



# *Chlorit und Chlorat in Trinkwasser*

*20. Trinkwasserfachtagung am 10.04.2025 in Donaueschingen  
Kerstin Orbach – CVUA Sigmaringen*



# Gliederung

- Chlorhaltige Verbindungen
- Desinfektion
- Bildung von Desinfektionsnebenprodukten
- Rechtliche Bewertung
- Untersuchungen am CVUA Sigmaringen
- Toxikologische Bewertung



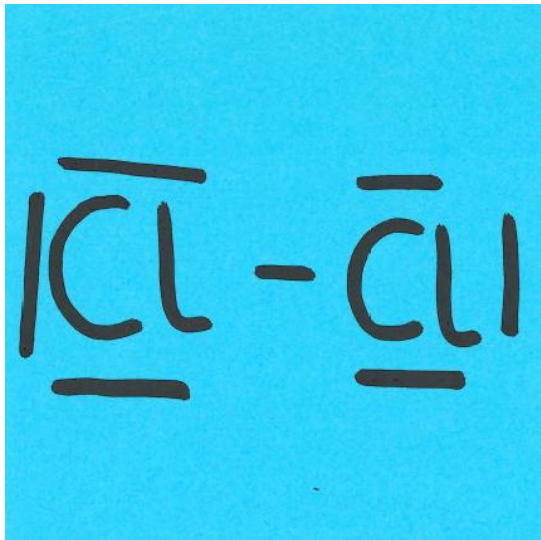
# Chlorhaltige Verbindungen

- Chlor-Molekül:  $\text{Cl}_2$

- ungeladen

- elementares Chlor

- sehr reaktiv

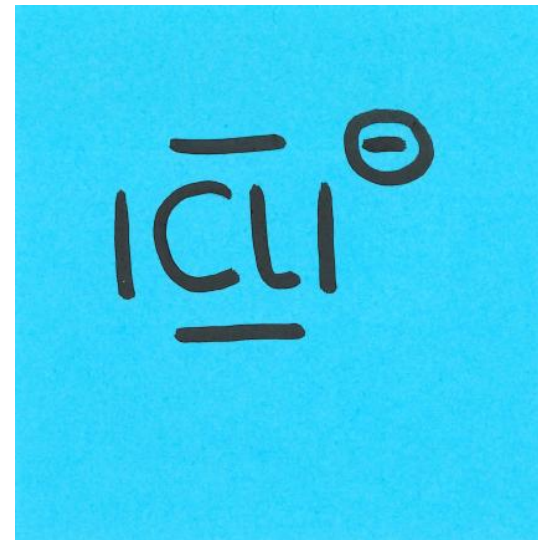


- Chlorid-Anion:  $\text{Cl}^-$

- negativ geladen

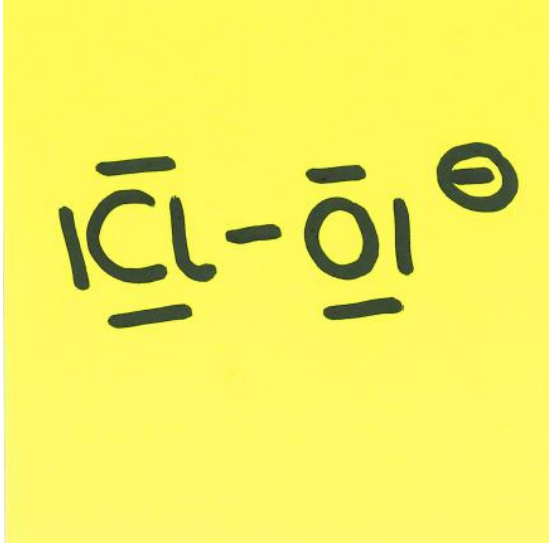
- z. B. Kochsalz ( $\text{NaCl}$ )

- Grenzwert nach TrinkwV

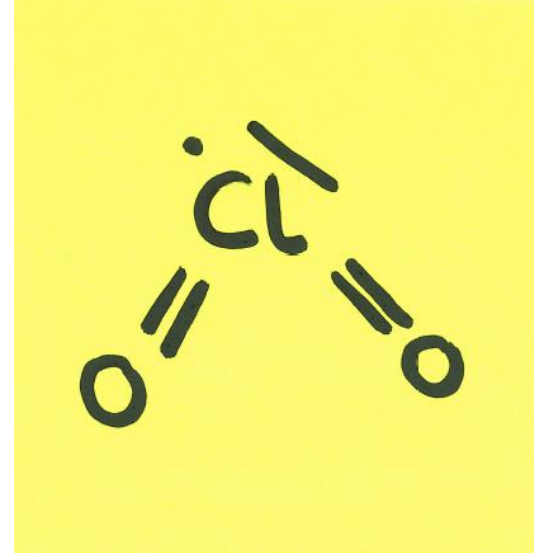


# Chlorhaltige Verbindungen

- Hypochlorit-Anion:  $\text{ClO}^-$ 
  - negativ geladen
  - sehr instabil
  - z. B.  $\text{NaClO}$



- Chlordioxid:  $\text{ClO}_2$ 
  - ungeladen
  - Einsatz als  $\text{NaClO}_2$
  - weniger giftig als  $\text{Cl}_2$



