

**Sachstand zum GFS-Wert Vanadium aus Sicht von
Industrie und Wirtschaft**

Dr.- Ing. Ruth Bialucha

FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V.

Auszug aus LAWA-Bericht 2004:

Anhang 3: Datenblätter Geringfügigkeitsschwellenwerte

Vanadium

Die Anwendung der GFS für Vanadium ist bis zum 31.12.2007 ausgesetzt. Diese GFS entspricht zwar dem aktuellen Wissen über die Humantoxizität von Vanadium und dem lebenslangen Schutz vor möglichen Wirkungen. Sie beruht jedoch auf einer unvollständigen und nur strittig zu bewertenden Datenbasis. Durch die Aussetzung soll insbesondere der Industrie die Gelegenheit gegeben werden, die experimentelle Datenbasis zur Human- und Ökotoxizität zu ergänzen. Es wird vermutet, dass auf verbesserter Datenbasis die GFS für Vanadium erhöht werden kann.

Bisherige Aktivitäten der Industrie seit Aussetzung des GfS-Werts für Vanadium durch die LAWA im Dezember 2004:

- Gründung einer Ad-hoc-AG „Vanadium“ unter Leitung des FEhS-Instituts Ende 2004. Mitglieder: von der Vanadiumproblematik betroffene Stahlwerke sowie verschiedene Baustoffverbände
- Durchführung von Untersuchungen zur Ökotoxizität von Vanadium an der TU Clausthal durch Prof. Schwedt im Jahr 2005

Es wurden u.a. folgende Versuche durchgeführt:

1. Differenzierte Speziesanalytik mittels Voltammetrie
2. Toxizitätsbestimmungen mittels Leuchtbakterientest (für verschiedene Vanadium-Spezies/Oxidationsstufen +V, +IV, +III)
3. Durchführung eines Enzymhemmtests mit dem Enzym „saure Phosphatase“, um die Wirkung von sehr niedrigen V-Konzentrationen überhaupt messen zu können (keine Aussage zur ökotoxikologischen Wirkung möglich)

Ergebnisse der Versuche von Prof. Schwedt:

Zu 1. Differenzierte Speziesanalytik mittels Voltammetrie:

Eine Identifizierung der aus den Baustoffen ausgelaugten Vanadiumspezies ist nicht möglich, da die Eluatkonzentrationen für eine Untersuchung mittels Voltammetrie zu niedrig sind.

Zu 2. Toxizitätsbestimmungen mittels Leuchtbakterientest (für verschiedene Vanadium-Spezies/Oxidationsstufen +V, +IV, +III):

Selbst Standardlösungen mit sehr hohen V-Konzentrationen von 50 mg/l haben keine nennenswerte toxische Wirkung auf die eingesetzten Leuchtbakterien. Lediglich bei der Oxidationsstufe (+IV) treten leichte Hemmungen der Lichtemission auf, die jedoch nur unwesentlich über bzw. im Bereich der Blindwerte liegen. Entsprechend wurde auch bei den wässrigen Eluaten der untersuchten Baustoffe, die im Höchstfall 0,3 mg V/l enthielten, keine Hemmung der Lichtemission festgestellt.

Zu 3. Enzymhemmtests mit saurer Phosphatase:

Bei Zugrundelegung der Toxizitätsverhältnisse aus den Leuchtbakterientests ergibt sich im Vergleich zu Kupfer (GfS: 14 µg/L) bzw. Chrom (GfS: 7µg/L) für Vanadium eine um den Faktor 3 bzw. 6 geringere Toxizität.

Bisherige Aktivitäten der Industrie seit Aussetzung des GfS-Werts für Vanadium durch die LAWA im Dezember 2004:

- Der von der LAWA auf Basis der Ökotoxikologie abgeleitete GfS-Wert für Vanadium beruht darauf, daß keine verwertbaren Testergebnisse von allen Trophiestufen vorlagen.
- August 2005: Gespräch zwischen FEhS-Institut und Fachleuten des Hygiene-Instituts, Gelsenkirchen
- September 2005: Vorlage einer Projektskizze für umfangreiche Untersuchungen zur Erweiterung des Kenntnisstands über Vanadium seitens des Hygiene-Instituts mit folgendem Inhalt:
 1. Auswertung von Literaturdaten zur Human- und Ökotoxizität von Vanadium und seinen Verbindungen
 2. Durchführung standardisierter ökotoxikologischer Untersuchungen mit aquatischen Testorganismen
 3. Auswertung der Ergebnisse und umwelthygienische Begutachtung im Rahmen einer ausführlichen Expertise

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

Bisherige Aktivitäten der Industrie seit Aussetzung des GfS-Werts für Vanadium durch die LAWA im Dezember 2004:

- Auf Betreiben des FEhS-Instituts Gespräch zum Thema GfS von Vanadium am 28.10.2005 in Berlin unter Beteiligung von Fachleuten des UBA (Prof. Dieter, Konietzka), des staatl. Gewerbeaufsichtsamts Hildesheim (Dr. Wollin) und Herrn Böhme als Vorsitzendem der LAWA

Frage: Welche Versuche sind aus Sicht der Fachleute notwendig bzw. sinnvoll, um den Kenntnisstand zur Toxizität von Vanadium zu erweitern?

Ergebnis des Gesprächs: Es werden 2 Möglichkeiten gesehen, den bisher auf Basis der humantoxikologischen Versuche festgelegten Wert von 4 µg/l anzuheben:

1. Es kann mit Hilfe eines „Magen-Darm-Tests“ nachgewiesen werden, dass die Resorptionsrate niedriger ist als die bisher angenommenen 15 %.
2. Es wird eine Methode gefunden, die Art der in wässriger Lösung vorliegenden V-Verbindungen zu spezifizieren und es gelingt der Nachweis, dass kein 5-wertiges V vorliegt. In dem Fall wären alle bisherigen humantoxikolog. Studien nicht verwertbar, da sie sich nur auf Vanadate beziehen.

Ergebnisse der im Anschluß an das Gespräch durchgeführten Versuche:

Zu 1. Magen-Darm-Test:

In einem Telefonat mit Prof. Marschner, Lehrstuhl Bodenkunde/Bodenökologie der Uni Bochum, wurde deutlich, dass nur Tierversuche (z.B. an Minischweinen) aussagekräftige Ergebnisse liefern würden, die aber aus Kosten- und Zeitgründen derzeit nicht durchführbar sind. Andere Versuche erscheinen nicht zielführend.

