

Studie

zur Belastung von Trinkwasser in Deutschland mit Chromat

Januar 2013

Dip.-Ing. Sabine Mertineit

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW)

Brigitte Raue

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW)

Dipl.-Geoökol. Astrid Thoma

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW)

Dr. Frank Sacher

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW)

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
Technisch-wissenschaftlicher Verein
Josef-Wirmer-Straße 1–3
53123 Bonn

T +49 228 91885
F +49 228 9188990
info@dvgw.de
www.dvgw.de

Studie
zur Belastung von Trinkwässern in
Deutschland mit Chromat

Abschlussbericht
DVGW-Förderkennzeichen W 2/02/11

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Motivation und Aufgabenstellung.....	5
1.2	Zur Chemie des Chroms.....	8
1.3	Zur Toxikologie des Chroms.....	9
1.4	Entwicklungen in den USA	10
2	Entwicklung und Validierung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von sechswertigem Chrom.....	12
2.1	Literaturübersicht.....	12
2.2	Optimierung des Analysenverfahrens für die simultane Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom	13
2.3	Methodenvalidierung	18
3	Einfluss verschiedener Parameter der Probenahme und Probenlagerung auf die Stabilität der Chromspezies	21
4	Bildung von sechswertigem Chrom beim Einsatz von Oxidationsmitteln	31
4.1	Vorversuche zur Vernichtung des überschüssigen Oxidationsmittels	31
4.2	Durchführung der Versuche.....	32
4.3	Oxidation von dreiwertigem Chrom mit Ozon	34
4.3.1	Einfluss der Matrix	34
4.3.2	Einfluss der Ozondosis	37
4.3.3	Einfluss des pH-Werts	38
4.4	Oxidation von dreiwertigem Chrom mit Chlor	40
4.4.1	Matrizeinfluss.....	40
4.4.2	Einfluss der Chlordosis	43
4.4.3	Einfluss des pH-Werts	44
4.5	Oxidation von dreiwertigem Chrom mit Chlordioxid	45
4.5.1	Matrizeinfluss.....	45
4.5.2	Einfluss der Chlordioxiddosis.....	48
4.5.3	Einfluss des pH-Werts	48
4.6	Schlussfolgerungen aus den Oxidationsversuchen	50
5	Messungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in deutschen Roh- und Trinkwässern	52
5.1	Monitoring in deutschen Roh- und Trinkwässern.....	52

5.2	Vorkommen von dreiwertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern	55
5.3	Vorkommen von sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern	56
6	Zusammenfassung	60
7	Literatur	64
8	Anhang	70

1 Einleitung

1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Im Dezember 2010 wurde in deutschen Medien über das Auftreten von sechswertigem Chrom (Chromat) im Trinkwasser berichtet (siehe z. B. Meldungen bei stern.de, spiegel.de, zdf.de, tagesschau.de oder www.wasser-wissen.info). Ursache der Berichte waren Meldungen aus den USA über eine Studie der Umweltschutzorganisation Environmental Working Group (EWG), in welcher aktuelle Messdaten zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in US-amerikanischen Trinkwässern präsentiert wurden [EWG 2010]. In der Studie werden auch neue Forschungsergebnisse zur Toxikologie von sechswertigem Chrom beschrieben. Nach diesen Studien wird sechswertiges Chrom als Karzinogen der Klasse B, d. h. als „möglicherweise krebserzeugend beim Menschen“ eingestuft. Basierend auf dieser toxikologischen Einstufung wurde in Kalifornien ein gesundheitlicher Zielwert (Public Health Goal, PHG) für sechswertiges Chrom im Trinkwasser von zunächst 0,06 ppb und im Juli 2011 schließlich von 0,02 ppb, also 20 ng/L, festgelegt [CALIFORNIA OEHHA 2009, CALIFORNIA OEHHA 2011, MCLEAN ET AL 2012]. Die Behörde hat alle verfügbaren Informationen zur Toxizität von sechswertigem Chrom ausgewertet und kommt zu dem Schluss, dass nur ein entsprechend niedriger Zielwert einen wirkungsvollen Schutz gegen toxische Effekte bei oraler oder inhalativer Aufnahme von Chromat über das Trinkwasser bietet. Die in der Studie von EWG angegebenen Gehalte an sechswertigem Chrom in US-amerikanischen Trinkwässern lagen im Mittel bei 0,18 ppb, d. h. die in Kalifornien festgelegten gesundheitlichen Zielwerte wurden deutlich überschritten.

Der Kenntnisstand zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in Trinkwässern in den USA und eine toxikologische Einschätzung sind sehr gut in dem EWG-Bericht beschrieben [EWG 2010]. Der Bericht fasst die Ergebnisse eines von EWG in Auftrag gegebenen landesweiten Monitoringprogramms in den USA zusammen, bei dem sechswertiges Chrom in 31 von 35 untersuchten Trinkwasserproben nachgewiesen wurde. Das Untersuchungsprogramm umfasste größere und einige kleinere Städte, wobei insbesondere solche Wasserversorger ausgewählt wurden, bei denen die Untersuchung auf Gesamtchrom erhöhte Gehalte ergeben hatten. Eine graphische Auftragung der Gehalte an sechswertigem Chrom für die 35 Trinkwasserproben, die in den USA untersucht wurden, zeigt Abbildung 1. Eine detaillierte Auswertung der Untersuchungsergebnisse ergab, dass in den Proben sechswertiges Chrom mehr als 50% an den Gesamtchromgehalten ausmachte. Als wesentliche Quelle für sechswertiges Chrom im Trinkwasser

nennt die EWG-Studie Einleitungen aus der Stahl- und Papierindustrie sowie aus metallverarbeitenden Betrieben und der Lederverarbeitung [EWG 2010]. Auch die natürliche Boden- und Gesteinserosion wird als mögliche Quelle genannt. Als Grund für das häufige Auftreten von Chrom im Trinkwasser in der sechswertigen Form wird in der Studie der EWG eine mögliche Oxidation von dreiwertigem Chrom durch Chlor, das als Desinfektionsmittel eingesetzt wird, diskutiert [EWG 2010, LAI & McNEILL 2006].

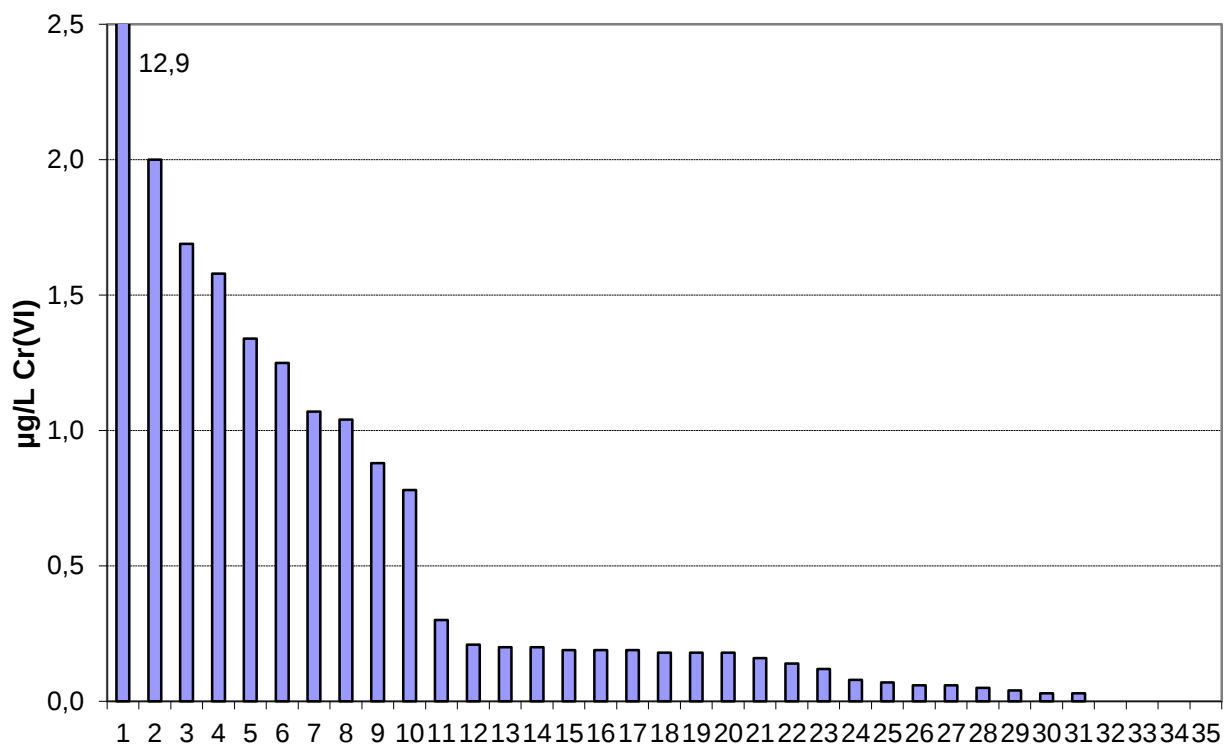


Abbildung 1: Gehalte an sechswertigem Chrom in 35 Trinkwasserproben in den USA [EWG 2010]

Eine Studie im Auftrag der amerikanischen Trinkwasserforschungseinrichtung AwwaRF (heute Water Research Foundation) aus dem Jahr 2004 ergab ebenfalls, dass Chrom in Roh- und Trinkwässern amerikanischer Wasserversorger auftreten kann, wobei Chrom sowohl in seiner drei- als auch in seiner sechswertigen Form nachgewiesen wurde [FREY ET AL 2004]. Ein weiteres Ergebnis der Studie war, dass Befunde an sechswertigem Chrom häufiger bei Wasserversorgern auftraten, die Grundwasser zur Trinkwassergewinnung nutzten, als bei solchen, die Oberflächenwasser aufbereiteten.

Nach der deutschen Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011 [TRINKWV 2001] ist gemäß Anlage 2, Teil 1, lfd. Nr. 5 ein Grenzwert von 0,05 mg/L Chrom einzuhalten. Der Grenzwert gilt für den Gesamtchromgehalt, d. h.

er gilt für die Summe der Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom im Trinkwasser. In der Regel wird daher bei der Überprüfung der Einhaltung des Grenzwertes nach Trinkwasserverordnung auch nur der Gesamtchromgehalt bestimmt und es wird nicht zwischen drei- und sechswertigem Chrom unterschieden. Die Bestimmungsgrenze der heute üblicherweise angewandten Analysemethoden zur Bestimmung von Gesamtchrom in Roh- und Trinkwässern liegt bei 0,001 bis 0,005 mg/L, entsprechend 1000 bis 5000 ng/L. Zur Überwachung des Grenzwertes der TrinkwV 2001 sind diese Bestimmungsgrenzen ausreichend. Die Trinkwasserverordnung selbst fordert in Anlage 5, dass Analysenverfahren eingesetzt werden, mit denen eine Nachweisgrenze von 10% des Grenzwerts, hier also 0,005 mg/L, erreicht werden können. Die Überwachung der Trinkwässer in Deutschland mit diesen Analysenverfahren hat gezeigt, dass der Grenzwert der TrinkwV 2001 i. d. R. sicher eingehalten wird und dass die Gehalte an Gesamtchrom in deutschen Roh- und Trinkwässern zumeist unter 1 µg/L liegen. Aussagen zum Vorkommen von Gesamtchrom oder sechswertigem Chrom in deutschen Trinkwässern in den Konzentrationsbereichen, die in US-amerikanischen Trinkwässern gefunden wurden, lassen sich anhand der vorliegenden Daten allerdings nicht treffen. Hierzu sind die zumeist eingesetzten Analysenverfahren nicht ausreichend empfindlich. Zudem erlauben sie i. d. R. keine Unterscheidung zwischen drei- und sechswertigem Chrom.

Auch die Weltgesundheitsorganisation WHO gibt in ihren Leitlinien einen vorläufigen Leitwert für den Gesamtchromgehalt in Trinkwässern von 0,05 mg/L an, weist aber darauf hin, dass drei- und sechswertiges Chrom unterschiedliche gesundheitliche Auswirkungen haben [WHO 2003]. Dieser Leitwert wurde bereits 2003 veröffentlicht und seither nicht geändert.

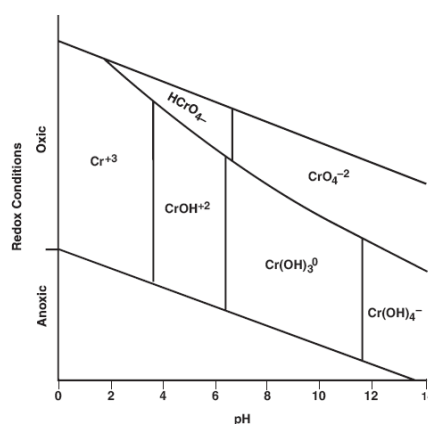
Um diese Wissenslücke zu schließen, war es das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens Informationen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in deutschen Roh- und Trinkwässern zu gewinnen. Hierzu sollte ein Analysenverfahren eingesetzt werden, das am TZW bereits vor über 10 Jahren etabliert wurde [SACHER ET AL 1999]. Das Verfahren basiert auf der Kopplung aus Ionenchromatographie (IC) und induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS). Es ermöglicht die getrennte Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom aus wässrigen Proben bis in den Spurenbereich. Da zu Beginn des Vorhabens die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens für die einzelnen Chromspezies bei etwa 1 µg/L lagen, mussten zunächst Optimierungen vorgenommen werden, um Nachweisgrenzen im Bereich von 20 ng/L zu erreichen. Mit dem optimierten Analysenverfahren sollte dann ein Monitoring zum Vorkommen von drei- und

sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern deutscher Wasserversorger durchgeführt werden. Da in den Berichten aus den USA insbesondere darüber berichtet wird, dass es bei oxidativen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung zu einer Bildung von sechswertigem Chrom kommt, soll auch untersucht werden, inwieweit der Einsatz von Ozon, Chlor und Chlordioxid zu einer Oxidation von dreiwertigem Chrom und zu einer Bildung der sechswertigen Spezies führen kann. Diese Untersuchungen sollten anhand von Laborversuchen erfolgen, bei denen systematisch wichtige Einflussparameter, wie Rohwasserqualität, pH-Wert oder Oxidationsmitteldosis variiert werden können.

1.2 Zur Chemie des Chroms

Chrom kommt in der Natur fast ausschließlich in Form seiner Verbindungen, nicht aber als reines Metall vor. Lediglich in Meteoriten konnte man Spuren an metallischem Chrom nachweisen [RÖMPP 1995]. Mit einem Anteil von 0,02% gehört Chrom zu den häufigeren Elementen in der Erdkruste, wo es häufig in mineralischer Form, vor allem als Chromeisenstein (Chromit, FeCr_2O_4), zu finden ist [HOLLEMAN & WIBERG 1976]. Technisch werden metallisches Chrom oder Chromverbindungen zur Herstellung von Chromstählen, nichtrostenden Stählen, Chrom-Legierungen und zum galvanischen Verchromen verwendet. Chromate finden teilweise Verwendung als Korrosionsschutzmittel. Organische Chrom-Komplexe werden als Entwickler-Farbstoffe in der Farbphotographie verwendet und anorganische Chrom-Verbindungen dienen als wichtige Pigment-Farbstoffe [RÖMPP 1995]. In Gerbereien wurden Salze des dreiwertigen Chroms lange Jahre beispielsweise zur Lederbehandlung eingesetzt [LUDWIG 1996].

Die Chemie des Chroms in wässrigen Lösungen ist sehr komplex, wie auch das pH- E_h -Diagramm in Abbildung 2 veranschaulicht.



**Abbildung 2: pH- E_h -Diagramm von Chrom in wässrigen Lösungen
(aus [MCNEILL ET AL 2012])**

In wässrigen Lösungen findet man Chrom vor allem in zwei Oxidationsstufen: In sauren Lösungen ist dreiwertiges Chrom (Cr(III)) die stabilste Form, die jedoch bei höheren pH-Werten leicht zu sechswertigem Chrom (Cr(VI), Chromat) oxidiert wird. Alle weiteren Oxidationsstufen, wie zwei-, vier- oder fünfwertiges Chrom, sind von sehr untergeordneter Bedeutung [HOLLEMAN & WIBERG 1976]. Abhängig vom pH-Wert kann sechswertiges Chrom in wässrigen Lösungen als Chromat (CrO_4^{2-}) oder Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) vorliegen. Bei höheren pH-Werten dominiert das gelbe Chromat, während bei niedrigeren pH-Werten überwiegend das orange-gelbe Dichromat vorliegt. Dreiwertiges Chrom ist bei pH-Werten über 7 extrem schlecht wasserlöslich und fällt rasch als Chromhydroxid aus. Bei einem pH von 8 beispielsweise liegt die Wasserlöslichkeit von dreiwertigem Chrom gerade einmal bei 1 µg/L [RAI ET AL 1987].

1.3 Zur Toxikologie des Chroms

Die Toxizität des Chroms hängt stark von seinem Oxidationszustand ab. Während Cr(VI) als krebserzeugend und schon bei geringsten Konzentrationen als sehr toxisch eingestuft wird, ist Cr(III) nicht toxisch und wurde lange Zeit in kleinen Dosen sogar als essentiell eingestuft [KATZ & SALEM 1994]. In den USA liegt die empfohlene Aufnahmemenge für Cr(III) bei 35 µg/Tag für erwachsene Männer und bei 25 µg/Tag für erwachsene Frauen [WIKIPEDIA 2011]. Erst in jüngster Zeit wurden Studien veröffentlicht, welche aufgrund von Tierversuchen die positiven Wirkungen des dreiwertigen Chroms in Frage stellen [DI BONA ET AL 2011].

Die karzinogene Wirkung des sechswertigen Chroms auf den Menschen bei Inhalation ist bereits seit langem bekannt [IARC 1990, EPA 1998]. Die Ausbildung von Lungenkrebs bei Arbeitern, die über die Luft sechswertigem Chrom ausgesetzt waren, ist durch zahlreiche epidemiologische Studien belegt [MCLEAN ET AL 2012]. Bei neueren Studien an Ratten und Mäusen wurde aber auch eine krebserzeugende Wirkung bei oraler Aufnahme festgestellt [NTP 2007]. Gleichzeitig konnte die lange Zeit gültige Annahme, dass sechswertiges Chrom unter den sauren Bedingungen im Magen vollständig in dreiwertiges – und damit nicht toxisches – Chrom umgewandelt wird, durch die neueren Untersuchungen nicht bestätigt werden. Allerdings gibt es nur wenige epidemiologische Studien, die sich mit den Folgen der oralen Aufnahme von sechswertigem Chrom über das Trinkwasser beschäftigen. Eine Studie aus China aus dem Jahr 1987, in der die Folgen der Aufnahme von Trinkwasser, das mit 20 mg/L sechswertigem Chrom belastet war, ist hinsichtlich ihrer Aussagekraft und der Interpretation der Daten sehr umstritten [ZHANG & LI 1987]. Die Daten der Untersuchung wurden in den letzten Jahren in ver-

schiedener Weise ausgewertet, wobei einige Autoren eine karzinogene Wirkung durch die orale Aufnahme sechswertigen Chroms nachweisen konnten, während andere Autoren diese Wirkung nicht erkennen konnten. Eine neuere Studie aus Griechenland kommt ebenfalls zu dem Schluss, dass die Aufnahme von sechswertigem Chrom in Konzentrationen von 44 bis 158 µg/L über das Trinkwasser eine erhöhte Sterblichkeit durch Leberkrebs zur Folge hatte [LINOS ET AL 2011].

Die gentoxische Wirkung von sechswertigem Chrom wurde in den letzten Jahren in zahlreichen Laborstudien mit Zellen von Bakterien und Säugetieren untersucht und ist heute gut verstanden. Aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit mit Sulfat wird Chromat rasch in die Zellen eingeschleust (im Gegensatz zu dreiwertigem Chrom). Dort findet beispielsweise durch Thiol-Verbindungen eine Reduktion des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem statt, welches direkt an die DNA binden kann und über DNA-Protein-Verknüpfungen seine mutagene Wirkung entfalten kann [MCLEAN ET AL 2012]. Darüber hinaus kann sechswertiges Chrom mit Sauerstoff zu reaktiven Sauerstoffspezies reagieren, welche eine direkte Schädigung der DNA verursachen können.

Sechswertige Chromverbindungen sind über ihre krebserzeugende Wirkung hinaus als starke Oxidationsmittel ätzend für Haut und Schleimhäute und können schlecht heilende Geschwüre verursachen [HOLLEMAN & WIBERG 1976].

1.4 *Entwicklungen in den USA*

Als Reaktion auf den Bericht der Umweltschutzorganisation Environmental Working Group im Dezember 2010 wurden in den USA eine Reihe von Aktivitäten in Zusammenhang mit dem möglichen Auftreten von sechswertigem Chrom im Trinkwasser gestartet. Die Water Research Foundation, die Forschungseinrichtung der amerikanischen Trinkwasserversorger, hat zahlreiche Forschungsprojekte initiiert, die sich mit der analytischen Bestimmung, den Quellen und dem Vorkommen in der aquatischen Umwelt und dem Verhalten von sechswertigem Chrom bei verschiedenen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung befassen [FULMER 2012]. Auch die finanziellen Auswirkungen eines Grenzwerts für sechswertiges Chrom und mögliche Kommunikationsstrategien für Wasserversorger sind aktuell Inhalt verschiedener Forschungsprojekte, die von der Water Research Foundation gefördert werden.

Die US EPA hat bereits im Jahr 1992 den Gehalt an Gesamtchrom im Trinkwasser reguliert und mit einem Grenzwert („maximum contaminant level“) von 100 µg/L versehen [EPA 2010]. Dieser Grenzwert trägt vor allem den ätzenden und hautschädigenden

Eigenschaften von sechswertigem Chrom Rechnung und berücksichtigt nicht eine mögliche karzinogene Wirkung. Eine Überprüfung des Wertes, bei der insbesondere die toxische Relevanz von sechswertigem Chrom noch einmal beurteilt werden soll, ist derzeit in Gange. Am 2. Mai 2012 verordnete die EPA im Rahmen der sogenannten „Third Unregulated Contaminant Monitoring Rule“ (UCMR 3), durch die Erkenntnisse über das Vorkommen bislang nicht geregelter Stoffe im Trinkwasser gewonnen werden sollen, dass Wasserversorger ihr Trinkwasser auf sechswertiges Chrom untersuchen lassen müssen [EPA 2012A].

Die US EPA hatte auch für den Sommer 2011 die Veröffentlichung einer Literaturstudie angekündigt, die zu einer neuen toxikologischen Bewertung der Aufnahme von sechswertigem Chrom über das Trinkwasser führen sollte. Im März 2012 wurde allerdings bekannt, dass sich die Veröffentlichung der Studie verzögert, weil die verfügbare Datenbasis zu gering sei [EPA 2012B]. Der neue Zeitplan sieht vor, dass im Sommer 2013 ein Berichtsentwurf veröffentlicht wird. Die Veröffentlichung des endgültigen Berichts ist derzeit für Ende 2015 geplant [IRIS 2012]. Die Neubewertung soll als Grundlage für eine zukünftige Gesetzgebung dienen, die möglicherweise die Einführung eines spezifischen Leitwertes („maximum contaminant level“, MCL) für sechswertiges Chrom beinhaltet [EPA 2011A].

Kalifornien hat bereits im Juli 2011 einen gesundheitlichen Zielwert (Public Health Goal, PHG) für sechswertiges Chrom im Trinkwasser von 0,020 µg/L festgelegt [CALIFORNIA OEHHA 2011, McLEAN ET AL 2012]. Der PHG-Wert beschreibt eine Konzentration eines Stoffes, die langfristig im Trinkwasser nicht überschritten werden soll, um eine Gefährdung der Bevölkerung ausschließen zu können. Als nächster Schritt wird in Kalifornien ein Grenzwert („maximum contaminant level“, MCL) festgelegt werden, der nahe bei dem PHG-Wert liegen soll, der aber auch die technischen Möglichkeiten und mögliche ökonomische Folgen berücksichtigen muss.

2 Entwicklung und Validierung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von sechswertigem Chrom

2.1 Literaturübersicht

Für die analytische Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom aus wässrigen Proben sind in der Literatur eine Reihe von Verfahren beschrieben. Einen guten Überblick über den aktuellen Stand geben ein aktueller und ein bereits vor einigen Jahren erschienener Review-Artikel [GÓMEZ & CALLAO 2006, MCLEAN ET AL 2012]. Verfahren zur getrennten Bestimmung der beiden Chromspezies nutzen entweder eine selektive Aufkonzentrierung einer Spezies verbunden mit einer Bestimmung des Gesamtchromgehaltes (siehe z. B. NARIN ET AL 2002, EL-SHAHAWI ET AL 2005, KAROSI ET AL 2006, TUZEN & SOYLAK 2006, MONASTERIO ET AL 2009, MOGHADAM ET AL 2011, EL-SHAHAWI ET AL 2011) oder eine chromatographische Trennung von drei- und sechswertigem Chrom in Kombination mit einem geeigneten Detektionssystem (siehe z. B. INOUE ET AL 1995, PANTSAR-KALLIO & MANNINEN 1996, GÜRLEYÜK & WALLSCHLÄGER 2001, MARTÍNEZ-BRAVO ET AL 2001, CHEN ET AL 2007, KAUR & MALIK 2009). Als Detektoren kommen zum einen unspezifische und wenig empfindliche Leitfähigkeitsdetektoren oder aber photometrische Detektionssysteme zum Einsatz. Wesentlich selektiver und auch mit höherer Empfindlichkeit lassen sich die Chromspezies mit spektrometrischen Detektionssystemen wie der Atomabsorptions- oder -emissionsspektroskopie oder der Kombination aus induktiv gekoppeltem Plasma und optischer Spektroskopie oder Massenspektrometrie nachweisen. Diese Analysenverfahren ermöglichen i. d. R. die Bestimmung beider Chromspezies aus wässrigen Proben bis zu Konzentrationen im µg/L-Bereich. Nachweisgrenzen unter 1 µg/L werden nur in wenigen Fällen erreicht. Ein Beispiel für ein empfindlicheres Analysenverfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom ist die Kopplung aus Ionenchromatographie, Nachsäulenderivatisierung und anschließender photometrischer Detektion [EPA 1991]. Dieses Verfahren wurde auch bei dem von der Umweltorganisation EWG in Auftrag gegebenen landesweiten Monitoringprogramm in den USA angewendet. Es ist darüber hinaus in zwei Kundenapplikationen der Firma Dionex GmbH (heute Thermo Scientific Inc.) ausführlich beschrieben [DIONEX 1998, 2003].

