

Dr. Eckart Hitsch  
Salzburg AG - Wasserlabor

### Blei-, Kupfer- und Nickelgehalte im Trinkwasser

In der Österreichischen Trinkwasserverordnung sind, wie in der EU Trinkwasserverordnung, die Grenzwerte für die Gehalte der Schwermetallionen Blei Kupfer und Nickel mit der Anmerkung versehen: „Der Wert gilt für eine Probe von Wasser für den menschlichen Gebrauch, die mit einem geeigneten Probenahmeverfahren an der Wasserentnahmestelle in der Weise entnommen wird, daß sich eine für die durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch Verbraucher repräsentative Probe ergibt.“ Bei der Wasserentnahmestelle wird es sich in der Regel um einen Zapfhahn in einer Wohnung oder einer öffentlichen Einrichtung handeln.

Aus dieser Formulierung geht hervor, daß zur Beurteilung einer Wasserprobe hinsichtlich der Einhaltung der gegenständlichen Grenzwerte nicht einfach jede Wasserprobe herangezogen werden kann. Vielmehr wird auf ein geeignetes Probenahmeverfahren verwiesen, dessen Veröffentlichung die EU bereits 1998 in Aussicht gestellt hat, das aber noch immer nicht erschienen ist. Theoretisch müßte in einem Haushalt eine Woche lang von jeder Wassermenge, die für Genußzwecke und zur Speisenzubereitung verwendet werden soll, eine aliquote Probemenge abgezweigt und in einem Sammelgefäß gesammelt werden. Da dies in der Praxis normalerweise nicht durchführbar ist, wird versucht, eine praktikable Probenahmeprozedur zu definieren, deren Ergebnis dem gewünschten Ziel der EU-Verordnung möglichst nahe kommt.

Ein wesentlicher Teil des Problems liegt darin, daß die metallischen Werkstoffe der Rohre und Armaturen vor allem während Stagnationsperioden mit dem enthaltenen Wasser fortschreitend reagieren, sodaß der Gehalt an in Lösung gegangenen Metallionen bis zu einem gewissen Grad von der Stagnationsdauer abhängt. In einem aus mehreren metallischen Werkstoffen bestehenden Hausinstallationssystem ( z.B. Rohre aus verzinktem Stahl oder aus Kupfer oder aus Blei, Wasserzählergehäuse und Absperrarmaturen aus Messing oder Rotguß, Auslaufarmatur aus verchromtem Messing) bildet sich in jedem dieser Teilbereiche bei der Stagnation ein anderes Profil an Schwermetallionen in der jeweils enthaltenen Teilmenge des Bauteilinhalt aus. Durch gezielte Entnahme kleiner Probemengen (größenordnungsmäßig etwa 20 ml, mehr werden zur chemischen Schwermetallbestimmung nicht gebraucht) aus dem nach einer Stagnationsperiode auslaufenden Wasser können in diesen Teilproben wesentliche Unterschiede im Spektrum und dem Konzentrationsniveau der Schwermetallgehalte festgestellt werden.

Bei der praktischen Wasserentnahme im Haushalt werden jedoch durch die üblicherweise vorkommenden Entnahmemengen (in der Regel mehr als zumindest 1/8 Liter) diese Konzentrationsunterschiede verwischt und verdünnt. Das Wasser wird auch nur in diesem Verdünnungszustand genossen.

Sowohl von der Österreichischen Agentur für Ernährungssicherheit als auch der ÖVGW wurde daher die Empfehlung ausgesprochen, bei der Probenahme zum Zweck der Bestimmung der Konzentration an Schwermetallen im Leitungswasser jedenfalls ein Mindestprobemenge von 1 Liter zu ziehen, unabhängig davon, ob das in der Leitung stagnierende Wasser oder das nach ausgiebigem Spülen austretende frische Wasser untersucht werden sollen.