Eine Literaturrecherche (Bericht des Landesamts für Umweltschutz Baden-Württemberg) hat allerdings ergeben, dass die Resorptionsraten von Vanadium im Magen-Darmtrakt bei ca. 2,5 % und damit deutlich niedriger liegen als in den vom UBA herangezogenen humantoxikolog. Studien angenommen wurde.

Zu 2. Bestimmung der Vanadium-Spezies:

Im Chemielabor des FEhS-Instituts wurden umfangreiche Versuche zur Bestimmung der Oxidationsstufen von Vanadium in wässrigen Lösungen durchgeführt. Die entwickelte Methode mittels Ionenaustauschchromatographie und anschließender ICP-OES-Detektion funktioniert recht gut und ermöglicht eine Auftrennung in IV- und V-wertiges Vanadium. Die Versuche haben gezeigt, dass in Eluaten aus verschiedenen vanadiumhaltigen Baustoffen das Vanadium überwiegend in der 5-wertigen Form, also als Vanadat vorliegt.

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

Bisherige Aktivitäten der Industrie seit Aussetzung des GfS-Werts für Vanadium durch die LAWA im Dezember 2004:

- Juni 2006: Unterrichtung des LAWA-Vorsitzenden, Herrn Böhme über den bisherigen Stand der Untersuchungen. Herr Böhme sagt zu, das Thema Vanadium in der nächsten Ausschusssitzung Anfang Juli 2006 anzusprechen und zu fragen, welche Experten an einem Fachgespräch teilnehmen könnten.
- Telefonat zwischen Frau Bialucha und Herrn Böhme am 20.11.2006. Herr Böhme dankt der Industrie für ihr Engagement und ihre Bereitschaft, Versuche zur Verbesserung des Kenntnisstands zur Toxikologie von Vanadium durchzuführen. Es ist allerdings bisher von Seiten der LAWA nicht gelungen, einen Experten ausfindig zu machen, der zu dem Themenkomplex Vanadium weitere Informationen beisteuern könnte.
- Mitteilung am 20.12.2007 durch einen LAWA-Berichterstatter, Rheinland-Pfalz, dass der GfS-Wert für Vanadium für ein weiteres Jahr bis zum 31.12.2008 ausgesetzt wurde.

Derzeitiger Kenntnisstand zur Toxikologie von Vanadium (Unterlagen des UBA aus April 2007) :

- **Humantoxikologie:**

Es liegen keine neuen, verwertbaren Untersuchungen vor, die nach Vorlage des LAWA-Berichts Ende 2004 veröffentlicht wurden.

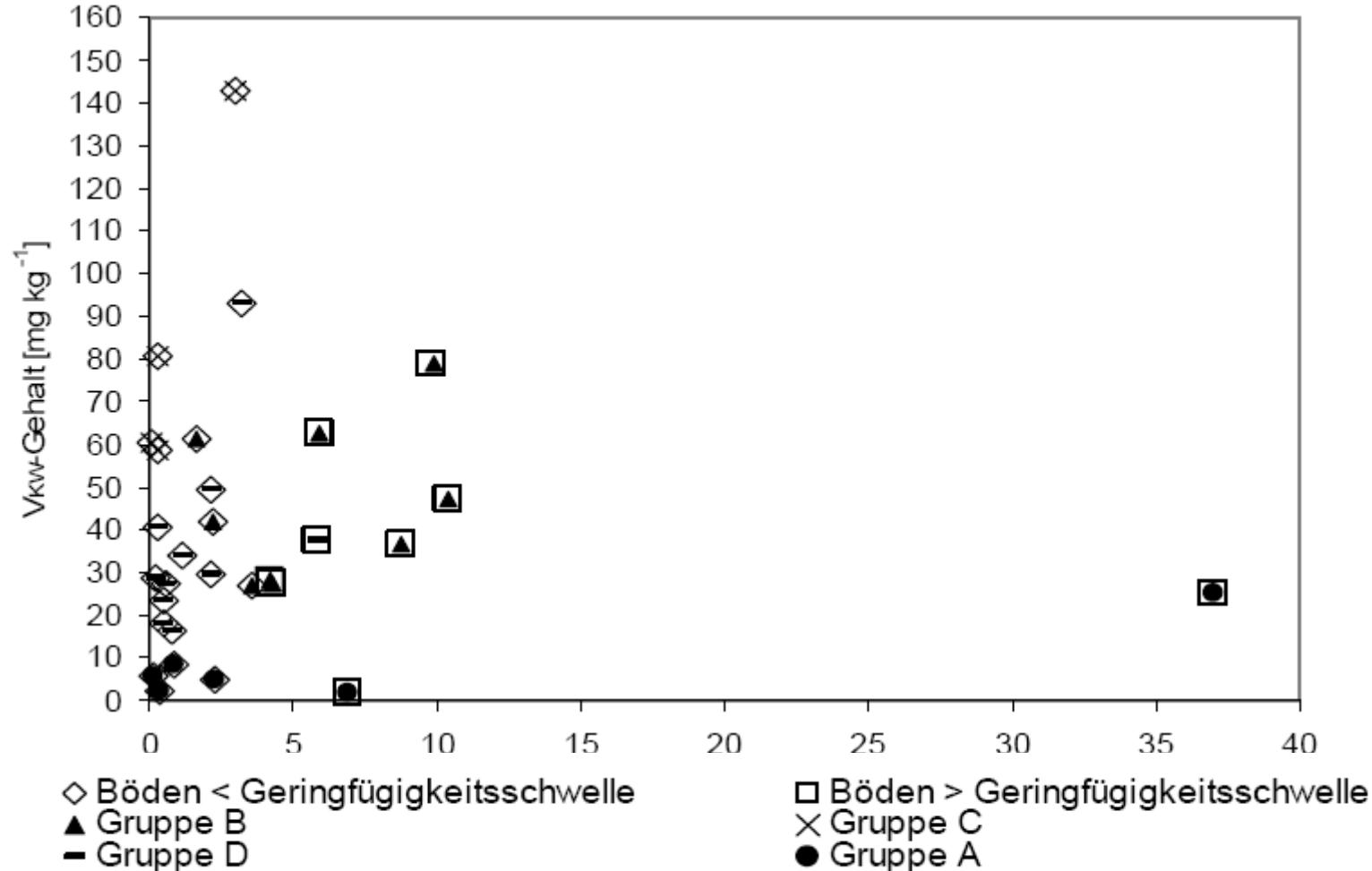
Die Einstufung von Vanadium und seinen anorganischen Verbindungen im Jahr 2005 in die Kategorie 2 (krebszeugend und keimzellmutagen) durch die MAK-Kommission beruht nur auf Inhalationsstudien mit Vanadiumpentoxid, die für das Verhalten eines Stoffs in Bezug auf eine mögliche Verunreinigung des Grundwassers keine Rolle spielen.

