

Chrom(III) und Chrom(VI)
in einer mit Gerbereischlamm belasteten
Ackerfläche bei Weinheim

Diplomarbeit

vorgelegt von

Axel Ludwig

ausgeführt am Anorganisch-Chemischen Institut
der Universität Heidelberg

unter Anleitung von Professor Dr. H. P. Latscha

1996

Ich danke Herrn Professor Dr. H. P. Latscha für die Betreuung dieser Arbeit und seine Unterstützung.

Mein Dank gilt auch Herrn Professor Dr. G. Müller für die Überlassung des interessanten Themas, von Material und Meßzeit sowie Herrn Dr. A. Yahya für die Beratung bei der Umsetzung des Themas.

Dem gesamten Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. H. P. Latscha sowie allen Mitarbeitern des Institutes für Umwelt-Geochemie möchte ich für das freundliche Arbeitsklima, die Diskussions- und Hilfsbereitschaft danken.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Chrom	2
2.1 Geschichte	2
2.2 Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Chrom.....	3
2.2.1 Chromlegierungen	3
2.2.2 Chrom in der Feuerfestindustrie.....	4
2.2.3 Chrommetall und Verchromung.....	4
2.2.4 Chromverbindungen.....	4
2.3 Chrom in der Umwelt	8
2.3.1 Luft.....	9
2.3.2 Wasser	10
2.3.3 Boden.....	12
2.3.4 Mensch, Tier und Pflanze.....	14
3 Analytik von Chrom	16
3.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	17
3.2 Atomemissionsspektroskopie.....	17
3.3 Spektralphotometrie (Kolorimetrie).....	18
3.4 Voltammetrie.....	19
3.4.1 Polarographie.....	19
3.4.2 Voltammetrie und Chrom.....	26
3.5 Klassische Verfahren.....	27
3.5.1 Gravimetrie.....	27
3.5.2 Volumetrie.....	27
3.6 Oxidationsstufenspezifische Trennung	28
4 Methodik	30
4.1 Probennahme	30
4.1.1 Bodenproben aus zwei Schichten.....	30
4.1.2 Probenahme zur Erstellung eines Bodenprofils	31
4.1.3 Bodensäulen	31
4.2 Probenbehandlung.....	32

4.2.1 Sickerwasserversuch	32
4.2.2 Extraktionen	33
4.2.3 Königswasseraufschluß	34
4.2.4 Bestimmung von Bodenparametern	35
4.3 Metallanalytik.....	37
4.3.1 Spektralphotometrie	37
4.3.2 Atomabsorptionsspektroskopie	39
4.3.3 Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	40
4.3.4 Polarographie.....	41
5 Ergebnisse	46
5.1 Chromgehalt verschiedener Böden.....	47
5.2 Bodenprofil.....	48
5.2.1 pH-Wert.....	48
5.2.2 Lagerungsdichte und Wassergehalt	49
5.2.3 Carbonatgehalt.....	49
5.2.4 Kohlenstoff und Schwefelgehalt	50
5.2.5 Chromgehalt	51
5.2.6 Eisengehalt	51
5.2.7 Mangangehalt	51
5.2.8 Calciumgehalt.....	52
5.2.9 Aluminiumgehalt.....	52
5.2.10 Magnesiumgehalt	52
5.2.11 Kupfergehalt.....	53
5.2.12 Zinkgehalt.....	53
5.3 Extraktionen	53
5.4 Sickerwasserversuch	55
5.4.1 Säule pH 5	55
5.4.2 Säule pH 7	56
5.4.3 Säule pH 9	57
5.4.4 Säule Dü	57
5.4.5 Säule Fe	58
5.4.6 Säule Phos	59

6 Auswertung und Diskussion	60
6.1 Bodenprofil.....	60
6.1.1 Bodenacidität.....	60
6.1.2 Wassergehalt und Lagerungsdichte	61
6.1.3 Calcium- und Carbonatgehalt.....	62
6.1.4 Schwefelgehalt	62
6.1.5 Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff.....	63
6.1.6 Eisen-, Mangan- und Aluminiumgehalt	
6.1.7 Magnesiumgehalt	64
6.1.8 Chrom-, Kupfer- und Zinkgehalt.....	64
6.1.9 Gerbereischlamm.....	65
6.2 Extraktionen	66
6.3 Sickerwasserversuch	67
6.3.1 Säule pH 5	67
6.3.2 Säule pH 7	68
6.3.3 Säule pH 9	68
6.3.4 Säule Dü	68
6.3.5 Säule Fe	69
6.3.6 Säule Phos	69
7 Zusammenfassung und Ausblick	70
8 Anhang.....	72
9 Literatur.....	82

1 Einleitung und Problemstellung

Diese Arbeit wurde durch die Schwermetallkartierung der Böden des Rhein-Neckar-Raumes [1] angeregt, bei der erhöhte Chromkonzentrationen in Acker- und Wiesenböden in der Umgebung von Weinheim festgestellt wurden. Von 62 Proben bei Weinheim überschreiten 14 den Grenzwert der Klärschlammverordnung [2] von 100 mg/kg. Als Ursache dafür sieht man das Ausbringen von chromhaltigem Gerbereischlamm aus der ortsansässigen Lederindustrie auf die Felder als erwiesen an [3]. Vor allem in den 40er und 50er Jahren, als Stickstoffdünger knapp und teuer war, wurden diese eiweißreichen Abfallschlämme als Düngemittel eingesetzt. Ihre Verwendung nahm bis Ende der 70er Jahre ab und wurde schließlich ganz eingestellt.

Im Anschluß an die Schwermetallkartierung beschäftigte sich *Lutz Haamann* in seiner Dissertation [3], ausgeführt am Institut für Sedimentforschung, Universität Heidelberg (1990), mit der Konzentration und dem „Verhalten von Chrom in Böden, Pflanzen, Sicker- und Grundwasser gerbereischlammgedüngter Ackerflächen in der Umgebung von Weinheim (Rhein-Neckar-Kreis)“. Die Untersuchung von fünf Sickerwasserproben ergab, daß nur in einer die damalige Nachweisgrenze (5 µg/l) überschritten wurde. Speziesunterscheidungen zeigten, daß das gesamte Chrom in der Oxidationsstufe +VI gelöst vorlag.

Eine Unterscheidung zwischen den Oxidationsstufen +III und +VI, in denen Chrom in der Natur auftreten kann, ist wichtig, da vor allem Chrom(VI) toxisch ist. Untersuchungen an Pflanzen in Nährlösungen haben gezeigt, daß Chrom(III) erst in 100fach höherer Konzentration wachstumshemmend wirkt [4]. Menschen, die verstärkt Chrom(VI)-Verbindungen ausgesetzt sind, tragen ein erhöhtes Gesundheitsrisiko: Atemwegserkrankungen, auch carcinogener Art, Hauterkrankungen und allergische Sensibilisierungen können auf den Kontakt mit Chromstäuben, Chromsäuredämpfen und gelösten Chromaten zurückgeführt werden.

Eine Unterscheidung der Chrom-Spezies in Böden hilft auch, Redoxprozesse im Erdreich besser kennenzulernen.

In dieser Arbeit wollte ich *erstens* untersuchen, unter welchen Bedingungen und in welchen Wertigkeitsstufen Chrom aus einer bestimmten, stark belasteten Ackerfläche in Lösung gehen kann, und *zweitens* eine geeignete spezifische Nachweismethode für Chrom und Chrom(VI) in diesen Lösungen finden.

Dazu war es notwendig, den Gesamtchromgehalt von Bodenproben zu bestimmen, eine geeignete Ackerfläche auszuwählen und zu charakterisieren, Elutionen unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen, sowie eine Versuchsreihe von Bodensäulen zu erstellen. Einen Schwerpunkt in der Analytik bildet die computergestützte Polarographie, wie sie im Arbeitskreis von *Professor Dr. H. P. Latscha* am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg entwickelt wurde.

2 Chrom

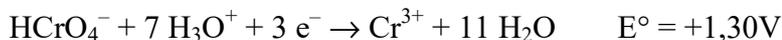
Chrom ist ein in der Erde weitverbreitetes, in vielen Mineralien vorkommendes Element, das auch für viele Organismen lebensnotwendig ist. Chrom nimmt mit 100 mg/kg den 21. Platz in der Häufigkeitsverteilung der Elemente in der Erdkruste ein. Im Erdkern liegt es jedoch mit 5000 mg/kg an siebenter Stelle [5]. Es hat eine Atommasse von 51,996 und die Ordnungszahl 24. Es existiert in allen Oxidationsstufen von –II bis +VI, doch nur die drei- und sechswertigen Verbindungen sowie metallisches Chrom sind von praktischer Bedeutung. Chrom ist ein silberglänzendes, zähes, dehn- und schmiedbares Metall, mit einer Dichte von 7,2 g/cm³, einem Schmelzpunkt von etwa 1900 °C und einem Siedepunkt von ca. 2500 °C [6].

Chrom(VI)oxid (CrO₃) ist ein stark saures, einigermaßen kovalentes Oxid mit einem Schmelzpunkt von nur 197 °C. Die tiefroten Kristalle bestehen aus Ketten eckenverbrückter CrO₄-Tetraeder. Es wird als Chromsäure bezeichnet und durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu wässriger Dichromatlösung hergestellt.

Beim Erhitzen auf über 220 - 250 °C spaltet es Sauerstoff ab. Es entstehen niedrigere Oxide, darunter **Chrom(IV)oxid** (CrO₂), welches eine Rutilstruktur besitzt. Bei weiterem Erhitzen bildet sich schließlich das grüne **Chrom(III)oxid** (Cr₂O₃) mit Korundstruktur.



Chromate sind nur im sauren Milieu starke Oxidationsmittel:



2.1 Geschichte

Chromit (oder auch Chromeisenstein, FeCr₂O₄) ist ein dichtes schwarzes Mineral vom Spinelltyp, das hauptsächlich Eisen(II)- und Chrom(III)oxide enthält, neben variablen Mengen an Magnesium- und Aluminiumoxiden sowie geringe Mengen an Silicaten. Es ist von etwa 40 bekannten chromhaltigen Mineralien die einzige wirtschaftlich bedeutende Quelle für Chrom.

Chromit wurde Ende des 18. Jahrhunderts im Nordural entdeckt. Die Abgelegtheit dieser Vorkommen begrenzte jedoch seinen Einsatz. Elementares Chrom wurde erstmals 1797 von *Louis Vauquelin* hergestellt und charakterisiert. Der Name „Chrom“ spiegelt die Farbigekeit seiner Verbindungen wieder.

Die Entdeckung von Chromitvorkommen nördlich von Baltimore (USA) 1811 durch *Isaac Tyson* machte den wirtschaftlichen Einsatz chromhaltigen Erzes erst möglich. Ein Jahrzehnt später wurde es zur Bereitung von Chemikalien für die Textilindustrie nach England exportiert. Nachdem man die Herstellung von Chromat durch Rösten von Chromit mit Soda und Kalk entdeckt hatte, entstand in Amerika die erste Kaliumdichromat-Fabrikationsanlage für den Bedarf der amerikanischen Textilindustrie und zur Pigmentherstellung. Durch den Ausbruch des amerikani-

schen Bürgerkriegs und die Erschließung reicher Chromitvorkommen in der Türkei verlor Amerika seine Vormachtsstellung im Chromitabbau.

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden weitere Chromitvorkommen in Griechenland, Brasilien, Südafrika, in Simbabwe, auf den Philippinen, in Albanien und Madagaskar entdeckt. Die weltweite Chromitreserve wird auf 5,5 Milliarden Tonnen geschätzt, von denen 1,5 Milliarden wirtschaftlich abbaubar sind [5].

2.2 Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Chrom

Die Chromit-Produktion betrug 1977 weltweit 10 Millionen Tonnen. Davon wurden 75 % in der Stahlindustrie zur Herstellung von Ferrochrom verwendet. Auf die Feuerfestindustrie entfielen 12 %, und 13 % wurden in der chemische Industrie für die Pigmentherstellung, in der Galvanik zur Verchromung, als Rostschutzmittel, als Chromgerbstoff in der Lederindustrie und für die Herstellung von Oxidationsmitteln in der chemischen Synthese verbraucht.

2.2.1 Chromlegierungen

Ferrochrom wurde bereits 1821 durch die direkte Reduktion von Chromit (FeCr_2O_4) mit Kohlenstoff hergestellt.

Es werden Erze benötigt, die ein hohes Chrom-Eisen-Verhältnis (größer 2,5:1) und damit einen hohen Magnesiumgehalt haben. Ferrochrom wird zur Herstellung von rostfreiem Stahl und für andere Legierungen verwendet.

Rostfreien Stahl erhält man durch Verschmelzen vom Gußeisen und Ferrochrom im elektrischen Ofen. Es ist eine Eisen-Chrom-Legierung mit unterschiedlichen Nickel- und Mangangehalten. Chrom ist zu etwa 17 % Legierungsbestandteil, dem der rostfreie Stahl durch Bildung einer dünnen Chromoxidschicht (Cr_2O_3) seine Korrosionsbeständigkeit verdankt. Diese Schicht ist unter normalen Umständen in Wasser und an der Luft beständig. Die Widerstandsfähigkeit kann durch Erhöhen des Chromgehaltes gesteigert werden. Molybdänanteile verbessern die Resistenz gegenüber Chloridionen, und Nickelzusatz erhöht die Säurebeständigkeit.

Es gibt über 50 Standardlegierungen von rostfreiem Stahl, von denen der kalt gehärtete, nickelhaltige **Typ 304** eine breite Anwendung in der chemischen und nahrungsmittelproduzierenden Industrie findet. Der ursprünglich für die Schwefelsäureherstellung entwickelte **Typ 316** enthält 2 - 3 % Molybdän und wird auch für orthopädische Implantate verwendet. 1990 wurden in den alten Bundesländern 1,5 Millionen Tonnen rostfreien Stahls hergestellt, weltweit betrug die Produktion etwa 10 Millionen Tonnen.

Beispiele für andere Chromlegierungen sind das **Vitallium**, das zu 60 - 65 % aus Kobalt, zu 27 - 30 % aus Chrom, zu 5 - 7 % aus Molybdän und zu 1 % aus Nickel besteht. Auch Vitallium kann für orthopädische Implantate eingesetzt werden.

Chromel, auch bekannt als **Nichrom**, ist eine Legierung, die 70 - 85 % Nickel und 15 - 30 % Chrom enthält. Sie wird für Widerstandsdrähte in elektrischen Heizungen eingesetzt.

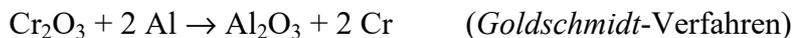
2.2.2 Chrom in der Feuerfestindustrie

In der Feuerfestindustrie wird Erz eingesetzt, das einen möglichst hohen Gehalt an Chrom(III)- und Aluminium(III)oxid, möglichst viel Magnesium und wenig Eisen enthält. Chromkorundsteine, Mischkristalle aus Al_2O_3 und 5 - 10 % Cr_2O_3 werden z. B. in Teilbereichen des Hochofens eingesetzt. Reine Chromoxidsteine finden wegen des hohen Preises nur in Spezialgebieten (Glasfaserproduktion) Verwendung.

2.2.3 Chrommetall und Verchromung

Metallisches Chrom wird in geringen Mengen z. B. zur Herstellung von Turbinenschaufeln, für eisenfreie Legierungen und für Cermets (Metall-Keramiken z. B. 23 Massenanteile Aluminiumoxid und 77 Massenanteile Chrom) benötigt.

Chrom(III)oxid wird mit Silizium, Kohlenstoff oder vor allem Aluminium reduziert:



Man gewinnt Chrom auch durch Elektrolyse einer Chromalaunlösung $(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

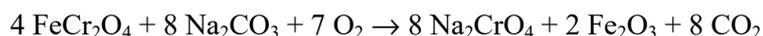
Die Chrommetallkapazität der westlichen Industrienationen wird auf 15 000 - 20 000 Tonnen geschätzt [7].

Elektrolytisch läßt sich Chrom auf anderen Metallen abscheiden. Dazu wird das zu verchromende Werkstück als Kathode gegen eine Bleianode in einem Chromsäurebad geschaltet. Die Elektrolytlösung enthält neben 300 g/l Chrom(VI)oxid noch ca. 1 - 3,5 % Schwefelsäure. Der Energieverbrauch liegt mit 75 kWh/kg Chrom recht hoch, da kathodisch bevorzugt Wasserstoff abgeschieden wird.

Dünne Schichten von 0,5 bis 1 μm Dicke, häufig über einer Kupfer- oder Nickelschicht, sind dekorativ und erhöhen u.a. die Haltbarkeit von Armaturen und Küchenausstattungen. Hartverchromung mit einer Chromschicht von mehr als 5 μm erhöhen die Widerstandsfähigkeit von Maschinenteilen wie Walzen oder Getrieben gegen Hitze, Abnutzung und Korrosion.

2.2.4 Chromverbindungen

Rohstoff für alle Chromchemikalien ist der **Chromeisenstein**. Zur Überführung von Chromit in andere Chromverbindungen ist großtechnisch der *alkalisch-oxidierende Aufschluß* geeignet, der zu Alkalichromaten führt.



Soda kann z. T. durch Natriumhydroxid ersetzt werden. Kalk oder Eisenoxid aus dem Aufschlußrückstand muß als Magerungsmittel zugesetzt werden, um Soda und Natriumchromat, die bei Temperaturen unterhalb des Reaktionsoptimums von 1150 °C schmelzen, schwammartig aufzusaugen und Luftzutritt zum Reaktionsgemisch zu ermöglichen. Das durch *Flotation* angereicherte Erz wird fein gemahlen (Korngröße $<0,1 \text{ mm}$) eingesetzt. Der Aufschluß erfolgt heute in Drehrohr- oder Ringherdöfen.

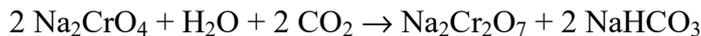
Die ausreagierte Mischung hat einen Anteil von 30 - 45 % Natriumchromat, was einer Ausbeute von 75 - 85 % entspricht. Das aufgeschlossene Material wird gemahlen und mit Wasser ausge-

laugt. Man erhält so Chromatlösungen von 500 g/l. Unlösliche Eisen-, Silicium- und Aluminiumoxide oder Hydroxide bleiben im festen Rückstand, der heute nur noch wenige Promille Chrom(VI) enthält. Die Umwandlung in **Natriumdichromat** ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) erfolgt durch Umsetzung mit Schwefelsäure:

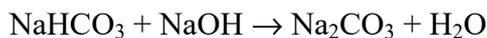
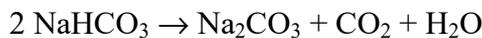


Nach Eindampfen der resultierenden Lösung auf 70 Massenprozent fällt nahezu das gesamte Natriumsulfat aus. Weiteres Einengen führt zur Kristallisation von Natriumdichromatdihydrat.

Die Reaktion von Natriumchromat mit Kohlendioxid in wäßriger Lösung unter Druck



führt ebenfalls zu Natriumdichromat. Das ausgefallene Natriumhydrogencarbonat wird entweder bei 200° bis 300 °C zu Soda kalziniert, oder mit Natronlauge zu Soda umgesetzt, die wiederum dem alkalisch-oxidierenden Aufschluß unterworfen wird.

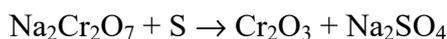


2.2.4.1 Chrompigmente

Bleichromat (PbCrO_4) wird seit Beginn des 19. Jahrhunderts als gelbes Pigment eingesetzt. Durch Hinzumischen von „Preussisch Blau“ ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$) erhält man ein **Chromgrünpigment**.

Inzwischen sind eine Vielzahl von Chrompigmenten von gelb über orange bis rot erhältlich. Zum Einsatz kommen sie bei Farben, Druckertinten und Bodenbelägen.

Chromoxidgrün besteht hauptsächlich aus Cr_2O_3 . Es wird durch Reduktion von Natriumdichromat mit Holzkohle, Schwefel oder organischen Stoffen hergestellt.



Es ist widerstandsfähig gegenüber Alkalien und Säuren und wird zum Färben von Gummiprodukten, Zement, Keramik und Dachziegeln benutzt. Es ist zugelassen für äußerlich angewandte Kosmetik und zum Färben von Kontaktlinsen. Auch als Druckfarbe für Banknoten und als Tarnfarbe für Militärfahrzeuge wurde es eingesetzt. Die weltweite Produktionskapazität lag 1981 bei 35 000 Tonnen pro Jahr [5,7].

2.2.4.2 Chromate als Rostschutzmittel

Lösliche Chromate werden zum Rostschutz in Kühlwasserkreisläufen, Kühlsystemen und Kühltürmen eingesetzt. Sie fördern die Bildung eines dünnen Films auf dem Metall, der die Oberfläche vor Korrosion schützt. Der beste Schutz wird in leicht alkalischem Milieu erreicht, mit Chromatkonzentrationen von wenigen Promillen.

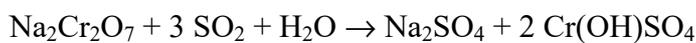
Chromsäurebeize verhindert auch atmosphärische Korrosion von Aluminium und Magnesium, dazu färbt es das Metall und wirkt als Grundierung für den weiteren Anstrich.

Zinkchromat fand großen Einsatz als Grundierung von Baustahl und im Schiffsbau. Beim Bau von Flugzeugen wird Zinkchromat zur Grundierung der Außenhülle aus Aluminium verwendet.

2.2.4.3 Chromgerbung

Die Tendenz von Chrom(III), mit basischen Carboxylgruppen und Aminogruppen in Proteinen Komplexe zu bilden, macht es für die Lederbehandlung interessant. Basische Chrom(III)salze, besonders die oligomeren Chrom(III)hydroxosulfate der Zusammensetzung $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ vernetzen die Carboxylgruppen des Kollagens der Tierhaut, was zu einer Erhöhung der Temperaturbeständigkeit und zu einer Verringerung der Quellbarkeit des Materials führt.

Chrom(III)hydroxosulfate entstehen z. B. durch Reduktion von Natriumdichromat mit Schwefeldioxid:



Gegen Ende des letzten Jahrhunderts begann die kommerzielle Entwicklung der Chromgerberei. Der Gebrauch von **Chromgerbstoffen** bietet einige Vorteile gegenüber dem Gebrauch pflanzlicher Gerbstoffe. Pflanzliche Produkte erfordern tagelange Gerbprozesse, mit Chrom kann man Leder in wenigen Stunden gerben. Außerdem sind Chromleder strapazierfähiger und hitzebeständiger. Pflanzengegerbtes Leder wird für Schuhsohlen und Lederriemen verwendet, chromgerbtes Leder ist weich und flexibel.

Der Gerbprozeß beginnt mit der Desinfektion der Felle durch 24stündiges Schwenken in einer verdünnten Natriumfluoridlösung. Die Felle werden dann zur Rehydratisierung in Wasser gelegt, dabei werden lösliche Proteine und anhaftendes Salz entfernt. Die gereinigten Felle werden anschließend in Calciumhydroxid-Natriumsulfidlaugung getaucht, um die Haare und die oberste Hautschicht abzulösen. Nach der Enthaarung werden die Häute in einer ammoniumsalzgepufferten Pankreasenzymlösung geschwenkt, um die Entfernung der Epidermis zu vervollständigen, die Maserung freizulegen und um die Häute zu neutralisieren. Im letzten Schritt vor der eigentlichen Chromgerbung wird das Leder zum Beizen in Rührfässer mit einer Natriumchlorid-Schwefelsäurelösung überführt. Die Schwefelsäure neutralisiert restliches Alkali vom Kalkungsschritt, und das Salz unterdrückt das Aufquellen.

Im *Ein-Bad-Verfahren* werden die gebeizten Häute in eine Lösung von basischem Chrom(III)sulfat zusammen mit organischen Säuren gegeben. Der Gerbvorgang beruht auf der Fixierung des Chrom(III) in der Proteinmatrix des Leders. Diese Fixierung wird durch Neutralisation der Lösung mit Natriumhydrogenkarbonat, Borax oder anderen basischen Salzen unterstützt. Die meisten Schuh-Leder werden nach diesem Verfahren gegerbt.

Leder, welches nach dem *Zwei-Bad-Verfahren* gegerbt wird, ist geschmeidiger als im Ein-Bad-Verfahren gegerbtes Leder. Dabei werden die gebeizten Häute in saure Natriumchromatlösung getaucht. In einem zweiten Bad mit einer Natriumthiosulfatlösung wird das sechswertige Chrom zum dreiwertigen reduziert. Das entstandene Chrom(III) wird an die Proteinmatrix gebunden. Zugabe von alkalischen Salzen unterstützt diesen Vorgang. Ziegenleder ist das einzige Leder, das in großen Mengen auf diese Weise behandelt wird.

Nach dem Gerben wird das Leder gespalten, gefärbt, getrocknet, gefettet, geprägt oder gebügelt.

Chromleder enthält 2 - 6 % Chrom [5].

2.2.4.4 Sonstiges

Chrom(III)oxid in Verbindung mit Arsenoxid und Kupferoxid wurde als Holzschutzmittel verwendet, um Resistenz gegen Insekten- und Pilzbefall zu erreichen sowie die Brennbarkeit herabzusetzen.

Chromate und **Dichromate** sind ein häufig eingesetztes Oxidationsmittel in der organischen und anorganischen Synthese.

Eine Lösung von Chromsäure oder Natriumdichromat in konzentrierter Schwefelsäure (**Chromschwefelsäure**) wurde wegen ihrer stark oxidierenden Wirkung zur Reinigung von Glasgeräten im Labor verwendet.

Bariumchromat wird in der Produktion von grünen Feuerwerkskörpern eingesetzt, und **Kaliumdichromat** ist eines der Oxidationsmittel in Sicherheitsstreichhölzern.

Chromverbindungen werden zum Färben von Textilien genutzt, darunter Chrom(III)-acetat, -formiat, -lactat, sowie der Alaun $K_3(Cr(C_2O_4)_3) \cdot 3 H_2O$. Basisches Chrom(III)chlorid $(Cr_2OCl_4) \cdot 5 H_2O$ ist ein Bestandteil der Scotchgard Ausrüstung zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Textilien, Leder und Papier.

Magnetpigmente aus ferromagnetischem **Chromdioxid** (CrO_2) dienen der Informationsspeicherung auf Bändern, Trommeln, Platten und floppy discs.

Chromate werden auch in der Lithographie und zum Klischieren eingesetzt.

Der Taschenspielertrick „Feuer des Vesuv“ nutzt die voluminöse graugrüne Asche, die bei der sich selbst erhaltenden thermischen Zersetzung von Ammoniumdichromat entsteht:



Einen Überblick über die Verarbeitung von Chromerz gibt Abbildung 1:

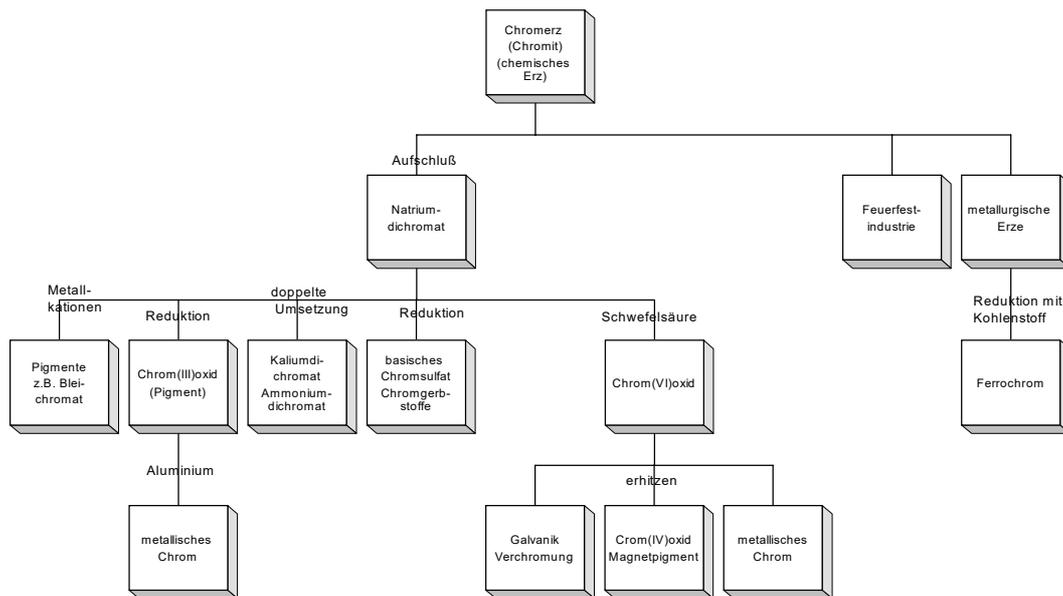


Abbildung 1: Chrom-Stammbaum (nach [7])

2.3 Chrom in der Umwelt

Chromverbindungen sind mit ca. 100 mg Chrom/kg Bestandteile der Erdkruste, und ihre Verwitterung bestimmt hauptsächlich die natürlichen Gehalte an Chrom in Grund- und Oberflächenwasser, im Boden, im Staub und in der Luft. Eine weitere natürliche Emissionsquelle für Chrom stellt der Vulkanismus dar. Die weltweite jährliche Chromemission in die Atmosphäre durch Vulkane wird auf 3 900 Tonnen geschätzt, die durch Staubaufwirbelung verursachte auf 50 000 Tonnen pro Jahr [8].

Der Chromgehalt der Umwelt wird aber auch zum großen Teil vom Menschen beeinflusst. So schätzt man die anthropogene Chromemission in die Luft global auf 75 000 Tonnen, zusätzlich zu 54 000 Tonnen nichtanthropogenen Chroms.

Als größte Emissionsquelle für Chrom gilt in den Vereinigten Staaten trotz geringer Chromgehalte von Kohle (5 - 50 ppm) und Erdöl (0,1 - 1 ppm) die Verbrennung fossiler Brennstoffe. In Europa ist die Stahlindustrie größter Emissionsherd mit einer Abgabe von etwa 15 000 Tonnen an die Luft. Ferner gelangen noch große Mengen Chrom über Kühltürme in die Luft und über die chromverarbeitende Industrie in die Umwelt. Abfälle aus Verbrennungsprozessen, Industrie und Hausmüll können durch unsachgemäße Deponierung in die Umwelt gelangen. Industrieabwässer,

Klärschlamm und Schlacke aus Stahlwerken sind weitere mögliche Ursachen der Boden- und Grundwasserkontamination.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Chromgehalte einiger Abfälle:

Tabelle 1: Chromgehalte einiger Abfälle [5]

Abfallart	Chromgehalt(ppm)
Galvanikschlamm	11 555 - 130 000
Stahlwerksschlacke	100 - 48 000
Gerbereischlamm	50 - 13 349
Flugasche(Müllverbrennung)	77 - 400

2.3.1 Luft

Chrom gelangt auf natürlichem Wege sowie durch anthropogene Emission in die Atmosphäre, seine Verteilung ist sehr inhomogen.