Das in den USA als EPA-Methode 218.6 genormte Analysenverfahren schreibt vor, die Wasserprobe direkt bei der Probenahme mit einem Ammoniakpuffer auf einen pH-Wert zwischen 9,0 und 9,5 einzustellen [EPA 1991]. In einer jüngst erschienenen Variante des Verfahrens (EPA-Methode 218.7) wird allerdings nur noch ein pH-Wert von > 8 vorgeschrieben [EPA 2011b]. Nach der Entnahme ist die Probe kühl zu transportieren und

zu lagern. Die Analyse soll innerhalb von 24 Stunden erfolgen. Direkt vor der Injektion in den Ionenchromatographen ist in der EPA-Methode 218.6 eine Filtration der Wasserprobe durch ein 0,45 µm-Membranfilter vorgesehen. Methode 218.7 erlaubt hingegen eine Lagerung bis zu fünf Tagen und verzichtet auf eine Filtration der Probe. Um eine hohe Empfindlichkeit des Verfahrens sicherzustellen, werden bei den EPA-Methoden große Probenvolumina von teilweise mehr als 1 mL injiziert. Die Abtrennung des sechswertigen Chrms, das unter den in den Methodenbeschreibungen der EPA genannten Eluentenbedingungen vollständig als Chromat vorliegt, findet über eine Vorsäule, welche die organischen Bestandteile der Probenmatrix zurückhält, und eine Anionenaustauschersäule statt. Nach der Trennsäule wird das sechswertige Chrom in eine Reaktionssäule überführt, in der es mit Diphenylcarbazid einen farbigen Komplex bildet. Dieser Komplex lässt sich bei 530 nm selektiv und sehr empfindlich detektieren. In einem Applikationsbericht wird mit einem optimierten Verfahren auf dieser Basis für sechswertiges Chrom eine Nachweisgrenze („method detection limit“) von 0,018 µg/L angegeben [DIONEX 2003]. Dreiwertiges Chrom kann mit dem Verfahren nicht bestimmt werden.

In der Literatur ist auch eine Feldmethode zur Bestimmung von sechswertigem Chrom aus wässrigen Proben beschrieben [BALL & MCCLESKEY 2003]. Bei diesem Verfahren wird dreiwertiges Chrom abgetrennt, indem die Wasserprobe über einen Kationenaustauscher gegeben wird. Anschließend wird der Gesamtchromgehalt bestimmt. Da die Probe nach der Vorbehandlung kein dreiwertiges Chrom enthält, entspricht der gemessene Gesamtchromgehalt der Konzentration an sechswertigem Chrom. Die Empfindlichkeit des Verfahrens hängt von der Analysentechnik, die für die Gesamtchrombestimmung angewendet wird, ab. Bedenken bestehen bezüglich der unvollständigen Abtrennung des dreiwertigen Chrms. Durch Komplexbildung mit Huminsäuren kann auch dreiwertiges Chrom in einer anionischen Form vorliegen. Es passiert so den Kationenaustauscher und führt zu Mehrbefunden an sechswertigem Chrom [MCLEAN ET AL 2012].

2.2 Optimierung des Analysenverfahrens für die simultane Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom

Bereits 1999 wurde am TZW ein Analysenverfahren entwickelt, das die simultane Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom ermöglicht [SACHER ET AL 1999]. Das Verfahren basiert auf der Kopplung aus Ionenchromatographie (IC) und induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS). Der schematische Aufbau der Kopplung ist in Abbildung 3 dargestellt. Abbildung 4 und Abbildung 5 zeigen die praktische Umsetzung im Labor.

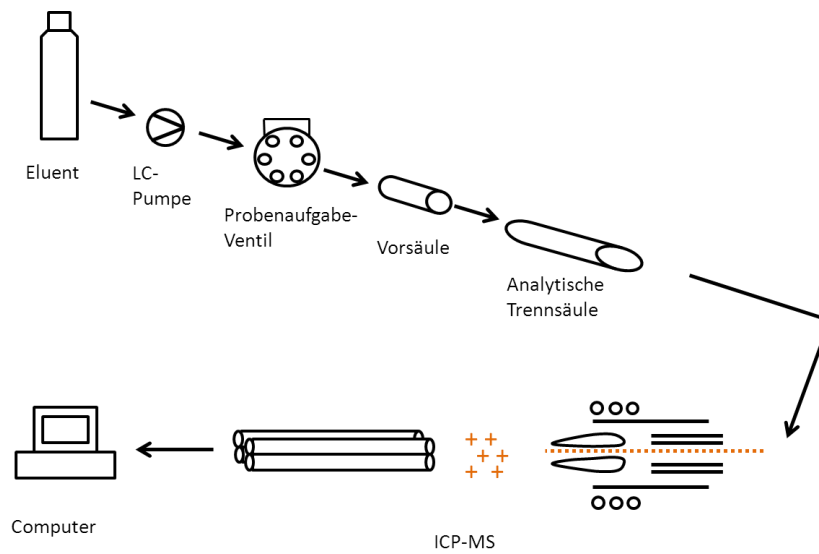


Abbildung 3: Kopplung von Ionenchromatographie (IC) und ICP-MS



Abbildung 4: Realisierung der IC-ICP-MS-Kopplung im Labor



Abbildung 5: Detailaufnahme der Kopplung zwischen IC und ICP-MS

Die 1999 nach DIN 32645 ermittelte Bestimmungsgrenze betrug 0,35 µg/L für dreiwertiges Chrom und 0,44 µg/L für sechswertiges Chrom. Das Verfahren wurde in leicht abgewandelter Form auch für die simultane Bestimmung von Bromid und Bromat [SACHER ET AL 1995, 1997, INGRAND ET AL 2002], iodierten Röntgenkontrastmitteln [SACHER ET AL 2005] und verschiedenen Arsen-Schwefel-Spezies [STAUDER ET AL 2005] erfolgreich angewendet. Wesentliche Vorteile des „TZW-Verfahrens“ gegenüber den EPA-Methoden aus den USA sind die einfachere Durchführbarkeit, da keine Nachsäulenderivatisierung erforderlich ist, und insbesondere die Tatsache, dass neben dem sechswertigen Chrom auch die dreiwertige Form erfasst wird. Auf diese Weise kann beispielsweise durch Vergleich der Konzentrationen der beiden Chromspezies mit dem unabhängig bestimmten Gesamtchromgehalt einer Probe eine Qualitätssicherung der Analysenergebnisse vorgenommen werden.

Um das 1999 entwickelte Analysenverfahren empfindlicher zu machen, wurde vor allem das Injektionsvolumen deutlich erhöht. Anstelle von 100 µL wird nun 1 mL Wasserprobe injiziert. Ermöglicht wird dies auch durch die Verfügbarkeit neuer Vor- und Trennsäulen, die eine wesentlich höhere Trennkapazität besitzen und so in Kombination mit einer optimierten Zusammensetzung des Eluenten auch bei Injektion großer Probenvolumina eine gute Separation der einzelnen Spezies ermöglichen. Kombiniert mit der höheren Nachweisempfindlichkeit eines ICP-MS-Systems der neuesten Generation lässt sich so eine Bestimmungsgrenze für sechswertiges Chrom im Bereich von 0,02 µg/L erreichen.

Eine weitere Verbesserung der neuen Methode betrifft die Bestimmung des dreiwertigen Chroms. Bei der alten Methode wurde das dreiwertige Chrom als Kation Cr^{3+} bestimmt [SACHER ET AL 1999]. Auf der verwendeten Anionenaustauschersäule eluierte es folglich wie alle in der Probe enthaltenen Kationen und neutralen Inhaltsstoffe im Totvolumen, was zu Überlagerungen und Fehlern bei der Quantifizierung führen konnte. Bei dem neuen Analysenverfahren wird die Probe zunächst mit dem Komplexbildner EDTA versetzt und für eine Stunde bei 70 °C behandelt. EDTA bildet mit Cr^{3+} einen stabilen, einfach negativ geladenen Komplex [MARTÍNEZ-BRAVO ET AL 2001, SCHMIDT & BRAUCH 2003]. Durch die negative Ladung des Komplexes kann das dreiwertige Chrom mit der Trennsäule wechselwirken und es findet eine Trennung von den kationischen und neutralen Wasserinhaltsstoffen statt, was den quantitativen Nachweis deutlich verbessert. Die genauen Bedingungen für die Überführung des dreiwertigen Chroms in seinen EDTA-Komplex in wässrigen Proben sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Nach dem Abkühlen wird die Probe auf den Autosampler des Ionenchromatographen gesetzt und analysiert. Die Bedingungen für die ionenchromatographische Trennung der beiden

Chromspezies sind in Tabelle 2 und die Parameter der ICP-MS-Detektion in Tabelle 3 zusammengestellt. Abbildung 6 zeigt exemplarisch das Chromatogramm eines 1 µg/L-Standards von drei- und sechswertigem Chrom.

Tabelle 1: Bedingungen zur Überführung von Cr³⁺ in seinen EDTA-Komplex

Volumen der Wasserprobe	10 mL
Konzentration der wässrigen EDTA-Lösung	0,1 M
Volumen der wässrigen EDTA-Lösung	20 µL
Behandlung der Probe	1 h bei 70 °C im Wasserbad

Tabelle 2: IC-Bedingungen zur separaten Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom

Ionenchromatograph	Dionex ICS-3000
Vorsäule	Dionex CarboPac PA1 (4 mm x 50 mm)
Trennsäule	Dionex CarboPac PA1 (4 mm x 250 mm)
Temperatur	30 °C
Eluent	0,05 mol /L Ammoniumnitratlösung (Einstellung auf pH 8 mit Natronlauge)
Flussrate	1,5 mL/min
Probenvolumen	1000 µL

Tabelle 3: ICP-MS-Parameter zur separaten Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom

ICP-MS	Agilent Technologies 7700x
HF-Leistung	1550 W
Plasmagas	Argon
Plasmagasfluss	15 L/min
Zerstäuber	Micro mist
Zerstäubergasfluss	1,07 L/min
Sprühkammer	2 °C
Kollisionsgas	Helium
Kollisionsgasfluss	5,0 mL/min
Datenaufnahme	transientes Signal
Integrationszeit	2 sec
Messzeit	15 min

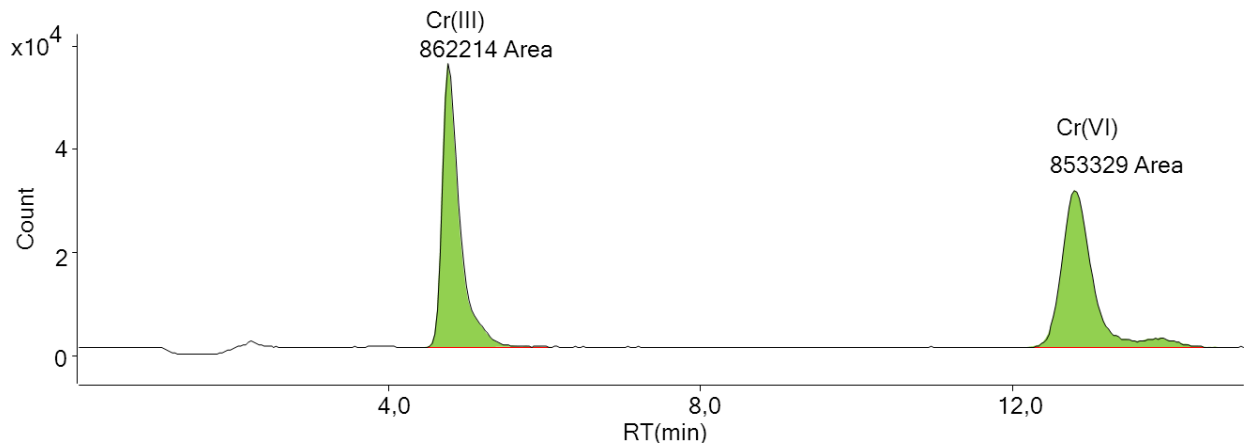


Abbildung 6: Chromatogramm eines 1 µg/L-Standards von drei- und sechswertigem Chrom in Trinkwasser

Man erkennt an dem Chromatogramm die gute Trennung der beiden Chromspezies. Durch die massenselektive Detektion im ICP-MS bei $m/z = 52$ werden keine weiteren Signale detektiert. Dies führt zu einem sehr geringen Grundrauschen und als Folge zu einem sehr guten Signal/Rausch-Verhältnis der beiden Signale. Daher ergibt sich auch bei einer Konzentration von jeweils 20 ng/L an drei- und sechswertigem Chrom noch ein deutliches Signal im Chromatogramm, wie Abbildung 7 belegt.

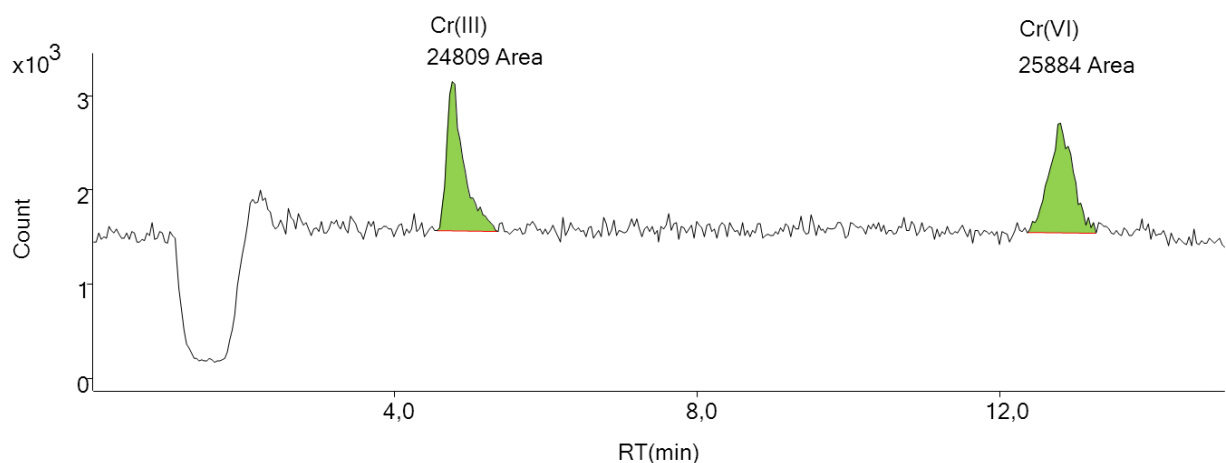


Abbildung 7: Chromatogramm eines 20 ng/L-Standards von drei- und sechswertigem Chrom in Trinkwasser

Die Kalibrierung des Verfahrens erfolgte aus Trinkwasser und wurde messtäglich neu angesetzt und vermessen. Stammlösungen des drei- und sechswertigen Chroms in MilliQ-Wasser wurden aus $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (bezogen in analytischer Rein-

heit jeweils von Merck, Darmstadt) in einer Konzentration von jeweils 1 g/L Cr (entsprechend 7,70 g/L $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bzw. 2,83 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) angesetzt. Die Lösung des dreiwertigen Chroms wurde nach dem Ansetzen nach dem in Tabelle 1 beschriebenen Verfahren behandelt. Durch die Komplexierung des dreiwertigen Chroms wird auch eine Wandadsorption vermieden, so dass sich die Haltbarkeit der Lösung deutlich erhöht.

2.3 Methodenvalidierung

Um die Eignung des optimierten Analysenverfahrens zu belegen, wurde das Verfahren für die separate Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom einer Validierung in Rheinwasser, Trinkwasser und MilliQ-Wasser unterzogen. Nach einer Empfehlung des DVGW sollen bei der Einführung eines Analysenverfahrens anhand einer Kalibrierung im Arbeitsbereich die Parameter Linearität, Richtigkeit und Präzision bestimmt sowie die Bestimmungsgrenze berechnet werden [DVGW 1999].

Die Validierung erfolgte nach den Vorgaben der Norm DIN 32645 [DIN 2008]. Zunächst wurde für jede Chromspezies eine 10-Punkt-Kalibrierung aus Rheinwasser (Probenahmestelle Karlsruhe), Trinkwasser und MilliQ-Wasser im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 0,10 $\mu\text{g/L}$ aufgenommen. Die Kalibrierpunkte waren äquidistant über den Kalibrierbereich verteilt. Nach DIN 32645 ist unter diesen Bedingungen von Varianzenhomogenität auszugehen. Abbildung 8 zeigt exemplarisch die beiden Kalibriergeraden, die in Trinkwasser erhalten wurden.

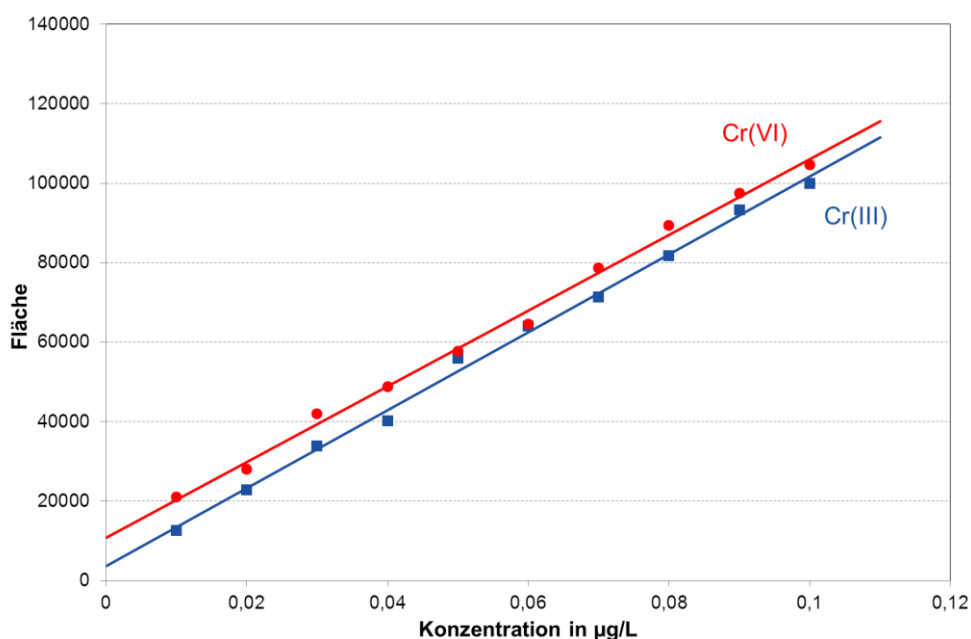


Abbildung 8: Kalibriergeraden für drei- und sechswertiges Chrom in Trinkwasser

Mit der Kalibrierung wurde durch Berechnung des Korrelationskoeffizienten die Linearität des Verfahrens geprüft. Anschließend wurden mit Hilfe der Auswerte-Software SQS 3.3 (Fa. Perkin-Elmer) nach DIN 32645 die Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie die relative Verfahrensstandardabweichung berechnet. Die relative Verfahrensstandardabweichung gibt die mittlere Abweichung der Kalibrierpunkte von der Ausgleichsgerade an und ist ein Maß für die Qualität der Anpassung und der Kalibrierung.

Zur Bestimmung der Präzision (bzw. der Messunsicherheit) wurden jeweils fünf Oberflächenwasser-, Trinkwasser- und MilliQ-Wasserproben mit drei- und sechswertigem Chrom in einer Konzentration von 0,05 µg/L dotiert und analysiert. Durch Berechnung der relativen Standardabweichung aus den fünf Ansätzen wurde aus den Messergebnissen die Messunsicherheit abgeleitet. Vergleicht man schließlich die Ergebnisse für die verschiedenen Matrices, so lassen sich Aussagen über den Einfluss der Matrix machen. Tabelle 4 und Tabelle 5 fassen die Ergebnisse der Methodenvvalidierung für die beiden Chromspezies und die drei Matrices zusammen.

Tabelle 4: Validierungsparameter für die Bestimmung von dreiwertigem Chrom

	Rheinwasser	Trinkwasser	MilliQ-Wasser
Korrelationskoeffizient	0,997	0,998	0,998
Nachweisgrenze (µg/L)	0,006	0,004	0,005
Bestimmungsgrenze (µg/L)	0,027	0,015	0,018
rel. Verfahrensstandardabweichung (%)	4,4	3,5	4,2
rel. Standardabweichung (%)	5,4	8,1	7,2

Tabelle 5: Validierungsparameter für die Bestimmung von sechswertigem Chrom

	Rheinwasser	Trinkwasser	MilliQ-Wasser
Korrelationskoeffizient	0,995	0,998	0,998
Nachweisgrenze (µg/L)	0,007	0,005	0,005
Bestimmungsgrenze (µg/L)	0,022	0,017	0,019
rel. Verfahrensstandardabweichung (%)	5,7	3,9	4,2
rel. Standardabweichung (%)	6,8	3,2	10,4

Die Validierungsparameter belegen die Eignung des optimierten Verfahrens für die Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom im Spurenbereich. Das Verfahren ist über den Arbeitsbereich von 0,01 bis 0,1 µg/L linear, wie die nahe bei 1 liegenden Kor-

relationskoeffizienten belegen. Auch die relative Verfahrensstandardabweichung von unter 5% belegt für alle drei Matrices die gute Linearität des Verfahrens. Ergänzende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Linearität des Verfahrens für beide Chromspezies auch bis zu einer Konzentration von 2 µg/L gegeben ist. Werden höhere Konzentrationen gemessen, so muss die Probe verdünnt und erneut analysiert werden. Die nach DIN 32645 berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen belegen, dass mit dem optimierten Analysenverfahren Konzentrationen an drei- oder sechswertigem Chrom von 0,02 µg/L sicher nachgewiesen und quantifiziert werden können. Die Bestimmungsgrenze aus Trinkwasser liegt für beide Chromspezies deutlich unter dieser Konzentration. Signifikante Unterschiede in der Bestimmung der beiden Chromspezies lassen sich aus den vorliegenden Verfahrensparametern nicht ableiten. Die relative Standardabweichung bei einer fünffachen Bestimmung einer Probe mit niedriger Konzentration belegt die gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Ein Vergleich der Ergebnisse für die drei Matrices ergibt ebenfalls keine großen Unterschiede. Für das Oberflächenwasser werden geringfügig höhere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erhalten, die Unterschiede zu den anderen beiden Matrices sind aber insbesondere für das sechswertige Chrom gering und haben für die praktische Anwendung des Analysenverfahrens keine Bedeutung.

3 Einfluss verschiedener Parameter der Probenahme und Probenlagerung auf die Stabilität der Chromspezies

Messungen im Spurenbereich stellen immer besondere Anforderungen, nicht nur an die Analysetechnik, sondern immer auch an die Probenahme und die Bedingungen, unter denen die Proben gelagert werden. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn Verbindungen oder Spezies analysiert werden sollen, die nicht unter allen Bedingungen stabil sind und bei denen eine Umwandlung möglich ist. Während für die Bestimmung des Gesamtchromgehaltes einer Wasserprobe im $\mu\text{g/L}$ -Bereich die Anforderungen an Probenahme und Probenlagerung bekannt und in einer internationalen Norm festgeschrieben sind (Verwendung von PE-Behältnissen, Ansäuern der Probe mit Salpetersäure) [DIN EN ISO 2005], ist dies für den separaten Nachweis der einzelnen Chromspezies in Konzentrationen von wenigen ng/L nicht der Fall. Aus diesem Grund wurden in Laborversuchen die optimalen Bedingungen bei Probenahme, Probentransport und Probenlagerung für die Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom ermittelt.

Bereits vor Projektbeginn konnte gezeigt werden, dass zumindest bei Gehalten von mehreren $\mu\text{g/L}$ ein Ansäuern der Proben, wie es für die Bestimmung des Gesamtchromgehalts vorgeschrieben ist, innerhalb von wenigen Tagen zu einer Umwandlung von sechswertigem Chrom in die dreiwertige Form führt (siehe Abbildung 9) [SACHER ET AL 1999]. In der Literatur wird dieser Effekt mit einer Reduktion des sechswertigen Chroms bei niedrigen pH-Werten durch natürliche organische Wasserinhaltsstoffe erklärt [PAVEL ET AL 1985]. Der Effekt ist umso langsamer, je geringer der DOC-Gehalt einer Probe ist. Auch durch Lagerung unter kühlen Bedingungen lässt sich die Umwandlung verlangsamen [SACHER ET AL 1999]. Werden die Wasserproben bei neutralem pH-Wert und kühl gelagert, findet innerhalb von 14 Tagen keine Umwandlung von sechswertigem zu dreiwertigem Chrom statt (siehe Abbildung 10). Allerdings nimmt nach einigen Tagen der Gehalt der Probe an dreiwertigem Chrom und damit auch der Gesamtchromgehalt ab, was durch eine Adsorption von dreiwertigem Chrom an die Gefäßwände erklärt werden kann. Der Effekt ist bei Glasflaschen besonders ausgeprägt, wird aber auch bei Kunststoffmaterialien beobachtet. Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit für eine Bestimmung der Chromspezies abweichend von den Vorgaben in der Norm zur Gesamtchrombestimmung eine Probenstabilisierung bei neutralem pH-Wert und eine möglichst rasche Analyse empfohlen [SACHER ET AL 1999]. Ob diese Vorgehensweise auch bei Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom von weniger als $1 \mu\text{g/L}$ empfohlen werden kann, wurde bislang allerdings noch nicht untersucht.

