

Bericht zum Auftreten von Vanadium im Trinkwasser in Sachsen-Anhalt

René Schnorr, Heike Rautenberg und Uta Räder



SACHSEN-ANHALT

**Landesamt für
Verbraucherschutz**

Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt
www.verbraucherschutz.sachsen-anhalt.de

Fachbereich 2 Hygiene
Dezernat 22 Umwelt- und Wasserhygiene

Hausanschrift: Große Steinernetischstr. 4, D-39104 Magdeburg
Postanschrift: Postfach 1748, D-39007 Magdeburg
Telefon: +49 (0)391 2564-0
Fax: +49 (0)391 2564-192
E-Mail: lav-fb2@sachsen-anhalt.de

Magdeburg, Dezember 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren. Die Informationen, die in diesem Bericht vorgestellt werden, stellen den Kenntnisstand zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dar.

Dieser Text steht der Allgemeinheit zur Verfügung. Eine Verwertung in Publikationen, die über übliche Zitate hinausgeht, bedarf der ausdrücklichen Genehmigung der Verfasser.

Inhalt

1. Ziel der Untersuchungen	4
2. Vorkommen, Eigenschaften und Bedeutung von Vanadium	4
3. Vanadium in der Umwelt	5
4. Analytik von Vanadium	6
5. Untersuchungsergebnisse	6
6. Zusammenfassung	8
7. Quellenverzeichnis und Anmerkungen	9

1. Ziel der Untersuchungen

2015 wurden in einer Trinkwasserversorgung des Saarlandes Vanadium-Konzentrationen von bis zu 24,6 µg/L beobachtet.¹ Diese Befunde warfen erstmals die Frage nach einer toxikologischen Bewertung geogen bedingter Konzentrationen von Vanadium im Trinkwasser auf. Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) weist derzeit für Vanadium keinen Grenzwert aus.² Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) leitete für die Bewertung der Grundwasserqualität nach den Kriterien der TrinkwV einen Geringfügigkeitsschwellenwert von 4 µg/L (= 0,004 mg/L) ab. Dieser Wert entspricht dem Verständnis eines Leitwertes für Trinkwasser³, mit dem die Vanadium-Konzentrationen im Trinkwasser beurteilt werden können.⁴

Das Ziel der Untersuchungen des Landesamtes für Verbraucherschutz (LAV) ist es, die Vanadium-Gehalte im Trinkwasser landesweit zu erfassen. Die ermittelten, regional aufgeschlüsselten Daten sollen Kenntnislücken schließen und auch bei der Beantwortung der Frage helfen, ob aus den erfassten Daten in den Grundwasserdatenbanken auf Trinkwasserkonzentrationen geschlossen werden kann. Die Datenerhebung des LAV sollte umfassend und repräsentativ sein, so dass die gesamte Trinkwasserversorgung des Landes erfasst wird und ein vollständiges Lagebild entsteht. In diesem Bericht werden Untersuchungsergebnisse aus den Jahren 2017 bis 2019 berücksichtigt.

2. Vorkommen, Eigenschaften und Bedeutung von Vanadium⁵

Vanadium (Elementsymbol: V) gehört zu den häufigen Spurenelementen und ist ein ubiquitäres Element (0,041 % natürliche Häufigkeit, häufiger als Eisen oder Kupfer). Vanadium wurde 1830 vom Schweden N. G. SELFSTRÖM (1787-1845) in einem Eisenerz entdeckt. SELFSTRÖM benannte das Element nach *Freja*, der nordischen Göttin der Schönheit, die den Beinamen *Vanadis* trug. Vanadium kommt in der Natur nicht elementar vor. Spuren von Vanadium finden sich (ausschließlich in gebundener Form) in zahlreichen Mineralen, Eisenerzen, Tonen, Basalten und Ackerböden. Zu den bedeutendsten Vanadiumerzen der Lithosphäre zählen unter anderem das Patrónit (VS_4), das Vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) und das Roscoelit (Vanadiumglimmer, $K(Al,V)_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$). Auch in der Biosphäre ist Vanadium weit verbreitet und kommt folglich in verschiedenen Erdölsorten und Kohlen vor. Die Gehalte in Böden schwanken in Abhängigkeit vom Gehalt der Muttergesteine zwischen 3 und 300 mg/kg.

Vanadium ist wichtiger Legierungsbestandteil von Stählen. In geringeren Mengen wird Vanadium in der Glas- und Textilindustrie als Färbungsmittel sowie bei der Herstellung

von Batterien eingesetzt. In der chemischen Industrie dient Vanadium(V)-oxid (V_2O_5) als heterogener Katalysator.