Die niedrigste Konzentration von $0,005 \text{ ng/m}^3$ wurde über der Antarktis gemessen. Über der Arktis liegen die Werte 6 bis 10fach höher, was auf die höhere Industrialisierung und auf die größeren Landmassen der nördlichen Hemisphäre zurückzuführen ist [8,9]. Chrom wird über den Weltmeeren gewöhnlich in Konzentrationen von $0,1$ bis 1 ng/m^3 gefunden, in ländlichen Regionen liegen die Konzentrationen im Durchschnitt bei 4 ng/m^3 und in Städten um die 20 ng/m^3 . In der Industriestadt Baltimore (USA) wurden 1977 im Jahresmittel 157 ng/m^3 gemessen [8,9], und in bestimmten Industriegebieten Honkongs wurde von $3\,328 \text{ ng/m}^3$ berichtet [10]. Ein Drittel des Chroms in der Atmosphäre, so schätzt man, liegt in der sechswertigen Form vor [5]. Die TRK¹ für z. B. Calciumchromat beträgt in Deutschland $100 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, der MAK² Wert für Chromate in der Schweiz liegt bei $50 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Vulkangase enthalten beispielsweise 250 ng/m^3 (Ätna, Sizilien), oder $4\,500 \text{ ng/m}^3$ Cr (Tolbachik, Sibirien)

Durch Deposition gelangt das Chrom auf den Boden und in das Wasser. Geht man von einer jährlichen Chromemission von 125 000 Tonnen in die Atmosphäre aus, so würde das bei einer gleichmäßigen Deposition auf die $5,08 \cdot 10^8 \text{ km}^2$ Erdoberfläche $250 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ und Jahr bedeuten. Allerdings liegt die Deposition in der Nähe von Industriestandorten weitaus höher.

¹ Technische Richtkonzentration (für cancerogene Stoffe) der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe.

² Maximale Arbeitsplatzkonzentration; Höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas Dampf oder Schwebstoff in der Luft. Von der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe.

2.3.2 Wasser

Auch die Chromgehalte von Grund- und Oberflächenwasser sind sowohl von geologischen als auch von anthropogenen Einflüssen bestimmt. Die dadurch bedingte Ungleichverteilung wird in den Weltmeeren nivelliert, deren Chromkonzentrationen zwischen 50 und 500 ng/l schwanken [5]. Im Pazifik liegt die durchschnittliche Konzentration bis in 100 Metern Tiefe bei 120 ng/l mit einem Anteil von 82 % Cr(VI). In größeren Tiefen liegt die Konzentration um die 160 ng/l mit annähernd 90 % an der sechswertigen Form [11]. Auch andere Forscher [12] stellten eine Zunahme der Chrom(VI)-Konzentration mit der Meerestiefe fest und schlossen auf eine Remobilisierung aus den Sedimenten des Meeresbodens durch katalytische Oxidation an Mangan(IV)oxiden.

Im Rhein wurde – ohne Abtrennung der suspendierten Partikel – 10 µg/l Chrom gefunden [13]. Nach Abtrennung der suspendierten Anteile durch Zentrifugieren wurden nur 0,7 µg/l gefunden [14]. *Cutshall* und Mitarbeiter [15] stellten fest, daß jegliches Chrom(III) in Flüssen an Partikel gebunden wird und sedimentiert, wohingegen Cr(VI) in Lösung bleibt und eine Reduktion, wenn überhaupt, nur sehr langsam erfolgt.

Andere Untersuchungen [16] dagegen fanden im Rhein bei Koblenz von 0,51 µg/l Chrom nach Membranfiltration (0,45 µm) einen Anteil von 88 % Cr(III).

Für Trinkwasser gilt in den meisten Ländern ein von der WHO vorgeschlagener Grenzwert von 50 µg/l. Für die Einleitung von Abwasser in die Kanalisation gilt in Deutschland ein Grenzwert von 4 mg/l an Chrom(III) und 0,5 mg/l an Chrom(VI) und für die Einleitung in ein Gewässer 2 mg/l Cr(III) bzw 0,1 mg/l Cr(VI) [6].

Die Konzentration von Chrom-Spezies in Sicker- und Grundwasser, aber auch in Oberflächenwasser wird durch Redoxreaktionen, Lösungs- und Fällungsvorgänge sowie durch Adsorption und Desorption bestimmt [17]. Abbildung 2 stellt diese Mechanismen schematisch dar

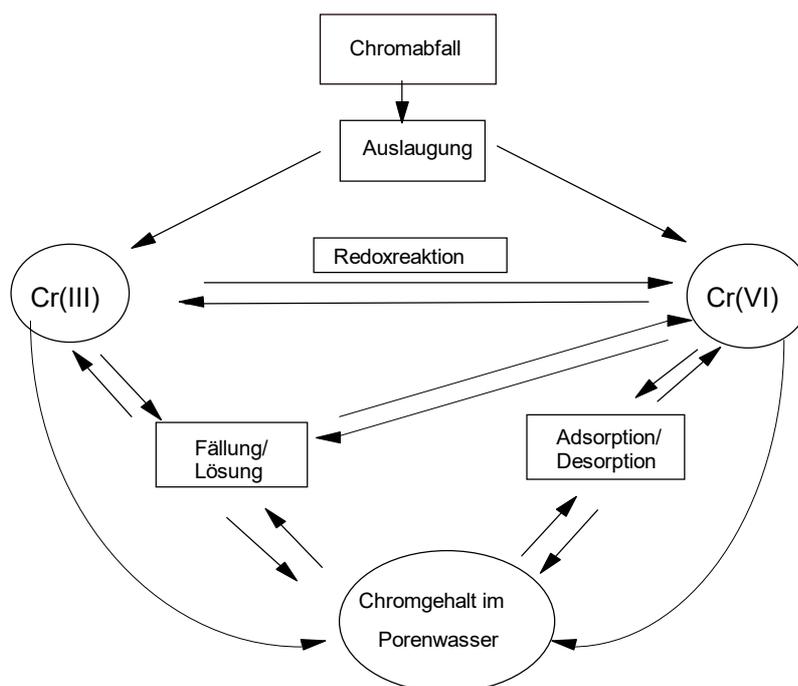


Abbildung 2: Chrom im Boden, nach [17]

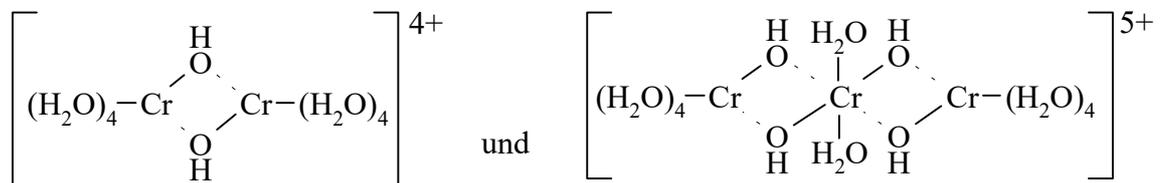
Chrom(III) kann zu Chrom(VI) oxidiert werden, was in natürlicher Umgebung hauptsächlich durch Mangandioxid geschehen kann.

Viele Reduktionsmittel wie Eisen(II), organisches Material oder Sulfide vermögen Chrom(VI) zu reduzieren.

Die Konzentration von Cr(III) in Wasser wird hauptsächlich durch Fällungs- oder Lösungsreaktionen bestimmt, die von Cr(VI) in annähernd neutralem bis saurem Milieu zusätzlich noch durch Adsorption und Desorption.

Chrom(III) bildet stabile Hydroxokomplexe und verhält sich amphoter.

Bei pH 4 liegen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ gleichverteilt vor, zwischen pH 6 und pH 11,5 ist die unlösliche $\text{Cr}(\text{OH})_3$ Form vorherrschend, oberhalb von pH 12 bildet sich $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Die Löslichkeit von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ im pH- Bereich von 6 bis 12 liegt unterhalb des Trinkwassergrenzwerts. Polynukleare Hydroxokomplexe wie



tragen bei den niedrigen natürlichen Chromkonzentrationen nicht nennenswert zum löslichen Chromanteil bei. Unter den Liganden wie Hydroxid, Sulfat, Nitrat und Carbonat in den in Gewässern üblichen Konzentrationen bildet das Hydroxidion die stabilste Komplexbindung. Eisen/Chrom- Mischhydroxide besitzen eine noch geringere Löslichkeit [18],

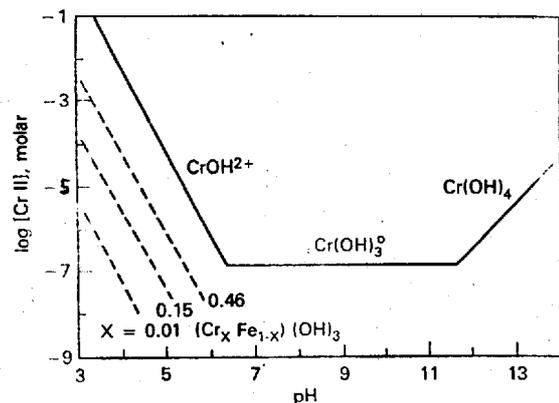


Abbildung 3: Cr(III)-Spezies

wie man in Abbildung 3 sehen kann. Aufgrund seiner hohen Konzentration in der Umwelt ist Eisen ein löslichkeitsbestimmender Faktor für Chrom(III).

Das Eh³/pH-Diagramm (Abbildung 4) zeigt die überwiegend auftretende Cr-Spezies in Wasser und ihre Redoxstabilität. Es gilt für Gleichgewichtsbedingungen.

Die vorherrschende Chrom(VI)-Spezies zwischen pH 1 und pH 6 ist HCrO_4^- und über pH 6 CrO_4^{2-} . Die

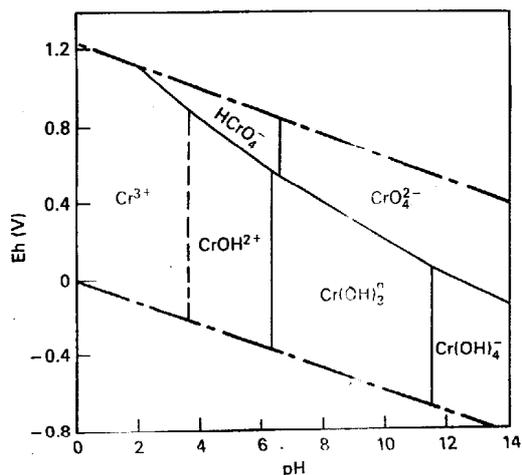
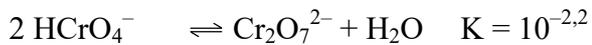
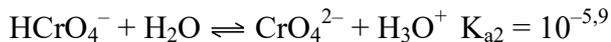


Abbildung 4: Eh/pH-Diagramm

³Eh: Redoxpotential einer Lösung, gemessen zwischen einer Platinelektrode und einer Standard-Wasserstoffelektrode

Bildung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bzw. HCr_2O_7^- erfordert Konzentrationen $> 1 \cdot 10^{-2}$ M



Die meisten Chrom(VI)-Verbindungen sind leicht löslich. Unter sauren bis leicht alkalischen Bedingungen kann Chromat durch Hydroxidgruppen an der Oberfläche von Mineralen, wie Aluminium- oder Eisenoxiden adsorbiert werden [19]. An diesen Feststoffen nimmt die Adsorption mit fallendem pH durch Protonierung der Hydroxylgruppen zu. Die Adsorption hängt vom Mineral selbst ab und ist an Eisenoxiden am größten. Sie ist abhängig von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze und somit auch von der Korngröße des adsorbierenden Materials und von der Konzentration konkurrierender Anionen wie Sulfat oder Carbonat [20,21].

Chrombedingte ökologische Schadensfälle sind aus Balten und Baltimore bekannt [5], wo durch Auslaugung von Deponieschlamm Chrom in Fluß und Meer gelangten und dort das ökologische Gleichgewicht empfindlich störten. Grundwasserschadensfälle durch Leckagen in den Bädern eines Galvanikbetriebes [22] und durch Eindringen von chromathaltiger Holzimprägnierlösung in den Boden [23] sind bekannt.

2.3.3 Boden

Boden ist der Teil der Erde, der nach unten von festem Gestein (Lithosphäre) und nach oben von der Atmosphäre, Pflanzen oder Bauwerken begrenzt ist.

Der Boden besteht aus einem drei-Phasen-System: Feststoffe bilden das Gerüst (50 Vol %) und die Poren sind gefüllt mit Bodenlösung und Gas.

Aus unterschiedlichen Ausgangsgesteinen entstehen durch Verwitterung verschiedene Böden. Man unterscheidet zwischen physikalischer, chemischer und biologischer Verwitterung.

Bei der *physikalischen* Verwitterung spielen Druckentlastung, Temperatur-, Eis-, und Frostsprengung sowie Quellung und Schrumpfung eine Rolle. Sie zerlegen die Ausgangsgesteine in kleinere Teile, ohne daß sie eine stoffliche Veränderung erfahren.

Bei der *chemischen* Verwitterung werden durch Hydratation, Hydrolyse, durch Reaktion mit Säuren und Basen, durch Oxidation oder Komplexbildung meist neue Minerale gebildet. Dabei entstehende dreiwertige Eisenoxide geben dem Boden seine charakteristische braune Farbe.

Die *biologische* Verwitterung erfolgt im Prinzip wie die physikalische und chemische, wird aber von Pflanzen oder Tieren verursacht [24].

Die natürliche Chromkonzentration in den meisten Böden reicht von 30 mg/kg bis zu 300 mg/kg. Sie kann bei Böden, die aus Serpentinegestein ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) gebildet wurden, jedoch auch Werte von über 1 300 mg/kg erreichen. Der durchschnittliche Wert für amerikanische Böden liegt bei 57 mg/kg [5,25].

Fast alles natürlich vorkommende Chrom liegt im Boden in der Oxidationsstufe +III vor, und selbst in hochchromhaltigen Serpentinböden beträgt der Anteil an löslichem Chrom(VI) nur 50 mg/kg [25].

Die Klärschlammverordnung [2] schreibt für den als Dünger ausgebrachten Schlamm einen Maximalgehalt an Chrom von 900 mg/kg Trockenmasse vor und ein Verbot des Ausbringens von Klärschlamm ab einer Bodenchromkonzentration von 100 mg/kg. Die „Länderarbeitsgemeinschaft Abfall“ [26] geht von einer akuten Gesundheitsgefährdung bei Chromkonzentrationen von 500 mg/kg Ackerboden aus und nach der Hollandliste [27] ist ein Boden ab 900 mg Chrom/kg Boden sanierungsbedürftig.

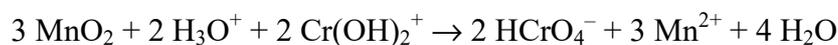
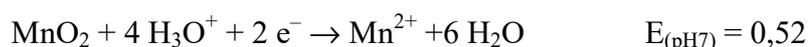
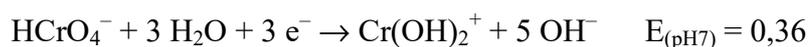
Der Transport von Chrom aus der Festphase erfolgt über die Bodenlösung. Faktoren wie pH-Wert, Sauerstoff- oder Kohlendioxidgehalt, Löslichkeit, Kationen- oder Anionenaustauschkapazität sowie Porengröße beeinflussen das Transportverhalten [5]. Das Verhalten von Chrom im Boden wird, wie auch im Wasser, von Oxidations- und Reduktionsreaktionen, von Fällungs- und Lösungsvorgängen sowie von Adsorptions- und Desorptionsprozessen bestimmt [17].

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Verhalten von Chrom in Böden und führten je nach Bodenbeschaffenheit und Methodik zu teilweise gegensätzlichen Ergebnissen.

Bartlett und *Kimble* [28] stellten fest, daß dem Boden zugeführtes Chrom(III) nur unterhalb pH 4 löslich ist, über diesem pH bilden sich aus den Hexa-aquakomplexen unter Protonenabspaltung Hydroxokomplexe und schließlich unlösliches Chromhydroxid. Oxidation zu Chrom(VI) stellten sie in getrockneten Proben nicht fest.

In einer späteren Untersuchung [29] fanden sie für dem Boden zugeführtes Chromat spontane Reduktion in Gegenwart organischer Materials, selbst bei höheren pH-Werten. In Böden mit geringem Anteil an organischer Substanz konnte keine Reduktion beobachtet werden. Die Chromatadsorption, die in allen Böden stattfand, wurde durch Phosphatzugabe verringert. In Übereinstimmung damit schlugen sie Kaliumdihydrogenphosphat als bestes Extraktionsmittel für Chromat vor. Chromat bleibt nach ihren Untersuchungen nur mobil, wenn seine Konzentration die Reduktions- und Adsorptionskapazität des Bodens übersteigt.

Bartlett und *James* [30] beobachteten im Gegensatz zu vorigen Untersuchungen durchaus Oxidation von Chrom(III), welches frischen Bodenproben zugegeben wurde, selbst bei pH-Werten unter fünf, und daran anschließend sehr langsame Reduktion. Atmosphärischer Sauerstoff vermag Chrom(III) in einer gerührten Suspension nur im pH Bereich über neun zu oxidieren, nicht jedoch unter natürlichen Bedingungen. *Bartlett* und *James* stellten fest, daß Oxidation nicht auftrat in Böden mit geringen Mangangehalten, und nicht in sehr sauren Böden, in denen Mangan bevorzugt reduziert vorliegt. Sie fanden eine Korrelation zwischen der Menge an oxidiertem Chrom(III) und den extrahierbaren reduzierten Mangan(II)-Anteilen. Sie folgerten daraus, daß Manganoxide mit ihrer negativen Oberflächenladung Cr(III)-Kationen zuerst adsorbieren und dann oxidieren können.



Die Oxidation von Mangan(II) erfolgt langsam durch Bodenmikroorganismen.

Nach diesen Erkenntnissen müssen auch Chrom(III) belastete Deponien als Chromatkontaminationsquelle für Grund und Oberflächenwasser in Betracht gezogen werden.

Weitere Forschungen von *James* und *Bartlett* [31,32] beschäftigten sich mit dem Verhalten von Chrom in Chrom(III)-haltigen Böden bei Zugabe von Komplexbildungsreagenzien. Sie fanden, daß gealtertes, praktisch unlösliches Chromhydroxid zu geringen Teilen wieder mobilisiert werden kann, und daß damit auch wieder eine Adsorption und Oxidation an Manganoxiden möglich wird.

Dieselben Autoren [33] untersuchten die Aufnahme von Chromat durch Böden mit unterschiedlichen pH-Werten und bestätigten die Erwartungen, daß saure Böden mehr Chrom(VI) adsorbieren können aufgrund der positiven Oberflächenladung der Aluminium- und Eisenoxide, und daß sie auch die Reduktion von Cr(VI) zu schwerlöslichem Cr(III) Hydroxid beschleunigen.

Eary und *Rai* [34] bestätigten die Oxidation von Chrom(III) in Böden durch Manganoxide (Pyrolusit/ β -MnO₂) im pH Bereich zwischen 3.0 und 10.1. Sie stellten fest, daß die Oxidation unabhängig von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs war. Dies deutet eher auf eine direkte Reaktion von Chrom(III) mit Mangandioxid, als auf eine - auch diskutierte - oberflächenkatalysierte Reaktion von Cr(III) mit O₂ hin.

In einer anderen Arbeit [35] erkannten sie, daß neben organischem Material auch Eisen(II), welches unter sauren Bedingungen aus Mineralen herausgelöst werden kann, Chromat reduziert und das dreiwertige Chrom als Kopräzipitat ausfällt und im Boden festsetzt.

Masscheleyn et al. [36] untersuchten Chrom-Spezies, Umwandlung und Löslichkeit in Überschwemmungswasser über einem Feuchtgebiet in Avoyelles Parish, LA. Sie stellten fest, daß in etwa zwei Tagen die Hälfte des gelösten Chromats reduziert wurde und außerdem die Konzentration von Cr(III) im Flutwasser höher war, als aus Löslichkeitsdaten berechnet. Die Ausfällung von Cr(III) wurde durch Bildung löslicher Komplexe verzögert, die nachfolgend an Partikeln adsorbiert wurden und sedimentierten.

Das et al. [37] suspendierten unterschiedliche getrocknete Bodenproben unter Zugabe von CrCl₃ · 6 H₂O und Kaliumdichromat. Bereits nach 12 Stunden wurde in der Lösung der Suspension, der Cr(III) zugegeben wurde, kein Chrom mehr gefunden.

Die Chromkonzentration von Lösungen chromatversetzter Suspensionen nahm in charakteristischer Weise für jeden Boden ab, wobei Zugabe von Eisen(II)sulfat die Abnahme beschleunigte. Die Versuche zeigen, daß verschiedene Böden Chromat unterschiedlich schnell reduzieren, und daß Cr(III) anschließend ausfällt oder an festen Bodenbestandteilen adsorbiert wird.

Nach Zufuhr von Gerbereischlamm, der schwerlösliches Chrom(III)hydroxid enthält, analysierten *Bruce* und *Bartlett* [32] einen Monat lang zunehmend lösliches Chrom(VI) im Boden. *Lollar* und *Kallenberger* [38] stellten nach fünfjährigen Feldversuchen mit Gerbereischlämmen dagegen keine Oxidation fest.

2.3.4 Mensch, Tier und Pflanze

Chrom ist ein wichtiges Spurenelement für Mensch und Säugetier, nicht jedoch für Pflanzen. Der Mensch enthält etwa 5 - 20 mg Chrom [6]. Komplex gebundenes Chrom(III) ist ein Bestandteil

des Glukosestoffwechsels, sein Fehlen führt zu Diabetes. Chrommangel begünstigt Arteriosklerose. Die angemessene tägliche Chromaufnahme sollte für einen Erwachsenen zwischen 50 und 200 µg/Tag liegen [39].

Sechswertiges Chrom dagegen ist stark toxisch.

Anfang letzten Jahrhunderts bereits wurden Chrom(VI)-Verbindungen als starker Hautreizstoff erkannt, der Geschwüre verursachen kann. Bei Arbeitern, die Chromsäuredämpfen ausgesetzt waren, war häufig eine Perforation der Nasenscheidewand zu beobachten. Seit 1935 wird auf ein erhöhtes Lungenkrebsrisiko in Zusammenhang mit beruflicher Exposition von Chrom(VI)-Verbindungen hingewiesen. Bronchialkarzinome traten gehäuft bei Beschäftigten in der chromat-erzeugenden und verarbeitenden Industrie auf. Schweißen rostfreien Stahls und der Umgang mit Chrompigmenten birgt ein nicht zu unterschätzendes Gesundheitsrisiko. Allergische Hautreaktionen sind auch eine Folge des beruflichen Umgangs mit Chromverbindungen. Hautsensibilisierungen können unter anderem durch Rostschutzmittel in Klimaanlageanlagen, Ätzlösungen in der Lithographie, durch Grundierungen für Metallanstriche und Holzschutzmittel hervorgerufen werden [5].

Chromat kann besser vom Darm aufgenommen werden als Chrom(III) und durchdringt Zellwände. Dort kann es durch seine Oxidationskraft den Zellkern direkt schädigen und in seiner reduzierten Form komplex an die DNA gebunden werden. Durch die Veränderung der Erbsubstanz kann es zu unkontrolliertem Zellwachstum und somit zu Krebs kommen.

Die Speicherung von Chrom im Organismus ist gering. Das für den Glukosestoffwechsel nötige Chrom(III) wird in kleinen Mengen in der Leber gespeichert. Sechswertiges Chrom wird vom Organismus reduziert. Höhere Chromkonzentrationen finden sich nur im Haar und bei chronischer Schädigung in der Lunge.

Chrom(VI)-Verbindungen sind 10 bis 100mal giftiger als Chrom(III)-Verbindungen. Die LD_{50}^4 beträgt bei der Ratte für Chrom(III)-Verbindungen 1900 bis 3300 mg/kg BW⁵ und für Natriumchromat 50 bis 100 mg/kg BW [5]. Eine einmalige Aufnahme von 0,5 bis 1 g Kaliumdichromat wirkt für den Menschen tödlich. Als Antidot bei oraler Chromateinnahme eignet sich Ascorbinsäure, die reduzierend wirkt. Über die akute Toxizität von Chrom(III) ist wenig bekannt. 35 bis 350 g Chromsulfat sollen beim Menschen noch keine toxische Wirkung zeigen [6].

Die Cytotoxizität von Chrom(VI) ist 100 bis 1000mal höher.

Hautreizungen werden vor allem durch lösliche Chromate hervorgerufen.

Chromate in Wasser sind stark fischgiftig. LC_{50} -Werte liegen zwischen 17 und 400 mg/l für Fische und zwischen 0,032 und 6,4 mg/l für Algen. Die Verträglichkeitsgrenze für Chrom(III) beträgt bei Fischen 42 mg/l [6].

Fisch und Fleisch enthalten einige hundert µg/kg Chrom [40].

⁴ LD_{50} : Letale Dosis; die aufgenommene Stoffmenge, welche bei der Hälfte der Versuchstiere zum Tode führt.

⁵ BW: Körpergewicht (Bodyweight).

Kulturpflanzen enthalten durchschnittlich 0,2 bis 1 mg/kg Chrom in der Trockenmasse. Chrom(III) ist im Boden nur sehr gering pflanzenverfügbar, Chrom(VI) wird dagegen deutlich besser aufgenommen, verbleibt aber überwiegend gelöst in den Vakuolen der Pflanzenwurzeln. Erst bei höheren Konzentrationen werden die Wurzeln geschädigt und der Chromgehalt der restlichen Pflanzenteile nimmt zu. Bei Chrom(VI)-Konzentrationen von 750 mg/kg Boden sterben Haferpflanzen ab [41].

Haamann [3] konnte keine signifikanten Unterschiede in der Chromkonzentration von Getreide, Mais und Rüben auf einem mit Gerbereischlamm gedüngten Boden zu den für diese Pflanzen üblichen Konzentrationen feststellen. Er berechnete Transferfaktoren⁶ von 0,002 bis 0,043. Nur an einer extrem belasteten Stelle (5 700 bis 17 000 mg/kg Boden) fand er Konzentrationen von 18,7 mg/kg Trockenmasse in Maisblättern, und damit eine 70fach erhöhte Chromkonzentration an bereits geschädigten Pflanzen.

3 Analytik von Chrom

Bei der Auswahl der Analyseverfahren ist auf eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit sowie auf die Anwendbarkeit der Methode bei der speziellen Probenzusammensetzung zu achten. Auch Handhabung, Kosten und der benötigte Zeitaufwand sind zu berücksichtigen.

Es gibt zahlreiche Methoden, die zur Analyse von Chrom geeignet sind, doch die wenigsten sind in der Lage, zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen von Chrom zu unterscheiden.

Atomabsorptionsspektroskopie (Flammen- oder Graphitrohrtechnik) ist die am häufigsten eingesetzte Methode zur quantitativen Analyse von Chrom [5], aber ebenso wie die plasmaangeregte Atomemissionsspektroskopie (**ICP-AES**), die Röntgenfluoreszenzanalyse (**XRF**), die Neutronenaktivierungsanalyse (**NAA**) oder die Funkenquellen-Massenspektroskopie (**SSMS**) erlaubt dieses Verfahren keine Aussage über die Wertigkeit des Chroms. Klassische Methoden wie **Gravimetrie**, **Iodometrie** und potentiometrische **Titration** sind zwar spezifisch, aber zu unempfindlich für Spurenanalytik.

Mit der **Polarographie**, einem elektrochemischen Verfahren, läßt sich Chrom(VI) in Anwesenheit von Chrom(III) bei niedrigen Nachweisgrenzen spezifisch detektieren. Auch die **Spektralphotometrie** bietet die Möglichkeit Chrom(VI) neben Chrom(III) spezifisch nachzuweisen.

Die oxidationsstufenspezifische Trennung und anschließende Bestimmung der Spezies ist eine weitere Möglichkeit, den Gehalt von Cr(III) und Cr(VI) in Proben zu ermitteln. Dazu eignen sich **chromatographische Verfahren** wie Gaschromatographie flüchtiger Chromkomplexe, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Ionenchromatographie, aber auch **Ionenaustausch**, flüssig-flüssig-**Extraktion** oder **Mitfällung**.

⁶ Transferfaktor: Konzentration des betrachteten Stoffes in der Pflanze/Konzentration im Boden.

3.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Atomabsorptionsspektroskopie beruht auf dem Prinzip des Übergangs von Atomen eines Elements aus dem Grundzustand in definierte angeregte Zustände durch Absorption von Strahlung bestimmter Wellenlängen.

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu = (h \cdot c) / \lambda$$

E_1 : Energie des angeregten Zustandes
 E_0 : Energie des Grundzustandes
 h : Planck'sches Wirkungsquantum
 c : Lichtgeschwindigkeit
 λ : Wellenlänge

Die zu analysierende Probe wird durch thermische Energie atomisiert. Der entstandene Atomdampf wird mit Licht derjenigen Wellenlänge durchstrahlt, das die Atome anregen kann. Da der Strahlengang und die Schichtdicke der Atomwolke konstant gehalten werden können, ist die Extinktion nach dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz der Konzentration proportional:

$$E = \log(I_0 / I_1) = k \cdot c \cdot d$$

E : Extinktion
 I_0 : Lichtintensität vor Probenzugabe
 I_1 : Lichtintensität nach Probenzugabe
 k : Extinktionskoeffizient
 c : Konzentration
 d : Schichtdicke

Als Lichtquellen dienen in der Regel elementspezifische Hohlkathodenlampen im sichtbaren bis ultravioletten Spektralbereich (200 - 850 nm).

Als thermische Energiequelle dient in der Flammen-AAS meist eine Luft- oder Lachgas-Acetylen Flamme (2300 - 2750 °C). In der Graphitrohrofentechnik (GF-AAS) wird die Probe in einem elektrisch beheizten Graphitrohr atomisiert. Das Graphitrohr wird vom Lichtbündel des Atomabsorptionsspektrometers durchstrahlt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt u.a. in der vollständigen Verdampfung der Probe und in der längeren Verweilzeit der Atome im Strahlengang, was zu einer deutlichen Verbesserung des Nachweisvermögens führt.

Die Extinktion für Chrom wird bei Wellenlängen von 357,9 nm oder bei 424,4 nm gemessen.