- **Ökotoxikologie:**

- Es liegen keine neuen Untersuchungen vor
- Vanadium ist nicht auf einer der 4 Prioritätenlisten der europäischen Altstoffbewertung verzeichnet
- Ein europäisch abgestimmter PNEC-Wert liegt nicht vor
- Eine europäische Umweltqualitätsnorm für V existiert nicht, da V nicht prioritärer Stoff der Wasserrahmenrichtlinie ist und es voraussichtlich auch nie wird.

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008



„30 % der Böden liegen mit ihrer natürlichen mobilisierbaren Fraktion über der Geringfügigkeitsschwelle, weitere 10 % mit Werten der gemessenen V-Lösungskonzentrationen zwischen 3 und 3,5 µgL⁻¹ nahe an der Geringfügigkeitsschwelle“

aus: Diplomarbeit Kerstin Glüh 09/2006

B. Konzeptioneller Schritt: Transportpfad ungesättigte Zone

Ort der Bewertung nach dem vorgelegten Konzept ist die Konzentration des Sickerwasser tropfens beim Eintritt in das Grundwasser nach einem Transport durch eine ein Meter mächtige ungesättigte Bodenschicht, deren Filterkapazität zu maximal 50 % ausgeschöpft werden darf. Dabei werden nach dem Bericht von SUSSET & LEUCHS (2008) zwei Böden alternativ betrachtet: ein Sandboden und ein Löß-/Schluff-/Tonboden.

Die gutachterliche Bewertung der beiden Böden und der berücksichtigten Bodeneigenschaften Ton- und Humusgehalt, pH-Wert, Trockendichte sowie wassergefüllter Porenanteil zeigt, dass die Böden und ihre Eigenschaften keinesfalls als charakteristisch definiert werden können.

Von besonderer Relevanz sind die in das Modell eingeflossenen Pedotransferfunktionen zur Beschreibung der Filtereigenschaften der Böden. Für die Elemente Arsen, Chrom und Vanadium sind aus gutachterlicher Sicht die Pedotransferfunktionen nicht geeignet, die Filtereigenschaften repräsentativ, valide und justizierbar abzubilden.

Die auf so genannten Freundlich-Isothermen basierenden Pedotransferfunktionen werden im Modell linearisiert, was dazu führt, dass je nach Form der Sorptionsisothermen eine Unterschätzung der Filtereigenschaften erfolgt.

aus: Gäh/Luckner: wissenschaftliche Bewertung des UBA-Berichts zur Ableitung von Materialwerten für die ErsatzbaustoffV, Februar 2008

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

Baustoffgruppe	Zusammensetzung
Asphaltrecycling = ARC	Straßenaufbruch
Betonmineralgemisch = BMG	überwiegender Anteil Betonaufbruch zertifiziert nach ZTVT-Stb
Mineralgemisch = MG	Bauschutt mit geringerem Betonanteil als BMG nicht zertifiziert
Ziegelschotter = ZS	fast reiner Ziegelbruch

Untergrund

① P 80 -Saugkerzen

② P 80 -Saugkerzen

Untergrund = sandiger Boden
Beprobungstiefen:
1. direkt unterhalb der RC-Schicht (= Oberboden, ca. 30 cm)
2. In 100 cm Tiefe (Unterboden)

aus: AiF-FV 12303 „Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit von RC-Baustoffen unter realen Einsatzbedingungen“, Institut für Bodenkunde Uni Hamburg 12/99 - 02/02

