

Chrom(VI)-Analyse, Chrom(VI)-Belastungen nordrhein-westfälischer Böden und
Modellversuche zur Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation in Böden

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften
(Dr. agr.)

der
Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

vorgelegt am
14. November 2008

von
Rog-Young Kim

aus
Andong/Südkorea

Referent: Prof. Dr. G.W. Brümmer

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. G. Welp

Korreferent: Prof. Dr. H.W. Scherer

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2008

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2009

Kurzfassung

Kim, Rog-Young (2008): Chrom(VI)-Analyse, Chrom(VI)-Belastungen nordrhein-westfälischer Böden und Modellversuche zur Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation in Böden.

Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz (INRES) - Bereich Bodenwissenschaften, Landwirtschaftliche Fakultät, Universität Bonn, 191 Seiten.

Chrom kann aufgrund vielfältiger industrieller Nutzung als Cr(III) und Cr(VI) in Umweltkompartimente wie Böden gelangen. Insbesondere Cr(VI) kann aufgrund seiner hohen Mobilität und Toxizität ein wesentliches Umweltrisiko darstellen. Im Auftrag des ehemaligen Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen wurden 116 belastete und unbelastete Bodenproben aus Nordrhein-Westfalen mit Cr-Gesamtgehalten (Königswasseraufschluss) von 5 bis 25245 mg kg⁻¹ unter Verwendung der DIN-Methode 19734 (K₂HPO₄-Extraktion) kolorimetrisch nach DPC-Anfärbung auf ihre mobilen Cr(VI)-Gehalte und vergleichend mittels GF-AAS-Messung auf ihre mobilen Cr_{gesamt}-Gehalte untersucht. Die Gehalte an mobilem Cr(VI) betragen < 0,04 bis 379 mg kg⁻¹ (Median und Mittelwert: 0,15 und 4,87 mg kg⁻¹). Die mobilen Cr_{gesamt}-Gehalte lagen im selben Bereich (< 0,01 bis 352 mg kg⁻¹; Median und Mittelwert: 0,08 und 4,45 mg kg⁻¹). Trotz einiger methodischer Probleme bei der Cr(VI)-Bestimmung zeigten die Ergebnisse, dass die mobilen Cr(VI)-Gehalte von 108 der 116 untersuchten Bodenproben als unbedenklich anzusehen sind. Lediglich bei fünf Proben wurden Cr(VI)-Belastungen von 0,13 bis 0,5 mg kg⁻¹ gemessen; drei Proben waren mit 23, 108 und 379 mg kg⁻¹ stark mit mobilem Cr(VI) belastet.

Die Cr(VI)-Analyse von Bodenproben nach DIN 19734 ist zum Teil mit Problemen behaftet. Sowohl eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) als auch eine Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) fand während der Zeit von der Extraktion bis zur Messung bei einigen Proben statt. Vor allem störte die Anwesenheit von gelösten Huminstoffen und organischen Cr(III)-Komplexen in den K₂HPO₄-Extrakten stark humoser, saurer Proben die Cr(VI)-Analyse. Deshalb wurde eine modifizierte DIN-Methode entwickelt, bei der die Ausfällung von Huminstoffen und organisch komplexiertem Cr(III) mit MgCl₂ und FeCl₃ anstelle von Al₂(SO₄)₃ erfolgt. Mit diesen Veränderungen konnten die methodischen Probleme der Cr(VI)-Analyse vermindert werden.

Modellversuche zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Cr(VI)-Reduktion mit sinkendem pH-Wert, zunehmendem OC-Gehalt und steigender Cr(VI)-Zugabe zunahm. Eine Zugabe an zersetzbarer organischer Substanz und/oder anaerobe Bedingungen beschleunigten zusätzlich die Cr(VI)-Reduktion. Die zunächst sehr schnelle und dann zunehmend langsamere Reduktionskinetik konnte durch zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung am besten dargestellt werden. Insgesamt ließ sich die Cr(VI)-Reduktion anhand der folgenden multiplen Regressionsgleichung beschreiben: $\log \text{Cr(VI)}_t = 0,98 \log \text{Cr(VI)-Zugabe} - 0,46 \log \text{OC} + 0,33 \text{pH} - 0,35 t$, $r^2 = 0,805$, $N = 170$. Eine Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) durch Mn(III, IV)-Oxide fand nur sehr begrenzt statt (max. 2 % von 500 mg Cr(III) kg⁻¹). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Cr(III)-Oxidation bei humusarmen Proben verlief mit steigendem pH-Wert bis 5, zunehmendem Mn(III, IV)-Gehalt und abnehmendem OC-Gehalt schneller. Bei pH-Werten > 6 war die Cr(III)-Oxidation kinetisch zwar retardiert, das gebildete Cr(VI) blieb aber bis zu 1944 Stunden stabil. Die Cr(VI)-Bildung in humusarmen Proben mit pH > 6 konnte durch folgende multiple Regressionsgleichung beschrieben werden: $\log \text{Cr(VI)}_t = 0,30 \text{pH} + 0,75 \log \text{Mn} - 0,72 \log \text{OC} + 0,28 \log t$, $r^2 = 0,944$, $N = 15$. Bei humosen Proben zeigte sich keine nennenswerte Cr(III)-Oxidation. Anhand dieser Ergebnisse wurden Vorschläge für die Melioration Cr(VI)-belasteter Böden abgeleitet.

Abstract

Kim, Rog-Young (2008): Chromium(VI) analysis, chromium(VI) contaminations of soils from North Rhine-Westphalia (Germany), and model experiments for chromium(VI) reduction and chromium(III) oxidation in soils.

Institute of Crop Science and Resource Conservation (INRES) - Division Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Bonn, 191 pages.

Due to the widespread industrial use of chromium as Cr(III) and Cr(VI) it can contaminate environmental compartments such as soils. Particularly Cr(VI) can represent a significant environmental risk because of its high mobility and toxicity. On behalf of the former State Environment Agency of North Rhine-Westphalia 116 contaminated and non-contaminated soil samples from North Rhine-Westphalia, revealing a wide range of total chromium content (5 - 25245 mg kg⁻¹; aqua regia digestion), were investigated for their contents of mobile Cr(VI) according to the German standard DIN method 19734 (K₂HPO₄ extraction). The contents of mobile Cr(VI), which were measured by a colorimetric method with DPC, ranged from < 0.04 to 379 mg kg⁻¹ (median and mean: 0.15 and 4.87 mg kg⁻¹). The contents of mobile Cr_{total}, which were determined in the same extracts by GF-AAS, varied in a similar range (< 0.01 to 352 mg kg⁻¹; median and mean: 0.08 and 4.45 mg kg⁻¹). Despite of some analytical problems of the Cr(VI) determination, the results showed that the mobile Cr(VI) contents of 108 from 116 investigated soil samples can be considered as harmless. In five soil samples a contamination with mobile Cr(VI) was observed in the range of 0.13 to 0.5 mg kg⁻¹; three soil samples which contained 23, 108, and 379 mg Cr(VI) kg⁻¹ were strongly contaminated.

The Cr(VI) analysis according to the German standard method DIN 19734 proved to be problematic for certain soil samples. Both an oxidation of Cr(III) to Cr(VI) and a reduction of Cr(VI) to Cr(III) took place during the period between extraction and measurement. Especially, the presence of dissolved humic matter and organic Cr(III) complexes in the K₂HPO₄ extracts of acid humic soil samples disturbed the Cr(VI) analysis. Therefore, a modified DIN method was developed by using MgCl₂ and FeCl₃ instead of Al₂(SO₄)₃ for a better precipitation of dissolved humic matter and organically complexed Cr(III). With these changes, the analytical problems could be reduced.

Model experiments with soil samples revealed that the rate of Cr(VI) reduction became noticeably faster with decreasing pH, increasing OC content, and increasing Cr(VI) addition. Furthermore, the Cr(VI) reduction was accelerated by an addition of decomposable organic matter and/or anaerobic conditions. The Cr(VI) reduction showed an initially fast reaction rate followed by a slow reaction rate. It could be best described by two coupled functions of 1. order reaction kinetics. Altogether, the Cr(VI) reduction could be described by the following multiple regression equation: $\log \text{Cr(VI)}_t = 0.98 \log \text{Cr(VI) addition} - 0.46 \log \text{OC} + 0.33 \text{pH} - 0.35 t$, $r^2 = 0.805$, $N = 170$. An oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn(III, IV) oxides also occurred but it was limited (max. 2 % of added 500 mg Cr(III) kg⁻¹). The rate of Cr(III) oxidation became faster with increasing pH up to 5, increasing Mn(III, IV) content, and decreasing OC content in humus-poor soil samples. At pH values > 6, the Cr(III) oxidation was kinetically retarded, but the formed Cr(VI) remained stable until the end of the experiments (up to 1944 hours). The Cr(VI) formation in humus-poor soil samples with pH > 6 could be described by the following multiple regression equation: $\log \text{Cr(VI)}_t = 0.30 \text{pH} + 0.75 \log \text{Mn} - 0.72 \log \text{OC} + 0.28 \log t$, $r^2 = 0.944$, $N = 15$. In humic soil samples a significant Cr(III) oxidation did not occur. On the basis of these results proposals for a melioration of Cr(VI)-contaminated soils were derived.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung.....	3
2	STAND DER KENNTNISSE	6
2.1	Vorkommen von Chrom(VI) in der Umwelt	6
2.2	Vorkommen von Chrom(III) in der Umwelt.....	7
2.3	Spezies, Adsorption, Desorption und Ausfällung von Chrom(VI).....	8
2.4	Spezies, Adsorption, Desorption und Ausfällung von Chrom(III)	12
2.5	Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) in Böden.....	14
2.6	Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) in Böden.....	22
2.7	Chemische Grundlagen der Chrom(VI)-Analyse.....	24
3	MATERIAL UND METHODEN	27
3.1	Erhebungsuntersuchungen zur Chrom(VI)-Belastung nordrhein- westfälischer Böden.....	27
3.1.1	Auswahl und Vorbereitung der Bodenproben sowie durchgeführte Analysen	27
3.1.2	Charakterisierung der Bodenproben.....	29
3.2	Laborversuche zur Überprüfung und Modifizierung der Chrom(VI)- Analyse.....	34
3.2.1	Auswahl der Bodenproben.....	34
3.2.2	Durchführung der Laborversuche	35
3.3	Modellversuche zur Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation in Böden	36
3.3.1	Auswahl und Vorbehandlung der Bodenproben sowie Durchführung der Modellversuche.....	36
3.3.2	Charakterisierung der Bodenproben.....	40
3.4	Analysenmethoden	43
3.4.1	Methoden zur Kennzeichnung der Bodeneigenschaften.....	43
3.4.2	Methoden zur Bestimmung von Chrom(VI) in Böden.....	44
3.4.2.1	Extraktion.....	45
3.4.2.2	Messung	46

3.5	Güte der Analysen	49
3.5.1	Reproduzierbarkeit	49
3.5.2	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	51
3.6	Darstellung und Auswertung der Ergebnisse	53
3.6.1	Beschreibung der Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion	53
3.6.2	Beschreibung der Kinetik der Chrom(III)-Oxidation	55
4	CHROM(VI)-BELASTUNGEN NORDRHEIN-WESTFÄLISCHER BÖDEN	58
4.1	Mobile Chrom(VI)-Gehalte	58
4.1.1	Beziehungen zur Bodennutzung	58
4.1.2	Einfluss der bodenchemischen Eigenschaften	61
4.1.3	Einfluss der Eigenfärbung der Extrakte	64
4.2	Mobile Chrom _{gesamt} -Gehalte	70
4.2.1	Beziehungen zur Bodennutzung	70
4.2.2	Einfluss der bodenchemischen Eigenschaften	72
4.3	Vergleich der mobilen Chrom(VI)-Gehalte mit den mobilen Chrom _{gesamt} - Gehalten	74
4.4	Abschließende Betrachtungen zur Chrom(VI)-Belastung nordrhein- westfälischer Böden	78
5	ÜBERPRÜFUNG UND MODIFIZIERUNG DER ANALYSEN METHODE FÜR MOBILES CHROM(VI) IN BÖDEN	81
5.1	Überprüfung der DIN 19734	81
5.1.1	Chrom(III)-Oxidation und Chrom(VI)-Reduktion	82
5.1.2	Einfluss der Sulfit- und Hypochlorit-Behandlung	85
5.1.3	Einfluss gelöster organischer Substanz	87
5.2	Modifizierung der DIN 19734	90
5.3	Abschließende Betrachtungen zur Chrom(VI)-Analyse von Bodenproben ...	93
6	CHROM(VI)-REDUKTION ZU CHROM(III) IN BÖDEN	95
6.1	Reaktionskinetik der Chrom(VI)-Reduktion	95
6.2	Veränderung der pH- und Eh-Werte	102
6.3	Reduktionskraft der Bodenproben	107
6.4	Einflussfaktoren für die Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion	109
6.4.1	Einfluss der pH-Werte	109
6.4.2	Einfluss der Gehalte an organischem Kohlenstoff	112

6.4.3 Einfluss der Chrom(VI)-Anfangsgehalte.....	116
6.4.4 Multiple Regressionsanalyse unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren	118
6.5 Abschließende Betrachtungen zur Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) in Böden.....	121
7 CHROM(III)-OXIDATION ZU CHROM(VI) IN BÖDEN	124
7.1 Reaktionskinetik der Chrom(III)-Oxidation	124
7.2 Veränderung der pH- und Eh-Werte	127
7.3 Einflussfaktoren für die Kinetik der Chrom(III)-Oxidation	134
7.3.1 Einfluss der pH-Werte.....	134
7.3.2 Einfluss der Gehalte an Mangan(III, IV)-Oxiden	138
7.3.3 Einfluss der Gehalte an organischem Kohlenstoff	141
7.3.4 Multiple Regressionsanalyse unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren	143
7.4 Oxidationskraft der Bodenproben	144
7.5 Abschließende Betrachtungen zur Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) in Böden	147
8 ZUSAMMENFASSUNG	149
9 LITERATURVERZEICHNIS	156
10 ANHANG.....	173

1 EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

Chrom kann als ein redox-aktives Element in verschiedenen Oxidationsstufen von 0 bis +6 existieren und tritt in der Umwelt hauptsächlich in der dreiwertigen und sechswertigen Oxidationsstufe auf. Dreiwertiges Chrom kommt als ein natürlicher Bestandteil von Mineralen in Gesteinen, Böden, Gewässer und der Luft überall vor (Kap. 2.2). Das häufigste Chrom(III)-Mineral ist Chromit ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$). Sechswertiges Chromat wird dagegen unter natürlichen Bedingungen selten gefunden und ist überwiegend anthropogenen Ursprungs (STOLLENWERK & GROVE 1985, BARTLETT & JAMES 1988, NRIAGU & PACYNA 1988). Chrom(VI) kann aber auch durch die Oxidation von geogenem Chrom(III) durch Mn(III, IV)-Oxide natürlich entstehen (z. B. BARTLETT & JAMES 1979, OZE et al. 2007; Kap. 2.1).