Bereits im Jahr des Wassers 2003 wurde von der Drogeriekette dm ein Trinkwassertest angeboten. Mehr als 5000 Konsumenten haben von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht. Mit Unterstützung des

Landwirtschaftsministeriums wurde dieser Test im Jahr 2004 fortgesetzt. Die Testaktion 2004 wird in Zusammenarbeit von Post, AQUA Wassermarketing und Seibersdorf Research durchgeführt. Bei allen Postämtern können die entsprechenden Testkits um € 45,- noch immer erworben werden. Die dem Test beiliegende Gebrauchsanweisung empfiehlt, das Probengefäß mit dem ersten Wasser des Tages aus dem Wasserhahn, ohne vorhergehender Spülung, zu füllen. Die Wasserproben werden dann mittels eines vorbereiteten Kouverts an Seibersdorf Research eingesandt und nach etwa 4 Wochen erhält man das Ergebnis der Schwermetalluntersuchungen per Post zugesandt.

Mit dieser Aktion wird dem Konsumenten die Möglichkeit geboten, die **Wasserqualität in der Hausinstallation** zu überprüfen. Leider ist der Hinweis auf die Hausinstallation bei vielen Berichten unterblieben, weshalb manche Konsumenten verunsichert wurden, weil sie annahmen, es gehe um die Beurteilung des Trinkwassers als solchem. Das Problem besteht darin, daß durch die geringe Probemenge von 50 ml, ohne Spülung entnommen, nur das Wasservolumen aus dem Wasserhahn erfaßt wird.

Aus einer Reihe von Meldungen an die ÖVGW wurde bekannt, daß in zahlreichen Proben Schwermetallgehalte von Blei und Nickel festgestellt wurden, die zum Teil erheblich über den Parameterwerten (=Grenzwerten) der Trinkwasserverordnung liegen. Beide Metalle wurden auch in Wasser aus Hausinstallationssystemen gefunden, deren Rohrmaterial sicher weder aus Blei noch aus Nickel besteht. Die Verunsicherung über die Bedeutung dieser Werte war daher erheblich.

Inzwischen ist ein Teil der gewonnenen Untersuchungsergebnisse aus über 15.000 eingesandten Proben in einer Pressekonferenz vorgestellt worden. Die Veröffentlichung im Internet ist für Mitte 2005 angekündigt.

Woher stammen diese Schwermetalle im Wasser?