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

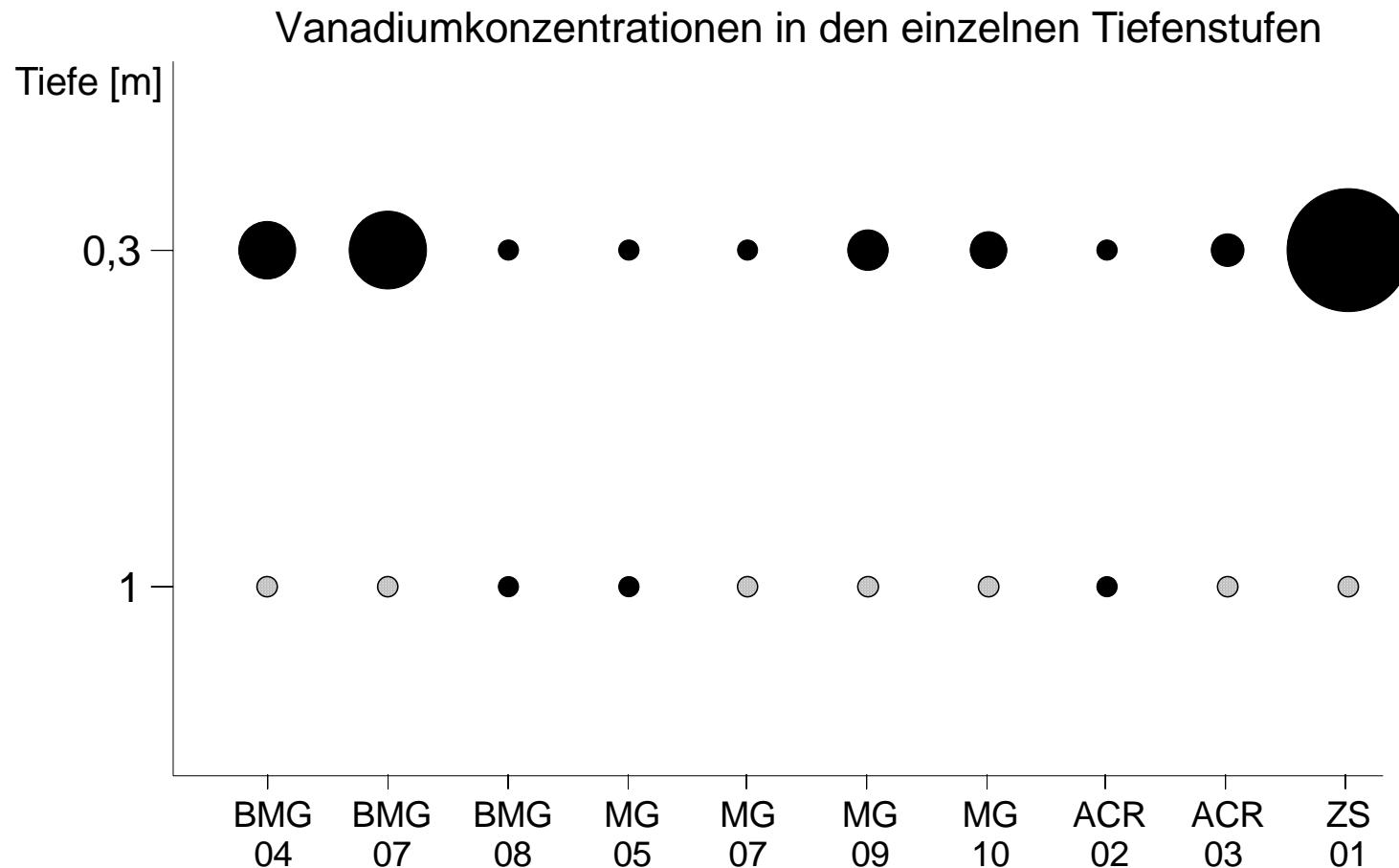
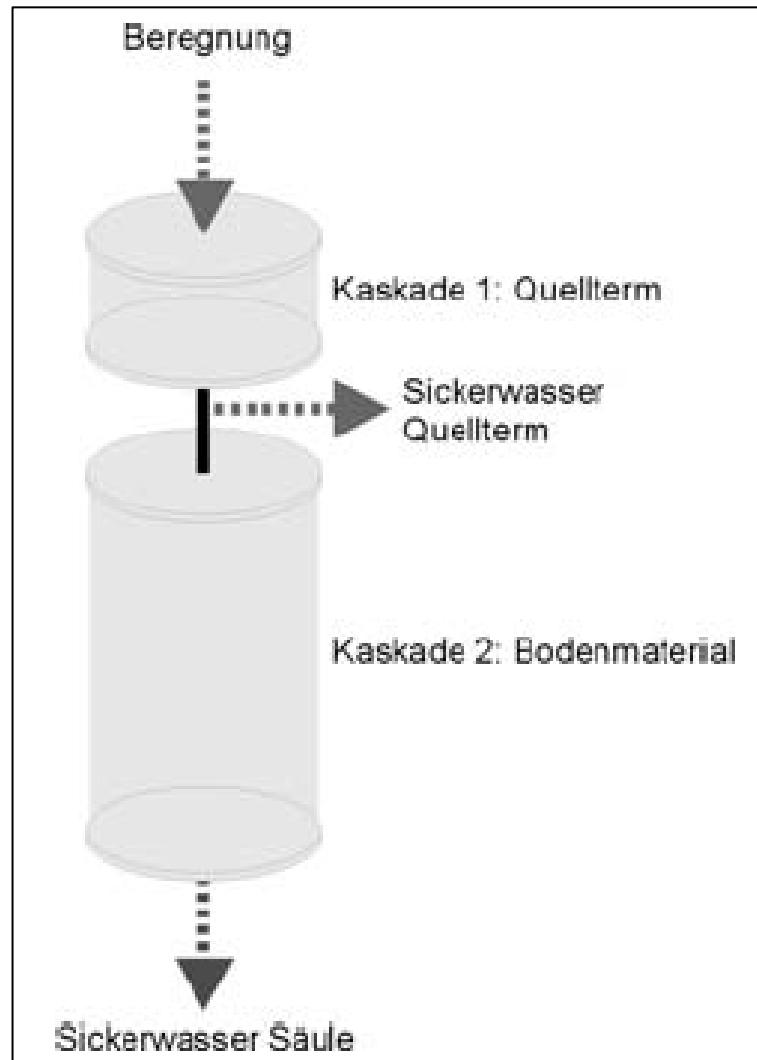


Abb. 6: Mediane der Vanadiumkonzentrationen in den zwei beprobenen Tiefenstufen, die Kreisgröße repräsentiert die Konzentrationen, signifikanten Unterschieden zwischen den Tiefenstufen sind durch eine Schraffur des geringeren Wertes gekennzeichnet (Mann- Whitney W-Test, 99% Konfidenzintervall)