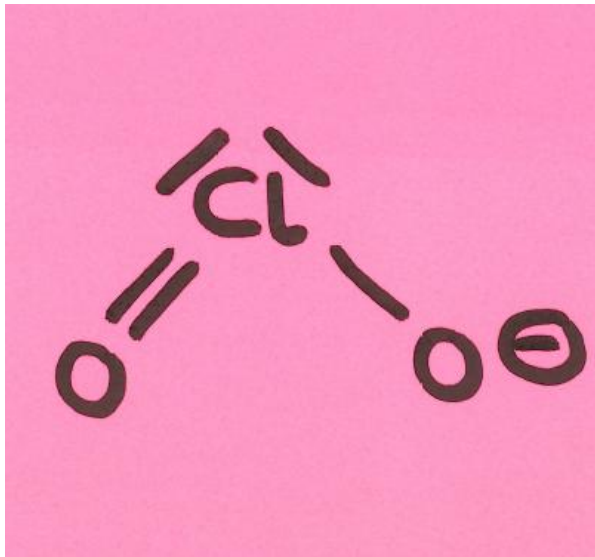
# Chlorhaltige Verbindungen

- Chlorit-Anion:  $\text{ClO}_2^-$

- negativ geladen

- leicht zersetzlich

- Grenzwert nach TrinkwV

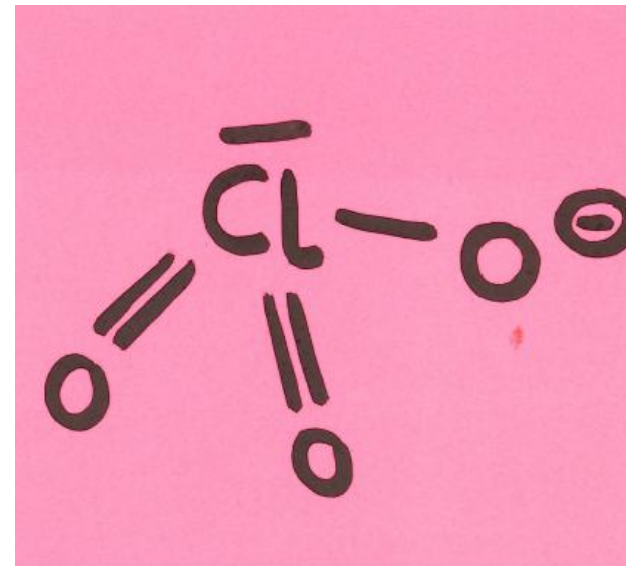


- Chlorat-Anion:  $\text{ClO}_3^-$

- negativ geladen

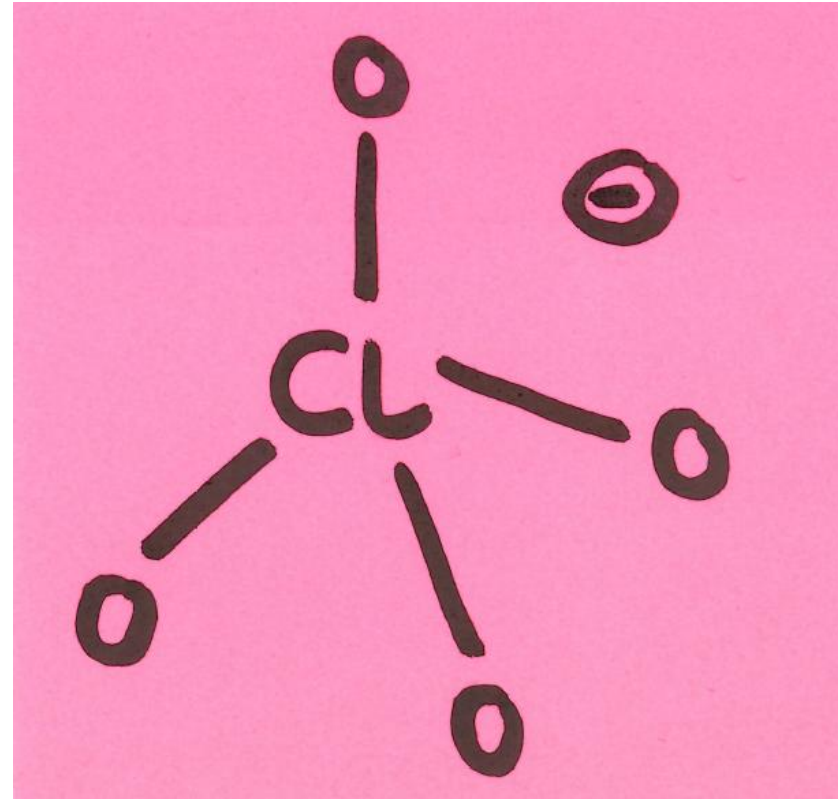
- sehr reaktiv

- Grenzwert nach TrinkwV



# Chlorhaltige Verbindungen

- Perchlorat-Anion:  $\text{ClO}_4^-$ 
  - negativ geladen
  - Trinkwasser-Leitwert



# Funktionsprinzip von Desinfektionsmitteln

- In D derzeit 5 Stoffe als Desinfektionsmittel zugelassen ( § 20 UBA-Liste)
  - Natrium- und Calciumhypochlorit
  - Chlordioxid
  - Chlor
  - Ozon
  