In seinen Verbindungen liegt Vanadium typischerweise in den Oxidationsstufen +5, +4, +3 und +2 vor. Die beständigste und wichtigste Oxidationsstufe ist neben der vierwertigen (+4) insbesondere die fünfwertige (+5). Vanadium(V) (+5) lässt sich in saurer wässriger Lösung zu Vanadium(IV) (+4), Vanadium(III) (+3) und schließlich zu Vanadium(II) (+2) reduzieren. An Luft sind diese niedrigen Oxidationsstufen nicht stabil und werden wieder zur Stufe des fünfwertigen Vanadiums oxidiert.

In wässrigen Lösungen beobachtet man also typischerweise die kationischen Aqua-komplexe $[V^VO_2(H_2O)_4]^+$ (farblos) und $[V^{IV}O(H_2O)_5]^{2+}$ (blau). Eine Unterscheidung beider Oxidationsstufen (Speziation) in der quantitativen Analyse ist enorm aufwändig.

Vanadium bzw. dessen Verbindungen sind für Menschen, Tiere und Pflanzen essentiell, aber in größeren Mengen giftig (der MAK-Wert für V_2O_5 -Staub (Vanadium(V)-oxid) beträgt $0,05 \text{ mg/m}^3$)⁶. Der Mensch enthält etwa $0,3 \text{ mg/kg}$ Vanadium (hauptsächlich in den Zellkernen und Mitochondrien von Leber, Milz, Nieren, Hoden und Schilddrüsen) und sollte täglich etwa 1 bis 2 mg Vanadium zu sich nehmen. Besonders Vanadium-reich sind linolsäurehaltige Öle wie z. B. Traubenkernöl, Distelöl oder Hanföl. Seescheiden (*Ascidiae* oder *Ascidacea*) reichern Vanadium bis zur 10^7 -fachen Konzentration des Meerwassers an. Auch Fliegenpilze (*Amanita muscaria*) akkumulieren Vanadium. Vanadium greift einerseits in anionischer Form als Vanadat (VO_4^{3-} , kompetitiv zu Phosphat PO_4^{3-}) in den biologischen Phosphor-Stoffwechsel ein (und inhibiert oder stimuliert so Enzyme) und tritt andererseits in kationischer Form als VO_2^+ (Pervanadyl), VO^{2+} (Vanadyl) und als V^{3+} mit biogenen Liganden wie Proteinen in Wechselwirkung. Die längere Einnahme überphysiologischer Mengen an Vanadium-Verbindungen führen u. a. zur grünschwärzen Verfärbung der Zunge, Asthma, Übelkeit, Krämpfen und gegebenenfalls Bewusstlosigkeit (Vanadismus). Mit den heute vorliegenden toxikologischen Daten ist eine mögliche krebserzeugende Wirkung von Vanadium bzw. dessen Verbindungen bislang nicht ausreichend quantifizierbar, zum krebserregenden Potenzial bestehen aber zumindest Hinweise.^{7,8} Als therapeutisch wirksam erwiesen sich Peroxovanadate wie $[VO(O_2)_2(ox)]^{3-}$ oder $[VO(O_2)_2]_2^{2-}$ als Cytostatika für bestimmte Leukämie-Formen.

3. Vanadium in der Umwelt⁹

Vanadium ist wie andere Metalle (Nickel, Kupfer, Zink usw.) in der Lithosphäre weit verbreitet. Es sind ungefähr 60 Vanadium-Erze bekannt, von denen das Polysulfid Patrónit (VS_4) am häufigsten vorkommt. In Erstarrungsgesteinen¹⁰ kann Vanadium in höheren Konzentrationen vorkommen, dagegen ist der Vanadium-Gehalt saurer, silicatreicher Gesteine wesentlich geringer. In metamorphen und sedimentären Gesteinen liegen die Gehalte typischer-

weise zwischen denen von Erstarrungsgesteinen und Silicatgesteinen. Der Vanadium-Gehalt eines Bodens hängt vom Ausgangsmaterial und den bodenbildenden Prozessen ab. Wieviel Vanadium im Grundwasser und damit möglicherweise auch im Trinkwasser vorkommt, hängt vor allem mit der Bodenart und dem Grad der Bodenentwässerung zusammen.