3.2 Atomemissionsspektroskopie

Die **Atomemissionsspektroskopie** beruht auf dem Prinzip des Übergangs von Atomen eines Elements aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand unter Emission von Strahlung bestimmter Wellenlänge. Das zu analysierende Element wird durch thermische Energie einer Flamme, durch elektrische Energie eines Lichtbogens oder Funkens oder durch ein Plasma atomisiert und angeregt.

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der AAS liegt in der Möglichkeit der simultanen Multi-elementbestimmung. Bei Verwendung eines Plasmas als Anregungsquelle mit Temperaturen von über 5000 °C lassen sich Matrixeinflüsse erheblich reduzieren.

3.3 Spektralphotometrie (Kolorimetrie)

Die **Spektralphotometrie** beruht auf der optischen Anregung von Elektronenübergängen in Molekülen in Lösung oder in der Gasphase. Anders als bei der AAS werden die Elektronenübergänge in zahlreiche Rotations- und Schwingungszustände aufgespalten. Wechselwirkungen mit dem Lösemittel führen zu relativ breiten Absorptions- oder Fluoreszenzmaxima und -minima.

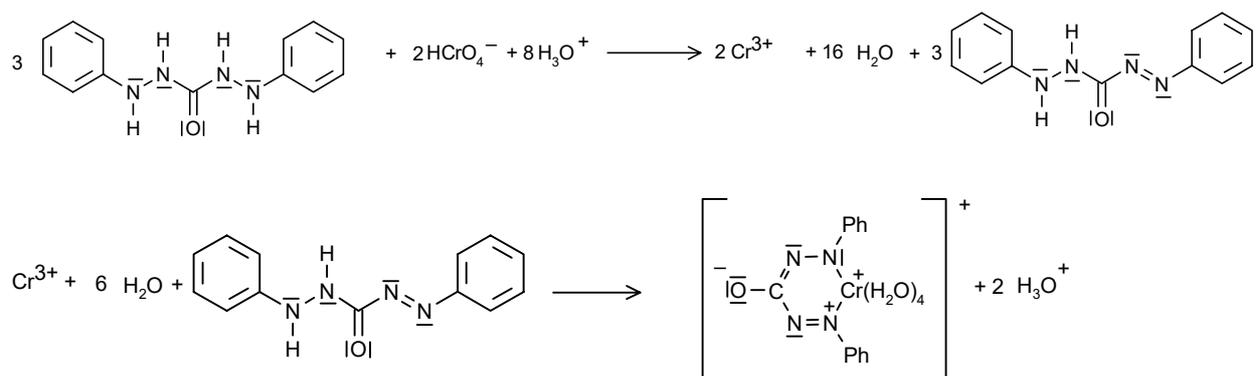
Wäßrige Chromat- und Dichromatlösungen absorbieren im ultravioletten bis violetten Bereich des Spektrums. Chromatlösungen sind gelbgefärbt und haben ein Absorptionsmaximum bei 370 nm, Dichromatlösungen besitzen zwei Absorptionsmaxima bei 350 nm und 450 nm und sind orange.

Jie und *Jiang* [42] beschreiben eine spektrofluorometrische Methode, bei der sie zu schwefelsauren Cr(VI)-Lösungen 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure geben und die Extinktion und Emission des Reaktionsproduktes bei 360 nm und bei 450 nm messen. Die fluoreszierende Spezies ist bisher noch nicht bekannt. Das IR-Spektrum ähnelt aber dem von p-Benzochinon. Gute Meßergebnisse erzielen sie im Bereich von 260 µg/l bis 780 µg/l



Für die kolorimetrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels Diphenylcarbazid gibt es ein normiertes Verfahren nach den DEV⁷ [43].

Die hohe Spezifität der Reaktion beruht auf der Oxidation des Diphenylcarbazids zum Diphenylcarbazon durch Chrom(VI) und simultaner Bildung eines Chrom-Diphenylcarbazon-komplexes.



Der entstehende Komplex läßt sich bei 550 nm detektieren. Mit der Beseitigung möglicher Störungen, die matrixbedingt auftreten können, beschäftigte sich *Reinhold* [44]. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 30 µg/l.

⁷ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammanalytik

3.4 Voltammetrie

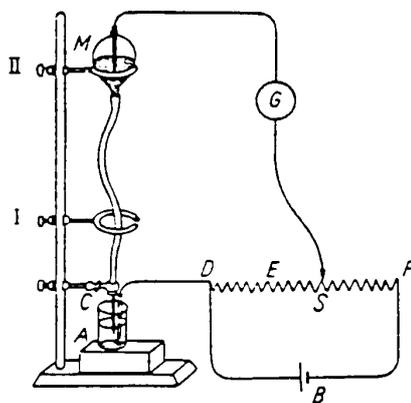
Die in ihren Ursprüngen auf *Heyrovský* (1922) zurückgehende elektrochemische Analysenmethode besteht in der Aufnahme von diffusionskontrollierten Strom-Spannungskurven bei der Reduktion bzw. Oxidation der zu untersuchenden Substanz (des Depolarisators) an der Phasengrenze Elektrode/Lösung.

3.4.1 Polarographie

Polarographie ist der Spezialfall der Voltammetrie, bei der die Messungen an einer tropfenden Quecksilberelektrode ausgeführt werden.

3.4.1.1 Grundlagen und Geschichte

Der **erste Polarograph** [45] bestand aus einer Glaskapillare von 0,1 mm Innendurchmesser, die über einen Schlauch mit einem Quecksilbervorratsgefäß verbunden war. Über die Höhe des Vorratsgefäßes ließ sich die Tropfzeit des Quecksilbers regulieren. Sie betrug zwischen drei und sechs Sekunden. Die notwendige kontinuierlich anwachsende Spannung lieferte ein Akkumulator, der über eine Kohlrausch-Walze mit der Elektrode des Polarographen verbunden war. Als Gegenelektrode diente der Quecksilbersee am Boden des Analysegefäßes. Der Strom wurde über ein in den Stromkreis geschaltetes Galvanometer abgelesen und manuell graphisch gegen die eingestellte Spannung aufgetragen. Eine solche Messung dauerte noch mehrere Stunden. In Abbildung 5 ist die erste Polarographieanordnung dargestellt.



- B: Akkumulator
- C: Kapillare
- D E F S: Kohlrauschwalze
- A: Meßzelle
- G: Galvanometer
- M: Quecksilber-Vorratsgefäß

Abbildung 5: Polarographieanordnung nach *Heyrovský*

Diese Meßanordnung wurde 1924 von *Heyrovský* und *Shikata* [46] verbessert, indem nun die Kohlrauschwalze mit einer Trommel mit Photopapier verbunden und mechanisch angetrieben wurde. Durch ein Spiegelgalvanometer konnte nun das Polarogramm auf dem Photopapier automatisch aufgezeichnet werden, was die Meßzeit auf zehn Minuten verkürzte.

Die Verwendung von **Quecksilber als Elektrodenmaterial** anstelle von Festkörperelektroden bietet zahlreiche Vorteile [47, 48]:

- Quecksilber besitzt Edelmetallcharakter und verhält sich in den meisten Meßlösungen indifferent.
- Quecksilber weist eine hohe Wasserstoffüberspannung auf und erlaubt somit auch Messungen bei stark negativen Potentialen (bis zu $-2,3$ V)
- Quecksilber besitzt eine gute elektrische Leitfähigkeit
- Durch regelmäßiges Abtropfen wird die Elektrodenoberfläche ständig erneuert, so daß eine spezielle Reinigung entfällt
- Oberflächeneigenschaften bleiben gut reproduzierbar

Wird an eine Meßzelle ein Gleichstrom angelegt, so kann der **Stofftransport an die Arbeitselektrode** grundsätzlich durch drei verschiedene Prozesse erfolgen:

- durch **Diffusion** (Stofftransport wegen eines vorhandenen Konzentrationsgradienten)
- durch **Migration** (Wanderung der Ionen im elektrischen Feld / Überführung)
- durch **Konvektion** (Stofftransport durch Strömungseinflüsse)

Damit reine Diffusionsströme ohne Konvektionseinflüsse erhalten werden, wird die Lösung in der Meßzelle während der Aufnahme eines Polarogramms nicht gerührt, oder durch Rühren werden konstante Strömungen eingestellt.

Um die Migration auf vernachlässigbar kleine Werte zu beschränken, wird ein Leitelektrolyt, der im entsprechenden Spannungsbereich elektrochemisch inaktiv ist, im Überschuß zur Meßlösung zugesetzt. Der Leitelektrolyt erhöht zudem die Leitfähigkeit der Analysenlösung, so daß der Spannungsverlust ($i \cdot R$) zwischen Arbeits- und Hilfselektrode klein bleibt.

Das Potential der Arbeitselektrode kann (z. B. gegen Spannungsverluste in aprotischen Lösemitteln) in einer **drei-Elektroden-Anordnung** auf eine dritte, unveränderliche Bezugselektrode (auch Referenzelektrode) bezogen werden und elektronisch mittels eines Potentiostaten konstant gehalten werden. Der gemessene Strom fließt hier nur zwischen Arbeitselektrode und Hilfselektrode (Gegenelektrode) und die Referenzelektrode dient bei stromloser Messung nur der Ermittlung des Potentials.

Unter den genannten Bedingungen haftet nach *Nernst* eine **stationäre Diffusionsschicht** von einigen μm Dicke auf der Oberfläche der Arbeitselektrode. In dieser Schicht wird der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion bestimmt. Innerhalb der Diffusionsschicht stellt sich wegen der ständigen Entfernung von Depolarisator durch elektrolytische Abscheidung oder Umsetzung ein lineares Konzentrationsgefälle ein.

Werden bei hinreichender Spannung alle an die Elektrode gelangenden Depolarisatorpartikel sofort elektrolysiert, dann stellt sich zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung ein maximales Konzentrationsgefälle ein. Der nun fließende Strom (Diffusionsgrenzstrom i_D) wird allein von der Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators an die Elektrodenoberfläche bestimmt.

Der **Diffusionsgrenzstrom** (oder auch Faraday-Strom) ist somit die analytische Kenngröße der Polarographie. Er kann mit Hilfe der Ilcovic-Gleichung berechnet werden [49,50]:

$$i_D = 0.627 z F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

z: Anzahl der übertragenen Elektronen

F: Faraday-Konstante

D: Diffusionskoeffizient des Depolarisators

m: Ausfluß des Quecksilbers in g/s

t: Tropfzeit

c: Konzentration des Depolarisators

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß der Diffusionsgrenzstrom i_D proportional zur Depolarisatorkonzentration ist. Daher kann man aus der Stufenhöhe eines Polarogramms (siehe Abbildung 6) auf die Konzentration der elektroaktiven Substanz schließen. Der Wendepunkt der Strom-Spannungskurve wird als Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) bezeichnet und ist charakteristisch für jede elektroaktive Substanz im jeweiligen Lösemittel.

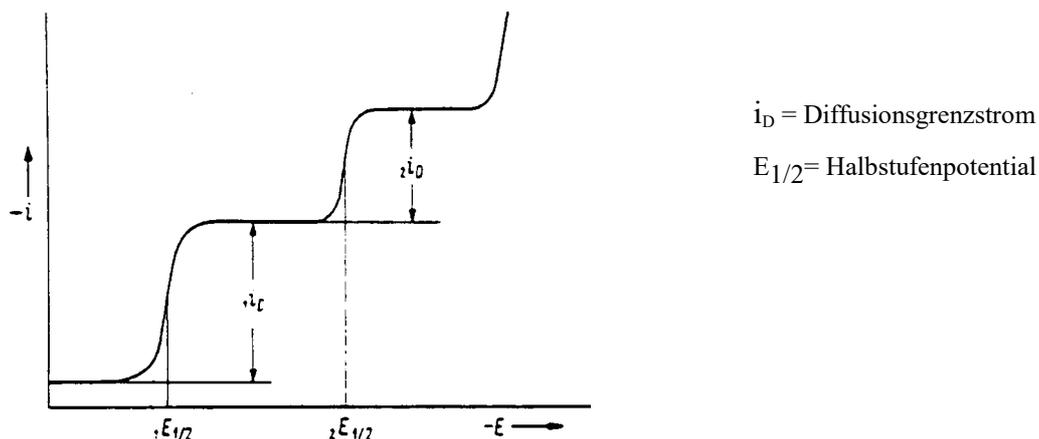


Abbildung 6: Schema polarographischer Stufen eines binären Depolarisatorgemisches

Der **Gesamtstrom** I_G , welcher durch die polarographische Zelle fließt, setzt sich aus zwei Teilströmen zusammen:

- a) dem **Faraday'schen Gleichstrom** i_F , der dem durch die elektrochemische Reaktion hervorgerufenen Diffusionsstrom i_D entspricht und
- b) dem **Grundstrom** i_{Grund} .

$$i_G = i_F + i_{\text{Grund}}$$

Der **Grundstrom** i_{Grund} besteht zum Großteil aus dem **Kapazitätsstrom** i_C und dem **Reststrom** i_R , der durch vorhandene Verunreinigungen hervorgerufen wird.

$$i_G = i_C + i_R$$

Durch Aufladen einer elektrochemischen Doppelschicht, die sich bei jedem Hg-Tropfen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt neu bildet, fließt ein kapazitiver Strom i_c , ähnlich dem Strom, der beim Aufladen eines Kondensators mit wachsender Kapazität fließt. Dieser gewinnt an störendem Einfluß, wenn die Depolarisatorkonzentration und damit auch der Diffusionsgrenzstrom gegen null geht.

Um reproduzierbare Meßergebnisse zu erzielen, müssen diese Kapazitätsströme eliminiert werden. Der Kapazitätsstrom ist am Anfang des Tropfenlebens am größten und nimmt zum Ende hin mit $t^{-1/3}$ ab. Da der Diffusionsstrom zum Ende des Tropfenlebens mit $t^{1/6}$ ansteigt, ist das Verhältnis $i_D : i_c$ am Ende des Tropfenlebens am günstigsten. Mißt man den Strom in einem kurzen Zeitintervall (Tastintervall) gegen Ende des Tropfenlebens, kann man den Anteil des Kapazitätsstroms weitgehend vernachlässigen.

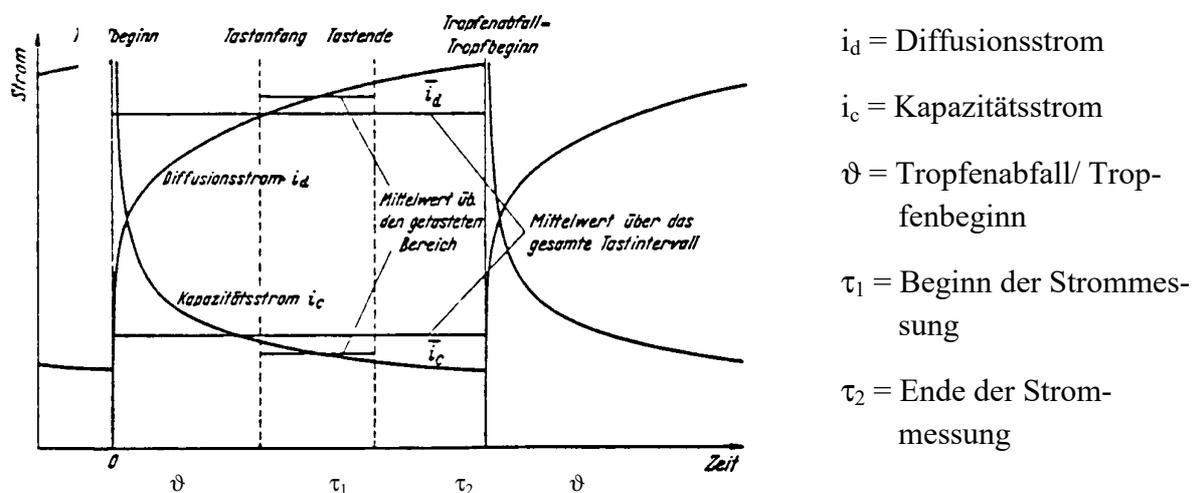


Abbildung 7: i/t -Diagramm für einen Quecksilbertropfen bei konstantem Elektrodenpotential

3.4.1.2 Polarographische Meßmethoden

3.4.1.2.1 Gleichstrompolarographie

Die **Gleichstrompolarographie** (DC-Polarographie) oder auch Normalpolarographie ist die Methode, mit der *Heyrovský* im Jahre 1922 die Polarographie als elektrochemische Analyse-methode begründete.

Eine mit der Zeit monoton zunehmende Gleichspannung U wird an eine Quecksilbertropfelektrode (als Kathode) und eine Gegenelektrode (als Anode) angelegt. Der daraus resultierende Strom i wird in Abhängigkeit von der angelegten Spannung registriert und in einem i/U -Diagramm dargestellt.

Moderne Polarographen arbeiten nach einer drei-Elektroden-Anordnung. Als Referenzelektrode kann eine Ag/AgCl-Elektrode eingesetzt werden, deren Potential durch das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorid gegeben ist. Als Gegenelektrode findet z. B. ein Platindraht oder eine Glas-kohlenstoffelektrode Verwendung.

3.4.1.2.2 Tastpolarographie

Bei der **Tastpolarographie** wird der Strom nicht während des gesamten Tropfenlebens gemessen, sondern nur während eines kurzen Intervalls Δt am Ende des Tropfenlebens. Auf diese Weise läßt sich der Einfluß des Kapazitätsstromes I_C minimieren (siehe auch Abbildung 7).

3.4.1.2.3 Rapidpolarographie

Die Tropfzeit des Quecksilbers und somit auch die Meßdauer eines Polarogramms kann durch mechanisches Abschlagen der Quecksilbertropfen von der DME (Dropping Mercury Elektrode) verkürzt werden. Dieses Verfahren nennt man **Rapidpolarographie**.

3.4.1.2.4 DC-Tast-Rapidpolarographie

Die **DC-Tast-Rapidpolarographie** kombiniert die Gleichstrom-Tast- und Rapidpolarographie.

3.4.1.2.5 Normal-Pulspolarographie (NP oder NPP)

Einer fest einstellbaren Pulsbasissspannung werden einzelne Rechteckimpulse überlagert, deren Amplituden mit der Zeit monoton zunehmen. An jeden Tropfen wird nur ein Impuls angelegt.

Der Vorteil der **Normal-Pulspolarographie** liegt darin, daß die Spannung zwischen den Impulsen wieder auf die Pulsbasissspannung, die tiefer als das Halbstufenpotential liegt, abfällt, und die Umgebung nicht an Depolarisator verarmt. In Abbildung 8 ist ein E/T-Diagramm aufgezeigt.

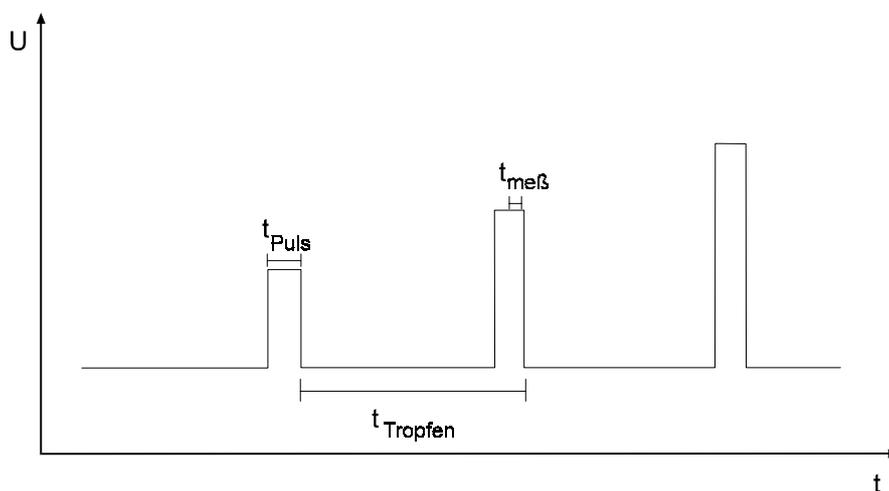


Abbildung 8: E/T-Diagramm bei der NP

3.4.1.2.6 Differential-Pulspolarographie (DP oder DPP)

Bei dieser Methode wird die Spannung von Tropfen zu Tropfen um einen bestimmten Betrag erhöht und während des Tropfenlebens konstant gehalten. Am Ende jeder Spannungsrampe wird dieser ein einzelner Rechteckimpuls überlagert. Der Strom wird kurz vor und am Ende des

Rechteckimpulses für 20 ms integriert (vgl. Abbildung 9). Die Differenz dieser beiden Signale wird in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen.

Somit mißt man in einem Bereich, in dem der Kapazitätsstrom bereits auf ein Minimum abgesunken ist.

Beim Halbstufenpotential ist die Änderung des Stromes am höchsten, es entsteht ein Maximum im Polarogramm. Um das Halbstufenpotential zu berechnen, muß zum Peakpotential E_P die Pulsamplitude ΔE_{Puls} addiert werden.

$$E_P = E_{1/2} + \Delta E_{\text{Puls}}$$

Von den bisher genannten Methoden erreicht die **Differential-Pulspolarographie** die höchste Empfindlichkeit. Sie eignet sich auch für Lösungen mit einem hohen elektrischen Widerstand.

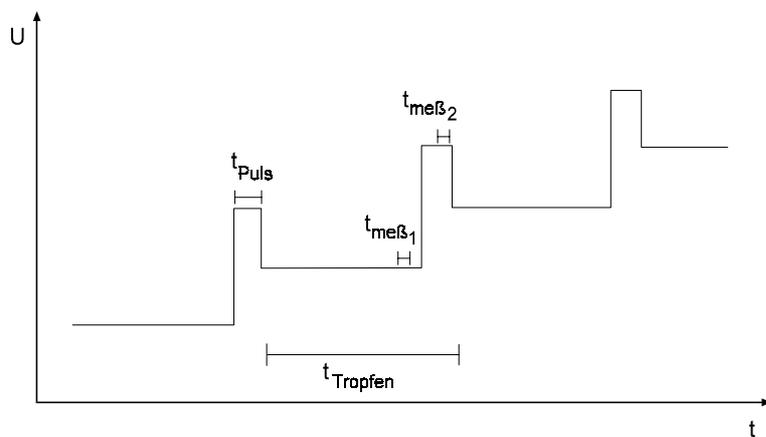


Abbildung 9: Polarographiespannung in Abhängigkeit von der Zeit bei DPP

3.4.1.2.7 Stripping-Differential-Pulspolarographie

Die **Stripping-Differential-Pulspolarographie** ist eine Bestimmungsmethode, die in zwei aufeinanderfolgenden Schritten abläuft:

Vor der eigentlichen Messung werden in einem ersten *Anreicherungsschritt* alle zu analysierenden Substanzen gemeinsam bei konstant hohem negativen Potential reduziert und in einem Quecksilbertropfen angereichert. Im zweiten *Stripping-Schritt* wird die Strom-Spannungskurve des Reoxidationsvorganges aufgenommen.

Anreicherungsschritt:



Stripping-Schritt:



Die Stripping-Differential-Pulspolarographie liefert bei gleichbleibendem Grundstrom bis zu drei Zehnerpotenzen größere Faraday-Ströme als die klassische Polarographie. Dadurch ist es gelun-

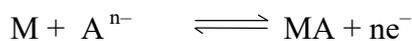
gen, je nach Anreicherungszeit und verwendetem Polarographen in der Metallspurenanalytik bis in den ppt-Bereich vorzudringen.

Die oben beschriebene Methode wird aufgrund der Richtung des im Stripping-Schritt angelegten Potentials als „*Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*“ (DPASV) bezeichnet.

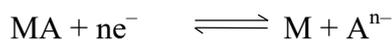
Die „*Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry*“ (DPCSV) läuft analog in zwei Stufen ab:

Im Anreicherungsschritt wird die zu bestimmende Substanz durch Anlegen eines positiven Potentials oxidiert und als unlöslicher Film auf der Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) abgeschieden. Durch Umkehr des Potentials wird die abgeschiedene Substanz wieder reduziert. Der gemessene Strom ist analog zur DPASV konzentrationsabhängig.

Anreicherungsschritt



Stripping-Schritt



Hierbei ist M das Elektrodenmaterial und A^{n-} die zu analysierende Substanz.

Mit diesem Verfahren lassen sich Halogenide, aber auch zahlreiche organische Substanzen nachweisen, die unlösliche Verbindungen mit dem Elektrodenmaterial bilden.

3.4.1.2.8 Wechselstrompolarographie (AC oder ACP)

Der kontinuierlich wachsenden Gleichspannung wird eine sinusförmige Wechselspannung kleiner konstanter Amplitude und niedriger Frequenz überlagert (vgl. Abbildung 10). Dies bewirkt einen Wechselstromanteil im gemessenen Gesamtstrom der Zelle, welcher herausgefiltert werden kann. Dieser Wechselstrom wird in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung registriert. Da bei einem Halbstufenpotential der Wechselstrom die größte Amplitude erreicht, entsteht ein Polarogramm mit einer geraden Grundlinie und Strommaxima (Peaks). Das Wechselstrommaximum nimmt jedoch mit steigender Irreversibilität des ihn verursachenden Redox-Vorganges

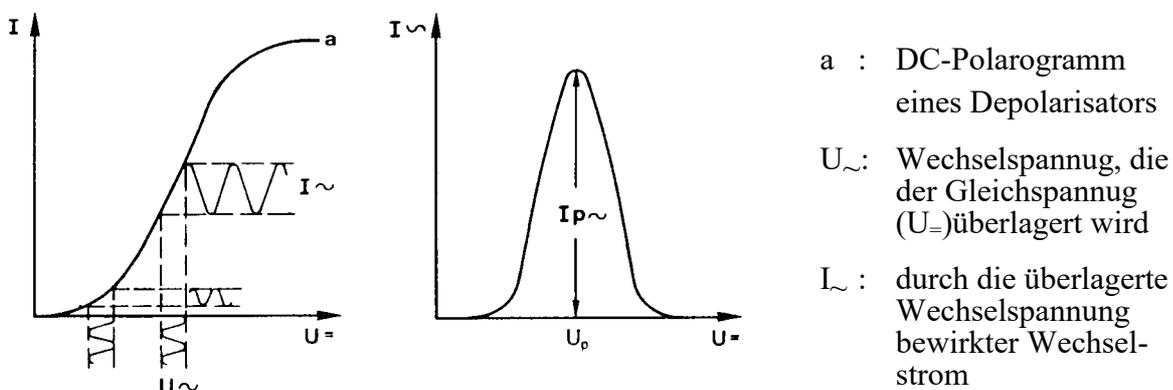


Abbildung 10: Entstehung eines Wechselstrompolarogramms

stark ab. Gut auszuwertende Wechselstrompolarogramme werden also nur bei reversiblen Elektrodenreaktionen erhalten. Die Empfindlichkeit und Trennschärfe der **Wechselstrompolarographie** erreicht aber nicht ganz die hervorragenden Werte der Differential-Puls-Polarographie.

3.4.2 Voltammetrie und Chrom

Verschiedene Voltammetrische Methoden wurden zur Bestimmung von Chrom eingesetzt.

Golimowsky et al. [51] beschreiben ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Chrom. Ihre Methode beruht auf der Adsorption und Anreicherung eines Cr(III)-Diethylentriaminpentaacetat-Komplexes an der HMDE mit nachfolgender Reduktion im differentiellen Pulsmodus. Sie erreichen Bestimmungsgrenzen von 20 ng/l. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht zur Unterscheidung der Oxidationsstufen.

Malkahova et al. [52] weisen Cr(III)-Diphenylcarbazon-Komplexe mit Hilfe der „Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry“ an der Ultra Trace Graphitelektrode nach. Dieses Verfahren ist geeignet zur Cr(VI)-Bestimmung im Konzentrationsbereich von 1 bis 25 µg/l. Eine Spezial-elektrode sowie Trimmwerkzeug ist erforderlich, die Proben müssen ebenso vorbehandelt werden, wie für die photometrische Analyse.

Eine rotierende Scheibenelektrode aus amalgamiertem Gold wurde von *Smart* et al. [53] für die Chrom(VI)-Analyse eingesetzt.

Cox und *Kulesza* [54] reichern Chromat in einer mit einem Anionenaustauscherharz beschichteten Elektrode an, bevor sie es im stripping-Schritt reduzieren.

Zur Bestimmung von Chrom(VI) neben Chrom(III) ist die **Differential-Pulspolarographie** mit ihrer hohen Empfindlichkeit und dem feinen Auflösungsvermögen besonders gut geeignet. Das Halbstufenpotential der Reaktion



liegt (gemessen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode) je nach pH-Wert und Leitelektrolyt im Bereich von +0,1 V bis -1,1 V.

Der pH-Wert kann problemlos an die Probenmatrix angepaßt werden. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei 1 µg/l.

Als geeignete Elektrolyte sind Ammoniumacetat [55], Natriumhydroxid [56], Natriumfluorid [57], Ammoniumtartrat sowie Carbonat- und Phosphatpuffer bekannt.

3.5 Klassische Verfahren

3.5.1 Gravimetrie

Die gravimetrische Analyse beruht auf dem Prinzip der Fällung schwerlöslicher, einheitlich zusammengesetzter, gut wägbarer Verbindungen.

Ihre Nachweisgrenzen sind durch das Löslichkeitsprodukt und durch die Empfindlichkeit der Waage bestimmt.

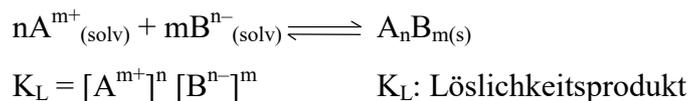


Tabelle 2: Löslichkeitsprodukte einiger Chromate

Verbindung	Löslichkeitsprodukt
Bariumchromat	$2,0 \cdot 10^{-10}$
Silberchromat	$5 \cdot 10^{-11}$
Bleichromat	$1,6 \cdot 10^{-14}$

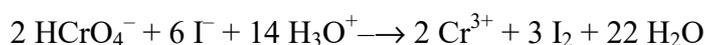
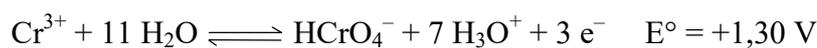
Eine gesättigte Bleichromatlösung enthält also noch 6,6 µg/l Chrom(VI). Diese Konzentration läßt sich durch einen Überschuß an Fällungsreagenz noch drastisch reduzieren.

Bei einer Genauigkeit herkömmlicher Analysewaagen von $\pm 0,1$ mg und einer tolerierbaren Fehlergrenze von $\pm 5\%$ lassen sich also nur Massen von mehr als zwei Milligramm relativ genau bestimmen. Umgerechnet auf eine Bleichromatfällung aus einer 100 ml Lösung entspricht das einer Konzentration von etwa 4 mg/l Cr(VI). Die Abwesenheit anderer Ionen, die mit dem Fällungsreagenz ähnlich schwerlösliche Verbindungen bilden, ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens.