- wirken oxidativ = nehmen Elektronen auf
  
- entziehen chemischen Verbindungen die Elektronen
  - zerstören Proteine von potentiellen Krankheitserregern = werden unschädlich
  
- unspezifische Wirkung

# Desinfektion – UBA-Liste nach § 20 TrinkwV

- Maximal zulässige Zugabe von Aufbereitungsstoffen
  - Konzentration eines mit Grenzwert versehenen gesundheitsrelevanten Parameters darf nicht um mehr als 10 % erhöht werden
  - Grenzwert selbst darf nicht überschritten werden
  - richtet sich nach technisch notwendiger Menge + Gehalt an Verunreinigungen
- Zusätzlich Angaben der Referenzzugaben der a. a. R. d. T.
- Minimierungsgebot nach § 7 Abs. 4 TrinkwV
  - Alara (As low as reasonably achievable)

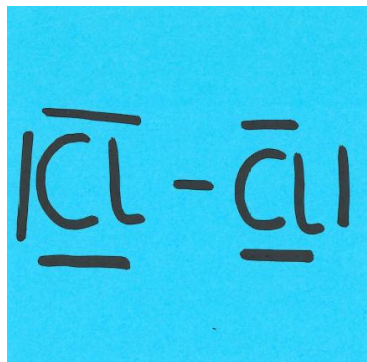


# Desinfektion – UBA-Liste nach § 20 TrinkwV

- Wenn mehrere geeignete Aufbereitungsstoffe/-produkte zur Verfügung stehen
  - diejenigen, die im Vergleich den geringeren Gehalt an Verunreinigungen aufweisen
  - oder toxikologisch weniger bedenklich sind
- Wenn zur Desinfektion mehrere Desinfektionsverfahren zur Verfügung stehen
  - Verfahren wählen, das geringere Belastung an unerwünschten Nebenprodukten erzeugt
  - Wenn keine Desinfektionskapazität aufrecht erhalten werden soll, Alternativen für Chlor und Chlordioxid prüfen

