Schleswig-Holstein
Der echte Norden

Schleswig-Holstein
Landesamt
für soziale Dienste

Untersuchungen zu sechswertigem Chrom im schleswig-holsteinischen Trinkwasser

Projektbericht Dezember 2014

Landesamt für soziale Dienste des Landes Schleswig-Holstein
Dezernat 34

Brunswiker Straße 4, 24105 Kiel | Telefon 0431-988-0 (Vermittlung) | Email: poststelle@lasd.landsh.de |
E-Mail-Adressen: Kein Zugang für elektronisch signierte oder verschlüsselte Dokumente.

Über Chrom im Trinkwasser

Chrom ist ein natürlich vorkommendes Metall. Das chemische Symbol für Chrom ist Cr. In der Natur kommt Chrom fast nur gebunden in Mineralien vor, oft zusammen mit Eisen als „Chromeisenstein“ ($FeCr_2O_4$). In reiner metallischer Form findet man das Element nur sehr selten.

Grundwasser steht in Kontakt mit den Mineralien des Bodens. Enthalten die Mineralien Chrom, so kann sich Chrom in geringen Mengen im Grundwasser lösen und so in das Trinkwasser gelangen.

Chrom kommt hauptsächlich in zwei Formen vor: Als dreiwertiges Chrom (Cr-III) und als sechswertiges Chrom (Cr-VI). Cr-III und Cr-VI sind gesundheitlich sehr unterschiedlich zu bewerten: Cr-VI gilt als krebserregend für den Menschen, Cr-III dagegen nicht. Deshalb kann aus gesundheitlicher Sicht im Wasser wesentlich weniger Cr-VI toleriert werden als Cr-III. Ein kürzlich vom Umweltbundesamt (UBA) veröffentlichtes Gutachten zur „Potentiellen Schädlichkeit von Chrom (Cr) im Trinkwasser“ stützt diese Einschätzung.

Neuere Untersuchungen [1] zeigen, dass im Trinkwasser überwiegend Cr-VI vorkommt, auch deshalb, weil Cr-III-Verbindungen wesentlich schlechter löslich sind. Als mögliche Quellen werden diskutiert:

- Der Grundwasserleiter enthält Cr-VI-haltige Mineralien, aus denen geringe Mengen Cr-VI herausgewaschen werden.
- Der Grundwasserleiter enthält Cr-III-haltige Mineralien, aus denen geringe Mengen Cr-III herausgewaschen werden. Dieses Cr-III kann dann bei oxidativer Aufbereitung (zum Beispiel mit Chlor oder Ozon) im Wasserwerk zu Cr-VI oxidiert werden.
- Es gibt Hinweise, dass bei der Aufbereitung von Trinkwasser verwendete Kalkprodukte Spuren von Cr-VI enthalten und diese in das Trinkwasser abgegeben werden können.
- Im Einzelfall könnte das Grundwasser aus industrieller Tätigkeit belastet worden sein (zum Beispiel durch Altlasten).

Gesetzliche Regelung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) [2] wird nicht zwischen Cr-III und Cr-VI unterschieden. Im Rahmen der Überwachung wird Gesamt-Chrom bestimmt. Der Grenzwert für Gesamt-Chrom beträgt 0,050 Milligramm pro Liter (mg/l).

Dieser aktuelle Grenzwert für Chrom schützt ausreichend vor Cr-III, nicht aber vor Cr-VI. Der Cr-VI-Gehalt im Trinkwasser muss deutlich unter 0,050 mg/l liegen, um ein nicht hinnehmbares zusätzliches Gesundheitsrisiko für die Verbraucherinnen und Verbraucher zu vermeiden [4]. Aktuell wird diskutiert, ob eine zusätzliche gesetzliche Regelung für Cr-VI, gegebenenfalls ein eigener Grenzwert, erforderlich ist. So gibt es beispielsweise in der Schweiz neben dem Grenzwert für Gesamt-Chrom (0,050 mg/l) einen zusätzlichen Grenzwert für Cr-VI in Höhe von 0,020 mg/l [5]. In den USA hat als erster Bundesstaat Kalifornien am 01.07.2014 einen eigenen Grenzwert für Cr-VI eingeführt. Er beträgt 0,010 mg/l [6].

Der Grenzwert von 0,050 mg/l für Gesamt-Chrom wurde in Schleswig-Holstein bei der Überwachung des Trinkwassers gemäß der TrinkwV 2001 nie überschritten. In nahezu allen Proben lag der Gesamt-Chrom-Gehalt, somit auch der Cr-VI-Gehalt, unter 0,001 mg/l.

