CHROM(VI): ANALYTISCHE METHODEN UND VORKOMMEN IM WASSER

Jahrestagung TW-Ringversuche NRW, 4. März 2015

Dr. Frank Sacher / Volker Schlitt

DVGW | TZW Technologiezentrum Wasser

TrinkwV 2011, Anlage 2

Teil I
Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Trinkwasser-Installation in der Regel nicht mehr erhöht

Laufende Nummer	Parameter	Grenzwert* (mg/l)	Bemerkungen
1	Acrylamid	0,00010	Der Grenzwert bezieht sich auf die Restmonomerkonzentration im Trinkwasser, berechnet auf Grund der maximalen Freisetzung nach den Spezifikationen des entsprechenden Polymers und der angewandten Polymerdosis. Der Nachweis der Einhaltung des Grenzwertes kann auch durch die Analyse des Trinkwassers erbracht werden. Die Anforderungen nach § 11 bleiben unberührt.
2	Benzol	0,0010	
3	Bor	1,0	
4	Bromat	0,010	
5	**Chrom**	**0,050**	
6	Cyanid	0,050	

TZW

le Chemikalie im Trinkwasser - Gesundheit | STERN.DE - Windows Internet Explorer

tudie-findet-krebserregende-chemikalie-im-trinkwasser-1636012.html

Suche | Teilen | Mehr »

: Studie findet kr... | Gesundheitsgefahr: US-...

Gesundheit - News und Ratgeber | Startseite | Schlagzeilen | Themen | Newsletter | Mobil | iPad | Blogs | Investigativ | Hefte | Login

stern.de | Chrom | Abo & Shop | Tools | Ihr stern.de

Politik | Panorama | Sport | Kultur | Wirtschaft | Auto | Gesundheit | Lifestyle | Digital | Wissen | Reise | Fotografie | Video | Spiele

Allergie | Diabetes | Erkältung | Ernährung | Fitness | Haut | Kinderkrankheiten | Kopfschmerz | Rücken | Schlaf | Sexualität | Zähne | Gesundheit

Jetzt für nur 5 € pro Woche starten!*

WeightWatchers Online

USA

20. Dezember 2010, 10:57 Uhr

Studie findet krebserregende Chemikalie im Trinkwasser

Im Trinkwasser von mehr als 30 Städten in den USA haben Umweltschützer eine giftige Chemikalie entdeckt, die in Laborversuchen Krebs auslöste. Mediziner werten den Befund als "beunruhigend".

Twittern 19 | Empfehlen 24 | Drucken | Versenden

Google-Anzeige

Legionellenbekämpfung
Legionellen lieben es nass & warm. Wir machen es ihnen ungemütlich!
prominent.de/legionellenbekaempfung

Osmose Wasserfilter 39 €
Umkehrosmose-Anlagen und mehr hier besonders günstig bestellen
www.osmose-billiger.de

MEHR ZUM ARTIKEL

Untersuchung zu Schadstoffen

Mehr als jedes zweite Produkt belastet

Über gesundheits- oder umweltschädliche Stoffe in Alltagsprodukten müssen Unternehmen auf Verbraucher-Anfrage Auskunft geben. So sieht es jedenfalls die neue Chemikalienverordnung Reach vor. Doch eine Untersuchung zeigt: Nicht alle Firmen halten sich daran. Und: Die Anzahl der belasteten Produkte ist enorm.

Bisphenol A in Schnullern

BUND fordert Verbot umstrittener Chemikalie

Fast alle Schnuller-Hersteller nehmen Produkte aus dem Sortiment, nachdem der BUND darin die Chemikalie Bisphenol A nachgewiesen hat. Doch der am höchsten belastete Sauger bleibt am Markt. Und der

Post... | Absc... | DVG... | Cr6P... | State... | Cr6P... | Sach... | Höch... | III-sc... | Micr...

Gesundheitsgefahr: US-Forscher finden giftiges Chrom im Trinkwasser - SPIEGEL ONLINE - Window

http://www.spiegel.de/wissenschaft/medizin/gesundheitsgefahr-us-forscher-finden-giftiges-chrom-im-trinkwasser-a-735528.html

Datei | Bearbeiten | Ansicht | Favoriten | Extras | ?

Google | Chrom Trinkwasser | Suche | Teilen | Mehr »

Chrom Trinkwasser - G... | USA: Studie findet kreb... | Gesundheitsgefahr: ...

Home | Politik | Wirtschaft | Panorama | Sport | Kultur | Netzwelt | Wissenschaft | Gesundheit | einestages | Karriere | Uni | Schule | Reise | Auto

Nachrichten > Wissenschaft > Medizin > Trinkwasser > Gesundheitsgefahr: US-Forscher finden giftiges Chrom im Trinkwasser | Login | Registrierung

THEMA

Trinkwasser

Alle Artikel und Hintergründe

19.12.2010 | Drucken | Senden | Feedback | Merken

VERWANDTE THEMEN

Chemieindustrie

ALLE THEMENSEITEN »

CHROM

Chrom ist ein **natürliches Element**, das allerdings in der Erde größtenteils in gebundener Form in Mineralien vorkommt. Es wird in zahlreichen Herstellungsprozessen verwendet, beispielsweise beim Gerben von Leder oder zur Behandlung von Holz.

Der Wert oder die **Schädlichkeit** von Chrom für den Menschen hängt von der Oxidationsstufe ab. Metallisches Chrom und die häufig auftretenden Chrom(III)-Verbindungen sind laut essentiell für den Menschen, beispielsweise beim Glukose-Stoffwechsel.

Chrom(VI)-Verbindungen hingegen sind giftig. Die meisten Chrom(VI)-Verbindungen verursachen Irritationen an Augen, Haut und Schleimhäuten, nimmt man sie mit der Nahrung oder dem Trinkwasser auf, können sie die Organe schädigen. Langzeitgefahren sind vor allem die krebserzeugende und die erbgutschädigende Wirkung.

Sechswertiges Chrom wurde bis in die frühen neunziger Jahre des 20. Jahrhunderts weitflächig **in der Industrie** genutzt - aber auch heute setzen Unternehmen die Substanz noch ein.

Quellen: Institut für angewandte Umweltforschung, Environmental Protection Agency

MEHR IM INTERNET

Gesundheitsgefahr

US-Forscher finden giftiges Chrom im Trinkwasser

Getty Images

Der Fall erinnert an den Mitte der Neunziger von Erin Brockovich aufgedeckten Skandal: Amerikanische Umweltschützer haben laut "Washington Post" im Trinkwasser von mehr als 30 US-Städten eine krebserregende Chemikalie gefunden. Mediziner sind alarmiert.

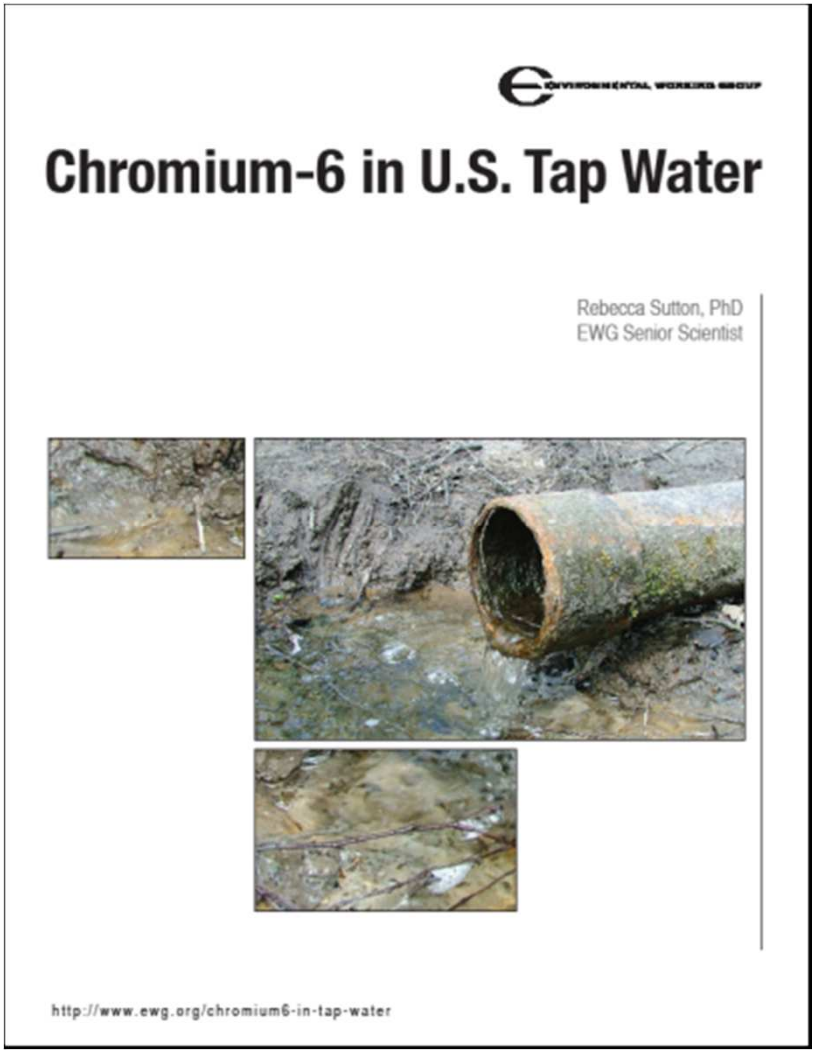
Twittern 43 | Empfehlen 5 | +1 0

Washington - Der Fall machte weltweit Schlagzeilen: Zahlreiche Menschen im kalifornischen Hinkley wurden krank, zeigten Vergiftungserscheinungen, Nierenleiden, Krebs, manche starben. Sie hatten über das Grundwasser eine gefährliche Substanz zu sich genommen: Chrom(VI), das sogenannte sechswertige Chrom. Ein nahegelegenes Unternehmen hatte die Chemikalie jahrzehntelang abgelassen.