# Bildung von Desinfektionsnebenprodukten

- Einsatz von Chlor-Gas

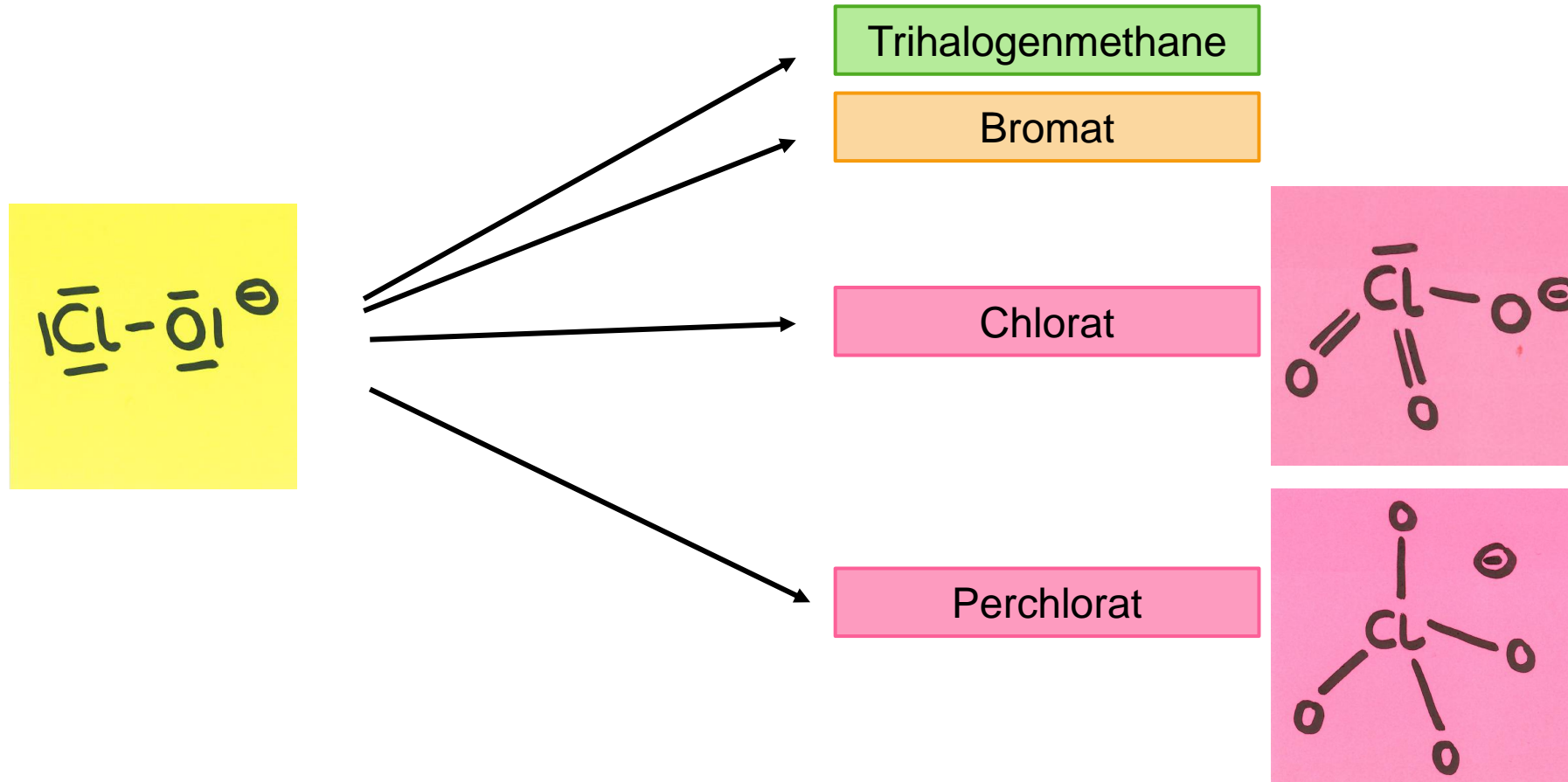


Trihalogenmethane

- Desinfektion mit  $\text{Cl}_2$  nicht ursächlich für Bildung Chlorit und Chlorat

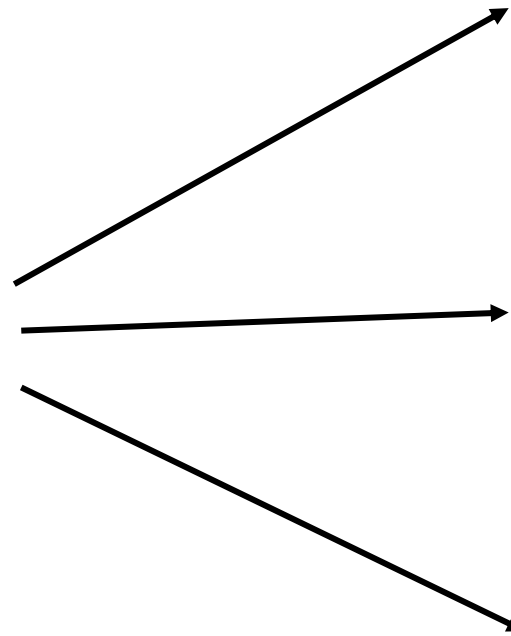
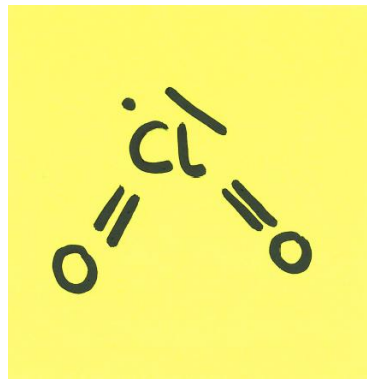
# Bildung von Desinfektionsnebenprodukten

- Einsatz von Calcium- oder Natriumhypochlorit

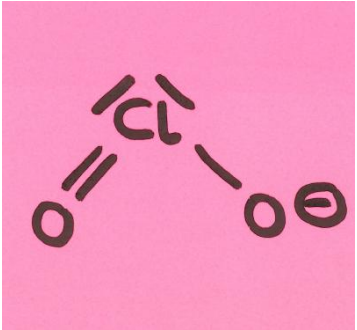


# Bildung von Desinfektionsnebenprodukten

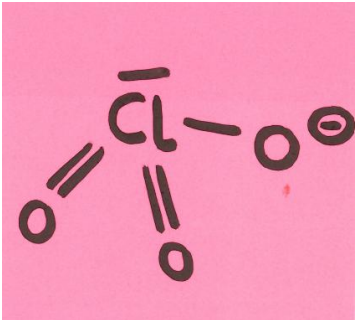
- Einsatz von Chlordioxid



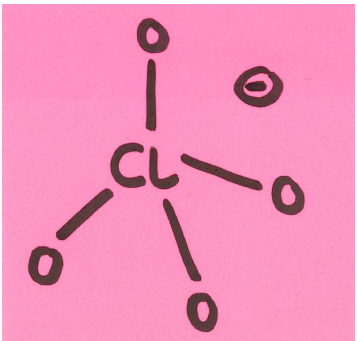
Chlorit



Chlorat



Perchlorat



# Besonderheiten bei der Desinfektion

- Die 10 %-Regel für Chlorat bleibt außer Betracht, wenn anders die Desinfektion nicht gewährleistet werden kann.
  - Calcium- und Natriumhypochlorit
  - Chlordioxid
  
- Der Wert für Chlorit gilt als eingehalten, wenn nicht mehr als 0,2 mg/l Chlordioxid zugegeben werden
  - Chlordioxid

# Rechtliche Bewertung von Desinfektionsnebenprodukten

Parameter	Grenzwert
Bromat	0,010 mg/L
<b>Chlorat</b>	<b>0,070 mg/L</b>
<b>Chlorit</b>	<b>0,20 mg/L</b>
Halogenessigsäuren (HAA-5)	0,060 mg/L
Trihalogenmethane	0,050 mg/L

## Chlorat – Dauer der Anwendung

- Grenzwert für dauerhafte Dosierung: 0,070 mg/L
- Zeitweise Dosierung: 0,20 mg/L  
→ oder nicht mehr als 0,20 mg/L ClO<sub>2</sub>
- Zur Gefahrenabwehr: 0,70 mg/L  
→ nur bei Einsatz von Hypochlorit