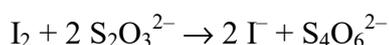
3.5.2 Volumetrie

3.5.2.1 Iodometrie

Chromat vermag Iodid in neutraler bis saurer Lösung zu elementarem Iod zu oxidieren.



Durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung wird das entstandene Iod quantitativ reduziert:



Als Indikator eignet sich eine Stärkelösung, da Stärke mit Iod tiefblaue Einlagerungsverbindungen bildet. Die Meßgrenzen werden durch die optische Endpunkterkennung und Titrierfehler gegeben und liegen im ppm-Bereich.

Die Anwesenheit von Oxidations- und Reduktionsmitteln stört den Chromatnachweis erheblich.

3.5.2.2 Potentiometrische Titration

Hierbei handelt es sich um eine Redox titration, bei der das Potential einer in die Analysenlösung eintauchenden Elektrode gegenüber einer Referenzelektrode gemessen wird und graphisch gegen die zugesetzte Menge an Redox titer aufgetragen wird.

Dieses Verfahren kann sich weder im Bedienungskomfort noch im Nachweisvermögen mit polarographischen Methoden messen.

3.6 Oxidationsstufenspezifische Trennung

Eine Chromspezies läßt sich auch mit einer unspezifischen Analysenmethode detektieren, wenn die andere vorher aus der Probe entfernt wurde.

In der **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie** läßt sich ein Gemisch unterschiedlicher Chromkomplexe oder Ionenpaare, die von Chrom(III) und Chrom(VI) gebildet werden, auf-trennen:

Chrom(III) kann als Komplex, den es mit dem Komplexon EDTA (Ethyldiamintetraacetat) bildet, von dem Ionenpaar Chromat/Tetrabutylammonium abgetrennt werden [58].

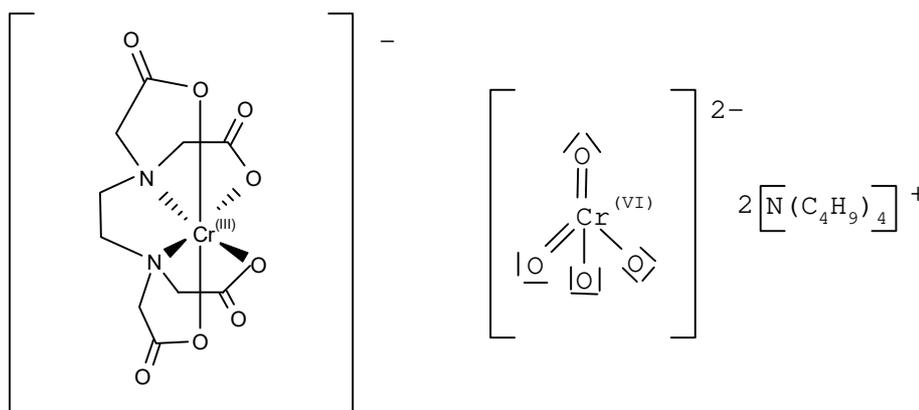


Abbildung 11: Cr(III)-EDTA-Komplex und Cr(VI)-Ionenpaar

Chrom(VI) bildet nach Reaktion mit Natriumdiethyldithiocarbamat⁸ (Naddtc) nach Reduktion durch überschüssiges Komplexierungsreagenz Komplexe, die zur Speziestrennung geeignet sind

⁸ Die exakte Bezeichnung der Säure lautet Diethyldithiocarbaminsäure, ihre Salze sind die Diethyldithiocarbamidate.

[59](Abbildung 12a,b,c). Chrom(III) reagiert mit Naddtc aufgrund der kinetischen Stabilität seiner Hexaaquakomplexe erst bei erhöhter Temperatur zu Komplexen der Form a.

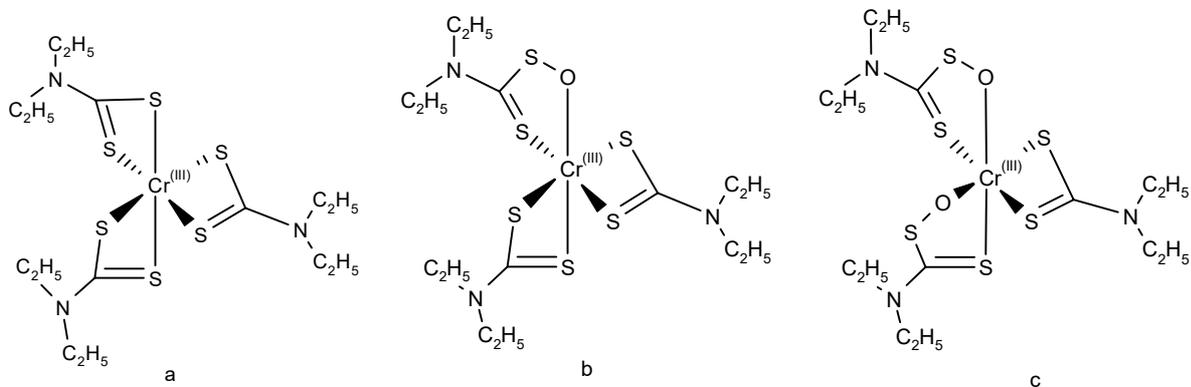


Abbildung 12:

- a: Tris [NN-diethyl(dithiocarbamato-SS')] chrom(III)
 b: Bis [NN-diethyl(dithiocarbamato-SS')] [NN-diethyl-(dithiooxocarbamato-OS)] chrom(III)
 c: [NN-diethyl(dithiocarbamato-SS')] Bis [NN-diethyl(dithiooxocarbamato-OS)] chrom(III)

Analog reagieren auch die Pyrrolidin-1-dithiocarbonsäuresalze (APDC = Ammoniumpyrrolidin-dithiocarbamat).

Der Mechanismus der Reaktion ist komplex und bisher noch nicht verstanden.

Die entstandenen Komplexe sind nur in organischen Lösemitteln löslich.

In einer **flüssig-flüssig-Extraktion** [60] lassen sich die bei Raumtemperatur aus Chromat gebildeten Komplexe (Abbildung 12) mit Dichlormethan oder Metylisobutylketon (MIBK) ausschüttern und bei Bedarf aufkonzentrieren.

Eine Trennung von $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ und $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladungen erfolgt in **Ionenaustauschersäulen** oder **Ionenchromatographen**.

Das Ausfällen einer Spezies in Gegenwart der anderen aus wässriger Lösung ist eine weitere Möglichkeit der oxidationsstufenspezifischen Trennung. Während in der Gravimetrie die ausgefallene Spezies von Interesse ist, untersucht man nach Kopräzipitation (**Mitfällung**) einer Chromspezies, die in Lösung verbliebene.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ lässt sich zusammen mit Aluminiumhydroxid oder Eisenhydroxid bei pH-Werten von 6,8 bis 7,2 quantitativ ausfällen.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Analytik von Chrom.

Tabelle 3: Analytik von Chrom

unspezifisch	spezifisch	Trennverfahren
--------------	------------	----------------

AAS [61,62]	pot. Titration [63]	HPLC [25,58,64]
AES[65,59]	Gravimetrie [66]	Ionenchromatographie [67]
XRF [68]	Iodometrie	Ionenaustausch [69]
NAA	Spektralphotometrie [42,25,43]	flüssig-flüssig Extr. [60,70]
SSMS	Voltammetrie [53,54]	Mitfällung [70,71]
DPASV [51]	DPP [72,55,57]	GC [73]
MS-IAV ⁹ [59,74]		

4 Methodik

Die verwendeten Chemikalien sind, sofern nicht anders angegeben, vom Reinheitsgrad p.a. Die beschriebenen Methoden wurden alle von mir persönlich durchgeführt.

4.1 Probennahme

Für das Auffinden eines chrombelasteten Bodens war die Untersuchung von Proben aus jeweils zwei Schichten ausreichend. Die genauere Charakterisierung des Bodens machte eine Entnahme von Proben aus 12 Schichten erforderlich. Für die Sickerwasserversuche mußte dem Boden das Probenmaterial in Rohren ohne Durchmischung entnommen werden.

4.1.1 Bodenproben aus zwei Schichten

Zur Vorauswahl eines chrombelasteten Bodens wurden im April 1995 an fünf verschiedenen Stellen Bodenproben entnommen. Die Entnahme erfolgte bis zu einer Tiefe von 30 cm (Pflugtiefe) und in der darunterliegenden Bodenschicht von 30 - 60 cm.

In den darauffolgenden Monaten wurden mehrmals Bodenproben von einer stark belasteten Ackerfläche entnommen, um Extraktionen mit frischem Material durchführen zu können.

An jedem Probennahmeort wurden mit einem Stechzylinder zwei bis vier 30 cm tiefe Löcher in einem Umkreis von 1,5 m gestochen. Die ausgestochene Erde wurde in einer Kunststoffwanne zu einer Mischprobe vereinigt.

In die entstandenen Löcher wurde der Stechzylinder weitere 30 cm tief eingeschlagen und der Inhalt zu einer zweiten Mischprobe vereinigt.

⁹ Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse

Jeweils 1 kg der Proben wurden in Gefrierbeutel verpackt und nach dem Transport bis zur weiteren Untersuchung bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

Zur Vermeidung der Kontamination mit Chrom wurde auf die Verwendung von Edelstahlwerkzeug weitgehend verzichtet.

Die Orte der Probennahme wurden aus Daten vorausgegangener Untersuchungen [3] sowie nach Angaben ortsansässiger Landwirte von mir ausgewählt.

4.1.2 Probennahme zur Erstellung eines Bodenprofils

Zur Bestimmung eines **Bodenprofils** des ausgewählten Ackerbodens wurde ein Aluminiumrohr mit einem Innendurchmesser von 8 cm und einer Länge von 5 cm ganz in den Boden eingedrückt. Um das Rohr herum wurde die Erde abgetragen und der Inhalt des Rohres anschließend abgepackt. Dieser Vorgang wurde elfmal wiederholt, so daß die letzte Probe einer Bodentiefe von 55 - 60 cm entspricht.

Die zwölf Proben mit dem bekannten Volumen ($251,3 \text{ cm}^3$) dienten der Bestimmung des Wassergehalts, der Lagerungsdichte, des Kohlenstoffgehalts (organisch und anorganisch) sowie des Eisen-, Chrom-, Mangan-, Calcium-, Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Magnesium- und Schwefelgehalts der einzelnen Schichten.

4.1.3 Bodensäulen

Es wurde eine Versuchsreihe mit sechs **Bodensäulen** angelegt, auf die Lösungen verschiedener pH-Werte, eine Phosphat- und eine Eisen(II)chloridlösung aufgetropft wurden. Eine Bodensäule wurde mit der doppelten empfohlenen Menge an Düngemittel¹⁰ (Kalkammonsalpeter und NP 20+20+0) versetzt.

Das aus diesen Säulen erhaltene Sickerwasser wurde auf seinen Chromgehalt untersucht, um die Auswirkung von Düngung sowie dem pH-Wert des Regenwassers auf das Verhalten von Chrom im Boden zu untersuchen. Die Behandlung der Böden mit Eisen(II)salzlösung sollte zeigen, ob das lösliche Chromat im Boden reduziert und damit festgesetzt werden kann.

Aufgrund der Ergebnisse der Bodenanalytik wurde eine Fläche für die Entnahme der sechs Bodensäulen ausgewählt.

Als Bodensäulen dienten sechs Abwasserrohre aus Hart-PVC mit einem Innendurchmesser von 10 cm, die auf 80 cm gekürzt und am unteren Teil angeschliffen wurden.

Diese mußten erschütterungsfrei in den Boden eingebracht werden, um das Bodengefüge nicht zu zerstören und möglichst realistische Rahmenbedingungen für die späteren Sickerwasserversuche zu schaffen.

¹⁰Düngemittel wurde von der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt der BASF, Limburgerhof, zur Verfügung gestellt.

Das Versenken von Rohren in Böden wurde bereits von *Lutz Haamann* [3] im Rahmen seiner Dissertation (jedoch in einer anderen Versuchsanordnung) durchgeführt. Aus z. T. noch erhaltenen Bauteilen wurde ein Gerüst aus Stahlrohren, U-Stahl und Stahlplatten rekonstruiert und von der mechanischen Werkstatt des Institutes für Umwelt-Geochemie angefertigt.

Das Gestell besteht aus einem in der Höhe verstellbaren Schlitten und vier Stahlrohren, die als Führung für den Schlitten dienen und über Stahlplatten und Erdschrauben (80 cm) im Boden verankert werden können.

Die PVC-Rohre wurden unter das Stahlgerüst gestellt, mit einer Stahlplatte abgedeckt und mit Hilfe eines hydraulischen Wagenhebers mit dem durch Bolzen fixierten Schlitten als Widerstand langsam 60 cm tief im Boden versenkt. Der Schlitten wurde je nach Einsenktiefe des Rohres nachgeführt. Die Rohre wurden ausgegraben und von unten mit einem mit Glaswolle gefüllten PE-Trichter verklebt.

4.2 Probenbehandlung

4.2.1 Sickerwasserversuch

Die mit Bodenmaterial gefüllten Rohre wurden in einem Kellerraum des Institutes für Umwelt-Geochemie installiert, und über Vorratsgefäße oberhalb der Säulen wurden ihnen die Lösungen zugetroppt (Abbildung 13). Das Sickerwasser wurde in 250 ml PE-Flaschen, die mit einem PE-Schlauch luftdicht mit dem Trichterende verbunden waren, aufgefangen und regelmäßig zur Analyse entnommen.

Die Bodensäulen tragen entsprechend der Reagenzien die Bezeichnungen „pH5“, „pH7“, „pH9“, „Dü“, „Phos“ und „Fe“.

Die Zugabemenge und der Zugabetag sind im Anhang verzeichnet.

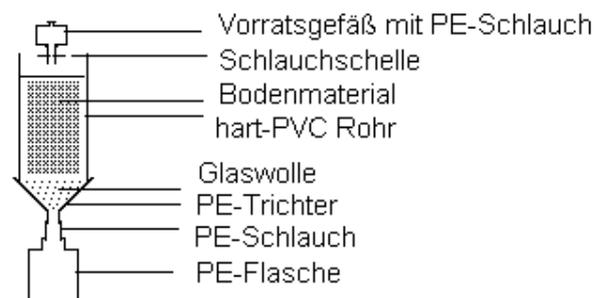


Abbildung 13: Bodensäule

Säule pH 5: 10^{-5} M HCl (pH 5)

Säule pH 7: dest. H₂O (pH 7)

Säule pH 9: 10^{-5} M NaOH (pH 9)

- Säule *Phos*: dest. H₂O / 0,1 M Kaliumhydrogenphosphat (pH 7)
Säule *Fe*: dest. H₂O / 0,1 M FeCl₂ (pH 4) / dest. H₂O
Säule *Dü*: dest. H₂O¹¹, 4g NP(20+20+0), 0,5g Kalkammonsalpeter

4.2.2 Extraktionen

Geräte:

Überkopfschüttler: Guwina Hofmann, Typ214/12

Zentrifuge: Heraeus Sepatech Cryofuge 8500

Chemikalien:

10⁻³ M HCl (pH 3)

10⁻⁵ M HCl (pH 5)

10⁻⁵ M NaOH (pH 9)

10⁻³ M NaOH (pH11)

0,2 M Tris(hydroxymethyl)aminomethan nach [72]

Material:

1 l Plastikflaschen mit Gummidichtung und Schraubdeckel

Faltenfilter: Macherey-Nagel

Membranfilter: Sartorius Cellulose-Acetat 11106-47-N, Porengröße 0,45 µm

Die Ermittlung der Gesamtgehalte an Schwermetallen erfolgt aus den Aufschlüssen von Bodenmaterial.

Die löslichen oder leicht austauschbaren Schwermetallgehalte, die somit potentiell (pflanzen-) verfügbar sind, lassen sich aus **Extraktionen** ermitteln.

Im Gegensatz zu den Aufschlüssen lassen sich durch Extraktionen u. U. auch Änderungen der Oxidationsstufen der interessierenden, im Boden enthaltenen Spezies vermeiden.

Es werden 50 g der frischen Bodenprobe mit 500 ml Extraktionslösung versetzt und in 1 l Plastikflaschen mit Schraubdeckel und Gummidichtung für 24 Stunden im Überkopfschüttler bei Stufe 100 eluiert. Auf die Trocknung der Probe muß verzichtet werden, um eine Änderung der Oxidationsstufe von Chrom unter im Vorfeld veränderten Rahmenbedingungen zu verhindern.

Nach der Extraktion wird die Probe für eine Stunde bei 4800 Umdrehungen/min zentrifugiert.

¹¹ Das destillierte Wasser wurde auf die gedüngte Bodensäule aufgetropft.

Das Zentrifugat wird zuerst über einen Faltenfilter und anschließend über einen Membranfilter (Porengröße 0,45 µm) im Wasserstrahlvakuum filtriert. Die Filtrate werden bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

Eine adäquate Probenmenge wird im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Die extrahierbaren Anteile beziehen sich auf die Trockenmasse der Probe.

Es wurden verschiedene Extraktionsmittel getestet.

4.2.3 Königswasseraufschluß

Chemikalien:

Salzsäure (37 %ig)

Salpetersäure (65 %ig)

Material:

PE-Sieb (Maschenweite 2 mm)

Achatmörser

Faltenfilter: Macherey-Nagel

Behrotest[®] Aufschlußanordnung bestehend aus: 250 ml Reaktionsgefäß (SR 2), Rückflußkühler (RFK 1), Absorptionsröhrchen (DIN 38405), Heizblock (SMA 24), Regeleinheit (TRS 100).

Zur Lösung des Chroms oder anderer Metalle aus dem Bodenmaterial wurde ein Königswasseraufschluß analog den DEV [75] durchgeführt. Zuvor mußten die Proben jedoch homogenisiert und vom Kiesanteil (Fraktion > 2 mm) abgetrennt werden:

Etwa 20 g jeder Probe wurde in einem Kunststoffbecher mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und naß über ein PE-Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm abgesiebt. Die aufgeschlämmten, gesiebten Proben wurden für vier Tage bei 30 °C in den Trockenschrank gestellt. Anschließend wurden die getrockneten Probenschlämme jeweils in einen Mörser überführt und homogenisiert.

1,000 g jeder gemörserten und getrockneten Probe wurde in ein 250 ml Reaktionsgefäß gegeben, mit 3 ml konzentrierter Salpetersäure und 9 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und mit einem Rückflußkühler und einem Absorptionsröhrchen versehen, welches mit wenigen ml verdünnter Salpetersäure (2 %ig) gefüllt war. Nach einer Stunde wurden die Proben in einem Heizblock innerhalb von 30 min auf 55 °C erwärmt und nach weiterem Erwärmen wurde die Probe schließlich 3 Stunden bei 162 °C gekocht. Über Nacht kühlten die Aufschlüsse auf Raumtemperatur ab. Der Inhalt des Reaktions- und Absorptionsgefäßes sowie das Spülwasser von Rückflußkühler, Reaktionsgefäß und Absorptionsröhrchen wurden in einem Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die aufgeschlossenen Proben wurden schließlich über einen Faltenfilter in ein 100 ml PE-Fläschchen überführt und bis zur weiteren Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

4.2.4 Bestimmung von Bodenparametern

4.2.4.1 pH-Wert von Bodenproben

Geräte:

Polymetron + Ingold 405-S7 / 120 Meßkette

Chemikalien:

Calciumchlorid

Eichpuffer pH 4, Citrat / Salzsäure, Art. Nr. 23038, Grüssing

Eichpuffer pH 7, Kaliumdihydrogenphosphat / di-Natriumhydrogenphosphat; Art. Nr. 23042, Grüssing

Eichpuffer pH 9, Borsäure / Kaliumchlorid / Natronlauge, Art. Nr. 5210, Grüssing

20 g frischer Probe werden mit 50 ml einer 0,01 M Calciumchlorid-Lösung in einem Kunststoffbecher aufgeschlämmt und mehrmals aufgeschüttelt. Nach einigen Stunden wird der pH-Wert mit einem pH-Meter gemessen [76].

4.2.4.2 Wassergehalt

50 g einer frischen, gut durchmischten Probe werden in einer Porzellanschale bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

Aus der Differenz von Frischgewicht und Trockengewicht bestimmt man den Wassergehalt:

$$(m_{\text{frisch}} - m_{\text{trocken}}) / m_{\text{frisch}}$$

4.2.4.3 Lagerungsdichte

Die Lagerungsdichte ist definiert als Masse an festen Bestandteilen (m_f) pro Volumen (V).

$$d_L = m_f / V$$

Dazu wird eine Probe bekannten Volumens (oder ein Bruchteil davon) bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet. Aus dem (hochgerechneten) Trockengewicht der Probe pro Volumen wird die Lagerungsdichte in g/cm^3 bestimmt.

4.2.4.4 Carbonatgehalt

Geräte:

Carbonatbombe [77]

Chemikalien:

20 %ige Salzsäure

Calcit Standard

Der Carbonatgehalt wurde barometrisch mit der Carbonatbombe (nach Müller, G. und Gastner, M., 1971) gemessen. Bei dieser Methode reagiert 20 %ige Salzsäure mit etwa 0,4 g der trockenen Probensubstanz in einem geschlossenen Behälter:



Die gemessene Druckerhöhung durch entstehendes Kohlendioxid wird unter Berücksichtigung der Probenmenge und der Temperatur nach Eichung mit einem Calcitstandard von einer angeschlossenen Rechneinheit direkt auf den CaCO_3 -Anteil in der Probe umgerechnet. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,2 %. Der Carbonatgehalt beträgt 60 % vom abgelesenen Calcitgehalt, der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff liegt bei 12 % des Wertes.

4.2.4.5 Kohlenstoff- und Schwefelgehalt von Bodenproben

Geräte:

Leco CS-225 Carbon Sulfur Determinator

Chemikalien:

Wolframspäne: Lecocel Part NO. 763-266

Eisenspäne: Leco Part NO. 501-077

Standard: Leco Carbon & Sulfur Calibration Sample, Part. NO. 501-024

Material:

Tiegel: Leco Part NO. 528-018

Etwa 0,1 g der getrockneten und gemörserten Bodenprobe wird in einem Porzellantiegel eingewogen und mit Eisen- und Wolframspänen versetzt. In einem Hochfrequenzofen wird die Probe dann in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Aus dem Verbrennungsgas wird zunächst Wasserdampf entfernt, dann wird das Gas in einer Schwefeldioxid-IR-Zelle auf seinen **Schwefelgehalt** untersucht. Anschließend wird das Gas durch einen Katalyseofen geleitet, in dem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid oxidiert wird. Das SO_3 wird dann in einer Schwefelfalle aufgefangen und der **Kohlenstoff** als CO_2 in der Kohlenstoff-IR-Zelle gemessen.

Der Anteil von **organisch gebundenem Kohlenstoff** läßt sich aus der Differenz vom Gesamtkohlenstoff und dem anorganisch gebundenen berechnen.

4.3 Metallanalytik

4.3.1 Spektralphotometrie

Geräte:

Spectrophotometer von Milton Roy Company, Rochester, NY, USA

Chemikalien:

- NaOH-Lösung: 20 g Natriumhydroxid in 100 ml destilliertem Wasser gelöst.
- Phosphorsäurelösung 1: 10 ml ortho-Phosphorsäure mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
- Phosphorsäurelösung 2: 70 ml ortho-Phosphorsäure mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
- Aluminiumsulfatlösung: 24,7 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml destilliertem Wasser gelöst.
- Diphenylcarbazidlösung (DPC): 1 g Diphenylcarbazid in 100 ml Aceton gelöst und mit einem Tropfen Eisessig angesäuert.
- Phosphatpufferlösung (pH 9): 45,6 g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml destilliertem Wasser gelöst.
- Chrom(VI)-Standardlösung: 0,100 g / l von Riedel-de Haen, Art.Nr: 38616

Material:

1 cm Photometerküvetten von Ratiolab[®] Art. Nr. 1101

Omnifix[®]-PE-Spritze (60 ml) mit Sartorius Filtrationsaufsatz 16517 / 25 mm

Sartorius Cellulose Nitrat Filter 11358 Porengröße 0,1 μm

Es werden 40 ml der Probe wird mit 400 μl Phosphatpufferlösung versetzt und der pH-Wert wird mit der Natronlauge oder der Phosphorsäurelösung 1 auf 7,5 bis 8 eingestellt. Die Lösung wird mit 40 μl Aluminiumsulfatlösung versetzt und unter schütteln auf einen pH-Wert von 7,0 bis 7,2 gebracht. Die Probe wird mindestens zwei Stunden und höchstens 18 Stunden in einem Kühlschrank ruhiggestellt.

Etwa 30 ml der Probe werden mittels eines Membranfilter filtriert, wobei die ersten ml des Filtrats verworfen werden. 20 ml des Filtrats werden in einem Meßkolben mit 400 μl DPC-Lösung und mit 400 μl Phosphorsäurelösung 2 versetzt und mit destilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Nach etwa 5 min wird die rot-violett gefärbte Lösung in Photometerküvetten gefüllt und nach etwa 10 min kann die Extinktion bei einer Wellenlänge von 550 nm gemessen werden.

Nach Eichung des Spektrophotometers mit Standardlösungen kann die Konzentration an Chrom(VI) direkt abgelesen werden. Die Eichstandards werden wie die Proben vorbehandelt. Auf Aluminiumsulfatzugabe und Filtration kann jedoch verzichtet werden, da dies, wie Tests

erwartungsgemäß zeigten, keinen Einfluß auf die Ergebnisse hatte. Die Größe des Probevolumens wurde so gewählt, daß die Einstellung des korrekten pH-Werts mit wenigen Tropfen Säure oder Lauge auf Anhieb möglich war. Hierdurch konnten Verdünnungsfehler durch Übertitration und nötige Rücktitration vermieden werden. Auf die Beseitigung oxidierender und reduzierender Substanzen, die in manchen Umweltproben zu Unterbestimmungen durch Reduktion des Chrom(VI) oder durch oxidative Zerstörung des Komplexes führen können, konnte verzichtet werden. Zum einen stimmten die polarographischen Meßergebnisse mit den spektrophotometrisch ermittelten Werten überein, zum anderen lagen die Werte aus der Spektroskopie der Sickerwässer ebensohoch wie die über AAS ermittelten Gesamtchromwerte. Diagramm 1 zeigt, daß der in Chrom(VI)-Standardlösungen entstandene Komplex über einen längeren Zeitraum stabil ist. Auch in Proben ist der Komplex länger als zwei Stunden beständig (Diagramm 2 - 4).

Diagramm 1

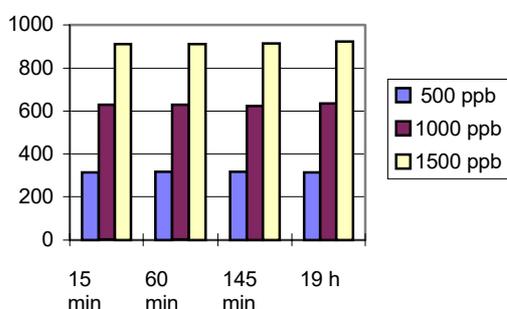


Diagramm 2

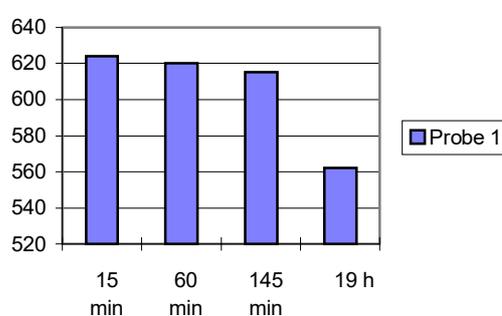


Diagramm 3

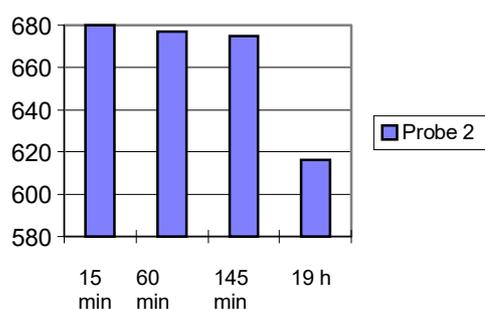


Diagramm 4

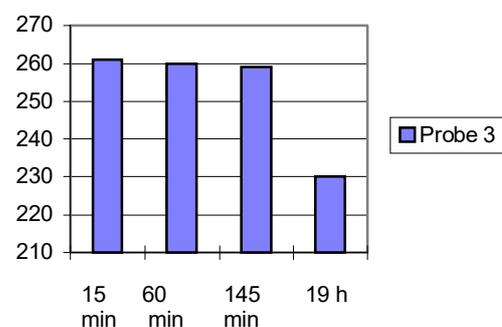


Diagramm 1, 2, 3, 4: Extinktion der Chrom-Diphenylcarbazon-Komplexe in Abhängigkeit von der Zeit

4.3.2 Atomabsorptionsspektroskopie

Geräte:

Graphitrohr-AAS 3030 B von Perkin Elmer

Graphitrohr-AAS 5 EA von Zeiss

Flammen-AAS 3030 B von Perkin Elmer

Flammen-AAS 4100 von Perkin Elmer

Chemikalien:

Salpetersäure (65 %ig)

Modifizier: 1 g Ammoniumhydrogendifluorid + 0,2 g Natriumsulfat gelöst in 100 ml bidestilliertem Wasser

Die Extraktionslösungen sowie die Sickerwässer mit Chromkonzentrationen unter 200 µg/l wurden am Graphitrohr-AAS gemessen, die restlichen Sickerwasserproben in einer Luft-Acetylen Flamme am Flammen-AAS.