Start | Post... | Absc... | DVG... | Cr6P... | State... | Cr6P... | Sach...

TZW

US-BERICHT ZU CHROMAT



- Aktuelle Messdaten zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in US-amerikanischen Trinkwässern
- Neue Forschungsergebnisse zur toxikologischen Bewertung von sechswertigem Chrom
- Kalifornien:
  - Ende 2010: PHG = 0,06 µg/L
  - Juli 2011: PHG = 0,02 µg/L
  - Seit 01.07.2014: MCL = 10 µg/L

Environmental Working Group (EWG): Chromium-6 in U.S. tap water (20.12.2010)

Potentielle Schädlichkeit von Chrom im Trinkwasser

Einordnung der epidemiologischen Befunde zum Krebsrisiko nach Exposition von Populationen gegenüber Chrom(VI) im Trinkwasser und Vorschlag zur Ableitung einer Expositions-Risikobeziehung

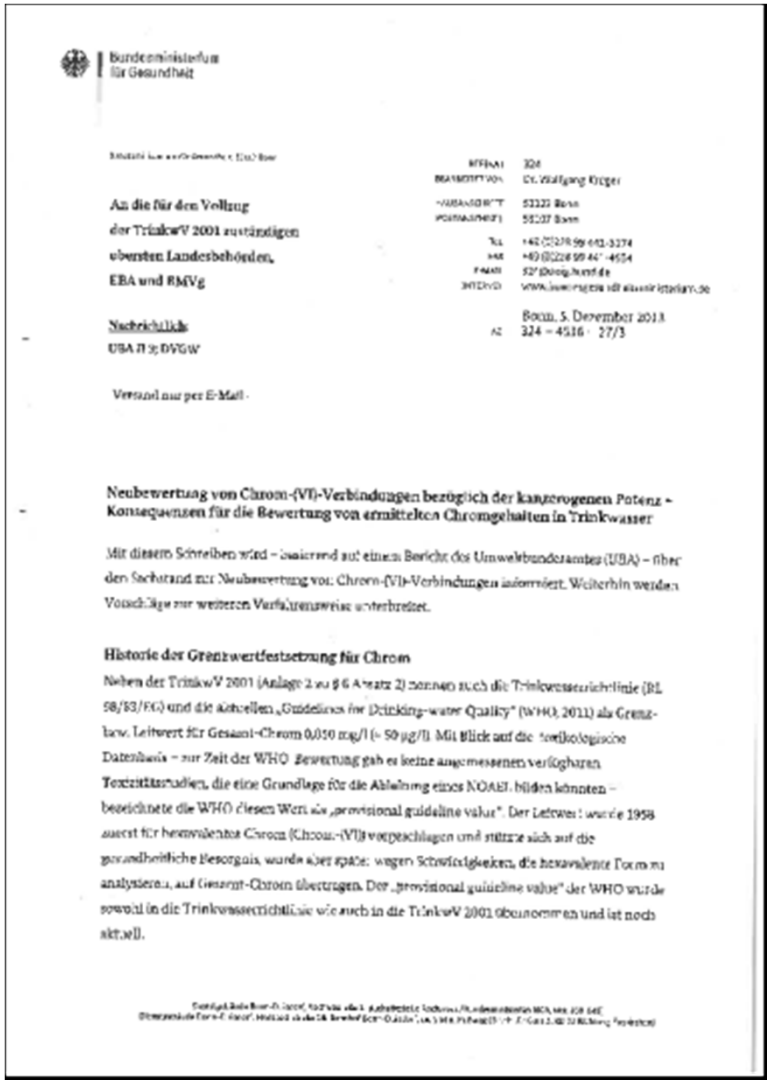
Bericht zum Sondervorhaben
des Umweltbundesamtes
FKZ 363 01 399

2012

Dr. Markus Roller
Beratungsbüro für Risikoabschätzung
Doldenweg 14
D-44229 Dortmund

http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/gutachten_cr_trinkwasser_2012.pdf

TZW



Bundesministerium für Gesundheit

An die für den Vollzug der TrinkwV 2001 zuständigen obersten Landesbehörden, EBA und RMVg

Nachrichtlich:
UBA II 3; DVGW

Versand nur per E-Mail

Bonn, 5. Dezember 2013
AZ 324 – 4516 – 27/3

Neubewertung von Chrom-(VI)-Verbindungen bezüglich der kanzerogenen Potenz – Konsequenzen für die Bewertung von ermittelten Chromgehalten in Trinkwasser

Mit diesem Schreiben wird – basierend auf einem Bericht des Umweltbundesamtes (UBA) – über den Sachstand zur Neubewertung von Chrom-(VI)-Verbindungen informiert. Weiterhin werden Vorschläge zur weiteren Verfahrensweise unterbreitet.

Historie der Grenzwertfestsetzung für Chrom

Neben der TrinkwV 2001 (Anlage 2 zu § 6 Absatz 2) nennen auch die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) und die aktuellen „Guidelines for Drinking-water Quality" (WHO, 2011) als Grenz- bzw. Leitwert für Gesamt-Chrom 0,050 mg/l (= 50 µg/l). Mit Blick auf die toxikologische Datenbasis – zur Zeit der WHO-Bewertung gab es keine angemessenen verfügbaren Toxizitätsstudien, die eine Grundlage für die Ableitung eines NOAEL bilden könnten – bezeichnete die WHO diesen Wert als „provisional guideline value". Der Leitwert wurde 1958 zuerst für hexavalentes Chrom (Chrom-(VI)) vorgeschlagen und stützte sich auf die gesundheitliche Besorgnis, wurde aber später wegen Schwierigkeiten, die hexavalente Form zu analysieren, auf Gesamt-Chrom übertragen. Der „provisional guideline value" der WHO wurde sowohl in die Trinkwasserrichtlinie wie auch in die TrinkwV 2001 übernommen und ist noch aktuell.

Schreiben des BMG an die für den Vollzug der TrinkwV 2001 zuständigen Landesbehörden vom 5. Dezember 2013: *Neubewertung von Chrom(VI)-Verbindungen bezüglich der kanzerogenen Potenz – Konsequenzen für die Bewertung von ermittelten Chromgehalten im Trinkwasser*

(…) empfiehlt das UBA zunächst einen lebenslang (70 Jahre) akzeptablen **Leitwert** (LW_{70}) von (aufgerundet) **0,3 µg/l Chrom-(VI)**…

(…) das UBA schlägt weiterhin einen **vorläufigen Maßnahmenhöchstwert** (MHW10) für Chrom-(VI) von **1,6 µg/l** vor.