# Rechtliche Bewertung von Desinfektionsnebenprodukten

Parameter	Grenzwert	Referenzwert
Bromat	0,010 mg/L	
<b>Chlorat</b>	<b>0,070 mg/L</b>	<b>0,020 mg/L</b>
<b>Chlorit</b>	<b>0,20 mg/L</b>	<b>0,060 mg/L</b>
Halogenessigsäuren (HAA-5)	0,060 mg/L	0,010 mg/L
Trihalogenmethane	0,050 mg/L	0,010 mg/L
	<b>Trinkwasser-Leitwert</b>	
Perchlorat	0,005 mg/L	



# Referenzwerte für Chlorat und Chlorit

- § 41 Absatz 3 TrinkwV: Stelle der Probennahme

(3) Der Betreiber einer **zentralen Wasserversorgungsanlage** oder einer **dezentralen Wasserversorgungsanlage** kann nach Abschluss der Aufbereitung **am Ausgang des Wasserwerks oder im Verteilungsnetz** untersuchen, ob der **jeweilige Referenzwert, der für einen der Parameter Chlorat, Chlorit, Halogenessigsäuren oder Trihalogenmethane in den Bemerkungen in Anlage 2 Teil II genannt ist, überschritten wird.** Wird dieser Referenzwert nicht überschritten, gilt der jeweilige Grenzwert nach Anlage 2 Teil II an der Stelle der Einhaltung der Anforderungen nach § 10 als eingehalten.

- § 10 TrinkwV: Stelle der Einhaltung der Anforderungen
  - Trinkwasser, das auf Leitungswegen bereitgestellt wird, am Austritt aus den Entnahmestellen für Trinkwasser

# Toxikologische Effekte

## ■ Chlorat

- akut: Blut kann Sauerstoff nur eingeschränkt aufnehmen, möglicherweise Nierenversagen
- chronisch: Hemmung der Iodaufnahme



## ■ Chlorit

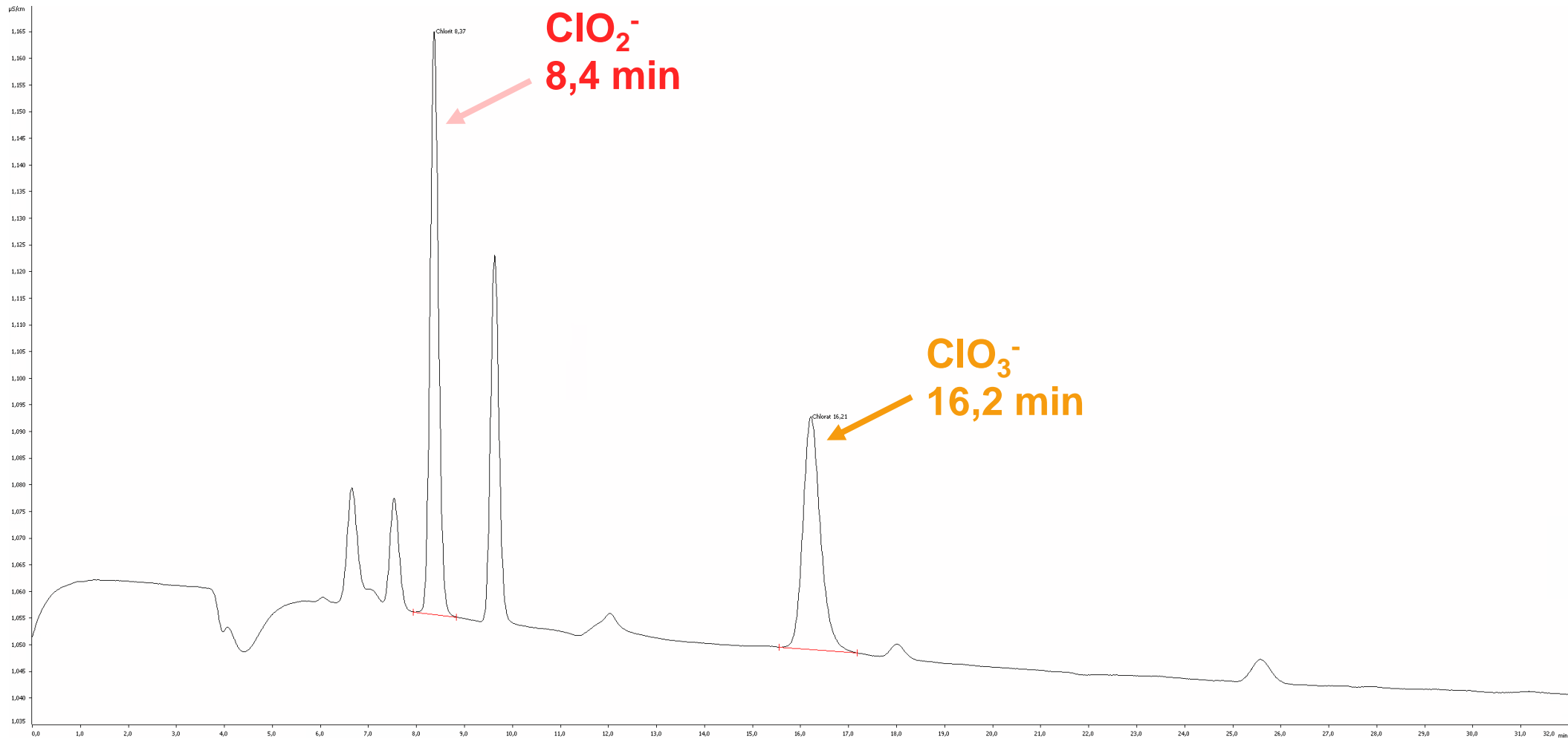
- akut: Irritation des Verdauungstraktes, Blut kann Sauerstoff nur eingeschränkt aufnehmen
- chronisch: Negative Auswirkungen auf die neurologische Entwicklung (z. B. Abnahme der Hirnzellen) → nur im Tierversuch
- Datenlage schlechter als zu Chlorat, Unterschiede Tier und Mensch