Gleiche Volumina jeder Probe und jeder Eichlösung wurden mit wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert und auf ein definiertes Volumen gebracht. Die Messung der Extinktion erfolgte nach Kalibrierung mit Eichlösungen bei folgenden Geräteeinstellungen:

Graphitrohr-AAS:

Chrom:

Meßzeit 4 s Lampenstrom 10 mA Wellenlänge 357,9 nm

Temperaturprogramm:

Temperatur 130 °C	Aufheizzeit 5 s	Haltezeit	15s
Temperatur 1100 °C	Aufheizzeit 5 s	Haltezeit	20 s
Temperatur 2700 °C	Aufheizzeit 1 s	Haltezeit	3 s
Temperatur 2700 °C	Aufheizzeit 0 s	Haltezeit	3 s
Temperatur 1400 °C	Abkühlzeit 2 s	Haltezeit	3 s
Temperatur 20 °C	Abkühlzeit 0 s	Haltezeit	11 s

Flammen-AAS:

Eisen und Mangan:

nach Standardeinstellungen der Geräte

Chrom:

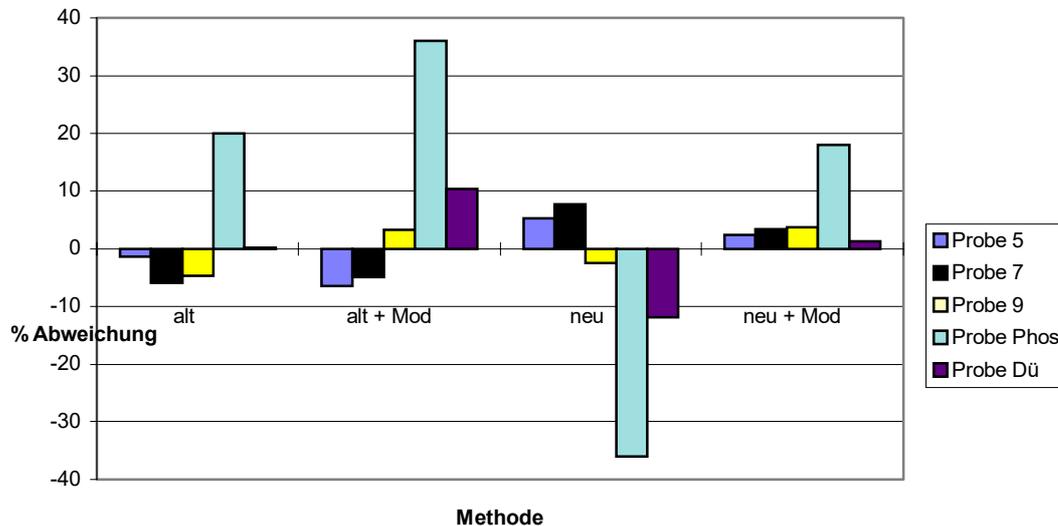
Acetylen: 3,1 l/min Luft: 8,0 l/min Wellenlänge: 357,9 nm

Spalt: 0,7 - 2 Meßzeit: 2 - 3 s

Für Chrom ist eine brenngasreiche Flamme erforderlich. Interferenzen, die durch hohe Eisenkonzentrationen bedingt sind, werden durch den Zusatz entsprechend konzentrierter Eisen-(III)salzlösungen zu den Eichstandards berücksichtigt.

Da die Flammen-AAS zu Beginn der Messungen zu geringe Gesamtchromwerte für die Sickerwässer lieferte, wurde in einer Meßreihe der Einfluß eines *Ammoniumhydrogendifluorid-Modifiers* und des *Atomabsorptionsspektrometertyps* auf die Analysenergebnisse überprüft.

Fünf Probelösungen wurden mit zwei Gerätetypen mit und ohne Modifizierzusatz in vier Meßreihen analysiert. Für jede Probe wurde der Mittelwert aus allen vier Meßergebnissen gebildet. Die Abweichungen der Ergebnisse jeder Methode vom Mittelwert sind in Diagramm 5 dargestellt.



Dia-

Diagramm 5 Einfluß von Modifizier und Gerätetyp auf das Analyseergebnis der Sickerwässer

Die geringsten Abweichungen bei leicht erhöhten Werten sind bei Messungen mit dem AAS 4100 mit Modifizierzusatz aufgetreten.

Aufgrund obiger Ergebnisse wurden die Analysen am genannten AAS durchgeführt. Zu 4 ml der Probenlösung wurde 1 ml der Ammoniumhydrogendifluorid / Natriumsulfatlösung gegeben. Proben mit einem Chromgehalt von weniger als 200 ppb (z. B. Probe „Phos“) wurden nochmals am Graphitrohr-AAS nachgemessen.

4.3.3 Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Königswasseraufschlüsse des Bodenprofils wurden mit Hilfe der ICP-AES auf Eisen, Zink, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kupfer und Chrom untersucht.

Geräte:

ICP-AES JY 32 der Firma Jobin Yvonne

Einstellungen:

Plasmagas Argon (12 l/min), Hilfgas Stickstoff (0,3 l/min)

Emissionslinien:

Cr: 267,72 nm, Fe: 259,94 nm, Zn: 213,86 nm, Al: 308,22 nm, Ca: 317,93 nm,
Mg: 279,55 nm, Cu: 324,74 nm

4.3.4 Polarographie

Die polarographischen Untersuchungen wurden an einem Drei-Komponenten-Polarographiesystem durchgeführt:

Der **Elektrodenstand** (VA 663 der Firma Metrohm) ist mit einer Meßzelle mit Arbeits-, Referenz-, und Gegenelektrode, einem Teflonrührstab sowie einem Inertgasanschluß ausgestattet.

Als *Arbeitselektrode* dient eine Multi-Mode-Elektrode (MME), die als tropfende Quecksilberelektrode (DME), statische Quecksilberelektrode (SME) oder als stationäre Quecksilbertropfelektrode (HMDE) betrieben werden kann.

Die *Gegenelektrode* besteht aus einem Glas-Carbon-Stift. Als *Referenzelektrode* wird eine Silber / Silberchlorid-Elektrode mit 3 M KCl als Elektrolyt verwendet.

Meßparameter wie Polarographiemodus, Anfangspotential, Meßbereich, Meßempfindlichkeit, Tropfzeit, Pulsamplitude etc. werden an der **Elektronikeinheit** (Polarecord E 506 der Firma Metrohm) festgelegt.

Über die ECAR-Interfacebox ist der Polarographiestand mit einem **Rechner** verbunden, mit dessen Hilfe die Meßdaten gespeichert und ausgewertet werden. Die verwendete Software ECAR (Electrochemical Computer Aided Registration System) wurde von *Dr. P. Kirschenbühler* [78] im Arbeitskreis von *Professor Dr. H. P. Latscha* am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg entwickelt.

Als geeignete polarographische Meßmethode wurde die *Differential-Pulspolarographie* (DPP) ausgewählt, da die mit diesem Verfahren erhaltenen Polarogramme aufgrund des Kurvenverlaufs leichter ausgewertet werden können als die Gleichstrom- oder Normalpulspolarogramme. Vor allem aber zeichnet sich die DPP durch eine höhere Empfindlichkeit gegenüber der Gleichstrom-, Wechselstrom- oder Normalpulspolarographie aus.

Vor jeder Messung wurde für mindestens 2 Minuten ein Argonstrom durch die Meßzelle geleitet, um den Sauerstoff aus der Meßlösung auszutreiben. Um Lösungsmittelverlusten vorzubeugen, wird das Argon zuvor in einem Blasenähler, welcher mit der Elektrolytlösung gefüllt ist, mit Lösungsmittel angereichert.

Die Auswertung der Polarogramme erfolgt mittels des Standardadditionsverfahrens über die Peakhöhe, in einigen Fällen auch versuchsweise über die Integrale der Peaks, wie in [72] beschrieben.

Technische Störungen traten in Form einer undichten Ag / AgCl-Elektrode, einer unregelmäßig tropfenden Hg-Elektrode sowie bei den Elektrodenanschlüssen auf, wurden erkannt und beseitigt.

Es mußten zahlreiche Tests unternommen werden, um das Verfahren zu optimieren und auf die zu untersuchenden Sickerwässer und Eluate anwendbar zu machen.

Dazu wurden Messungen in verschiedenen **Leitelektrolyten** bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt, um Meßbereich, Hintergrund sowie Form, Lage und Intensität der Meßsignale aber auch Nachweisgrenzen und mögliche Interferenzen zu vergleichen.

Variable Parameter sind neben pH-Wert und Leitelektrolyt die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers, die Tropfengröße, die Pulsamplitude und die Stromempfindlichkeit, die sorgfältig aufeinander abgestimmt werden müssen.

Im folgenden sind die wichtigsten Parameter von vier Leitelektrolyten im Bezug auf die Chromatanalyse aufgeführt.

0,2 M Ammoniumacetat (pH 6,8)

<u>Meßbereich:</u>	ab +0,1 V
<u>Hintergrund:</u>	glatt ab +0,1 V
<u>Peakpotential:</u>	+0,01 V
<u>Peakverlauf:</u>	Gauß-Kurve
<u>Nachweisgrenze:</u>	3 µg/l
<u>Intensität¹²:</u>	0,04 nA · l/µg
<u>Linearität:</u>	Im Bereich unter 150 µg/l Chrom(VI) verläuft die Standardaddition linear, bei Konzentrationen unter 10 µg/l ist Hintergrundsubtraktion erforderlich (siehe Diagramm 6; Abbildung 14).

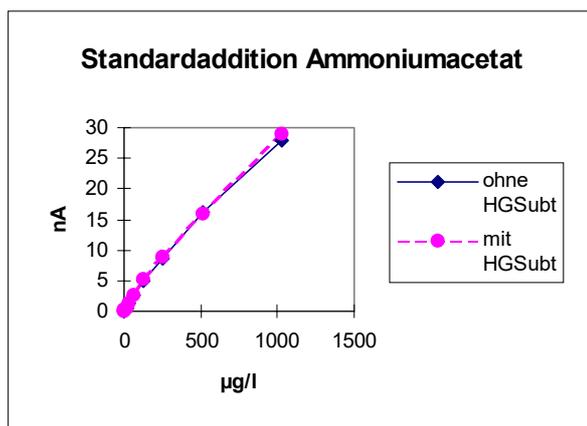


Diagramm 6: Signalintensität (nA) in Abhängigkeit von der Konzentration

Interferenzen: Kupferinterferenzen lassen sich durch Zugabe von Ethylendiamin (en) beseitigen.

Chloridionen vermindern die Signalintensität durch Reduktion des Chromats durch Quecksilber unter Bildung von schwerlöslichem Quecksilber(I)chlorid und Passivierung der Elektrodenoberfläche (siehe Abbildung 15).

¹²Die Intensität wurde bei ca. 250 µg/l und einer Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-9}$ Ampère gemessen.

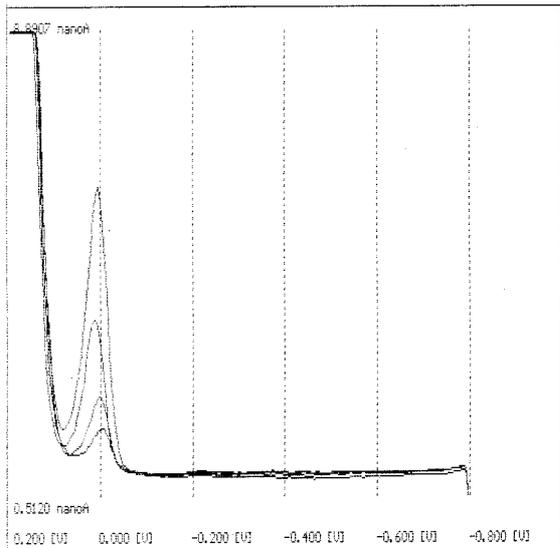


Abbildung 14: Aufstockung in Ammoniumacetat im Konzentrationsbereich von 16 ppb und 128 ppb

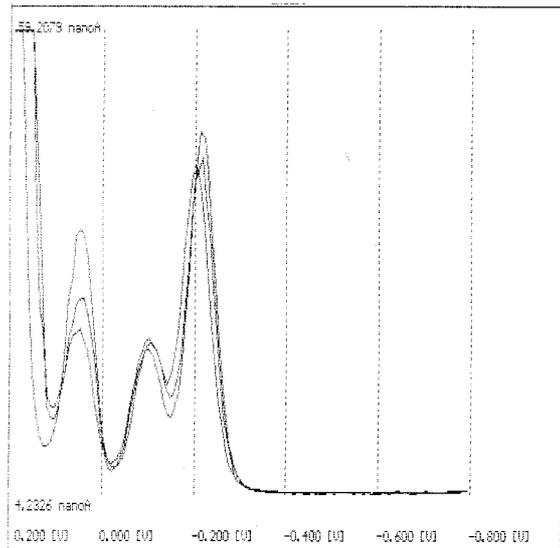


Abbildung 15: Einfluß von Chlorid auf die Höhe des Chromatpeaks

0,2 M Ammoniumtartrat (pH 9)

Meßbereich: ab 0 V

Hintergrund: glatt ab $-0,14$ V

Peakpotential: $-0,17$ V

Peakverlauf: Gauß-Kurve ab $30 \mu\text{g/l}$

Nachweisgrenze: $3 \mu\text{g/l}$

Intensität: $0,016 \text{ nA} \cdot \mu\text{g}$

Linearität: Im Bereich ab $30 \mu\text{g/l}$ Chrom(VI) bis über $1,9 \text{ mg/l}$ verläuft die Standardaddition linear (siehe

Diagramm 7).

Interferenzen: Kupferinterferenzen lassen sich durch Zugabe von Ethylendiamin (en) beseitigen (Abbildung 16,17).

Chloridionen vermindern die Signalintensität (siehe oben).

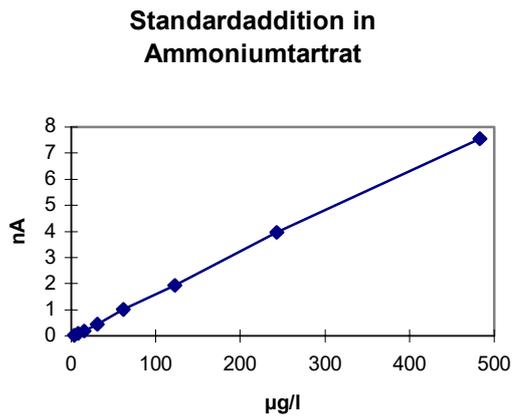


Diagramm 7: Signalintensität in Abhängigkeit von der Konzentration

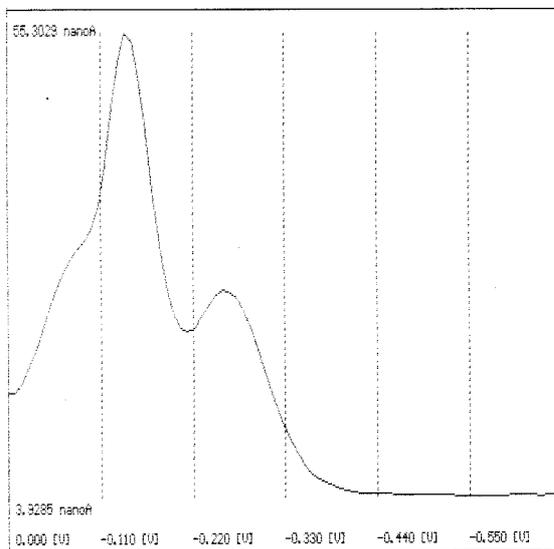


Abbildung 16: Chromat und Kupfer

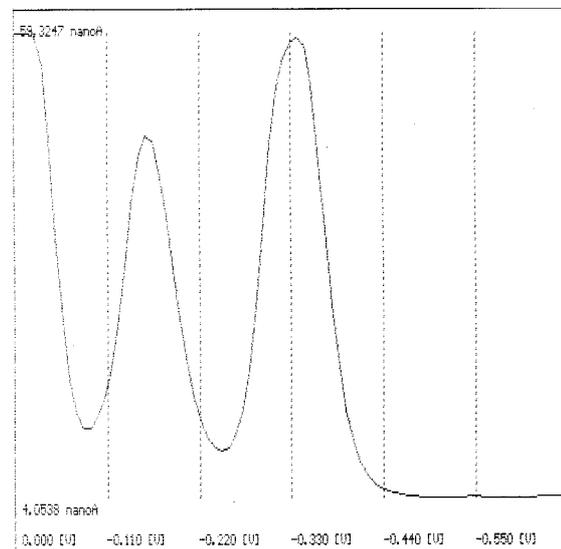


Abbildung 17: Chromat, Kupfer und en

Natriumfluorid (pH 9)

<u>Meßbereich:</u>	ab +0,1 V
<u>Hintergrund:</u>	glatt ab +0,1V
<u>Peakpotential:</u>	-0,17 V
<u>Peakverlauf:</u>	Gauß-Kurve (Abbildung 18)
<u>Nachweisgrenze:</u>	1 µg/l
<u>Intensität:</u>	0,044 nA · l/µg
<u>Linearität:</u>	In Standardlösungen ab 3 µg/l bis 200 µg/l

Interferenzen: Kupferinterferenzen treten nicht auf, da die Fluoridionen die Kupferionen komplexieren und der Reduktionspeak somit in einem negativeren Bereich liegt.

Chloridionen vermindern die Signalintensität erst in höheren Konzentrationen.

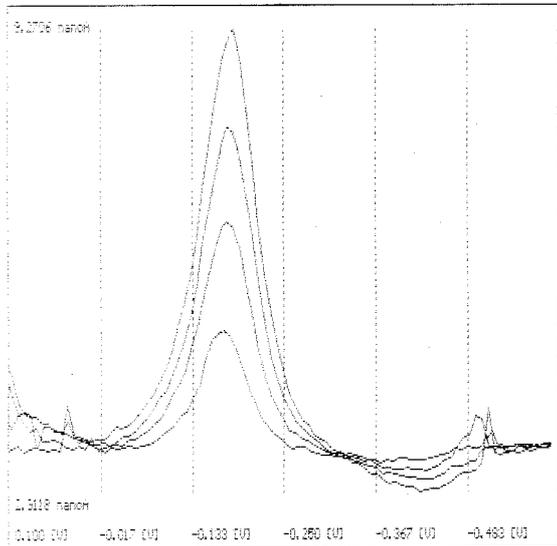


Abbildung 18: Aufstockung in NaF-Elektrolyt im Konzentrationsbereich von 50 ppb bis 200 ppb

Natriumhydroxid (pH 13)

Meßbereich: ab +0,1 V bis -2,1 V

Hintergrund: glatt ab 0 V

Peakpotential: -1,1 V

Peakverlauf: breite Kurve mit Plateau (Abbildung 19)

Nachweisgrenze: 50 µg/l

Intensität: gering

Linearität: gering

Interferenzen: Kupferinterferenzen treten nicht auf, da der Chrom-Peak bei diesem pH-Wert bei einem anderen Potential liegt. Aufgrund der Breite dieses Peaks können jedoch zahlreiche andere Metallionen interferieren.

rie-

Chloridionen interferieren nicht.

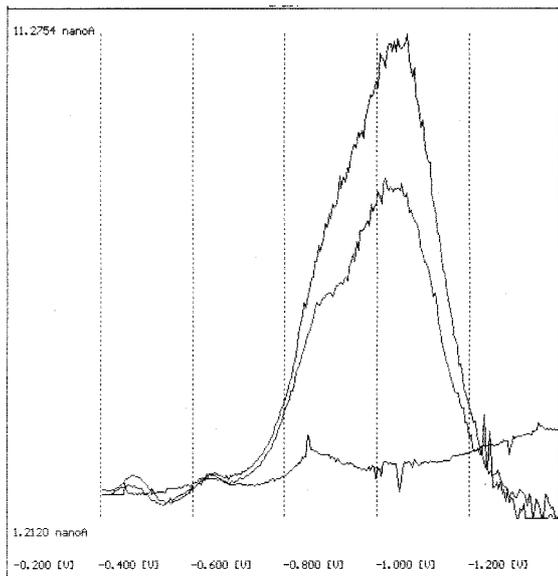


Abbildung 19: 1300 ppb und 1900 ppb Cr(VI)
in 0,1 M NaOH

Aufgrund der Peakintensität und Nachweisstärke, wegen des glatten Grundstromverlaufs und den geringeren Chloridinterferenzen ist der Natriumfluoridelektrolyt für die Chromatanalyse mit der differentiellen Pulspolarographie besonders gut geeignet.

Eine *Tropfgeschwindigkeit* von 0,8 Sekunden pro Tropfen und eine *Pulsamplitude* von -50 mV haben sich als günstig erwiesen. Die *Stromempfindlichkeit* muß der Probenkonzentration angepaßt werden.

Eine zweifache Aufstockung der Probelösung mit Eichstandard führt zu den besten Ergebnissen. Eine Aufstockung soll dabei etwa zu einer Verdoppelung der Ursprungskonzentration führen.

Die Messungen sind zügig durchzuführen, da mit der Zeit Chromat unter dem Einfluß von Chloridionen durch Quecksilber reduziert werden kann.

Bei Beachtung all dieser Punkte ist die *Differential-Pulspolarographie* eine zuverlässige und effiziente spezifische Analysemethode für Chromat, die mit ihrer Nachweisstärke die Photometrie weit übertrifft, die kaum Probenvorbehandlung benötigt und die mit geringem finanziellen und zeitlichen Aufwand betrieben werden kann.

5 Ergebnisse

Die Angaben der Ergebnisse der Bodenanalytik beziehen sich soweit nicht anders vermerkt auf das Trockengewicht des Bodens. Die Konzentrationen sind in ppm (mg/kg bzw mg/l), ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$ bzw $\mu\text{g}/\text{l}$) oder in % (g/100 g) angegeben.

5.1 Chromgehalt verschiedener Böden

Zum Auffinden einer stark chrombelasteten Fläche wurden an verschiedenen Stellen im April 1995 Bodenproben entnommen und auf ihren Chromgehalt untersucht.

Probenahmeort¹³ 1: RW 347258 HW 549418

Die Probenahmestelle liegt in einem Maisfeld zwischen Sulzbach und Hüttenfeld in den Stockwiesen. Es handelt sich um eine Fläche, auf der über Jahre Gerbereischlamm gelagert wurde, welcher zur Düngung auf die umliegenden Felder verteilt wurde. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde hier Erde aufgeschüttet [1], [mündliche Mitteilung des Landwirts]. Der Boden weist vor allem in der unteren Schicht horizontal-bänderartige weiße und graugrüne Ausfällungen auf.

Probenahmeort¹³ 2: RW 347246 HW 549418

Die Probe wurde aus der Mitte eines Ackerbodens zwischen dem Landeplatz Weinheim / Bergstraße und der Weidsiedlung genommen.

Probenahmeort 3:

15 m südlich von Probenahmeort 2, am Rand des Feldes.

Probenahmeort¹³ 4: RW 347500 HW 549310

Die Probenahme erfolgte in einem Feld südwestlich von Sulzbach im Busenbruch.

Probenahmeort¹⁴ 5: RW 347956 HW 548720

Dieser Ort ist eine steinige, am Hang gelegene Wiese zwischen Ritschweier und Oberflockenbach. Auch hier wurde Gerbereischlamm zwischengelagert [mündliche Mitteilung eines Landwirts].

An drei von fünf Probenahmestellen wird der Grenzwert der Klärschlammverordnung von 100 mg/kg für Chrom überschritten (Tabelle 4).

¹³Angabe in Rechts- und Hochwerten aus der topographischen Karte 1 6516 Mannheim, 1:50 000, Landesvermessungsamt Baden-Württemberg, 1992

¹⁴Angabe in Rechts- und Hochwerten aus der topographischen Karte 1 6518 Heidelberg Nord, 1:50 000, Landesvermessungsamt Baden-Württemberg, 1992

Tabelle 4: Chrom- und Eisengehalte einiger Böden

Boden	Schicht	Nr	Fe (ppm)	Cr (ppm)
Boden 1	0-30 cm	1	8 300	2 480
	30-60 cm	2	6 200	3 610
Boden 2	0-30 cm	3	22 200	82
	30-60 cm	4	17 600	38
Boden 3	0-30 cm	5	18 000	184
	30-60 cm	6	14 900	161
Boden 4	0-30 cm	7	16 400	26
	30-60 cm	8	16 800	26
Boden 5	0-30 cm	9	19 700	4 510
	30-60 cm	10	16 200	141

Boden 1 ist mit 2480 mg/kg im oberen Horizont und mit 3610 mg/kg im unteren Horizont besonders stark belastet. Ein geringer Eisengehalt ist auffällig.

Boden 2 enthält im oberen Horizont mit 82 mg/kg mehr als doppelt soviel Chrom wie im unteren (38 mg/kg).

Boden 3 ist trotz der Nähe zu Boden 2 mit 184 mg/kg (161 mg/kg) Chrom wesentlich stärker belastet.

Boden 4 enthält mit 26 mg/kg für diese Gegend unterdurchschnittlich wenig Chrom.

Boden 5 weist in der oberen Schicht mit 4510 mg/kg die höchste Chromkonzentration auf. Der Unterboden ist mit 141 mg/kg jedoch nur mäßig belastet.

Boden 1 wurde aufgrund seiner hohen Chromkonzentrationen in beiden Schichthöhen für weitere Untersuchungen ausgewählt.

5.2 Bodenprofil

Die Untersuchung des belasteten Bodens (Boden 1) erfolgte in 5 cm-Schichten bis zu einer Tiefe von 60 cm (L1 bis L12). Auch die im Boden auftretenden weißen und graugrünen Ausfällungen (W, GG) wurden analysiert.

5.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert des betrachteten Bodens liegt in allen Schichten zwischen 7,5 und 7,6.

5.2.2 Lagerungsdichte und Wassergehalt

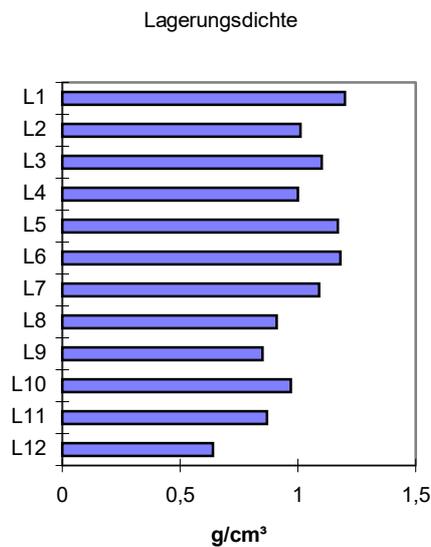


Diagramm 8: Lagerungsdichte

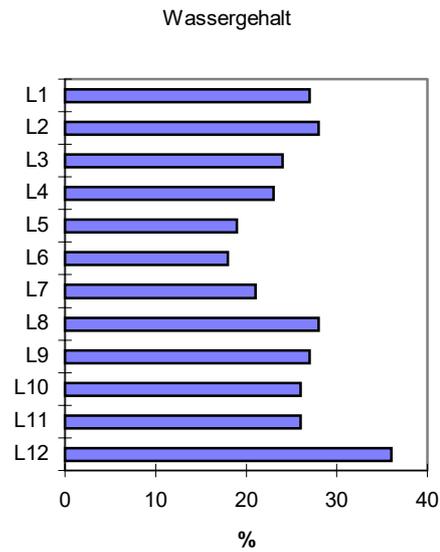


Diagramm 9: Wassergehalt

Die **Lagerungsdichte** liegt in den oberen 35 cm des Bodens mit Werten zwischen $1,2 \text{ g/cm}^3$ und $0,99 \text{ g/cm}^3$ höher als in den unteren 25 cm ($0,97 \text{ g/cm}^3$ bis $0,64 \text{ g/cm}^3$)(Diagramm 8).

Der **Wassergehalt** liegt im oberen Drittel mit 23 - 28 % und im unteren Drittel mit 26 bis 36 % höher als in der Mitte (19 - 23 %)(Diagramm 9).

5.2.3 Carbonatgehalt

Der **Carbonatgehalt** des Bodens liegt in der oberen Hälfte mit 17,1 % bis 28,1 % deutlich niedriger als in der unteren Hälfte (35,6 % bis 51,8 %) (Diagramm 10).

Die weißen Ausfällungen, die vor allem in den unteren Bodenschichten auftreten, enthalten 52,5 % Carbonat.

Die graugrünen Ausfällungen liegen mit 38,9 % zwischen den niedrigen Carbonatgehalten des Oberbodens und den hohen Gehalten des Unterbodens.

Der Mittelwert für Carbonat beträgt 35 %, der Median¹⁵ 33 %.

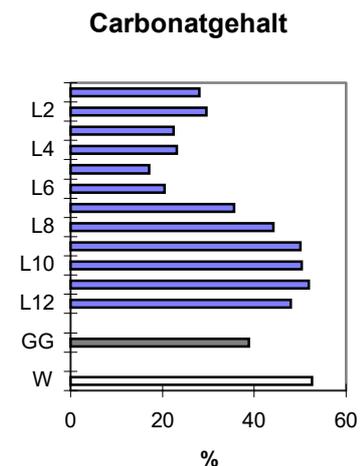


Diagramm 10

¹⁵Median: Die Zahl, die in der Mitte einer Zahlenreihe liegt, d. h. die eine Hälfte der Zahlen hat kleinere Werte, die andere Hälfte hat größere Werte als der Median

5.2.4 Kohlenstoff- und Schwefelgehalt

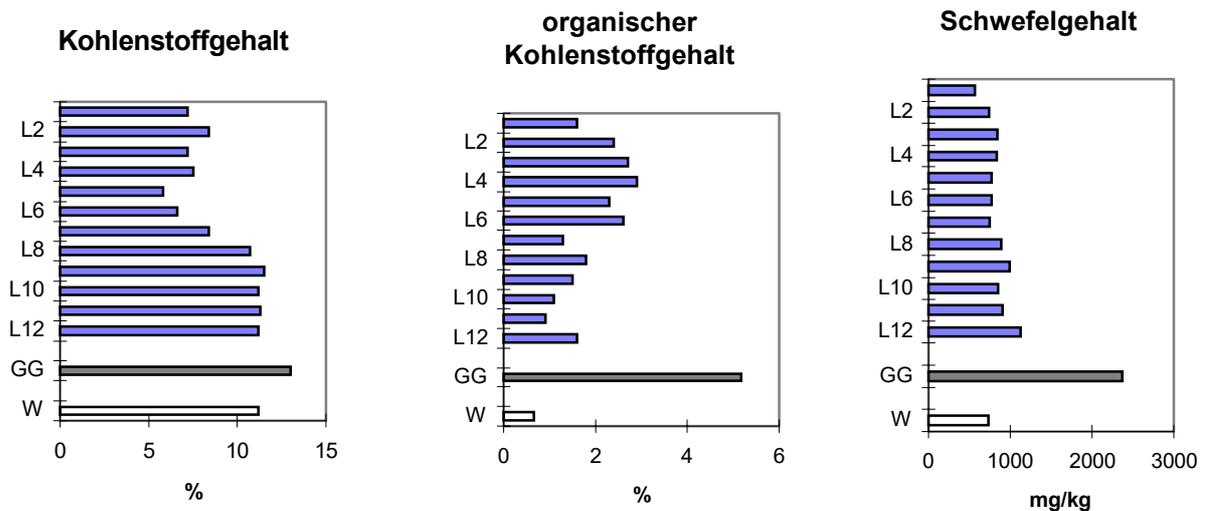


Diagramm 11

Diagramm 12

Diagramm 13

Der **Gesamtkohlenstoffgehalt** des Bodens liegt in den oberen 30 cm mit Werten zwischen 5,8 % bis 8,4 % deutlich niedriger als in den unteren 30 cm (8,4 % bis 11,5 %). Die weißen Ausfällungen haben einen Kohlenstoffanteil von 11,2 %. Die graugrünen Ausfällungen haben den höchsten Anteil mit 13,0 % (Diagramm 11). Der Mittelwert liegt bei 8,9 %, der Median bei 8,4 % Kohlenstoff.