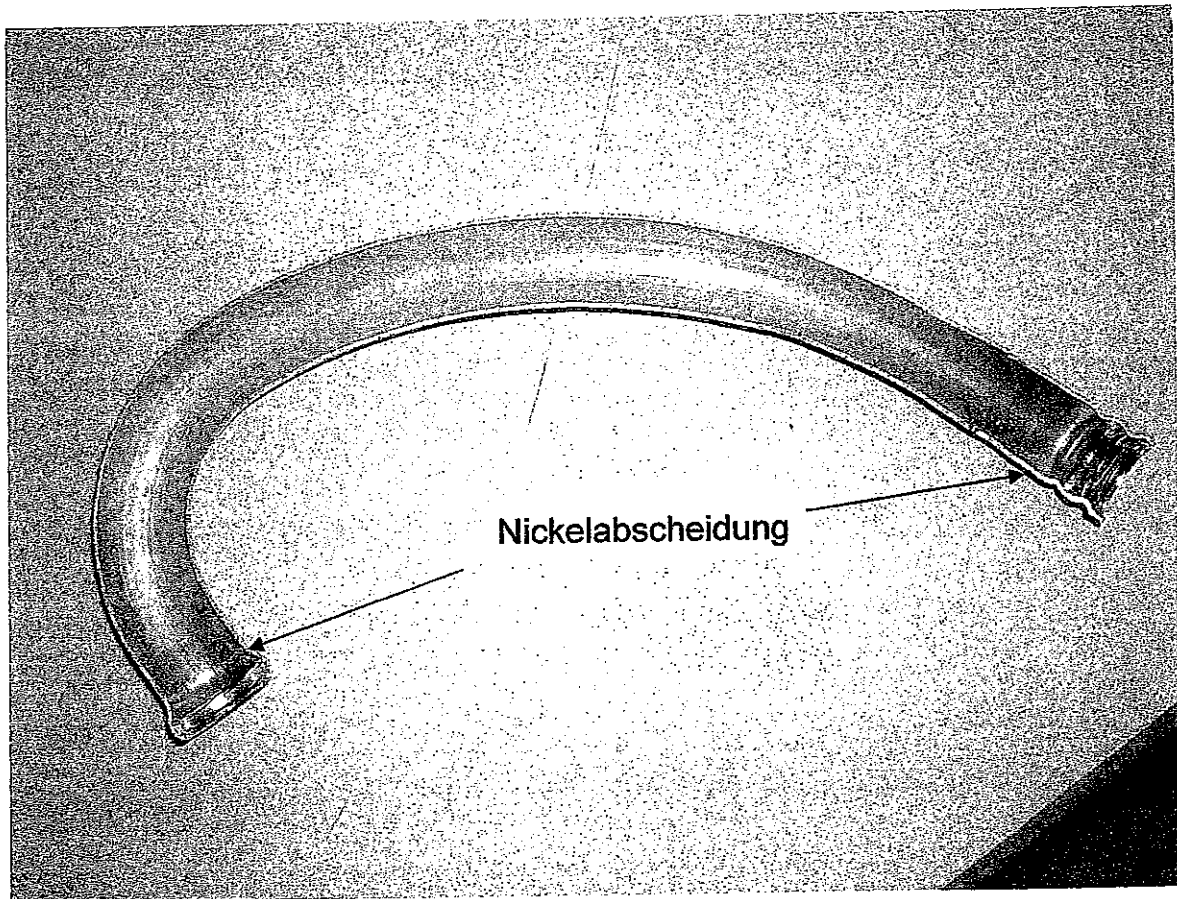
Durch die Art der Probenziehung ist klar, daß die Wasserproben in den meisten Fällen aus den Armaturen im Haushalt stammen. Die „Wasserhähne“ haben je nach Qualität der Armatur jedenfalls einen Korpus aus Messing oder Rotguß, auch wenn sie außen verchromt sind.

Messing ist ein Kupferbasiswerkstoff aus ca. 60% Kupfer und 37% Zink. Zur Erleichterung der spanabhebenden Bearbeitung enthielt dieses Messing ca. 3% Blei, sowie geringere Mengen an Nickel, Arsen und anderen Elementen. Während alle anderen Elemente im Legierungsgefüge im Kupfer gelöst sind und dadurch kaum im Wasser in Lösung gehen, liegt das Blei bestimmungsgemäß als Element an den Korngrenzen des Gefüges vor und verhält sich dort so, wie sich Blei auch in Bleileitungen verhält, das heißt es geht in Lösung.

Rotguß ist ein Kupferbasiswerkstoff, der aus über 84% Kupfer sowie je ca. 5% Zink, Zinn und Blei sowie ca. 1,5% Nickel besteht. Auch in dieser Legierung hat das Blei ausschließlich die Funktion des Spanbrechers bei der Bearbeitung in Drehmaschinen und kann auch hier in Lösung gehen. Aber auch hier ist wie im Messing das Nickel im Kupfer gelöst und geht daher kaum in Lösung.