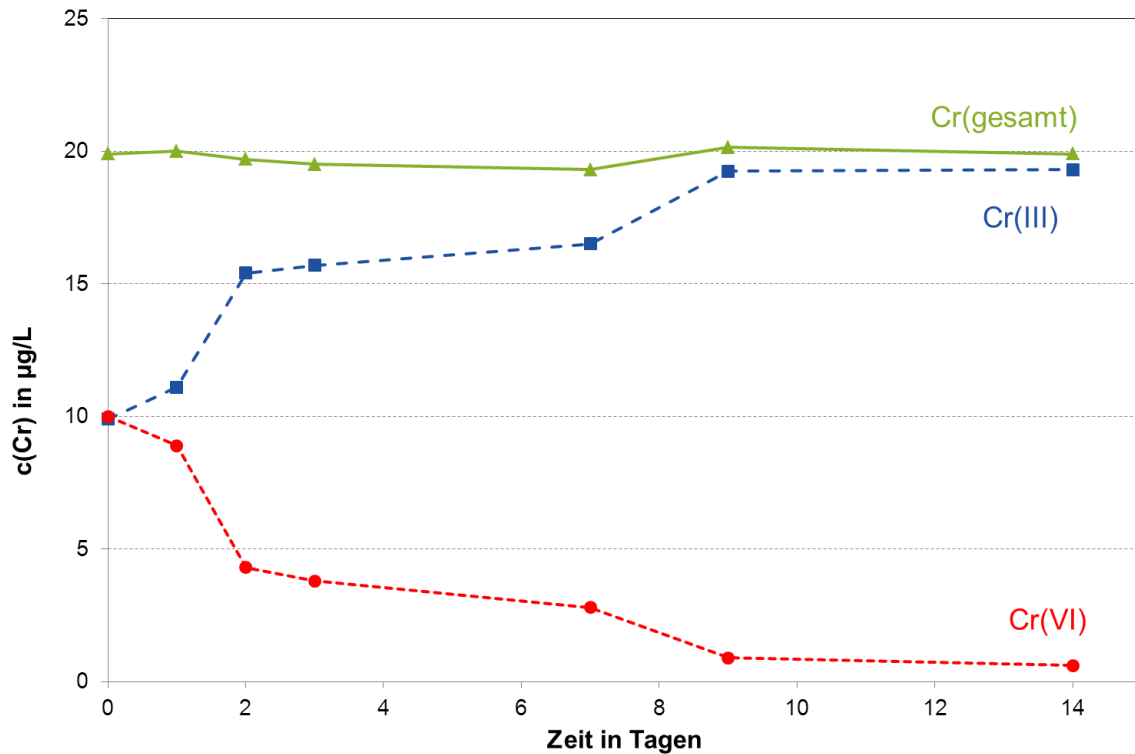


Abbildung 9: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom in Trinkwasser bei pH 2 in einer Glasflasche (Daten aus SACHER ET AL 1999)

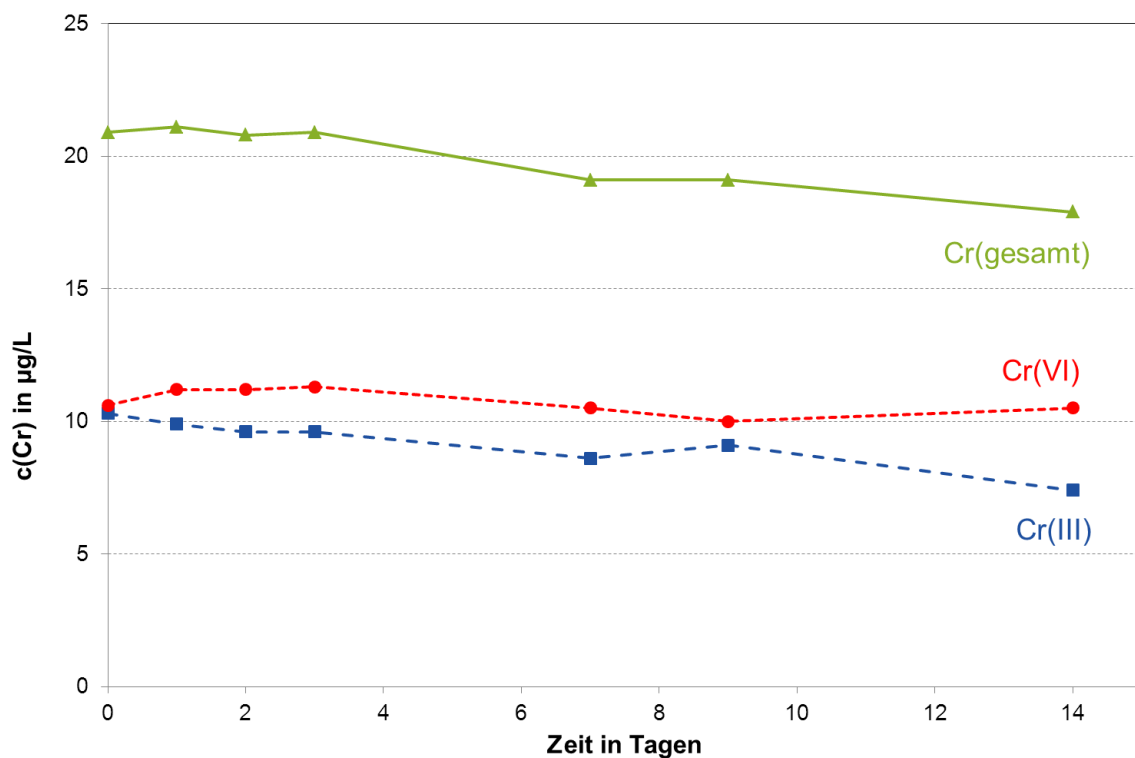


Abbildung 10: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom in Trinkwasser bei neutralem pH in einer Glasflasche (Daten aus SACHER ET AL 1999)

Zu Beginn des Projektes wurden Stabilitätsversuche für drei- und sechswertiges Chrom bei einer Konzentration von 1 µg/L über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt. Bei den Versuchen wurde systematisch der Einfluss der Parameter Matrix, pH-Wert, Zugabe eines Komplexbildners, Art und Dauer der Lagerung sowie Material der Probenahmegefäße untersucht. Tabelle 6 zeigt alle untersuchten Einflussgrößen im Überblick und Tabelle 7 einige physikalisch-chemische Kenndaten der verwendeten Wässer.

Tabelle 6: Untersuchte Einflussgrößen während der Stabilisierungsversuche

Matrix	pH-Wert	EDTA	Probengefäß	Lagerungsdauer	Lagerungsart
Trinkwasser Flusswasser Grundwasser	< 2 7	mit ohne	Glas LD-PE PP	0, 1, 3, 6, 8, 10, 14 Tage	RT, hell RT, dunkel 4 °C

Tabelle 7: Physikalisch-chemische Kenndaten der verwendeten Wässer

	Trinkwasser	Grundwasser	Flusswasser
Entnahmedatum	22.02.2012	22.02.2012	22.02.2012
pH-Wert	7,18	5,99	7,97
Leitfähigkeit (25°C)	mS/cm	67,8	20,4
Säurekapazität	mmol/L	5,23	0,43
Mg	mg/L	13,2	5,0
Na	mg/L	12,1	5,2
K	mg/L	2,1	4,8
Fe	mg/L	0,02	< 0,01
Si	mg/L	6,3	5,9
Cl	mg/L	20,7	27,2
NO ₃	mg/L	6,0	15,2
SO ₄	mg/L	73,5	16,2
Ca	mg/L	115	18,6
TOC	mg/L	0,61	0,24
SAK _{254 nm}	m ⁻¹	-	0,5

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen exemplarisch eine Auswahl von Einzelergebnissen aus den Stabilitätsversuchen. Zur besseren Übersicht sind die gesamten Ergebnisse in Tabelle 8 und Tabelle 9 in kompakter Form zusammengefasst.

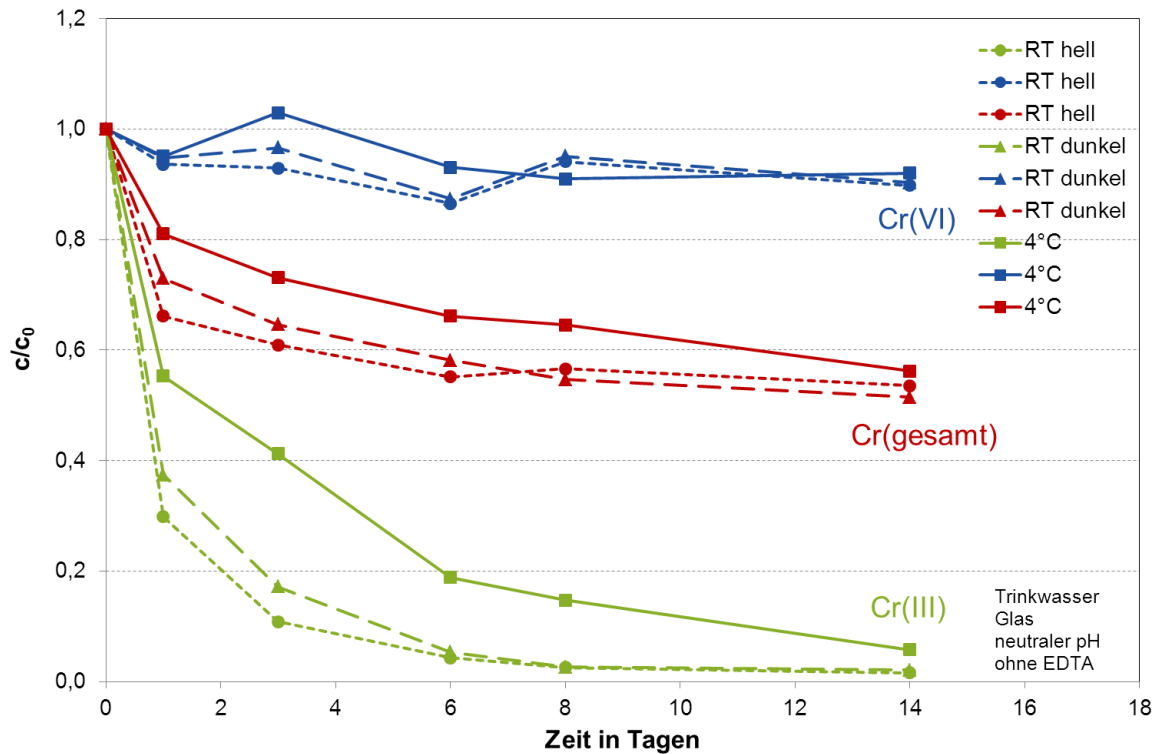


Abbildung 11: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Trinkwasser unter verschiedenen Lagerungsbedingungen

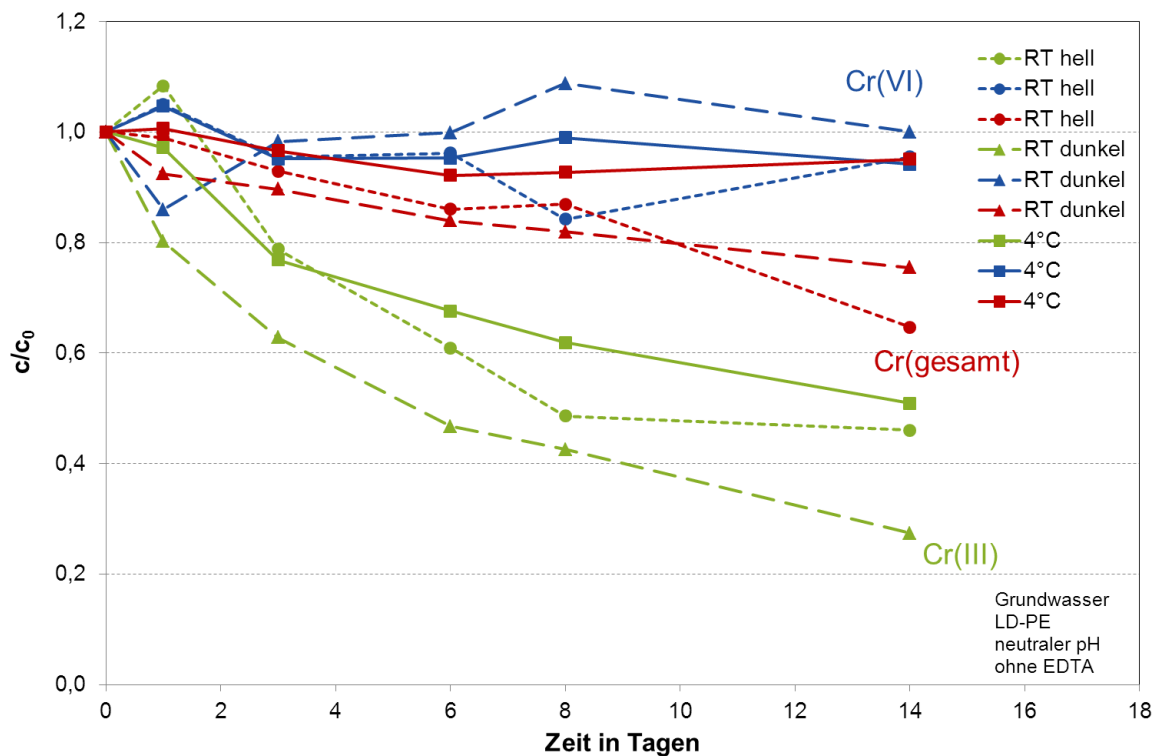


Abbildung 12: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Grundwasser unter verschiedenen Lagerungsbedingungen

Tabelle 8: Ergebnisse der Stabilitätsversuche bei saurem pH-Wert

	Glas, pH < 2, mit EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	Abnahme von Cr(VI)		
Flusswasser	Abnahme von Cr(VI)		
Grundwasser	Abnahme von Cr(VI)		
	LD-PE, pH < 2, mit EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	Abnahme von Cr(VI)	ok bis Tag 3	
Flusswasser	Abnahme von Cr(VI)		
Grundwasser	Abnahme von Cr(VI)		
	PP, pH < 2, mit EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	nicht untersucht		
Flusswasser	nicht untersucht		
Grundwasser	nicht untersucht		

	Glas, pH < 2, ohne EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	Abnahme von Cr(VI)		
Flusswasser	Abnahme von Cr(VI)		
Grundwasser	Abnahme von Cr(VI)		
	LD-PE, pH < 2, ohne EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	Abnahme von Cr(VI)	ok bis Tag 3	
Flusswasser	Abnahme von Cr(VI)		
Grundwasser	Abnahme von Cr(VI)		
	PP, pH < 2, ohne EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	nicht untersucht		
Flusswasser	nicht untersucht		
Grundwasser	nicht untersucht		

Tabelle 9: Ergebnisse der Stabilitätsversuche bei neutralem pH-Wert

	Glas, neutral, mit EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	Abnahme von Cr(III)		
Flusswasser	Abnahme von Cr(III)		ok bis Tag 1
Grundwasser	ok bis Tag 6		
	LD-PE, neutral, mit EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	ok bis Tag 8		ok
Flusswasser	Abnahme von Cr(III)		
Grundwasser	ok bis Tag 8		
	PP, neutral, mit EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	ok		
Flusswasser	ok		
Grundwasser	ok		

	Glas, neutral, ohne EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	Abnahme von Cr(III)		
Flusswasser	Abnahme von Cr(III)		
Grundwasser	Abnahme von Cr(III)		
	LD-PE, neutral, ohne EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	Abnahme von Cr(III)		ok bis Tag 6
Flusswasser	Abnahme von Cr(III)		
Grundwasser	Abnahme von Cr(III)		
	PP, neutral, ohne EDTA		
	RT hell	RT dunkel	4 °C
Trinkwasser	nicht untersucht		
Flusswasser	nicht untersucht		
Grundwasser	nicht untersucht		

Die Ergebnisse der Stabilitätsversuche bei einer Chromkonzentration von 1 µg/L bestätigen die Erkenntnisse, die zuvor bei höheren Chromgehalten gewonnen wurden. Bei sauren pH-Werten findet eine Umwandlung von sechswertigem zu dreiwertigem Chrom statt, die durch die Oxidationswirkung des Chromats im sauren Milieu erklärt werden kann. Es kommt zu einer Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe und gleichzeitig zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms. Bei geringen Gehalten an Chromat scheint diese Reaktion sehr rasch zu verlaufen, so dass bei den Stabilitätsversuchen teilweise bereits nach einem Tag kein sechswertiges Chrom mehr nachweisbar war. Die Lagerung bei kühlen und dunklen Bedingungen kann die Reaktion nur eingeschränkt verlangsamen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Wassertypen sind nur gering. Im Trinkwasser verläuft die Konzentrationsabnahme tendenziell etwas langsamer als im Oberflächen- und Grundwasser. Das Gefäßmaterial hat ebenso wie der Zusatz eines Komplexbildners keinen Einfluss. Die Konzentration an dreiwertigem Chrom nimmt als Folge der Reduktion der sechswertigen Form zu und der Gesamtchromgehalt bleibt konstant. Bei einem sauren pH-Wert der Probe werden keine Verluste durch Wandadsorption beobachtet.

Bei einem neutralen pH-Wert der Probe blieben die Konzentrationen an sechswertigem Chrom unter allen Bedingungen über die gesamte Versuchsdauer konstant. Allerdings war bei vielen Versuchen mit zunehmender Zeit eine deutliche Abnahme der Gehalte an dreiwertigem Chrom zu beobachten. Der Effekt war i. d. R. bei 4 °C etwas langsamer als bei Raumtemperatur. In der Grundwasserprobe blieben die Konzentrationen an dreiwertigem Chrom konstanter als bei den anderen beiden Wässern. Die Unterschiede waren jedoch nur gering. Durch Zusatz des Komplexbildners EDTA ließ sich der Effekt ebenfalls verringern, allerdings nicht völlig vermeiden. Die Konzentrationsabnahme war bei den Versuchen in Glasgefäßen besonders ausgeprägt. Hier war teilweise bereits nach wenigen Tagen kein dreiwertiges Chrom mehr nachweisbar. Auch bei dem Kunststoffmaterial LD-PE („low density Polyethylen“, ein Polyethylenmaterial niedriger Dichte) trat eine deutliche Abnahme der Konzentration an dreiwertigem Chrom über die Versuchsdauer auf. Nur bei dem Kunststoff PP (Polypropylen) blieben die Konzentrationen an dreiwertigem Chrom unter allen Versuchsbedingungen konstant. Die Abnahme der Konzentrationen an dreiwertigem Chrom sind auf eine Adsorption des Cr^{3+} -Ions an die Oberfläche der Gefäße zurückzuführen. Diese Adsorption ist bei Glas besonders ausgeprägt, tritt aber auch bei einigen Kunststoffmaterialien auf. Als Folge der abnehmenden Konzentration an dreiwertigem Chrom bei gleichzeitig konstanten Gehalten an sechswertigem Chrom nimmt auch der Gesamtchromgehalt in den neutralen Proben über die Versuchsdauer ab.

Durch Zugabe einer starken Säure oder eines Komplexbildners lässt sich die Wandadsorption des dreiwertigen Chroms weitgehend vermeiden. Da bei sauren pH-Werten aber eine Umwandlung des sechswertigen Chroms in die dreiwertige Form stattfindet, ist ein Ansäuern der Proben bei einer Bestimmung des sechswertigen Chroms in jedem Fall zu vermeiden. Aus diesem Grund ist für Probenahme und Probenlagerung für eine separate Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom in Wasserproben folgende Vorgehensweise zu empfehlen:

- **Gefäßmaterial: Polypropylen (PP);** PP-Gefäße (siehe Abbildung 13) wurden nicht nur für die Entnahme der Proben, sondern auch für alle Arbeitsschritte im Labor (beispielsweise die Komplexierung mit EDTA) verwendet
- **pH-Wert der Probe: neutral** (bzw. Original-pH-Wert der Probe); ein Ansäuern der Probe ist auf jeden Fall zu vermeiden
- **Zugabe von 100 µL 0,1 M EDTA-Lösung auf 50 mL Probe bei der Probenahme** (oder spätestens beim Eintreffen der Probe im Labor); nach Eintreffen im Labor werden die Proben im Wasserbad 1 Stunde bei 70 °C behandelt, um die vollständige Komplexierung des dreiwertigen Chroms zu gewährleisten (siehe auch Beschreibung der Analytik in Tabelle 1)

Wird der beschriebenen Vorgehensweise bei Probenahme und Probenbearbeitung gefolgt, sind beide Chromspezies über mindestens eine Woche stabil, wie die Ergebnisse für die drei untersuchten Wasserarten in Abbildung 14 bis Abbildung 16 zeigen. Die in den Versuchen beobachteten Schwankungen liegen für beide Chromspezies im Bereich der analytischen Messunsicherheit und zeigen keinen klaren Trend zu zu- oder abnehmenden Konzentrationen.



Abbildung 13: PP-Zentrifugenröhrchen (50 mL und 15 mL)

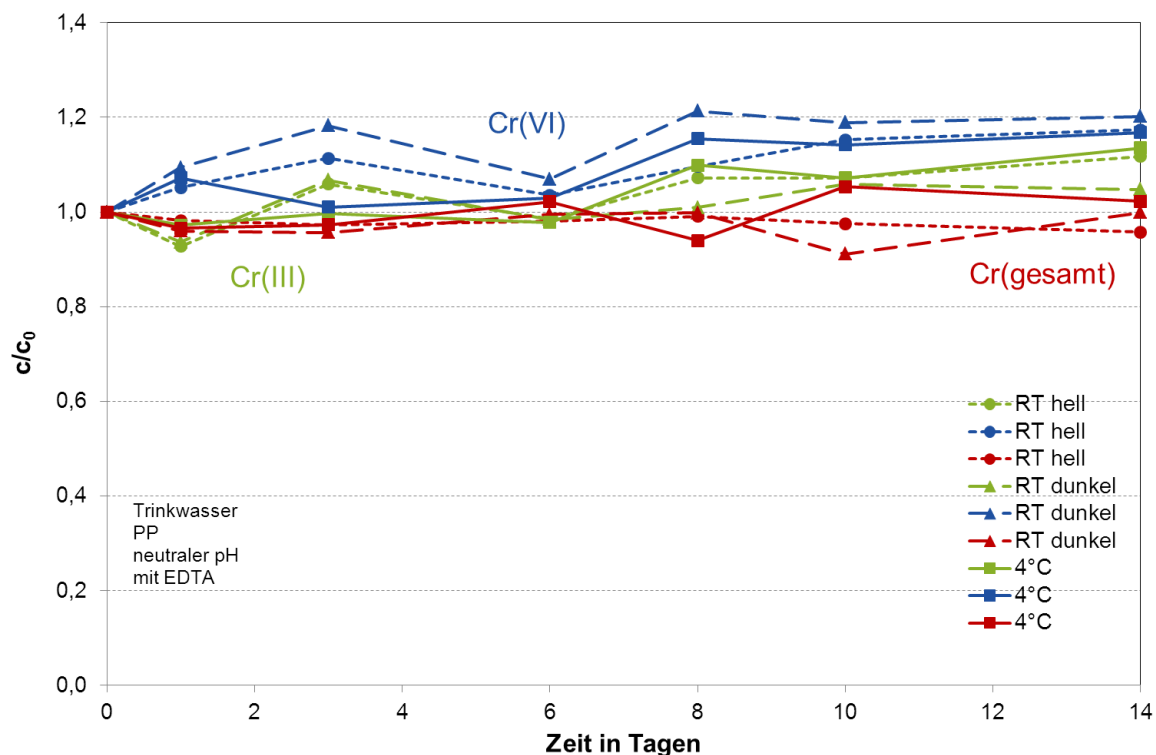


Abbildung 14: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Trinkwasser unter optimalen Lagerungsbedingungen

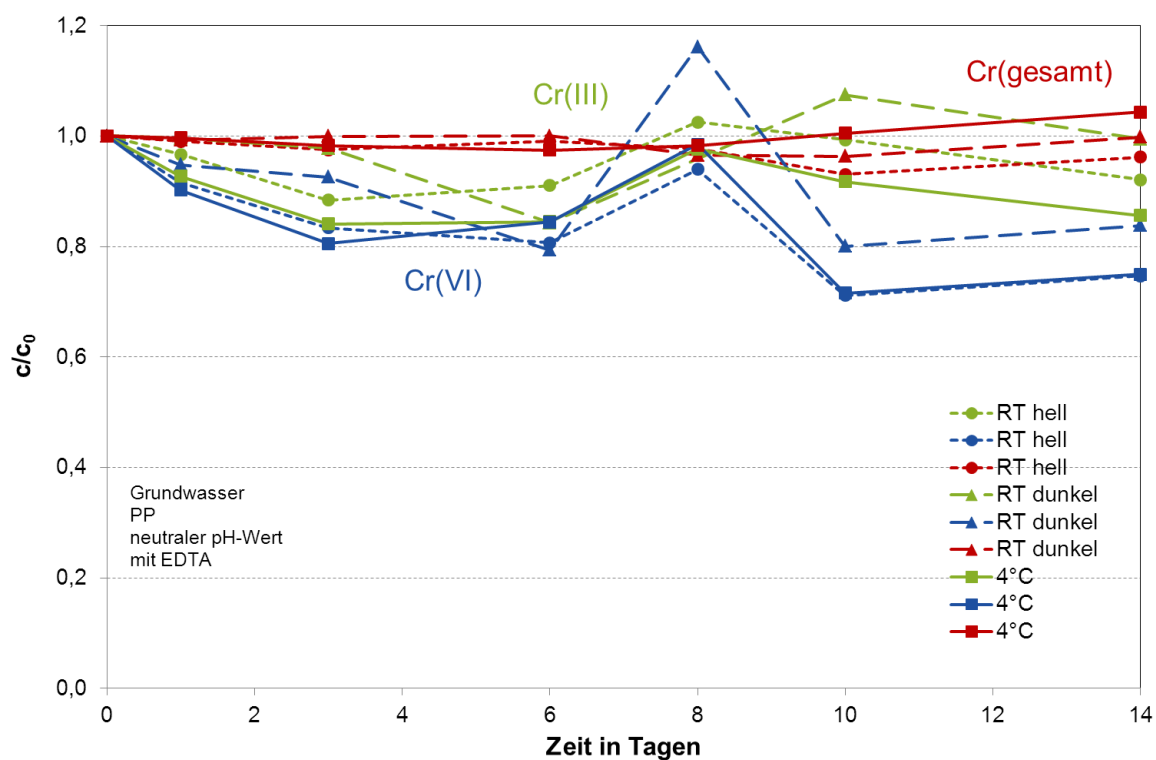


Abbildung 15: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Grundwasser unter optimalen Lagerungsbedingungen

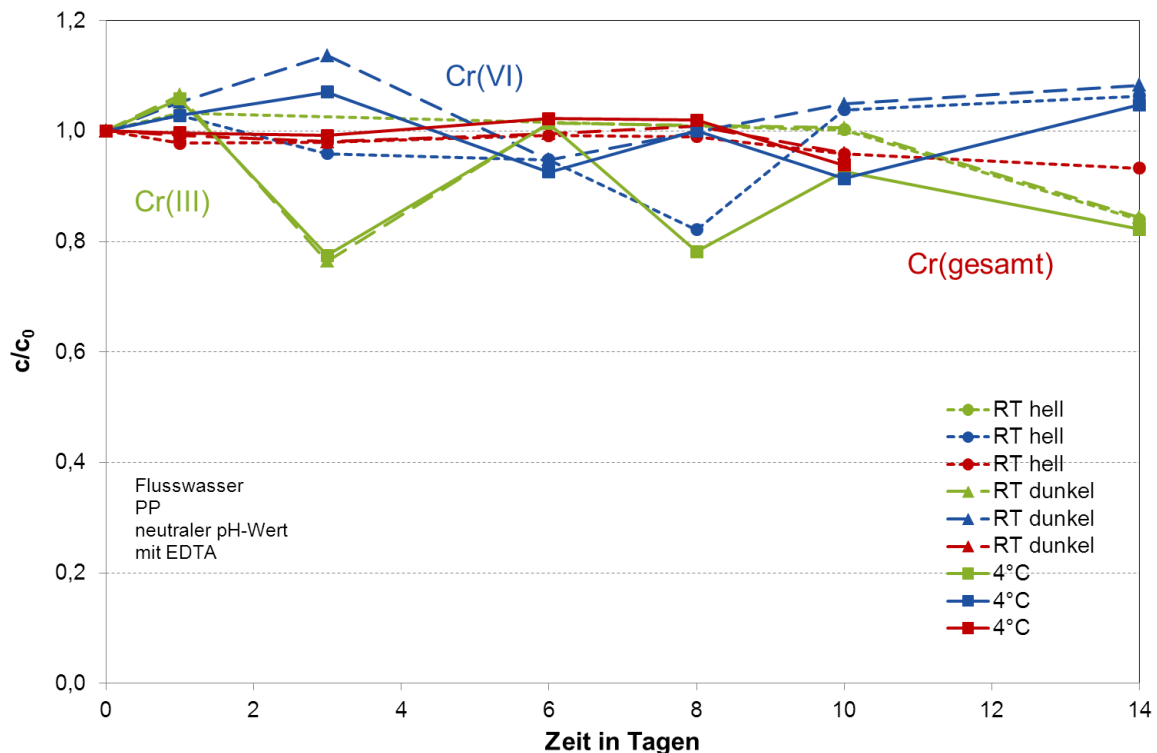


Abbildung 16: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Flusswasser unter optimalen Lagerungsbedingungen

Da bei der Durchführung des Monitoring-Programms zum Vorkommen von drei- und sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern deutscher Wasserversorger (siehe Kapitel 5) teilweise auch Proben untersucht wurden, die in Glasflaschen entnommen wurden, wurde an einigen Proben ein Vergleich vorgenommen, indem die Entnahme sowohl in Glasflaschen als auch in PP-Röhrchen erfolgte. In beiden Probenahmegefäßen war EDTA vorgelegt. Die Proben wurden nicht angesäuert. Nach Eintreffen im Labor wurden die Proben im Wasserbad 1 Stunde bei 70 °C behandelt und auf die beiden Chromspezies analysiert. Die Ergebnisse, die bei dieser Vergleichsuntersuchung erhalten wurden, sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die Messergebnisse zeigen, dass eine gute Übereinstimmung der Daten gegeben ist. Im Rahmen der analytischen Messunsicherheit lassen sich keine signifikanten Unterschiede in den Ergebnissen für die beiden Probenahmegefäße erkennen. Insbesondere ist keine einheitliche Tendenz zu Minderbefunden bei den Glasgefäßen gegeben. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass auch bei Probenahmegefäßen aus Glas die Messergebnisse für das sechswertige Chrom valide sind. Für dreiwertiges Chrom kann eine solche Aussage aufgrund der Vergleichsuntersuchung nicht getroffen werden, da es in keiner Probe nachweisbar war.