TZW

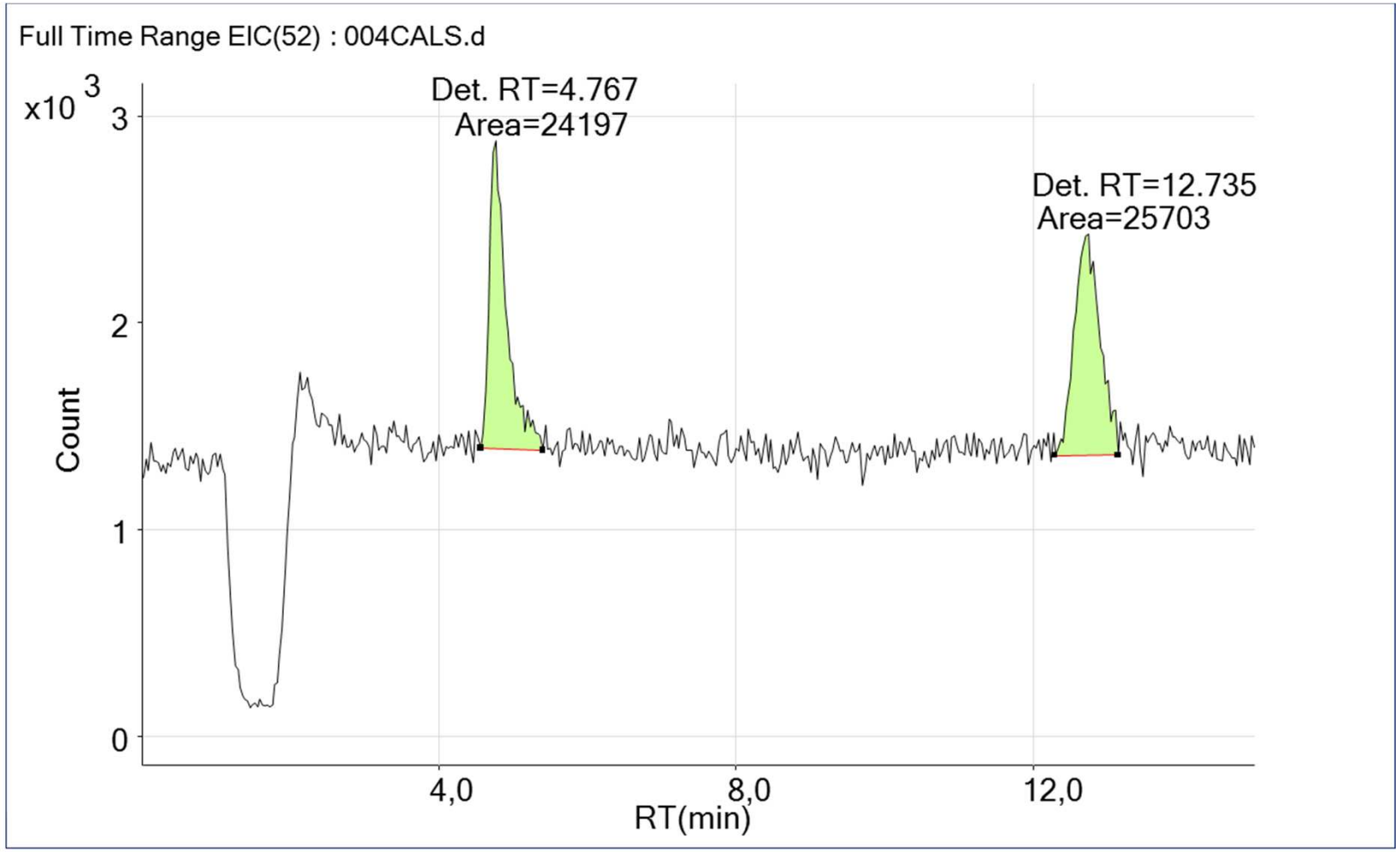
CHROMAT-ANALYTIK: KOPPLUNG IC-ICP-MS

Dionex ICS 3000
mit ASRS Ultra II und CRD

Agilent 7500 ce
mit cross-flow Zerstäuber

TZW

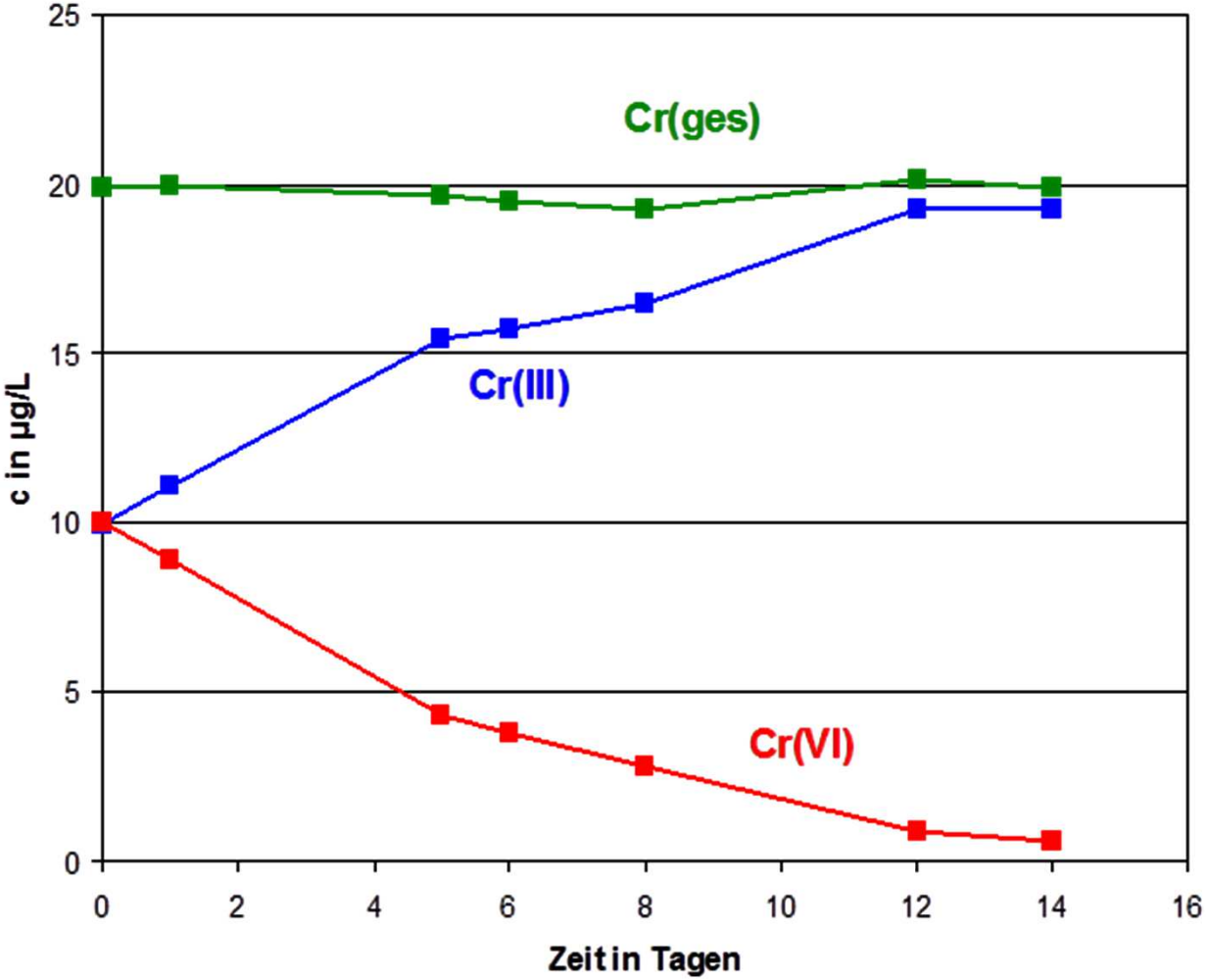
20 ng/L CHROMAT



TZW

STABILITÄT DER CHROMSPEZIES (1)

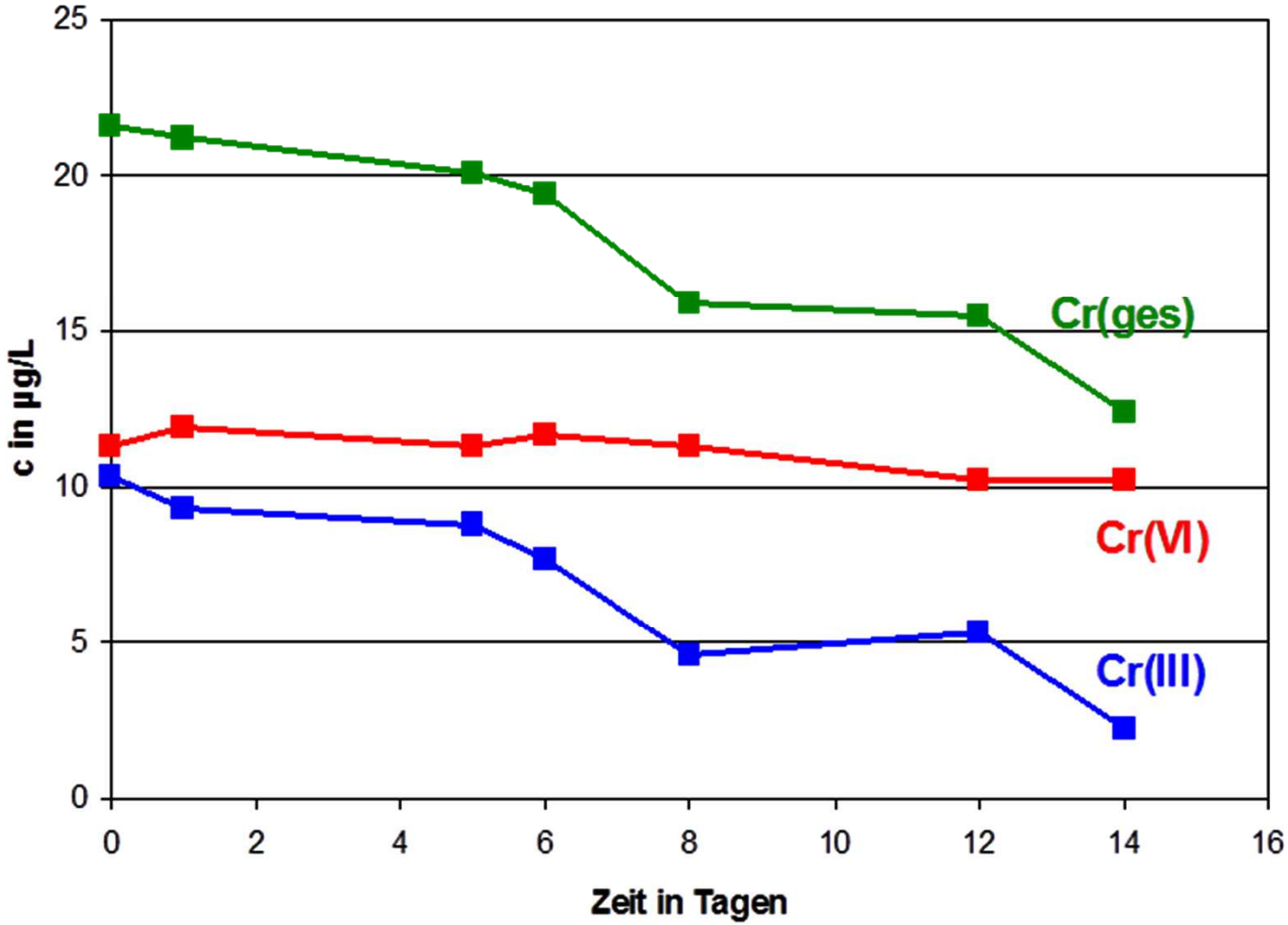
1%ige Salpetersäure



TZW

STABILITÄT DER CHROMSPEZIES (2)