Vanadium findet in der Industrie breite und vielseitige Anwendung (z. B. Metallurgie, Elektronik, Färberei). Die dort effektiv verbrauchten Mengen von Vanadium sind in jedem Fall gering und führen nur zu einem sehr geringen Eintrag in die Umwelt. Klärschlämme und Phosphatdünger sind ebenfalls keine nennenswerte Quelle von Vanadium (Landwirtschaft). Es wird vermutet, dass die wichtigste anthropogene Quelle für die Anreicherung von Vanadium in der Umwelt die Rückstände aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Erdöl und Kohle) sind.

4. Analytik von Vanadium

Da zur Aufbereitung von Trinkwasser typischerweise (oxidative) Verfahrensschritte z. B. zur Desinfektion oder Belüftung angewandt werden, liegt im Trinkwasser gelöstes Vanadium sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +5 vor. Diese Oxidationsstufe lässt sich mit den üblichen Methoden zur Probenahme und -konservierung stabilisieren. So konservierte Wasserproben können bis zu einem Monat gelagert werden.

Vanadium ist mit modernen Analysemethoden mit hoher Empfindlichkeit, präzise und genau nachweisbar. Eine Speziation, also die Unterscheidung der Oxidationsstufen ist nicht trivial und sehr aufwändig, aber aus den oben genannten Gründen im Trinkwasser typischerweise nicht erforderlich.

Die Analyse und Konzentrationsbestimmung von Metallen in Wasser mittels ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2) ist ein etabliertes Verfahren, das sehr gute und verlässliche Ergebnisse liefert und zudem einen Routinebetrieb erlaubt. Der Analyt (Vanadium oder andere Metalle) wird hier mittels induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP) ionisiert und schließlich massenspektrometrisch (MS) detektiert. Es wird Gesamt-Vanadium in der Wasserprobe bestimmt, die Bestimmungsgrenze¹¹ des vom LAV etablierten Verfahrens liegt mit 0,2 µg/L deutlich unter dem Leitwert von 4 µg/L.

5. Untersuchungsergebnisse

In der Zeit vom 01.01.2017 bis 31.12.2019 wurden insgesamt 4.691 Trinkwasserproben auf Vanadium untersucht. Diese Trinkwasserproben stammen aus verschiedenen Wasserversorgungsanlagen: Insgesamt 4.521 Proben stammen aus der öffentlichen Trinkwasserversorgung, also aus zentralen Wasserwerken (sog. a-Anlagen) und dezentralen kleinen Wasserwerken (sog. b-Anlagen). Aus Kleinanlagen zur Eigenversorgung (sog. c-Anlagen) stam-

men 170 Proben.¹² Alle Proben wurden im Rahmen der routinemäßigen Überwachung durch die Gesundheitsämter der Landkreise und kreisfreien Städte Sachsen-Anhalts entnommen und zur Untersuchung an das LAV gesandt. Es erfolgte keine gesonderte Probenahme oder eine gezielte Auswahl von Trinkwasserproben.

Die Gesamtheit der Untersuchungen ergibt einen vorläufigen aber repräsentativen Überblick über die gesamte Trinkwasserversorgung in Sachsen-Anhalt. Die Ergebnisse erlauben eine erste Abschätzung der Gesamtsituation sowie möglicher regionaler Unterschiede im Auftreten von Vanadium im Trinkwasser. Für eine detailliertere und umfassendere Einschätzung sollten wegen der gesetzlich festgelegten Überwachungshäufigkeiten für die verschiedenen Wasserversorgungsanlagen die bis dahin erfassten Messwerte nach 5 Jahren (für den Zeitraum 2017 bis 2021) erneut ausgewertet werden.¹³

Berücksichtigt man die Messwerte kleiner der Bestimmungsgrenze mit der Hälfte des Wertes der Bestimmungsgrenze (= 0,1 µg/L), so ergeben sich folgende statistische Kennzahlen:

Tabelle 1: Statistische Kennzahlen der Messergebnisse der untersuchten Proben (Gesamtsituation, alle Wasserversorgungsanlagen).