Das in den Wasserproben gefundene Nickel stammt aus einer anderen Quelle: Um einen Messing- oder Rotgußbauteil galvanisch verchromen zu können, muß die zu verchromende Oberfläche, also die Außenseite des Bauteils, zunächst auf galvanischem Wege mit einer Kupferschicht, dann mit einer Nickelschicht und zuletzt mit der Chromschicht bedeckt werden. Nun zeigt es sich in der Praxis, daß aus bisher ungeklärten Gründen bei der galvanischen Abscheidung dieser Metallschichten es auch zu einer an sich nicht notwendigen, aber bisher unvermeidbaren Abscheidung der Metalle im Innern der Bauteile kommt. Und zwar dringt Kupfer am weitesten in das Rohrinne ein, Nickel nicht ganz so weit und Chrom fast gar nicht. (Siehe Bild). Man hat daher im Inneren eines verchromten Bauteiles von

Rand her gesehen zunächst eine reine Chromschicht, dann eine reine Nickelschicht, eine reine Kupferschicht und schließlich das Messing, in dem Blei elementar suspendiert ist, nebeneinander vorliegen. Da diese Metallschichten miteinander elektrisch leitend verbunden sind, liegen die Bedingungen für die Ausbildung von Lokalelementen vor, bei denen Nickel und Blei die unedelsten Metalle sind und daher in Lösung gehen.



Schwenkrohr einer Mischbatterie, aufgeschnitten

(Objekt zur Verfügung gestellt von BWT-AG, Mondsee)

Wenn man also bei der Entnahme von Wasserproben so vorgeht, daß man nur genau das Wasservolumen entnimmt, das am Ende des Schwenkrohres der Mischbatterie über Nacht in diesem stagnierte, so wird man in dieser Wasserprobe Nickel gelöst und Blei gelöst oder suspendiert vorfinden. Nur ist deren Konzentration nicht relevant für die Beurteilung des vom Konsumenten bezogenen Wassers im Sinne der Trinkwasserverordnung, da diese ein Probenahmeverfahren vorschreibt, das eine für die durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch Verbraucher repräsentative Probe ergibt.

Das durch die geschilderte Probenaktion aufgezeigte Nickelproblem ist kein Problem der Wasserversorger sondern ein Problem der Armaturenhersteller. Für den Wasserverbraucher bedeutsam ist jedoch, daß die geschilderte wasserbenetzte Problemzone in der Sanitärarmatur ins Verhältnis gesetzt werden muß zur in einer Hausinstallation insgesamt wasserbenetzten Oberfläche. In der aus 2001 stammenden, in Hinblick auf die Anforderungen der neue Trinkwasserverordnung adaptierte deutsche Norm DIN 50 930 Teil 6 wird diesbezüglich ein sogenannter Installationsparameter B für Installationskomponenten festgelegt, mit dem der Oberflächenanteil des betreffenden Bauteils in die gesamte innere Oberfläche des Installationssystems eingeht. Für die Sanitärarmaturen beträgt dieser Wert B 0,04, das bedeutet, daß die innere Oberfläche von Sanitärarmaturen in der Regel etwa

2,5 % der gesamten inneren Oberfläche des Installationssystems ausmacht. Und nur mit diesem geringen Prozentsatz sind die an Materialproben ermittelten Löslichkeiten von Schwermetallen zu berücksichtigen. Die genannte Norm läßt einen Bedeckungsgrad der inneren Oberfläche von Sanitärarmaturen mit Nickel bis zu 20 % zu.

Von einem Marktteilnehmer in den USA wird berichtet, daß in Kalifornien diese 20 % Nickelbedeckung in Armaturen nicht mehr zugelassen seien und die Armaturenhersteller daher daran arbeiten, diese Nickelbedeckung zu vermeiden oder nachträglich wieder zu entfernen.

Mit der genannten deutschen Norm wurden auch verschärfte Anforderungen an die Kupferlegierungen in Kraft gesetzt. So wurde für Rohrarmaturen und Rohrverbinder aus Messing der zulässige Gehalt an Blei von 3,5 auf 2,2 % gesenkt, für Rotguß wurde der zulässige Gehalt an Blei von 5,0 auf 3,0 % und für Nickel von 1,5 auf 0,6 % gesenkt. Reines Nickel ist bei Kontakt mit Trinkwasser überhaupt nicht zulässig, außer bis zu 20 % der Innenfläche von Sanitärarmaturen.