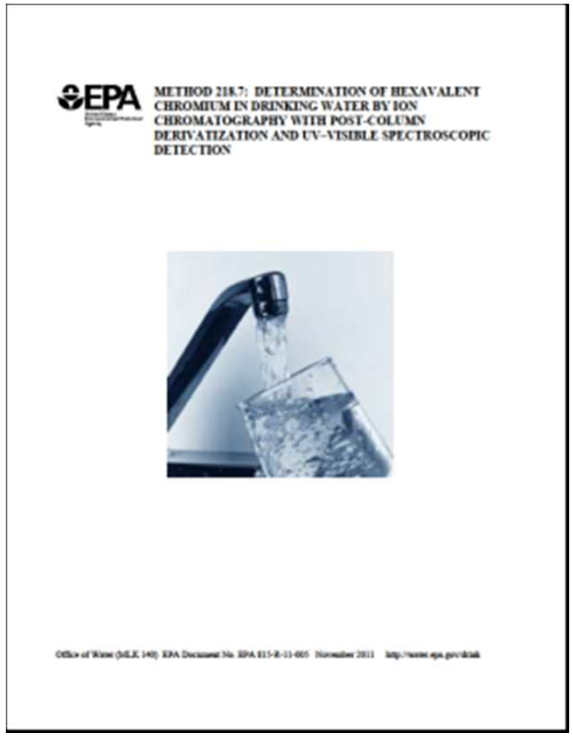
neutraler pH-Wert

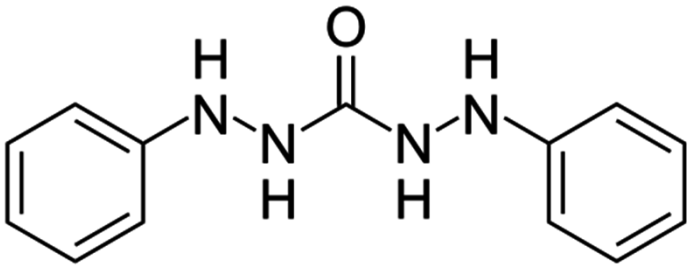


TZW

EPA-METHODE 218.7

- EPA-METHOD 218.7: DETERMINATION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN DRINKING WATER BY ION CHROMATOGRAPHY WITH POST-COLUMN DERIVATIZATION AND UV–VISIBLE SPECTROSCOPIC DETECTION


METHOD 218.7: DETERMINATION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN DRINKING WATER BY ION CHROMATOGRAPHY WITH POST-COLUMN DERIVATIZATION AND UV–VISIBLE SPECTROSCOPIC DETECTION



1,5-Diphenylcarbazid

TZW

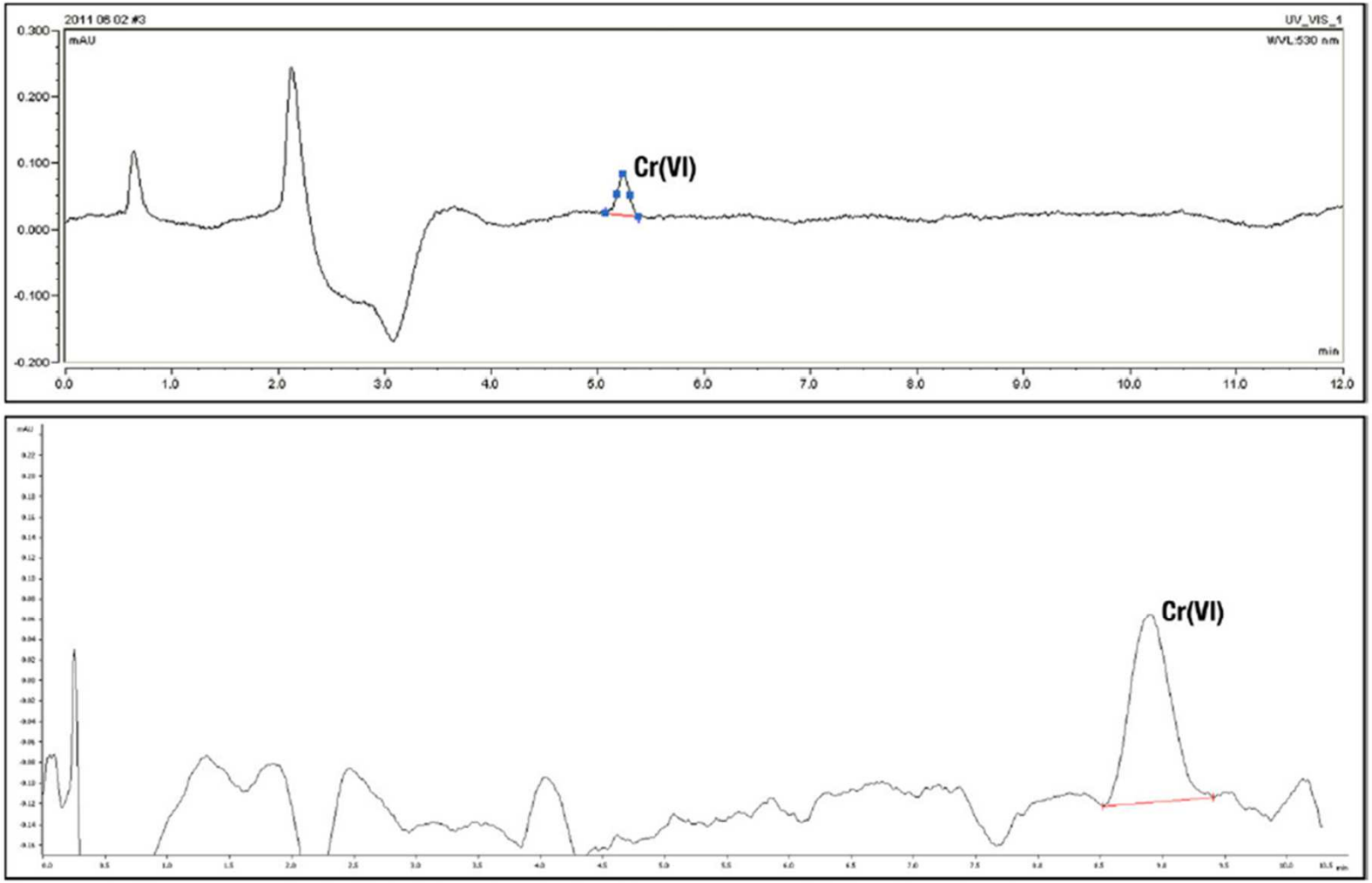
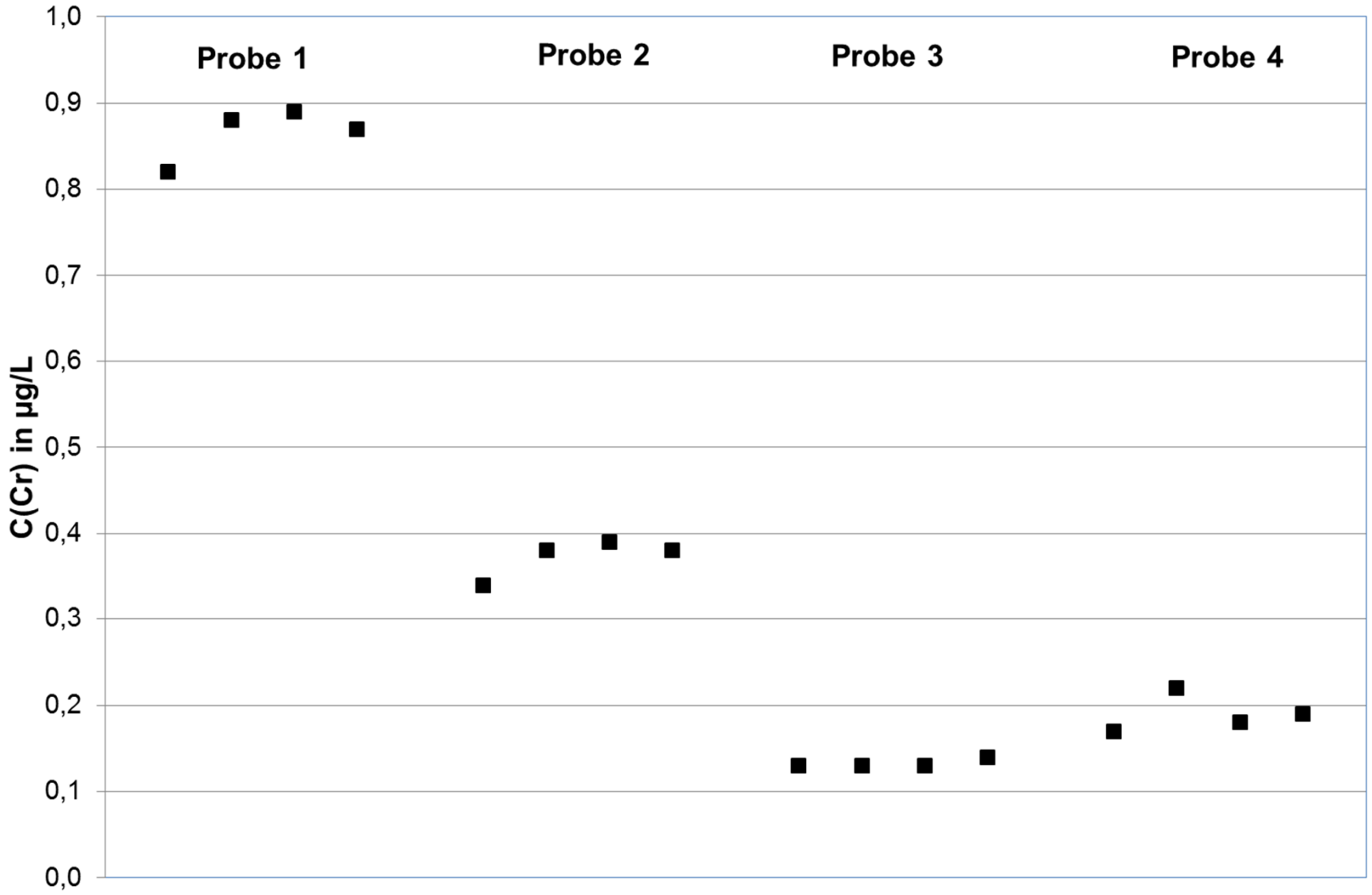


Figure 1. Calibration standards, $NH_4OH/(NH_4)_2SO_4$ (liquid) preservative: 0.020 µg/L analyzed using ammonium hydroxide/ammonium sulfate eluent system (top) and 0.050 µg/L analyzed using carbonate/bicarbonate eluent system (bottom).