Schleswig-Holstein hat dennoch die aktuelle Studie des Umweltbundesamtes zum Anlass genommen, im Sinne des vorsorgenden Gesundheitsschutzes ein landesweites Untersuchungsprogramm zum Vorkommen von Cr-VI im Trinkwasser durchzuführen.

Ergebnisse der Untersuchungen

Die Messungen wurden im Labor des Zweckverbandes Landeswasserversorgung, Langenau, durchgeführt, welches im Jahr 2014 als eines von drei Laboren in Deutschland Cr-VI in dieser geringen Konzentration messen konnte. Die Bestimmung erfolgte nach ionenchromatographischer Trennung von Cr-III und Cr-VI mittels ICP-MS. Alle Untersuchungen wurden im Reinwasser vorgenommen, das heißt im Trinkwasser, wie es das Wasserwerk an die Verbraucherinnen und Verbraucher abgibt. Die Probenahmen erfolgten durch die zuständigen Gesundheitsbehörden der Kreise und kreisfreien Städte. Insgesamt wurden 196 Proben untersucht. Damit liegen Daten über die Trinkwasserversorgung von ca. 98 Prozent der schleswig-holsteinischen Bevölkerung vor. Kleine Gruppenversorgungen und private Hausbrunnen wurden nicht untersucht.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 und in Bild 1 dargestellt.

Tabelle 1: Statistische Kennwerte für Cr-VI in schleswig-holsteinischem Trinkwasser (Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) wurden mit der halben BG (0,00001 mg/l) berücksichtigt)

	Cr-VI in mg/l
Mittelwert	0,00004
Maximum	0,00134
95. Perzentil	0,00011
90. Perzentil	0,00004
75. Perzentil	0,00002
50. Perzentil	0,00001

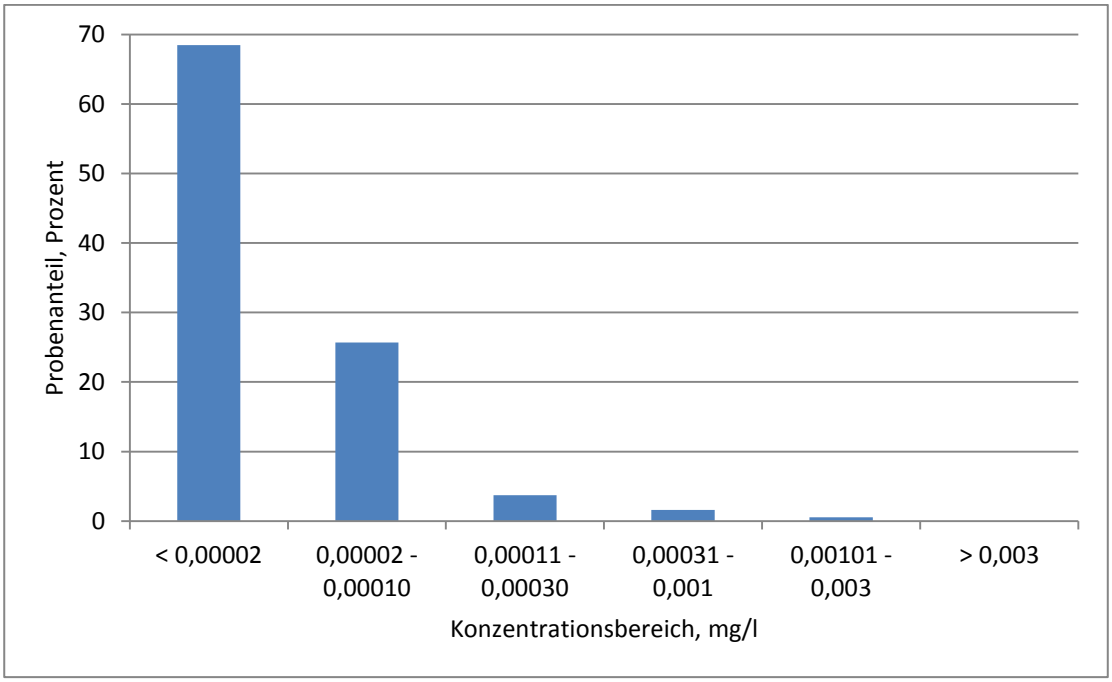

Bild 1: Verteilung der Messergebnisse in sechs Konzentrationsklassen

In mehr als der zwei Drittel der Proben lag der Cr-VI-Gehalt unter der Bestimmungsgrenze von 0,00002 mg/l; der höchste Wert betrug 0,00134 mg/l.