Tabelle 10: Vergleich der Messergebnisse für drei- und sechswertiges Chrom in Probenahmegefäßen aus Glas und Polypropylen

		Glas	PP
Probe		Konzentration in µg/L	
Trinkwasser 1	Cr(III)	< 0,02	< 0,02
	Cr(VI)	< 0,02	0,02
Trinkwasser 2	Cr(III)	< 0,02	< 0,02
	Cr(VI)	0,41	0,47
Trinkwasser 3	Cr(III)	< 0,02	< 0,02
	Cr(VI)	0,22	0,22
Trinkwasser 4	Cr(III)	< 0,02	< 0,02
	Cr(VI)	0,04	0,04
Grundwasser 1	Cr(III)	< 0,02	< 0,02
	Cr(VI)	0,86	0,51

4 Bildung von sechswertigem Chrom beim Einsatz von Oxidationsmitteln

4.1 Vorversuche zur Vernichtung des überschüssigen Oxidationsmittels

Um bei den Laborversuchen zur Oxidation von dreiwertigem Chrom den Probenahmezeitpunkt eindeutig festlegen zu können, müssen Oxidationsmittelreste bei der Entnahme der Proben entfernt werden. Häufig geschieht dies durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie Natriumthiosulfat oder Ascorbinsäure. Bei gasförmigen Oxidationsmitteln stellt auch das Ausgasen mit Luft oder mit Stickstoff eine praktikable Lösung dar. Aufgrund des sensiblen Redox-Gleichgewichts zwischen drei- und sechswertigem Chrom ist jedoch zu beachten, dass beim Entfernen des überschüssigen Oxidationsmittels die Zusammensetzung der Proben nicht verändert wird. Um das geeignete Verfahren festzustellen, wurden separate Lösungen von jeweils 1 µg/L drei- und sechswertigem Chrom in MilliQ-Wasser mit ca. 100 mg/L Natriumthiosulfat und ca. 60 mg/L Ascorbinsäure versetzt. Zudem wurden entsprechende Lösungen für 10 Minuten mit Druckluft und mit Stickstoff aus einer Druckflasche begast. Anschließend wurden alle Lösungen mit EDTA versetzt, im Wasserbad bei 70 °C für eine Stunde behandelt und auf die beiden Chromspezies analysiert. Die Ergebnisse zeigen Abbildung 17 und Abbildung 18.

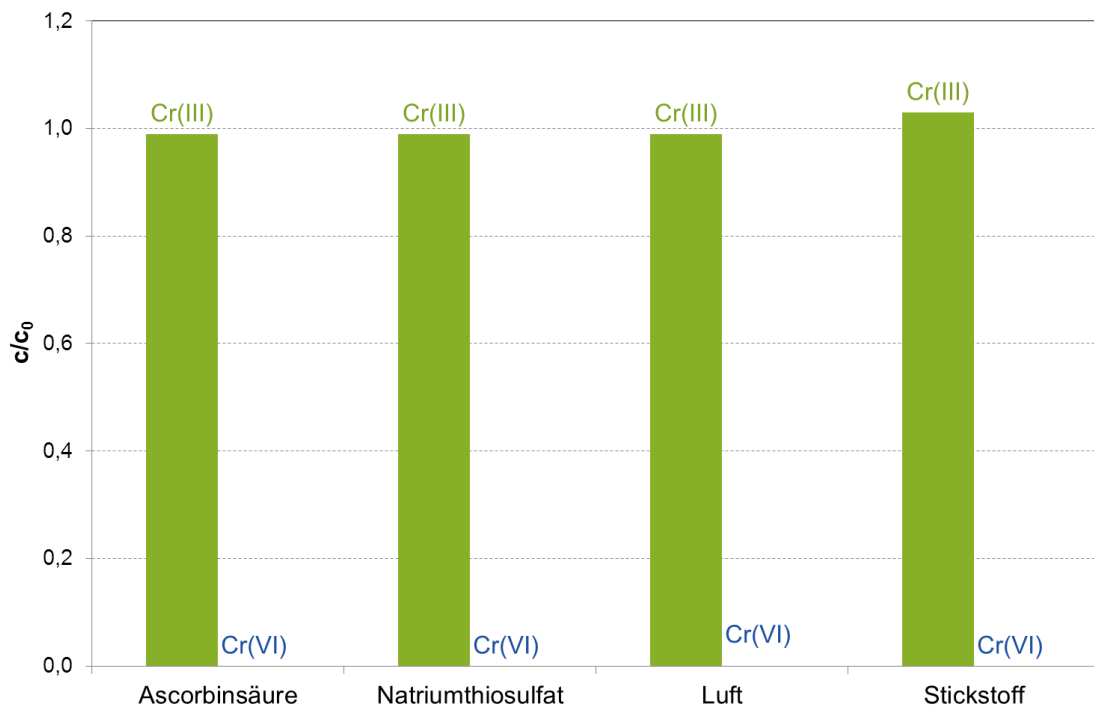


Abbildung 17: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom nach Behandlung einer Cr(III)-Lösung

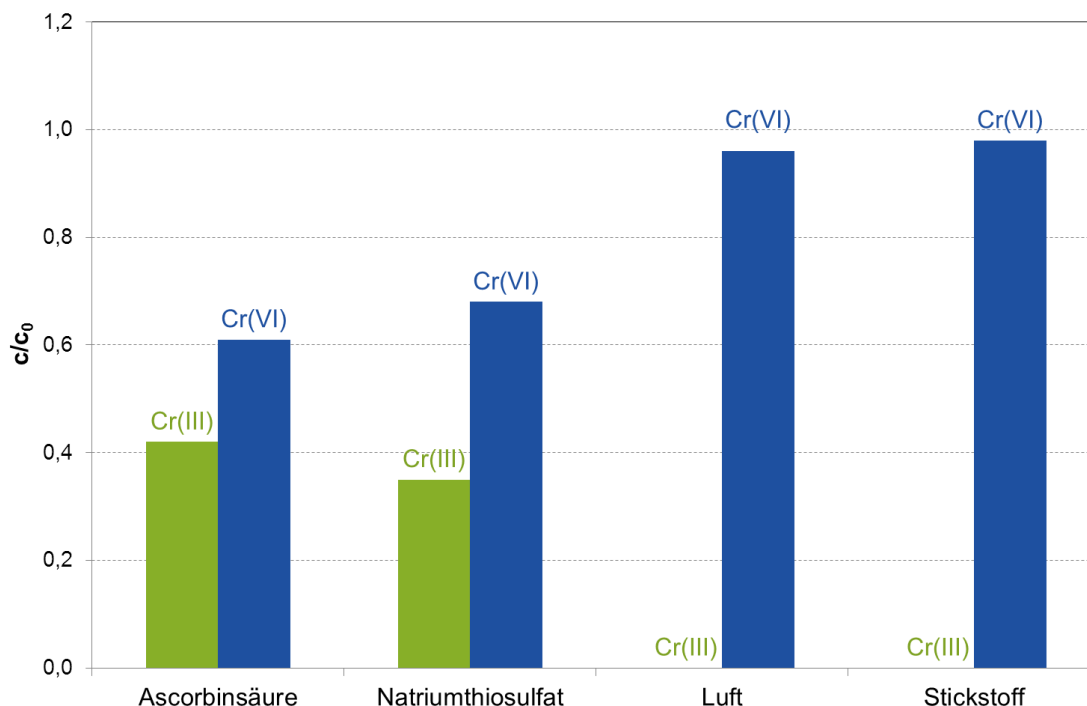


Abbildung 18: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom nach Behandlung einer Cr(VI)-Lösung

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass sich die Konzentration an dreiwertigem Chrom durch keinen der Behandlungsschritte ändert (Abbildung 17). Durch die beiden Reagenzien Ascorbinsäure und Natriumthiosulfat findet allerdings eine teilweise Reduktion des sechswertigen zu dreiwertigem Chrom statt (Abbildung 18). Die Zugabe von größeren Mengen an Thiosulfat wirkt sich zudem negativ auf die Chromatographie des Chromats aus. Daher stellt die Zugabe von Reduktionsmitteln keine geeignete Option zur Vernichtung von überschüssigen Oxidationsmitteln dar, wenn eine Chromspeziation durchgeführt werden soll. Das Ausgasen des Oxidationsmittels hat keinen Einfluss auf die beiden Chromspezies. Um eine Oxidation des dreiwertigen Chroms durch Luft-sauerstoff sicher ausschließen zu können, wurde in allen folgenden Laborversuchen das überschüssige Oxidationsmittel durch 10-minütiges Ausgasen mit Stickstoff entfernt. Messungen der Oxidationsmittelrestgehalte nach einer entsprechenden Behandlung zeigten, dass die Maßnahme zu einer vollständigen Entfernung führte.

4.2 Durchführung der Versuche

In Laborversuchen wurde untersucht, ob dreiwertiges Chrom durch Oxidationsmittel wie Ozon, Hypochlorit oder Chlordioxid zu sechswertigem Chrom oxidiert werden kann. Die Versuche wurden mit niedrigen Chromgehalten von 1 µg/L dreiwertigem Chrom und

realistischen Dosen an Oxidationsmitteln durchgeführt. Der Einfluss der Wassermatrix und des pH-Wertes wurde ebenso untersucht wie der der Oxidationsmitteldosis und der Kontaktzeit. In Tabelle 11 sind alle Parameter aufgelistet, die in den Versuchen systematisch variiert wurden.

Tabelle 11: Untersuchte Einflussparameter bei den Oxidationsversuchen

Oxidationsmittel	Matrix	Konzentration	pH-Wert
Ozon Chlor Chlordioxid	MilliQ-Wasser Trinkwasser Flusswasser	0,5 mg/L und 1 mg/L Ozon 0,25 mg/L und 1 mg/L Chlor 0,25 mg/L und 0,5 mg/L Chlordioxid	5, 7, 9

Die Versuche wurden in 1 L-Glasflaschen mit Schraubdeckelverschluss in einem Batchverfahren durchgeführt. Während der ganzen Versuchsdauer wurden die Proben auf einem Magnetrührer kontinuierlich gerührt. Zunächst wurde 1 µg/L dreiwertiges Chrom in 1 L des Versuchswassers dotiert. Falls erforderlich wurde anschließend durch Zugabe eines Puffers der pH-Wert auf den gewünschten Wert eingestellt. Der pH-Wert von 5 wurde mit einem Kaliumhydrogenphthalat-Puffer und Salzsäure eingestellt. Um Kalkausfällungen zu verhindern, wurde das Trinkwasser vor der Einstellung des pH-Werts auf 9 mit demineralisiertem Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnt. Die Einstellung des pH-Werts von 9 erfolgte dann mit einer Puffermischung Borsäure/Kaliumchlorid/Natriumhydroxid und einigen Tropfen Natronlauge. Nach der Einstellung des pH-Werts wurde eine Nullprobe entnommen und das Oxidationsmittel zugegeben. Die Zugabe aller drei Oxidationsmittel erfolgte als hoch konzentrierte Stammlösungen. Ozon wurde mit einem Ozongenerator der Firma Anseros mittels stiller elektrischer Entladung aus medizinischem Sauerstoff erzeugt (siehe Abbildung 19). Das gebildete Ozongas wurde in eine mit Reinstwasser gefüllte Glassäule geleitet. Gaseintrag und Gasaustrag aus der Säule wurden über ein UV-Messgerät geleitet, welches den Ozongehalt bei 253,7 nm misst. Auf diese Weise konnte die Einstellung des Gleichgewichts festgestellt werden. Die Ozonkonzentration im Starkwasser wurde mit Hilfe der Indigomethode bei 600 nm photometrisch bestimmt. Entsprechend der Konzentration an Ozon im Starkwasser wurde dann die erforderliche Zugabemenge für die einzelnen Versuchsansätze berechnet. Für die Dosierung von Chlor wurde eine Natriumhypochlorit-Lösung mit 10-15% Aktivchlor (Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen) verwendet. Die exakte Chlorkonzentration der Lösung wurde mit dem Chlorschnelltest LCK310 der Firma Hach-Lange (Düsseldorf, Deutschland) bestimmt. Die Startkonzentration und der Restchlorgehalt nach Versuchsende wurden ebenfalls mit dem Chlorschnelltest überprüft. Die verwendete Chlordioxid-

Lösung wurde durch Oxidation einer konzentrierten Natriumchloritlösung mit Natriumperoxodisulfat hergestellt. Die Überprüfung des Chlordioxid-Gehalts vor Versuchsbeginn erfolgte ebenfalls mit dem Chlorschnelltest LCK310.

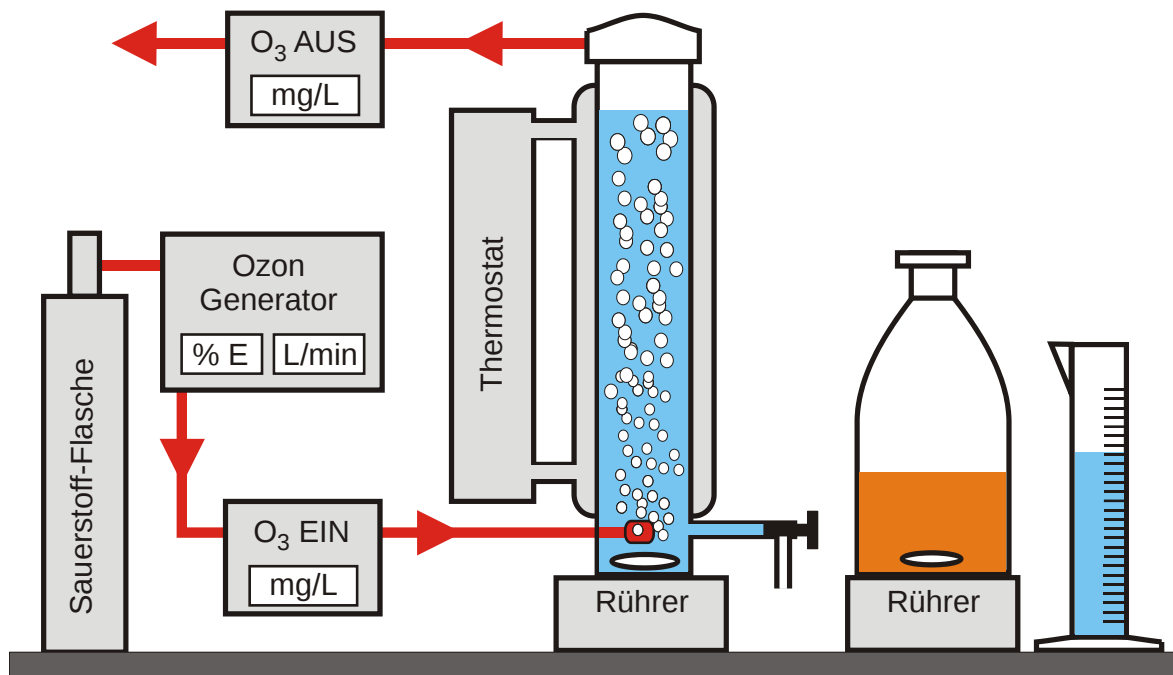


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Herstellung des Ozonstarkwassers in einer gekühlten Glassäule (links) und der Zugabe eines definierten Volumens an Starkwasser zur Probe beim Batchverfahren (rechts)

Die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von der Matrix wurde bei dem Original-pH-Wert des jeweiligen Wassers untersucht. Die Versuche zum Einfluss der Dosis des Oxidationsmittels und des pH-Werts wurden jeweils in Trinkwasser durchgeführt. Bei allen Versuchsansätzen wurden Proben nach 5, 10, 15, 20 und 30 Minuten entnommen. Sofort nach Entnahme der Proben wurde das Oxidationsmittel ausgeblasen. Anschließend erfolgte die Analytik auf drei- und sechswertiges Chrom.

4.3 Oxidation von dreiwertigem Chrom mit Ozon

4.3.1 Einfluss der Matrix

In Abbildung 20 bis Abbildung 22 sind die Konzentrationsverläufe für drei- und sechswertiges Chrom in MilliQ-Wasser, Trinkwasser und Oberflächenwasser (Flusswasser aus dem Rhein bei Karlsruhe) bei der Umsetzung von dreiwertigem Chrom mit 0,5 mg/L Ozon beim Original-pH-Wert der Probe dargestellt.

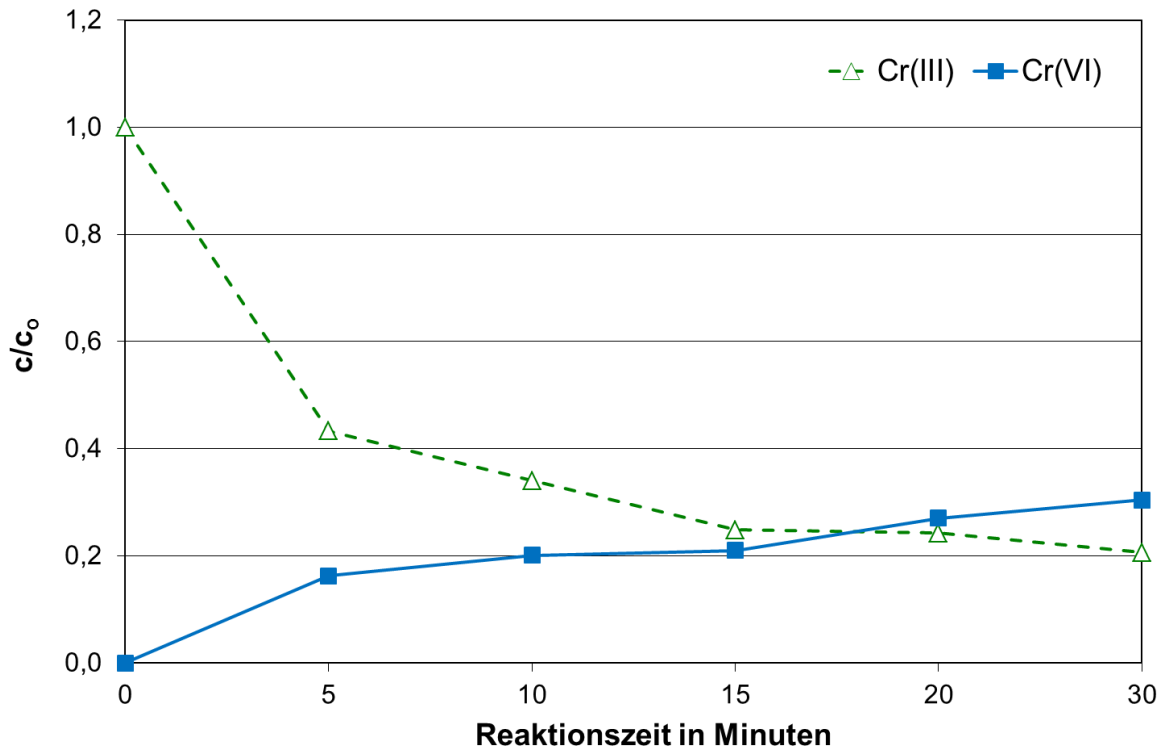


Abbildung 20: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Ozonung von 1 µg/L Cr(III) in MilliQ-Wasser mit 0,5 mg/L Ozon (Original-pH)

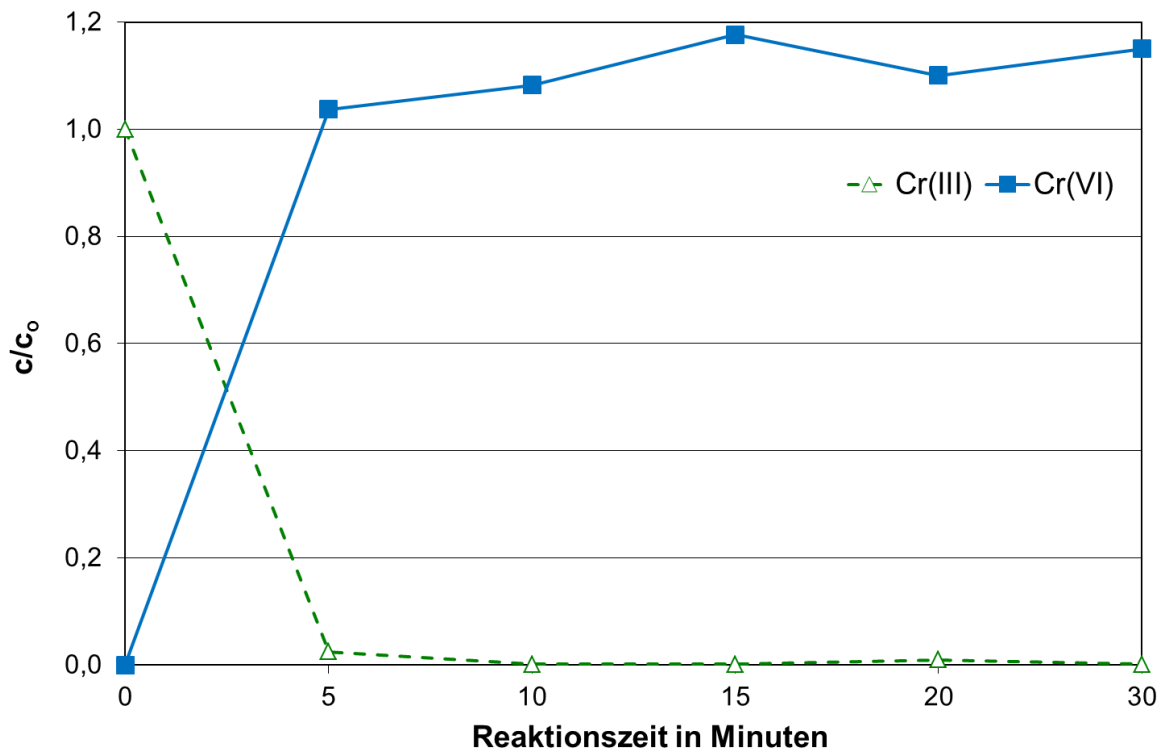


Abbildung 21: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Ozonung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,5 mg/L Ozon (Original-pH)

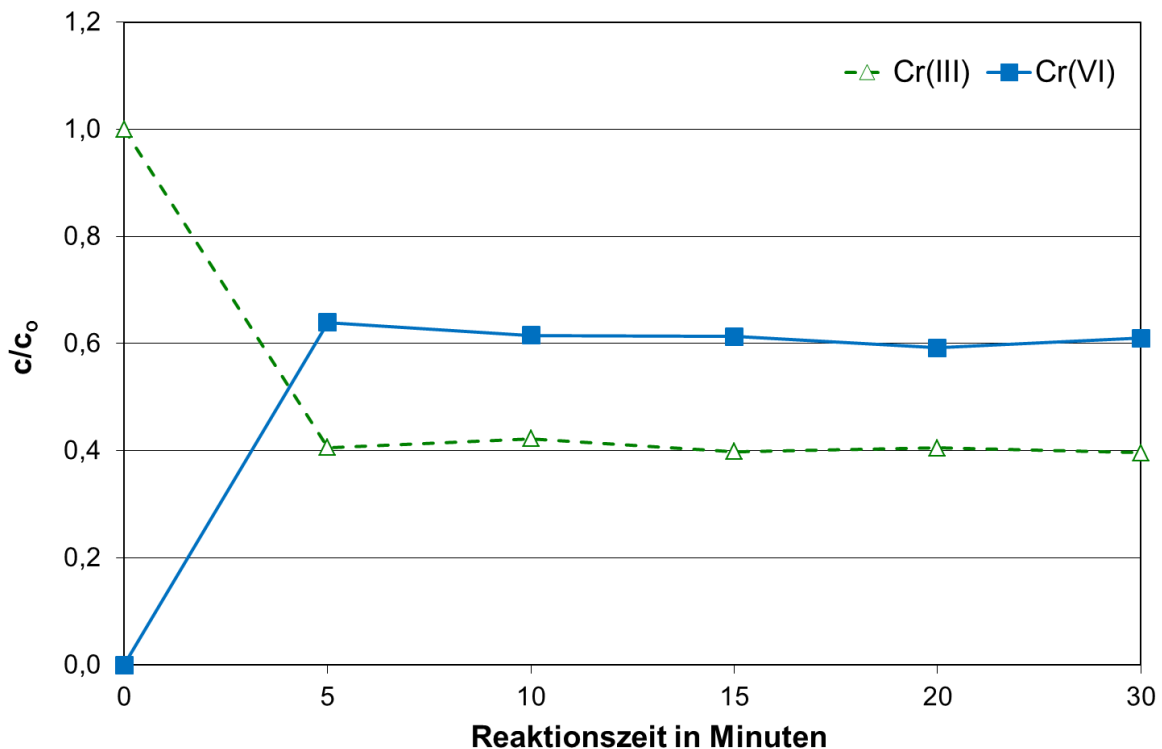


Abbildung 22: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Ozonung von 1 µg/L Cr(III) in Flusswasser mit 0,5 mg/L Ozon (Original-pH)

Alle drei Abbildungen zeigen eindeutig, dass unter den Versuchsbedingungen durch Ozon eine Umsetzung von dreiwertigem Chrom zu sechswertigem Chrom stattfindet. Dies entspricht den Ergebnissen, über die auch in der amerikanischen Literatur berichtet wird [EWG 2010, McNEILL ET AL 2012].

In Trinkwasser verläuft die Umsetzung sehr rasch und nach fünf Minuten ist das dreiwertige Chrom vollständig in die sechswertige Form überführt (Abbildung 21). Durch einen ergänzenden Versuch konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung bereits nach einer Minute abgeschlossen ist. In MilliQ-Wasser verläuft die Reaktion langsamer, was an dem niedrigeren pH-Wert dieses Wassers liegen kann (Abbildung 20). Ozonmessungen ergaben, dass in beiden Wässern nach 30 Minuten noch genügend Ozon vorhanden war. Trotz der langsameren Reaktion haben auch in MilliQ-Wasser nach fünf Minuten mehr als 50% des dreiwertigen Chrms reagiert. Auch in den Versuchen mit Rheinwasser wird die Oxidation des dreiwertigen Chrms beobachtet (Abbildung 22). Aufgrund der stärkeren Ozonzehrung des Flusswassers ist allerdings nach fünf Minuten kein Ozon mehr vorhanden, so dass die Reaktion zum Erliegen kommt. Unter den gewählten Versuchsbedingungen waren zu diesem Zeitpunkt dennoch etwa 60% des dreiwertigen Chrms zu sechswertigem umgesetzt.