Infolge der vielseitigen Verwendung in Industriegesellschaften gelangt Chrom in immer größeren Mengen in die Umwelt und ist heute ein wichtiger Umweltschadstoff. Chrom wird hauptsächlich in der Metallindustrie als Korrosionsschutz (ca. 77 %), aber auch in der chemischen Industrie als Katalysator, Oxidationsmittel, Farbstoff, Holzschutzmittel und Gerbstoff (ca. 14 %) sowie in der refraktorischen Industrie als hitzebeständiges Material (ca. 9 %) genutzt (BOYLE et al. 1993). Die weltweite Produktion von Chromit beträgt jährlich ca. 13 Millionen Tonnen, wovon etwa 0,9 Millionen Tonnen pro Jahr in Böden gelangen (NRIAGU & PACYNA 1988, PAPP 1994, 2003). Den Haupteintragspfad in Böden stellen Ablagerungen bzw. Ausbringungen von industriellen Fertigprodukten in Form von z. B. Chemikalien, Pigmenten und Düngemitteln (ca. 50 %) sowie atmosphärische Depositionen von Verbrennungs- und Holzaschen (ca. 33 %) dar (PAPP 1994; Kap 2.2). Außerdem sind Cr-haltige Agrar- und Lebensmittelprodukte bzw. -abfälle, Klärschlämme, organische Abfälle und Niederschläge von Bedeutung.

Zur Abschätzung des Risikos, das von Chrom in Böden ausgeht, ist neben der Quantifizierung eine Differenzierung in die beiden Chromspezies Chrom(III) und Chrom(VI) eine wichtige Voraussetzung, da die beiden Chromspezies völlig unterschiedliches Verhalten in Bezug auf Löslichkeit, Mobilität und damit auch auf Bioverfügbarkeit und Toxizität aufweisen. Das relativ mobile und dadurch bioverfügbare Chrom(VI) wirkt für Lebewesen in und auf den Böden toxischer als das relativ immobile Chrom(III) (WELP 1999, RÜDEL et al. 2000, 2001; Kap. 2.3 und 2.4). Außerdem

kann Chrom(VI) aufgrund seiner relativ hohen Mobilität in Oberflächengewässer und das Grundwasser transportiert werden, wodurch die Qualität von Trinkwasser und Bewässerungswasser beeinflusst werden kann (Kap. 2.1). Chrom(VI) wirkt im Vergleich zu Chrom(III) bei oraler Aufnahme für Menschen 10 bis 100 mal toxischer. Zudem gilt es bei Inhalation als kanzerogen, was vermutlich auf das starke Oxidationspotential und den Membrantransport zurückzuführen ist (KATZ & SALEM 1993, ASTM 2002). Diesen Erkenntnissen wurde durch die Gesetzgebung Rechnung getragen, so dass Grenzwerte für Chrom(VI) bereits in mehreren Rechtsvorschriften, z. B. BBodSchV (1999; $8 \mu\text{g Cr(VI) l}^{-1}$), AbwV (2004; $0,1 \text{ mg Cr(VI) l}^{-1}$) und DepV (2006; bis $0,5 \text{ mg Cr(VI) l}^{-1}$), festgelegt wurden. Außerdem gilt seit 2007 ein generelles Verbot für die Verwendung von Chrom(VI) in Kraftfahrzeugen im Rahmen einer EU-Richtlinie (2000).

Dagegen besitzt Chrom(III) in geringer Konzentration möglicherweise essentiellen Charakter für Menschen (z. B. ANDERSON 1997, 1998, RACEK 2003). Als erwiesen gilt die Funktion von Chrom(III) im menschlichen Insulinmetabolismus, bei dem Chrom(III) den Glucosetoleranzfaktor entscheidend beeinflusst. Neueste Studien zeigen allerdings, dass die Rolle von Chrom(III) im menschlichen Körper kontrovers diskutiert wird (NIELSEN 2007, VINCENT & STALLINGS 2007). Ein zu hoher Gehalt an Cr(III) erzeugt aber ebenfalls toxische Wirkungen. Zum Schutz der Böden von Cr-Belastungen wurden deshalb in Bundesbodenschutzgesetz Grenzwerte für die Cr-Gesamtgehalte festgelegt (BBodSchV 1999). Für tonreiche Böden sind dies 100 mg kg^{-1} , für lehmreiche Böden 60 mg kg^{-1} und für sandige Böden 30 mg kg^{-1} . Als belastete Böden werden damit Böden mit Cr-Gesamtgehalten oberhalb der Cr-Grenzwerte verstanden.

Somit ist es erforderlich, in belasteten und unbelasteten Böden neben den Chrom(III)-Gehalten auch die Chrom(VI)-Gehalte zu ermitteln, was aber nur durch eine Speziesanalyse von Chrom(VI) in Böden möglich ist. In Deutschland wurde im Januar 1999 erstmals die offizielle Analysemethode zur Bestimmung **mobiler Chrom(VI)-Anteile** von Böden als DIN-Norm (19734; Extraktion mit K_2HPO_4 bei pH 8,0 und Zimmertemperatur) veröffentlicht. Dagegen dienen die amerikanische EPA-Methode (U.S. EPA 3060A 1996, 7196A 2003; Extraktion mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ bei pH 13,5 und einer Temperatur von $90 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$) und die dänische DHI-Vorschrift (DHI Water & Environment 2000; Extraktion mit KH_2PO_4 bei pH 11,4 und einer Temperatur von $90 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$) dazu, den **Gesamtgehalt an Chrom(VI)** in Böden zu bestimmen

(Kap. 2.7). Bei allen drei Verfahren findet die Extraktion von Chrom(VI) im alkalischen Milieu statt, so dass gleichzeitig eine große Menge an organischer Substanz extrahiert wird. Die US-EPA-Methode erwies sich deshalb bei der anschließenden kolorimetrischen Bestimmung von Chrom(VI) zum Teil als analytisch problematisch (VITALE et al. 1993, 1994, 1997a, b, JAMES et al. 1995, HUO et al. 1998). Daher war es notwendig, auch die DIN-Methode 19734 (1999), bei der ebenfalls große Mengen an organischer Substanz extrahiert werden, auf ihre analytische Richtigkeit und Anwendungsmöglichkeiten zu überprüfen und gegebenenfalls Verbesserungsmöglichkeiten vorzuschlagen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Chrom(VI) in den meisten Oberböden in Anwesenheit von reaktiver organischer Substanz, aber vor allem auch unter anaeroben Bedingungen durch Eisen(II) und Schwefel(-II) unter Mitwirkung von Bodenmikroben zu Chrom(III) reduziert wird (z. B. BARTLETT & KIMBLE 1976b, EARY & RAI 1991, LEE et al. 2006, 2008, CHANG & KIM 2007; Kap. 2.5). Im Gegensatz dazu kann Chrom(III) in belüfteten Unterböden, wo meist nur sehr geringe Gehalte an reaktiver organischer Substanz und stattdessen Mangan(III, IV)-Oxide zum Teil in größeren Mengen vorhanden sind, unter günstigen Bedingungen zu Chrom(VI) oxidiert werden (z. B. BARTLETT & JAMES 1979, JAMES et al. 1997, BÖHM & FISCHER 2004, OZE et al. 2007; Kap. 2.6). Es ist aber weitgehend ungeklärt, mit welcher Kinetik und unter welchen spezifischen Voraussetzungen die Redoxreaktionen zwischen Chrom(III) und Chrom(VI) in Böden stattfinden.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, zunächst im Rahmen einer Erhebungsuntersuchung die Gehalte an mobilem Chrom(VI) in belasteten und unbelasteten Böden zu ermitteln und dabei die Anwendungsmöglichkeiten der DIN 19734 zur Bestimmung von Chrom(VI) zu überprüfen. Diese Untersuchungen erfolgten im Auftrag des ehemaligen Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen (jetzt Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen). Dafür wurden 116 belastete und unbelastete Bodenproben von Böden unterschiedlicher Eigenschaften (Waldböden, Acker-, Grünlandböden, Haus- und Kleingartenböden) mit unterschiedlichen Belastungsursachen (Ausgangsgestein, regionale Immissionen, Überschwemmungen, Klärschlamm und Altlasten/Deponie-Material) sowie Bodenproben von Sonderstand-

orten (Altlasten und altlastverdächtige Flächen) Nordrhein-Westfalens entnommen und unter Verwendung der DIN 19734 (K_2HPO_4 -Extraktion) auf ihre mobilen Chrom(VI)-Gehalte hin untersucht. Das mit K_2HPO_4 extrahierte Chrom(VI) wurde sowohl kolorimetrisch als auch mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS) bestimmt. Die vergleichenden Untersuchungen dienten dazu, die Richtigkeit der ermittelten K_2HPO_4 -extrahierbaren Chrom(VI)-Gehalte besser beurteilen zu können. Dabei wurden bodenchemische Eigenschaften wie der pH- und teilweise Eh-Wert, Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC) und Chrom-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss) berücksichtigt. Außerdem wurde der Einfluss der Trocknung von Bodenproben auf die Chrom(VI)-Gehalte an 24 feldfrischen und trockenen Bodenproben untersucht.

Anhand der Chrom(VI)-Analysen der 116 Bodenproben zeigte sich, dass eine Überprüfung der DIN-Methode wegen einer Reihe methodischer Mängel erforderlich war. Deshalb wurden dann ausführliche Laborversuche zur Überprüfung der DIN-Methode an 18 Bodenproben durchgeführt, um die Chrom(VI)- bzw. Chrom(III)-Stabilität während der Extraktion zu untersuchen. Dafür wurden Bodenproben mittels Aufstockungsmethode mit Chrom(III) und Chrom(VI) unter Verwendung verschiedener Chrom(VI)-Analysemethoden auf ihre Chrom(VI)-Gehalte untersucht (Kap. 3.4.2). Um den Einfluss von organischer Substanz auf die Chrom(VI)-Analyse zu überprüfen, wurden in den Bodenproben mit relativ hohen OC-Gehalten (ohne Cr(III)- und Cr(VI)-Aufstockung) neben den kolorimetrisch ermittelten Chrom(VI)-Gehalten die mobilen $Chrom_{gesamt}$ -Gehalte im K_2HPO_4 -Extrakt mittels GF-AAS untersucht. Angesichts der dabei aufgetretenen analytischen Probleme der DIN-Methode wurden weitere Untersuchungen unter Verwendung anderer Fällungsmittel durchgeführt, um eine bessere Fällung von Huminstoffen und Chrom(III) zu erreichen.

Darüber hinaus wurden an dreizehn unterschiedlichen Bodenproben Inkubationsversuche zur Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation durchgeführt, um einerseits den Einfluss der pH-Werte, OC-Gehalte und Chrom(VI)-Zugabe auf die Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion und andererseits den Einfluss der pH-Werte und OC-Gehalte sowie Mangan(III, IV)-Gehalte auf die Kinetik der Chrom(III)-Oxidation zu Chrom(VI) in Böden zu untersuchen. Die $pH(CaCl_2)$ -Werte (4,2 - 8,4) und die OC-Gehalte ($2,2 - 18,9 \text{ g kg}^{-1}$) der ausgewählten Bodenproben variierten deutlich. Um die Kinetik der Redoxprozesse des Chroms auch über längere Zeit hinweg zu erfassen, wurden Inkubationszeiten bis 2880 h gewählt. Anhand der Untersuchungen zur Kine-

tik der Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation sollte festgestellt werden,

- ob in Böden zugeführtes Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert bzw. zugeführtes Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert werden kann,
- wie schnell ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Chromspezies erreicht wird,
- und ob aufgrund einer eventuell langsamen Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion mit einer Chrom(VI)-Auswaschung in Böden zu rechnen ist.

Multiple lineare Regressionsanalysen wurden genutzt, um die Beziehungen zwischen den Chrom(VI)-gehalten und den verschiedenen Einflussparametern während der Cr(VI)-Reduktion bzw. der Cr(III)-Oxidation darzustellen.

2 STAND DER KENNTNISSE

2.1 Vorkommen von Chrom(VI) in der Umwelt

Ein natürlich vorkommendes, Chrom(VI)-haltiges Mineral ist Rotbleierz (PbCrO_4 , Krokoit), das aber weltweit nur in geringen Mengen zu finden ist, wie z. B. in Tasmanien (Australien), Callenberg (Deutschland) und Berezovsk (Ural) (DANA 1971, ROHDE et al. 1978). Dennoch wurde über Konzentrationen von 4 bis $700 \mu\text{g l}^{-1}$ natürlich vorkommendes Chrom(VI) in Porenwasser, Grundwasser und Oberflächengewässern in verschiedenen Regionen aus Neukaledonien, Kalifornien, Arizona, Italien, Simbabwe und Mexiko berichtet (ROBERTSON 1975, GOUGH et al. 1989, ROBLES-CAMACHO & ARMIENTA 2000, COOPER 2002, FANTONI et al. 2002, BECQUER et al. 2003, BALL & IZBICKI 2004, OZE et al. 2004a, b). Nach BBodSchV (1999) liegt der Prüfwert für Chrom(VI) bei $8 \mu\text{g l}^{-1}$ für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser. Für Trinkwasser ist in vielen Ländern $50 \mu\text{g Chrom}_{\text{gesamt}} \text{l}^{-1}$ als Grenzwert vorgeschrieben (CALDER 1988, PAWLISZ et al. 1997, TrinkwV 2001). Die Fundorte der z. T. sehr hohen Chrom(VI)-Konzentration befanden sich weit entfernt von anthropogenen Einflüssen, aber in Regionen mit ultrabasischen Gesteinen und Serpentinböden, in denen das Chrom(III)-haltige Mineral Chromit ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) hoch konzentriert enthalten war. Eine solche natürliche Entstehung von Chrom(VI) in Böden und Grundwasser haben auch OZE et al. (2007) untersucht und stellten dabei fest, dass Chrom(VI) in einer Suspension von Chromit und Birnessit ($\delta\text{-MnO}_2$), die serpentinähnlichen Verhältnissen entspricht, infolge der oxidativen Auflösung von Chromit entstehen konnte.

Anthropogen bedingte Chrom(VI)-Belastungen in Böden, Deponieflächen, Grundwasser und Oberflächengewässern wurden durch zahlreiche Autoren ermittelt (z. B. CALDER 1988, PALMER & WITTBRODT 1991). Ein extrem hoher anthropogen bedingter Chrom(VI)-Gehalt von 25900 mg kg^{-1} ist beispielsweise in Böden auf einem Gelände einer ehemaligen Verchromungsanlage in Corvallis, Oregon, gemessen worden (KRISHNAMURTHY & WILKENS 1994). Im Grundwasser von den selben Flächen wurden Chrom(VI)-Konzentrationen bis 14600 mg l^{-1} festgestellt. In einem mit Chrom stark belasteten Gebiet in Guanajuato, Mexiko, wurde ebenso ein hoher Chrom(VI)-Gehalt von $65,1 \text{ mg kg}^{-1}$ in Sedimenten eines verlassenen Wasserbeckens ermittelt (ARMIENTA et al. 1996). Ebenfalls im Bundesstaat Guanajuato, Mexiko, war Chrom(VI) in einer Konzentration von $10,7 \text{ mg l}^{-1}$ im Grundwasser von Flächen gemessen worden, auf denen Chrom(VI)-haltige Abfälle als Füllmaterial benutzt oder in

Mulden frei deponiert wurden (CRAM 1995). In der Nähe von Telluride, Colorado, enthielt das Wasser in der Absetzanlage eines Bergbauggebietes $170 \mu\text{mol Chrom(VI) l}^{-1}$ (STOLLENWERK & GROVE 1985).

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Chrom(VI) in Böden und Sedimenten sowohl durch Eintrag von Chrom(VI)-haltigen Abwässern und Abfällen als auch durch Oxidation von geogenem bzw. zugeführtem Chrom(III) durch Mangan(III, IV)-Oxide entstehen kann. Die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) ist von (öko-) toxikologischer Relevanz, da die Cr(III)-Oxidation in den meisten Fällen eine Mobilisierung von ursprünglich schwerlöslichem Chrom(III) und eine Überführung in eine toxische Form bedeutet.