aus: AiF-FV 12303

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

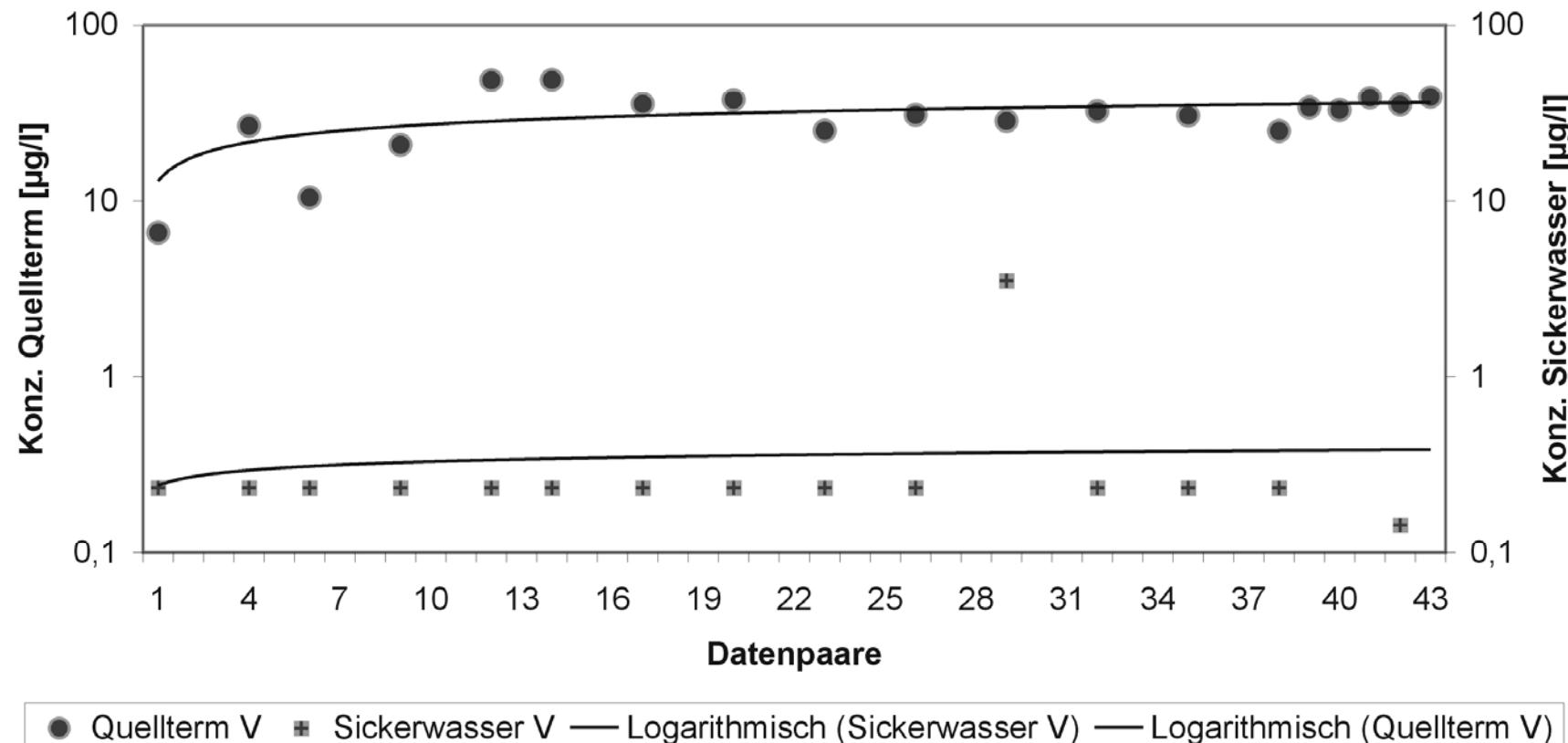


aus: Bernd Kottke, Dissertation 2008
(Teilprojekt des BMBF-Sickerwasserprognoseprojekts)

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

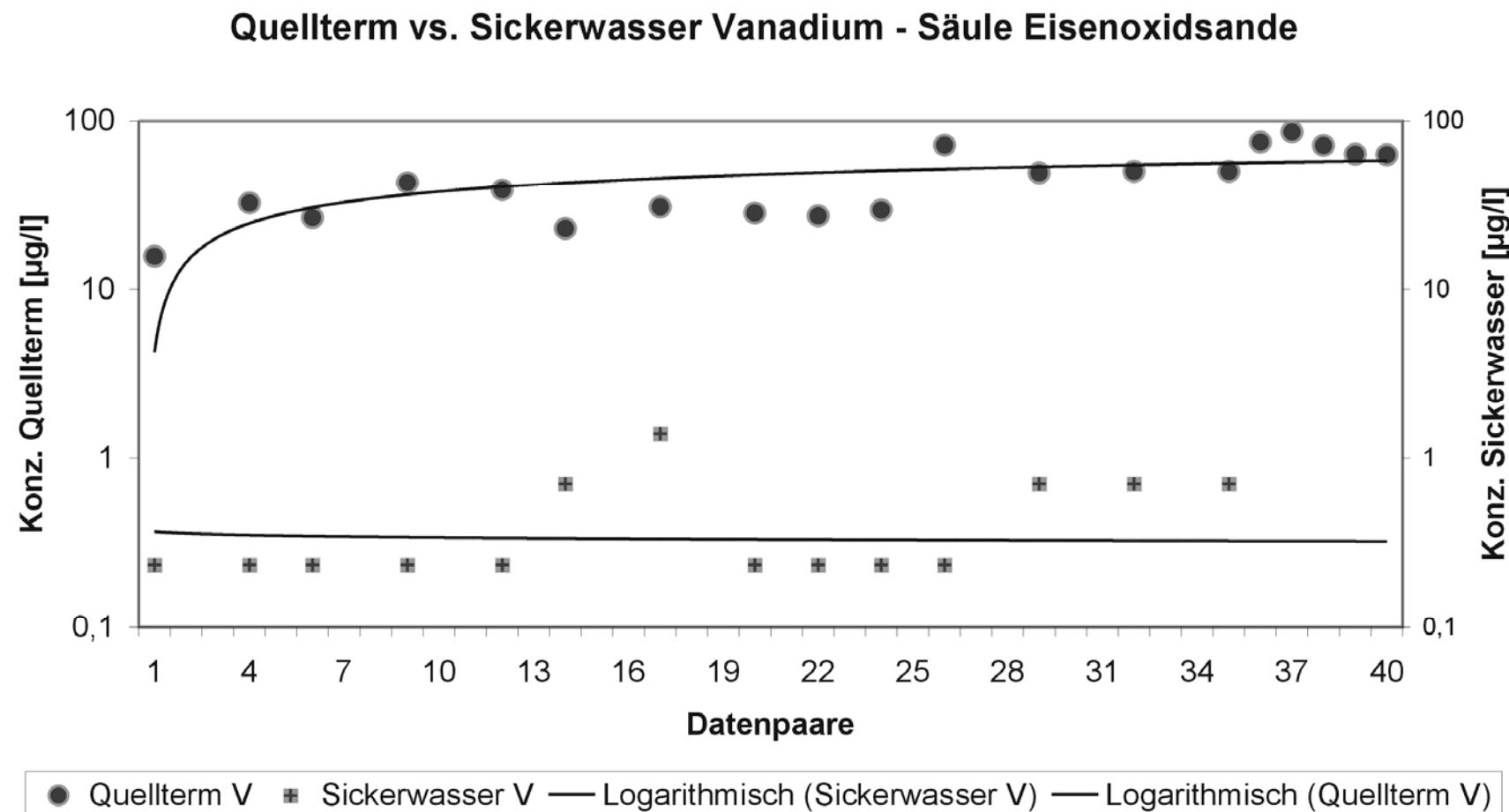
Quellterm vs. Sickerwasser Vanadium - Säule Karbonatsande



aus: Bernd Kottke, Dissertation 2008
(Teilprojekt des BMBF-Sickerwasserprognoseprojekts)