4.3.2 Einfluss der Ozondosis

Um den Einfluss der Ozondosis auf die Umsetzung des dreiwertigen Chroms zu untersuchen, wurden Laborversuche in Trinkwasser beim Original-pH-Wert des Wassers und bei Ozonkonzentrationen von 0,5 und 1 mg/L durchgeführt. Die Konzentration an dreiwertigem Chrom betrug bei diesen Versuchen zu Beginn wiederum 1 µg/L, d. h. Ozon war jeweils in hohem Überschuss vorhanden (0,02 µmol/L Cr^{3+} vs. 10 bzw. 20 µmol/L Ozon). Die Ergebnisse, die bei einer Ozondosis von 0,5 mg/L erhalten wurden, wurden bereits in Abbildung 21 gezeigt. Abbildung 23 zeigt die entsprechenden Kurvenverläufe für die Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom als Funktion der Versuchsdauer bei einer Ozondosis von 1 mg/L.

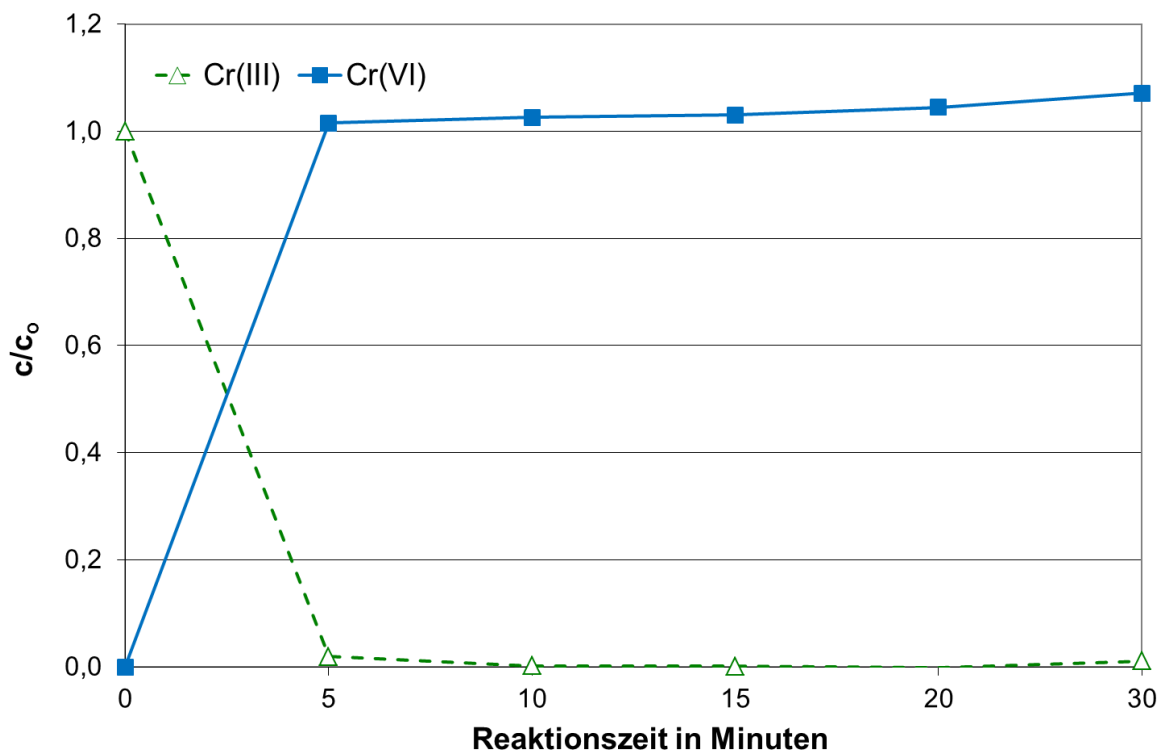


Abbildung 23: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Ozonung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 1,0 mg/L Ozon (Original-pH)

Es lassen sich beim Vergleich der Abbildungen keine großen Unterschiede erkennen. Bereits bei einer Ozondosis von 0,5 mg/L verläuft die Oxidation des dreiwertigen Chroms in Trinkwasser rasch und vollständig, so dass durch eine Erhöhung der Ozonkonzentration kein wesentlicher Effekt mehr erzielt werden kann.

4.3.3 Einfluss des pH-Werts

Der Einfluss des pH-Werts auf die Oxidation von dreiwertigem Chrom mit Ozon wurde ebenfalls in Trinkwasser untersucht. Die Versuche wurden bei pH-Werten von 5, 7 (entspricht dem Original-pH des Trinkwassers) und 9 durchgeführt. Wie bereits zuvor erläutert, wurde das Trinkwasser bei pH 9 1:1 mit demineralisiertem Wasser verdünnt, um Kalkausfällungen zu verhindern. Die Chromkonzentration betrug bei allen Versuchen zu Beginn 1 µg/L und die Ozondosis 0,5 mg/L. Die Ergebnisse der Laborversuche sind in Abbildung 24, Abbildung 21 und Abbildung 25 dargestellt.

Bei den Ergebnisse für pH 5 fällt auf, dass nur in den ersten fünf Minuten eine Konzentrationsabnahme für das dreiwertige Chrom zu beobachten ist, die mit einem entsprechenden Konzentrationsanstieg des sechswertigen Chroms korreliert (Abbildung 24). Nach fünf Minuten bleibt die Konzentration des dreiwertigen Chroms unverändert. Ergänzende Ozonmessungen haben gezeigt, dass zu diesem Zeitpunkt der Ozonrestgehalt noch mehr als 0,4 mg/L betrug. Eine Erklärung für dieses Ergebnis, das in mehreren Versuchsansätzen reproduzierbar erhalten wurde, kann derzeit nicht gegeben werden.

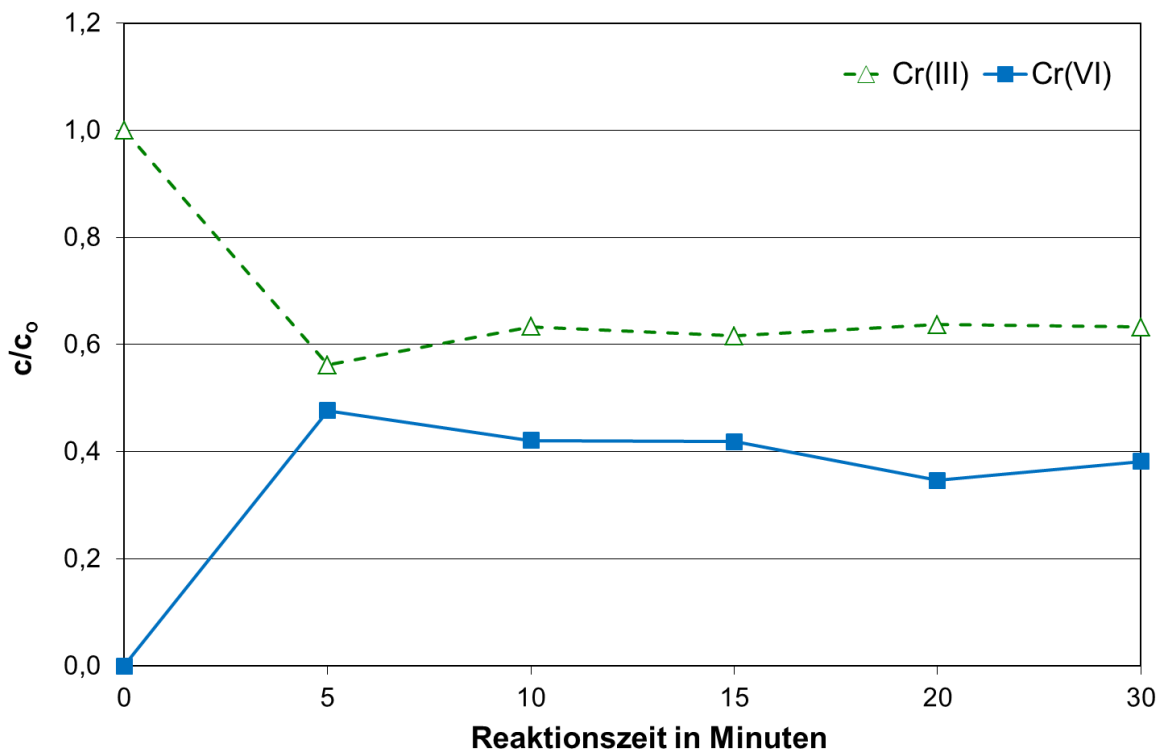


Abbildung 24: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Ozonung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,5 mg/L Ozon bei pH 5

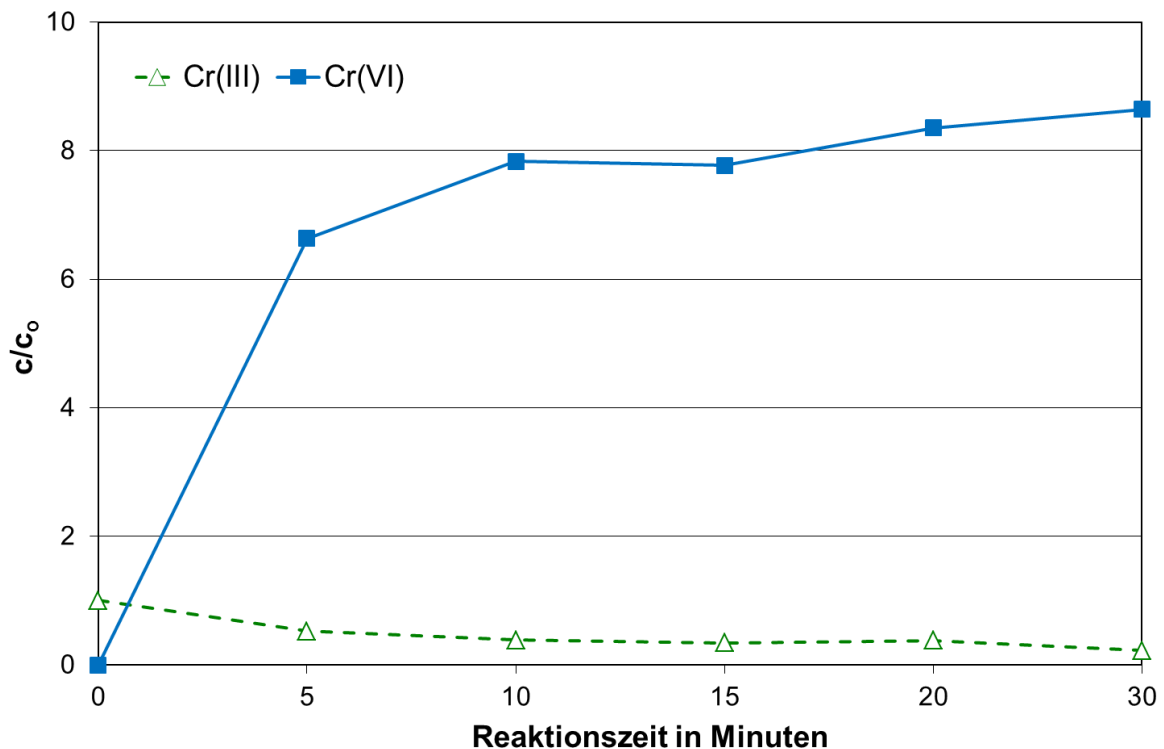


Abbildung 25: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Ozonung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,5 mg/L Ozon bei pH 9

Wird der pH-Wert des Trinkwassers auf 9 erhöht, so zeigen die Messergebnisse, dass die gemessene Startkonzentration an dreiwertigem Chrom weit unter der zudotierten Menge liegt (ca. 0,1 µg/L bei einer dotierten Konzentration von 1 µg/L). Wird die Probe angesäuert und erneut auf Chrom gemessen, so ergibt sich eine gemessene Konzentration, welche der zudotierten Menge entspricht. Dies belegt zum einen die korrekte Dotierung, zeigt zum anderen aber auch, dass die Minderbefunde auf Ausfällungen von Chromhydroxid bei erhöhten pH-Werten zurückzuführen sind. Diese Ausfällungen sind reversibel und können durch Ansäuern der Probe wieder rückgängig gemacht werden. Die geringe Startkonzentration an dreiwertigem Chrom führt dazu, dass in Abbildung 25 die berechneten relativen Konzentrationen an sechswertigem Chrom, die jeweils auf die gemessene Konzentration an dreiwertigem Chrom zu Versuchsbeginn bezogen werden, wesentlich größere Werte als 1 annehmen. Dennoch kann man in Abbildung 25 deutlich die rasche Abnahme der Konzentration an dreiwertigem Chrom erkennen, die wiederum mit einer entsprechenden Bildung von sechswertigem Chrom verbunden ist. Nach 30 Minuten ist die Umsetzung bezogen auf die ursprünglich dotierte Menge an dreiwertigem Chrom nahezu vollständig. Dies zeigt, dass das gelöste dreiwertige Chrom (Cr^{3+}) rasch oxidiert wird und als Folge Chromhydroxid langsam wieder in Lösung geht, woraufhin dann wieder eine Oxidation des gelösten Chrms stattfindet.

Durch Zugabe des Komplexbildners EDTA kann die Ausfällung des Chromhydroxids verhindert werden. Dies führt zu einer verlangsamten, aber innerhalb von 30 Minuten doch vollständigen Oxidation des dreiwertigen Chroms (Abbildung 26). Der verlangsamte Verlauf der Reaktion ist auf die vergleichsweise langsame Freisetzung von Cr^{3+} aus dem Chrom-EDTA-Komplex zurückzuführen.

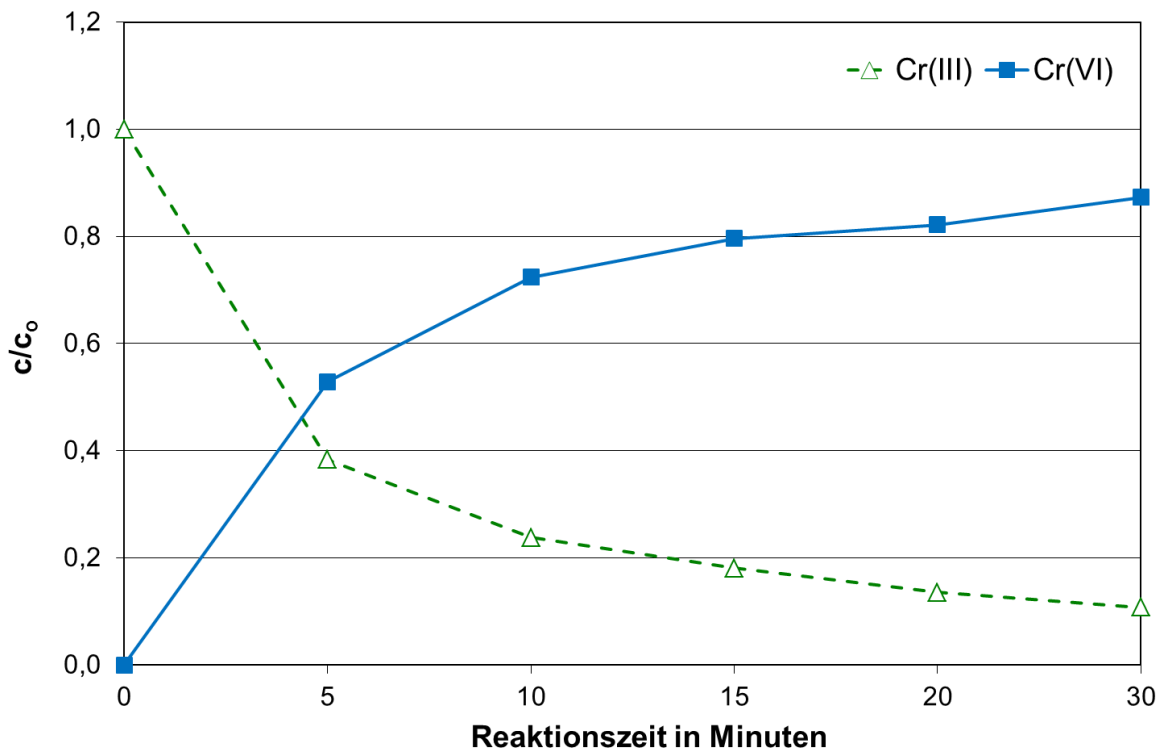


Abbildung 26: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Ozonung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,5 mg/L Ozon bei pH 9 nach Zugabe von EDTA

4.4 Oxidation von dreiwertigem Chrom mit Chlor

4.4.1 Matriceinfluss

Die Laborexperimente zum Einfluss der Matrix auf die Chlorung von dreiwertigem Chrom wurden mit MilliQ-Wasser, Trinkwasser und Oberflächenwasser (Rhein bei Karlsruhe) bei den Original-pH-Werten der drei Wässer durchgeführt. Dreiwertiges Chrom wurde in einer Konzentration von 1 µg/L dotiert und die Chlordosis zu Versuchsbeginn betrug 0,25 mg/L. Zu Beginn und am Ende der Versuche wurde jeweils der Chlorgehalt mittels Schnelltest bestimmt, um die Chlorzehrung über die Versuchsdauer abschätzen zu können. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 27 bis Abbildung 29 dargestellt.



Abbildung 27: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 $\mu\text{g/L}$ Cr(III) in MilliQ-Wasser mit 0,25 mg/L Chlor (Original-pH)

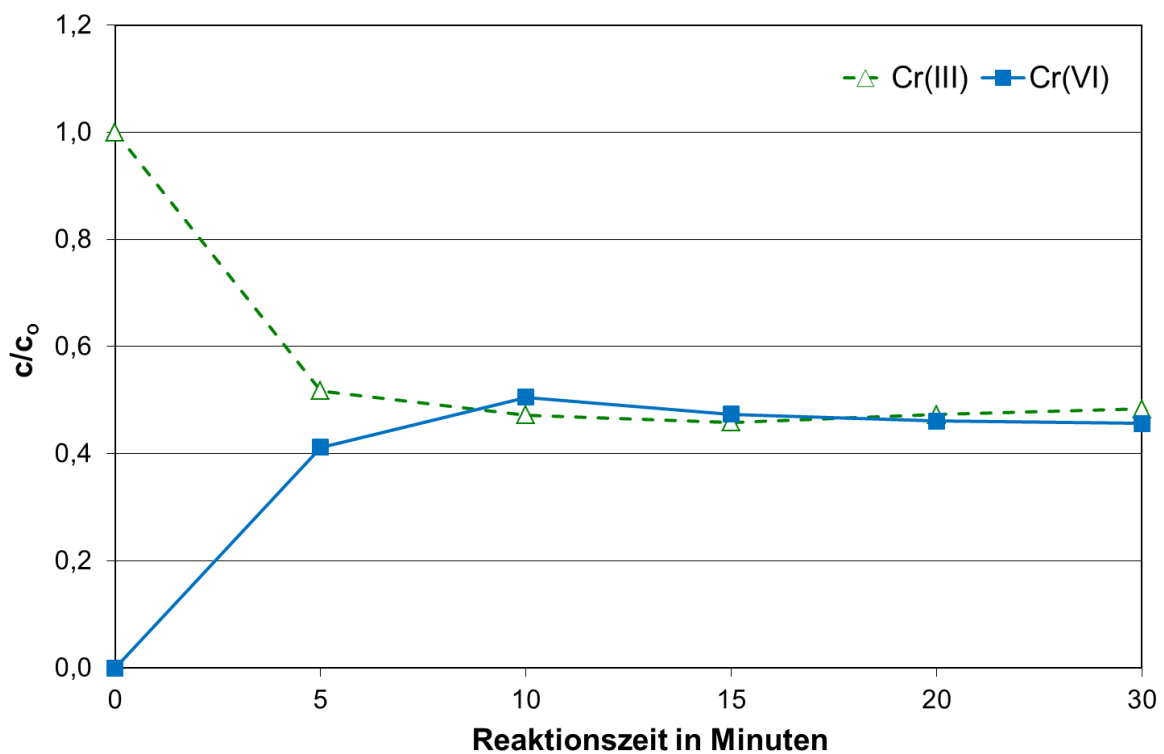


Abbildung 28: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 $\mu\text{g/L}$ Cr(III) in Trinkwasser mit 0,25 mg/L Chlor (Original-pH)



Abbildung 29: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Flusswasser mit 0,25 mg/L Chlor (Original-pH)

Die Abbildungen zeigen, dass die Umsetzung des dreiwertigen Chroms mit Chlor nicht in allen Matrices gleich rasch erfolgt. In MilliQ- und Rheinwasser lässt sich keine signifikante Bildung von sechswertigem Chrom beobachten, während in Trinkwasser das dreiwertige Chrom innerhalb der ersten fünf Minuten zu etwa 50% in die sechswertige Form überführt wird. Danach findet allerdings keine weitere Umsetzung statt. Die vergleichsweise geringe Abnahme der Konzentrationen an dreiwertigem Chrom in den Versuchen mit MilliQ-Wasser und Trinkwasser kann wahrscheinlich auf die bekannte Adsorption von Cr^{3+} an die Glaswandungen zurückgeführt werden und nicht auf eine chemische Umsetzung. Die geringe Umsetzung des dreiwertigen Chroms kann nicht mit einer raschen Zehrung des Chlors erklärt werden, da in allen drei Versuchen auch nach 30 Minuten noch Chlor nachweisbar war. Im Falle des Rheinwassers wurden allerdings in 30 Minuten über 70% des zu Versuchsbeginn dosierten Chlors durch die Matrix gezehrt. Daher kann die geringe Oxidation des dreiwertigen Chroms in Rheinwasser durch konkurrierende Reaktionen des Chlors mit anderen Wasserinhaltsstoffen erklärt werden.

In MilliQ-Wasser ist dieser Effekt nicht vorhanden. Hier könnte der etwas niedrigere pH-Wert des MilliQ-Wassers eine Erklärung geben. Betrachtet man allein das Oxidationsmittel Chlor, so sollte durch eine Absenkung des pH-Werts eine bessere Umsetzung

stattfinden, da die Oxidationswirkung des Chlors mit abnehmendem pH-Wert zunimmt. Allerdings muss auch die Oxidations- bzw. Reduktionswirkung des sechs- und dreiwertigen Chroms in diese Betrachtung einbezogen werden. Hier ist sechswertiges Chrom bei sauren pH-Werten das deutlich stärkere Oxidationsmittel, was sich auch bei den Versuchen zur Stabilität der Chromspezies bei verschiedenen Lagerungsbedingungen gezeigt hat. Dies führt nach den vorliegenden Ergebnissen dazu, dass dreiwertiges Chrom bei niedrigeren pH-Werten schlechter durch Chlor in seine sechswertige Form oxidiert wird.

4.4.2 Einfluss der Chlordosis

Um den Einfluss der Chlordosis auf die Oxidation von dreiwertigem Chrom zu testen, wurde der Versuch in Trinkwasser nicht nur bei einer Chlordosis von 0,25 mg/L (siehe Abbildung 28), sondern auch bei 1 mg/L durchgeführt. Das Ergebnis des Versuches mit 1 mg/L Chlor zeigt Abbildung 30.



Abbildung 30: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 1 mg/L Chlor (Original-pH)

Wie ein Vergleich der beiden Abbildungen ergibt, findet mit der höheren Chlordosis eine weitergehende Umsetzung des dreiwertigen Chroms statt. Bei einer Chlordosis von

0,25 mg/L waren nach fünf Minuten etwa 50% des dreiwertigen Chroms umgesetzt, während bei einer Chlordosis von 1 mg/L zum selben Zeitpunkt etwa 80% umgesetzt waren. In beiden Fällen korreliert der Konzentrationsrückgang des dreiwertigen Chroms mit der Bildung von sechswertigem Chrom und in beiden Fällen ist die Reaktion nach fünf Minuten weitgehend abgeschlossen und in der restlichen Versuchszeit findet keine signifikante Umsetzung mehr statt, obwohl noch genügend Chlor in der Lösung vorhanden war. Eine befriedigende Erklärung für die innerhalb der Versuchsdauer unvollständige Umsetzung des dreiwertigen Chroms kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht gegeben werden.

4.4.3 Einfluss des pH-Werts

Die Versuche zur Umsetzung des dreiwertigen Chroms mit Chlor wurden in Trinkwasser bei den pH-Werten 5, 7 und 9 durchgeführt. Die Chlordosis betrug in allen Versuchen 0,25 mg/L. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 28 für den Versuch beim Original-pH-Wert des Wassers sowie in Abbildung 31 und Abbildung 32 für die Versuche bei den pH-Werten 5 und 9 dargestellt. Für den Versuch bei pH 9 wurde das Trinkwasser wieder 1:1 mit demineralisiertem Wasser verdünnt, um Kalkausfällungen zu verhindern.

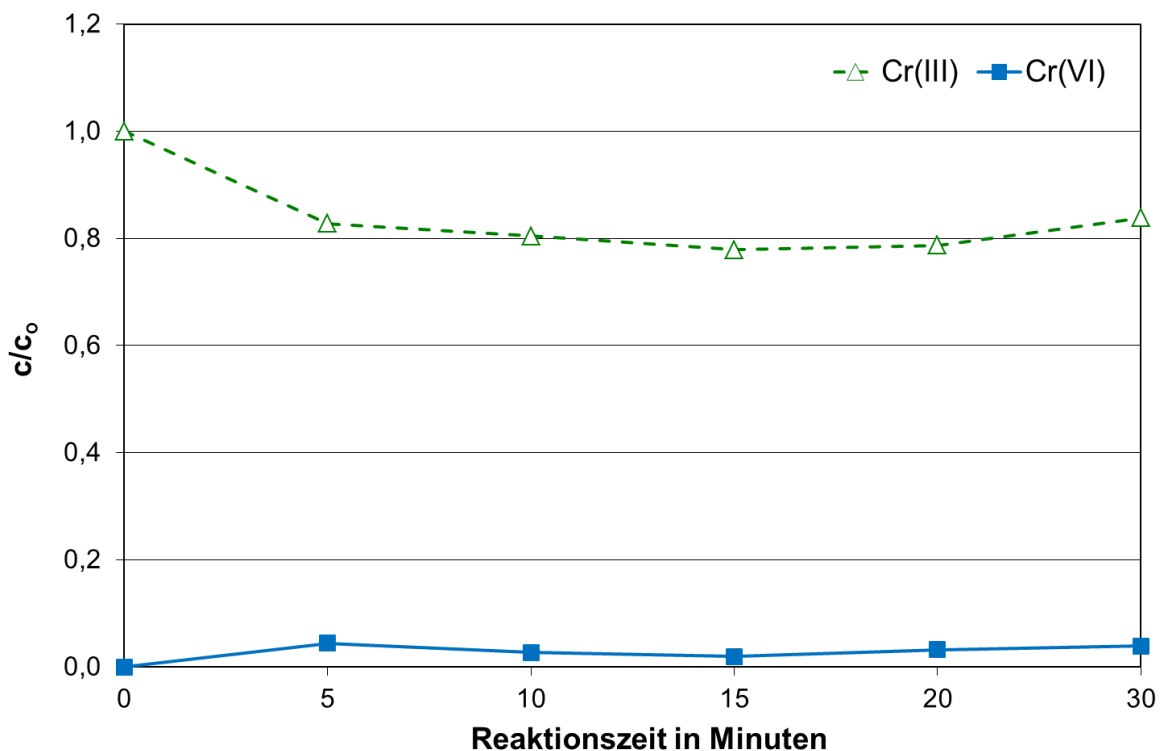


Abbildung 31: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,25 mg/L Chlor bei pH 5



Abbildung 32: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,25 mg/L Chlor bei pH 9

Wie die Kurvenverläufe in Abbildung 31 zeigen, findet bei einem pH-Wert von 5 nur eine geringe Umsetzung des dreiwertigen Chroms statt. Dieses Ergebnis bestätigt das Resultat des Versuchs in MilliQ-Wasser, wo ebenfalls nur eine sehr geringe Umsetzung gefunden wurde und wo der vergleichsweise niedrige pH-Wert des MilliQ-Wassers als Ursache des Effekts vermutet wurde. Bei einem pH-Wert von 9 nimmt die Konzentration an dreiwertigem Chrom zu Versuchsbeginn rasch ab, was vermutlich wieder auf die Ausfällung von Chromhydroxid zurückzuführen ist. Sechswertiges Chrom wird während der gesamten Versuchsdauer nicht in signifikanten Mengen gebildet. Dies kann mit der geringeren Oxidationswirkung von Chlor bei erhöhten pH-Werten erklärt werden.