2.2 Vorkommen von Chrom(III) in der Umwelt

Im Gegensatz zu Chrom(VI) kommt dreiwertiges Chrom als Bestandteil von ca. 40 Mineralen weit verbreitet in Gesteinen und Böden vor. Chromit ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) ist dabei das häufigste (NRIAGU 1988). Aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften von Cr(III) (Ionenradius von Cr^{3+} : 0,069 nm) und Fe(III) (Ionenradius von Fe^{3+} : 0,064 nm) kann Cr(III) in vielen Mineralen Fe(III) isomorph ersetzen, so dass Cr(III) und Fe(III) in Gesteinen oft gemeinsam auftreten (McGrath 1999, WELP et al. 2001a). Bei der Elementhäufigkeit in der kontinentalen Erdkruste steht Cr bzw. Cr(III) mit einem Durchschnittsgehalt von ca. 88 mg kg^{-1} an der 21. Stelle (vgl. NRIAGU 1988, WEDEPOHL 1991, BLUME et al. 2002).

Cr tritt bevorzugt in basischen und ultrabasischen Gesteinen auf, deren Cr-Gehalt im Mittel jeweils bei 200 bzw. 1800 mg kg^{-1} liegt (McGRATH 1999). In Böden aus Serpentin-reichen Gesteinen beträgt der Cr-Durchschnittsgehalt z. B. in Australien 634 mg kg^{-1} , in Neukaledonien 33460 mg kg^{-1} und in Simbabwe bis zu $125000 \text{ mg kg}^{-1}$ (ADRIANO 2001). Dagegen weisen Kalkstein, Löss und Sandstein eher niedrige Cr-Gehalte auf; die Mittelwerte liegen hier bei 11 , 35 und 35 mg kg^{-1} (BLUME et al. 2002). Feinkörnige Gesteine wie Tonstein enthalten mit einem Mittelwert von 90 mg kg^{-1} im Vergleich zu grobkörnigem Sandstein höhere Cr-Gehalte. Der Cr-Gehalt in Böden Deutschlands beträgt meist 5 bis 100 mg kg^{-1} , in Böden aus Cr-reichen Ausgangsgesteinen bis 3000 mg kg^{-1} (PAPKE 1981).

Neben der geologischen Anreicherung gelangt Cr anthropogen bedingt über verschiedene Pfade auf die Böden. Cr-belastete Altlastflächen erreichen Cr-Gehalte bis

zu 25000 mg kg⁻¹ (LIEBE et al. 1997). Durch industrielle Abwässer kontaminierte Sedimente von Elbe und Rhein enthalten bis zu 760 mg Cr kg⁻¹, während unbelastete Flusssedimente Cr-Gehalte von ca. 60 mg kg⁻¹ aufweisen (BLUME et al. 2002). Die atmosphärische Deposition von Verbrennungs- und Holzaschen ist ebenfalls eine wichtige Quelle der Chrombelastung von Böden (Flugasche und Bettasche von Kohlen enthält z. B. 40 - 120 mg Cr kg⁻¹; NRIAGU & PACYNA 1988). Die Cr-Einträge mit Niederschlägen betragen in Deutschland etwa 3,5 g ha⁻¹ a⁻¹ (SCHULTE & GEHRMANN 1996).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Cr(III) ist das gelöste Cr(III) in der Umwelt nur im Spurenbereich zu finden. Im Süßwasser liegt der Cr-Gehalt bei 0 bis 117 µg l⁻¹ (im Mittel 9,7 µg l⁻¹) und im Meerwasser bei 0 bis 0,5 µg l⁻¹ (PAWLISZ et al. 1997). Im Grundwasser wurde < 1 µg Cr l⁻¹ festgestellt (BLUME et al. 2002). Der Cr(III)-Gehalt in Pflanzen schwankt zwischen 0,006 und 18 mg kg⁻¹. In Tieren wurden 0,03 bis 1,6 mg Cr kg⁻¹ festgestellt. In der Luft beträgt die Cr-Konzentration 10 bis 50 ng m⁻³ in den U.S.A. (WHO 1988).

2.3 Spezies, Adsorption, Desorption und Ausfällung von Chrom(VI)

Spezies von Chrom(VI)

Sechswertiges Chrom existiert in der Natur nur in Form von Oxoverbindungen in tetraedrischer Konfiguration. In wässriger Lösung kommt Cr(VI) in Abwesenheit von Komplexbildnern als H₂CrO₄, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ und Cr₂O₇²⁻ vor. Diese Cr(VI)-Spezies stehen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der gesamten Cr(VI)-Konzentration miteinander im Gleichgewicht (TANDON et al. 1984, PALMER et al. 1987, PALMER & PULS 1994, KOTAS´ & STASICKA 2000). Wie aus Abb. 1 und 2 hervorgeht, tritt H₂CrO₄ nur unter extrem sauren Bedingungen bei pH < 1 als dominierende Spezies auf. Zwischen pH-Werten von 1 und 6,5 stellt HCrO₄⁻ die dominierende Spezies dar. Wenn die Cr(VI)-Konzentration größer als 10⁻⁴ mol l⁻¹ wird, bildet sich Cr₂O₇²⁻ aus HCrO₄⁻ und wird bei Cr(VI)-Konzentrationen über 1 g l⁻¹ (Abb. 1; vgl. PALMER & PULS 1994) die dominierende Spezies. Bei pH-Werten über 6,5 dominiert CrO₄²⁻. Dies lässt vermuten, dass Cr(VI) in stark sauren bis schwach sauren Böden meistens als HCrO₄⁻ und in neutralen bis alkalischen Böden als CrO₄²⁻ zu finden ist. Die Gleichgewichtskonstanten zwischen den verschiedenen Cr(VI)-Spezies sind aus Gl. 2.1 bis 2.3 zu entnehmen (Cr_{tot} = 10⁻² bis 10⁻⁶ mol l⁻¹; TANDON et al. 1984, KOTAS´ & STASICKA 2000).

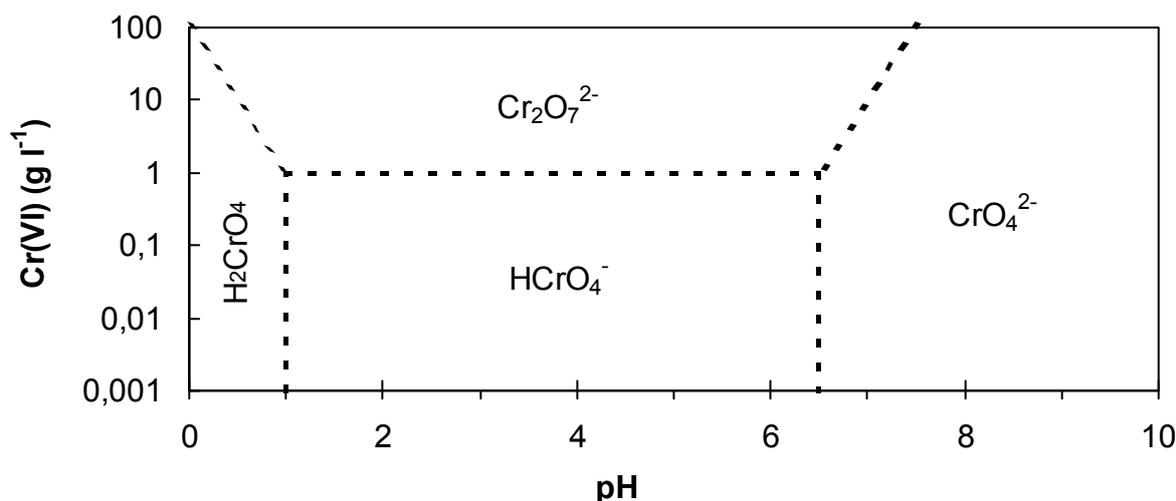
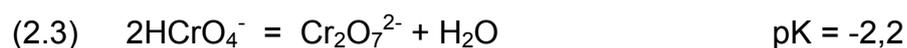
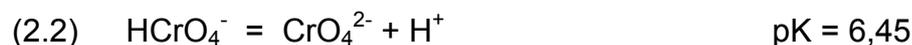
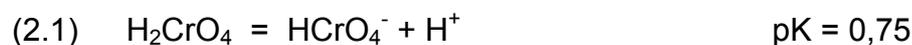
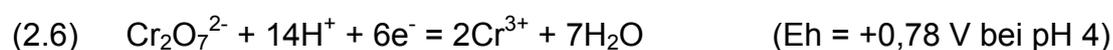
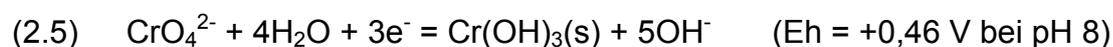
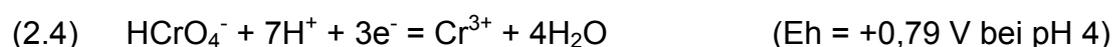


Abb. 1: Stabilitätsfelder von Cr(VI)-Spezies in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert und der gesamten Cr(VI)-Konzentration (Grenzlinien zwischen zwei Cr-Spezies bei Anteilen von jeweils 50 % beider Spezies; aus Dionex 1996; vgl. PALMER et al. 1987, PALMER & PULS 1994)

Figure 1: Stability fields of Cr(VI) species in aqueous solution as a function of the pH value and the Cr(VI) concentration (boundaries between two Cr species at percentages of both species of 50 %, from Dionex 1996; cf. PALMER et al. 1987, PALMER & PULS 1994)



HCrO₄⁻ wirkt dabei aufgrund seines Stabilitätsfeldes bei niedrigeren pH-Werten stärker oxidierend als CrO₄²⁻, während Cr₂O₇²⁻ ein in ähnlicher Weise vom pH-abhängiges Stabilitätsfeld und damit auch ein ähnliches Oxidationsvermögen wie HCrO₄⁻ aufweist (Gl. 2.4 bis 2.6; DELTOMBE et al. 1966, NIEBOER & JUSYS 1988). Das Redoxpotential (Eh) der Gleichungen 2.4 bis 2.6 ist pH-abhängig und steigt mit abnehmendem pH-Wert an. Die unten genannten Redoxpotentiale sind beispielhaft für pH 4 und 8 berechnet (NIEBOER & JUSYS 1988).



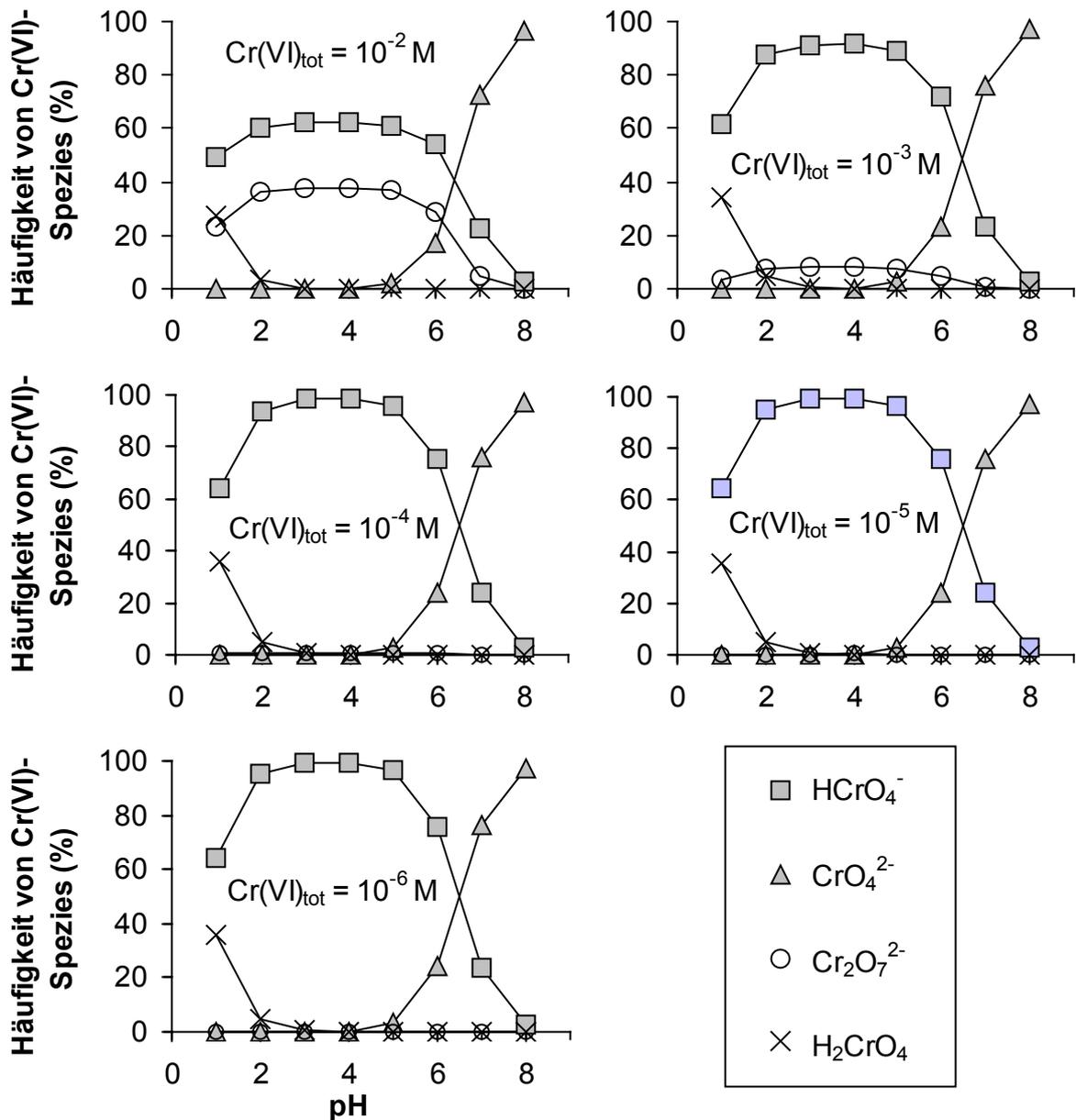


Abb. 2: Prozentuale Häufigkeit der Cr(VI)-Spezies in wässriger Lösung bei pH 1 bis 8 und gesamten Cr(VI)-Konzentrationen von 10^{-2} bis 10^{-6} mol l^{-1} (Daten von TANDON et al. 1984)

Figure 2: Relative abundance of Cr(VI) species in aqueous solution at pH 1 to 8 and total Cr(VI) concentrations of 10^{-2} to 10^{-6} mol l^{-1} (Data from TANDON et al. 1984)

Adsorption, Desorption und Ausfällung von Chrom(VI)

Da alle Cr(VI)-Spezies in der Lösungsphase als Säuren oder Anionen vorliegen, kann Cr(VI) in Böden im sauren pH-Bereich signifikant adsorbiert werden (BARTLETT & KIMBLE 1976b, BLOOMFIELD & PRUDEN 1980, RAI et al. 1986, BARTLETT & JAMES

1988, ZACHARA et al. 1988, 1989, EARY & RAI 1991, FENDORF et al. 1997). RAI et al. (1989) und ZHOU et al. (2001) beobachteten eine zunehmende Cr(VI)-Adsorption an verschiedenen Fe(III)- und Al(III)-Oxiden sowie an anderen Bodenkolloiden mit abnehmendem pH-Wert von 8 bis 3,5. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sowohl die Oberflächen der Bodenkolloide als auch die Cr(VI)-Spezies mit abnehmendem pH-Wert zunehmend protoniert werden (s. unten). Im alkalischen bis schwach sauren pH-Bereich wird Cr(VI) nicht oder wenig adsorbiert, wodurch sich die Mobilität erhöht (ZACHARA et al. 1989, ANDERSON et al. 1994).