TZW

VERGLEICHSUNTERSUCHUNG – Cr(VI)



TZW

DVGW-FORSCHUNGSVORHABEN

- Untersuchungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom und seiner Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung
- Durchführung: DVGW-Technologiezentrum Wasser
- Laufzeit: 1. Januar 2014 – 30. Juni 2016
- Ziele:
  - Identifizierung von Quellen für Chrom (anthropogen – geogen)
  - Identifizierung von Ursachen für die Freisetzung von Chrom
  - Feststellung des Ausmaßes der Betroffenheit
  - Labortechnische Versuche/Pilotversuche zur Chromatentfernung
    - Ionenaustausch
    - Reduktion/Fällung/Filtration
    - Membranfiltration

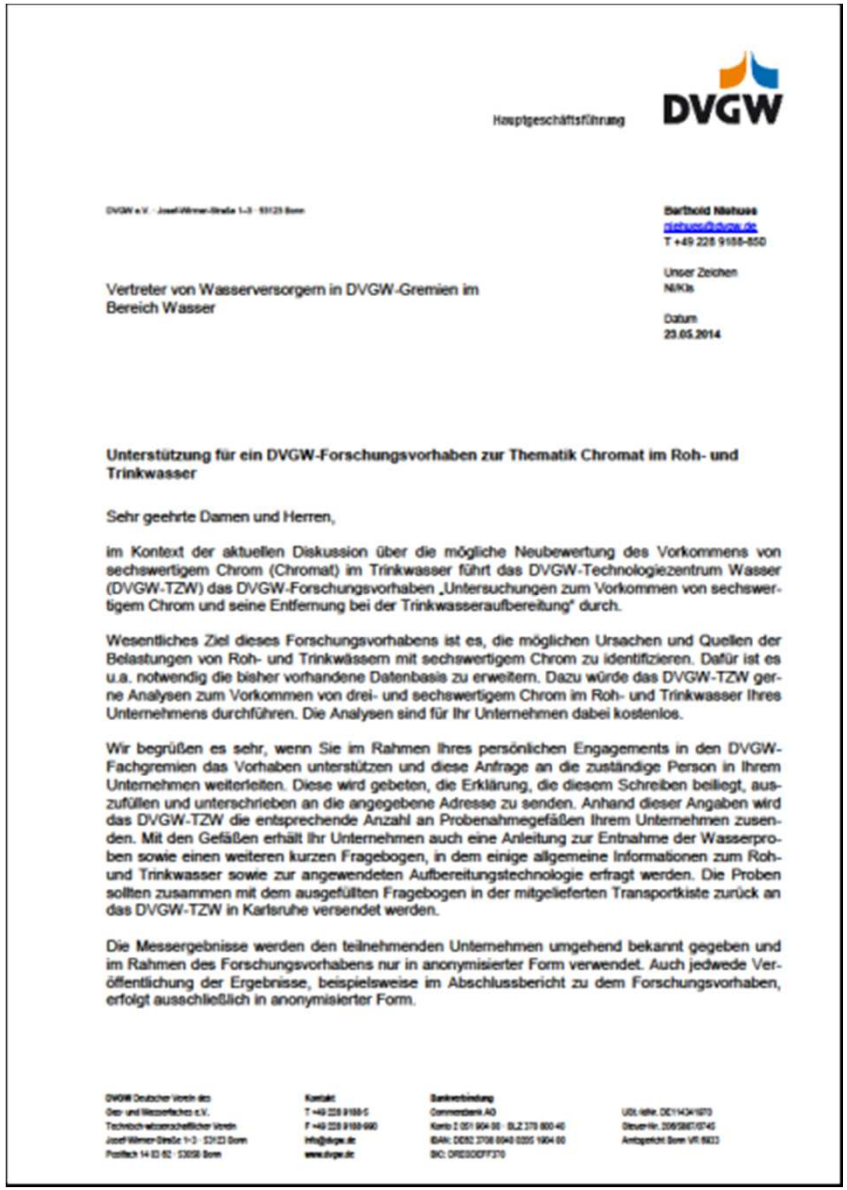
TZW

VORKOMMEN VON CHROM – LITERATUR

- Bund-Länder-Gespräch am 6. März 2014 zu Chrom im Trinkwasser im Umweltbundesamt in Berlin
- Ergebnis:
  - Es liegen bei den Bundesländern nur sehr wenige Daten zum Vorkommen von Chrom in Roh- und Trinkwässern vor
  - Die vorliegenden Daten erfüllen hinsichtlich Bestimmungs-grenze und Speziation nicht die aktuellen Anforderungen
  - Die Länder planen teilweise eigene Monitoring-Programme; die Ergebnisse werden nicht in der Laufzeit des DVGW-Projekts vorliegen (Ausnahme: Hessen)
  - Es wurde eine Bund-Länder-Arbeitsgruppe zur Chrom(VI)-Analytik eingerichtet (1. Sitzung: 04.09.2014)
- **Es gibt derzeit keine validen Literaturdaten, die für das Projekt genutzt werden können.**

TZW

MONITORING



Hauptgeschäftsführung

DVGW

DVGW e.V. · Josef-Wirmer-Straße 1-3 · 53123 Bonn

Berthold Niehuss
niehuss@dvgw.de
T +49 228 9188-850

Unser Zeichen
NI/Kb

Datum
23.05.2014

Vertreter von Wasserversorgern in DVGW-Gremien im Bereich Wasser

Unterstützung für ein DVGW-Forschungsvorhaben zur Thematik Chromat im Roh- und Trinkwasser

Sehr geehrte Damen und Herren,

im Kontext der aktuellen Diskussion über die mögliche Neubewertung des Vorkommens von sechswertigem Chrom (Chromat) im Trinkwasser führt das DVGW-Technologiezentrum Wasser (DVGW-TZW) das DVGW-Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom und seine Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung" durch.

Wesentliches Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die möglichen Ursachen und Quellen der Belastungen von Roh- und Trinkwässern mit sechswertigem Chrom zu identifizieren. Dafür ist es u.a. notwendig die bisher vorhandene Datenbasis zu erweitern. Dazu würde das DVGW-TZW gerne Analysen zum Vorkommen von drei- und sechswertigem Chrom im Roh- und Trinkwasser Ihres Unternehmens durchführen. Die Analysen sind für Ihr Unternehmen dabei kostenlos.

Wir begrüßen es sehr, wenn Sie im Rahmen Ihres persönlichen Engagements in den DVGW-Fachgremien das Vorhaben unterstützen und diese Anfrage an die zuständige Person in Ihrem Unternehmen weiterleiten. Diese wird gebeten, die Erklärung, die diesem Schreiben beiliegt, auszufüllen und unterschrieben an die angegebene Adresse zu senden. Anhand dieser Angaben wird das DVGW-TZW die entsprechende Anzahl an Probenahmegefäßen Ihrem Unternehmen zusenden. Mit den Gefäßen erhält Ihr Unternehmen auch eine Anleitung zur Entnahme der Wasserproben sowie einen weiteren kurzen Fragebogen, in dem einige allgemeine Informationen zum Roh- und Trinkwasser sowie zur angewendeten Aufbereitungstechnologie erfragt werden. Die Proben sollten zusammen mit dem ausgefüllten Fragebogen in der mitgelieferten Transportkiste zurück an das DVGW-TZW in Karlsruhe versendet werden.

Die Messergebnisse werden den teilnehmenden Unternehmen umgehend bekannt gegeben und im Rahmen des Forschungsvorhabens nur in anonymisierter Form verwendet. Auch jedwede Veröffentlichung der Ergebnisse, beispielsweise im Abschlussbericht zu dem Forschungsvorhaben, erfolgt ausschließlich in anonymisierter Form.