4.5 Oxidation von dreiwertigem Chrom mit Chlordioxid

4.5.1 Matriceinfluss

Abbildung 33 bis Abbildung 35 zeigen die Konzentrationsverläufe von drei- und sechswertigem Chrom bei Laborversuchen zur Umsetzung von 1 µg/L dreiwertigem Chrom in MilliQ-Wasser, Trinkwasser und Wasser aus dem Rhein bei Karlsruhe mit 0,25 mg/L Chlordioxid bei den Original-pH-Werten der drei Wässer.

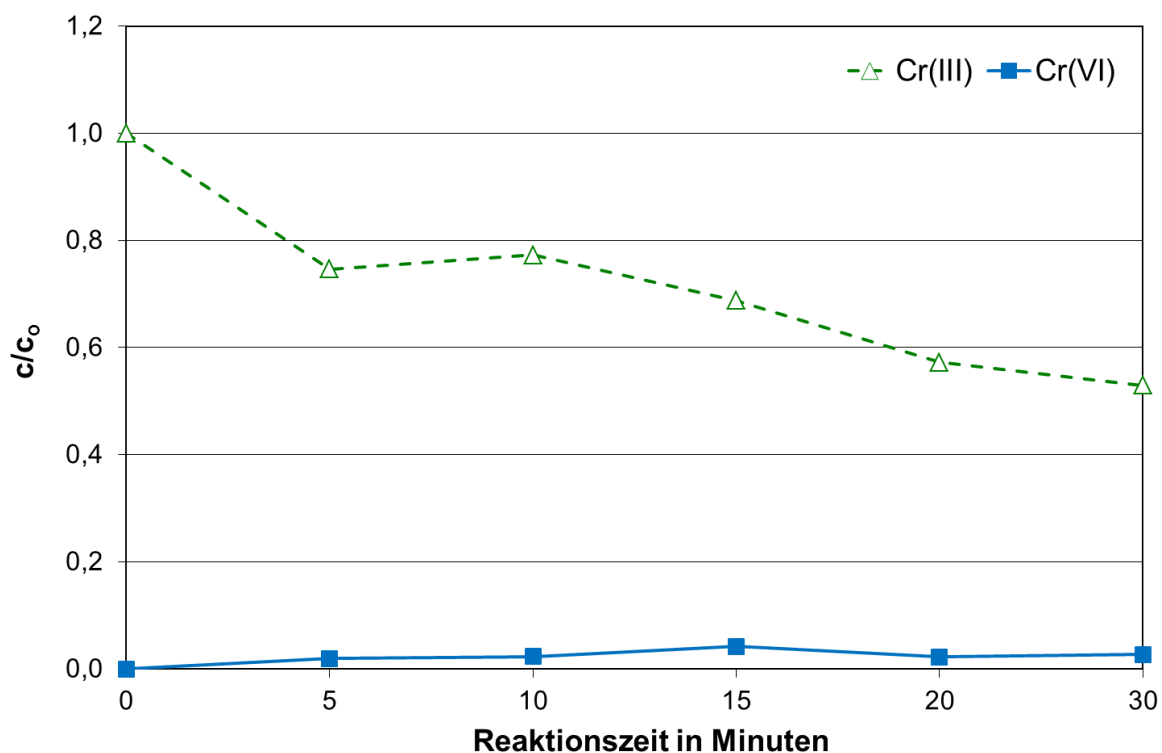


Abbildung 33: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in MilliQ-Wasser mit 0,25 mg/L Chlordioxid (Original-pH)



Abbildung 34: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,25 mg/L Chlordioxid (Original-pH)

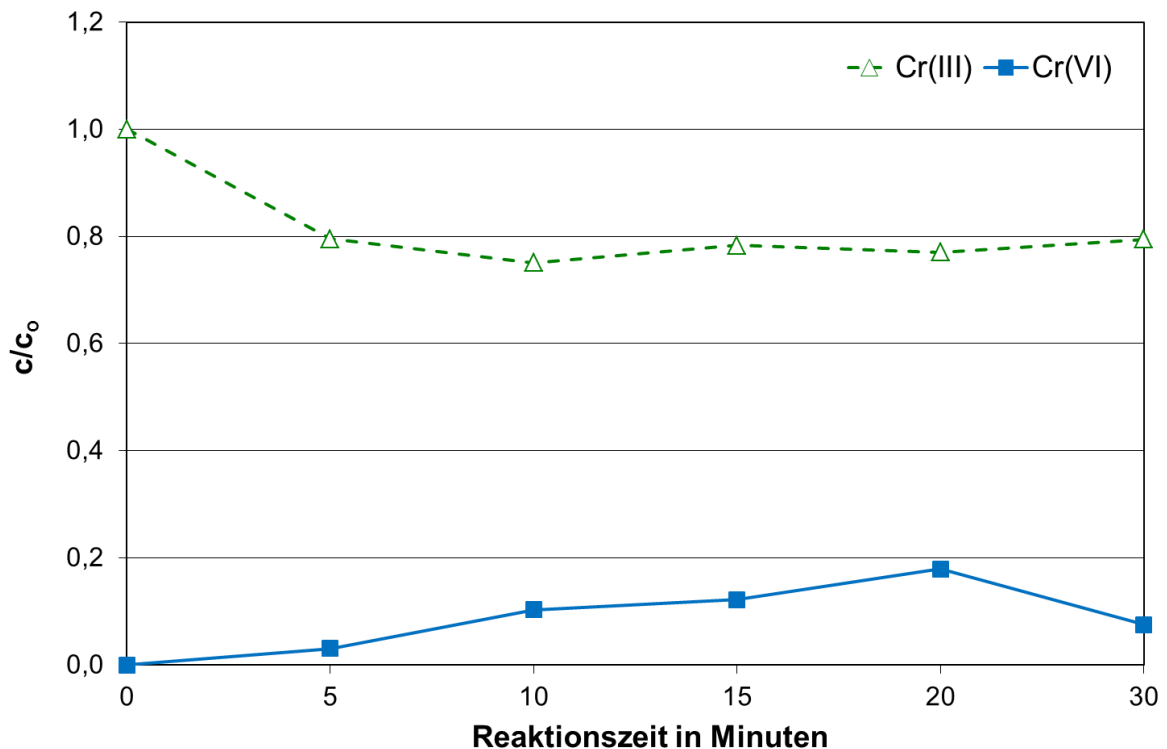


Abbildung 35: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Flusswasser mit 0,25 mg/L Chlordioxid (Original-pH)

Wie bereits bei den Versuchen mit Chlor beobachtet wurde, findet auch bei der Umsetzung mit Chlordioxid eine signifikante Umwandlung von drei- in sechswertiges Chrom nur in Trinkwasser statt. In MilliQ-Wasser nimmt die Konzentration des dreiwertigen Chrms zwar wiederum über die Versuchslaufzeit langsam ab (Abbildung 33). Diese Abnahme korreliert aber nicht mit einer Bildung von sechswertigem Chrom, so dass sie mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf die Adsorption von dreiwertigem Chrom an die Glaswandungen zurückzuführen ist. Auch bei diesem Versuch in MilliQ-Wasser kann die ausbleibende Bildung von sechswertigem Chrom mit dem vergleichsweise niedrigen pH-Wert des Wassers und damit der geringen Reduktionswirkung des dreiwertigen Chrms erklärt werden. Auch in Flusswasser lässt sich nur eine langsame Bildung von sechswertigem Chrom beobachten (Abbildung 35), was vermutlich auf die konkurrierende Reaktion des Chlordioxids mit weiteren Wasserinhaltsstoffen zurückzuführen ist. Allein in Trinkwasser verläuft die Oxidation des dreiwertigen Chrms rasch und innerhalb der Versuchsdauer annähernd vollständig (Abbildung 34). Bereits nach fünf Minuten sind mehr als 60% des dreiwertigen Chrms in die sechswertige Form umgesetzt. Wie bei den Versuchen mit den anderen beiden Oxidationsmitteln nimmt dann aber die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab, so dass innerhalb der weiteren 25 Minuten nur noch etwa 25% umgesetzt werden.

4.5.2 Einfluss der Chlordioxiddosis

Die Versuche zum Einfluss der Chlordioxiddosis wurden in Trinkwasser beim Original-pH-Wert gemacht. Chlordioxid wurde in Dosen von 0,25 mg/L und 0,5 mg/L zugegeben. Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse bei einer Dosierung von 0,25 mg/L Chlordioxid und Abbildung 36 die Resultate bei einer Dosierung von 0,5 mg/L Chlordioxid.



Abbildung 36: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,5 mg/L Chlordioxid (Original-pH)

Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass durch die höhere Chlordioxiddosis nur ein geringer Effekt erzielt wird. Die Umsetzung verläuft bei 0,5 mg/L Chlordioxid etwas rascher, so dass nach fünf Minuten etwa 80% des dreiwertigen Chroms umgesetzt sind, während es bei 0,25 mg/L nur etwas weniger als 70% waren. Nach fünf Minuten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit aber auch bei der höheren Chlordioxiddosis ab und die weitere Umsetzung des dreiwertigen Chroms verläuft relativ langsam.

4.5.3 Einfluss des pH-Werts

Auch die Versuche zur Umsetzung des dreiwertigen Chroms mit Chlordioxid wurden in Trinkwasser bei pH-Werten von 5, 7 und 9 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 34 sowie in Abbildung 37 und Abbildung 38 dargestellt.

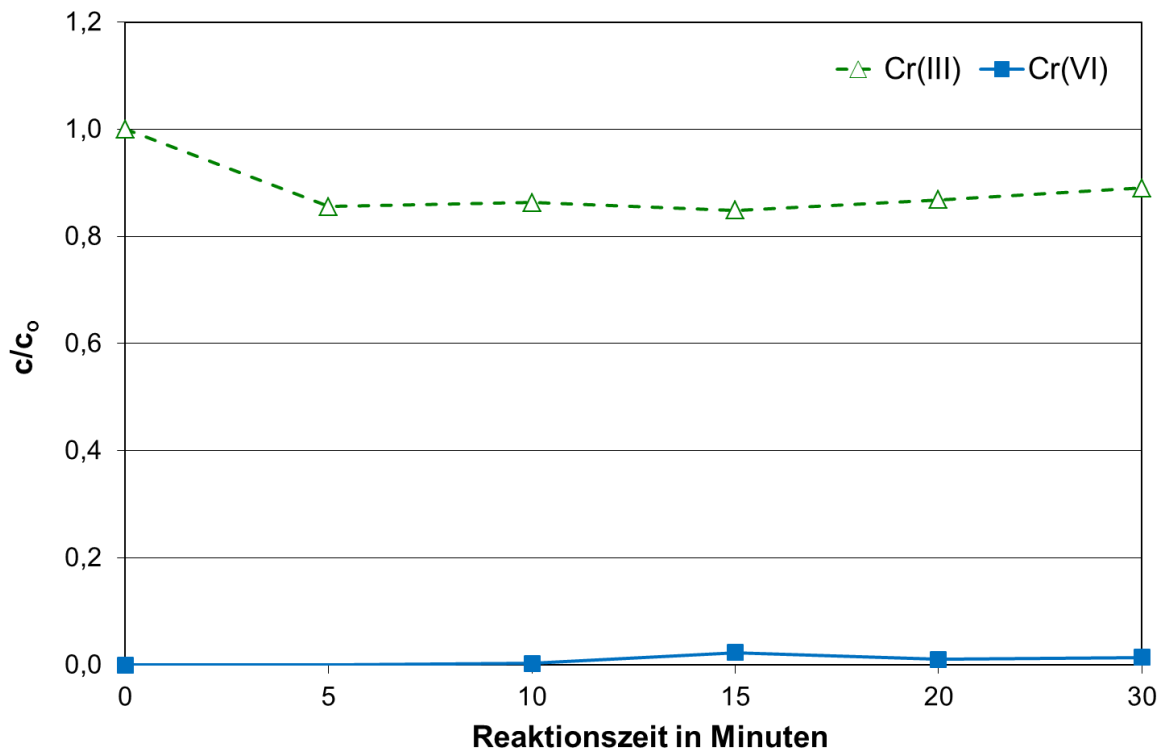


Abbildung 37: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,25 mg/L Chlordioxid bei pH 5

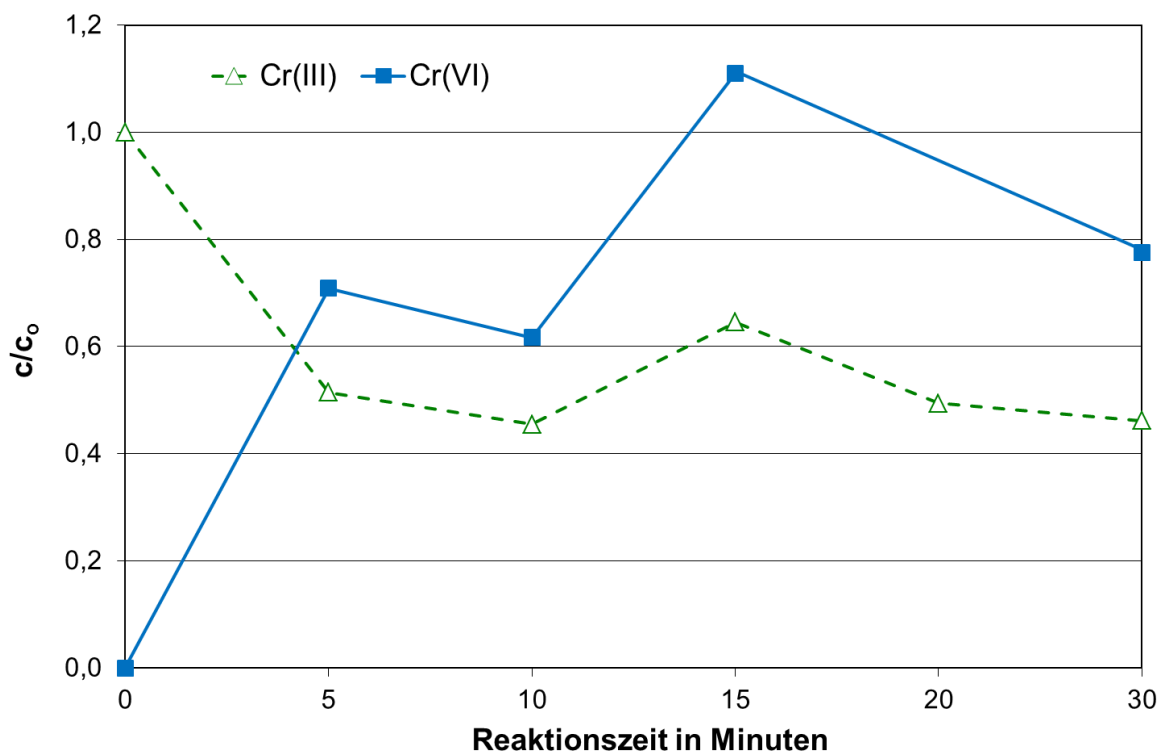


Abbildung 38: Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom bei der Umsetzung von 1 µg/L Cr(III) in Trinkwasser mit 0,25 mg/L Chlordioxid bei pH 9

Die Ergebnisse, die für den Einfluss des pH-Werts auf die Umsetzung des dreiwertigen Chroms mit Chlordioxid erhalten wurden, entsprechen weitgehend den Resultaten für die anderen beiden Oxidationsmittel. Bei pH 5 findet wiederum keine Umsetzung statt, was sich durch die geringe Reduktionswirkung des dreiwertigen Chroms im sauren Milieu erklären lässt (Abbildung 37). Auch bei pH 9 lässt sich eine verlangsamte Bildung von sechswertigem Chrom beobachten (Abbildung 38). Hier ist es wiederum die Ausfällung von Chromhydroxid, die einer schnellen Umwandlung des dreiwertigen Chroms entgegensteht. Erst wenn sich das ausgefallene Chromhydroxid langsam wieder löst, kann eine weitere Oxidation zu sechswertigem Chrom stattfinden.

4.6 *Schlussfolgerungen aus den Oxidationsversuchen*

In den Laborversuchen zeigte sich, dass dreiwertiges Chrom durch die Desinfektions- bzw. Oxidationsmittel Ozon, Chlor und Chlordioxid zu sechswertigem Chrom oxidiert werden kann. Die Umsetzung ist dabei unterschiedlich stark ausgeprägt und wird durch Matrix, pH-Wert, Dosis des Oxidationsmittels und Kontaktzeit beeinflusst.

Den größten Einfluss auf die Umsetzung haben die Parameter pH-Wert und Matrix. Während bei neutralen pH-Werten die Umsetzung des dreiwertigen Chroms in seine sechswertige Form mit allen drei Oxidationsmitteln innerhalb weniger Minuten erfolgt, ist bei einem pH-Wert von 9 die Reaktion i. d. R. stark verzögert und bei einem pH-Wert von 5 wird keine bzw. nur eine sehr geringe Umsetzung beobachtet. Dies kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass im Alkalischen Chromhydroxid ausfällt und nur das in Lösung verbleibende Cr^{3+} mit dem Oxidationsmittel reagieren kann. Im Laufe der Zeit wird zwar immer wieder Chromhydroxid aufgelöst, so dass es zu einer weiteren Umsetzung kommt, aber dieser Vorgang ist vergleichsweise langsam und hemmt die Bildung von sechswertigem Chrom. Im Sauren ist dagegen das Oxidationsvermögen des sechswertigen Chroms sehr stark und damit die reduktive Wirkung des dreiwertigen Chroms gering. Damit kommt es bei niedrigen pH-Werten nicht zu einer Reaktion des dreiwertigen Chroms mit den vorliegenden Oxidationsmitteln.

Dieser pH-Wert-Effekt führt auch dazu, dass in MilliQ-Wasser, das einen leicht sauren pH aufweist, die Reaktion des dreiwertigen Chroms langsamer und weniger vollständig erfolgt als in Trinkwasser. In Trinkwasser wird mit allen drei Oxidationsmitteln innerhalb von weniger als fünf Minuten eine mindestens 50%ige Umsetzung von dreiwertigem Chrom in die sechswertige Form erreicht. In Oberflächenwasser – in den Laborversuchen wurde Wasser aus dem Rhein bei Karlsruhe verwendet – ist die Oxidationsreak-

tion weit weniger vollständig. In dieser Matrix reagieren innerhalb der ersten fünf Minuten nur maximal 50% (Ozon) bzw. sogar weniger als 20% (Chlor und Chlordioxid) des dreiwertigen Chroms. Nach fünf Minuten findet in Rheinwasser keine weitere Reaktion mehr statt, obwohl sich in allen Versuchen noch signifikante Gehalte an Oxidationsmittel in den Lösungen nachweisen ließen.

Die Konzentration des Oxidationsmittels hat nur eine untergeordnete Bedeutung für die Oxidation des dreiwertigen Chroms. Bei praxisrelevanten Dosierungen (0,5 mg/L Ozon, 0,25 mg/L Chlor, 0,25 mg/L Chlordioxid) war in den Laborversuchen in Trinkwasser eine rasche und bereits nahezu vollständige Umsetzung festzustellen. Eine Erhöhung der Oxidationsmitteldosis führte daher nur zu marginalen Verbesserungen.

5 Messungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in deutschen Roh- und Trinkwässern

5.1 Monitoring in deutschen Roh- und Trinkwässern

Um Informationen zum Vorkommen von drei- und sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern deutscher Wasserversorger zu erhalten, wurden im 2. Halbjahr 2012 über 150 Proben mit dem optimierten Analysenverfahren untersucht. Da zunächst nur ein Überblick über die allgemeine Belastungssituation gewonnen werden sollte, erfolgte keine Auswahl der Proben nach vorgegebenen Kriterien. Es wurden im wesentlichen Proben, die am TZW auf andere Parameter untersucht wurden, zusätzlich auf die beiden Chromspezies analysiert. Die Proben wurden unterschieden zwischen Rohwässern, Trinkwässern, d. h. Proben, die direkt nach der Aufbereitung im Wasserwerk entnommen wurden, und Netzwässern, d. h. Proben, die am Zapfhahn des Verbrauchers entnommen wurden. Bei den Rohwässern wurde zunächst keine Unterscheidung zwischen Grund- und Oberflächenwässern getroffen. Die Ergebnisse einer statistischen Auswertung aller Messergebnisse für drei- und sechswertiges Chrom in den drei Wasserarten zeigen Abbildung 39 bis Abbildung 44.

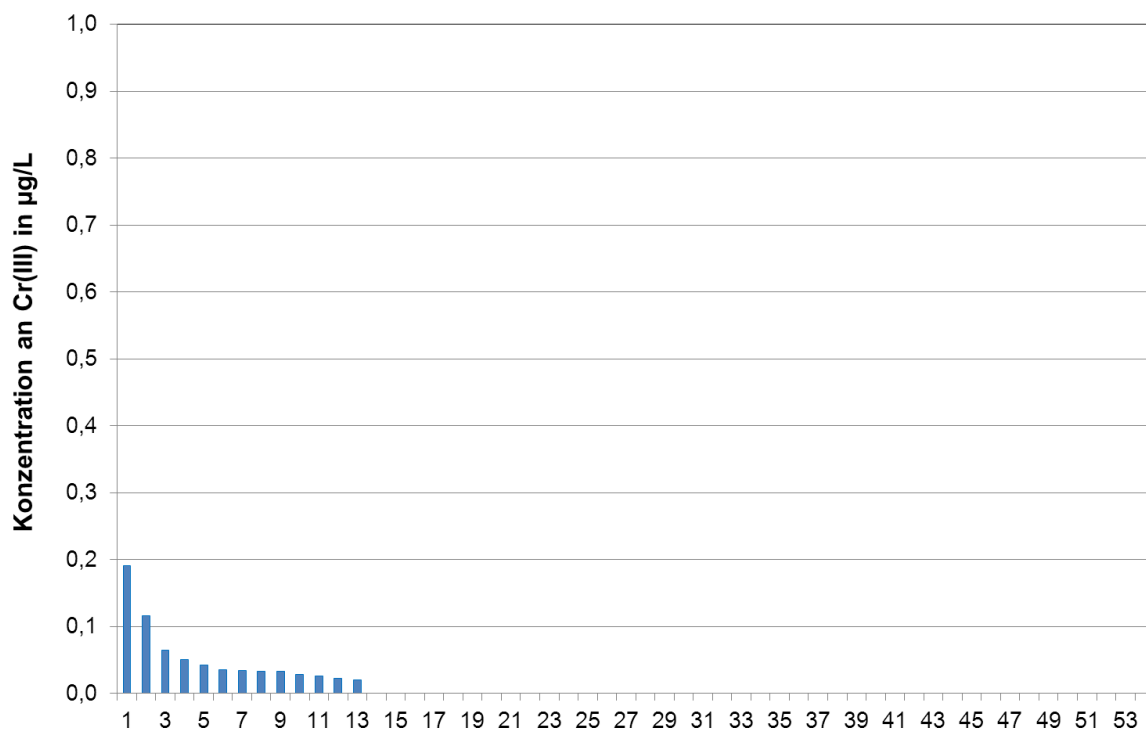


Abbildung 39: Gehalte an dreiwertigem Chrom in 54 Rohwasserproben aus deutschen Wasserwerken

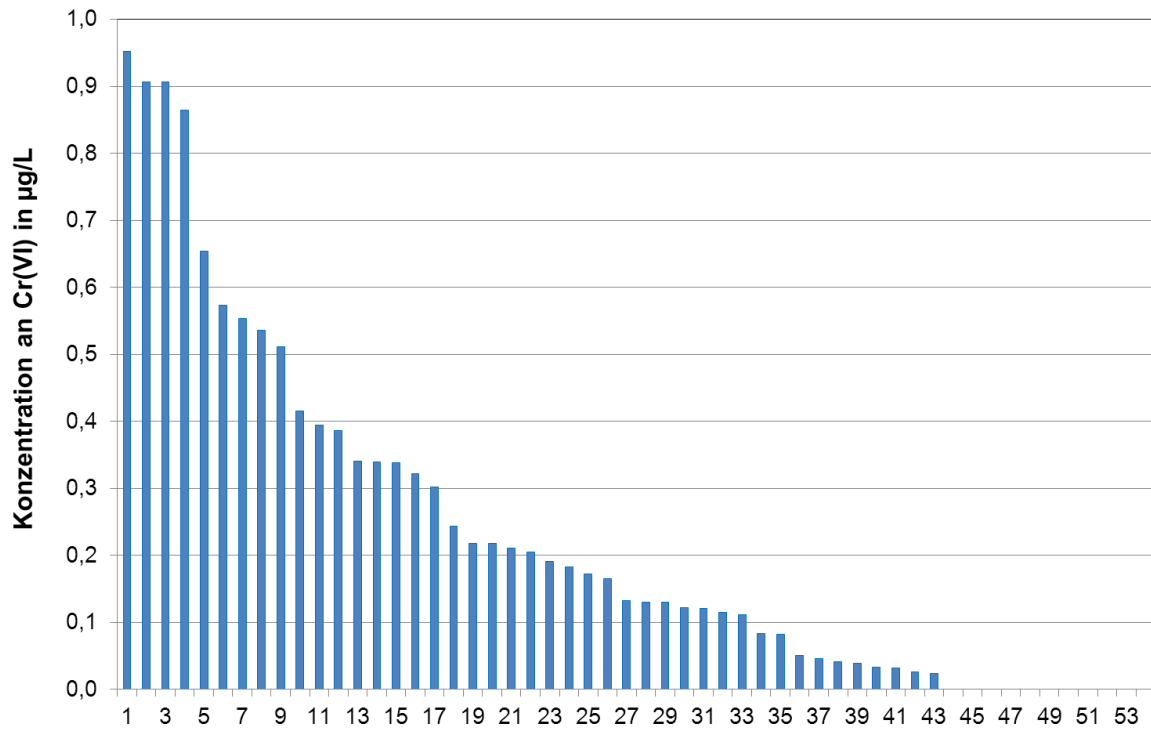


Abbildung 40: Gehalte an sechswertigem Chrom in 54 Rohwasserproben aus deutschen Wasserwerken