Im sauren pH-Bereich wird HCrO_4^- ähnlich wie H_2PO_4^- in starkem Maße spezifisch durch die Bildung innersphärischer Oberflächenkomplexe adsorbiert (spezifische Adsorption durch Ligandenaustausch: $\text{S-OH} + \text{HCrO}_4^- = (\text{S}^+-\text{HCrO}_4^-)^0 + \text{OH}^-$; S = Oberflächen; MESUERE & FISH 1992a, b, ZHOU et al. 2001, BLUME et al. 2002). Die CrO_4^{2-} -Adsorption an Kaolinit bei $\text{pH} > 6,5$ erfolgt dagegen ähnlich wie SO_4^{2-} unspezifisch (elektrostatisch) durch die Bildung außersphärischer Oberflächenkomplexe (elektrostatisch: $\text{S-OH} + \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = (\text{SOH}_2^+-\text{CrO}_4^{2-})^-$; ZACHARA et al. 1987, 1988). HCrO_4^- wird somit stärker als CrO_4^{2-} und auch als SO_4^{2-} , NO_3^- und Cl^- adsorbiert, wobei es jedoch durch H_2PO_4^- wieder desorbiert werden kann (BARTLETT & KIMBLE 1976b, JAMES & BARTLETT 1983c). Daher wird das phosphat-extrahierbare Cr(VI) oft als Maß für adsorbiertes Cr(VI) in Böden verwendet (LOSI et al. 1994, JAMES et al. 1995). Dies ist auch der Grund, weshalb Phosphat-Lösungen, wie K_2HPO_4 , zur Extraktion von Cr(VI) verwendet werden.

Ein hoher Gehalt an Phosphaten in Böden vermindert daher die Cr(VI)-Adsorption, und Cr(VI) konkurriert vermutlich mit Phosphaten um dieselben Bindungsplätze (BARTLETT & KIMBLE 1976b, ZACHARA et al. 1989, BECQUER et al. 2003). Einige organische Säuren konkurrieren ebenfalls mit Cr(VI) um Adsorptionsplätze an Oxiden, so z. B. an TiO_2 im pH-Bereich von 3,2 bis 6,8, wobei die Cr(VI)-Adsorption um so stärker vermindert wird, je mehr freie Carboxyl-Gruppen die organischen Säuren aufweisen (DENG & STONE 1996a, b).

Neben dem Boden-pH-Wert und den konkurrierenden Anionen beeinflussen verschiedene mineralische Bodenkomponenten die Cr(VI)-Adsorption in unterschiedlicher Weise. Fe(III)- und Al(III)-Oxide sowie Kaolinite und Montmorillonite können in unterschiedlichem Maße HCrO_4^- bzw. CrO_4^{2-} adsorbieren. Dabei zeigen die Fe(III)-Oxide die stärkste Affinität zum Chromat (MESUERE & FISH 1992a, b, ZACHARA et al. 1988, RAI et al. 1989). K^+ , Ca^+ und Mg^{2+} in millimolaren Konzentrationen erhöhen die

Cr(VI)-Adsorption leicht (RAI et al. 1986).

Cr(VI)-haltige Minerale wie PbCrO_4 (Krokoit), $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Iranit) und K_2CrO_4 (Tarapacait) wurden in Cr-belasteten Klärschlämmen einer Hartverchromungsanlage identifiziert (PALMER & WITTBRODT 1991). CaCrO_4 (Chromatit) wurde auch an einer Versickerungsfläche in einem Entwässerungsgraben gefunden, bei dem eine hohe Verdunstung auftrat (PALMER & WITTBRODT 1991).

2.4 Spezies, Adsorption, Desorption und Ausfällung von Chrom(III)

Spezies von Chrom(III)

Dreiwertiges Chrom bildet in wässriger Lösung starke Hydroxo-Komplexe in oktaedrischer Konfiguration. In Abwesenheit von Komplexbildnern liegt Cr(III) in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert als Hexa-Aqua-Cr³⁺, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, und davon abgeleitete weitere kationische, neutrale oder anionische Hydroxo-Komplexe wie $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ vor (RAI et al. 1987, 1989, SALEH et al. 1989, KOTAS´ & STASICKA 2000). Wie aus Abb. 3 zu entnehmen ist, liegt Cr(III) unter pH 3,8 überwiegend als $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ oder kurz formuliert als Cr³⁺ vor. Mit steigendem pH-Wert bilden sich die verschiedenen Hydroxo-Komplexe nacheinander. CrOH²⁺ stellt die dominierende Spezies bei pH-Werten zwischen 3,8 und 6,3 dar. $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ kommt bei pH-Werten zwischen 6,3 und 6,5 dominierend vor. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ist die dominierende Spezies bei pH-Werten zwischen 6,5 und 11,5, und $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ bei pH-Werten über pH 11,5. Somit ist zu erwarten, dass Cr(III) in den meisten Böden hauptsächlich als CrOH²⁺ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vorkommt.

Adsorption, Desorption und Ausfällung von Chrom(III)

Im Gegensatz zu anionischem Cr(VI) wird Cr(III) aufgrund seiner kationischen Spezies in den meisten Böden deutlich schneller und stärker an Tonminerale, Fe- und Mn-Oxide adsorbiert als Cr(VI) (BARTLETT & KIMBLE 1976a, GRIFFIN et al. 1977, FENDORF et al. 1994a, b, ADRIANO 2001). Die Adsorption von kationischem Cr(III) steigt im Gegensatz zu Cr(VI) mit zunehmendem pH-Wert von 4 bis 6 an. Die Cr(III)-Adsorption erfolgt sowohl spezifisch durch innersphärische Komplexbildung als auch unspezifisch durch Kationenaustausch (RAI et al. 1987, FENDORF & SPARKS 1994a, b). Im schwach sauren bis alkalischen pH-Bereich zwischen 6 und 12 wird Cr(III)

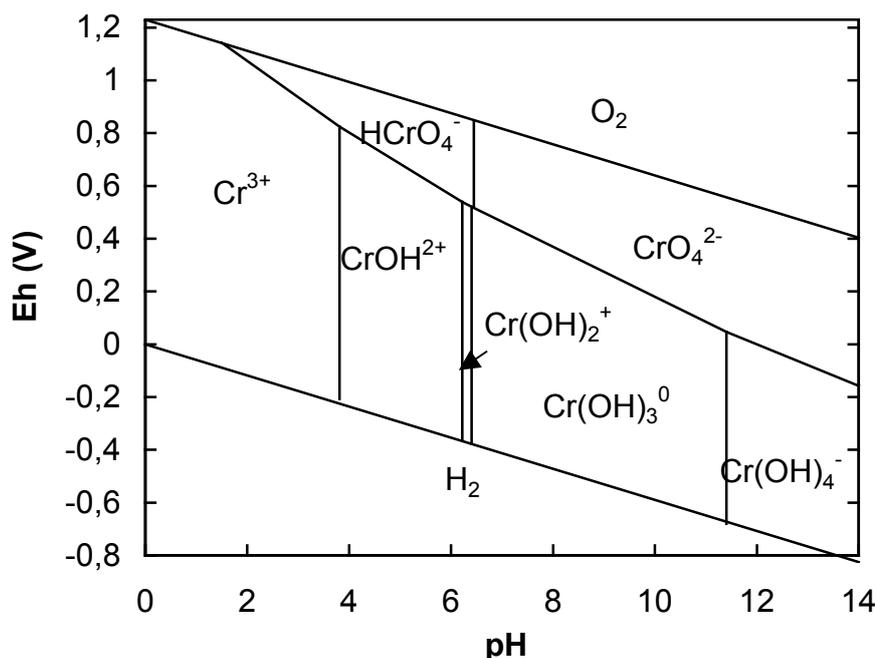
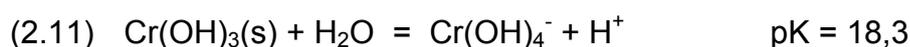
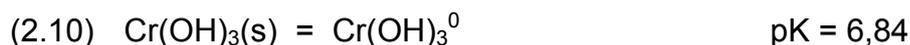
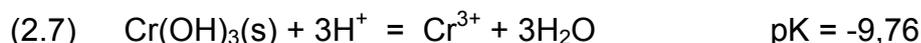


Abb. 3: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das System Cr-O-H in wässriger Lösung in Abwesenheit von Komplexbildnern (angenommene Aktivität von gelöstem Cr 10^{-6} mol l $^{-1}$ unter Standardbedingungen (25 °C, 0,1 MPa); Reaktionsgleichungen für die Übergänge zwischen den Cr(III)-Spezies von DELTOMBE et al. 1966, RAI et al. 1987, 1989, RICHARD & BOURG 1991; Reaktionsgleichungen für die Übergänge zu den bzw. zwischen den Cr(VI)-Spezies von DELTOMBE et al. 1966)

Figure 3: Eh-pH stability diagram for the system Cr-O-H in aqueous solution in the absence of complexing agents (assumed activity of dissolved chromium 10^{-6} mol l $^{-1}$ under standard conditions (25 °C, 0.1 MPa); reaction equations for the transitions between the Cr(III) species from DELTOMBE et al. 1966, RAI et al. 1987, 1989, RICHARD & BOURG 1991; Reaction equations for the transitions to or between the Cr(VI) species from DELTOMBE et al. 1966)

meistens als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ ($x < 1$) ausgefällt. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ besitzt eine sehr geringe Löslichkeit, die unterhalb des Grenzwertes für Trinkwasser ($50 \mu\text{g Cr l}^{-1}$ bzw. 10^{-6} mol Cr l $^{-1}$) liegt. Chrom-Eisen-Mischoxide weisen eine noch geringere Löslichkeit als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ auf (SASS & RAI 1987, RAI et al. 1989). Dadurch bleibt Cr(III) in den meisten Böden, bedingt durch starke Adsorption bzw. Ausfällung, immobil. Erst unter einem pH-Wert von 4 bis 4,5 steigt die Löslichkeit von Cr(III) in Böden an (BRÜMMER et al. 1991). Die Löslichkeit der verschiedenen Cr(III)-Spezies kann durch das Lös-

lichkeitsgleichgewicht von $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ beschrieben werden (Gl. 2.7 bis 2.11; RAI et al. 1987). Außerdem wird Cr(III) bei alkalischen pH-Werten über 11,5 durch Bildung des anionischen Hydroxo-Komplexes $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ wieder mobiler.



Cr(III) kann durch eine Komplexbildung mit organischer Substanz, die an Mineraloberflächen adsorbiert ist, immobilisiert werden, so z. B. durch Huminsäure bei pH-Werten von 2,7 bis 4,5 (JAMES 1996). Hingegen mobilisieren gelöste organische Komplexbildner wie Fulvosäuren Cr(III) (JAMES & BARTLETT 1983a, 1983b, RICHARD & BOURG 1991). Die Adsorption von Cr(III) an Humin- und Fulvosäuren steigt mit zunehmendem pH-Wert von 2 bis 6 an (FUKUSHIMA et al. 1995, FISCHER et al. 1998). Die Bildung organischer Cr(III)-Komplexe erfolgt zwar sehr langsam, diese Komplexe sind jedoch sowohl thermodynamisch als auch kinetisch sehr stabil (FUKUSHIMA et al. 1995, MARX & HEUMANN 1999). Die Komplexbildung mit der organischen Substanz kann damit die $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Ausfällung bei hohen pH-Werten erniedrigen (NAKAYAMA et al. 1981, JAMES & BARLETT 1983c).

Darüber hinaus kann Cr(III) in der Bodenlösung unter aeroben Bedingungen im schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich als CrSO_4^+ und als Carbonat-Cr(III)-Komplexe, wie z. B. CrCO_3^+ , $\text{Cr}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Cr}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, gelöst vorliegen. Die Cr(III)-Konzentration in der Bodenlösung von normalen Kulturböden beträgt bei schwach saurer bis neutraler Bodenreaktion ca. 0,6 bis 40 $\mu\text{g l}^{-1}$, wobei die Konzentration bei einem pH-Wert unter 4 bis auf maximal 400 $\mu\text{g l}^{-1}$ ansteigen kann (BLUME et al. 2002).

2.5 Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) in Böden

Da Böden ein sehr heterogenes Gemisch unterschiedlichster anorganischer und organischer Bestandteile darstellen, können mehrere Reaktionen parallel oder nacheinander sowie direkt oder indirekt die Cr(VI)-Reduktion in Böden beeinflussen. Aus

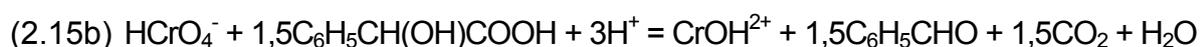
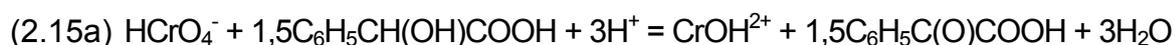
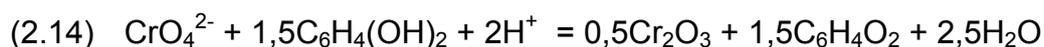
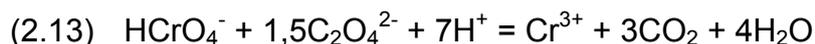
der einschlägigen Literatur ist bekannt, dass die organische Substanz (Huminstoffe und andere organische Verbindungen), zweiwertiges Eisen (in gelöster und fester Form) und Sulfid unter Mitwirkung von Mikroorganismen auf direkte Weise als Elektronendonatoren wie auch auf indirekte Weise Cr(VI) zu Cr(III) reduzieren können (s. u.). Darüber hinaus tragen einige Tonminerale, Metalloxide und gelöste redox-aktive Metalle zur Cr(VI)-Reduktion bei, indem sie die Redoxreaktionen katalytisch beschleunigen (s. u.). Die Einwirkung von Licht wirkt ebenfalls beschleunigend auf die Cr(VI)-Reduktion durch organische Verbindungen an den Oberflächen von Tonmineralen (HUG et al. 1997b, Tzou et al. 2003, 2005). Im Gegensatz dazu vermindert Cr(III) die Cr(VI)-Reduktion durch Huminsäuren, nicht aber die Cr(VI)-Reduktion durch Fulvosäuren (WITTBRODT & PALMER 1996b). Daher kann die Cr(VI)-Reduktion durch verschiedene miteinander gekoppelte Prozesse in Abhängigkeit von Gehalt und Reaktivität der einzelnen reduzierenden Substanzen erfolgen, was wiederum durch die mineralogische Zusammensetzung und die Eh-pH-Bedingungen der Böden bestimmt wird. Auf die einzelnen Gruppen der potentiell reduzierenden Substanzen der Böden wird im Folgenden näher eingegangen.