Wasserversorgungsanlagen, in denen das Wasser zur Entsäuerung oder Aufhärtung mit Kalk oder daraus gewonnen Produkten behandelt wird, wiesen durchschnittlich höhere Cr-VI-Konzentrationen auf. Die Cr-VI-Gehalte in Wasserwerken mit und ohne Verwendung von zum Beispiel Kalk, Kalkmilch oder Dolomit zeigt die Tabelle 2. Der mögliche Einfluss von Aufbereitungsmitteln auf den Cr-VI-Gehalt des Trinkwassers ist derzeit Gegenstand verschiedener Untersuchungs- und Forschungsprogramme.

Tabelle 2: Statistische Kennwerte für Cr-VI in schleswig-holsteinischem Trinkwasser, Angaben in mg/l.

	Keine Kalkprodukte in der Aufbereitung (n = 188)	**Kalkprodukte in der Aufbereitung (n = 8)**
Mittelwert	0,00002	0,00044
50. Perzentil	0,00001	0,00033
95. Perzentil	0,00005	0,00115
Maximum	0,00027	0,00134

Werte < BG wurden mit 0,00001 mg/l berücksichtigt.

Bewertung

Die insgesamt sehr geringen Cr-VI-Konzentrationen im schleswig-holsteinischen Trinkwasser deuten darauf hin, dass Chromat-haltige Gesteine im Boden hier nicht von größerer Bedeutung sind. Zudem handelt es sich in Schleswig-Holstein, von wenigen Ausnahmen abgesehen, weit

überwiegend um Grundwasser, welches überschüssiges zweiwertiges Eisen (Fe-II) enthält. Die Beständigkeit von Cr-VI im Grundwasser dürfte durch die reduzierend wirkenden Eigenschaften des Fe-II zusätzlich verringert werden. Starke Oxidationsmittel wie Chlor oder Ozon werden in Schleswig-Holstein bei der Trinkwasseraufbereitung nicht verwendet, so dass auch eine Oxidation von vielleicht natürlich im Grundwasser enthaltenem Cr-III, dessen Verbindungen allerdings nur schlecht wasserlöslich sind, zu Cr-VI nicht erfolgt.

Nach einem im Auftrag des Umweltbundesamtes erstellten toxikologischen Gutachten [4] zur Kanzerogenität von Chrom-VI entsprechen

- 0,0003 mg/l Cr-VI einem zusätzlichen Krebsfall auf 1.000.000 Personen bei 70 Jahre langem Konsum dieses Trinkwassers (Risiko 1 : 10^6)
- 0,003 mg/l Cr-VI zehn zusätzlichen Krebsfällen auf 1.000.000 Personen bei 70 Jahre langem Konsum dieses Trinkwassers (Risiko 1 : 10^5)

Demnach liegt das zusätzliche Krebsrisiko durch Cr-VI im Trinkwasser in Schleswig-Holstein selbst im ungünstigsten Fall deutlich unterhalb eines Niveaus von 1 : 10^5 (rechnerisch ca. 4 : 10^6). Insgesamt enthielten nur vier Proben mehr als 0,0003 mg/l Cr-VI, entsprechend einem Zusatzrisiko oberhalb von 1 : 10^6. Die vier Wasserwerke, von denen diese Proben stammen, versorgen zusammen etwa 35.000 dauerhaft im jeweiligen Versorgungsgebiet wohnende Menschen.

In der folgenden Grafik sind die toxikologisch abgeleiteten Zusatzrisiken den Messwerten aus Schleswig-Holstein und den Höchstwerten der Schweiz und Kaliforniens gegenüber gestellt.