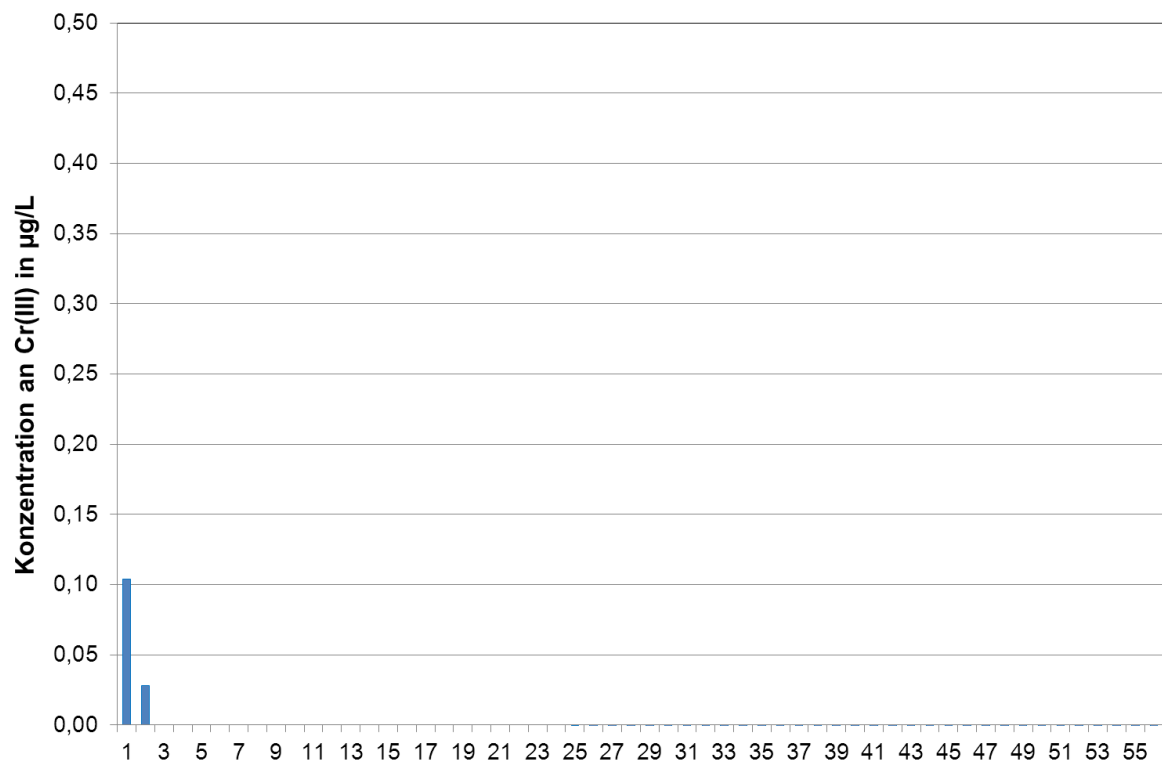


Abbildung 41: Gehalte an dreiwertigem Chrom in 56 Trinkwasserproben aus deutschen Wasserwerken

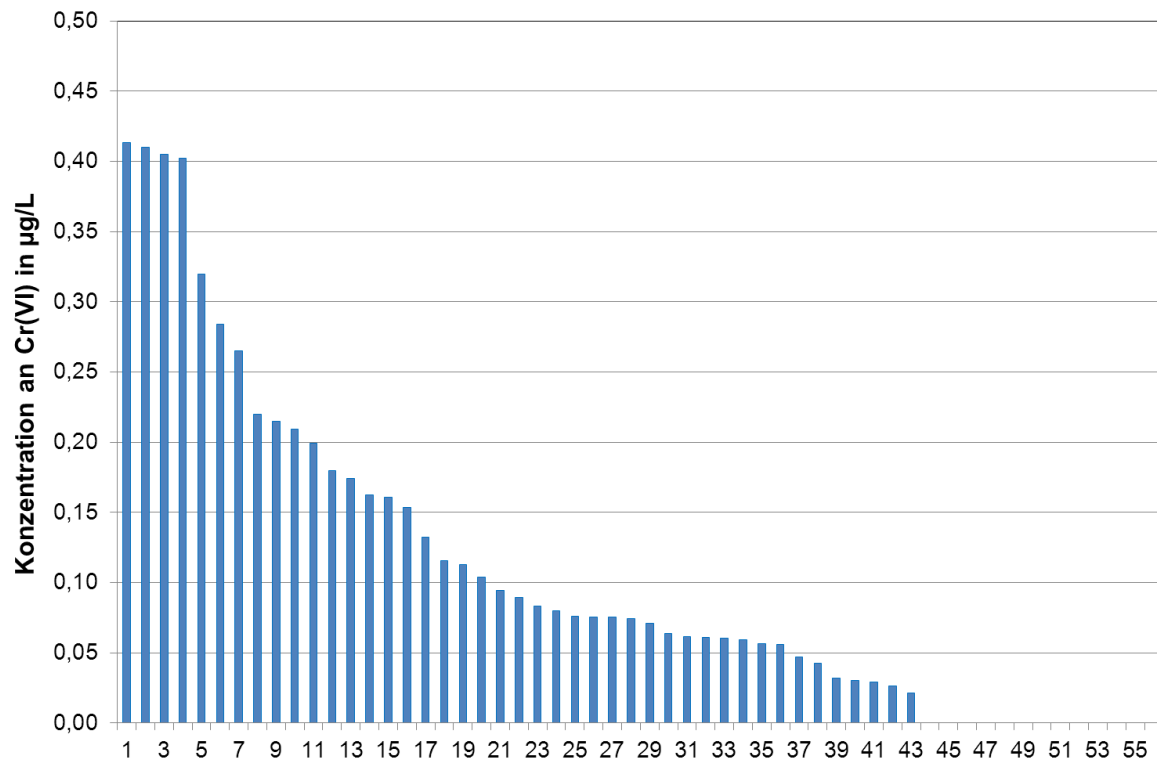


Abbildung 42: Gehalte an sechswertigem Chrom in 56 Trinkwasserproben aus deutschen Wasserwerken

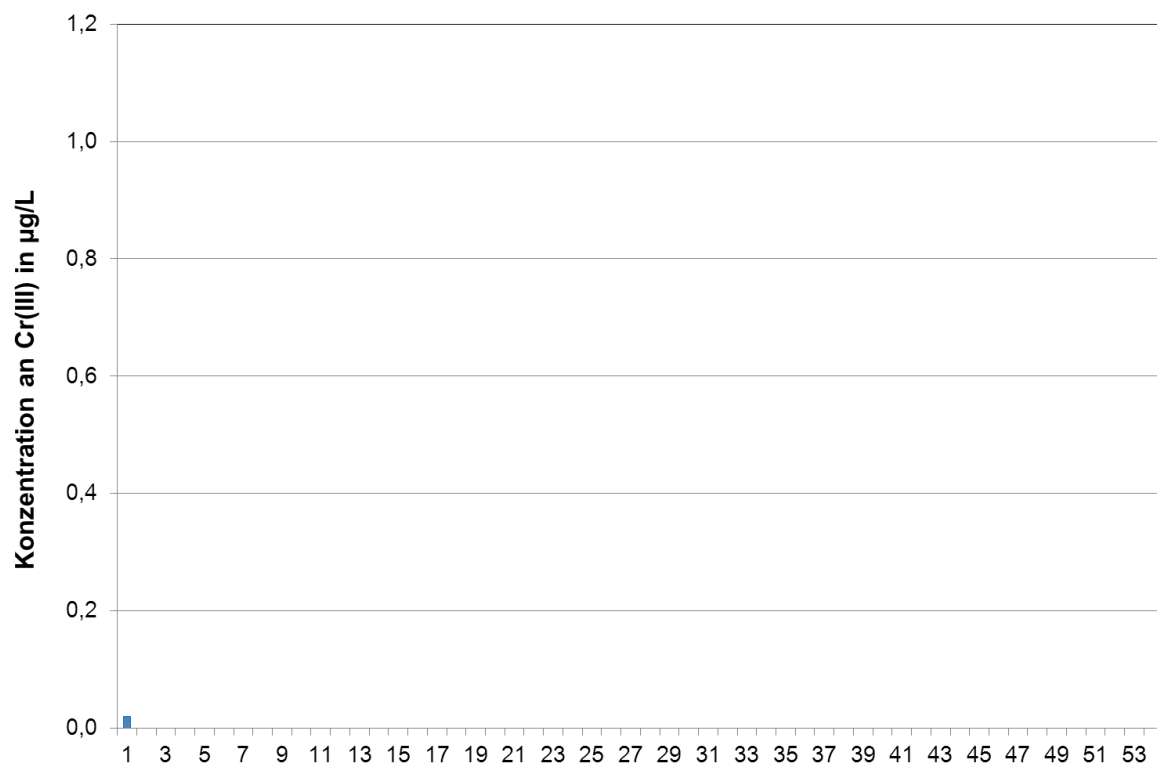


Abbildung 43: Gehalte an dreiwertigem Chrom in 54 Netzwasserproben aus deutschen Wasserwerken

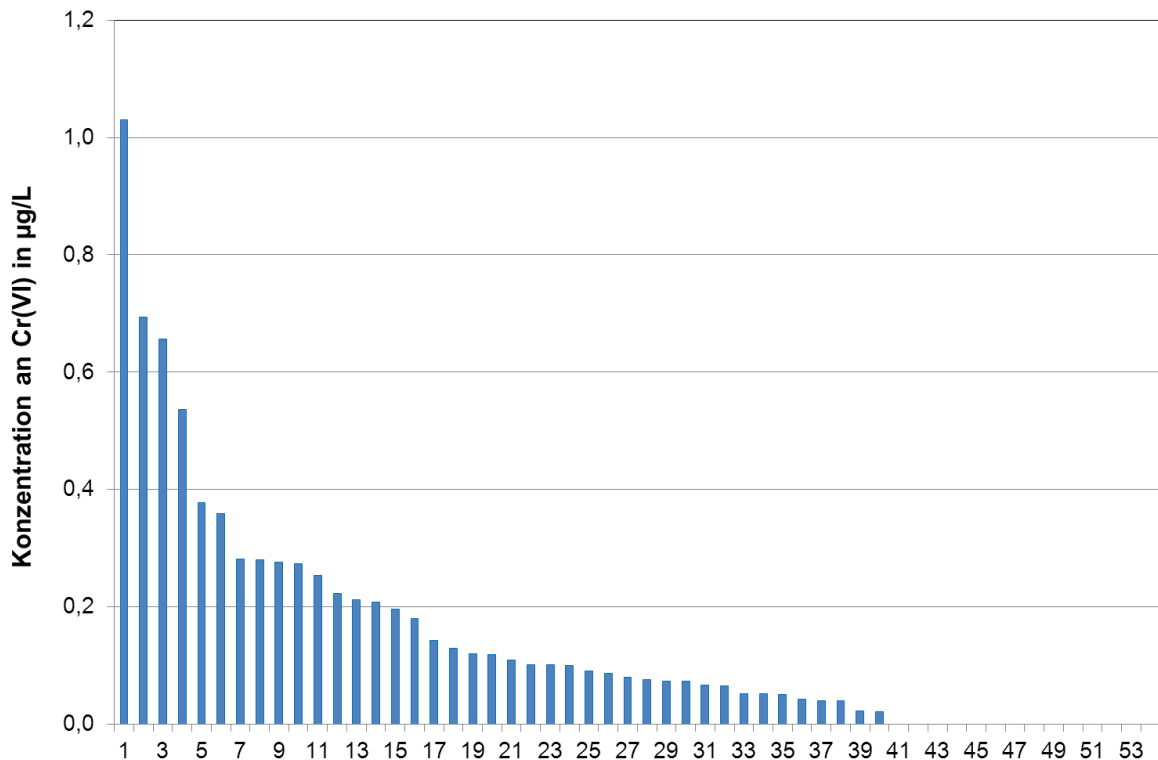


Abbildung 44: Gehalte an sechswertigem Chrom in 54 Netzwasserproben aus deutschen Wasserwerken

Wie die Ergebnisse in den drei Abbildungen klar zeigen, lässt sich in allen drei Wasserarten Chrom nachweisen. Bis auf wenige Ausnahmen liegen die Konzentrationen auch in der Summe aus drei- und sechswertigem Chrom stets deutlich unter 1 µg/L, was erklärt, dass bei der Gesamtchrombestimmung in der Vergangenheit keine positiven Befunde in diesen Wässern zu verzeichnen waren.

5.2 Vorkommen von dreiwertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass das Chrom in allen drei Wasserarten überwiegend in der sechswertigen Form vorkommt. Dreiwertiges Chrom wurde nur in sehr wenigen Proben und in sehr niedrigen Konzentrationen gefunden. Um dies zu veranschaulichen, wurden in den vorangegangenen Abbildungen für jede Wasserart jeweils gleiche Skalierungen der Ordinate für die Konzentrationen der beiden Chromspezies gewählt.

In 13 aus 54 Rohwasserproben (24%), in 2 aus 56 Trinkwasserproben (4%) und in 1 aus 54 Netzwasserproben (2%) wurde dreiwertiges Chrom in einer Konzentration von über 0,02 µg/L nachgewiesen. Nur in zwei Rohwasserproben wurden Gehalte an dreiwertigem Chrom von über 0,1 µg/L gemessen, in allen anderen Proben lagen die Kon-

zentrationen deutlich unter 0,1 µg/L. Alle Rohwasserproben mit positiven Befunden an dreiwertigem Chrom waren Grundwasserproben. In keinem Oberflächenwasser konnte Chrom in der dreiwertigen Form gefunden werden, wobei die Zahl der untersuchten Proben aus Oberflächenwässern deutlich geringer war als die Zahl der untersuchten Grundwasserproben. Bei den beiden auffälligen Rohwässern handelt es sich um zwei Grundwässer aus dem süddeutschen Raum. Einen Zusammenhang zwischen den beiden Probenahmestellen gibt es allerdings nicht und auch die vorliegenden Informationen über die beiden Messstellen geben keine Erklärung für das Auftreten des dreiwertigen Chroms. Auch ein Zusammenhang mit dem Auftreten von sechswertigem Chrom lässt sich für die Befunde an dreiwertigem Chrom nicht feststellen. So gibt es Proben, in denen Chrom in der dreiwertigen und sechswertigen Form gefunden wurde, aber ebenso wurden in einigen Proben Spuren an dreiwertigem Chrom, aber kein sechswertiges Chrom gemessen. In den beiden auffälligen Grundwasserproben wurde neben dreiwertigem Chrom auch sechswertiges nachgewiesen, in einer Probe allerdings in einer vergleichsweise hohen Konzentration und in der anderen in einer Konzentration im Bereich der Bestimmungsgrenze, so dass sich auch hier kein eindeutiger Zusammenhang herstellen lässt.

In den untersuchten Trink- und Netzwasserproben war die Zahl der positiven Befunde an dreiwertigem Chrom noch geringer als in den Rohwasserproben. In einem Fall einer Trinkwasserprobe konnte ein Zusammenhang hergestellt werden zwischen dem Befund an dreiwertigem Chrom im Rohwasser (0,06 µg/L) und dem Befund im aufbereiteten Trinkwasser (0,03 µg/L). In den anderen Fällen waren keine korrespondierenden Roh- und Trinkwasserproben verfügbar. Eine genauere Betrachtung der hier anonymisiert dargestellten Wasserwerke mit positiven Befunden an dreiwertigem Chrom erlaubt keine Rückschlüsse auf die Ursache der festgestellten Belastung.

5.3 Vorkommen von sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern

Sechswertiges Chrom wurde in allen drei untersuchten Wasserarten deutlich häufiger und in höheren Konzentrationen als das dreiwertige Chrom nachgewiesen. So wurde sechswertiges Chrom in 43 aus 54 Rohwasserproben (80%), in 43 aus 56 Trinkwasserproben (77%) und in 40 aus 54 Netzwasserproben (74%) in einer Konzentration von über 0,02 µg/L gefunden.

Die höchsten Konzentrationen an sechswertigem Chrom in den untersuchten Rohwasserproben wurden teilweise (aber nicht ausschließlich) in Grundwässern im Bereich ei-

ner Zementfabrik gefunden. Hier lagen die Konzentrationen an sechswertigem Chrom in einzelnen Proben nahe bei 1 µg/L. Für andere Proben, in denen vergleichbar hohe Gehalte gefunden wurden, lassen die vorliegenden Informationen über die Probenahmestellen keinen Rückschluss auf die Ursache der Belastung zu. Sechswertiges Chrom wurde sowohl in Grundwässern als auch in Oberflächenwässern nachgewiesen. Eine detailliertere Betrachtung der Probenahmestellen mit und ohne positive Befunde an sechswertigem Chrom gibt keine Hinweise auf mögliche Quellen. Ob das sechswertige Chrom aus geogenen Quellen stammt oder über anthropogene Einträge in das Rohwasser gelangt, kann anhand der vorliegenden Informationen nicht allgemeingültig festgestellt werden. So gibt es Messstellen mit positiven Befunden im Bereich einer Zementfabrik, wo sich relativ einfach ein Zusammenhang herstellen lässt. In vielen Fällen lassen sich aber auch keine Hinweise auf anthropogene Ursachen für die Belastung mit sechswertigem Chrom feststellen. Auch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Auftreten von sechswertigem Chrom und anderen Wasserqualitätsparametern lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht erkennen.

Auch in den untersuchten Trink- und Netzwässern wurde sechswertiges Chrom vergleichsweise häufig gefunden. Die Konzentrationen im aufbereiteten Trinkwasser lagen zwischen etwa 0,4 µg/L und Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze. In den Netzwässern wurden vereinzelt auch höhere Konzentrationen gemessen. Da im Rahmen dieser Übersichtsuntersuchungen nur in sehr wenigen Fällen sowohl das aufbereitete Trinkwasser als auch dasselbe Wasser aus dem Zapfhahn analysiert werden konnte, kann anhand der vorliegenden Daten keine Aussage getroffen werden, ob das Verteilungssystem und insbesondere die Hausinstallationen und Armaturen zur Belastung der untersuchten Netzwasserproben beitragen.

Auch ein Zusammenhang zwischen den Chromgehalten im Rohwasser eines Wasserwerks und den Konzentrationen im aufbereiteten Trinkwasser lässt sich nur in wenigen Fällen herstellen. Abbildung 45 zeigt für elf Wasserwerke die Gehalte an sechswertigem Chrom im Rohwasser und im korrespondierenden Trinkwasser. Dreiwertiges Chrom konnte nur in den Wässern von Wasserwerk 11 nachgewiesen werden und zwar in Konzentrationen von 0,06 µg/L im Rohwasser und 0,03 µg/L im aufbereiteten Trinkwasser. Da im Trinkwasser dieses Wasserwerks auch 0,03 µg/L sechswertiges Chrom gefunden wurden, kann der Schluss gezogen werden, dass das dreiwertige Chrom durch die Aufbereitung, die eine Ozonungsstufe zur Desinfektion enthält, teilweise in die sechswertige Form umgewandelt wird. Dies bestätigt die Ergebnisse der Laborversuche, die eine Umsetzung von dreiwertigem Chrom durch Ozon vorhersagten.

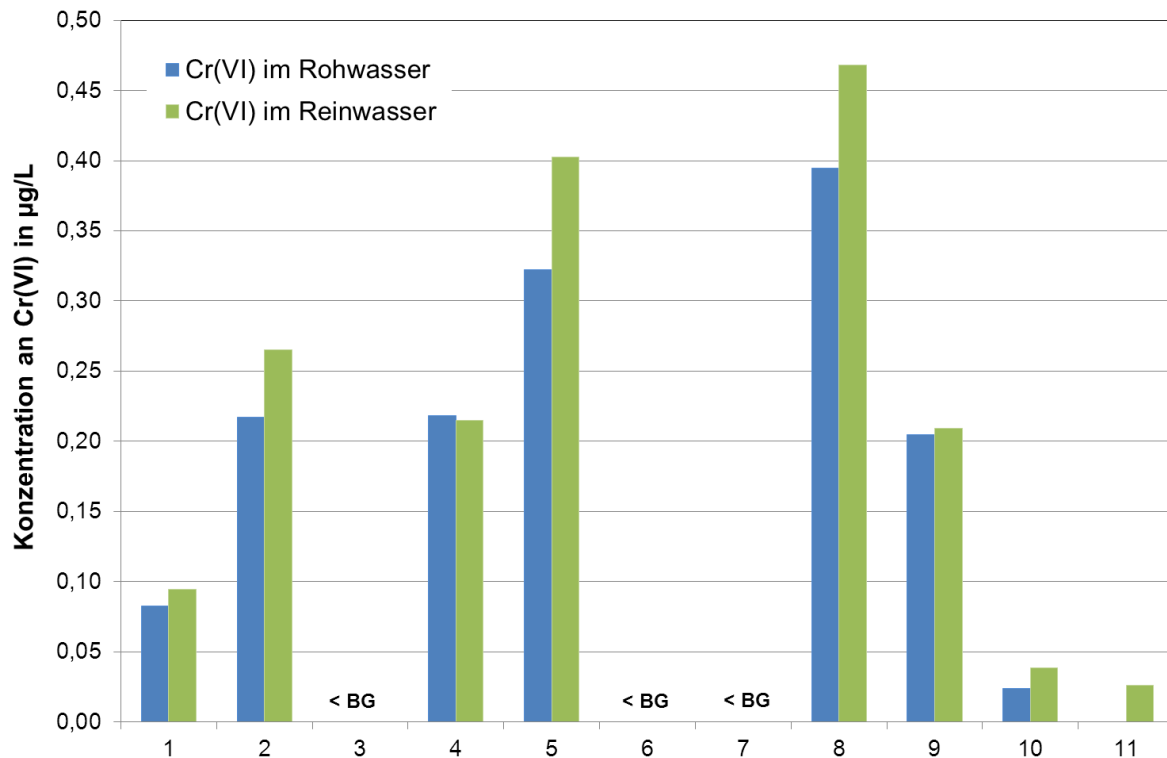


Abbildung 45: Gehalte an sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern

In allen anderen Fällen zeigt Abbildung 45 vergleichbare Gehalte an sechswertigem Chrom in den Roh- und Trinkwässern. Unterschiede in den Konzentrationen, wie sie beispielsweise für die Wasserwerke 2, 5 und 8 festgestellt wurden, liegen noch im Bereich der analytischen Messunsicherheit und können nicht als statistisch gesichert betrachtet werden. Auffällig ist jedoch, dass die Gehalte an sechswertigem Chrom in allen Fällen geringfügig höher als in den korrespondierenden Rohwässern waren. Beispiele, bei denen im Trinkwasser geringere Konzentrationen als im Rohwasser gefunden wurden, gibt es nicht. Würden die Unterschiede in den Konzentrationen von Roh- und Trinkwasser ausschließlich auf analytischen Ungenauigkeiten zurückgehen, sollten aber beide Fälle vorkommen.

Dennoch ist davon auszugehen, dass in den ersten zehn Wasserwerken das Vorkommen von sechswertigem Chrom im aufbereiteten Trinkwasser überwiegend auf einen Eintrag über das Rohwasser zurückgeführt werden kann. Ein Eintrag von dreiwertigem Chrom über das Rohwasser, das dann während der Aufbereitung zu sechswertigem Chrom oxidiert wird, ist nur in einem Fall gefunden worden (Wasserwerk 11) und muss daher als Ausnahme gelten. Auch eine Freisetzung von drei- oder sechswertigem Chrom während der Aufbereitung – beispielsweise über Aufbereitungschemikalien oder

aus Materialien – ist nach den vorliegenden Daten nur von untergeordneter Bedeutung. Allerdings ist die Anzahl der untersuchten Wasserwerke viel zu gering, um zu den Ursachen der Belastungen des Trinkwassers mit sechswertigem Chrom sichere Aussagen treffen zu können.

6 Zusammenfassung

Im Dezember 2010 wurde in deutschen Medien über das Auftreten von sechswertigem Chrom (Chromat) im Trinkwasser berichtet. Ursache der Berichte waren Meldungen aus den USA über eine Studie, in welcher Messdaten zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in US-amerikanischen Trinkwässern präsentiert wurden. Basierend auf einer toxiologischen Einstufung von sechswertigem Chrom als Karzinogen der Klasse B, d. h. als „möglicherweise krebserzeugend beim Menschen“ wurde in Kalifornien ein gesundheitlicher Zielwert (Public Health Goal, PHG) für sechswertiges Chrom im Trinkwasser von zunächst 0,06 ppb und im Juli 2011 schließlich von 0,02 ppb, also 20 ng/L, festgelegt.

In Deutschland wird in der Regel bei der Überprüfung der Einhaltung des Grenzwertes nach Trinkwasserverordnung von 0,05 mg/L nur der Gesamtchromgehalt bestimmt. Die Bestimmungsgrenze der heute üblicherweise angewandten Analysemethoden zur Bestimmung von Gesamtchrom in Roh- und Trinkwässern liegt bei 0,001 mg/L, entsprechend 1000 ng/L. Aussagen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in deutschen Trinkwässern in den Konzentrationsbereichen, die in US-amerikanischen Trinkwässern gefunden wurden, lassen sich anhand der vorliegenden Daten daher nicht treffen. Um diese Wissenslücke zu schließen, war es das wesentliche Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens Informationen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in deutschen Roh- und Trinkwässern zu gewinnen.

Zunächst wurde ein am TZW bereits etabliertes Analyseverfahren, das auf der Kopplung von Ionenchromatographie (IC) und induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) basiert, optimiert, um Nachweisgrenzen im Bereich von 20 ng/L zu erreichen. In zahlreichen Versuchen wurde zudem die optimale Vorgehensweise bei der Entnahme und Lagerung von Proben für die Bestimmung von sechswertigem Chrom ermittelt, so dass eine Verfälschung der Messergebnisse durch Änderungen der Probenzusammensetzung weitgehend ausgeschlossen werden kann. Mit dem optimierten und validierten Analyseverfahren wurde dann ein Monitoring zum Vorkommen von drei- und sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern deutscher Wasserversorger durchgeführt. Bei den Trinkwässern wurden sowohl Wässer nach Abschluss der Aufbereitung im Wasserwerk als auch Netzwässer am Zapfhahn beim Verbraucher untersucht. Darüber hinaus wurde in systematischen Laborversuchen untersucht, inwieweit der Einsatz von Ozon, Chlor und Chlordioxid zu einer Oxidation von dreiwertigem Chrom und zu einer Bildung der sechswertigen Spezies führen kann. Die wesentlichen

Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben lassen sich in den folgenden Aussagen zusammenfassen:

- Sechswertiges Chrom (Chromat) kann mittels IC-ICP-MS-Kopplung aus Roh- und Trinkwässern bis zu Konzentrationen von 0,02 µg/L (= 20 ng/L) sicher bestimmt werden.
- Wesentliche Charakteristika des optimierten Analysenverfahrens sind ein hohes Injektionsvolumen von 1 mL, die Verwendung einer Trennsäule hoher Kapazität und der Einsatz eines modernen und nachweisstarken ICP-MS-Systems.
- Durch Behandlung der Probe mit dem Komplexbildner EDTA vor der Injektion in den Ionenchromatographen lässt sich mit dem Analysenverfahren dreiwertiges Chrom simultan und mit einer vergleichbaren Empfindlichkeit bestimmen.
- Um eine höchstmögliche Stabilität der beiden Chromspezies zu gewährleisten, sollten bei Probenahme und Probenlagerung für die Bestimmung von sechswertigem Chrom folgende Bedingungen beachtet werden:
 - Polypropylen (PP) als Gefäßmaterial,
 - neutraler pH-Wert der Probe,
 - für die simultane Bestimmung von dreiwertigem Chrom empfiehlt sich die Zugabe von 100 µL 0,1 M EDTA-Lösung auf 50 mL Probe bei der Probenahme oder spätestens beim Eintreffen der Probe im Labor.
- Oxidationsmittel wie Ozon, Chlor und Chlordioxid können unter wasserwerkstypischen Randbedingungen dreiwertiges Chrom zu sechswertigem Chrom oxidieren. Die Umsetzung wird durch Matrix, pH-Wert, Dosis des Oxidationsmittels und Kontaktzeit beeinflusst. Die schnellste und vollständigste Reaktion erfolgt durch alle drei Oxidationsmittel in Trinkwasser und bei nahezu neutralem pH. Hier findet i. d. R. innerhalb weniger Minuten eine nahezu vollständige Oxidation des dreiwertigen Chroms statt. Matrixeffekte führen ebenso wie eine Veränderung des pH-Wertes dazu, dass die Bildung von sechswertigem Chrom deutlich langsamer verläuft oder sogar ganz unterdrückt wird. Eine Erhöhung der Dosis hat ebenso wie eine Verlängerung der Kontaktzeit bei allen drei Oxidationsmitteln nur einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Umsetzung.