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
Technisch-wissenschaftlicher Verein
Josef-Wirmer-Straße 1-3 · 53123 Bonn
Postfach 14 03 62 · 53058 Bonn

Kontakt:
T +49 228 9188-5
F +49 228 9188-990
info@dvgw.de
www.dvgw.de

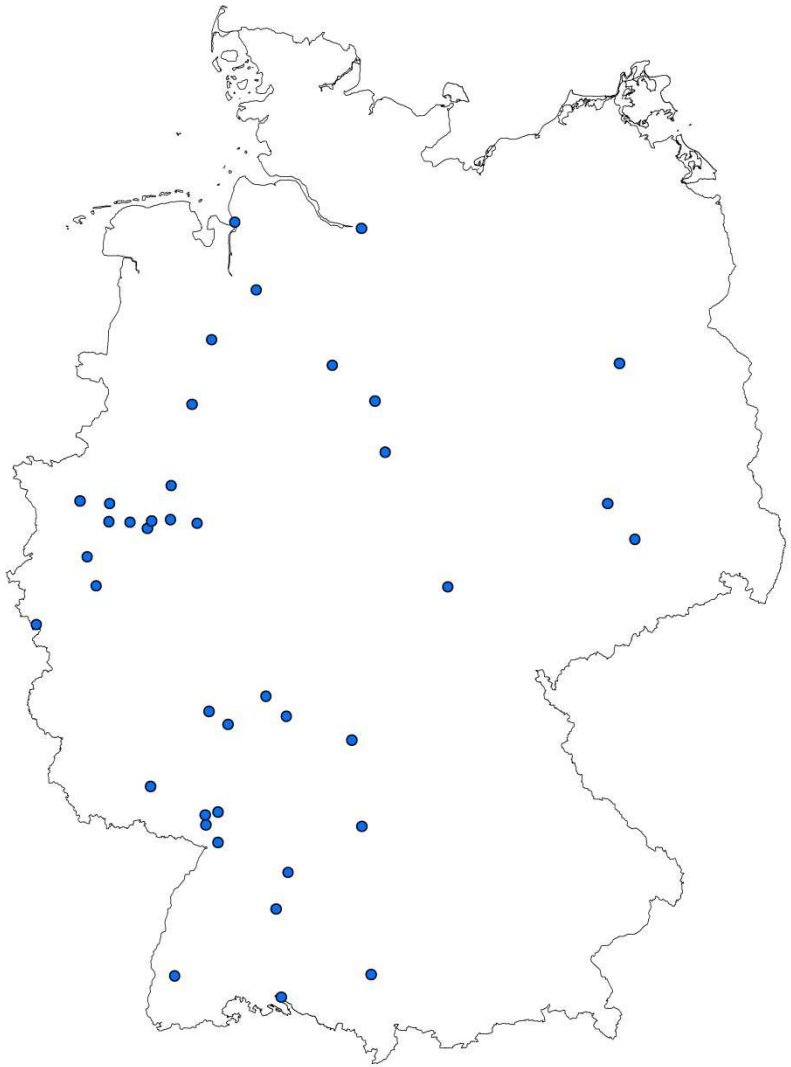
Bankverbindung
Commerzbank AG
Konto 2 051 904 00 · BLZ 370 800 40
IBAN: DE82 3708 0040 0205 1904 00
BIC: DRESDEFF370

USt.-IdNr. DE114041970
Steuer-Nr. 206/5867/0745
Amtsgericht Bonn VR 8923

- 23.05.2014: Anschreiben des DVGW an 80 DVGW-Mitgliedsunternehmen
  - kostenlose Untersuchung von Roh- und Trinkwässern auf Cr(III) und Cr(VI)
  - vertiefte Untersuchung in ausgewählten Fällen
  - Abfrage weniger zusätzlicher Daten
  - Verwendung der Ergebnisse in anonymisierter Form

TZW

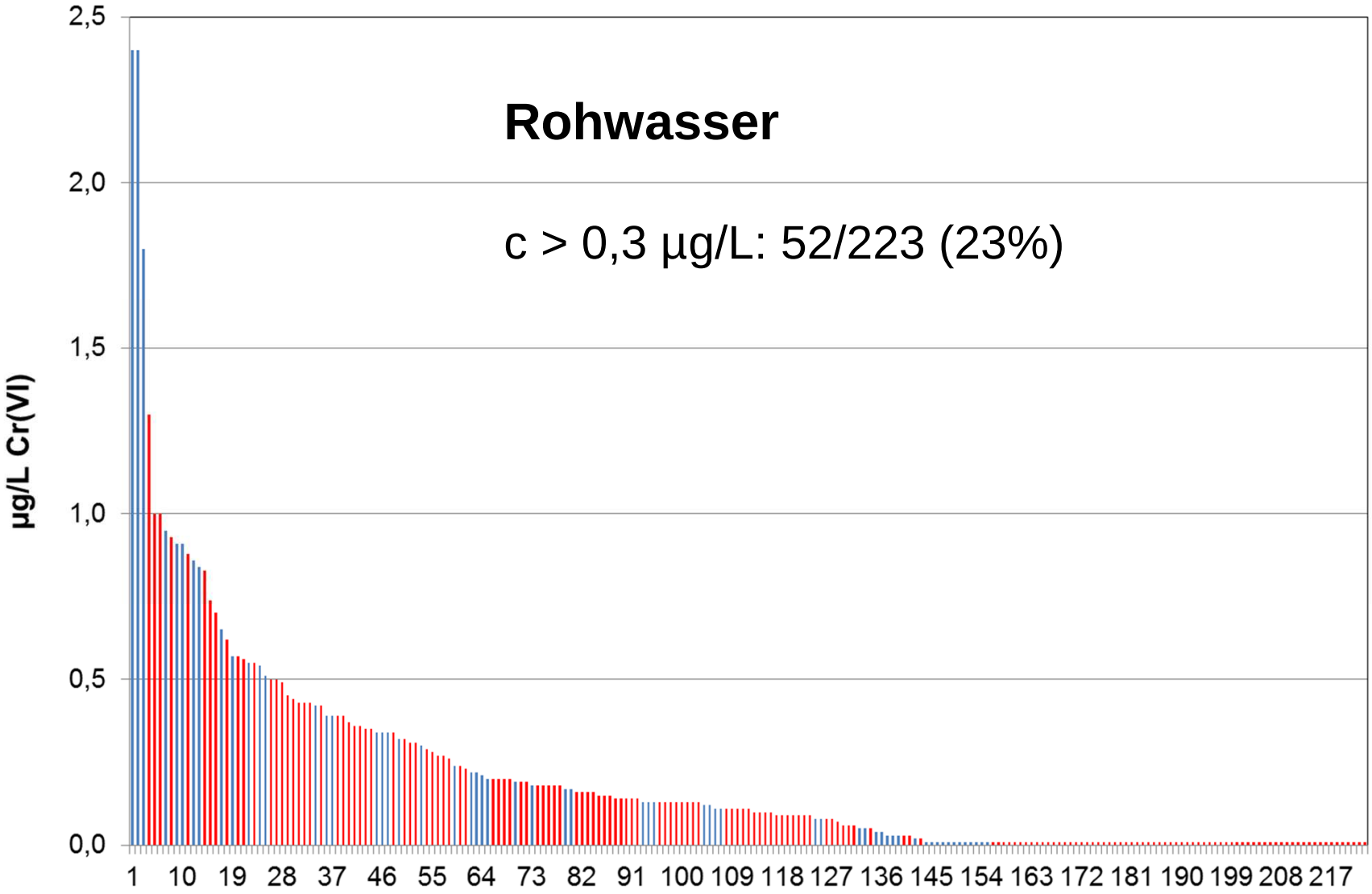
MONITORING – RÜCKMELDUNG



- positive Rückmeldung von 42 Wasserversorgern
- ca. 450 Wasserproben
- i. d. R. Roh- und Reinwasser
- Daten werden derzeit ausgewertet