Aus den aufgezeigten Zusammenhängen ist ersichtlich, daß die Nickelproblematik im Trinkwasser im Allgemeinen kein Problem des Wasserversorgers, etwa wegen mangelnder Rohwasserqualität ist, sondern ein Problem, das erst in den Sanitärarmaturen entsteht. Man muß davon ausgehen, daß die Bleiproblematik in älteren Armaturen größer ist, als in Armaturen, die aus den der neuen DIN 50 930 Teil 6 entsprechenden hochwertigen Legierungen hergestellt sind. Aus dem Ausland werden allerdings auch zur Zeit noch Armaturen aus höher Blei- und Nickel-haltigen Legierungen auf den Markt geworfen, so daß es schon aus diesem Grunde äußerst sinnvoll ist, nur Armaturen einzusetzen, die das Prüfzeichen einer anerkannten Zertifizierungsstelle tragen, z.B. das ÖVGW- Prüfzeichen.

Es muß aber auch in Erinnerung gerufen werden, daß die Korrosionsvorgänge, die zum Übergang von Schwermetallen aus den Kupferlegierungen in das Wasser führen, nicht nur von der Zusammensetzung der Kupferlegierung, sondern auch von den Eigenschaften des Wassers abhängen. Diesbezüglich sind die Anforderungen der Trinkwasserverordnung auf den ersten Blick nicht eindeutig genug. Und zwar enthält der Anhang I, Teil C – Indikatorparameter – bei den Indikatorparametern Chlorid, Sulfat, Leitfähigkeit und Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert) neben dem Zahlenwert die Anmerkung „Das Wasser sollte nicht korrosiv wirken“. Durch die Verwendung des Wortes „sollte“ gibt es immer wieder Auseinandersetzungen, ob diese Forderung zwingend ist. Die Sache wird erst eindeutig, wenn man § 5, Absatz 1 der TWV mit heranzieht, der lautet: „Der Betreiber einer Wasserversorgungsanlage hat die Wasserversorgungsanlage dem Stand der Technik entsprechend zu errichten, in ordnungsgemäßen Zustand zu halten und vorzusorgen, daß eine negative Beeinflussung des Wassers hintangehalten wird. Da die Korrosion nicht nur die Rohrleitungswerkstoffe angreift, sondern auch das Wasser durch das in Lösung gehen von Schwermetallen negativ beeinflußt, hat der Betreiber der Wasserversorgungsanlage dafür zu sorgen, daß das abgegebene Trinkwasser in korrosionschemischer Hinsicht innerhalb des durch die Regeln der Technik abgesteckten Rahmens liegt, beziehungsweise daß der Wasserversorger die Wasserverbraucher in geeigneter Weise vor der Verwendung nicht geeigneter Installationsmaterialien warnt.

Das korrosionschemische Verhalten seines Wassers erfährt man allerdings nur im Zuge einer sogenannten technischen Wasseranalyse, bei der über die Parameter der normalen chemischen Wasseranalyse hinaus weitere Parameter bestimmt werden müssen, aus denen dann die Korrosionskoeffizienten für die verschiedenen metallischen Werkstoffe berechnet werden. Darüber hinaus ist dabei auch die Lage des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes für das zu begutachtende Wasser zu bestimmen und zu bewerten. Jeder Wasserversorger sollte schon im Interesse einer Abwehr möglicher Regreßforderungen in der Lage sein, die korrosionschemischen Eigenschaften seines Wassers auf Anfrage bekannt zu geben. Es wird daher jedem Wasserversorger dringend empfohlen, spätestens bei der nächsten fälligen Volluntersuchung des Trinkwassers die korrosionschemische Bewertung des Wassers nach DIN 50 930 Teile 1 bis 5 mit in Auftrag zu geben.