur 53. Betriebswoche mit 3 mg/L Orthophos-phat beaufschlagt worden sind, und danach auf die geringfügig Phosphat enthaltende Silikat-Kombination Metaqua® TWH-10 umgestellt wurden, zeigen nach der 23-wöchigen Metaqua® TWH-10-Dosierung (Wirkstoffanteile im Wasser: 6,5 mg/L SiO_2 (Silikat), 0,5 mg/L o-PO_4^{3-} (Orthophosphat), 0,5 mg/L p-PO_4^{3-} (Polyphosphat)) ebenfalls gleichbleibend niedrige Mittelwerte nach DIN 50931-1 um 0,4 mg/L Cu.

Kritische Parameter in Trinkwässern, die erhöhte Flächenabtragsraten in Kupferleitungen erwarten lassen, sind Karbonathärten mit freien Kohlensäuren, die pH-Werte ≤ 7,4 zur Folge haben und TOC-Gehalte ≥ 1,5 g/m^3. Wenn die Möglichkeiten eingeschränkt sind, Wässer, die hohe Kupfer-Flächenabträge bewirken, auszuschließen, z.B. durch Austausch des problematischen Wassers gegen ein weniger problematisches, Mischen mit einem geeigneten anderen Wasser, Entkarbonisierung usw., liegt der zentrale Einsatz von Inhibitoren, wie in DIN 50930-6 unter 9.2 dargelegt, nahe:

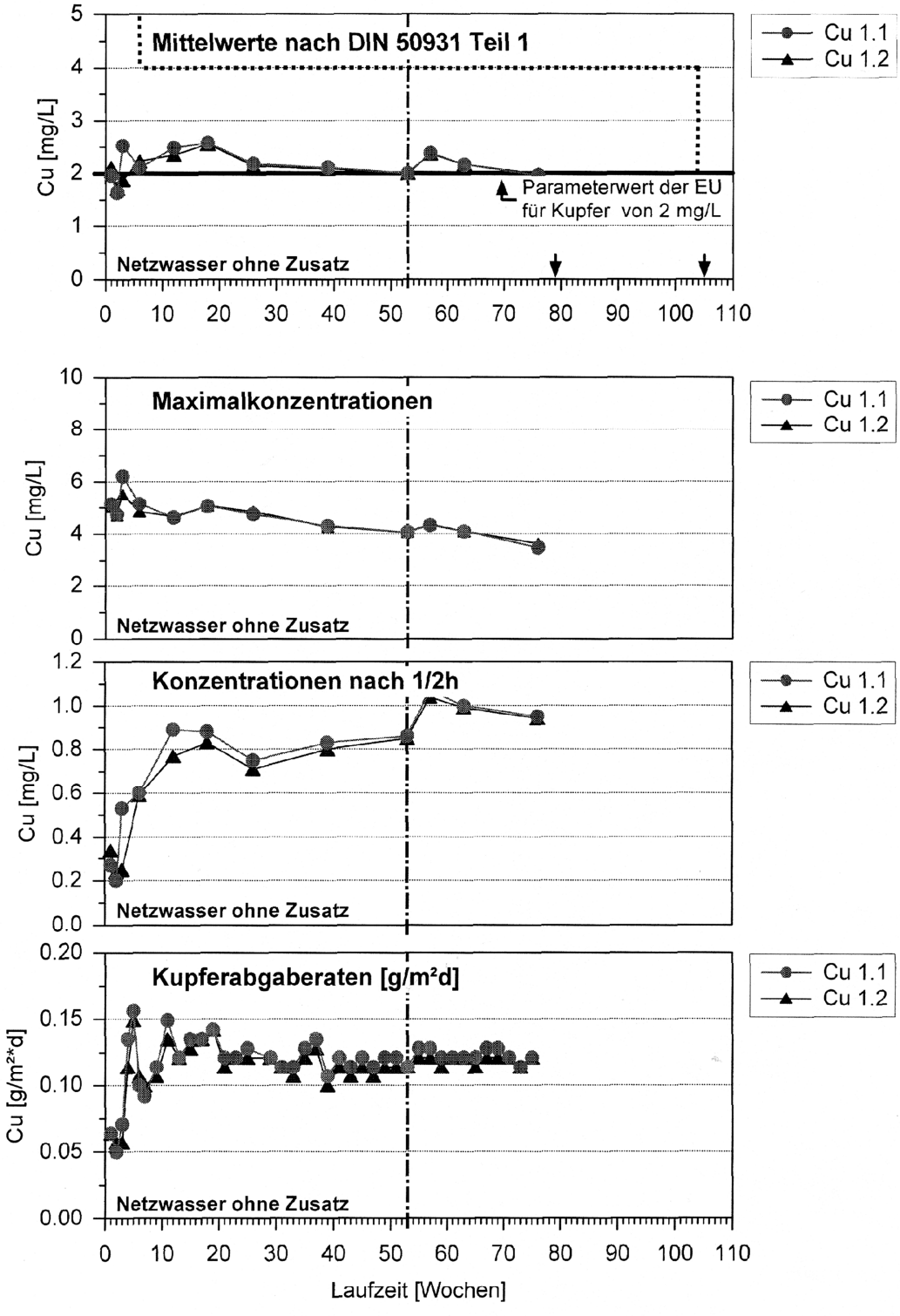
> **9.2.2 Korrosionsschutz durch Inhibitoren**
>
> Die Abgabe von Korrosionsprodukten an das Trinkwasser kann durch den Zusatz von Korrosionsinhibitoren verringert werden.
>
> ANMERKUNG (unter 9.2.2): Bei bestehenden Installationen aus Kupfer und Kupferwerkstoffen, schmelztauchverzinkten Eisenwerkstoffen sowie un- und niedriglegierten Eisenwerkstoffen unter kritischen Bedingungen können Inhibitoren eingesetzt werden.