Reduktion von Chrom(VI) durch die organische Substanz

Das Ausmaß der Cr(VI)-Reduktion wird in Oberböden oft durch Huminstoffe bestimmt, da diese häufig den Hauptbestandteil der organischen Substanz darstellen und mengenmäßig als das dominante Elektronenreservoir in Böden dienen (ADRIANO 2001). Die Cr(VI)-Reduktion durch Humin- und Fulvosäuren wurde von mehreren Arbeitsgruppen wie z. B. BARTLETT & KIMBLE (1976b), BLOOMFIELD & PRUDEN (1980), ECKERT & STEWART (1990), WITTBRODT & PALMER (1995, 1996a, b) und NAKAYASU et al. (1999) untersucht, wobei vorwiegend Laborexperimente in wässriger Lösung durchgeführt wurden. Dagegen untersuchten andere Arbeitsgruppen, wie z. B. JAMES & BARTLETT (1983c), DIXON et al. (1993), ELOVITZ & FISH (1994, 1995), DENG & STONE (1996a, b), HUG et al. (1997a, b), ZHOU et al. (2001), TOKUNAGA et al. (2003a) und XU et al. (2004), die Cr(VI)-Reduktion durch niedermolekulare organische Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen, um die Mechanismen der Cr(VI)-Reduktion näher zu bestimmen.

Die Stöchiometrie der Cr(VI)-Reduktion durch organische Substanzen kann generell gemäß Gl 2.12 beschrieben werden. Beispielhaft sind in Gl. 2.13 bis 2.15 die

Redoxgleichungen für die Cr(VI)-Reduktion durch Oxalsäure (Gl. 2.13; HUG et al. 1997a), durch Phenole (Gl. 2.14; ELOVITZ & FISH 1995) und durch Mandelsäure (Gl. 2.15a und 2.15b; DENG & STONE 1996a) dargestellt. Bei der Reaktion 2.15 wird als Hauptprodukt 1,5C₆H₅C(O)COOH (Gl. 2.15a) und als Nebenprodukt 1,5C₆H₅CHO + 1,5CO₂ (Gl. 2.15b) gebildet.



Bei der Cr(VI)-Reduktion durch organische Substanzen werden Protonen verbraucht. Im Gegensatz dazu werden bei der Cr(VI)-Reduktion durch Fe(II) meistens Protonen freigesetzt (s. u.). Die Mechanismen und Endprodukte der Redoxreaktionen sind stark pH- und konzentrationsabhängig. Das entstandene Cr(III) kann in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Pufferkapazität der Böden als Cr(III)-Oxid ausfallen oder mit der organischen Substanz gelöste bzw. adsorbierte Organo-Cr(III)-Komplexe bilden (BARTLETT & KIMBLE 1976b, JAMES & BARTLETT 1983b, JAMES 1996). In Gegenwart von Mn(III, IV)-Oxiden kann Cr(III) wieder zu Cr(VI) oxidiert werden (BARTLETT & JAMES 1979, 1988, JAMES et al. 1997; Kap. 2.6).

Bei der Oxidation der organischen Substanzen werden bestimmte funktionelle Gruppen wie z. B. Carboxyl-Gruppen (-COOH), phenolische und andere Hydroxyl-Gruppen (-OH) und Carbonyl-Gruppen (=O) oxidiert oder es werden C-H- oder C-C-Bindungen aus den organischen Molekülen aufgespalten und dabei Elektronen und H⁺-Ionen abgegeben (STONE et al. 1994, DENG & STONE 1996a, b). Die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) erfordert einige Zwischenreaktionen mit Ein- oder Zwei-Elektronentransfer, wodurch Cr(V) und Cr(IV) als instabile Zwischenprodukte entstehen (GOODGAME et al. 1984).

Die Cr(VI)-Reduktion durch Fulvosäuren verläuft schneller und effektiver als die durch Huminsäuren. WITTBRODT & PALMER (1996a) stellten fest, dass die Aktivierungsenergie (E_a) für die Cr(VI)-Reduktion durch Fulvosäuren mit 111 ± 1 kJ mol⁻¹ niedriger ist als die für die Reduktion durch Huminsäuren mit 122 ± 3 kJ mol⁻¹ (pH = 2; Cr(VI) = 0,02 mmol l⁻¹; Huminstoffe = 100 mg l⁻¹). Außerdem sind Fulvosäuren in

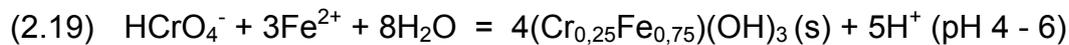
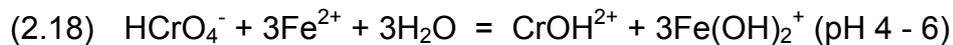
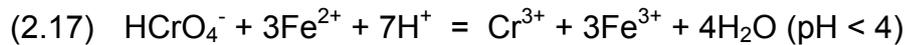
wässrigen Lösungen ein besseres Reduktionsmittel als Huminsäuren (WILSON 1979, SKOGERBOE & WILSON 1981, STRUYK & SPOSITO 2001). So weisen Fulvosäuren in wässrigen Lösungen ein Redoxpotential (Eh) von 0,5 V bei pH 2 auf. Dagegen beträgt das Redoxpotential von Huminsäuren in wässrigen Lösungen ca. 0,72 V bei pH 2. Fulvosäuren besitzen mengenmäßig mehr Carboxylgruppen (520 bis 1120 mmol_c kg⁻¹) als Huminsäuren (150 bis 570 mmol_c kg⁻¹; HAYES et al. 1989, STEVENSON 1994), was ebenfalls eine erhöhte Reduktionskraft nahelegt.

Cr(VI) und organische Substanz können in Böden sowohl adsorbiert an Mineralen, z. B. Fe-Oxiden, als auch gelöst vorliegen. Die Reduktion von adsorbiertem Cr(VI) durch niedermolekulare organische Substanz erfolgt dabei deutlich schneller als die Reduktion von gelöstem Cr(VI), was auf die katalytische Wirkung der Oberflächen von Oxiden und Tonmineralen zurückzuführen ist (DENG & STONE 1996a, ZHOU et al. 2001, DENG et al. 2003). Die katalytische Wirkung auf die Cr(VI)-Reduktion nimmt mit abnehmendem pH-Wert zu, wobei die Cr(VI)-Adsorption steigt. Auf die katalytische Cr(VI)-Reduktion wird weiter unten im Abschnitt über die katalytischen Wirkungen näher eingegangen.

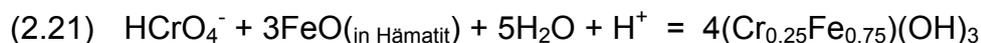
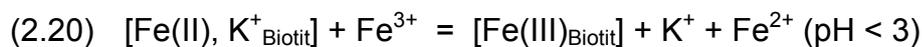
Reduktion von Chrom(VI) durch gelöstes und mineralisch gebundenes zweiwertiges Eisen

Andere Arbeitsgruppen interessierten sich für die Cr(VI)-Reduktion durch Fe(II), da diese Reaktion schneller verlaufen kann als die Cr(VI)-Reduktion durch organische Verbindungen und die Endprodukte meistens als schwerlösliche Chrom-Eisen-Mischoxide ($\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$, $x < 1$) immobilisiert werden (z. B. ANDERSON et al. 1994, FENDORF & LI 1996, WHITE & PETERSON 1996, PATTERSON et al. 1997, BUERGE & HUG 1997, 1998, 1999, PETTINE et al. 1998b, SEAMAN et al. 1999, BOND & FENDORF 2003, ZAYED & TERRY 2003, ZACHARA et al. 2004). In aeroben Böden liegt aber Fe meistens in Form der Fe(III)-Oxide und in silicatischer Bindung sowie z. T. in organischen Fe(II, III)-Komplexen vor. Erst in sauren Unterböden oder in Böden mit anaeroben Bedingungen kann Fe infolge reduktiver Auflösung von Fe(III)-Oxiden als Fe^{2+} gelöst bzw. adsorbiert vorliegen. Somit findet eine Cr(VI)-Reduktion durch Fe^{2+} hauptsächlich unter anaeroben Bedingungen statt (JAMES & BARTLETT 1983c, BARTLETT & JAMES 1988, EARY & RAI 1991, FENDORF & LI 1996).

Die Stöchiometrie der Cr(VI)-Reduktion durch gelöstes Fe^{2+} in wässriger Lösung kann bei pH-Werten von 2 bis 6 wie in den Gl. 2.16 bis 2.19 beschrieben werden (EARY & RAI 1988, 1991, BUERGE & HUG 1997). Bei pH-Werten < 4 werden Protonen verbraucht (Gl. 2.17), und bei pH-Werten von 4 bis 6 bilden sich Cr-Hydroxokomplexe (Gl. 2.18) bzw. Cr-Fe-Ausfällungen (Gl. 2.19), wobei bei letzter Reaktion Protonen freigesetzt werden. Die entstandenen Chrom-Eisen-Mischoxide weisen dabei eine sehr geringe Löslichkeit auf (SASS & RAI 1987).



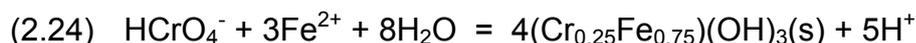
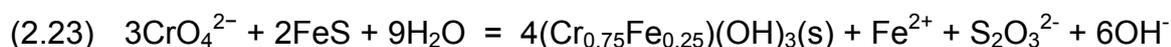
Fe(II)-haltige Minerale können Cr(VI) entweder durch die Abgabe von Fe^{2+} -Ionen oder direkt an der Mineraloberfläche durch Elektronentransfer reduzieren (s. u.). Relevante Fe(II)-haltige Minerale sind Silicate (wie Biotit), Oxide (wie Magnetit und die Grünen Roste) oder Sulfide (wie Pyrit; PALMER & PULS 1995). Die Stöchiometrie der Cr(VI)-Reduktion durch das in Mineralen gebundene Fe(II) kann gemäß Gl. 2.20 bis 2.22 beschrieben werden durch eine Fe^{2+} -Freisetzung aus Biotit (Gl. 2.20; WHITE & YEE 1985, EARY & RAI 1989), durch Fe^{2+} -Bindung an Oberflächen von Hämatit (Fe_2O_3 ; Gl. 2.21; EARY & RAI 1991) sowie durch Fe(II) in Magnetit ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; Gl. 2.22; STOLLENWERK & GROVE 1985).



Bei Gl. 2.20 veranlasst das gelöste Fe^{3+} die Fe^{2+} -Oxidation im Biotit durch Elektronentransfer an der Oberfläche. Damit wird aus dem Fe(II) des Biotits Fe(III), so dass K^+ zum Ladungsausgleich in die Lösung abgegeben wird.

In Anwesenheit von Eisensulfiden (FeS und FeS_2) kann Cr(VI) sowohl durch Fe(II) als auch durch S(-II) reduziert werden (PATTERSON & FENDORF 1997, KIM et al. 2002b; s. u.). Die Reaktionen finden aber vorwiegend an der Oberfläche von FeS

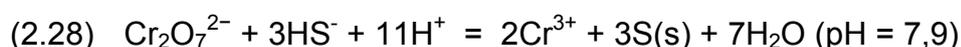
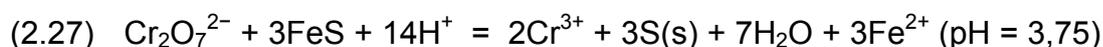
statt mit dem Endprodukt $(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})(\text{OH})_3$ (Gl. 2.23; PATTERSON & FENDORF 1997). Zum kleinen Teil wird dabei Cr(VI) durch gelöstes Fe^{2+} zu Cr(III) reduziert. Dabei wird $(\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})(\text{OH})_3$ gebildet, in dem im Gegensatz zu $(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})(\text{OH})_3$ das Verhältnis von Cr zu Fe 1: 3 betragen soll (Gl. 2.24).



Reduktion von Chrom(VI) durch Sulfid

Die Cr(VI)-Reduktion durch Sulfide ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$) wurde z. B. von den Arbeitsgruppen SMILLIE et al. (1981), SALEH et al. (1989), PETTINE et al. (1994, 1998a), KIM et al. (2001), HUA & DENG (2003), LAN et al. (2005, 2007) und CHANG & KIM (2007) untersucht. Schwefel liegt unter oxidierenden Bedingungen vorwiegend als Sulfat (SO_4^{2-}) vor und wird unter stark reduzierenden Bedingungen zu Sulfid reduziert, das unterhalb von pH 7 als H_2S und oberhalb von pH 7 als HS^- in der Bodenlösung vorliegt (BROOKINS 1988). Daher sind Sulfide für die Cr(VI)-Reduktion nur unter anaeroben Bedingungen von Bedeutung. Die Cr(VI)-Reduktion durch organische Verbindungen findet bei neutralem pH-Wert im Allgemeinen sehr langsam statt, aber die Cr(VI)-Reduktion durch S(-II)-haltige organische Verbindungen wie Cystein ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$) und Glutathion ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$) ist wesentlich schneller (CONNETT & WETTERHAHN 1985). So kann bei neutralem pH-Wert bzw. unter anaeroben Bedingungen die Cr(VI)-Reduktion durch Sulfide bzw. S(-II)-haltige Verbindungen deutlich beschleunigt werden.

Die Stöchiometrie kann anhand der Gl. 2.25 bis 2.28 beschrieben werden (KIM et al. 2001, SALEH et al. 1989). Ein Produkt der S(-II)-Oxidation ist neben $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und SO_4^{2-} hauptsächlich elementarer Schwefel (S^0), der fähig ist, Sulfid zu adsorbieren, wodurch die Reaktivität des Sulfids zur Cr(VI)-Reduktion im Vergleich zu gelöstem Sulfid gesteigert wird (LAN et al. 2005).



Beschleunigte Chrom(VI)-Reduktion durch katalytische Wirkung

Die bisher genannten Redoxreaktionen sind thermodynamisch zwar möglich, verlaufen aber unter Umständen kinetisch sehr langsam. Neueste Studien belegen, dass die Cr(VI)-Reduktion durch verschiedene katalytische Wirkungen beschleunigt werden kann. DENG & STONE (1996a, b), ZHOU et al. (2001) und DENG et al. (2003) haben festgestellt, dass eine oberflächen-katalysierte Cr(VI)-Reduktion unter Beteiligung von TiO₂, α-FeOOH und γ-Al₂O₃ sowie durch Montmorillonite, Illite und andere Bodenkolloide durch Reaktionen mit niedermolekularen organischen Verbindungen bei pH-Werten von 4 bis 8 auftritt. BUERGE & HUG (1999) berichten ebenfalls über eine katalytische Mitwirkung verschiedener Tonminerale und Oxide (insbesondere α-FeOOH und γ-FeOOH) bei der Cr(VI)-Reduktion durch Fe(II). Auch gelöste Metalle, wie redox-aktives Fe, beschleunigen katalytisch die Cr(VI)-Reduktion durch Oxalsäure, Citronensäure und Huminstoffe (WITTBRODT & PALMER 1996a, HUG et al. 1997b). Andererseits stellten BUERGE & HUG (1998) eine katalytische Wirkung organischer Liganden wie Citronensäure, Oxalsäure und von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) bei der Cr(VI)-Reduktion durch gelöstes Fe(II) fest.