Zwischen 1,6 % und 2,9 % des Oberbodens bestehen aus **organisch gebundenem Kohlenstoff**. Der Unterboden enthält dagegen nur 0,9 % bis 1,6 %. Die weißen Ausfällungen enthalten 0,7 %, die graugrünen 5,2 % organischen Kohlenstoff (Diagramm 12). Der Mittelwert für organisch gebundenen Kohlenstoff liegt bei 1,9 %, der Median bei 1,7 %.

Der **Schwefelgehalt** des Bodens liegt in den oberen 35 cm zwischen 570 mg/kg und 840 mg/kg, in der darunterliegenden Schicht beträgt der Schwefelanteil 890 mg/kg bis 1120 mg/kg. Die weißen Ausfällungen enthalten 730 mg/kg Schwefel, die graugrünen 2370 mg/kg (Diagramm 13). Der Mittelwert für Schwefel im Boden beträgt ebenso wie der Median 835 ppm.

5.2.5 Chromgehalt

Der Chromgehalt des Bodens an dieser Stelle bewegt sich zwischen 6970 ppm und 2730 ppm. Die höchsten Chromkonzentrationen sind in den untersten 5 cm zu finden, die geringsten in der Schicht zwischen 20 cm und 30 cm (Diagramm 14).

Die weißen Ausfällungen enthalten 493 ppm Chrom, die grau-grünen 63 160 ppm.

Der Mittelwert liegt bei 4340 ppm, der Median bei 4080 ppm.

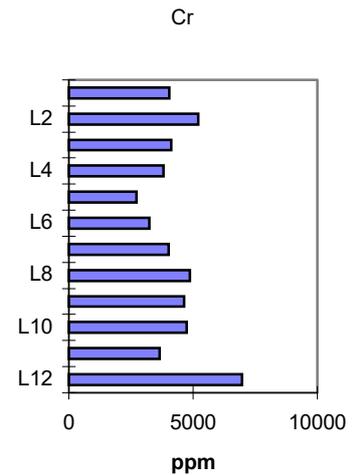


Diagramm 14

5.2.6 Eisengehalt

Der Eisengehalt des Bodens liegt zwischen 2400 ppm und 11 100 ppm. Der Oberboden enthält zwischen 11 100 ppm und 8200 ppm, der Unterboden enthält dagegen zwischen 7700 ppm und 3250 ppm Eisen.

Die weißen Ausfällungen weisen einen Eisengehalt von 550 ppm, die grau-grünen 3250 ppm auf (Diagramm 15).

Der Mittelwert liegt bei 7140 ppm, der Median bei 7950 ppm.

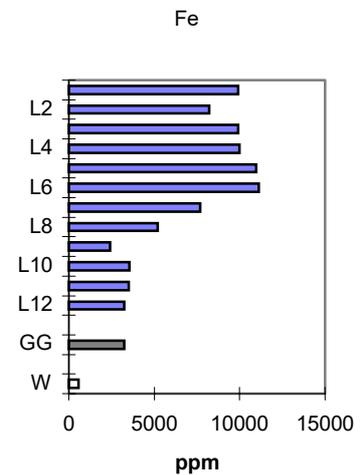


Diagramm 15

5.2.7 Mangangehalt

Der Mangangehalt des Bodens liegt zwischen 110 ppm und 300 ppm. In den oberen 35 cm ist Mangan mit 250 ppm bis 300 ppm vertreten, in der darunterliegenden Schicht mit 110 ppm bis 170 ppm.

Die weißen Ausfällungen enthalten 40 ppm Mangan, die grau-grünen 160 ppm (Diagramm 16).

Der Mittelwert liegt bei 223 ppm und der Median bei 252 ppm Mangan.

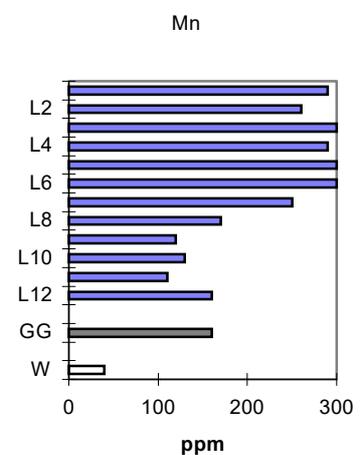


Diagramm 16

5.2.8 Calciumgehalt

Der Calciumgehalt des Bodens liegt zwischen 63 600 ppm (6,36 %) und 368 400 ppm (36,84 %). In den oberen 30 cm ist der Calciumgehalt geringer (6,36 % - 19,93 %) als in der unteren Schicht (27,4 % - 36,84 %).

Die weißen Ausfällungen enthalten 37,78 %, die graugrünen 21,24 % Calcium (Diagramm 17).

Der Mittelwert liegt bei 20,99 %, der Median bei 20,49 % Calcium im Boden.

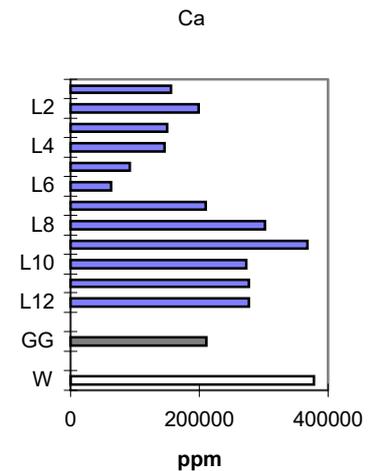


Diagramm 17

5.2.9 Aluminiumgehalt

Der Aluminiumgehalt des Bodens liegt zwischen 11 140 ppm und 1020 ppm. In den oberen 30 cm beträgt der Aluminiumgehalt zwischen 7760 ppm und 11 140 ppm. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Aluminiumgehalt auf weniger als 2000 ppm ab.

Die weißen Ausfällungen enthalten 180 ppm, die graugrünen 1610 ppm Aluminium (Diagramm 18).

Der Mittelwert liegt bei 6130 ppm, der Median bei 6970 ppm Aluminium.

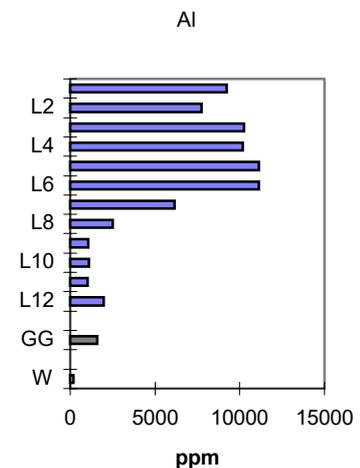


Diagramm 18

5.2.10 Magnesiumgehalt

Der Magnesiumgehalt des Bodens liegt zwischen 5170 ppm und 3600 ppm. Die oberen 30 cm enthalten mit 5170 ppm bis 3990 ppm etwas mehr Magnesium als die darunterliegenden 25 cm (3870 ppm bis 3600 ppm). Die letzten 5 cm weisen wieder einen höheren Magnesiumgehalt auf (5080 ppm).

Die weißen Ausfällungen enthalten mit 2780 ppm weniger als halb so viel Magnesium wie die graugrünen Ausfällungen (6070 ppm) (Diagramm 19).

Der Mittelwert liegt bei 4210 ppm Magnesium, der Median bei 4070 ppm.

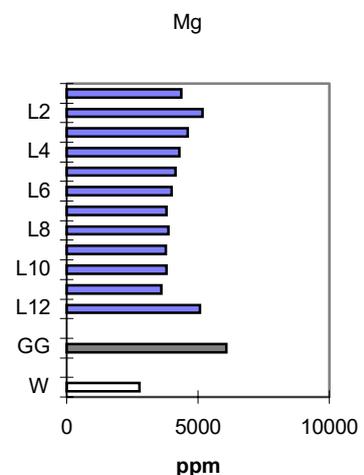


Diagramm 19

5.2.11 Kupfergehalt

Der Kupfergehalt des Bodens liegt zwischen 22 ppm und 47 ppm, wobei die Anteile im Oberboden zwischen 22 ppm und 33 ppm liegen und im Unterboden zwischen 27 ppm und 47 ppm schwanken (Diagramm 20).

Die weißen Ausfällungen enthalten weniger als 20 ppm¹⁶, die graugrünen 258 ppm Kupfer.

Der Mittelwert liegt bei 31 ppm, der Median bei 28 ppm Kupfer.

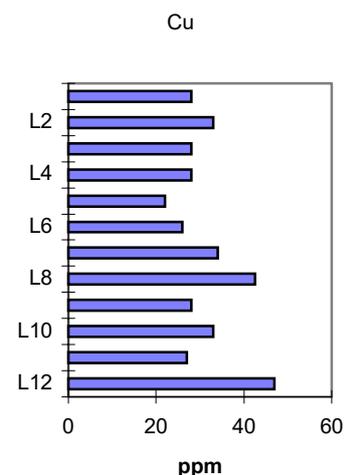


Diagramm 20

5.2.12 Zinkgehalt

Der Zinkgehalt des Bodens liegt zwischen 90 ppm und 158 ppm. In den oberen 40 cm liegen die Werte mit 115 ppm bis 158 ppm höher als in den unteren 20 cm (90 ppm - 114 ppm).

Die weißen Ausfällungen enthalten 34 ppm, die graugrünen 227 ppm (Diagramm 21).

Der Mittelwert liegt bei 123 ppm, der Median bei 127 ppm Zink für diesen Boden.

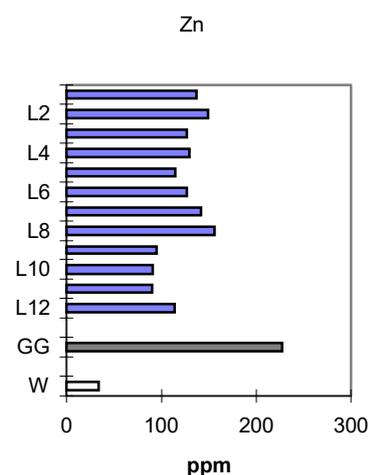


Diagramm 21

5.3 Extraktionen

Mit einer frischen, gut durchmischten Bodenprobe aus einer Bodenschicht bis 30 cm Tiefe vom Boden 1 (Probe 1) und einer weiteren Probe (Probe 2) aus einer tieferen Schicht (30 - 60 cm) wurden Extraktionsversuche mit Lösungen verschiedener pH-Werte durchgeführt.

Die Extraktion mit Tris-Lösung wurde mit zwei weiteren Bodenproben aus zwei Schichttiefen (1b: 0 - 30 cm; 2b: 30 - 60cm) von Boden 1 ohne Unterscheidung der Oxidationsstufe durchgeführt.

¹⁶Kupfergehalt der weißen Ausfällungen: Die Aufschlußlösungen enthielten weniger als 400 µg/l und lagen damit unter der Nachweisgrenze der ICP-AES für Kupfer.

Nach dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Extraktionsverfahren lassen sich aus **Probe 1** zwischen 2,1 mg/kg und 2,7 mg/kg Chrom(VI) extrahieren.

Die extrahierbaren *Gesamtchromanteile* von Probe 1 liegen zwischen 2,7 ppm und 8,2 ppm, wobei die Lösungen von pH 3 bis pH 9 nur zwischen 2,7 ppm und 3,7 ppm Chrom aus dem Boden lösten. Der Chrom(III)-Gehalt in der Extraktionslösung steigt bei pH 11 sprunghaft an, während der Chromatgehalt keine eindeutige pH-Abhängigkeit in diesem Bereich aufweist (Diagramm 22).

Die extrahierbaren *Chrom(VI)*-Anteile liegen bei **Probe 2** zwischen 3,8 ppm und 5,4 ppm.

Die extrahierbaren *Gesamtchromgehalte* liegen bei dieser Probe zwischen 4,3 mg/kg und 7,7 mg/kg. Der eluierbare Chrom(III)-Gehalt steigt bei der Extraktion mit 10^{-3} M Natronlauge (von 0 bis 1,1 ppm mit anderen Extraktionslösungen) auf 3,6 ppm an (Diagramm 23).

Extraktion Probe 1

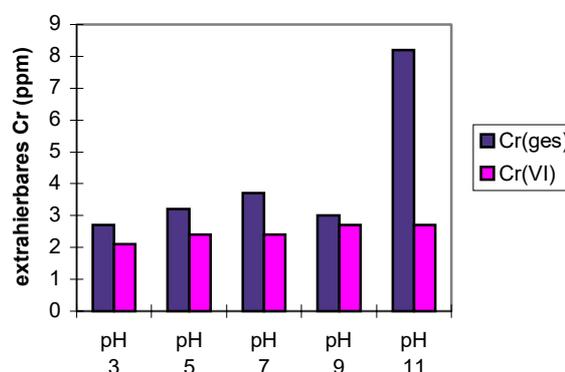


Diagramm 22

Extraktion Probe 2

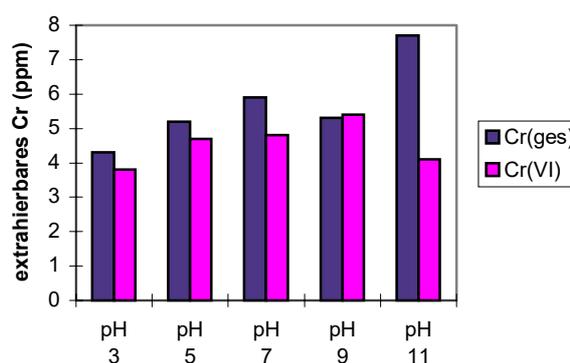


Diagramm 23

Tabelle 5

Extrahierbare Anteile (Gesamtchrom) mit Tris-Lösung (pH13)	
Probe 1b	Probe 2b
270 mg/kg	700mg/kg

Der extrahierbare Gesamtchromgehalt steigt mit Tris-Lösung auf die 100fachen Werte an, die man mit 10^{-3} M Natronlauge erreicht. Aus Probe 1b lassen sich 270 mg Chrom/kg Boden herauslösen, aus Probe 2b 700 mg/kg (Tabelle 5).

5.4 Sickerwasserversuch

Es wurden (wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben) **Sickerwasserversuche** mit sechs Bodensäulen durchgeführt. In den Diagrammen sind die in den Sickerwasserproben gefundenen Konzentrationen an Chrom(VI) und Gesamtchrom gegen den Entnahmetag der Probe aufgetragen. Die genauen Werte sind im Anhang (Tabelle III bis Tabelle VIII) angegeben.

In 61 % der Fälle überschreiten die Ergebnisse der Chrom(VI)-Bestimmung (polarographisch und photometrisch) die mit AAS gemessenen Gesamtchromkonzentrationen. Bei einer in der Analytik üblichen Fehlergrenze von 5 % für eine Bestimmung, überschreiten noch 23 % der Cr(VI)-Werte die Gesamtchromkonzentration. Im Bereich der Fehlergrenzen von 7,5 % liegen nur noch 7 % der Gesamtchromwerte zu niedrig.

Als Ursache für die Abweichungen kann eine Kontamination der für die Photometrie vorbehaltenen Proben ausgeschlossen werden (Blindwertbestimmung).

Auch in [3] wird eine Unterbestimmung von Chrom in Umweltproben durch Atomabsorptionsspektroskopie beschrieben und auf eine in sauren Proben stattfindende Adsorption von Chromat an der Gefäßwand zurückgeführt. Da die Eichstandards ebenso wie die Probe angesetzt wurden, ist diese Ursache unwahrscheinlich.

Eine Unterbestimmung aufgrund chemischer Interferenzen, die durch Modifizierzusatz nicht vollständig beseitigt werden konnten, ist eher anzunehmen. Physikalische Interferenzen können zu Unterbestimmung führen, wenn die Viskosität der Proben höher ist, als die der Standards und dadurch eine geringere Probenmenge über die Probenkapillare in den Verbrennungsraum gelangt.

Spektrale Interferenzen sind nur von Eisen bekannt und wurden berücksichtigt.

Zu hohe Cr(VI)-Werte sind bei der polarographischen Analyse zu erwarten, wenn durch mehrmaliges Aufstocken der Probe mit Standardlösung der lineare Konzentrationsbereich überschritten wird.

5.4.1 Säule pH 5

Die **Chromgehalte** dieser Sickerwässer liegen zwischen 920 und 1470 $\mu\text{g/l}$ Gesamtchrom.

Der **Mittelwert** über den gesamten Zeitraum für Chrom [Chrom(VI)] beträgt 1264 $\mu\text{g/l}$ [1283 $\mu\text{g/l}$], der **Median** 1266 $\mu\text{g/l}$ [1273 $\mu\text{g/l}$]. Die **Standardabweichung** beträgt 152 $\mu\text{g/l}$ [140 $\mu\text{g/l}$].

Der **pH-Wert** der Sickerwässer liegt im Mittel bei 7,9.

Das **Volumen** an aufgebener Lösung beträgt 8 Liter, das erhaltene Sickerwas-

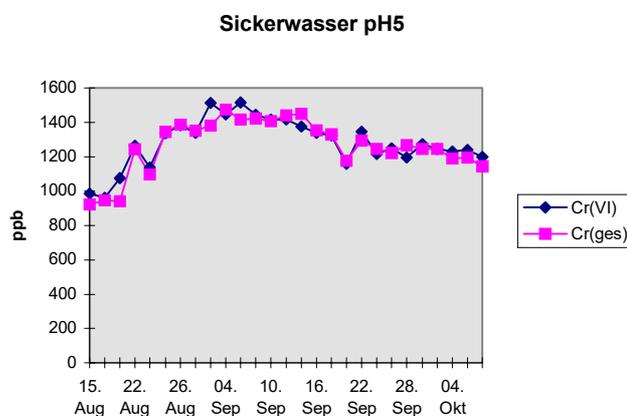


Diagramm 24

servolumen liegt bei 7 Litern, die damit ausgewaschene **Chrommenge** bei 8,9 mg/Säule.

Nach einem Anstieg des Chromgehaltes in den ersten 6 Proben von 920 ppb auf 1350 ppb (15. bis 24. August) und Höchstwerten von über 1400 ppb (zwischen dem 4. und 14. September) liegt der Chromgehalt zwischen dem 20. September und dem 8. Oktober im Bereich von 1150 ppb und 1290 ppb (Diagramm 24).

Im Rahmen der Meßgenauigkeit läßt sich sagen, daß das Chrom im Sickerwasser ausschließlich in seiner sechswertigen Form auftritt.

5.4.2 Säule pH 7

Die **Chromgehalte** dieser Sickerwässer liegen zwischen 920 und 1760 ppb.

Der **Mittelwert** über den gesamten Zeitraum für Chrom [Chrom(VI)] beträgt 1456 ppb [1491 ppb], der **Median** 1516 ppb [1559 ppb], die **Standardabweichung** 177 ppb [183 ppb].

Der **pH-Wert** der Sickerwässer liegt im Mittel bei 7,7.

Das **Volumen** an aufgebener Lösung beträgt 8 Liter, das erhaltene Sickerwasservolumen liegt bei 7,3 Litern, die damit ausgewaschene **Chrommenge** bei 10,6 mg/Säule.

Nach einem Anstieg des Chromgehaltes in den ersten 8 Proben (15. bis 26. August) von 1020 ppb auf 1510 ppb und einem Spitzenwert von 1760 ppb am 4. September liegen die Werte in den letzten 3 Wochen zwischen 1410 ppb und 1670 ppb (Diagramm 25).

Auch hier liegt alles Chrom als Chromat gelöst im Sickerwasser vor.

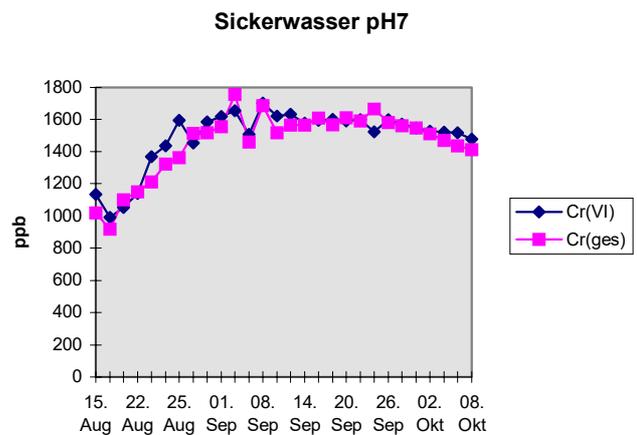


Diagramm 25

5.4.3 Säule pH 9

Die **Chromgehalte** dieser Sickerwässer liegen zwischen 300 und 550 ppb.

Der **Mittelwert** über den gesamten Zeitraum für Chrom [Chrom(VI)] beträgt 419 ppb [451 ppb], der **Median** 413 ppb [435 ppb], die **Standardabweichung** 68 ppb [51 ppb].

Der **pH-Wert** der Sickerwässer liegt im Mittel bei 7,7.

Das **Volumen** an aufgebener Lösung beträgt 8,25 Liter, das erhaltene Sickerwasservolumen liegt bei 7,0 Litern, die damit ausgewaschene **Chrommenge** bei 2,9 mg/Säule.

In der ersten Hälfte des Untersuchungszeitraumes liegen die Chromgehalte zwischen 300 und 450 ppb, in der zweiten Hälfte zwischen 410 und 550 ppb (Diagramm 26).

Im Sickerwasser war im Rahmen der Meßgenauigkeit nur Chromat nachzuweisen.

5.4.4 Säule Dü

Die **Chromgehalte** dieser Sickerwässer liegen zwischen 600 und 820 ppb.

Der **Mittelwert** über den gesamten Zeitraum für Chrom [Chrom(VI)] beträgt 712 ppb [758 ppb], der **Median** 717 ppb [744 ppb], die **Standardabweichung** 61 ppb [74 ppb].

Der **pH-Wert** der Sickerwässer liegt im Mittel bei 7,3.

Das **Volumen** an aufgebener Lösung beträgt 6,5 Liter, das erhaltene Sickerwasservolumen liegt bei 5,4 Litern, die damit ausgewaschene **Chrommenge** bei 3,9 mg/Säule.

Im Untersuchungszeitraum schwanken die Werte um den Mittelwert (Diagramm 27).

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ließ sich nur Chromat im Sickerwasser nachweisen.

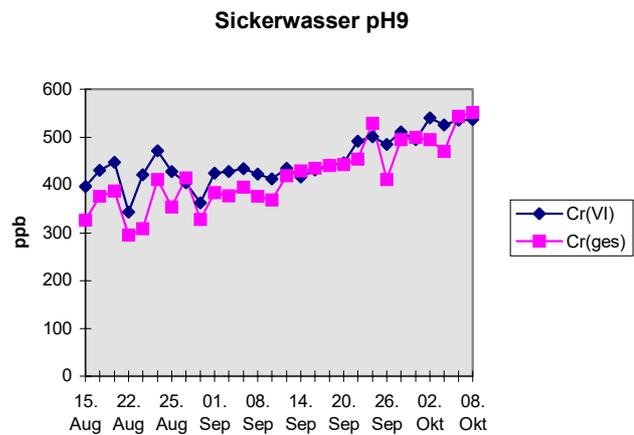


Diagramm 26

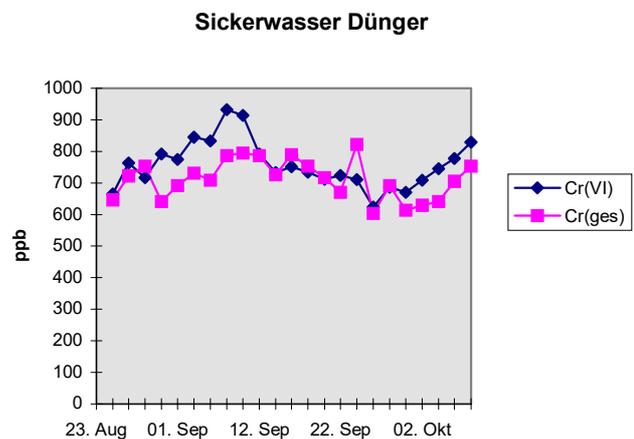


Diagramm 27

5.4.5 Säule Fe

Vor Zugabe von FeCl_2 (23. August bis 1. September) liegen die **Gesamtchromwerte** zwischen 770 ppb und 1090 ppb (Diagramm 28).

Der **Mittelwert** für Gesamtchrom [Chrom(VI)] liegt für diesen Zeitraum bei 924 ppb [959 ppb], der **Median** bei 903 ppb [946 ppb], die **Standardabweichung** bei 111 ppb [148 ppb].

Der **pH-Wert** liegt im Mittel bei 7,8.

Während der Zugabe des Reduktionsmittels (4. bis 14. September) sinken die Chromgehalte auf unter 20 ppb (Diagramm 28), der pH-Wert auf 6,1 ab.

Nach Absetzen des Eisenchlorids steigen die Chromgehalte wieder auf bis zu 460 ppb an (Diagramm 28).

Der **Mittelwert** für den Zeitraum zwischen dem 20. September und dem 8. Oktober liegt bei 328 ppb Chrom [283 ppb Cr(VI)], der **Median** beträgt 316 ppb [258 ppb] und die **Standardabweichung** liegt bei 58 ppb [62 ppb].

Der **pH-Wert** liegt für diesen Zeitraum im Mittel bei 6,9.

Das aufgegebene Flüssigkeits**volumen** betrug 6,5 Liter, das Sickerwasser hatte ein Volumen von 5,4 l, die damit ausgewaschene Chrommenge betrug 2,4 mg.

Vor Zugabe der Eisen(II)salzlösung lag alles im Sickerwasser gelöste Chrom in seiner sechswertigen Form vor. Während und nach der Zugabe war auch *Cr(III)* in Konzentrationen zwischen 120 ppb und 22 ppb im Sickerwasser nachzuweisen. Der **Mittelwert** für Chrom(III) liegt zwischen dem 14. September und dem 8. Oktober bei 63 ppb, der **Median** bei 52 ppb, die **Standardabweichung** bei 32 ppb.

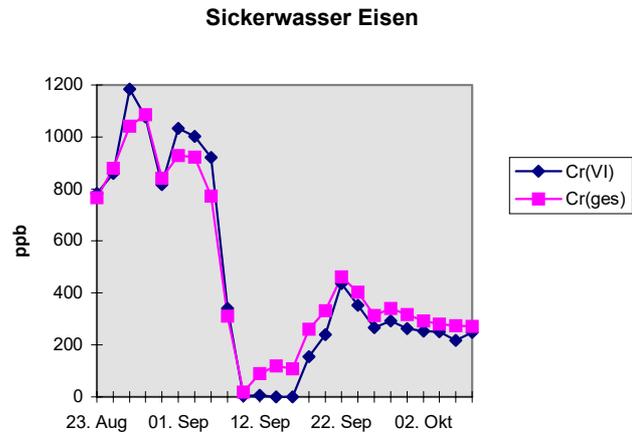


Diagramm 28

5.4.6 Säule Phos

Die **Gesamtchromwerte** der Sickerwässer bewegen sich zwischen 80 ppb und 300 ppb (Diagramm 29).

Der **Mittelwert** für den Zeitraum vom 23. August und dem 20. September liegt bei 240 ppb für Chrom [246 ppb Cr(VI)]. Der **Median** liegt bei 246 ppb für Chrom und Chrom(VI) und die **Standardabweichung** liegt in dieser Zeitspanne bei 60 ppb [59 ppb für Cr(VI)].

Der **pH-Wert** liegt für diesen Zeitraum im Mittel bei 7,8.

Das **Volumen** an aufgebener Lösung beträgt 6,5 Liter, das erhaltene Sickerwasservolumen liegt bei 5,6 Litern, die damit ausgewaschene **Chrommenge** bei 1,1 mg/Säule.

Nach einem anfänglichen Anstieg von 100 ppb Chrom auf bis zu 300 ppb fielen die Chromgehalte im Sickerwasser wieder auf unter 100 ppb ab. Chromat war in den letzten Sickerwässern nicht mehr nachweisbar. Die Sickerwässer waren ab dem 20. September zunehmend hellgelb bis hellbraun gefärbt. Die Versickerungsgeschwindigkeit nahm ab, so daß nach 24 Stunden nur ein Teil der Phosphatlösung durch die Säule gelaufen war. *Chrom(III)* konnte zwischen dem 10. und dem 16. September und in den letzten Proben in Konzentrationen bis zu 90 ppb gefunden werden.

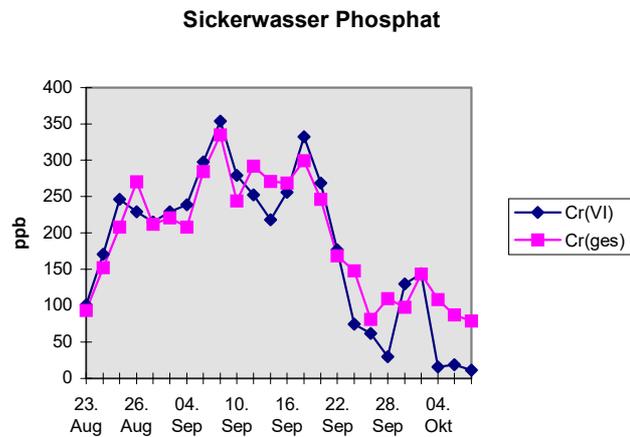


Diagramm 29

6 Auswertung und Diskussion

6.1 Bodenprofil

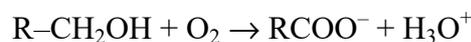
Vom Boden 1 wurde ein **Bodenprofil** aufgenommen. Dabei wurde der pH-Wert gemessen, der Wassergehalt, die Lagerungsdichte, der Kohlenstoffgehalt (organisch und anorganisch) sowie Eisen-, Chrom-, Mangan-, Calcium-, Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Magnesium- und Schwefelgehalte einzelner Schichten bestimmt (Anhang Tabelle I und Tabelle II). Das Bodenprofil gibt die Konzentrationen der untersuchten Substanzen nur für die Probenahmestelle an und ist nicht repräsentativ für die gesamte Ackerfläche.

6.1.1 Bodenacidität

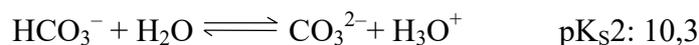
Der **pH-Wert** als Maß für die Bodenacidität gibt die durch Calciumchlorid austauschbare Protonenmenge im Boden an.