Der seit dem 1. Januar 2003 einzuhaltende Kupfer-Wochenmittelwert M(T) von 2 mg/L Cu kann über den zentralen Einsatz von Korrosionsinhibitoren gewährleistet werden. Somit ist es naheliegend, 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 abgeschlossen 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 Ortsbegehung in einem der Wasserversorgungsunternehmen, die z.Zt. Versuche nach DIN EN 15664-1fahren, ist am besten geeignet, den technisch-wissenschaftlich hohen Stand der Versuchsdurchführung und die daraus sich ergebende Aussageprägnanz überzeugend darzulegen.

Korrosionsversuch TWV Stader Land Dollern WW Himmelpforten
Netzwasser ohne Zusatz

Kupferrohr START 14.06.2000

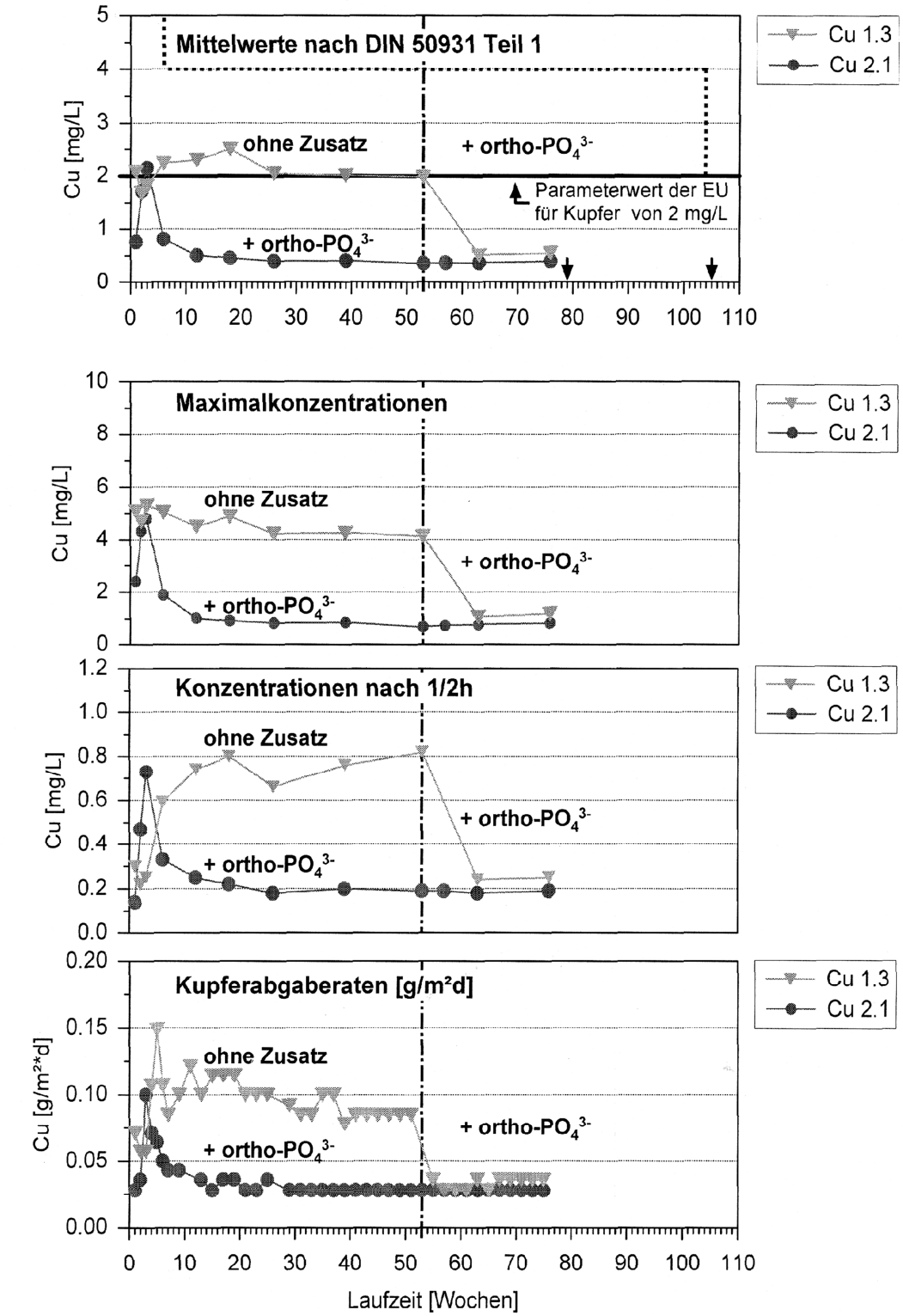


Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruhe

DVGW

Korrosionsversuch TWV Stader Land Dollern WW Himmelpforten
Netzwasser ohne/mit Zusatz

Kupferrohr START 14.06.2000



Partner der Stadt- und Wasserwerke | BKG Water Solutions

Die Angaben dieser Druckschrift entsprechen dem heutigen Stand der technischen Kenntnisse und Erfahrungen. Sie sind keine rechtliche Zusicherung bestimmter Eigenschaften oder Eignungen für einen konkreten Einsatzzweck und befreien den Verwender wegen der Fülle möglicher Einflüsse nicht von eigenen Prüfungen und entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen. Etwaige Schutzrechte sowie bestehende Gesetze und Bestimmungen sind vom Empfänger unserer Produkte in eigener Verantwortung zu beachten.

BKG Water Solutions

Sitz der Gesellschaft:
BK Giulini GmbH
Giulinistrasse 2
D - 67065 Ludwigshafen
Tel.: +49-621-5709-01
Fax: +49-621-5709-452

Standort Düsseldorf:
BK Giulini GmbH
Niederheiderstr. 22/Geb. Y20
D - 40589 Düsseldorf
Tel.: +49-211-797-9190
Fax: +49-211-798-2262Mail :

Internet: www.bkgwater.com
water.solutions@bk-giulini.com

Letzte Aktualisierung: 22.01.2012 - PS