In Allgemeinen können drei Mechanismen für die katalytische Wirkung von Tonmineralen, Metalloxiden und gelösten Metallen beschrieben werden (STONE & DENG 1995, WITTBRODT & PALMER 1996a, DENG et al. 2003, TZOU et al. 2003). (1) Die Metall-Koordinierung an eine der reagierenden Substanzen erhöht wahrscheinlich die Reaktivität dieser Substanz, indem die Geometrie der Atome und die elektronische Konfiguration verändert werden (z. B. katalytische Wirkung von TiO₂ bei der Cr(VI)-Reduktion durch Mandelsäure oder katalytische Wirkung von gelöstem Fe(III) bei der Cr(VI)-Reduktion durch Huminstoffe infolge der Bildung von Fe-CrO₄⁺). (2) Die Metall-Koordinierung an beide reagierenden Substanzen erleichtert das Zusammenstoßen und den darauf folgende Elektronentransfer (z. B. Bildung von CrO₄²⁻-Fe(III)-Huminstoffe). Die oxidierende und die reduzierende Substanz bilden wahrscheinlich mit dem zentralen Metallatom einen ternären Komplex, der die Redoxreaktion erleichtert. (3) Die redox-aktiven Metalle dienen als ein Elektronen-Shuttle zwischen der oxidierenden und der reduzierenden Substanz (z. B. Fe(III) für die Cr(VI)-Reduktion durch die Huminstoffe). Ein Redoxpaar wie Fe(III) und Fe(II) trägt zur Cr(VI)-Reduktion bei, indem Fe(III) mit der reduzierenden Substanz wie Huminstoffen

sehr schnell reagiert und das entstandene Fe(II) dann mit der oxidierenden Substanz, in diesem Fall mit Cr(VI), wiederum schnell reagiert. Auf diese Weise kursiert das redox-aktive Metall zwischen den beiden Oxidationsstufen Fe(III) und Fe(II) als Elektronen-Shuttle. Dies weist auf einen Synergieeffekt von Fe(II, III) und organischer Substanz auf die Cr(VI)-Reduktion in Böden hin.

Reduktion von Chrom(VI) durch Bodenmikroben

Zusätzlich zu den bisher genannten abiotischen Pfaden der Cr(VI)-Reduktion kann Cr(VI) durch Mikroorganismen zu Cr(III) reduziert werden (z. B. LOSI et al. 1994, TOKUNAGA et al. 2003b, GARBISU et al. 1998, LEE et al. 2006, 2008, CUMMINGS et al. 2007). Neben einigen Bakteriengattungen zeigen auch einige Pilze, Algen und Hefen die Fähigkeit, Cr(VI) unter anaeroben und aeroben Bedingungen zu Cr(III) zu reduzieren (MARTIN et al. 1994, KAMALUDEEN et al. 2003, DENG et al. 2006). Die Cr(VI)-reduzierenden Mikroorganismen wurden sowohl aus Cr-belasteten als auch aus unbelasteten Böden und Gewässern isoliert und kommen ubiquitär in Böden und Gewässern vor.

Die Cr(VI)-Reduktion durch Mikroorganismen kann auf direkte Weise an der Zellmembran durch enzymatische Tätigkeit als ein Prozess der Detoxifikation oder intrazellulär mit Cr(VI) als Elektronenakzeptor bei metabolischen Prozessen erfolgen (PALMER & PULS 1994, LOSI et al. 1994b). Auch auf indirekte Weise kann die Cr(VI)-Reduktion extrazellulär stattfinden, indem das Milieu durch mikrobielle Prozesse wie z. B. Abgabe Cr(VI)-reduzierender Stoffe (z. B. H₂S, Fe(II) und organische Verbindungen), Erniedrigung des pH-Wertes oder Verbrauch von Sauerstoff stärker reduzierend wirkt (BADAR et al. 2000).

In natürlicher Umwelt konkurrieren die abiotischen Pfade der Cr(VI)-reduzierenden Substanzen mit den biotischen Pfaden um die Cr(VI)-Reduktion. Unter anaeroben Bedingungen tragen Bakterien wahrscheinlich eher auf indirekte Weise und unter aeroben Bedingungen - mit niedriger Konzentration an reduzierenden Substanzen und für die Cr(VI)-Reduktion ungünstigen Eh-Werten - eher auf direkte Weise zur Cr(VI)-Reduktion bei (GARBISU et al. 1998, FENDORF et al. 2000, WIELINGA et al. 2001, JAMES 2002). Auf welche Weise Cr(VI) zu Cr(III) reduziert wird, hängt daher vor allem von der Belüftung, dem pH-Wert und der Konzentration an reduzierenden Substanzen ab. Unter anaeroben Bedingungen wird die Cr(VI)-Reduktion im

neutralen bis alkalischen pH-Bereich wahrscheinlich durch gelöstes Fe(II) als Produkt der mikrobiellen Fe(III)-Reduktion, im sauren pH-Bereich unterhalb von ca. pH 5,5 durch H₂S als Produkt der mikrobiellen Sulfat-Reduktion erfolgen (FENDORF et al. 2000, VAINSHTEIN et al. 2003). So ist die mikrobielle Cr(VI)-Reduktion mit biotischen und abiotischen Reaktionen gekoppelt, indem mikrobiell entstandenes Fe(II) und H₂S die Cr(VI)-Reduktion bewirken können (HANSEL et al. 2002, 2003).

2.6 Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) in Böden

Aufgrund des hohen Standardpotentials für das Redoxpaar Cr(VI)-Cr(III) gibt es in der Natur nicht viele Substanzen, die Cr(III) zu Cr(VI) oxidieren können, im Gegensatz zu den zahlreichen Mechanismen für die Cr(VI)-Reduktion. BARTLETT & JAMES (1979) haben zum ersten Mal die Cr(III)-Oxidation durch Mangan-Oxide in Böden beobachtet; seitdem gelten Mn-Oxide als die einzigen natürlich vorkommenden, Cr(III)-oxidierenden Substanzen. Die Cr(III)-Oxidation durch gelösten Sauerstoff ist nur von geringer Bedeutung, da die Oxidation sehr langsam oder gar nicht stattfindet (SCHROEDER & LEE 1975, EARY & RAI 1987). Während der Cr(III)-Oxidation durch Mn-Oxide wurden bei letzteren Phasenübergänge beobachtet, so dass die Oxidation durch Mn-Oxide keine oberflächen-katalytische Reaktion darstellt (TZOU et al. 2002).

Mehrere Arbeitsgruppen untersuchten bereits die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) durch verschiedene Mn-Oxide in wässriger Lösung bzw. in Meerwasser, so z. B. durch Pyrolusit (β -MnO₂) (EARY & RAI 1987, CHUNG & ZASOSKI 2002), durch Birnessit (δ -MnO₂) (FENDORF & ZASOSKI 1992, FENDORF et al. 1992, 1993, 1994a, Tzou et al. 2002, OZE et al. 2007), durch Buserit (Na₄Mn₁₄O₂₇·9H₂O) (SILVESTER et al. 1995), durch Manganit (γ -MnOOH) (NAKAYAMA et al. 1981, JOHNSON & XYLA 1991) und durch Hausmanit (Mn₃O₄) (ZASOSKI & CHUNG 1992).

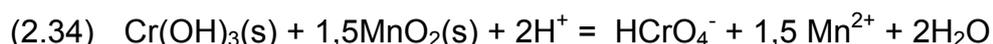
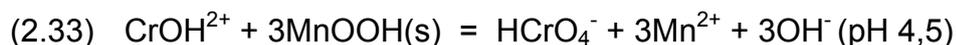
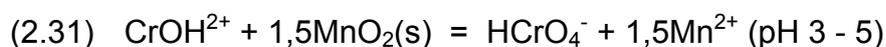
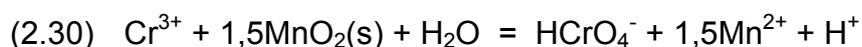
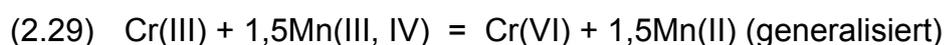
Nur vereinzelt wurde dagegen bisher die Cr(III)-Oxidation durch Mn-Oxide in Böden bzw. mit Bodenmaterial untersucht. Ergebnisse liegen z. B. vor für die Oxidation durch bodeneigene Mn-Oxide in unbelasteten Böden (Batchversuche; BARTLETT & JAMES 1979, JAMES & BARTLETT 1983b, MAKINO et al. 1988, KOZUH et al. 2000, KIM & DIXON 2002, BÖHM & FISCHER 2004) und durch Birnessit in Cr-reichen Böden (Säulenversuche; LI & FENDORF 2001).

Die Oxidationskraft der verschiedenen Mn-Oxide ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften verschieden. Pyrolusit (β -MnO₂) weist im Vergleich zu anderen

Mn-Oxiden eine geringere Oxidationskraft auf, da Pyrolusit eine kleinere spezifische Oberfläche ($5,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; CHUNG & ZASOSKI 2002), eine stabilere kristalline Struktur und einen relativ hohen Ladungsnullpunkt (pH 7,2 - 7,3; HEALY et al. 1966, KIM et al. 2002a) besitzt. Trotzdem haben einige Arbeitsgruppen wie z. B. EARY & RAI (1987), SALEH et al. (1989) und CHUNG & ZASOSKI (2002) festgestellt, dass Pyrolusit ein effektives Oxidationsmittel für Cr(III) ist. Pyrolusit ist ein wichtiges Mn-Mineral in Böden und gleichzeitig die Hauptform der Mn-Oxide in Kohleflugaschen und Hüttenschlacken (EARY & RAI 1987).

Stöchiometrie der Chrom(III)-Oxidation durch Mangan(III, IV)-Oxide

Die mögliche Stöchiometrie der Cr(III)-Oxidation durch verschiedene Mn(III, IV)-Oxide wird in allgemeiner Form durch Gl. 2.29 und in Abhängigkeit vom pH-Wert durch Gl. 2.30 (AMACHER & BAKER 1982), Gl. 2.31 (EARY & RAI 1987, FENDORF & ZASOSKI 1992), Gl. 2.32 (EARY & RAI 1987, FENDORF & ZASOSKI 1992), Gl. 2.33 (JOHNSON & XYLA 1991) und Gl. 2.34 (FENDORF et al. 1992) beschrieben. Die Freisetzung bzw. der Verbrauch von Protonen während der Cr(III)-Oxidation werden durch die Speziierung des beteiligten Cr(III) beeinflusst. Durch die Oxidation von Cr^{3+} zu HCrO_4^- wird z. B. ein Proton freigesetzt, so dass damit ein stark saurer pH-Wert mit hoher H^+ -Aktivität die Oxidation vermindern kann (Gl. 2.30; vgl. Abb. 3, S. 13). Dagegen werden zwei Protonen durch die Oxidation von $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ zu HCrO_4^- verbraucht. Hierbei kann ein niedriger pH-Wert die Oxidation erleichtern (Gl. 2.34; vgl. Abb. 3).



Beeinflussende Mechanismen der Chrom(III)-Oxidation durch Mn(III, IV)-Oxide

Das Ausmaß der Cr(III)-Oxidation kann durch verschiedene Mechanismen beeinflusst werden: 1) durch die Adsorption von Cr(III) an die Mn(III, IV)-Oxide, 2) durch die Konkurrenz mit anderen Kationen, wie z. B. Al und Fe um den selben Bindungs-

platz, 3) durch Elektronentransfer zwischen dem adsorbierten Cr(III) und den Mn(III, IV)-Oxiden und 4) durch Desorption und Re-Adsorption von entstandenem Cr(VI) und Mn(II) (z. B. JOHSON & XYLA 1991, FENDORF 1995, SILVESTER et al. 1995, CHUNG & ZASOSKI 2002). Diese Mechanismen können wiederum vom pH-Wert, Gehalt an organischer Substanz, Anfangsgehalt von Cr(III) und der Größe der verfügbaren Oberfläche der Mn(III, IV)-Oxide abhängig sein. Die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) durch Mn(III, IV)-Oxide ist somit ein komplexer Prozess.

Darüber hinaus wurde von mehreren Autoren, z. B. BARTLETT & JAMES (1980, 1988), MAKINO et al. (2000), ROSS et al. (2001) und TOMOYUKI et al. (2002), berichtet, dass die Probenvorbereitung, vor allem die Trocknung, aufgrund der damit verbundenen Oxidation der organischen Substanz deren Löslichkeit und damit die Reduktion leicht reduzierbarer Mn(III, IV)-Oxide erhöht.

2.7 Chemische Grundlagen der Chrom(VI)-Analysemethode

Die Extraktion mit 0,1 M K_2HPO_4 unter Zusatz einer Aluminiumsulfatlösung nach DIN-Methode 19734 (Kap. 3.4.2) erfasst sowohl lösliche als auch an der Oberfläche der Oxide und Minerale austauschbar adsorbierte Cr(VI)-Anteile (JAMES & BARTLETT 1983c, BOLAN et al. 2003). Um auch fester adsorbierte, schwerlösliche bzw. mineralische Chromate wie z. B. $BaCrO_4$ und $PbCrO_4$ zu erfassen, soll das Heißextraktionsverfahren gemäß U.S. EPA (3060A 1996, 7196A 2003) und DHI Water & Environment (2000) verwendet werden. Nach der EPA-Methode wird mit einem Gemisch aus 0,28 M Na_2CO_3 - und 0,5 M NaOH-Pufferlösung (pH 13,5; 90 - 95 °C) ein wesentlich aggressiveres Extraktionsmittel verwendet. Mit der in Dänemark erarbeiteten DHI-Vorschrift (2000) wird die Extraktion mit 0,1 M KH_2PO_4 bei einem pH-Wert von 11,4 durchgeführt (90 - 95 °C). In diesem Kapitel sollen die analytischen Teilschritte der DIN 19734 und deren chemische Grundlagen dargelegt werden.

Extraktion und Messung von Chrom(VI)

Gemäß DIN 19734 wird zunächst mobiles Cr(VI) in Böden gegen HPO_4^{2-} bei pH 8,0 ausgetauscht (vgl. JAMES & BARTLETT 1983c, JAMES et al. 1995, AVUDAINAYAGAM et al. 2001, BECQUER et al. 2003). Wie aus Abb. 3 (S. 13) zu entnehmen ist, wird das auf diese Weise extrahierte Cr(VI) unter den gewählten Extraktionsbedingungen von pH 8,0 (Eh 0,46 V) überwiegend in Form von CrO_4^{2-} in der Extraktionslösung vorliegen

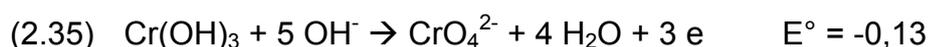
und soll in dieser Form während der Extraktion und abschließender Filtration beständig sein.

Zur spezifischen Bestimmung des extrahierten Cr(VI) wird 1,5-Diphenylcarbazid (DPC) unter sauren Bedingungen (pH 1,6) verwendet, so dass Cr(VI) Diphenylcarbazid zu Diphenylcarbazon oxidiert, welches unmittelbar danach mit dem dabei entstandenen Cr(III) einen rotvioletten Farbkomplex bildet. Die Farbintensität dieses Komplexes wird bei 550 nm mittels UV-Vis-Spektralphotometer gemessen und anhand von Eichkurven in Cr(VI)-Konzentrationen umgerechnet.

Mögliche Störungen bei diesem Verfahren stellen eine eventuell stattfindende Cr(III)-Oxidation während der alkalischen Extraktion sowie eine Cr(VI)-Reduktion während der Messung in saurem Milieu dar (s. u.). Um diese Fehlerquellen auszuschalten, werden die im folgenden beschriebenen Verfahren gemäß DIN-Methode angewendet.

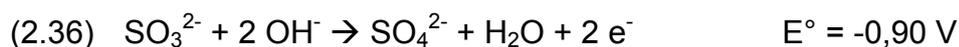
Verfahren zur Verhinderung einer möglichen Chrom(III)-Oxidation während der Extraktion

Da die Extraktion in einem oxidativen Milieu (pH 8,0; Eh 0,46 V) erfolgt und Cr(III) unter diesen pH-Eh-Bedingungen thermodynamisch nicht stabil ist (Abb. 3, S. 13), besteht die Gefahr der Cr(III)-Oxidation (Gl. 2.35).