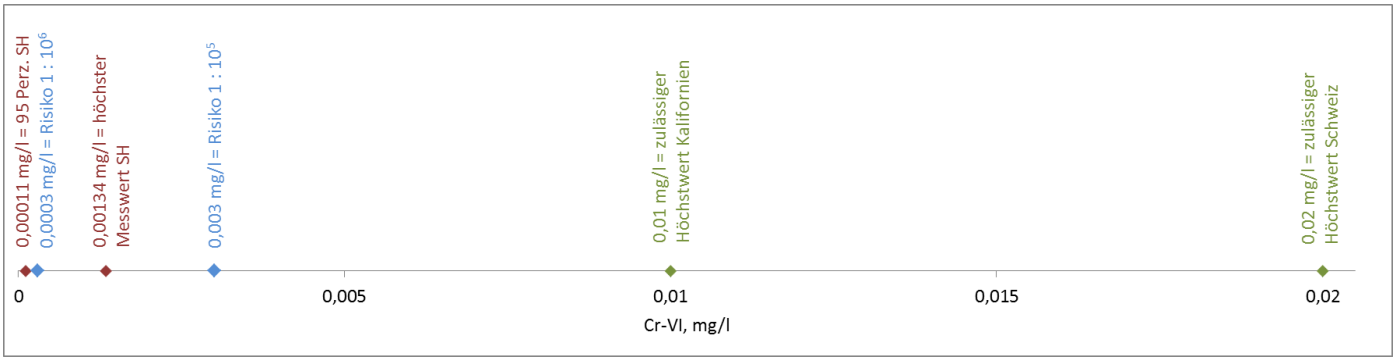

Bild 2: Statistische Kennwerte für Schleswig-Holstein (rot), toxikologische Zusatzrisiken (blau) und bestehende gesetzliche Regelungen (grün) für Cr-VI im Trinkwasser.

Weitergehende Untersuchungen bei der Wasserversorgungsanlage mit dem höchsten Wert

Im Wasserwerk mit der höchsten Cr-VI-Konzentration im abgegebenen Trinkwasser wurden vom Betreiber weitergehende Untersuchungen veranlasst. Der bei der ersten Untersuchung im Mai 2014 gemessene Wert von 0,00134 mg/l am Werksausgang bestätigte sich mit 0,00121 bzw. 0,00146 mg/l in den nachfolgenden Proben vom Juli und September 2014. Die Untersuchung des Rohwassers und des Wassers in verschiedenen Schritten der Aufbereitung ergab das in Bild 3 gezeigte Ergebnis.

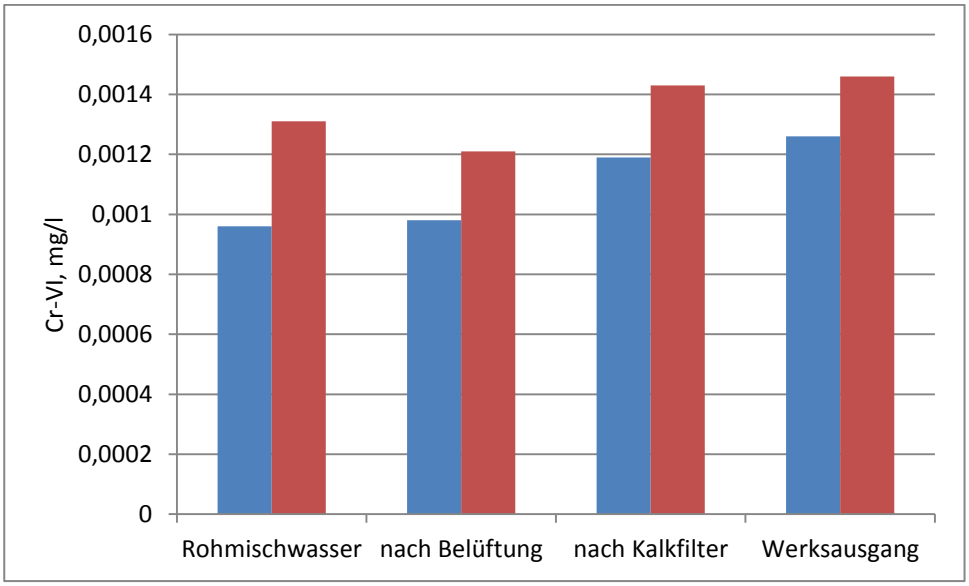

Bild 3: Chrom-VI-Gehalte in verschiedenen Bereichen des Wasserwerkes. Zwei Probenahmen im Juli 2014 (blau) und September 2014 (rot), für die vier Kolonnen und vier Filter ist jeweils der Mittelwert angegeben.