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

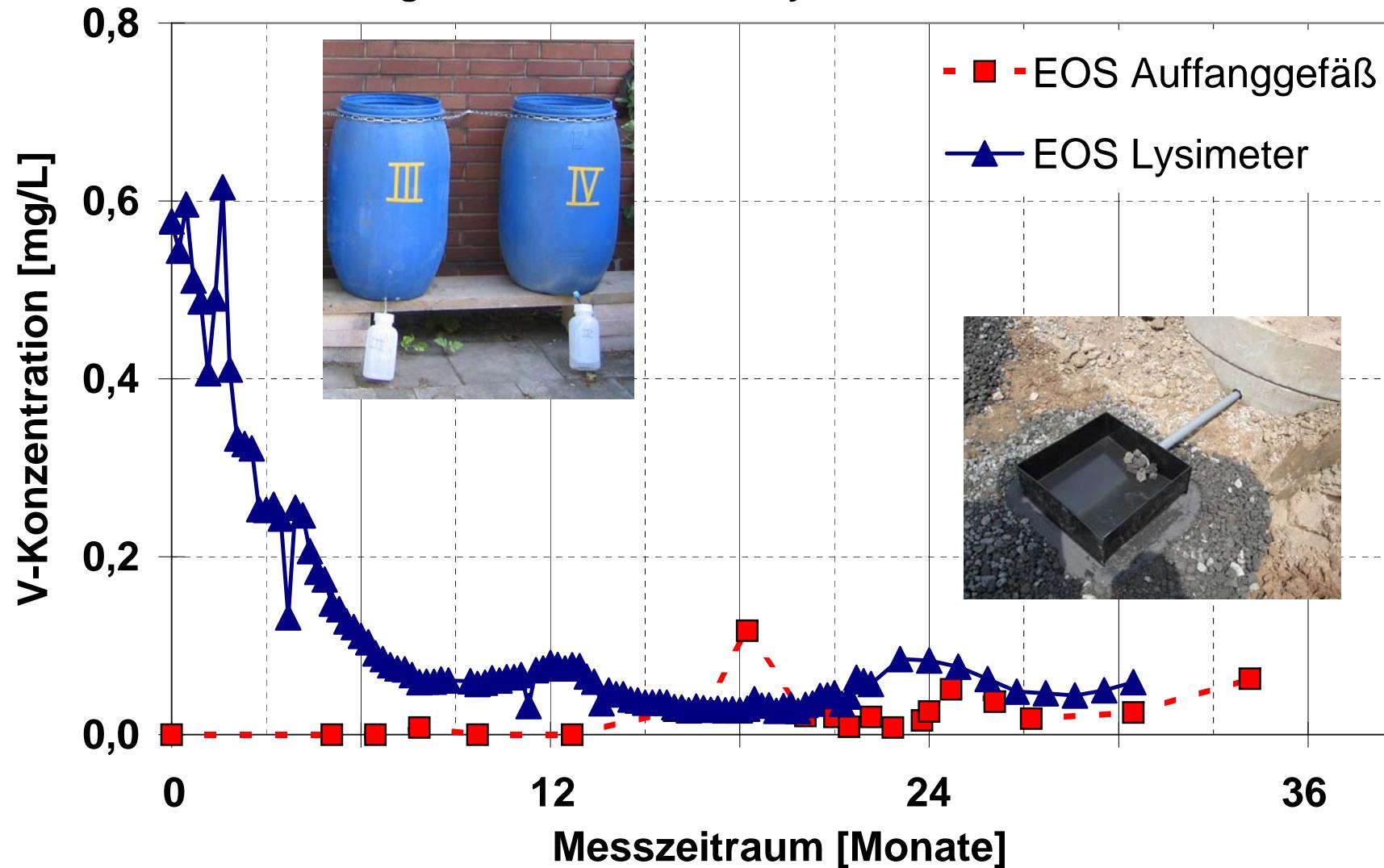


aus: Bernd Kottke, Dissertation 2008
(Teilprojekt des BMBF-Sickerwasserprognoseprojekts)

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

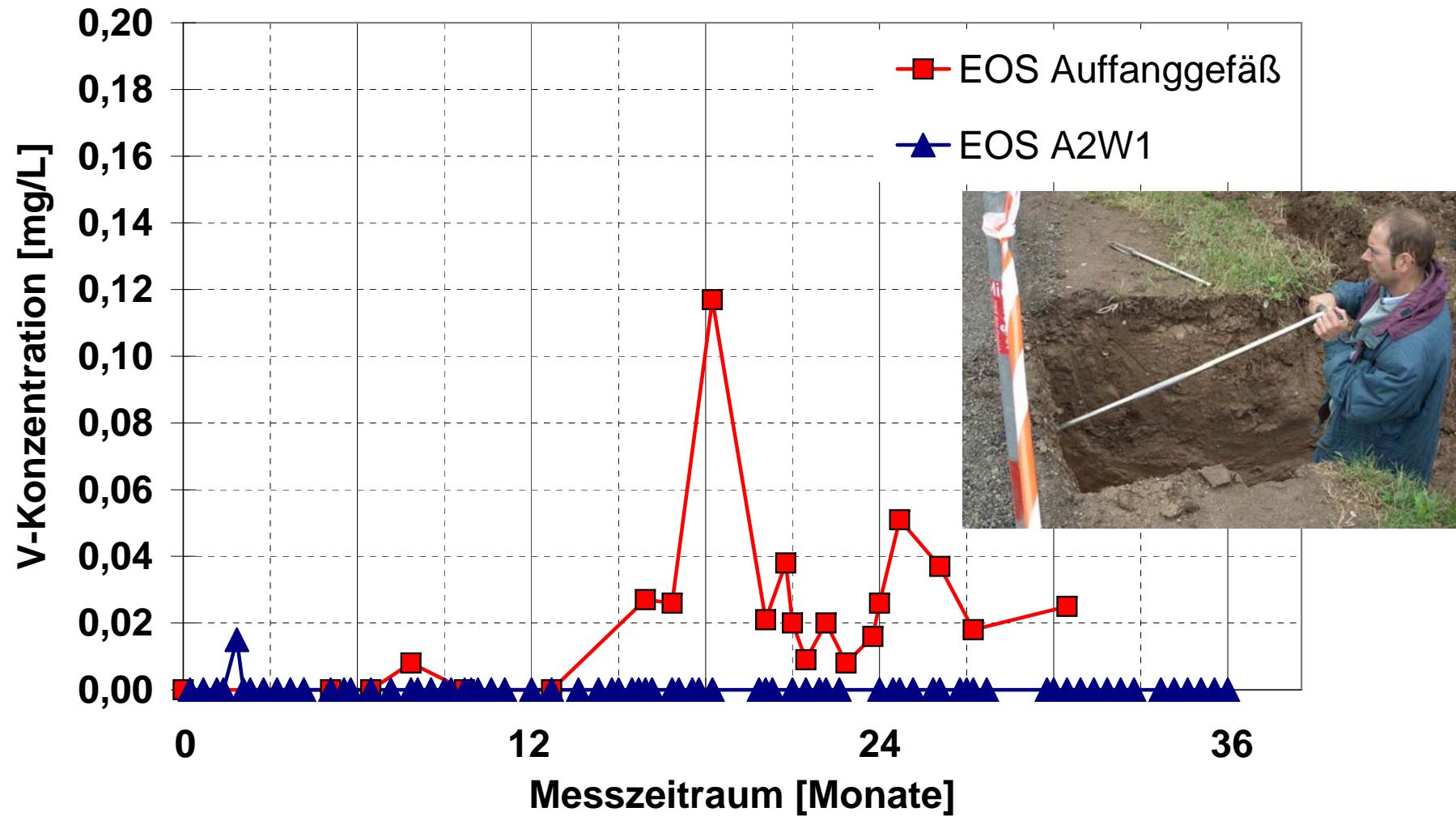
Vanadium-Konzentrationen in den Auffanggefäßen des Versuchswegs mit EOS in der Tragschicht sowie in den Lysimetern mit EOS + GHS über EOS



Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

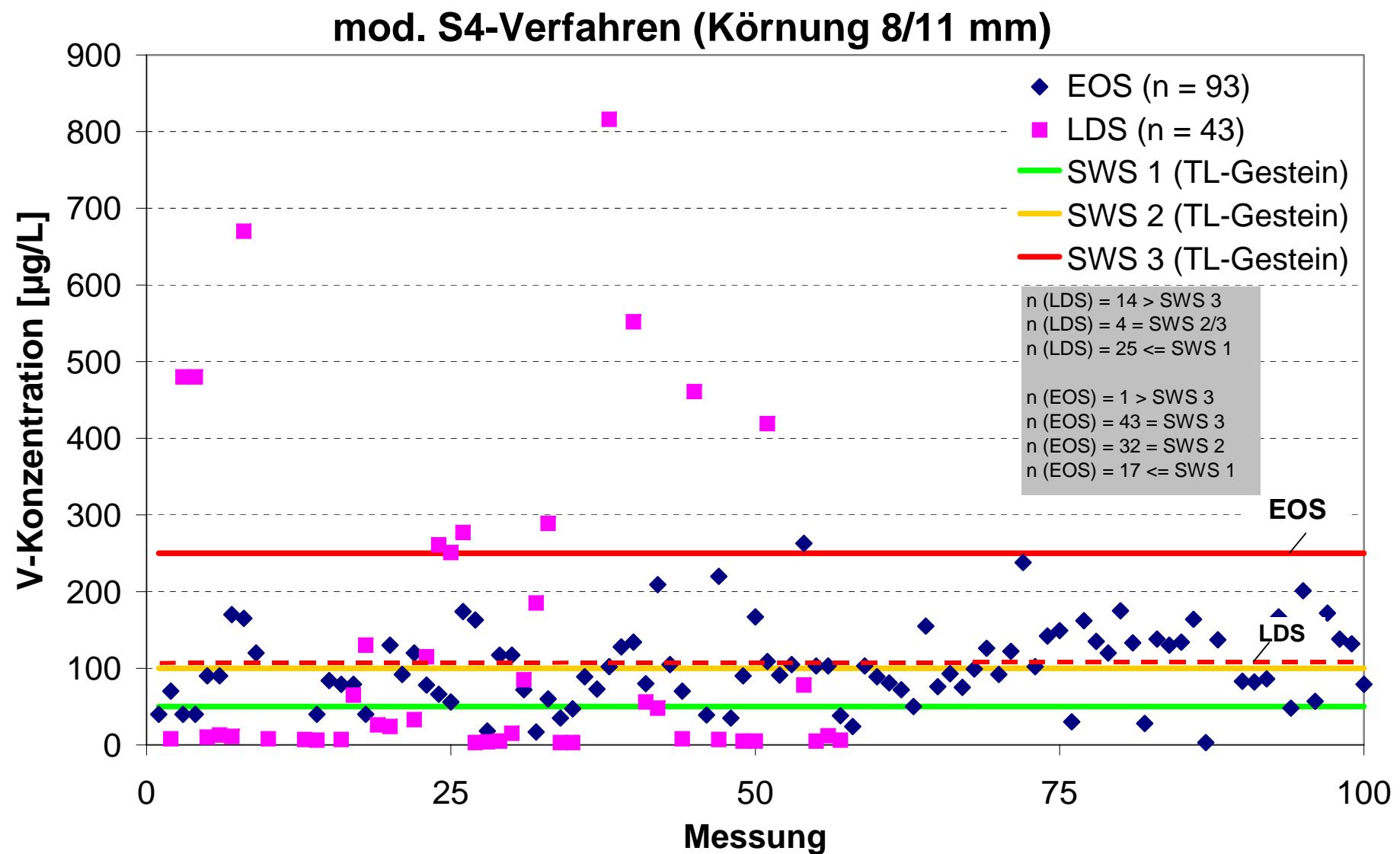
11. Dezember 2008

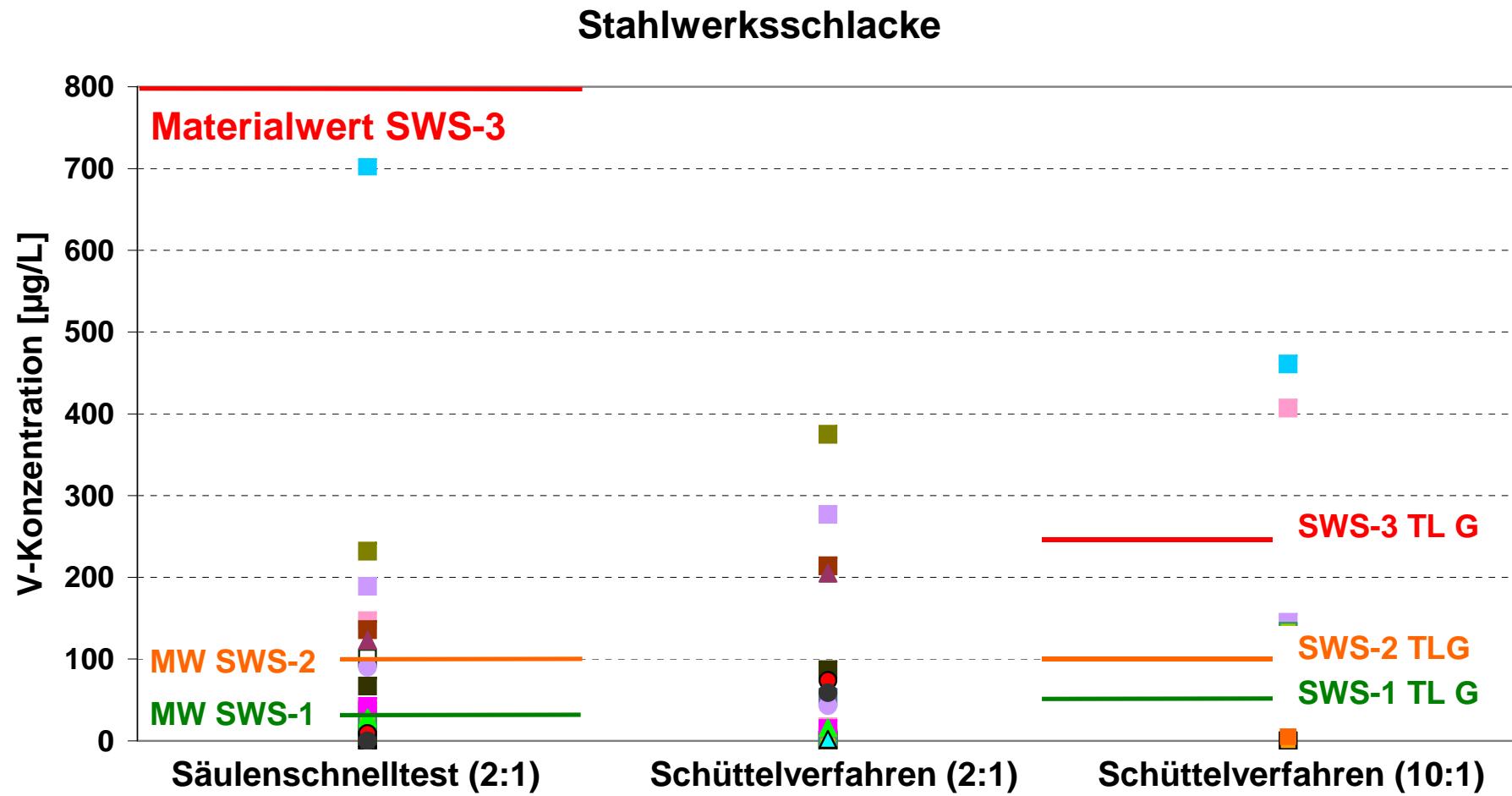
Vanadium-Konzentrationen in dem Auffanggefäß sowie den Saugkerzen
unter dem Versuchsweg mit EOS in der Tragschicht (A2W1)



Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

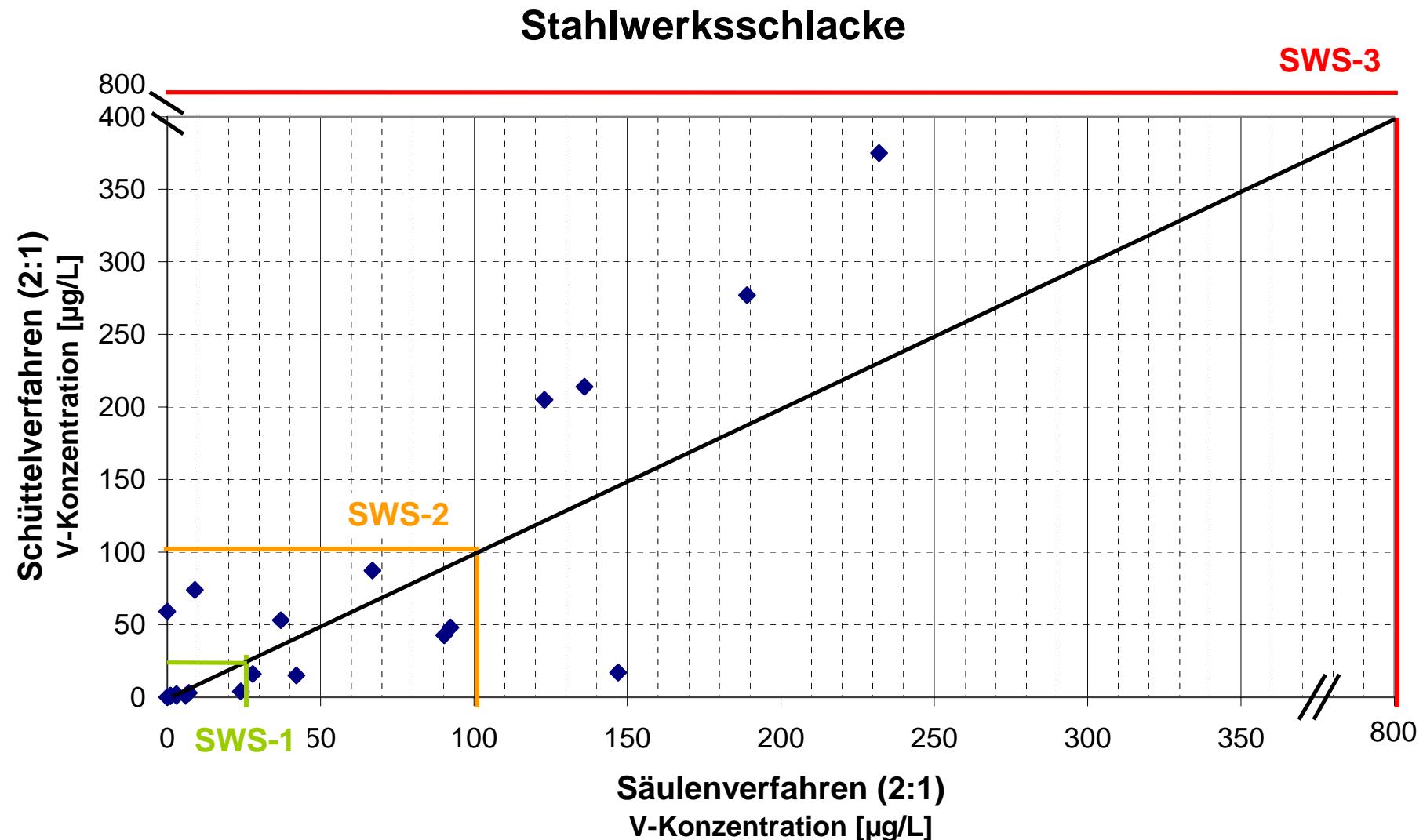
11. Dezember 2008





Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008



Vorschlag:

**Weitere Aussetzung des GfS-Werts für Vanadium,
bis die im Rahmen der REACH-Registrierung
durchzuführenden Untersuchungen
abgeschlossen sind**

Fachgespräch Geringfügigkeitsschwelle für Vanadium

11. Dezember 2008

**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit**



Aufnahmen von
Vanadinitkristallen
 $Pb_5(VO_4)_3Cl$

Photo from MII, courtesy of the Smithsonian Institution