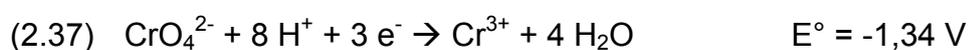


Die bei den methodischen Vorarbeiten durchgeführten Untersuchungen wiesen außerdem darauf hin, dass den Proben zugesetztes Cr(III) während der Extraktion bei pH 8,0 nicht vollständig als Cr(OH)₃ ausgefällt bzw. durch Filtration abgetrennt werden konnte (Ergebnisse nicht dargestellt). Um die Cr(III)-Ausfällung während der Extraktion zu vervollständigen und damit eine mögliche methodenbedingte Cr(III)-Oxidation in der Lösungsphase zu verhindern, wird Al₂(SO₄)₃-Lösung als Cr(III)-Fällungsmittel zugesetzt. Aufgrund der Bildung von Aluminium(III)-Chrom(III)-Mischhydroxiden (Al_xCr_{1-x}(OH)₃, 0 < x < 1) soll die Cr(III)-Ausfällung bzw. -Abtrennung durch Filtration vollständig werden, so dass keine durch das Extraktionsmilieu bedingte Cr(III)-Oxidation stattfinden kann.

Trotz einer vollständigen Cr(III)-Ausfällung kann dennoch während der Extraktion eine Cr(III)-Oxidation erfolgen, wenn oxidierende Bodenbestandteile wie z. B. Mn(III, IV)-Oxide im Extrakt vorhanden sind. Um solche Oxidationsprozesse zu verhindern, wird zusätzlich Na₂SO₃-Lösung der Extraktionslösung zugegeben, wodurch das Redoxpotential von 0,46 V auf ca. 0,28 V erniedrigt wird, der pH-Wert aber unverändert bleibt. Das negatives Standardpotential für die Halbreaktion des Redoxpaares SO₃²⁻/SO₄²⁻ macht diesen Zusammenhang deutlich (Gl. 2.36).



Dies bedeutet ein erhöhtes Elektronenpotential der Extraktionslösung und damit ungünstige Voraussetzungen für eine Cr(III)-Oxidation. Die vorhandenen Mn(III, IV)-Oxide sollen unter diesen Bedingungen durch SO₃²⁻ zu Mn(II) reduziert werden, so dass keine Oxidation von Cr(III) durch Mn(III, IV) mehr erfolgen kann. Das erhöhte Elektronenpotential weist aber andererseits eine potentielle Gefahr der Cr(VI)-Reduktion auf, wenn zusätzlich Protonen zur Verfügung gestellt werden (Gl. 2.37; MÜLLER et al. 1995, RÜDEL 1998).



Verfahren zur Verhinderung einer möglichen Chrom(VI)-Reduktion während der Messung

Da die Cr(VI)-Messung mittels Kolorimetrie (DPC-Methode) in saurem Milieu stattfindet (pH 1,6), besteht das Risiko einer Cr(VI)-Reduktion, wenn im Filtrat reduzierende Stoffe wie z. B. gelöste organische Substanz, überschüssiges SO₃²⁻ oder Fe(II) als Elektronendonatoren vorhanden sind (eigene Ergebnisse, HARZDORF 1987, US EPA Method 7196A 2003). Um solche reduzierenden Stoffe zu oxidieren, wird NaOCl-Lösung als Oxidationsmittel vor der Säurezugabe zum Filtrat zugegeben. Das Hypochlorit (OCl⁻) wird dann nach der Zugabe von Phosphorsäure und NaCl zu Cl₂ reduziert, das durch Ausblasen mit Luft entfernt wird.

3 MATERIAL UND METHODEN

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zunächst im Auftrag des ehemaligen Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen (jetzt Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen) Erhebungsuntersuchungen zur Ermittlung der Cr(VI)-Belastung in nordrhein-westfälischen Böden gemäß DIN 19734 durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die DIN-Methode bei vielen Bodenproben Analysenprobleme aufwies. Deshalb wurden Laborversuche zur Überprüfung und Modifizierung der Cr(VI)-Analysemethoden durchgeführt. Zusätzlich erfolgten Modellversuche zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation mit ausgewählten Bodenproben.

3.1 Erhebungsuntersuchungen zur Chrom(VI)-Belastung nordrhein-westfälischer Böden

3.1.1 Auswahl und Vorbereitung der Bodenproben sowie durchgeführte Analysen

Auswahl der Bodenproben

Zur Untersuchung der Cr(VI)-Belastung nordrhein-westfälischer Böden wurden insgesamt 114 belastete und unbelastete Bodenproben von 81 Standorten aus Nordrhein-Westfalen und zusätzlich zwei belastete Bodenproben von zwei Standorten aus Sachsen-Anhalt und Hamburg untersucht. Die Probenauswahl erfolgte ausdrücklich nicht repräsentativ in Bezug auf die gesamte Fläche des Landes Nordrhein-Westfalen. Vielmehr wurden gemäß Vereinbarung mit dem ehemaligen Landesumweltamt NRW neben Kulturböden mit Cr-Gesamtgehalten im Bereich der Hintergrundbelastung (LIEBE et al. 1997, LUA 2003, LABO 2003) insbesondere Kulturböden mit erhöhten Cr-Gesamtgehalten und verschiedenen Belastungsursachen (Ausgangsgestein, regionale Immissionen, Überschwemmungen, Klärschlamm und Altlast/Deponie-Ablagerungen) sowie Böden von Sonderstandorten mit erhöhten Cr-Gesamtgehalten ausgewählt. Bei Sonderstandorten handelt es sich hierbei um altlastverdächtige Fläche, Altablagerungen, Deponieböden aus Schlacke, städtische Spiel- und Freiplätze sowie extrem mit Klärschlamm beaufschlagte Flächen.

Von den untersuchten 116 Bodenproben stammten 78 Proben (64 Standorte; Probenbezeichnung (Pr.-Bez.) L6/1 bis L245/1, Tab. 20 im Anhang) aus dem vom

INRES - Bodenwissenschaften der Universität Bonn durchgeführten Projekt „Mobilität anorganischer Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens“ (LIEBE et al. 1997). 26 weitere Proben (8 Standorte; Pr.-Bez. K300/1 bis K307/4) wurden nach Informationen des ehemaligen Landesumweltamtes NRW und des Geologischen Dienstes NRW auf Flächen mit hoher Cr-Belastung (bis 3644 mg kg^{-1}) neu entnommen. Die Probenentnahme erfolgte im Juli 2000. Fünf chrombelastete Stadtbodenproben (5 Standorte; Pr.-Bez. S311/1 bis S315/1) steuerte der FB Angewandte Bodenkunde der Universität Duisburg-Essen bei. Zwei Altlastbodenproben (2 Standorte; Pr.-Bez. U1 und U2) stellte das ehemalige Landesumweltamt NRW zur Verfügung. Zwei Cr(VI)-belastete Altlastbodenproben (2 Standorte; Pr.-Bez. R1 und R2) waren Bestandteil einer Ringanalyse (Kap. 3.5.1), wobei eine Bodenprobe mit der Pr.-Bez. R2 aus einem Chromatteeich im ehemaligen Chemiepark Bitterfeld in Sachsen-Anhalt stammte. Eine ebenfalls Cr(VI)-belastete Altlastbodenprobe wurde vom Umweltamt Hamburg zur Verfügung gestellt (Pr.-Bez. H1). Zwei Bodenproben aus dem Versuchsgelände des INRES - Bodenwissenschaften waren Bestandteil der Modellversuche zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und der Cr(III)-Oxidation (ein Standort; Pr.-Bez. Ah/Ap und Bv).

Das Probenkollektiv setzt sich somit aus Proben unterschiedlicher Herkunft zusammen: Der Buchstabe L vor der Proben-Nummer steht für die Bodenproben, die aus dem Projekt von LIEBE et al. (1997) stammten, K für die im Jahr 2000 zusätzlich entnommenen Bodenproben, S für Bodenproben von Stadtböden, U für die Bodenproben, die das ehemalige Landesumweltamt NRW zur Verfügung stellte, H für eine Bodenprobe vom Umweltamt Hamburg und R für die Bodenproben eines Ringtests. Die Zahl hinter dem Schrägstrich der jeweiligen Proben-Nummer bezeichnet die Horizontabfolge.

Probenvorbereitung

Die entnommenen Bodenproben wurden an der Luft getrocknet, auf eine Korngröße von 2 mm abgesiebt und durchmischt. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur und im Dunkeln. Von den im Juli 2000 entnommenen 24 Bodenproben wurde darüber hinaus jeweils die Hälfte des Bodenmaterials bis zur Bestimmung der Cr(VI)-Gehalte in feldfrischem Zustand bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, um etwaige Effekte der Trocknung auf die Cr(VI)-Gehalte der Bodenproben im Vergleich zu den feldfrischen Proben zu untersuchen.

Durchgeführte Analysen

Zur Ermittlung der Cr(VI)-Belastung der Böden wurden die Bodenproben nach der DIN-Methode 19734 (1999) auf mobile Cr(VI)-Gehalte untersucht (Kap. 3.4.2). Die Messung erfolgte kolorimetrisch mittels DPC-Methode gemäß DIN 19734. Zu Vergleichszwecken wurden dieselben Extrakte mittels GF-AAS-Messung auf ihre mobile Cr_{gesamt}-Gehalte hin untersucht. Neben der Cr(VI)- und Cr_{gesamt}-Analyse wurden die Bodenproben auf chemische und physikalische Bodeneigenschaften wie pH(CaCl₂), Eh-Wert, Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC) und Carbonat, Al-, Fe-, Mn- und Cr-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss) sowie Bodenart hin untersucht (Kap. 3.4.1). Diese chemischen Bodenkennwerte sind zusammen mit weiteren Cr-Daten (Extraktion mit EDTA-Cocktail: mobilisierbare Cr-Fraktion; NH₄NO₃-Extraktion: mobile Cr-Fraktion; Bodensättigungsextrakt: wasserlösliche Cr-Fraktion) in Tab. 21 im Anhang aufgeführt (Daten aus LIEBE et al. 1997). Über die Lage und Standortkennwerte wie Hoch- und Rechtswert, Kreis, Gebietsklasse, Höhe ü. NN, Relief, Neigung, Bodennutzung, Belastungsursache, Bodenhorizont, Entnahmetiefe, Bodentyp, Ausgangssubstrat, Bodenart und Skelettanteil sind in Tab. 20 im Anhang Angaben gemacht.

3.1.2 Charakterisierung der Bodenproben

Bodennutzungsart und Bodenbelastungsursache

Wie in Tab. 1 dargestellt ist, wurden die Untersuchungen schwerpunktmäßig an Bodenproben aus Oberböden (A- bzw. Y1-Horizonte, N = 72) durchgeführt. Die Bodenproben aus tieferen Bodenhorizonten (N = 39) wurden zusätzlich entnommen, um eine mögliche Cr(III)-Oxidation in Unterböden zu untersuchen. Auf den Waldstandorten in Immissionsgebieten wurden die Auflagehorizonte (N = 5) beprobt, um eine eventuelle Belastung durch Depositionen aus der Luft zu erfassen. Die verschiedenen Nutzungsarten sind relativ gleichmäßig vertreten: Sonderstandorte (29 Bodenproben von 23 Standorten), Grünland (32 Bodenproben von 19 Standorten), Acker (19 Bodenproben von 17 Standorten), Wald (24 Bodenproben von 12 Standorten) und Haus- und Kleingärten (12 Bodenproben von 12 Standorten).

Hinsichtlich der potentiellen Bodenbelastungsursachen wurden Bodenproben mit keiner bekannten Belastungsursache (37 Proben), durch Überflutungen kontaminierte Bodenproben (Auenböden; 25 Proben), von Altlasten/Deponien stammende

Tab. 1: Übersicht der 116 Bodenproben aus NRW unter Berücksichtigung der Bodennutzung und Bodenhorizontgruppe

Table 1: Overview of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia with regard to land use and soil horizon group

Horizonte	Anzahl der Bodenproben					
	<i>gesamte Proben</i>	Wald	Acker	Grünland	Haus- und Kleingärten	Sonderstandorte
Auflagehorizonte	5	5	0	0	0	0
Oberbodenhorizonte	72	5	17	19	12	19
Unterbodenhorizonte	33	11	2	10	0	10
Untergrundhorizonte	6	3	0	3	0	0
Bodenproben insgesamt	116	24	19	32	12	29
Standorte insgesamt	83	12	17	19	12	23

Bodenproben (28 Proben), in Immissionsgebieten entnommene Bodenproben (10 Proben aus mineralischen Horizonten und 5 Proben aus Auflagenhorizonten), durch Klärschlamm belastete Bodenproben (9 Proben) und Bodenproben mit geogener Schwermetallanreicherung (2 Proben) untersucht (Tab. 2).

Tab. 2: Häufigkeit der potenziellen Belastungsursachen der 116 Bodenproben aus NRW in den einzelnen Bodennutzungsgruppen

Table 2: Frequency of potential contamination sources of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia in the different land use groups

Belastungsursache	<i>gesamte Proben</i>	Wald	Acker	Grünland	Haus- und Kleingärten	Sonderstandorte
	(N=116)	(N=24)	(N=19)	(N=32)	(N=12)	(N=29)
Altlast/Deponie	28	0	0	1	2	25
Überschwemmung	25	2	3	19	1	0
keine Belastung	37	17	8	12	0	0
Immission	15	5	2	0	8	0
Klärschlamm	9	0	4	0	1	4
Geo. Anreicherung	2	0	2	0	0	0

Für die meisten Bodenproben der Nutzungsart Wald lagen keine erkennbaren Belastungsursachen vor; einige Bodenproben von Waldstandorten stammten aus Überschwemmungsbereichen von Auen (2) und aus Immissionsgebieten (2) im Sied-

lungsbereich. Bei den Ackerstandorten dominierten Bodenproben mit keiner erkennbaren Belastungsursache (8); bei einzelnen waren mit Ausnahme von Bodenproben durch Altlasten/Deponieablagerungen sämtliche möglichen Belastungsursachen anzutreffen. Auf den Grünlandstandorten lagen entweder keine Belastungen oder Belastungen durch Überschwemmungen (Auenbereich) vor. Für die Nutzungsart Haus- und Kleingärten waren Immissionen/Depositionen die Hauptbelastungsursache. Auf Sonderstandorten waren stets die Altlasten/Deponieablagerungen die Belastungsursache. Bei geogen bedingten Schwermetall-Anreicherungen handelte sich um Böden aus Kalk- und Tonstein.

Die durch Altlasten/Deponieablagerungen belasteten Altlast- bzw. Schlacke-Deponieböden wurden in Essen, Eschweiler, Duisburg, Leverkusen, Oberhausen, Siegen und Solingen beprobt. Die aufgrund der industriellen Abwassereinleitung belasteten Bodenproben aus Überschwemmungsgebieten stammten hauptsächlich von Inde, Ruhr, Rur, Sieg und Wupper. Die durch Klärschlämme belasteten Bodenproben wurden in Hagen und Mettmann entnommen. Immissionen (Bodenproben aus Duisburg) und geogene Anreicherungen (Bodenproben aus Euskirchen und Düren) spielten eine relativ geringe Rolle für die Cr-Belastung der untersuchten Bodenproben.