- Roh- und Trinkwässer in Deutschland enthalten Chrom in Konzentrationen zwischen $< 0,02$ und $1 \mu\text{g/L}$. In der überwiegend Zahl der Proben war Chrom in seiner sechswertigen Form enthalten. Dreiwertiges Chrom wurde nur in sehr wenigen Proben und in sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Sechswertiges Chrom wurde in 43 aus 54 Rohwasserproben (80%), in 43 aus 56 Trinkwasserproben (77%) und in 40 aus 54 Netzwasserproben (74%) in einer Konzentration von über $0,02 \mu\text{g/L}$ gefunden.
- Die höchsten Konzentrationen an sechswertigem Chrom in den untersuchten Rohwasserproben wurden teilweise (aber nicht ausschließlich) in Grundwässern im Bereich einer Zementfabrik gefunden. Hier lagen die Konzentrationen an sechswertigem Chrom in einzelnen Proben nahe bei $1 \mu\text{g/L}$. In anderen Proben, in denen vergleichbar hohe Gehalte gefunden wurden, lassen die vorliegenden Informationen über die Probenahmestellen keinen Rückschluss auf die Ursache der Belastung zu.
- Sechswertiges Chrom wurde sowohl in Grundwässern als auch in Oberflächenwässern nachgewiesen. Eine detailliertere Betrachtung der Probenahmestellen mit und ohne positive Befunde an sechswertigem Chrom gibt keine Hinweise auf mögliche Quellen. Ob das sechswertige Chrom aus geogenen Quellen stammt oder über anthropogene Einträge in das Rohwasser gelangt, kann anhand der vorliegenden Informationen nicht allgemeingültig festgestellt werden. Auch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Auftreten von sechswertigem Chrom und anderen Wasserqualitätsparametern lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht erkennen.
- Auch in den untersuchten Trink- und Netzwässern wurde sechswertiges Chrom vergleichsweise häufig gefunden. Die Konzentrationen im aufbereiteten Trinkwasser lagen zwischen etwa $0,4 \mu\text{g/L}$ und Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze. In den Netzwässern wurden vereinzelt auch höhere Konzentrationen gemessen. Da im Rahmen dieser Übersichtsuntersuchungen nur in sehr wenigen Fällen sowohl das aufbereitete Trinkwasser als auch dasselbe Wasser aus dem Zapfhahn analysiert werden konnte, kann anhand der vorliegenden Daten keine Aussage getroffen werden, ob das Verteilungssystem und insbesondere die Hausinstallationen und Armaturen einen Beitrag zu der Belastung der untersuchten Netzwasserproben liefern.
- In einem Wasserwerk wurde dreiwertiges Chrom, das im Rohwasser in Spuren enthalten war, durch die Aufbereitung, die eine Ozonungsstufe zur Desinfektion enthält, teilweise in die sechswertige Form umgewandelt.

- In allen anderen untersuchten Wasserwerken wurden vergleichbare Gehalte an drei- und sechswertigem Chrom in den Roh- und Trinkwässern gemessen. Daher ist davon auszugehen, dass in den meisten Wasserwerken das Vorkommen von sechswertigem Chrom im aufbereiteten Trinkwasser überwiegend auf einen Eintrag über das Rohwasser zurückgeführt werden kann. Ein Eintrag von dreiwertigem Chrom über das Rohwasser, das dann während der Aufbereitung zu sechswertigem Chrom oxidiert wird, ist nur in einem Fall gefunden worden und muss daher als Ausnahme gelten. Auch eine Freisetzung von drei- oder sechswertigem Chrom während der Aufbereitung – beispielsweise über Aufbereitungschemikalien oder aus Materialien – ist nach den vorliegenden Daten nur von untergeordneter Bedeutung. Allerdings ist die Anzahl der untersuchten Wasserwerke zu gering, um zu den Ursachen der Belastungen des Trinkwassers mit sechswertigem Chrom sichere Aussagen treffen zu können.

7 Literatur

- BALL, J. W., MCCLESKEY, R. B. (2003): *A new cation-exchange method for accurate field speciation of hexavalent chromium*. Talanta 61(3), 305-313
- CALIFORNIA OEHHA (2009): *Draft public goal for hexavalent chromium in drinking water*. Office for Environmental Health Hazard Assessment. www.oehha.ca.gov/water/phg/pdf/Cr6PHGdraft082009.pdf (aufgerufen am 10.01.2011)
- CALIFORNIA OEHHA (2011): *Final technical support document on Public Health Goal for hexavalent chromium (Cr VI) in drinking water*. Office for Environmental Health Hazard Assessment. <http://www.oehha.ca.gov/water/phg/pdf/Cr6PHG072911.pdf> (aufgerufen am 4.12.2012)
- CHEN, Z., MEGHARAJ, M., NAIDU, R. (2007): *Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry*. Talanta 72(2), 394-400
- DI BONA, K., LOVE, S., RHODES, N. R., MCADORY, D., SINHA, S. H., KERN, N., KENT, J., STRICKLAND, J., WILSON, A., BEAIRD, J., RAMAGE, J., RASCO, J. F., VINCENT, J. B. (2011): *Chromium is not an essential trace element for mammals: Effects of a "low-chromium" diet*. Jour. Biological Inorganic Chem. 16(3), 381-390
- DIN (2008): *DIN 32 645: Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Deutsches Institut für Normung. Beuth Verlag Berlin.
- DIN EN ISO (2005): *DIN EN ISO 17294-2: Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen*. Deutsches Institut für Normung. Beuth Verlag Berlin.
- DIONEX (1998): *Technical Note 26: Determination of Cr(VI) in water, waste water, and solid waste extracts*. Methodenbeschreibung der Dionex Corporation.
- DIONEX (2003): *Application Update 144: Determination of hexavalent chromium in drinking water using ion chromatography*. Methodenbeschreibung der Dionex Corporation.
- DVGW (1999): *Verfahrenskennndaten der chemischen Analytik in der EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch*. Wasser-Information Nr. 59 des DVGW. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs. Bonn.

- EL-SHAHAWI, M. S., HASSAN, S. S. M., OTHMAN, A. M., ZYADA, M. A., EL-SONBATI, M. A. (2005): *Chemical speciation of chromium(III,VI) employing extractive spectrophotometry and tetraphenylarsonium chloride or tetraphenylphosphonium bromide as ion-pair reagent*. Anal. Chim. Acta 534(2), 319-326
- EL-SHAHAWI, M. S., AL-SAIDI, H. M., BASHAMMAKH, A. S., AL-SIBAAI, A. A., ABDELFADEEL, M. A. (2011): *Spectrofluorometric determination and chemical speciation of trace concentrations of chromium (III & VI) species in water using the ion pairing reagent tetraphenylphosphonium bromide*. Talanta 84(1), 175-179
- EPA (1991): *Method 218.6: Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, ground water, and industrial wastewater effluents by ion chromatography*. Methodenbeschreibung der U.S. Environmental Protection Agency. http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_218_6.pdf (aufgerufen am 10.01.2011)
- EPA (1998): *IRIS chromium*. U.S. Environmental Protection Agency. <http://water.epa.gov/ncea/iris/subst/0144.htm> (aufgerufen am 4.12.2012)
- EPA (2010): *40 CFR part 141 National primary drinking water regulations*. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?c=ecfr&SID=8e525e7127fe05e58c4cb36353bbe55d&rgn=div5&view=text&node=40:24.0.1.1.3&idno=40> (aufgerufen am 4.12.2012)
- EPA (2011A): *Chromium in drinking water*. U.S. Environmental Protection Agency. <http://water.epa.gov/drink/info/chromium/index.cmf> (aufgerufen am 5.12.2012)
- EPA (2011B): *Method 218.7: Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-visible spectroscopic detection*. Methodenbeschreibung der U.S. Environmental Protection Agency. http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/labcert/upload/EPA_Method_218-7.pdf (aufgerufen am 18.01.2012)
- EPA (2012A): *Revisions to the Unregulated Contaminant Monitoring Rule (UCMR 3) for public water systems*. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2012-05-02/pdf/2012-9978.pdf> (aufgerufen am 5.12.2012)
- EPA (2012B): *EPA starts over with its hexavalent chromium review*. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2012/March/epa-hexavalent-chromium-tap-water-review-delayed.asp> (aufgerufen am 20.12.2012)

- EWG (2010): *Chromium-6 in U.S. tap water*. Environmental Working Group.
<http://www.ewg.org/chromium6-in-tap-water> (aufgerufen am 27.06.2011)
- FREY, M. M., SEIDEL, C., EDWARDS, M., PARKS, J. L., MCNEILL, L. (2004): *Occurrence survey of boron and hexavalent chromium*. Abschlussbericht zu einer Studie im Auftrag der American Water Works Association Research Foundation (AwwaRF)
- FULMER, A. (2012): *Hexavalent chromium update: Results from ongoing research*. Drinking Water Research Report. Water Research Foundation. Ausgabe April-Juni
- GÓMEZ, V., CALLAO, M. P. (2006): *Chromium determination and speciation since 2000*. TrAC - Trends in Analytical Chemistry 25(10), 1006-1015
- GÜRLEYÜK, H., WALLSCHLÄGER, D. (2001): *Determination of chromium(III) and chromium(VI) using suppressed ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom. 16, 926-930
- HOLLEMAN, A. F., WIBERG, E. (1995): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 81.-90. Auflage. Walter de Gruyter Verlag. Berlin, New York
- IARC (1990): *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Chromium, nickel and welding (volume 49)*. International Agency for Research on Cancer. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/index.php> (aufgerufen am 4.12.2012)
- INGRAND, V., GUINAMANT, J. L., BRUCHET, A., BROSSE, C. NOIJ, T. H. M., BRANDT, A., SACHER, F., MCLEOD, C., ELWAER, A. R., CROUÉ, J. P., QUEVAUVILLER, P. (2002): *Determination of bromate in drinking water: development of laboratory and field methods*. Tr. A. C. 21, 1-12
- INOUE, Y., SAKAI, T., KUMAGAI, H. (1995): *Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Chromatogr. A 706, 127-136
- IRIS (2012): *Chromium VI assessment milestones and dates*. Integrated Risk Information System der EPA. http://cfpub.epa.gov/ncea/iristrac/index.cfm?fuseaction=viewChemical.showChemical&sw_id=1114 (aufgerufen am 20.12.2012)
- KAROSI, R., ANDRUCH, V. POSTA, J., BALOGH, J. (2006): *Separation of chromium (VI) using complexation and its determination with GFAAS*. Microchem. J. 82(1), 61-65
- KATZ, S. A., SALEM, H. (1994): *The biological and environmental chemistry of chromium*. VCH Verlag. Weinheim

- KAUR, V., MALIK, A. K. (2009): *Speciation of chromium metal ions by RP-HPLC*. J. Chromatogr. Sci. 47(3), 238-242
- LAI, H., MCNEILL, L. S. (2006): *Chromium redox chemistry in drinking water*. J. Environ. Eng. 132(8), 842-851
- LINOS, A., PETRALIAS, A., CHRISTOPHI, C.A., CHRISTOFORIDOU, E., KOUROUTOU, P., STOLTIDIS, M., VELOUDAKI, A., TZALA, E., MAKRIS, K. C., KARAGAS, M. R. (2011): *Oral ingestion of hexavalent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrial area of Greece – An ecological study*. Environ. Health 10, 50
<http://www.ehjournal.net/content/pdf/1476-069X-10-50.pdf> (aufgerufen am 20.12.2012)
- LUDWIG, A. (1996): *Chrom(III) und Chrom(VI) in einer mit Gerbereischlamm belasteten Ackerfläche bei Weinheim*. Diplomarbeit. Universität Heidelberg.
- MARTÍNEZ-BRAVO, Y., ROIG-NAVARRO, A. F., LÓPEZ, F. J., HERNÁNDEZ, F. (2001): *Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Chromatogr. A 926(2), 265-274
- MCLEAN, J. E., MCNEILL, L. S., EDWARDS, M. A., PARKS, J. L. (2012): *Hexavalent chromium review, part 1: Health effects, regulations, and analysis*. J. American Water Works Association 104(6), E348-E357
- MCNEILL, L. S., MCLEAN, J. E., PARKS, J. L., EDWARDS, M. A. (2012): *Hexavalent chromium review, part 2: Chemistry, occurrence, and treatment*. J. American Water Works Association 104(7), E395-E405
- MOGHADAM, M. R., DADFARNIA, S., HAJI SHABANI, A. M. (2011): *Speciation and determination of ultra-trace amounts of chromium by solidified floating organic drop micro-extraction (SFODME) and graphite furnace atomic absorption spectrometry*. J. Haz. Mat. 186(1), 169-174
- MONASTERIO, R. P., ALTAMIRANO, J. C., MARTÍNEZ, L. D., WUILLOUD, R. G. (2009): *A novel fiber-packed column for on-line preconcentration and speciation analysis of chromium in drinking water with flame atomic absorption spectrometry*. Talanta 77(4), 1290-1294
- NARIN, I., SOYLAK, M., KAYAKIRILMAZ, K., ELCI, L., DOGAN, M. (2002): *Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in tannery wastewater and sediment samples on Ambersorb 563 resin*. Anal. Lett. 35(8), 1437-1452

- NTP (2007): *Draft NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of sodium dichromate dihydrate in F344/N rats and B6C3F1 mice*. National Toxicology Program NTP TR 546. 2007. http://ntp.niehs.nih.gov/files/546_board_web.pdf (aufgerufen am 10.01.2011)
- PANTSAR-KALLIO, M., MANNINEN, P. K. G. (1996): *Speciation of chromium in waste waters by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Chromatogr. A 750(1-2), 89-95
- PAVEL, J., KLIMENT, J., STOERK, S., SUTER, O. (1985): *Preservation of traces of chromium (VI) in water and waste water samples*. Fres. Z. Anal. Chem. 321(6), 587-591
- RAI, D., SAAS, B. M., MOORE, D. A. (1987): Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. Inorganic chemistry. 26(3), 345-349
- RÖMPP (1995): *Römpp Chemie Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz). Thieme Verlag. Stuttgart. New York
- SACHER, F., MATSCHI, A., BRAUCH, H.-J. (1995): *Analysis and occurrence of bromate in raw water and drinking water*. Acta hydrochim. hydrobiol. 23, 26-30
- SACHER, F., MATSCHI, A., BRAUCH, H.-J. (1997): *Ionenchromatographische Bestimmung der anorganischen Desinfektionsnebenprodukte Bromat, Chlorit und Chlorat*. In: A. Kettrup, J. Weiss, D. Jensen (Hrsg.): *Spurenanalytische Bestimmung von Ionen*. ecomed Verlagsgesellschaft. Landsberg
- SACHER, F., RAUE, B., KLINGER, J., BRAUCH, H.-J. (1999): *Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) in ground and drinking waters by IC-ICP-MS*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 74, 191-201
- SACHER, F., RAUE, B., BRAUCH, H.-J. (2005): *Analysis of iodinated X-ray contrast agents in water samples by ion chromatography and inductively-coupled plasma mass spectrometry*. J. Chromatogr. A 1085, 117-123
- SCHMIDT, C. K., BRAUCH, H.-J. (2003): *Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt – Quellen, Vorkommen, Umweltverhalten, Toxizitäten und Beseitigung*. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe. Band 20
- STAUDER, S., RAUE, B., SACHER, F.: *Thioarsenates in sulfidic waters*. Environ. Sci. Technol. 39, 5933-5939
- TRINKWV (2001): *Verordnung über Wasser für den menschlichen Gebrauch*. Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001 (BGBl. I: 959) in der Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011. BGBl. I 61, 2370-2396

TUZEN, M., SOYLAK, M. (2006): *Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108*. J. Haz. Mat. 129(1-3), 266-273

WHO (2003): *Chromium in drinking water – Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality*. Weltgesundheitsorganisation. Genf.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf
(aufgerufen am 18.01.2012)

WIKIPEDIA (2011) – DIE FREIE ENZYKLOPÄDIE: <http://de.wikipedia.org/wiki/Chrom> und
<http://de.wikipedia.org/wiki/Chromate> (aufgerufen am 23.05.2011)

ZHANG, J. D., LI, X. (1987): *Chromium pollution of soil and water in Jinzhou*. Chinese Jour. Preventive Medicine 21(5), 262-264. Englische Übersetzung:
http://download.lww.com/wolterskluwer_vitalstream_com/PermaLink/EDE/A/00001648-920080100-00002.pdf (aufgerufen am 4.12.2012)

8 Anhang

**Tabelle A1: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Rohwässern
(Daten zu Abbildung 39 und Abbildung 40)**

Nr.	Wasserart		Speziation	
			Cr(III) µg/L	Cr(VI) µg/L
1	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,95
2	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,91
3	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,91
4	Rohwasser	Grundwasser	0,02	0,86
5	Rohwasser	Grundwasser	0,03	0,65
6	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,57
7	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,55
8	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,54
9	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,51
10	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,42
11	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,39
12	Rohwasser	Grundwasser	0,05	0,39
13	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,34
14	Rohwasser	Grundwasser	0,02	0,34
15	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,34
16	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,32
17	Rohwasser	Grundwasser	0,12	0,30
18	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,24
19	Rohwasser	Oberflächenwasser	< BG	0,22
20	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,22
21	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,21
22	Rohwasser	Oberflächenwasser	< BG	0,20
23	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,19
24	Rohwasser	Grundwasser	0,03	0,18
25	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,17
26	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,17
27	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,13
28	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,13
29	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,13
30	Rohwasser	Grundwasser	0,04	0,12
31	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,12
32	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,11
33	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,11
34	Rohwasser	Oberflächenwasser	< BG	0,08
35	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,08
36	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,05

37	Rohwasser	Oberflächenwasser	< BG	0,05
38	Rohwasser	Grundwasser	0,03	0,04
39	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,04
40	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,03
41	Rohwasser	Grundwasser	0,19	0,03
42	Rohwasser	Grundwasser	< BG	0,03
43	Rohwasser	Talsperrenwasser	< BG	0,02
44	Rohwasser	Grundwasser	< BG	< BG
45	Rohwasser	Grundwasser	0,03	< BG
46	Rohwasser	Grundwasser	0,03	< BG
47	Rohwasser	Grundwasser	< BG	< BG
48	Rohwasser	Grundwasser	< BG	< BG
49	Rohwasser	Grundwasser	< BG	< BG
50	Rohwasser	Grundwasser	0,04	< BG
51	Rohwasser	Grundwasser	< BG	< BG
52	Rohwasser	Grundwasser	< BG	< BG
53	Rohwasser	Grundwasser	< BG	< BG
54	Rohwasser	Grundwasser	0,06	< BG

**Tabelle A2: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Trinkwässern
(Daten zu Abbildung 41 und Abbildung 42)**

Nr.	Wasserart	Speziation	
		Cr(III) µg/L	Cr(VI) µg/L
1	Reinwasser	<BG	0,41
2	Reinwasser	<BG	0,41
3	Reinwasser	<BG	0,40
4	Reinwasser	<BG	0,40
5	Reinwasser	<BG	0,32
6	Reinwasser	<BG	0,28
7	Reinwasser	<BG	0,27
8	Reinwasser	<BG	0,22
9	Reinwasser	<BG	0,22
10	Reinwasser	<BG	0,21
11	Reinwasser	<BG	0,20
12	Reinwasser	<BG	0,18
13	Reinwasser	<BG	0,17
14	Reinwasser	<BG	0,16
15	Reinwasser	<BG	0,16
16	Reinwasser	<BG	0,15
17	Reinwasser	<BG	0,13
18	Reinwasser	<BG	0,12
19	Reinwasser	<BG	0,11
20	Reinwasser	<BG	0,10
21	Reinwasser	<BG	0,09
22	Reinwasser	<BG	0,09
23	Reinwasser	<BG	0,08
24	Reinwasser	<BG	0,08
25	Reinwasser	<BG	0,08
26	Reinwasser	<BG	0,08
27	Reinwasser	<BG	0,08
28	Reinwasser	<BG	0,07
29	Reinwasser	<BG	0,07
30	Reinwasser	<BG	0,06
31	Reinwasser	<BG	0,06
32	Reinwasser	<BG	0,06
33	Reinwasser	<BG	0,06
34	Reinwasser	<BG	0,06
35	Reinwasser	<BG	0,06
36	Reinwasser	<BG	0,06
37	Reinwasser	<BG	0,05
38	Reinwasser	<BG	0,04
39	Reinwasser	0,10	0,03

40	Reinwasser	<BG	0,03
41	Reinwasser	<BG	0,03
42	Reinwasser	0,03	0,03
43	Reinwasser	<BG	0,02
44	Reinwasser	<BG	<BG
45	Reinwasser	<BG	<BG
46	Reinwasser	<BG	<BG
47	Reinwasser	<BG	<BG
48	Reinwasser	<BG	<BG
49	Reinwasser	<BG	<BG
50	Reinwasser	<BG	<BG
51	Reinwasser	<BG	<BG
52	Reinwasser	<BG	<BG
53	Reinwasser	<BG	<BG
54	Reinwasser	<BG	<BG
55	Reinwasser	<BG	<BG
56	Reinwasser	<BG	<BG

**Tabelle A3: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Netzwässern
(Daten zu Abbildung 43 und Abbildung 44)**

Nr.	Wasserart	Speziation	
		Cr(III) µg/L	Cr(VI) µg/L
1	Netzwasser	0,02	1,03
2	Netzwasser	<BG	0,69
3	Netzwasser	<BG	0,66
4	Netzwasser	<BG	0,54
5	Netzwasser	<BG	0,38
6	Netzwasser	<BG	0,36
7	Netzwasser	<BG	0,28
8	Netzwasser	<BG	0,28
9	Netzwasser	<BG	0,28
10	Netzwasser	<BG	0,27
11	Netzwasser	<BG	0,25
12	Netzwasser	<BG	0,22
13	Netzwasser	<BG	0,21
14	Netzwasser	<BG	0,21
15	Netzwasser	<BG	0,20
16	Netzwasser	<BG	0,18
17	Netzwasser	<BG	0,14
18	Netzwasser	<BG	0,13
19	Netzwasser	<BG	0,12
20	Netzwasser	<BG	0,12
21	Netzwasser	<BG	0,11
22	Netzwasser	<BG	0,10
23	Netzwasser	<BG	0,10
24	Netzwasser	<BG	0,10
25	Netzwasser	<BG	0,09
26	Netzwasser	<BG	0,09
27	Netzwasser	<BG	0,08
28	Netzwasser	<BG	0,08
29	Netzwasser	<BG	0,07
30	Netzwasser	<BG	0,07
31	Netzwasser	<BG	0,07
32	Netzwasser	<BG	0,07
33	Netzwasser	<BG	0,05
34	Netzwasser	<BG	0,05
35	Netzwasser	<BG	0,05
36	Netzwasser	<BG	0,04
37	Netzwasser	<BG	0,04
38	Netzwasser	<BG	0,04
39	Netzwasser	<BG	0,02

40	Netzwasser	<BG	0,02
41	Netzwasser	<BG	<BG
42	Netzwasser	<BG	<BG
43	Netzwasser	<BG	<BG
44	Netzwasser	<BG	<BG
45	Netzwasser	<BG	<BG
46	Netzwasser	<BG	<BG
47	Netzwasser	<BG	<BG
48	Netzwasser	<BG	<BG
49	Netzwasser	<BG	<BG
50	Netzwasser	<BG	<BG
51	Netzwasser	<BG	<BG
52	Netzwasser	<BG	<BG
53	Netzwasser	<BG	<BG
54	Netzwasser	<BG	<BG

Tabelle A4: Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom in Rohwässern und korrespondierenden Trinkwässern (Daten zu Abbildung 45)

			Speziation	
Nr.	Wasserart		Cr(III) µg/L	Cr(VI) µg/L
1	Rohwasser	Grundwasser	<BG	0,08
1	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	0,09
2	Rohwasser	Grundwasser	<BG	0,22
2	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	0,27
3	Rohwasser	Grundwasser	<BG	<BG
3	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	<BG
4	Rohwasser	Oberflächenwasser	<BG	0,22
4	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	0,22
5	Rohwasser	Grundwasser	<BG	0,32
5	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	0,40
6	Rohwasser	Grundwasser	<BG	<BG
6	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	<BG
7	Rohwasser	Grundwasser	<BG	<BG
7	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	<BG
8	Rohwasser	Grundwasser	<BG	0,39
8	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	0,47
9	Rohwasser	Oberflächenwasser	<BG	0,20
9	Trinkwasser	Reinwasser	<BG	0,21
10	Rohwasser	Talsperre	<BG	0,02
10	Trinkwasser	Talsperre	<BG	0,04
11	Rohwasser	Grundwasser	0,06	< BG
11	Trinkwasser	Reinwasser	0,03	0,03

Tabelle A5: Chemisch-physikalische Parameter zur Charakterisierung der Roh- und Trinkwässer

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		TW	TW	RW	TW	RW	RW	TW	TW	RW	TW	RW
pH-Wert		8,00	7,92	7,16	7,97	7,31		7,48	7,74		8,16	6,08
LF (25°C)	mS/cm	28,6	30,4	58,1	28,6			66,1	49,5		11,2	4,9
KS_{4,3}	mmol/L	1,71	2,0	5,37	2,69	2,54		4,5	3,3		0,91	0,27
Mg	mg/L	5,5	5,0	8,2	12,6	9,5		11,5	24,6		1,3	1,7
Na	mg/L	12,9	20,0	6,4	4,4	4,0		12,2	6,7		1,6	0,8
K	mg/L	2,5	3,5	0,8	1,3	0,8		< BG	2,4		0,9	1,4
Fe	mg/L			0,2	<BG	0,1	1,24		< BG		< BG	0,01
Cl	mg/L	18	20,0	10,5	6,6			21,5	23,7		4,7	1,2
NO₃	mg/L		5,0	0,6	4,8			7,5	3,0		1,5	3,4
SO₄	mg/L		17,1	29,6	3,7			88,0	29,7		2,9	5,3
Ca	mg/L		31,2	1	33,4	36,2		105	50,3		17,1	4,2
TOC	mg/L				0,21	2,8	1,4	0,7	0,34	3,0	0,7	1,4
SAK₂₅₄	m⁻¹				0,4	11,3	4,1	1,3	0,6	5,7	0,8	5,9