Statistische Kennzahl	µg/L
Höchste Konzentration	9,70
Arithmetisches Mittel	0,171
Geringste Konzentration	0,100
95. Perzentil	0,400
90. Perzentil	0,200

Die Ergebnisse lassen sich hinsichtlich der **Gesamtsituation** (alle Wasserversorgungsanlagen) wie folgt zusammenfassen:

- (a) In 4.096 Proben (87,3 %) sind die Vanadium-Konzentrationen kleiner der Bestimmungsgrenze (< 0,2 µg/L).
- (b) In 583 Proben (12,4 %) liegen die Vanadium-Konzentrationen zwischen 0,2 und 4 µg/L, und damit ebenfalls unterhalb des Leitwertes.
- (c) In lediglich 12 Trinkwasserproben (0,26 %) wurden Konzentrationen > 4 µg/L beobachtet.
- (d) In 9 (0,19 %) dieser Trinkwasserproben liegen die Vanadium-Konzentrationen geringfügig über dem Leitwert von 4 µg/L, aber unterhalb einer Konzentration von 8 µg/L. Diese Proben stammen aus den Landkreisen Harz (Region Halberstadt, Quedlinburg und Vorharz) und Mansfeld-Südharz (Region Sangerhausen). Regionalgeologisch gehören diese Regionen dem west- und mitteldeutschen Grundgebirge sowie dem mitteldeutschen Bruchschollenland an. Typische hydrochemische Hintergrundwerte liegen hier im Mittel unterhalb von 4 µg/L. Vermutlich handelt es sich um einzelne lokale Anomalien. Im Ver-

gleich zur Gesamtheit aller Messwerte aus diesen Landkreisen sind diese Vanadium-Konzentrationen nicht repräsentativ für die Qualität des Trinkwassers dort.

- (e) Die insgesamt höchste Konzentration von 9,7 µg/L wurde im Landkreis Harz gefunden (ebenfalls Region Halberstadt, Quedlinburg und Vorharz). Hierbei handelt es sich um eine private Kleinanlage (c-Anlage). Auch hier muss von einer lokalen Anomalie ausgegangen werden. Die hydrochemischen Hintergrundwerte in dieser Region sind typischerweise $> 0,13$ und $\leq 0,4$ µg/L.
- (f) Für eine Wasserversorgungsanlage (aus den unter Buchstabe c genannten 12 Proben) im Landkreis Mansfeld-Südharz wurden im Mittel Vanadium-Gehalte von 5,2 µg/L beobachtet. Im Rahmen der Messunsicherheiten zeigen diese Messwerte im Trinkwasser eine sehr gute Übereinstimmung mit dem hydrochemischen Hintergrundwert von 5,4 µg/L.¹⁴

Betrachtet man nur die **öffentliche Trinkwasserversorgung** kann man folgendes ableiten:

- (g) In 99 % dieser Proben liegt die Konzentration unterhalb von 1,1 µg/L und damit deutlich unterhalb des Leitwertes von 4 µg/L.
- (h) In 95 % dieser Proben liegt die Konzentration sogar unterhalb von 0,4 µg/L.
- (i) In lediglich 5 Trinkwasserproben liegen die Vanadium-Konzentrationen geringfügig über dem Leitwert von 4 µg/L, aber unterhalb einer Konzentration von 8 µg/L. Diese Proben stammen aus dem Landkreis Mansfeld-Südharz (Region Sangerhausen).

Für **Kleinanlagen** zur Eigenversorgung ergibt sich folgendes Bild:

- (j) In insgesamt nur 6 Proben (3,53 %) wurden Konzentrationen größer 4 µg/L beobachtet, diese Proben stammen aus den Landkreisen Harz (Region Halberstadt, Quedlinburg und Vorharz) und Mansfeld-Südharz (Region Sangerhausen).
- (k) Die insgesamt höchste Konzentration von 9,7 µg/L wurde in einer Kleinanlage beobachtet (Vgl. Buchstabe e).

6. Zusammenfassung

Durch den Fortschritt in Wissenschaft und Technik erlauben es heute moderne Analyseverfahren, zuverlässig selbst geringste Konzentrationen von Spurenelementen nachzuweisen. Das LAV hat im Zeitraum vom 01.01.2017 bis 31.12.2019 insgesamt 4.691 Trinkwasserproben untersucht. Die Messungen werden auch zukünftig fortgesetzt, um so die Datenlage kontinuierlich zu verbessern. Die bislang ermittelten Analysenergebnisse sind umfassend und repräsentativ und erlauben eine erste Beurteilung des Lagebildes in Sachsen-Anhalt:

Die bislang vom LAV erhobenen Daten zeigen, dass das Auftreten von Vanadium im Trinkwasser geogen bedingt und somit regional geprägt ist. Eine Korrelation mit den hydrochemischen Hintergrundwerten des Grundwassers lässt sich jedoch nicht konsequent ablei-

ten.¹⁵ Insgesamt werden landesweit in allen Wasserversorgungsanlagen nur sehr geringe Konzentrationen beobachtet, nur vereinzelt beobachtet man höhere Konzentrationen.