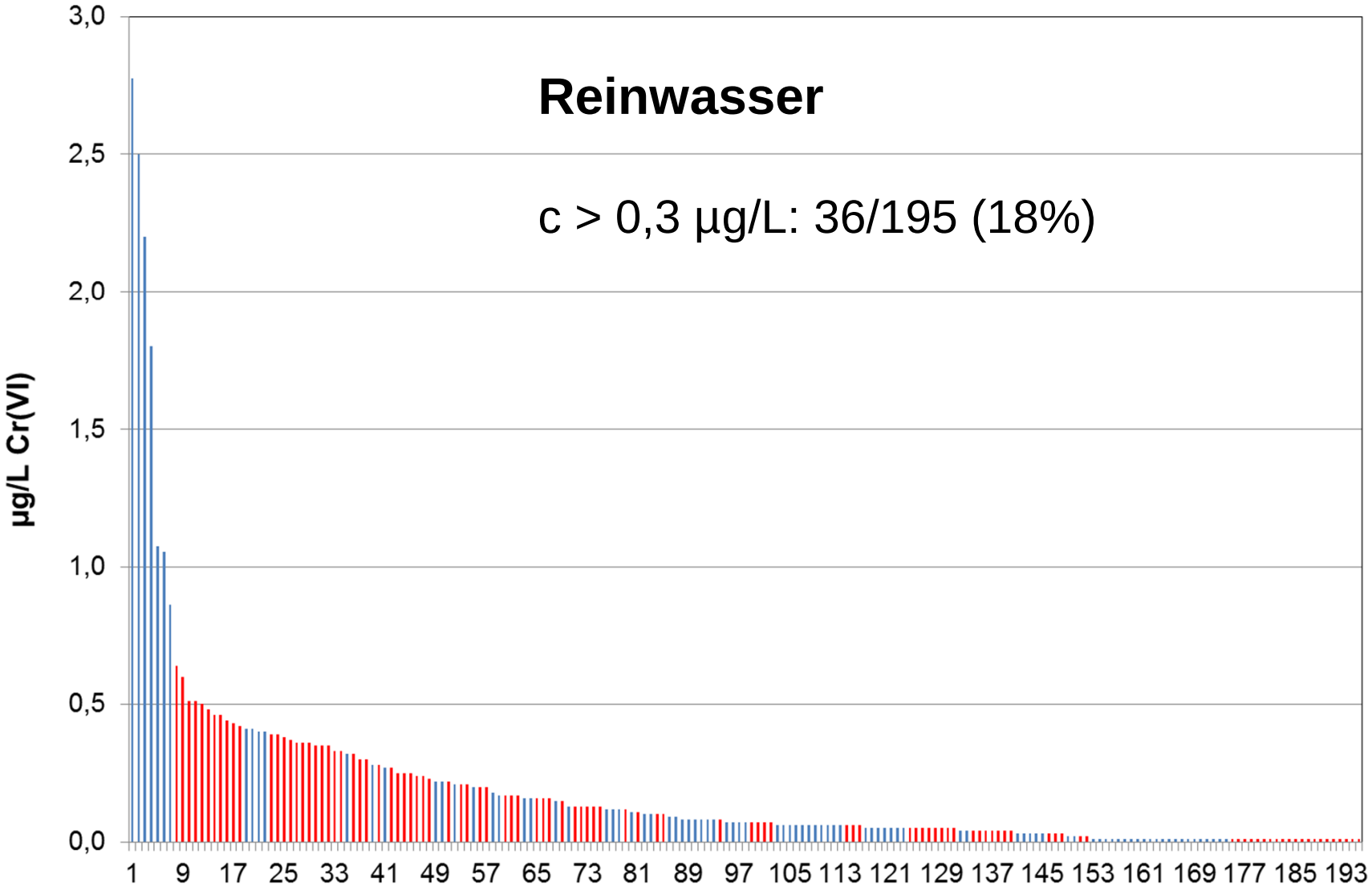
TZW

MONITORING – ERGEBNISSE



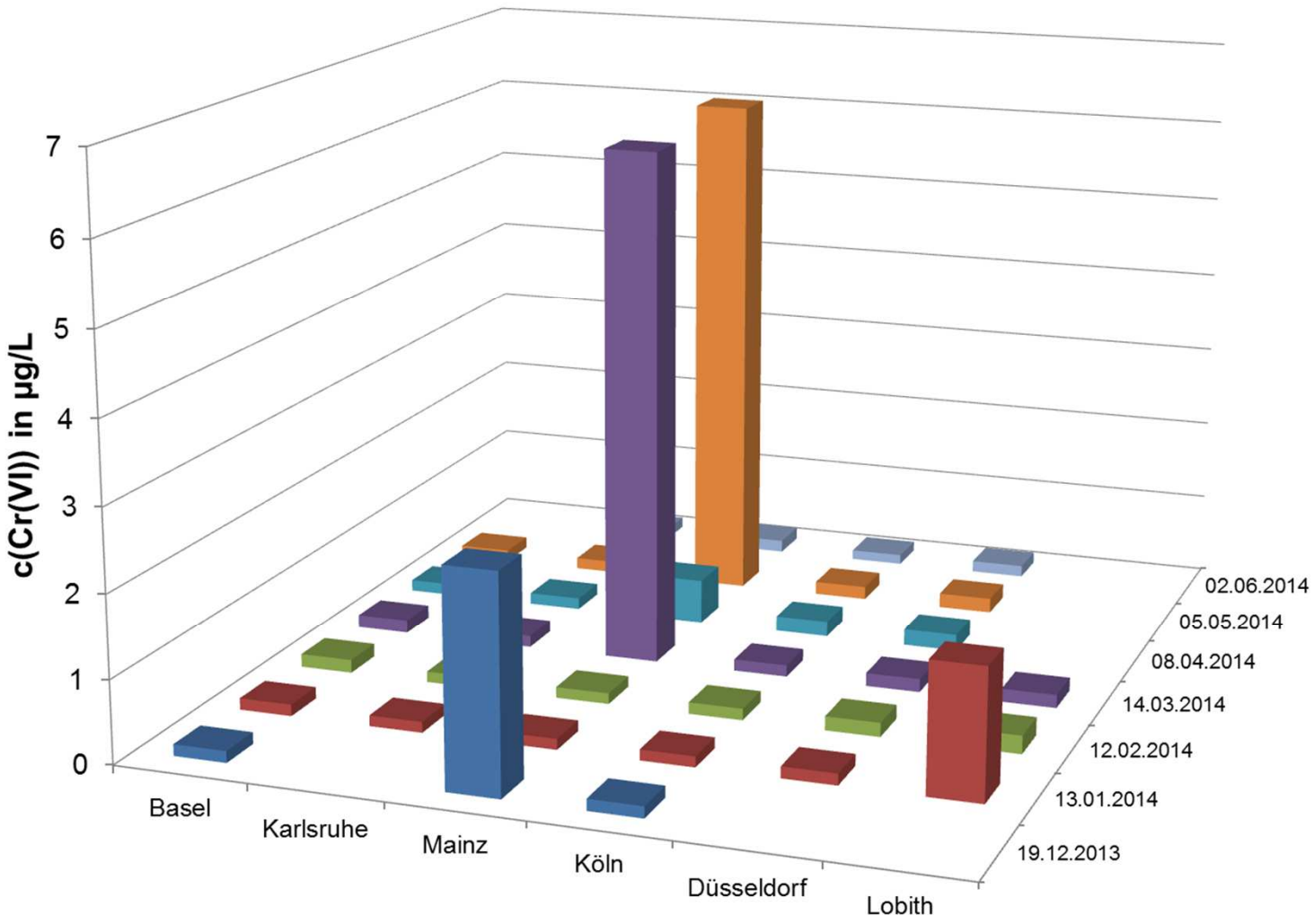
TZW

MONITORING – ERGEBNISSE



TZW

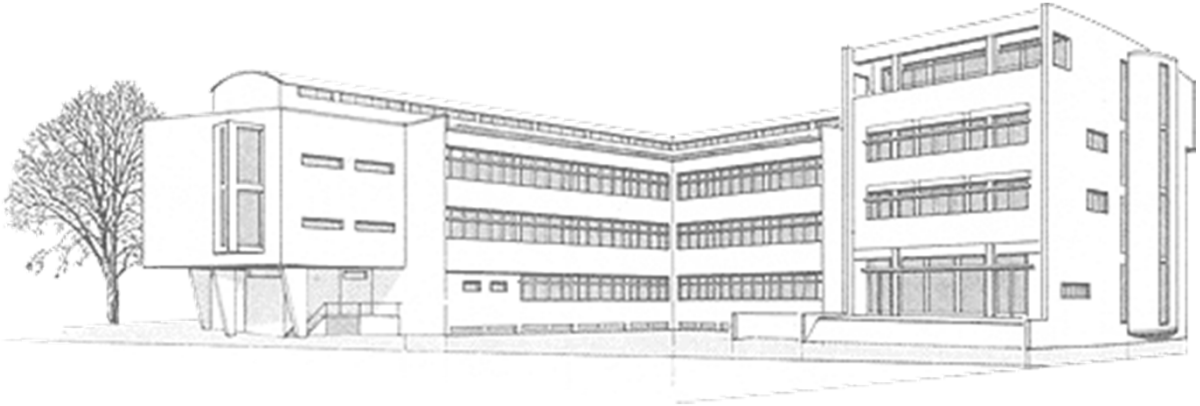
MONITORING – CHROM(VI) IM RHEIN



TZW

MONITORING – ERGEBNISSE

- statistische Aussagen der ersten DVGW-Chromat-Studie werden bestätigt
- zahlreiche Wasserversorger haben Chrom(VI)-Gehalte in Roh- und Trinkwasser zwischen 0,3 und 0,5 µg/L
  - Grundwasserwerke
  - Uferfiltratwasserwerke
- Ursachen der Belastung scheinen teilweise anthropogen und teilweise geogen zu sein
- teilweise tritt auch Chrom(III) in Rohwässern auf, das bei der Aufbereitung in Chrom(VI) umgewandelt wird
- es gibt erste Hinweise auf Einträge von Chrom(VI) über Aufbereitungschemikalien



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Frank Sacher
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe
sacher@tzw.de

TZW

AUFBEREITUNG – VERFAHREN

Technologie	Vorteile	Nachteile
Reduktion/Flockung		
Sedimentation/Filtration	Bestand / variabel im Betrieb	komplexe Aufbereitung/ Schlammanfall
Ultrafiltration		Schlammwasser / Entsorgung
Ionenaustauscher		
schwach basisch	einfache Technik, einfacher Betrieb, sicherer Rückhalt	Vor- und Nachbehandlung Entsorgung
stark basisch	einfacher Prozess	Regeneration / Regenerat-aufbereitung bzw. -entsorgung
Membran		
Nanofiltration		nicht selektiv / Entsorgung Konzentration / Wasserverlust
Umkehrosmose		nicht selektiv / Entsorgung Konzentration / Wasserverlust