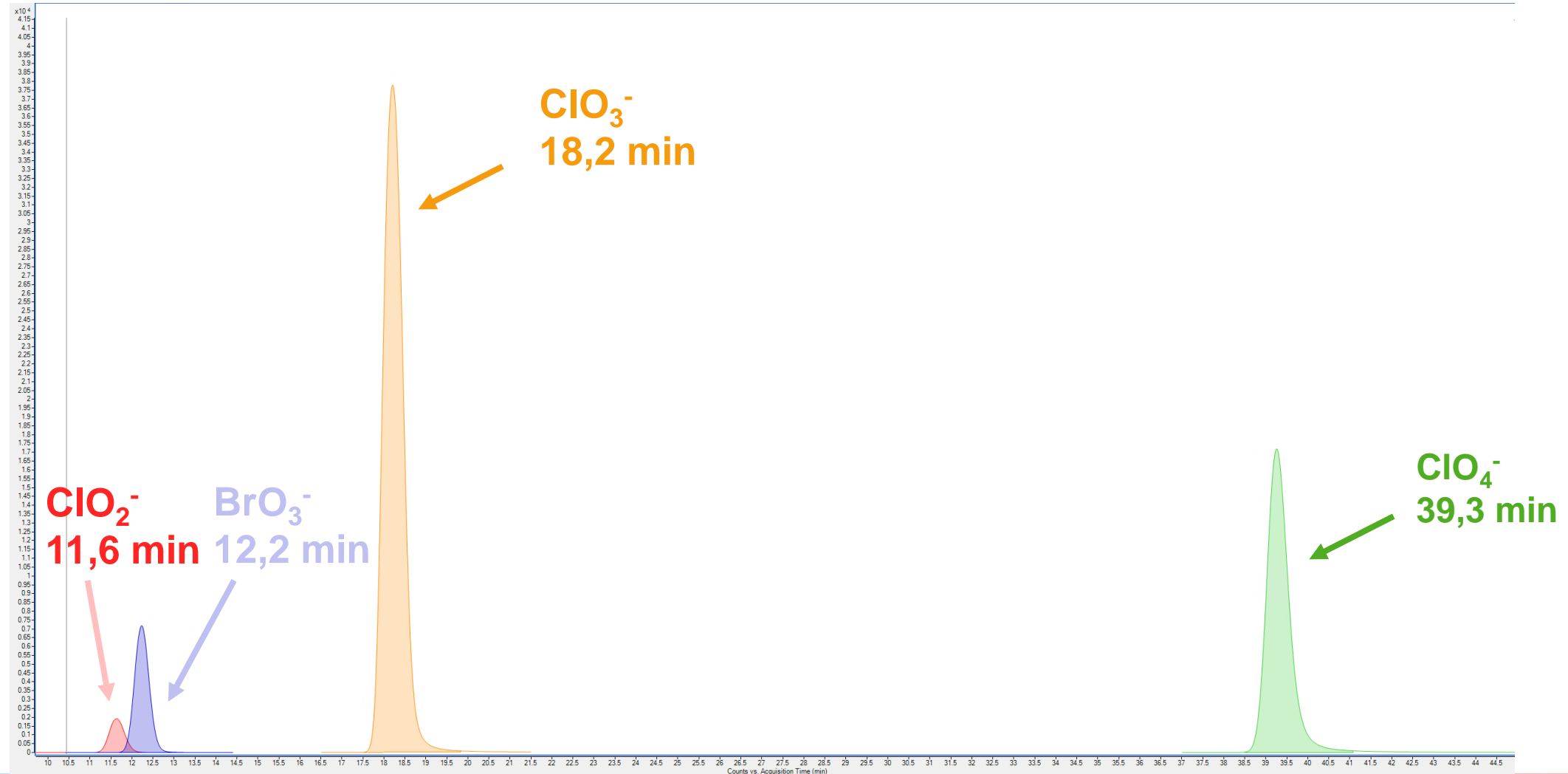
# Analytik am CVUA Sigmaringen

- Ausnutzen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Parameter und Probe
  - Untersuchungsmaterial: Wasser
  - Parameter: liegen als (An)Ionen vor
  - Untersuchungsmethode: Ionenchromatographie
- Wässrige Probe kann direkt zur Analytik eingesetzt werden
  - keine aufwändige Vorbereitung
- Trennung durch ionische Wechselwirkungen (positive und negative Ladung)
  - Chlorit und Chlorat werden von anderen Bestandteilen separiert