Der pH-Wert der Böden wird bedingt durch das Zusammenwirken *Protonen-liefernder Prozesse* wie

- mikrobielle Oxidation organischer Substanzen



- Wurzelatmung der Pflanzen und Oxidation von organischem Material



- Oxidation von Ammonium-Stickstoff

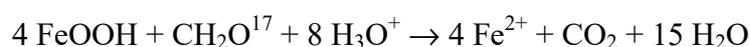


- Protolyse hydratisierter Aluminiumionen



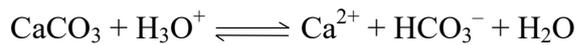
und *Protonen-verbrauchender Prozesse* wie

- mikrobielle Reduktion von Eisen oder Manganhydroxiden



sowie *Bodenpuffern* (Carbonate, Aluminium- und Eisenhydroxide, Silicate)

¹⁷CH₂O: Modellsubstanz



Der pH Wert von Böden hat großen Einfluß auf die Mobilität von Schwermetallen.

Niedrige pH-Werte führen zu einer Protonierung der Tonmineraloberflächen und damit zu geringerer Adsorption von Metallkationen. Die Löslichkeit vieler Metallverbindungen wird durch Absenken des pH-Werts erhöht.

Im alkalischen Milieu steigt dagegen die Mobilität von Chromat, welches als Anion durch negative Oberflächenladung nicht adsorbiert werden kann.

Das Potential des Redoxpaars Cr(III)/Cr(VI) sinkt bei steigendem pH, was zu einer Erhöhung der Stabilität von Cr(VI) und zu einer Begünstigung der Oxidation von Chrom(III) führt.

Werte von pH 5,5 bis pH 6,5 gelten als optimal für Ackerböden [76].

Aufgrund des hohen Carbonatgehalts liegt der **pH-Wert des ausgewählten Bodens** im Carbonat-Pufferbereich bei **7,6**; somit handelt es sich um einen leicht alkalischen Boden.

Aus dem pH-Wert calciumcarbonathaltiger Böden läßt sich der Partialdruck von CO₂ in der Bodenluft über die Formel

$$p(\text{CO}_2) = 10^{-(\text{pH} - 7,23) / 0,67}$$

berechnen. Bei pH 7,6 beträgt der Partialdruck 0,28 kPa und liegt etwa 10mal höher als in der Luft.

6.1.2 Wassergehalt und Lagerungsdichte

Der **Wassergehalt** eines Bodens unterliegt starken (jahres)zeitlichen Schwankungen und variiert auch mit der Bodentiefe und Beschaffenheit.

Der Wassergehalt des untersuchten Bodens liegt bei 19 – 36 Gewichts%.

Die **Lagerungsdichte** wird von der Dichte der den Boden bildenden festen Bestandteile und dem Porenvolumen bestimmt. Für die Dichte der festen Bestandteile kann im Mittel ein Wert von 2,65 g/cm³ angenommen werden (Quarz: 2,65 g/cm³; Calcit: 2,7 g/cm³; Tonminerale: 2,2 bis 2,9 g/cm³; Rohhumus: 1,4 g/cm³).

Die Lagerungsdichte liegt für Lehm Böden mit einem geringen Porenvolumen zwischen 1,2 und 1,8 g/cm³ und für Tonböden mit einem größeren Porenvolumen zwischen 0,93 und 1,35 g/cm³.

In den oberen 30 cm liegt die Lagerungsdichte im Mittel bei 1,11 g/cm³ und damit im natürlichen Bereich. In den unteren 30 cm liegt die Lagerungsdichte mit 0,89 g/cm³ um 20 % niedriger.

Der untere Horizont weist also eine höhere Porosität auf als natürliche Böden.

Eine *Bodensäule*, entnommen in unmittelbarer Nähe vom Bodenprofil, mit einem Volumen von 4,7 l hat bei einer angenommenen Dichte der festen Bestandteile von 2,65 g/cm³ ein Porenvolumen von 2,9 l (62Vol%), welches etwa zur Hälfte (1,5 l) mit Bodenlösung gefüllt ist (berechnet aus Lagerungsdichte, Wassergehalt und Säulenvolumen).

Die Lagerungsdichte und der Wassergehalt stehen in reziproker Korrelation, wenn man von den oberen 20 cm absieht, die durch Regenwetter bei der Probenahme einen sehr hohen Wassergehalt aufweisen. Ein größeres Porenvolumen in der unteren Schicht bedingt in diesem Boden auch einen höheren Wassergehalt.

Schon anhand dieser beiden Bodenparameter erkennt man einen deutlichen Unterschied zwischen dem oberen aufgeschütteten und dem unteren mit Gerbereischlamm belasteten Horizont.

6.1.3 Calcium und Carbonatgehalt

Der natürliche **Carbonatgehalt** der Böden um Weinheim wird mit $<0,2\%$ bis $0,8\%$ angegeben [3].

Der Carbonatgehalt dieses Bodens liegt mit 35 Gewichts% extrem hoch und spiegelt sich im hohen pH-Wert und in der hellen Farbe des Bodens wieder.

In dem oberen Horizont beträgt der Carbonat-Anteil im Mittel 23,5 Massen% und liegt damit um die Hälfte unter dem Anteil des unteren Horizontes (46,5 Massen%).

Dem Carbonatgehalt von 35 Gewichts% (5,8 Mol/kg) steht ein **Calciumgehalt** von 21 Gewichts% (5,3 Mol/kg) gegenüber, mit einer signifikanten Korrelation in der vertikalen Verteilung (Diagramm 30).

Die weißen Ausfällungen enthalten 52,5 Gewichts% Carbonat und 37,8 % Calcium, bestehen also zu 87,5 Gewichts% aus CaCO_3 und bedingen den hohen Carbonatgehalt des Bodens.

Sie stammen aus dem Gerbereischlamm (Kalkungsschritt Kap. 2.2.4.3), der vor Jahrzehnten hier gelagert wurde. Durch Bodenbearbeitung gelangte das Calciumcarbonat auch in den oberen aufgeschütteten Horizont.

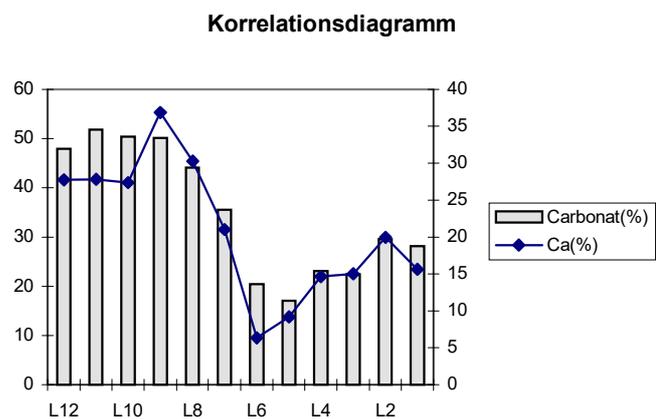


Diagramm 30

6.1.4 Schwefelgehalt

Schwefel kommt in Böden im Konzentrationsbereich von 200 ppm bis 20 000 ppm als Sulfat, Sulfid oder in organischer Bindung vor.

Der Schwefelgehalt des untersuchten Bodens liegt mit Werten zwischen 570 ppm und 1120 ppm im natürlichen Bereich.

Im Oberboden liegen die Werte im Mittel bei 750 ppm, im darunterliegenden Bereich mit 920 ppm etwas höher. Die graugrünen Ausfällungen enthalten mit 2370 ppm den zwei- bis dreifachen Gehalt an Schwefel, der aus dem Gerbereiprozess stammen könnte (basische Chromsulfate).

6.1.5 Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff

Die organische Substanz, die dem Boden in Form abgestorbener Pflanzen, Bodentiere und Mikroorganismen zugeführt wird, ist die Hauptquelle des im Boden vorhandenen **organisch gebundenen Kohlenstoffs** (Humus) [76]. Sie enthält zu etwa 50 Gewichts% Kohlenstoff.

Die oberen Horizonte von Wald und Ackerböden enthalten ca. 1,5 – 4 Gewichts% Humus.

Der Gehalt an organisch gebundenem C liegt in den oberen 30 cm des untersuchten Bodens im Mittel bei 2,4 %, was einem Humusanteil von 4,8 % entspricht. Der Unterboden enthält trotz des hohen Calciumcarbonatanteils in dieser Schicht mit durchschnittlich 1,4 Gewichts% (2,8 % Humus) noch vergleichsweise viel organische Substanz.

Die graugrünen Ausfällungen enthalten 5,2 % organischen Kohlenstoff. Sie sind ein Bestandteil der eiweißreichen Gerbereischlämme. Die weißen Ausfällungen enthalten neben 10,5 Gewichts% carbonatischem C nur 0,7 Gewichts% organisch gebundenen Kohlenstoff und stammen vermutlich aus einem anderen Prozeßabschnitt des Gerbvorgangs.

6.1.6 Eisen-, Mangan- und Aluminiumgehalt

Eisen, Mangan und Aluminium werden in Form ihrer Oxide bei der Verwitterung silicatischer Minerale freigesetzt.

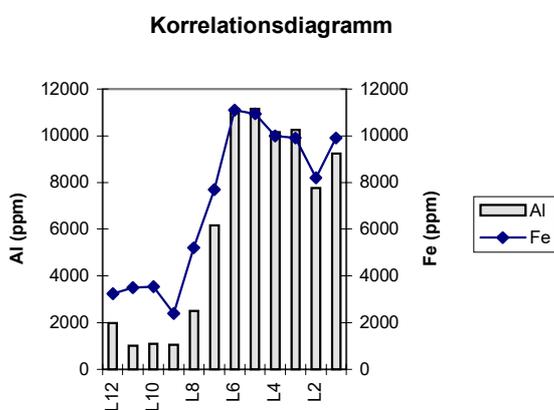


Diagramm 32

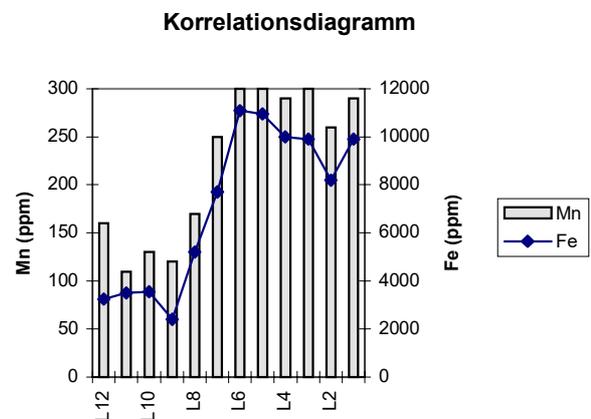


Diagramm 31

In den oberen 30 cm finden sich die höchsten Konzentrationen an **Eisen**, **Aluminium** und **Mangan**, in den folgenden 10 cm nehmen die Konzentrationen ab und liegen in der untersten Schicht am niedrigsten.

Der vertikale Konzentrationsverlauf der drei Metalle zeigt im untersuchten Boden eine deutliche Korrelation (Diagramme 31, 32).

Ein Vergleich dieses Bodens mit anderen Böden der Umgebung (Tabelle 4) zeigt, daß auch im oberen Horizont der Eisengehalt (10 000 ppm) geringer ist. Eine Erklärung hierfür wäre zum einen, daß der *aufgeschüttete* Oberboden eine andere Herkunft und damit auch eine andere

natürliche Zusammensetzung hat als andere Böden der Umgebung, zum anderen, daß er bereits durch einen Anteil an Gerbereischlamm verdünnt ist (23,5 Gewichts% Carbonat).

Geht man von einem natürlichen Eisenanteil von 18 000 ppm im ursprünglichen Boden aus, so besteht der Unterboden mit 4400 ppm zu 76 Gewichts% aus Material nicht-natürlichen Ursprungs (Gerbereischlamm).

6.1.7 Magnesiumgehalt

Die **Magnesiumgehalte** liegen in der oberen Bodenschicht geringfügig höher als in dem unteren Horizont. Eindeutige Abweichungen vom Mittelwert lassen sich für dieses Element nicht feststellen, da der Gerbereischlamm vermutlich Magnesium in ähnlichen Konzentrationen wie der natürliche Boden aufweist.

6.1.8 Chrom-, Kupfer- und Zinkgehalt.

Der **Chromanteil** am Boden beträgt im Mittel 4340 ppm, wobei die Verteilung recht inhomogen ist und zwischen 2730 ppm und 6970 ppm schwankt.

Die weißen carbonatreichen Ausfällungen enthalten nur 490 ppm, die graugrünen dagegen 63 160 ppm Chrom. Die chromhaltigen Bestandteile des Gerbereischlammes wurden stärker durch mechanische Bodenbearbeitung über alle Schichten verteilt, als die carbonatischen. Dennoch läßt sich eine Korrelation zwischen Carbonat und Chrom (Diagramm 33) im Verlauf des Bodenprofils erkennen.

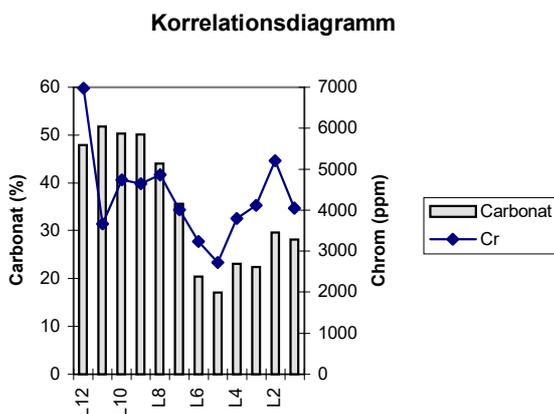


Diagramm 33

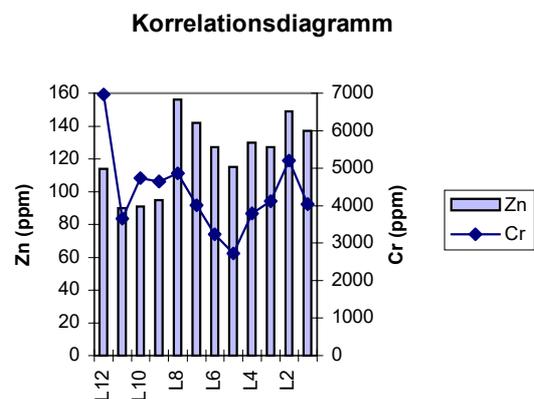


Diagramm 34

Die Verteilung von **Kupfer** und **Zink** in den unterschiedlichen Schichten ähnelt in ihrem Verlauf der Chromverteilung (Diagramme 34, 35).

Die Werte für beide Elemente liegen mit 31 ppm für Kupfer und 123 ppm für Zink im Rahmen der geogenen Hintergrundkonzentration.

Die graugrünen Ausfällungen enthalten 258 ppm Kupfer und 227 ppm Zink, die beim Gerbprozeß zwar keine Rolle spielen, die aber unter Umständen durch Verunreinigung der Gerbstoffe, durch den Metallgehalt der Häute oder durch Lösung aus Zinkwannen und Kupferkesseln in den Gerbereischlamm gelangten.

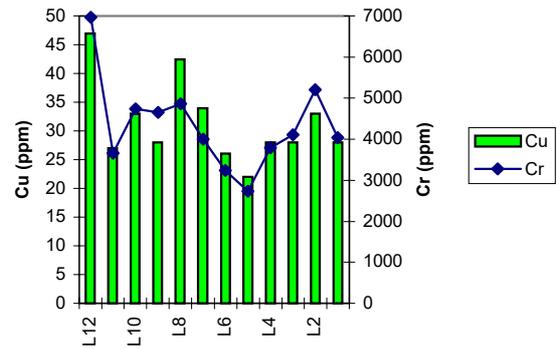


Diagramm 35

6.1.9 Gerbereischlamm

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Ausfällungen (W, GG) im Vergleich zum Oberboden und Unterboden.

Tabelle 6: Einige Bestandteile des Bodens und der Ausfällungen in Gewichts%

Gewichts%	Weißer Ausfällungen	graugrüner Ausfällungen	Oberboden (0 - 30 cm)	Unterboden (30 - 60 cm)
Calciumcarbonat	87,5	53	34	71
Ca-Überschuß	2,8	–	3,0	–
Carbonat- Überschuß	–	12	–	3,9
org. Subst	1,4	10,4	4,8	2,8
Cr	0,05	6,3	0,39	0,48
Mg	0,28	0,61	0,46	0,40
Fe	0,06	0,33	1,00	0,43
Al	0,02	0,16	1,0	0,23
Mn	<0,01	0,02	0,03	0,02
Zn	<0,01	0,02	0,01	0,01
Cu	<0,01	0,03	<0,01	<0,01

Aus dem Calciumcarbonat und Chromgehalten im Boden und den Ausfällungen läßt sich näherungsweise der Anteil an **Gerbereischlamm** im Boden berechnen.

Unter der Annahme, daß es sich bei den graugrünen und weißen Ausfällungen um noch erhaltene Reste des damals abgelagerten Gerbereischlammes handelt und daß alles Chrom im Boden aus

den graugrünen Bestandteilen stammt, läßt sich der Anteil an graugrünen Bestandteilen am Oberboden zu 6,2 % und im Unterboden zu 7,6 % berechnen.

Geht man weiterhin davon aus, das alles Calciumcarbonat des Bodens von den beiden Ausfällungen stammt, läßt sich der Anteil an den weißen Bestandteilen am Oberboden zu 35 % , am Unterboden zu 76,5 % berechnen. Insgesamt hat der Gerbereischlamm somit einen Anteil von 41,2 % am oberen Horizont und zu 84,1 % am unteren (im Vgl.: 76 % Gerbereischlamm aus dem Eisenanteil berechnet).

Der **Ackerboden** besteht an dieser Stelle also zum großen Teil aus **kompostiertem Gerbereischlamm**.

Der Gerbereischlamm enthält nach diesen Berechnungen im Mittel 0,9 % Chrom, was mit den Angaben in Tabelle 1 im Einklang steht.

6.2 Extraktionen

Extraktionen wurden durchgeführt, um den Anteil an Chromat im Boden zu bestimmen, um potentiell pflanzenverfügbares Chrom zu bestimmen und um ein Verfahren zu testen, bei dem Chrom(III) und Chrom(VI) ohne Änderung der Oxidationsstufe aus dem Boden in Lösung gebracht werden sollten [72].

Mit Lösungen von pH 3 bis pH 9 (Kap.4.2.2) lassen sich aus **Probe 1** (2480 ppm Chrom) zwischen 2,1 und 2,7 mg **Chrom(VI)**/kg Boden und zwischen 0,3 und 1,3 mg **Chrom(III)**/kg Boden extrahieren. Mit 10^{-3} M Natronlauge lassen sich neben 2,7 ppm Cr(VI) noch 5,5 mg Chrom(III) pro kg Boden extrahieren.

Die *Änderung des pH-Wertes* in diesem Bereich hat folglich keinen Einfluß auf die *Extrahierbarkeit* von Chromat. Die *extrahierbaren Chrom(VI)-Anteile* liegen bei etwa 0,1 % vom Gesamtchromgehalt des Bodens.

Da Chromat im alkalischen Bereich an Tonminerale nicht mehr adsorbiert wird (Kap.2.3.3), entspricht die extrahierte Menge der Menge an löslichem Chromat.

Freie Blei-, Barium- oder Silberionen, die schwerlösliche Chromate bilden, sind in der Bodenlösung nicht zu erwarten, so daß etwa nur *0,1 % des Chroms in der sechswertigen Form* und 99,9 % in Form schwerlöslicher Cr(III)oxide und -hydroxide im Boden vorliegen, die bei zunehmendem pH geringfügig mobilisiert werden können (0,2 % des Gesamtchromgehaltes werden mit 10^{-3} M Natronlauge extrahiert, was einer Konzentration von 430 µg/l in der Extraktionslösung entspricht).

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Extraktionen der **Probe 2** (3610 ppm Cr) erhalten. 0,11 bis 0,15 % des Chromgehalts lassen sich als **Chromat** mit Lösungen von pH 3 bis pH 11 extrahieren, wobei die Schwankungen auf Inhomogenität der frischen Probe zurückzuführen sind.

Chrom(III) läßt sich bis pH 9 zu 0,5 mg/kg Boden und bei pH 11 zu 3,6 mg/kg extrahieren (0,01 % bis 0,1 % des Gesamtchromgehaltes).

Mit **Tris(hydroxymethyl)aminomethan** (Tris-Lösung) bei pH 13 lassen sich zwischen 11 und 19 % des Chromgehalts in Form *löslicher Cr(III)-Komplexe* aus dem Boden extrahieren.

Die Extraktion mit Tris-Lösung konnte also nur einen Anteil des Chroms aus dem Boden extrahieren und stellt somit keine Alternative zu einen Königswasseraufschluß dar.

Die mit diesem Extraktionsmittel aus dem Boden herausgelösten organischen Substanzen (Braunfärbung der Lösung) erschwerten zudem die photometrische Cr(VI)-Analyse sowie die Auswertbarkeit der Polarogramme, so daß hier kein Cr(VI)- Gehalt ermittelt wurde.

6.3 Sickerwasserversuch

Es wurden **Sickerwasserversuche** mit sechs Bodensäulen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, um zu untersuchen, in welchen Konzentrationen und Wertigkeitsstufen Chrom aus dem gerbereischlammbelasteten Untersuchungsgebiet in Lösung gehen kann.

Die *Zusammensetzung* der Bodensäulen wurde aus den Daten des Bodenprofils berechnet, und stellt für die Säulen pH 5 und pH 7, die in unmittelbarer Nachbarschaft vom Bodenprofil genommen wurden, vermutlich die beste Näherung dar.

Die Bodensäulen enthalten ein Bodenvolumen von 4,7 Litern mit einem Trockengewicht von 4,7 kg, einem Wassergehalt von 1,5 Litern und einem Anteil an kompostiertem Gerbereischlamm von 59 Gewichts%. Die Säulen enthalten 20,4 g Chrom, davon 20,4 mg bis 30,6 mg Chrom(VI).

6.3.1 Säule pH 5

Das Sickerwasser der **Säule pH 5** enthielt im Durchschnitt 1264 µg Chrom/Liter und liegt damit um das 12 bis 13fache über dem Grenzwert, der für die Einleitung von Chromat in ein Gewässer gilt.

Chrom(III) konnte, obwohl es 99,9 % des Gesamtchroms im Boden ausmacht, nicht gefunden werden, da Chrom(III)oxide und -hydroxide bei dem pH-Wert des Sickerwassers (etwa pH 7,9) schwerlöslich sind.

Der *Jahresniederschlag* in diesem Gebiet wurde 1989 mit 580 mm angegeben, was, auf die Fläche der Bodensäule gerechnet, einem Jahresniederschlag von 4,6 Litern entspricht. Berücksichtigt man, daß im Schnitt zwei Drittel des Niederschlags verdunstet oder abfließt, bleibt ein Versickerungsvolumen von 1,5 l/Jahr und Säule.

Im Laufe von 7 Versuchswochen wurde die sonst in 4 Jahren und 8 Monaten stattfindende Versickerung simuliert. Das von *Haamann* [3] vor 6 Jahren an gleicher Stelle untersuchten echte Sickerwasser wies Konzentrationen von 1218 ppb Chrom(VI) auf. Die gute Übereinstimmung ist ein Indiz für die große Realitätsnähe und gute Aussagekraft dieser Simulation.

Die in dieser Versuchsanordnung ausgewaschene Menge an Chromat beträgt 8,9 mg Chrom/Säule, d.h., sollte keine Oxidation von Chrom(III) stattfinden, müßte alles Chromat in 11 bis 16 Jahren ausgewaschen sein (bei der Annahme gleichbleibender Konzentrationen im

Sickerwasser). Doch auch *Haamann* fand nur 0,1 % des Chroms im Boden austauschbar gebunden, und eine Abnahme löslichen Chromats im Boden fand in den letzten 6 Jahren vermutlich nicht statt.

Somit ist eine im Boden stattfindende langsame Oxidation von Chrom(III), begünstigt durch den hohen pH-Wert, anzunehmen und eine Abnahme der Chromatauswaschung ins Grundwasser auch über längere Zeit nicht zu erwarten.

6.3.2 Säule pH 7

Das Sickerwasser aus Säule pH 7 enthält im Mittel mit 1456 ppb etwas höhere Chromkonzentrationen als das der Säule pH 5.

Die ausgewaschene Chrommenge beträgt hier 10,9 mg/Säule.

Auch hier ist kein Chrom(III) im Sickerwasser festzustellen.

6.3.3 Säule pH 9

Die Chromgehalte im Sickerwasser dieser Säule liegen im Mittel bei 419 ppb und zeigen im Versuchszeitraum eine ansteigende Tendenz.

Die vergleichsweise geringen Chromgehalte sind jedoch nicht auf den Einfluß der aufgetropften Lösung zurückzuführen (Carbonatpufferung, Ergebnisse der Extraktionsversuche), sondern auf die sehr inhomogene Beschaffenheit des Bodens.

Schwankungen im *pH-Wert* des Regenwassers sollten auch über einen längeren Zeitraum *keinen* Einfluß auf den pH-Wert dieses Bodens und somit auf das Verhalten von Chrom im Boden haben, wie auch die Extraktionen mit Lösungen von pH 3 bis pH 9 zu keiner deutlichen Erhöhung oder Verringerung des Chromatgehalts in den Eluatens geführt haben.

6.3.4 Säule Dü

Düngemittelzugabe hat über einen längeren Zeitraum gesehen einen großen Einfluß auf den Boden, was pH-Wert und mikrobielle Aktivität angeht, bei dem zu großen Anteilen aus Gerbereischlamm bestehenden Boden ist der Einfluß der Düngung jedoch vernachlässigbar.

Im Sickerwasser der **Säule Dü** schwanken die Chromgehalte im Versuchszeitraum um den Mittelwert von 721 ppb und ein Einfluß der Düngemittelzugabe ist erwartungsgemäß nicht zu erkennen.

Chrom ist im Sickerwasser nur in seiner sechswertigen Form nachzuweisen.

6.3.5 Säule Fe

Mit Zugabe einer Eisen(II)chloridlösung (pH 4) sollte überprüft werden, ob sich das Chromat im Boden reduzieren und in Form schwerlöslicher Eisen/Chrom- Mischhydroxide im Boden festsetzen läßt.

Vor Zugabe des Reduktionsmittels lagen die Chromgehalte des Sickerwassers im Mittel bei 920 ppb und der pH-Wert bei 7,8, während der Zugabe sanken die Chromatgehalte drastisch ab, und nach Zugabe stiegen sie wieder auf etwa 330 ppb an. Auch der pH-Wert sank während der Zugabe auf 6,1 ab. Kurz nach der Zugabe stieg er auf pH 7 an.

Im Rahmen dieser Versuchsanordnung können die Chromatauswaschungen ins Grundwasser mit Reduktionsmittel auf Dauer nicht unterbunden, zumindest jedoch für eine gewisse Zeit verringert werden.

Während und nach dem Auftropfen der Eisenlösung konnte *Chrom(III)* [als Differenz aus Chrom und Chrom(VI)] in Konzentrationen von bis zu 120 ppb bestimmt werden. Dieses stammt vermutlich eher aus der Reduktion von löslichem Chromat im Sickerwasser als aus einer Mobilisierung der gealterten Chrom(III)oxide des Bodens. Erhöhte Chrom(III)-Konzentrationen nach Reduktion von Chromat wurden auch in [36] beschrieben.

6.3.6 Säule Phos

In dieser Versuchsanordnung sollte untersucht werden, ob Phosphat, welches als gutes Extraktionsmittel für Chromat gilt [29], die Auswaschung von Chromat aus dem Boden erhöhen kann.

Der Chromatgehalt stieg in den ersten zwei Tagen nach Phosphatzugabe an, fiel dann aber wieder ab. In den letzten Proben lagen die Chrom(VI)gehalte unter 20 ppb.

Mit der Abnahme der Chromatkonzentrationen in dem Sickerwasser der **Säule Phos** war auch eine zunehmende Färbung der Sickerwässer durch gelöste organische Substanz zu beobachten, welche vermutlich Chromat reduziert hat. Das entstandene Chrom(III) sollte bei dem pH-Wert des Sickerwassers ausfallen, wurde jedoch vermutlich von den Huminstoffen komplexiert und war somit teilweise (bis zu 90 ppb) im Sickerwasser enthalten.

Die zunehmend langsame Versickerungsrate führte dazu, daß die Oberfläche der Säule mit Wasser bedeckt war. Die Reduktion von Chromat unter anaeroben Bedingungen ist eine weitere mögliche Ursache für die Abnahme der Chromatkonzentration in diesem Sickerwasser.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde untersucht, in welchen Konzentrationen und Wertigkeitsstufen Chrom in einer stark chrombelasteten Ackerfläche vorliegt und in welchen Konzentrationen und Wertigkeitsstufen Chrom aus dieser Fläche ins Sickerwasser gelangt.

Dazu wurden Gesamtchromgehalte verschiedener Böden bestimmt, Extraktionen durchgeführt und ein Boden genauer charakterisiert.

Eine Versuchsreihe mit Bodensäulen sollte Auskunft über den Einfluß vom pH-Wert des Regenwassers oder Düngemittelzugabe auf die Chromatauswaschung geben. Es wurde außerdem überprüft, ob sich Chromat im Boden durch Zugabe einer Eisen(II)salzlösung reduzieren und als Chrom-Eisen Mischhydroxid im Boden festsetzen läßt, und ob Chromat durch Phosphatzugabe mobilisiert werden kann.

Im analytischen Teil der Arbeit wurden Flammen- und Graphitrohr-AAS, ICP-AES, Photometrie und Polarographie getestet und eingesetzt:

Bei der **Gesamtchrombestimmung** ist die *ICP-AES* aufgrund geringerer Matrixeinflüsse und einer linearen Emission im Konzentrationsbereich von 200 - 20 000 ppb der *Flammen-AAS* überlegen. Die AAS weist jedoch bei einer einfachen Elementbestimmung einen höheren Bedienungskomfort und geringere Betriebskosten auf. Ist eine Mehrelementanalyse erforderlich, so ist die Messung mit der ICP-AES schneller und günstiger.

Weder die ICP-AES noch die Flammen-AAS vermögen Chrom zuverlässig in Konzentrationen unter 200 µg/l zu bestimmen. Hier wird der Einsatz der *Graphitrohr-AAS* erforderlich.

Bei dem **Chromatnachweis** ist die *Polarographie* in ihrer Nachweisstärke der *Photometrie* überlegen. Auch die Probenvorbehandlung ist bei der polarographischen Analyse weniger aufwendig. Eine Färbung der Analyselösung hat keinen Einfluß auf die polarographische Messung.

Der photometrische Chromatnachweis wird in saurer Lösung durchgeführt, der pH-Wert des Leitelektrolyten bei der polarographischen Chromatanalyse kann dagegen im Bereich von pH 7 bis pH 14 der Probe angepaßt werden.

Zwar kann elementares Quecksilber Chromat reduzieren, doch der daraus resultierende Fehler bleibt bei zügiger Analyse vernachlässigbar.