Die toxikologischen Daten, die dem Leitwert von 4 µg/L zugrunde liegen, sind allerdings nicht ausreichend, um eine abschließende und verlässliche toxikologische Bewertung vorzunehmen. Vor dem heutigen Kenntnisstand schätzen wir den Gebrauch des Trinkwassers (im Sinne der TrinkwV) als unbedenklich ein. Sobald neue Erkenntnisse zur toxikologischen Bewertung geogen bedingter Konzentrationen von Vanadium im Trinkwasser vorliegen, sind die ermittelten Konzentrationen erneut einzuordnen.

Weitere Auskünfte und detaillierte Informationen können beim LAV erfragt werden: lav-dez22@sachsen-anhalt.de.

7. Quellenverzeichnis und Anmerkungen

¹ St. Wendeler Land Nachrichten (Hrsg.) (2016): Vanadium im Trinkwasser: WVV und Gesundheitsamt geben Entwarnung, <https://wndn.de/vanadium-im-trinkwasser-www-und-gesundheitsamt-geben-entwarnung/> (zuletzt abgerufen am 02.12.2020).

² Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die zuletzt durch Artikel 99 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 1328) geändert worden ist.

³ Ein Leitwert soll, falls überschritten, die Politik dazu anleiten, eine wissenschaftliche Besorgnis um die Intaktheit, Gesundheit oder Stabilität eines Systems hier und jetzt auszuräumen. In aller Regel wird die Aufsichtsbehörde Handlungen einleiten, die so in das System eingreifen, dass der Leitwert bald wieder unterschritten wird. Wissenschaftlich abgeleitete Höchstwerte, deren Überschreitung mit hinreichender Wahrscheinlichkeit Anlass zu gesundheitlicher Besorgnis bieten, heißen Gefahrenwerte. Ein Gefahrenwert muss wissenschaftlich höher sein als ein Leitwert.

⁴ LAWA, Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2016): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser, Aktualisierte und überarbeitete Fassung, 2016, https://www.lawa.de/documents/geringfuegigkeits_bericht_seite_001-028_1552302313.pdf (zuletzt abgerufen am 02.12.2020).

⁵ N. Wiberg, A. Holleman, N. Wiberg *et al.* (Hrsg.) (2008): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage. Berlin, Boston: De Gruyter, S. 1542 ff. – zit. Lit.

⁶ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (Hrsg.) (1985): The MAK-Collection for Occupational Health and Safety, Vanadium pentoxide, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.mb131462e0004> (zuletzt abgerufen am 02.12.2020).

⁷ Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006,

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32008R1272> (zuletzt abgerufen am 02.12.2020).

⁸ DFG (2006): DFG legt MAK- und BAT-Werte-Liste 2006 vor (Pressemitteilung Nr. 34 vom 5. Juli 2006),

http://www.dfg.de/service/presse/pressemitteilungen/2006/pressemitteilung_nr_34/index.html (zuletzt abgerufen am 02.12.2020).

⁹ B. J. Alloway (Hrsg.) (1995): Schwermetalle in Böden. Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, S. 374 ff. – zit. Lit.

¹⁰ Erstarrungsgestein ist magmatisches Gestein, das durch das abkühlungsbedingte Erstarren einer Gesteinsschmelze (Magma) entstanden ist.

¹¹ Bestimmungsgrenze = die kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ mit einer festgelegten Präzision und hoher Genauigkeit bestimmt werden kann.

¹² Wasserversorgungsanlagen im Sinne der TrinkwV § 3, Absatz 1, Nr. 2.

¹³ „Die Überwachungsmaßnahmen (...) sind für Wasserversorgungsanlagen nach § 3 Nummer 2 Buchstabe a und b mindestens einmal jährlich vorzunehmen; (...). Die Überwachungshäufigkeit für Wasserversorgungsanlagen nach § 3 Nummer 2 Buchstabe c wird vom Gesundheitsamt festgelegt. Der Zeitraum zwischen den Überwachungen darf fünf Jahre nicht überschreiten.“ (TrinkwV § 19, Absatz 5)

¹⁴ Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (LHW) (2010): Sonderuntersuchungen Vanadium im Grundwasser. Ergebnisse 2007 bis 2009.

¹⁵ BGR (2014): Geoviewer, Datenquelle: HÜK200 HGW, BGR, Hannover, <https://geoviewer.bgr.de/> (zuletzt abgerufen am 02.12.2020).