# Ionenchromatographie mit Leitfähigkeit



# Ionenchromatographie mit Massenspektrometer



# Analytik am CVUA Sigmaringen

- Warum zwei Methoden?
  - Massenspektrometer neu
  - kann niedrigere Gehalte bestimmen (LF 0,020 mg/L, MS 0,0001 mg/L)
  - zusätzliche Absicherung durch Masse
  
- Seit März 2025
  - beide Methoden am CVUA Sigmaringen akkreditiert und aktiv
  - interne Gegenmessung möglich

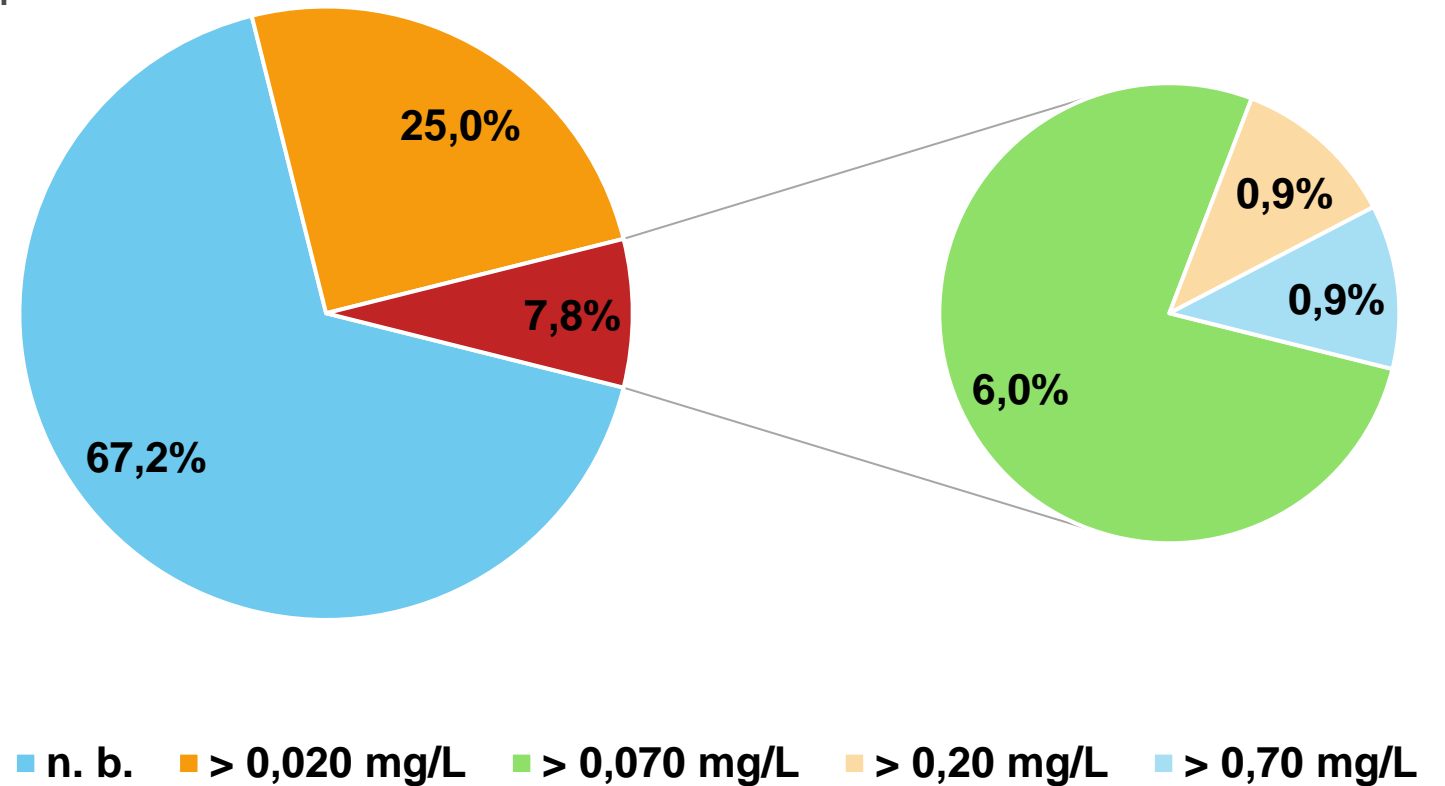
# Untersuchungsergebnisse 2024

- 2024 am CVUA Sigmaringen 116 Proben auf Chlorit und Chlorat untersucht  
→ teils Absicherung durch CVUA S (frühere Akkreditierung)
- a-, b- und c-Anlagen
- Chlorit:
  - 26 Proben Chlorit bestimmbar
  - 3 Proben Gehalte > 0,20 mg/L
  - Maximum 0,22 mg/L

# Untersuchungsergebnisse 2024

- Chlorat:
  - 78 Proben nicht bestimmbar
  - 38 Proben bestimmbar
- Über 90 % aller Proben im gesetzlichen Rahmen

Untersuchung von Proben auf Chlorat 2024





# Extrembefunde an den CVUAs

- Seit 2019 jährliches Kleinanlagenprojekt
  - Kooperation zwischen CVUA S und CVUA SIG
- Im Vergleich zu zentralen Wasserversorgungen deutlich häufiger auffällig
- Besonders häufig auffällig
  - Mikrobiologie
  - Desinfektionsnebenprodukte (vor allem Chlorat)



# Extrembefunde an den CVUAs

- Extrembefunde:

- 2020: 3,98 mg/L Chlorat

- 2021: 3,31 mg/L Chlorat

- 2024: 69,3 mg/L Chlorat



- Was bedeutet das für den Verbraucher?