Demnach sind in diesem Wasserwerk rund 80 Prozent des im Reinwasser gefundenen Cr-VI bereits im Rohwasser enthalten, während die Aufbereitung mit Kalk nur zu einem geringen Teil zur Gesamtbelastung beiträgt. Die Belastung ist somit hauptsächlich geogenen Ursprungs. Die 16 betriebenen Brunnen dieses Wasserwerks wiesen Sauerstoffgehalte zwischen 4,4 und 11,7 mg/l auf, was einer Sättigung des Wassers mit Sauerstoff und damit oxidierenden Verhältnissen entspricht. Gleichzeitig enthält dieses Wasser nur eine geringe Konzentration an gelöstem Fe-II von im Mittel 0,029 mg/l. Offenbar steigt unter den stark oxidierenden Bedingungen im sauerstoffgesättigten Grundwasser die Cr-VI-Konzentration deutlich an. In Bild 4 ist für alle 16 Brunnen der Cr-VI-Gehalt gegen den Sauerstoffgehalt aufgetragen.

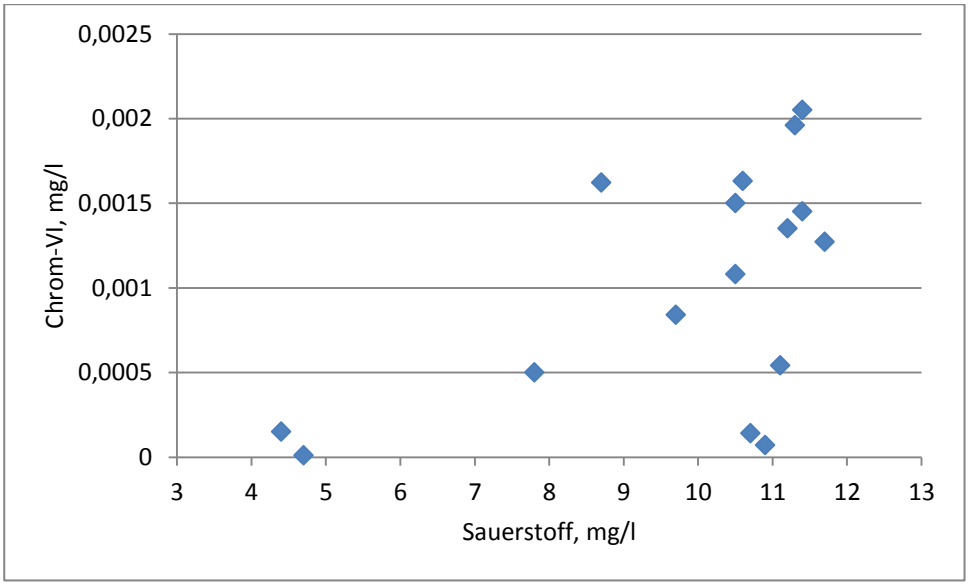

Bild 4: Chrom-VI-Gehalt in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt für 16 Brunnen

Zusammenfassung

Für das schleswig-holsteinische Trinkwasser lässt sich festhalten:

- Die Cr-VI-Konzentration ist grundsätzlich sehr niedrig beziehungsweise Cr-VI ist in mehr als 65 Prozent des Trinkwassers gar nicht nachweisbar.
- Die Verwendung von Kalk in der Aufbereitung kann unter den hier bekannten Verhältnissen zu etwas höheren Cr-VI-Konzentrationen führen.
- In sauerstoffreichen, oxidierenden Grundwässern kann die Cr-VI-Konzentration leicht erhöht sein.
- Ein zusätzliches Gesundheitsrisiko für Verbraucherinnen und Verbraucher durch Cr-VI im Trinkwasser ist bei allen Wasserversorgungsgebieten in Schleswig-Holstein nicht vorhanden beziehungsweise in einzelnen Fällen äußerst gering.

Literatur

[1] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (Herausgeber): S. Mertineit et al., Studie zur Belastung von Trinkwasser in Deutschland mit Chromat, Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 2012.

[2] Verordnung über die Qualität von Trinkwasser für den menschlichen Gebrauch – TrinkwV 2001, Fassung vom 5.12.2012, Anlage 2, Teil I, lfd. Nr. 5.

[3] Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 3.11.1998.

[4] M. Roller, Potentielle Schädlichkeit von Chrom im Trinkwasser, Bericht zum Sondervorhaben des Umweltbundesamtes FKZ 363 01 399, 2012.

[5] Verordnung des Eidgenössischen Departement des Inneren über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln, Anhang 2, Stand 01.01.2014.

[6] California Department of Public Health, abgerufen 25.06.2014. http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/Chromium6.aspx

[7] Landesamt für soziale Dienste des Landes Schleswig-Holstein, eigene Daten.