Für den photometrischen Cr(VI)-Nachweis ist ein genormtes Verfahren ausgearbeitet worden, welches mögliche in Umweltproben auftretende Störungen berücksichtigt. Ein solches Verfahren für die Polarographie zu entwickeln, wäre eine lohnenswerte Aufgabe.

Der Nachweis geringer Mengen an **Chrom(III)** neben größeren Mengen an Chrom(VI) stellt ein noch nicht befriedigend gelöstes analytisches Problem dar. In das Analyseergebnis, welches man nach dem Differenzverfahren [Cr(gesamt)–Cr(VI)] erhält, gehen statistische und methodische Fehler zweier unterschiedlicher Meßmethoden ein, und bei der Chromanalyse nach Speziestrennung besteht das Risiko der unvollständigen Entfernung einer Spezies aus der Probe.

Da jedoch aufgrund der Toxizität von Chrom(VI) vor allem der Chromatgehalt interessiert, kann die Unsicherheit bei der Bestimmung geringer Cr(III) Konzentrationen in Kauf genommen werden.

Die Ergebnisse aus der **Bodenanalytik** haben gezeigt, daß der untersuchte Boden zu einem großen Teil aus *kompostiertem Gerbereischlamm* besteht.

Die Verteilung von Chrom in diesem Boden ist sehr inhomogen und liegt in dem untersuchten Bereich (0 - 60 cm Tiefe) zwischen 2500 ppm und 7000 ppm. Der Chromgehalt dieses Bodens überschreitet den Grenzwert der Klärschlammverordnung somit um das 25 bis 70fache.

Extraktionsversuche haben gezeigt, daß etwa 0,1 % des Chrom im Boden als Cr(VI) vorliegen und die **Sickerwasserversuche** haben ergeben, daß das Porenwasser des Bodens zwischen 250 und 1500 µg/l Chrom(VI) enthält und den Grenzwert, der für die Einleitung von Abwasser in ein Gewässer gilt, um das 2,5 bis 15fache überschreiten.

Eine Beeinflussung der Chromatauswaschung durch den *pH-Wert* des Regenwassers oder durch *Düngemittelzugabe* konnte nicht festgestellt werden.

Eine Zugabe von *Eisen(II)salzlösung* konnte das Chromat im Boden zwar nicht vollständig reduzieren, die Auswaschung jedoch deutlich mindern.

Anaerobe Verhältnisse und gelöste organische Substanz haben in der mit *Phosphatlösung* behandelten Säule dazu geführt, daß kein Chromat mehr im Sickerwasser nachweisbar war.

Abschließend läßt sich sagen, daß, obwohl der größte Teil des Chroms im untersuchten Boden als wenig toxisches Chrom(III) vorliegt, eine Sanierung, zumindest jedoch einen Verzicht auf Kultivierung ratsam wäre.

8 Anhang

Abkürzungsverzeichnis

AAS: Atomabsorptionsspektroskopie oder Atomabsorptionsspektrometer

ACP: Wechselstrompolarographie

APDC: Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat

BW: Körpergewicht (Bodyweight)

DEV: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammanalytik

DME: tropfende Hg-Elektrode (Dropping Mercury Electrode)

DP(DPP): Differential-Pulspolarographie

DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

DPC: Diphenylcarbazid

DPCSV: Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry

ECAR: Electrochemical Computer Aided Registration System

EDTA: Ethylendiamintetraacetat

E_h: Redoxpotential einer Lösung, gemessen zwischen einer Pt-Elektrode und einer Standard-Wasserstoffelektrode

en: Ethylendiamin

GC: Gaschromatographie

GF-AAS: Graphitrohr-AAS

GG: graugrüne Ausfällungen (Bodenbestandteile)

HMDE: stationäre Hg-Elektrode (Hanging Mercury Drop Electrode)

HPLC: Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

HW: Hochwert

ICP-AES: Plasmaangeregte Atomemissionsspektroskopie (Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

L1 bis L12: Bodenschicht (0 - 5 cm) bis (55 - 60 cm)

LC: tödliche Konzentration (lethal concentration)

Ld: Lagerungsdichte

LD: tödliche Dosis (lethal dose)

MIBK: Methylisobutylketon

MME: Multi-Mode Elektrode

MS-IAV: Massenspektroskopische Isotopenverdünnungsanalyse

NAA: Neutronenaktivierungsanalyse

Naddtc: Natriumdiethyldithiocarbamidat

NP(NPP): Normal-Pulspolarographie

p.a.: pro analysi

ppb: µg/kg bzw. µg/l (parts per billion)

ppm: mg/kg bzw. mg/l (parts per million)

RW: Rechtswert

Säule Dü, Phos, Fe: Bodensäule, die mit Dünger, Phosphatlösung, Eisen(II)chloridlösung behandelt wurde.

Säule pH 5,7,9: Bodensäule, die mit Lösung von pH 5,7,9 behandelt wurde

SME: statische Hg-Elektrode

SSMS: Funkenquellen-Massenspektroskopie (Spark-Source-MS)

Tris: Tris(hydroxymethyl)aminomethan

W: weiße Ausfällungen (Bodenbestandteile)

XRF: Röntgenfluoreszenzanalyse

Tabellen

Tabelle I: Bodenprofil Teil 1

ppm	Cr	Fe	Zn	Cu	Al	Ca	Mg	Mn
L1	4046	9900	137	28	9226	156030	4363	293
L2	5209	8200	148,5	32,5	7761	199290	5165	258,2
L3	4114	9900	126,5	28	10263	150000	4597	300,8
L4	3793	10000	129,5	28	10155	146350	4287	284,5
L5	2728	10950	115	21,5	11143	92280	4139	301,7
L6	3235	11100	127,5	26	11136	63570	3988	303
L7	4007	7700	141,5	34	6168	210430	3814	245,95
L8	4861	5200	157,5	42,5	2497	302890	3873	170,2
L9	4650	2400	95	28	1060	368410	3775	120,05
L10	4739	3550	90,5	33	1111	274010	3809	124,8
L11	3660	3500	89,5	27	1023	277780	3595	108,5
L12	6974	3250	114	46,5	1989	277560	5076	164,2
W	493,4	550	33,5	<20	184	377770	2777	37,2
GG	63158	3250	227	258	1610	2123800	6068	158,8
Mittelwert	4335	7160	123	31	6128	209883	4207	223
Median	4080	7950	127	28	6965	204860	4064	252

Tabelle II: Bodenprofil Teil 2

	S [g/kg]	CaCO ₃ (%)	C ges(%)	C anorg(%)	C org(%)	Ld(g/cm ³)
L1	0,57	46,8	7,23	5,62	1,61	1,2
L2	0,74	49,3	8,36	5,92	2,44	1,01
L3	0,84	37,4	7,22	4,49	2,73	1,1
L4	0,83	38,5	7,52	4,62	2,9	1
L5	0,77	28,5	5,75	3,42	2,33	1,17
L6	0,77	34	6,64	4,08	2,56	1,18
L7	0,75	59,3	8,4	7,12	1,28	1,09
L8	0,89	73,5	10,65	8,82	1,83	0,91
L9	0,99	83,5	11,5	10,02	1,48	0,85
L10	0,85	83,9	11,15	10,07	1,08	0,97
L11	0,90	86,3	11,27	10,36	0,91	0,87
L12	1,12	79,9	11,15	9,59	1,56	0,64
w	0,73	87,5	11,15	10,5	0,65	
GG	2,37	64,9	12,95	7,79	5,16	
Mittelwert	0,84	58,41	8,90	7,01	1,89	1,00
Median	0,84	54,3	8,38	6,52	1,72	1,01

Ld: Lagerungsdichte

Tabelle III: Sickerwasser der Säule pH 5

Tag	aufgegeben(ml)	entnommen(ml)	Cr(VI) (ppb)	Cr(ges) (ppb)
10. Aug	500			
11. Aug		75		
14. Aug	1000			
15. Aug	250	575	985	923
16. Aug	250	290	962	947
17. Aug		260	1075	942
21. Aug	250			
22. Aug	250	230	1265	1242
23. Aug	250	250	1139	1096
24. Aug		250	1337	1346
25. Aug	250			
26. Aug		260	1383	1388
29. Aug	250			
30. Aug	250	230	1339	1351
01. Sep	250	250	1512	1380
04. Sep		230	1446	1473
05. Sep	250			
06. Sep		240	1515	1417
07. Sep	250			
08. Sep		250	1445	1422
09. Sep	250			
10. Sep		240	1417	1408
11. Sep	250			
12. Sep		240	1417	1441
13. Sep	250			
14. Sep		240	1375	1451
15. Sep	250			
16. Sep		240	1340	1353
17. Sep	250			
18. Sep		240	1324	1330
19. Sep	250			
20. Sep		240	1160	1177
21. Sep	250			
22. Sep		240	1346	1294
23. Sep	250			
24. Sep		240	1215	1247
25. Sep	250			
26. Sep		240	1250	1222
27. Sep	250			
28. Sep		240	1197	1266
29. Sep	250			
30. Sep		240	1273	1247
01. Okt	250			
02. Okt		240	1245	1245
03. Okt	250			
04. Okt		240	1232	1189
05. Okt	250			
06. Okt		240	1241	1195
07. Okt	250			
08. Okt		240	1199	1145
Mittel			1283	1264
Median			1273	1266

Tabelle IV: Sickerwasser der Säule pH 7

Tag	aufgegeben(ml)	entnommen(ml)	Cr(VI) (ppb)	Cr(ges) (ppb)
10. Aug	500			
11. Aug		130		
14. Aug	1000			
15. Aug	250	440	1135	1019
16. Aug		340	992	920
17. Aug		280	1052	1100
21. Aug	250			
22. Aug	250	230	1140	1149
23. Aug	250	250	1369	1212
24. Aug	250	250	1436	1322
25. Aug	250	150	1595	1364
26. Aug		300	1455	1513
29. Aug	250	70		
30. Aug	250	230	1583	1516
01. Sep	250	250	1619	1554
04. Sep		240	1656	1756
05. Sep	250			
06. Sep		250	1508	1460
07. Sep	250			
08. Sep		240	1704	1686
09. Sep	250			
10. Sep		240	1622	1516
11. Sep	250			
12. Sep		240	1633	1564
13. Sep	250			
14. Sep		240	1577	1564
15. Sep	250			
16. Sep		240	1595	1607
17. Sep	250			
18. Sep		240	1600	1567
19. Sep	250			
20. Sep		240	1591	1612
21. Sep	250			
22. Sep		240	1597	1592
23. Sep	250			
24. Sep		240	1525	1666
24. Sep	250			
26. Sep		240	1599	1580
27. Sep	250			
28. Sep		240	1572	1560
29. Sep	250			
30. Sep		240	1546	1549
01. Okt	250			
02. Okt		240	1526	1511
03. Okt	250			
04. Okt		240	1521	1471
05. Okt	250			
06. Okt		240	1517	1435
07. Okt	250			
08. Okt		240	1477	1412
Mittelwert			1491	1456
Median			1559	1516

Tabelle V: Sickerwasser der Säule pH 9

Tag	aufgegeben.(ml)	entnommen(ml)	Cr(VI) (ppb)	Cr(ges) (ppb)
10. Aug	500			
14. Aug	1000			
15. Aug	250	450	397	327
16. Aug	250	280	431	376
17. Aug		250	447	388
21. Aug	250			
22. Aug	250	230	343	295
23. Aug	250	250	421	308
24. Aug	250	250	471	411
25. Aug	250	240	428	354
26. Aug		250	404	415
29. Aug	250			
30. Aug	250	230	363	328
01. Sep	250	270	425	384
04. Sep		240	428	377
05. Sep	250			
06. Sep		250	434	395
07. Sep	250			
08. Sep		200	423	376
09. Sep	250			
10. Sep		290	412	368
11. Sep	250			
12. Sep		240	435	419
13. Sep	250			
14. Sep		240	417	429
15. Sep	250			
16. Sep		240	432	435
17. Sep	250			
18. Sep		240	441	441
19. Sep	250			
20. Sep		240	446	443
21. Sep	250			
22. Sep		240	492	454
23. Sep	250			
24. Sep		240	501	529
24. Sep	250			
26. Sep		240	485	411
27. Sep	250			
28. Sep		240	511	495
29. Sep	250			
30. Sep		240	495	499
01. Okt	250			
02. Okt		240	540	495
03. Okt	250			
04. Okt		240	525	470
05. Okt	250			
06. Okt		240	536	544
07. Okt	250			
08. Okt		240	537	551
Mittelwert			451	419
Median			435	413
Stdabw			51	68

Tabelle VI: Sickerwasser Säule Dü

Tag	aufgegeben.(ml)	entnommen(ml)	Cr(VI) (ppb)	Cr(ges) (ppb)
21. Aug	250			
22. Aug	250			
23. Aug	250	40		
24. Aug	250	50	665	646
25. Aug	250	250	763	722
26. Aug		250	718	754
29. Aug	250			
30. Aug	250	230	791	642
01. Sep	250	240	775	691
04. Sep	Düngemittel	260	845	731
05. Sep	250			
06. Sep		250	832	708
07. Sep	250			
08. Sep		240	933	787
09. Sep	250			
10. Sep		240	914	794
11. Sep	250			
12. Sep		240	791	787
13. Sep	250			
14. Sep		240	732	726
15. Sep	250			
16. Sep		240	752	789
17. Sep	250			
18. Sep		240	735	753
19. Sep	250			
20. Sep		240	712	717
21. Sep	250			
22. Sep		240	725	670
23. Sep	250			
24. Sep		240	710	823
24. Sep	250			
26. Sep		240	625	604
27. Sep	250			
28. Sep		240	686	692
29. Sep	250			
30. Sep		240	671	614
01. Okt	250			
02. Okt		240	709	630
03. Okt	250			
04. Okt		240	744	642
05. Okt	250			
06. Okt		240	777	706
07. Okt	250			
08. Okt		240	830	753
Mittelwert			758	712
Median			744	717
Stdabw			74	61
Vol	6250	5410		

Tabelle VII: Sickerwasser Säule Phos

Tag	aufgegeben(ml)	entnommen(ml)	Cr(VI) (ppb)	Cr(ges) (ppb)
21. Aug	250			
22. Aug	250			
23. Aug	250	80	101	93
24. Aug	250	150	171	152
25. Aug	250	250	246	208
26. Aug		250	229	270
29. Aug	250*			
30. Aug	250*	230	215	212
01. Sep	250*	200	229	221
04. Sep		300	239	208
05. Sep	250*			
06. Sep		250	298	284
07. Sep	250*			
08. Sep		240	354	335
09. Sep	250*			
10. Sep		240	279	244
11. Sep	250*			
12. Sep		240	252	292
13. Sep	250*			
14. Sep		240	218	271
15. Sep	250*			
16. Sep		240	256	269
17. Sep	250*			
18. Sep		240	332	299
19. Sep	250*			
20. Sep		240	269	246
21. Sep	250*			
22. Sep		240	177	169
23. Sep	250*			
24. Sep		240	75	148
24. Sep	250*			
26. Sep		240	62	81
27. Sep	250*			
28. Sep		240	30	110
29. Sep	250*			
30. Sep		240	130	98
01. Okt	250*			
02. Okt		240	144	143
03. Okt	250*			
04. Okt		240	16	108
05. Okt	250*			
06. Okt		240	19	87
07. Okt	250*			
08. Okt		240	11	79
Vol	6250	5550		

*: Phosphatlösung

Tabelle VIII: Sickerwasser Säule Fe

Tag	aufgegeben(ml)	entnommen(ml)	Cr(VI) (ppb)	Cr(ges) (ppb)
21. Aug	250			
22. Aug	250			
23. Aug	250	40	783	765
24. Aug	250	50	859	878
25. Aug	250	250	1183	1042
26. Aug		250	1077	1086
29. Aug	250			
30. Aug	250	230	817	842
01. Sep	250**	240	1033	928
04. Sep		280	1001	922
05. Sep	250**			
06. Sep		250	921	773
07. Sep	250**			
08. Sep		240	341	310
09. Sep	250**			
10. Sep		240	5	19
11. Sep	250**			
12. Sep		240	6	89
13. Sep	250**			
14. Sep		240	0	120
15. Sep	250			
16. Sep		240	0	109
17. Sep	250			
18. Sep		240	154	261
19. Sep	250			
20. Sep		240	241	331
21. Sep	250			
22. Sep		240	437	462
23. Sep	250			
24. Sep		240	353	403
24. Sep	250			
26. Sep		240	268	314
27. Sep	250			
28. Sep		240	293	340
29. Sep	250			
30. Sep		240	264	318
01. Okt	250			
02. Okt		240	252	293
03. Okt	250			
04. Okt		240	251	279
05. Okt	250			
06. Okt		240	218	273
07. Okt	250			
08. Okt		240	249	271
Mittelwert a			959	924
Median a			946	903
Stdabw a			148	111
Mittelwert b			283	328
Median b			258	316
Stdabw b			62	58
Vol	6250	5430		

** : Eisen(II)chloridlösung

a: Zeitraum vom 23.August bis 1.September; b: Zeitraum vom 20.September bis 8.Oktober



Photo 1: Probenahmeort Boden 1



Photo 2: Probenahme der Bodensäulen



Photo 3: Bodensäulen



Photo 4: Bodenproben L1 bis L12

9 Literatur

- 1 Müller G, Haamann L, Kubat R, Noe K. Schwermetalle und Nährstoffe in den Böden des Rhein-Neckar-Raums: Ergebnisse flächendeckender Untersuchungen. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen. 1987; 13.
- 2 Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (AbfKlärV).
- 3 Haamann L. Die Konzentration und das Verhalten von Chrom in Böden, Pflanzen, Sicker- und Grundwasser gerbereischlamm-gedüngter Ackerflächen in der Umgebung von Weinheim (Rhein-Neckar-Kreis). Dissertation. Universität Heidelberg. 1990.
- 4 Munk H. Chrom in der Umwelt. Wasser & Boden. 1995; 47/5: 59-64.
- 5 Katz S A, Salem H. The Biological and Environmental Chemistry of Chromium. New York: VCH; 1994.
- 6 Gauglhofer J. Chrom. In: Merian U (Hrsg). Metalle in der Umwelt Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Weinheim: Verlag Chemie; 1984.
- 7 Büchner W, Schliebs R, Winter G, Büchel K H. Industrielle Anorganische Chemie. Weinheim: VCH; 1986.
- 8 Pacyna J, Nriagu J O. Atmospheric emissions of Chromium from natural and anthropogenic sources. In: Nriagu O, Nieboer E (Hrsg). Chromium in the Natural and Human Environments. New York: Wiley; 1988.
- 9 Nriagu J O, Pacyna J M, Milford J B, Davidson C I. Distribution and Characteristic Features of Chromium in the Atmosphere. In: Nriagu O, Nieboer E (Hrsg). Chromium in the Natural and Human Environments. New York: Wiley; 1988.
- 10 Chuang L S, Kwong L S, Yeh S J. Nondestructive multielement determination of air particulates in Hong Kong. J Radioanal Chem. 1979; 12: 1677-1683.
- 11 Health Assessment Document for Chromium. US Environmental Protection Agency. Research Triangle Park. NC; 1987.(Zit nach[5]).
- 12 Nakayama E, Sohrin Y, Isshiki K. Determination of Some Oxiacid Elements and Manganese in Seawater and their Distribution in Some Environments of the North Pacific. In: Teramoto (Hrsg). Deep Ocean Circulation, Physical and Chemical Aspects. Amsterdam: Elsevier; 1993: 199-208.
- 13 Bart G, Van Gunten H R, Determination of Trace Elements in the river Aare by neutron activation analysis. J Environ Anal Chem. 1979; 6: 25-42.(Zit nach 5).
- 14 Burda P, Lieser K H, Neizert V, Röber H M, Preconcentration and determination of trace elements in fresh water and seawater. Fresenius Z Anal Chem. 1978; 291: 273-277.
- 15 Cutshall N, Johnson V, Osterberg C. Chromium-51 in Seawater: Chemistry. Science. 1966; 152: 202-203.

- 16 Bergmann H, Ludwig H. Vorkommen von drei- und sechswertigem Chrom in Gewässern. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen. 1982; 26/6: 174-176.
- 17 Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental Chemistry of Chromium. The Science of the Total Environment. 1989; 86 15-23.
- 18 Sass B M, Rai D. Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions. Inorg Chem. 1987; 26: 2228-2232.
- 19 Zachara J M, Girvin D C, Schmidt R L, Resch C T. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major groundwater ions. Environ Sci Technol. 1987; 21: 589-594.
- 20 Zachara J M, Ainsworth C C, Cowan C E, Resch C T. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. Soil Sci Soc Am J. 1989.(Zit nach [17]).
- 21 Stollenwerk K G, Grove D B. Adsorption and desorption of hexavalent Chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. J Environ Qual. 1985; 14: 150-155.(Zit nach [17]).
- 22 Deutsch M. Incidents of Chromium Contamination of Groundwaters in Michigan. In: Pettyjohn W A (Hrsg). Water Quality in a Stressed Environment. 1972: 149-159. (Zit nach [3]).
- 23 Krutz M. Sanierung durch Ionenaustauscher. Entsorgungspraxis. 1989;1-2: 34-36. (Zit nach [3]).
- 24 Von Derschau C. Schwermetalle in Böden. In: Wissenschaftsladen Gießen e.V. (Hrsg). Schadstoffe in Wasser. Gießen: VAS; 1995.
- 25 Milacic R, Stupar J, Kozuh N, Korosin J. Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium(VI) in soil extracts. Analyst. 1992; 117: 125-130.
- 26 LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall). Informationsschrift Altlasten. 1991. (Zit nach [40]).
- 27 Lidth De Jeude J W. Leidraad Bodensanering. Staatuitgeverij, S. Gravenhage; 1983. (Zit nach [40]).
- 28 Bartlett R J, Kimble J M. Behaviour of Chromium in Soils: I. Trivalent Forms. J Environ Qual. 1976; 5/4: 379-383.
- 29 Bartlett R J, Kimble J M. Behaviour of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms. J Environ Qual. 1976; 5/4: 383-386.
- 30 Bartlett R, James B. Behaviour of Chromium in Soils: III. Oxidation. J Environ Qual. 1979; 8/1: 31-35.
- 31 James B R, Bartlett R J. Behaviour of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil. J Environ Qual. 1983; 12/2: 169-172.
- 32 James B R, Bartlett R J. Behaviour of Chromium in Soils: VI. Interactions Between Oxidation-Reduction and Organic Complexation. J Environ Qual. 1983; 12/2: 173-176.

- 33 James B R, Bartlett R J. Behaviour of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. *J Environ Qual.* 1983; 12/2: 177-181.
- 34 Eary L E, Rai D. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ Sci Technol.* 1987; 21: 1187-1193. (Zit nach [17]).
- 35 Eary L E, Rai D. Chromate reduction by soils under acidic conditions. *Soil Sci Soc Am.* 1991; 86: 25-41. (Zit nach [5]).
- 36 Masscheleyn P, Pardue J, DeLaune R, Patrick W. Chromium redox chemistry in a lower Mississippi Valley bottomland hardwood wetland. *Environ Sci Technol.* 1992; 26: 1217-1226. (Zit nach [5]).
- 37 Das M, Surkunan V, Misra A K, Nayar P K. Transformations of added chromium(III) and chromium(VI) in flooded soils amended with iron, manganese and glucose. *J Environ Sci Health.* 1991; A26: 237-247. (Zit nach [5]).
- 38 Lollar R M, Kallenberger W E. Field investigation and evaluation of land treating tannery sludges. Report, EPA/600/2-86/033, Order No. Pb 86-176542/GAR, 123 pp. Avail. NTJS from: Gov. Rep. Announce Index (US). 1986; 12. Abstr. No. 625, 818. (Zit nach [3]).
- 39 Anderson R A. Essentiality of chromium in humans. *Sci Total Environ.* 1989; 86: 75-81.
- 40 Wischmeier-Bayer M, Bayer E. Schwemetalle in Böden. In: Wissenschaftsladen Gießen e.V. (Hrsg). *Schadstoffe in Wasser.* Gießen: VAS; 1995.
- 41 Mc Grath S P, The uptake and translocation of trivalent and hexavalent chromium and effects on the growth of oat in flowing nutrient solution and in soil. *New Phytologist.* 1982; 3: 381-390. (Zit nach [3]).
- 42 Jie N, Jiang J. Spectrofluorimetric Determination of Chromium with 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid. *Analyst.* 1991; 116: 395-397.
- 43 Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg). *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammanalytik DIN 38405 Teil 24.* Weinheim: Verlag Chemie; 1995(33.Lieferung).
- 44 Reinhold F. Untersuchungen zur Bestimmung des Chrom(VI) im Abwasser. *Vom Wasser.* 1983; 61: 289-303.
- 45 Heyrovský J. *Angew Chem.* 1960; 72: 427. (Zit nach [47]).
- 46 Heyrovský J, Shikata M. *Rec Trav Chim Pays-Bas.* 1925; 44: 496. (Zit nach [47]).
- 47 Wipfler A. Voltammetrische Bestimmungen elektroaktiver Spezies und Untersuchung von Elektrodenvorgängen. Dissertation. Universität Heidelberg; 1991.
- 48 Metrohm AG. Gebrauchsanweisung für Polarograph E 506. Herisau, Schweiz.
- 49 Ilkovic D. *Collect Trav Chim Tchechoslov.* 1934; 6: 498. (Zit nach [47]).
- 50 Hamann C, Vielstich W. *Elektrochemie 1/2.* Weinheim: VCH; 1989.

- 51 Golimowski J, Valenta P, Nürnberg H W. Trace Determination of Chromium in Various Water Types by Adsorption Differential Pulse Voltammetry. *Fresenius Z Anal Chem.* 1985; 322: 315-322.
- 52 Malkahova N A, Chernysheva A V, Brainina K Z. Adsorptive Stripping Voltammetry of Chromium 1,5-Diphenylcarbazonate. *Elektroanalysis.* 1991; 3: 803-814.
- 53 Smart N G, Hitchmann M L, Ansell R O, Fortune J D. Chromium(VI) determination at a rotating disc electrode. *Anal Chim Acta.* 1994; 292: 77-80.
- 54 Cox J A, Kulesza P J. Stripping Voltammetry of Chromium(VI) at a Poly(4-vinylpyridine)-coated Platinum Electrode. *Anal Chim Acta.* 1983; 154: 71-78.
- 55 Crossum S T, Mueller T R. The Determination of Chromium(VI) in Natural Waters by Differential Pulse Polarography. *Anal Chim Acta.* 1975; 75: 199-205.
- 56 Cram S, Flores L, Gutierrez M, Fisher W. Speciation of Chromium in Soils by Differential Pulse Polarography. *Troisième Conférence Internationale sur la Biogéochimie des Éléments Traces, Paris 15.-19. Mai 1995, Abstracts.* 1995; A1.
- 57 Cox J A, West J L, Kulesza P J. Determination of Chromium(VI) by Differential Pulse Polarography with a Sodium Fluoride Supporting Electrolyte. *Analyst.* 1984; 109: 927-935.
- 58 Jen J, Ou-Yang G, Chen C, Yang S. Simultaneous Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) with Reversed-phase Ion-pair High-performance Liquid Chromatography. *Analyst.* 1993; 118: 1281-1284.
- 59 Maier H. Beiträge zur instrumentellen Analytik des Elementes Chrom. Dissertation. Universität Hohenheim; 1986.
- 60 Bergmann H, Hardt K. Analysis of Dissolved Cr^{3+} and Cr^{6+} in Water by APDC-MIBK Extraction and Atomic Absorption Spectrometry. *Fresenius Z Anal Chem.* 1979; 297: 381-383.
- 61 Yanagisawa M, Suzuki M, Takeuchi T. Atomic Absorption Spectrometry of Traces of Tri- and Hexavalent Chromium. *Mikrochimica Acta.* 1973: 475-480.
- 62 Welz B. Atomabsorptionsspektrometrie. Dritte Auflage. Weinheim: Verlag Chemie; 1983.
- 63 Whitelley R V, Determination of Chromium(III) in the Presence of Large Amounts of Chromium(VI). *Anal Chem.* 1979; 51/9: 1575-1577.
- 64 Sperling M, Yin X, Welz B. Differential Determination of Chromium(VI) and Total Chromium in Natural Waters Using Flow Injection On-line Separation and Preconcentration Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst.* 1992; 117: 629-635.
- 65 Korn M, Korn M G A, Reis B F, de Oliveira E. An Indirect Method for the Determination of Chromium Species in Water Samples by Sequential Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Talanta.* 1994; 12: 2043-2047.
- 66 Jander G, Blasius E. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 12. Auflage. Stuttgart: S Hirzel Verlag; 1985.

- 67 Weiß J. Ionenchromatographie. Zweite Auflage. Weinheim: VCH; 1991.
- 68 Pik A J, Eckert J M, Williams K L. The determination of dissolved chromium(III) and chromium(VI) and particulate chromium in waters at $\mu\text{g l}^{-1}$ by thin-film X-ray fluorescence Spectrometry. *Anal Chim Acta*. 1981; 124: 351-356. (Zit nach [44]).
- 69 Johnson A. rapid Ion exchange technique for the separation and preconcentration of chromium(VI) and Chromium(III) in fresh waters. *Anal Chim Acta*. 1990; 238: 273-278.
- 70 Ottabong E. Chemistry of Cr in Some Swedish Soils. *Acta Agric Scand*. 1989; 39: 119-129.
- 71 Mullins T L. Selective Separation and Determination of dissolved Chromium Species in Natural Waters by Atomic Absorbtion Spectrometry. 1984; 165: 97-103.
- 72 Cram S. Dissertation (noch unveröffentlicht). 1995; Universität Hohenheim.
- 73 Lovett R J, Lee G F. Analysis of chromium in natural waters by gas chromatography. *Environ Sci Technol*. 1976; 10: 67-71. (Zit nach [44]).
- 74 van Raaphorst J G, Haremaker H M, Deurloo P A, Beemsrerboer B. Accurate and precise determination of chromium by isotope dillution mass spectrometry in some environmental materials. *Anal Chim Acta*. 1994; 286: 291-296.
- 75 Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammanalytik DIN 38414 Teil 7. Weinheim: Verlag Chemie; 1995(33.Lieferung).
- 76 Scheffer F, Schachtschabel P. Lehrbuch der Bodenkunde. 12. Auflage. Stuttgart: Enke Verlag; 1989.
- 77 Müller G, Gastner M. The „Carbonatbombe“, a simple device for the determination of carbonate content in sediments, soils and other materials. *N Jb Min*. 1971: 466-469.
- 78 Kirschenbühler P. Elektrochemische Untersuchungen anorganischer Moleküle. Dissertation. Universität Heidelberg. 1989.