- Toxikologische Bewertung: EFSA (2015) und BfR (2018)

- Langfristig tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (Tolerable Daily Intake = TDI) 3 µg pro kg Körpergewicht

- bei kurzfristiger Belastung duldbare Menge (Akute Referenzdosis = ARfD) 36 µg pro kg Körpergewicht

# Toxikologische Einordnung der Chlorat-Gehalte

	Erwachsene 60 kg 2 L Wasser pro Tag	Kleinkinder 10 kg 1 L Wasser pro Tag
TDI	90 µg/L	30 µg/L
ARfD	<b>1080 µg/L</b>	360 µg/L

Bei 69,7 mg/L Chlorat	Erwachsene 60 kg 2 L Wasser pro Tag	Kleinkinder 10 kg 1 L Wasser pro Tag
TDI	77 444 %	232 333 %
ARfD	<b>6 454 %</b>	19 361

# Extrembefunde an den CVUAs - Ursachenforschung

- Desinfektion mit Hypochlorit-Lösungen
  - Entsteht bereits bei Herstellung (max. 5,4 % Chlorat erlaubt)
  - weitere Bildung im Wasserwerk = mehr Chlorat, weniger Hypochlorit
- Natriumhypochlorit-Lösungen sind nur begrenzt stabil!
  - sehr stark abhängig von Temperatur und Standzeit
- Realität bei Kleinanlagen
  - Lagerung bei Raumtemperatur, zu große Gebinde
  - Chloratbildung gefördert, Zugabe von Chlorat statt Hypochlorit
  - „Panik“: „ schnell nochmal desinfizieren“



# Praxistipp – Akkreditierte Ergebnisse

- Chlorit und Chlorat seit 2023 Parameter der TrinkwV
  - Neuakkreditierung durch die DAkkS notwendig
  - Begutachtung erforderlich
  - Verfahren bei der DAkkS dauern sehr lang
  - möglich, dass noch nicht alle Labore akkreditiert
  
- Muss im Gutachten kenntlich gemacht werden
  - kein Abgleich mit Grenzwert
  - nicht immer gut zu erkennen
  - im Zweifelsfall beim Labor nachfragen

## Fazit und Ausblick

- Untersuchungen sinnvoll und wichtig
  - Befunde für Chlorit und Chlorat
- Bei Kleinanlagen deutlich häufiger Überschreitungen
  - teils toxikologisch bedenkliche Gehalte
- Überschreitungen bei großen Wasserversorgern meistens nah am Grenzwert
  - Einstellungen prüfen
- Analytik wird an den CVUAs weiter entwickelt



Herzlichen Dank  
für Ihre  
Aufmerksamkeit!

# Bildquellen

- Blutzellen: [https://cdn.pixabay.com/photo/2024/10/20/08/24/ai-generated-9134381\\_1280.jpg](https://cdn.pixabay.com/photo/2024/10/20/08/24/ai-generated-9134381_1280.jpg)
- Verdauungssystem: [https://cdn.pixabay.com/photo/2024/05/15/06/16/abdomen-8762848\\_1280.jpg](https://cdn.pixabay.com/photo/2024/05/15/06/16/abdomen-8762848_1280.jpg)
- Sonne: [https://cdn.pixabay.com/photo/2014/04/02/10/54/sun-304872\\_1280.png](https://cdn.pixabay.com/photo/2014/04/02/10/54/sun-304872_1280.png)
- Giftig-Symbol: [https://cdn.pixabay.com/photo/2017/08/25/08/39/sign-2679430\\_1280.png](https://cdn.pixabay.com/photo/2017/08/25/08/39/sign-2679430_1280.png)
- Petrischalen: [https://cdn.pixabay.com/photo/2014/02/17/13/12/microbiology-268103\\_1280.jpg](https://cdn.pixabay.com/photo/2014/02/17/13/12/microbiology-268103_1280.jpg)



# Quellen

- [https://www.umweltbundesamt.de/trinkwasserdesinfektionsmittel#allgemeine-informationen-](https://www.umweltbundesamt.de/trinkwasserdesinfektionsmittel#allgemeine-informationen)
- Bekanntmachung der Liste zulässiger Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 20 der Trinkwasserverordnung (Stand: Januar 2023)
- Scientific Opinion, Risks for public health related to the presence of chlorate in food, EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy, EFSA Journal 2015;13(6):4135
- Der Eintrag von Chlorat in die Nahrungskette sollte reduziert werden, Aktualisierte Stellungnahme Nr. 007/2018 des BfR vom 15. Februar 2018
- Untersuchungsergebnisse und Diagramme CVUAs Baden-Württemberg