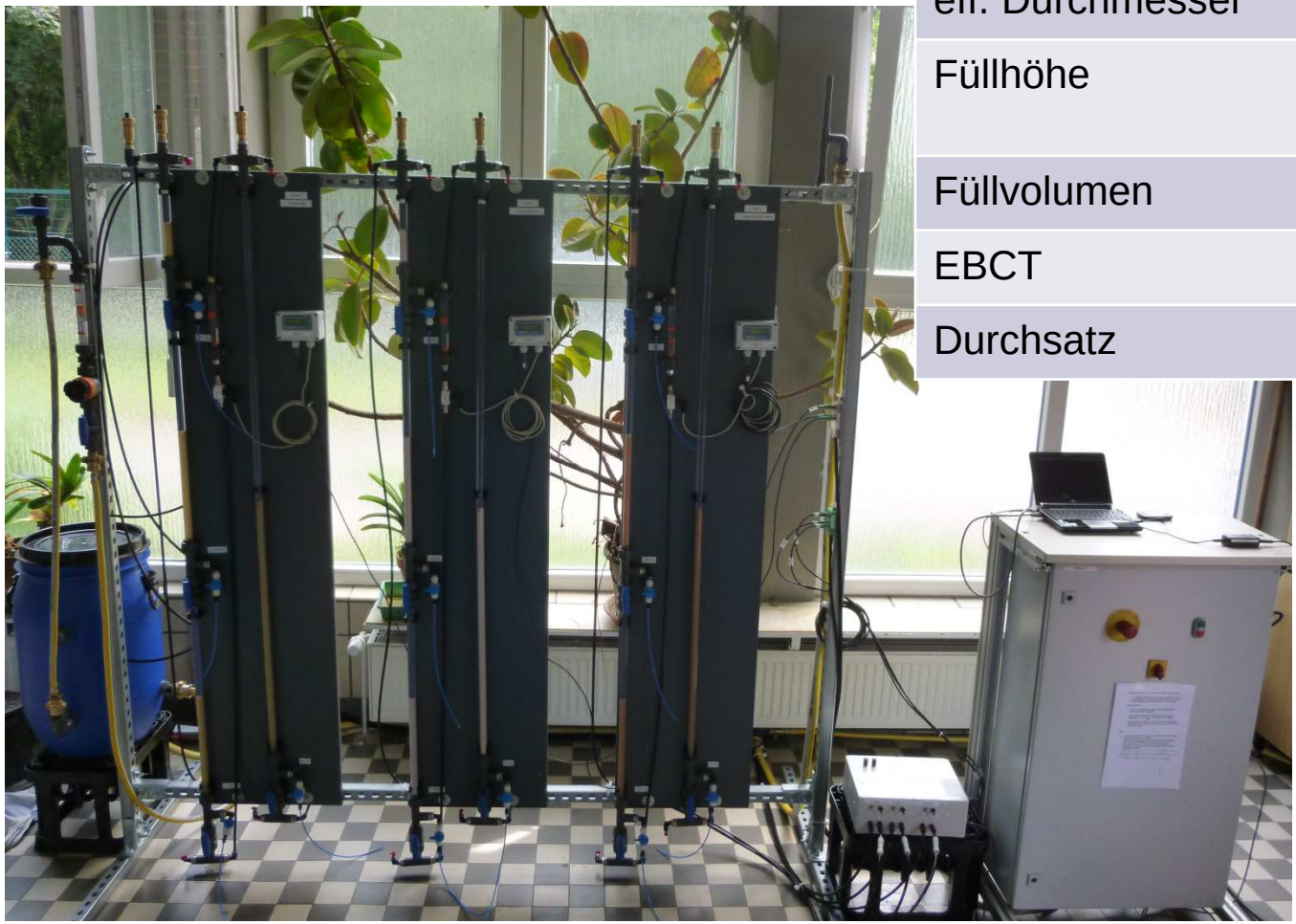
TZW

BETRIEB VON IONENAUSTAUSCHER-ANLAGEN AN ZWEI STANDORTEN

- **Ionenaustauschertypen**
  - 3 stark basische Anionenaustauscher (SBA)
  - 6 schwach basische Anionenaustauscher (WBA)
- **Chromkonzentration**
  - Ausgangskonzentration ≈ 2 µg/L
  - Endkonzentration < 0,1 – 0,3 µg/L
- **unterschiedliche Wasserbeschaffenheiten**
- **Betriebsparameter**
  - Filtergeschwindigkeit ≈ 10 m/h
  - Schütthöhe 150 cm

TZW

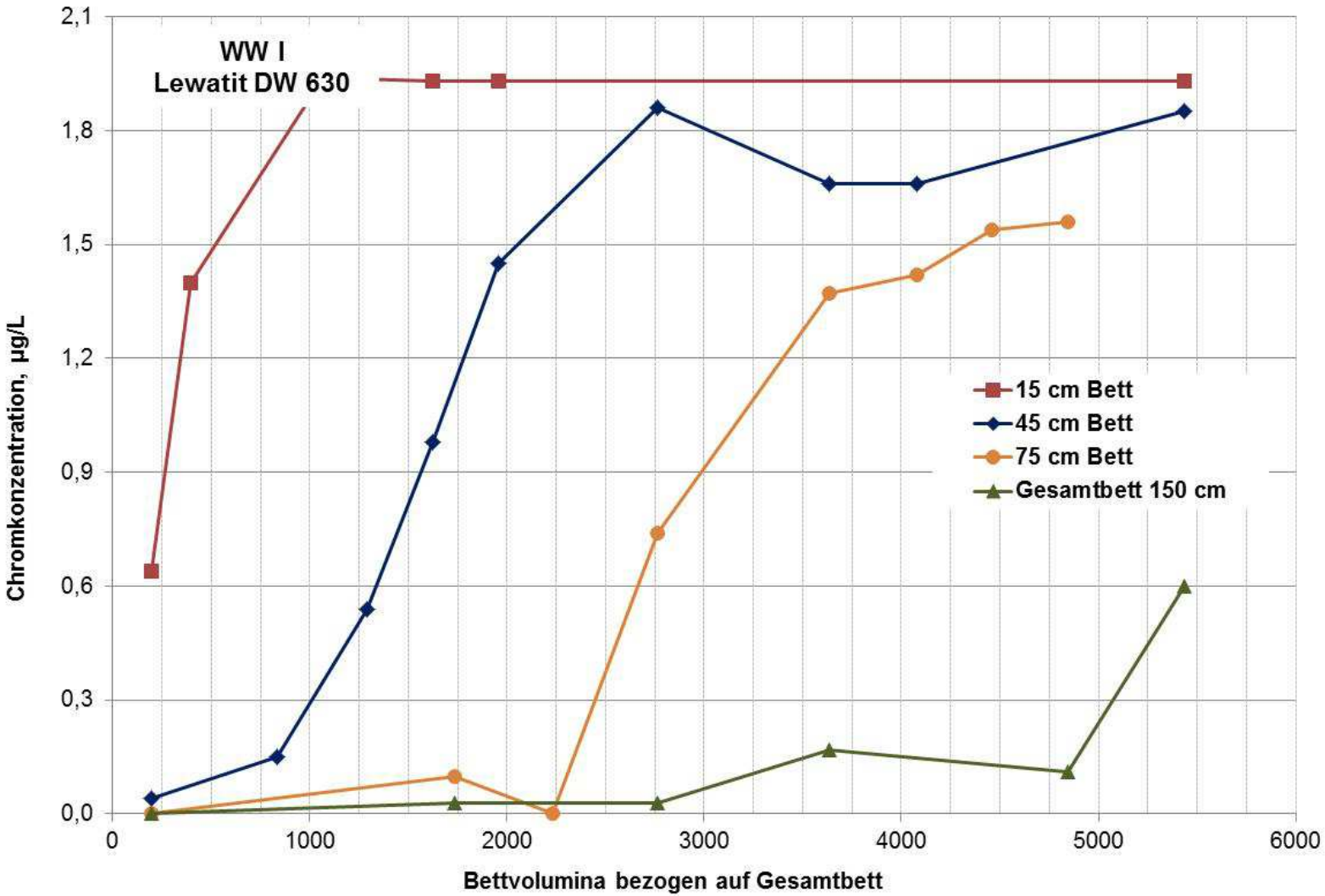
IONENAUSTAUSCHER-VERSUCHSANLAGE



Auslegungsgrößen	
eff. Durchmesser	1,7 cm
Füllhöhe	150 cm (15 / 2 x 30 / 75)
Füllvolumen	0,34 L
EBCT	1 – 6 min
Durchsatz	3,4 – 20 L/h

TZW

Durchbruchskurve – SBA am Standort I

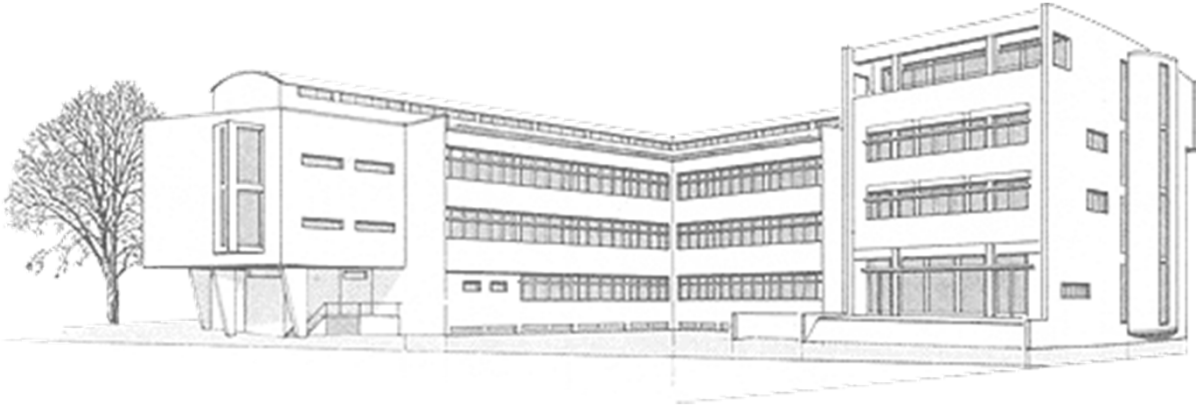


TZW

ZUSAMMENFASSUNG

- Das Vorkommen von sechswertigem Chrom (Chromat) im Trinkwasser wird derzeit neu bewertet
- Roh- und Trinkwässer in Deutschland enthalten sechs-wertiges Chrom in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 µg/L
- Es gibt sowohl geogene als auch anthropogene Quellen für sechswertiges Chrom
- I. d. R. sind die Chromgehalte in Roh- und Reinwässern in einer vergleichbaren Größenordnung
- Derzeit gibt es kein wirtschaftlich sinnvolles und praxis-erprobtes Aufbereitungsverfahren zur Chromentfernung
- In einem DVGW-Vorhaben werden getestet:
  - SBA (stark basischer Anionenaustauscher)
  - WBA (schwach basischer Anionenaustauscher)
  - RCF (Reduktion – Flockung – Filtration)
  - RO (Umkehrosmose)

TZW



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Frank Sacher
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe
sacher@tzw.de

TZW