Ausgewählte bodenchemische Kennwerte

pH(CaCl₂)-, Eh-Wert, OC- und Carbonatgehalt

In Tab. 3 sind die wichtigsten Bodenkennwerte wie pH(CaCl₂), Eh, Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC), Carbonatgehalt und Cr-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss) von 116 Bodenproben unter Berücksichtigung der verschiedenen Bodennutzungen aufgeführt. Die pH(CaCl₂)-Werte des gesamten Probenkollektives schwankten von 2,7 (Pr.-Bez. L209/0, organische Auflage von Waldböden) bis 9,9 (Pr.-Bez. L186/2, Unterbodenprobe aus einem Sonderstandort). Mittelwert und Median (50stes Perzentil) aller Bodenproben betragen jeweils pH(CaCl₂) 6,1 und 6,5. Die medianen pH(CaCl₂)-Werte der verschiedenen Nutzungsarten stiegen von 3,6 (Wald: organische Auflagen) und 3,7 (Wald: Mineralböden) über 6,4 (Acker- und Grünland) und 6,8 (Haus- und Kleingärten) auf 7,4 (Sonderstandorte) an. Dies zeigt, dass die Höhe der pH-Werte eng mit der Bodennutzung zusammenhängt, und einerseits auf eine nutzungsbedingte Aufkalkung sowie andererseits auf eine Zufuhr von carbonathalti-

Tab. 3: Minima, 50. Perzentile, Maxima und Mittelwerte der pH-, Eh-Werte, Gehalte an organischem Kohlenstoff (OC) und Carbonat sowie Cr-Gesamtgehalte (Königswasseraufschluss) von 116 bzw. 59 Bodenproben aus NRW unter Berücksichtigung der Bodennutzung

Table 3: Minima, 50. percentiles, maxima, and means of pH, Eh values, contents of organic carbon (OC) and carbonate, and the total Cr contents (aqua regia) of 116 or 59 soil samples from North Rhine-Westphalia with regard to the land use

	<i>gesamte Proben</i>	Wald: org. Aufl.	Wald: Min. bod.	Acker	Grünland	Haus- und Kleingärten	Sonder- standorte
pH(CaCl ₂)							
N	116	5	19	19	32	12	29
Min.	2,7	2,7	3,0	5,5	4,3	5,9	6,2
50. P.	6,5	3,6	3,7	6,4	6,4	6,8	7,4
Max.	9,9	4,1	6,0	7,5	7,6	7,1	9,9
Mittel.	6,1	3,5	3,9	6,4	6,3	6,6	7,5
Eh (V)							
N	59	2	6	6	19	6	20
Min.	0,36	0,51	0,49	0,39	0,42	0,43	0,36
50. P.	0,47	0,52	0,52	0,46	0,46	0,47	0,47
Max.	0,58	0,52	0,58	0,48	0,55	0,50	0,56
Mittel.	0,47	0,52	0,52	0,45	0,47	0,46	0,46
OC (%)							
N	116	5	19	19	32	12	29
Min.	< 0,02	29,3	0,84	< 0,02	0,32	2,60	0,05
50. P.	4,29	35,5	4,74	2,23	3,42	7,29	6,65
Max.	37,4	37,4	9,08	5,06	9,40	20,6	22,2
Mittel.	6,23	34,5	4,55	2,48	3,86	7,42	7,04
CaCO ₃ (%)							
N	116	5	19	19	32	12	29
Min.	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
50. P.	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,56	1,67
Max.	23,3	< 0,1	< 0,1	6,90	12,0	5,12	23,3
Mittel.	1,84	< 0,1	< 0,1	0,60	2,08	1,60	4,01
Cr-Gesamtgehalte (Königswasseraufschluss) (mg kg ⁻¹)							
N	116	5	19	19	32	12	29
Min.	4,7	10,5	4,7	7,9	20,8	23,9	54,9
50. P.	71,4	23,7	34,7	56,0	76,3	72,4	292
Max.	25245	36,9	925	876	3644	381	25245
Mittel.	594	23,0	108	113	553	119	1565

gen, alkalisierenden anthropogenen Substraten zurückzuführen ist. Die OC-Gehalte der 116 Bodenproben variierten zwischen $< 0,02$ und $37,4$ %, wobei der Median und der Mittelwert bei $4,29$ und $6,23$ % lagen. Die Mediane nahmen der Nutzung entsprechend von $2,23$ % (Ackerland) über $3,42$ % (Grünland), $4,74$ % (Wald: Mineralböden), $6,65$ % (Sonderstandorte) und $7,29$ % (Haus- und Kleingärten) auf $35,5$ % (Wald: Organische Auflagen) zu. Carbonate wurden bei einer Variation der Gehalte von $< 0,1$ bis $23,3$ % hauptsächlich in den Proben aus Haus- und Kleingärten sowie von Sonderstandorten festgestellt. 53 % der Bodenproben enthielten keine Carbonate ($< 0,1$ %). Die Mediane sanken in der Reihenfolge: Sonderstandorte ($1,67$ %), Haus- und Kleingärten ($1,56$ %) sowie Grünland, Acker und Waldstandorte ($< 0,01$ %).

Die Eh-Werte wurden nur an 59 Bodenproben gemessen (Kap. 3.4.1 und Abb. 9, S. 63) und waren somit nicht repräsentativ für das ganze Probenkollektiv. Die ermittelten Eh-Werte lagen im Bereich von $0,35$ bis $0,58$ V, wobei der niedrigste Wert in einer alkalischen Bodenprobe von einem Sonderstandort ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ $9,5$) und der höchste Wert in einer stark sauren Waldbodenprobe ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ $3,9$) festgestellt wurden. Der Mittelwert und Median der 59 Proben betragen jeweils $0,47$ V. Waldbodenproben wiesen, bedingt durch niedrigere pH-Werte, einen etwas höheren Median von $0,52$ V (organische Auflagen und Mineralböden) als die medianen Eh-Werte von Ackerland ($0,46$ V), Grünland ($0,46$ V), Haus- und Kleingärten ($0,47$ V) und Sonderstandorten ($0,47$ V) auf.

Cr-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss)

Die Cr-Gesamtgehalte der 116 Bodenproben umfassten einen sehr weiten Bereich von $4,7$ bis 25245 mg kg^{-1} . Der Median und Mittelwert betragen $71,4$ und 594 mg kg^{-1} . Das Minimum von $4,7$ mg kg^{-1} wurde im Ah-Horizont eines naturnah genutzten Waldbodens aus Sandstein beobachtet (L66/1, Bielefeld; Tab. 21 im Anhang). Der Maximalgehalt von 25245 mg kg^{-1} wurde in einer Probe von Ablagerungen aus chromhaltigen Schleifschlämmen gemessen (L98/1, Solingen). Die medianen Cr-Gesamtgehalte in den einzelnen Nutzungsarten stiegen von $23,7$ und $34,7$ mg kg^{-1} (organische Auflagen und Mineralböden von Waldstandorten) über $56,0$ mg kg^{-1} (Ackerland), $72,4$ mg kg^{-1} (Haus- und Kleingärten) und $76,3$ mg kg^{-1} (Grünland) auf 292 mg kg^{-1} (Sonderstandorte) an. Die maximalen Cr-Gesamtgehalte in den einzel-

nen Nutzungsarten waren in Überschwemmungsgebieten (Wald, Acker- und Grünland) bzw. Altlasten/Deponieablagerungen (Haus- und Kleingärten, Sonderstandorten) zu finden. Von den Kulturböden war Grünland am höchsten mit Cr belastet und wies einen Maximalgehalt von 3644 mg kg^{-1} auf. Die Sonderstandorte zeigten Cr-Gesamtgehalte von $54,9$ bis 25245 mg kg^{-1} .

Nach LIEBE et al. (1997), die die Cr-Gesamtgehalte von 335 Bodenproben von 265 Standorten aus NRW ausgewertet haben, betragen die Cr-Hintergrundgehalte je nach Bodenausgangssubstrat und Bodenhorizont maximal 35 mg kg^{-1} . Nach FIS StoBo NRW (LUA 2003) mit ca. 60.000 Datensätzen aus NRW lagen die Hintergrundwerte (50. Perzentil) je nach Bodenausgangssubstrat, Bodennutzung und Gebietstyp bei max. 77 mg kg^{-1} . Somit wiesen 64 von 87 (ohne Sonderstandorte) der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bodenproben (74 %) erhöhte Cr-Gesamtgehalte auf. Unter Berücksichtigung der gemäß BBodSchV (1999) festgelegten Vorsorgewerte, die in Abhängigkeit von der Bodenart für Sand-, Lehm/Schluff- und Tonböden jeweils 30 , 60 und 100 mg kg^{-1} betragen, wiesen 75 von 111 (ohne organische Auflagen) der untersuchten Bodenproben (68 %) Cr-Gesamtgehalte über den Vorsorgewerten auf.

3.2 Laborversuche zur Überprüfung und Modifizierung der Chrom(VI)-Analysemmethode

3.2.1 Auswahl der Bodenproben

Die für die Laborversuche verwendeten Bodenproben waren ein Teil des Probenkollektives, das für die Erhebungsuntersuchungen zur Cr(VI)-Belastung in nordrhein-westfälischen Böden untersucht wurde (s. Kap. 3.1). Insgesamt wurden 18 Bodenproben mit variierenden $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von $2,7$ bis $8,1$, Eh-Werten von $0,46$ bis $0,60 \text{ V}$, OC-Gehalten von $0,35$ bis $36,3 \%$, Carbonatgehalten von $< 0,1$ bis $13,0 \%$ und Cr-Gesamtgehalten von $10,3$ bis 3633 mg kg^{-1} ausgewählt. Die chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$, Eh-Wert, OC- und CaCO_3 -Gehalt, Al-, Fe-, Mn-, Cr-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss) und Bodenart) sowie die Standortkennwerte der einzelnen Bodenproben sind zusammen mit dem gesamten Probenkollektiv in Tab. 20 und 21 im Anhang aufgeführt. Es handelt sich hierbei um die Bodenproben Pr. Bez. L39/4, L53/1, L64/2, L66/2, L80/1, L89/1, L99/1, L209/0, K302/1, 302/3, K302/4, K304/4, K305/6, K306/1, Ah/Ap, Bv, R1, R2.

3.2.2 Durchführung der Laborversuche

Zur Überprüfung der DIN 19734 (1999)

Zur Überprüfung der DIN-Methode wurde zunächst die Cr(VI)-Wiederfindung bei acht Bodenproben mittels der Aufstockungsmethode untersucht (s. u.). Als nächstes wurden die mit Cr(III) und Cr(VI) aufgestockten Bodenproben ohne Sulfit-/ Hypochlorit-Behandlung gemäß einer vereinfachten DIN-Methode (s. Kap. 2.7 und 3.4.2.1) im Vergleich zur Original-DIN-Methode 19734 auf ihre mobilen Cr(VI)-Gehalte untersucht. Weiterhin wurden neun Bodenproben mit relativ hohen OC-Gehalten ohne Cr(III)- und Cr(VI)-Aufstockung neben der kolorimetrischen Ermittlung der mobilen Cr(VI)-Gehalten mittels GF-AAS-Methode auf ihre mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte im K_2HPO_4 -Extrakt untersucht.

Zur Modifizierung der DIN 19734 (1999)

Zur Modifizierung der DIN-Methode 19734 wurden in Vorversuchen alternativ zur $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Fällung von Cr(III) (s. Kap. 2.7 und 3.4.2) verschiedene andere Fällungsmittel wie CaCl_2 -, MgCl_2 -, AlCl_3 -, BaCl_2 - und FeCl_3 -Lösungen in variierenden Dotierungen (je 1 ml einer 0,185, 0,37, 1; 3; 4; 8 M Lösung) sowie eine Aktivkohle-Filterung auf ihre Eignung überprüft, um eine möglichst gute Fällung von Cr(III) und von extrahierten Huminstoffen zu erreichen und um damit auch eine eventuelle methodenbedingte Cr(III)-Oxidation bzw. Cr(VI)-Reduktion zu verhindern. Die Bodenproben wurden dabei mit Cr(III) und Cr(VI) aufgestockt und sowohl kolorimetrisch nach der DPC-Methode als auch mittels GF-AAS-Messung auf ihre mobilen Cr(VI)- und mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte im K_2HPO_4 -Extrakt untersucht.

Aufstockungs- und Analysenmethoden

Die Aufstockung erfolgte 10 min vor der Extraktion mit jeweils 0,5 ml einer $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ($10 \text{ g Cr(III) l}^{-1}$) zu 10 g Boden, entsprechend $500 \text{ mg Cr(III) kg}^{-1}$, und in Parallelproben 0,5 ml einer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung ($200 \text{ mg Cr(VI) l}^{-1}$) zu 10 g Boden, entsprechend $10 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ Boden. Die K_2HPO_4 -Extraktion wurde jeweils gemäß DIN-Methode (mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ als Fällungsmittel und Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung) oder nach der vereinfachten DIN-Methode (mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ als Fällungsmittel, keine Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung) sowie einer modifizierten DIN-Methode (mit MgCl_2

und FeCl_3 als Fällungsmittel und Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung) durchgeführt (Kap. 3.4.2). Die Cr(VI)-Messung erfolgte kolorimetrisch mittels DPC-Methode und die Messung von mobilem $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ im K_2HPO_4 -Extrakt mittels GF-AAS. Eine zusammenfassende Übersicht über die drei getesteten Analysemethoden zur Extraktion und Bestimmung von mobilem Cr(VI) in Böden ist in Tab. 6 (S. 45) dargestellt.

3.3 Modellversuche zur Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation in Böden

3.3.1 Auswahl und Vorbehandlung der Bodenproben sowie Durchführung der Modellversuche

Auswahl und Vorbehandlung der Bodenproben

Um die Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation unter definierten Randbedingungen zu untersuchen, wurden zuerst drei unbelastete Bodenproben aus dem Ah-, Ap- und Bv-Horizont einer Braunerde (Grünland nach Ackernutzung) aus umgelagertem Löss und zusätzlich eine unbelastete Bodenprobe aus dem Cv-Horizont einer Pararendzina aus autochthonem Löss in der Umgebung von Bonn entnommen. Die $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte der vier unbehandelten Bodenproben lagen bei 5,2 (Ah), 5,3 (Ap), 6,2 (Bv) und 7,7 (Cv). Die OC-Gehalte betragen $18,9 \text{ g kg}^{-1}$ (Ah), $13,0 \text{ g kg}^{-1}$ (Ap), $3,7 \text{ g kg}^{-1}$ (Bv) und $2,2 \text{ g kg}^{-1}$ (Cv). Carbonate wurden lediglich im Cv-Horizont nachgewiesen ($19,1 \% \text{ CaCO}_3$). Bedingt durch das Ausgangssubstrat Löss wurden in den untersuchten Bodenproben schluffreiche Bodenarten festgestellt (toniger Schluff (Ut3) bis schluffiger Ton (Tu4)). Die genauen Angaben zur Lage der beiden Standorte sowie zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften der vier Bodenproben sind in Tab. 22 im Anhang aufgeführt (Hoch-, Rechtswerte, Bodenform, Tiefe, $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$, OC- und Carbonat-Gehalte und Gesamtgehalte an Cr, Fe und Mn (Königswasseraufschluss) sowie Bodenart).

Die Bodenproben aus dem Ah-, Ap- und Bv-Horizont wurden jeweils auf vier pH-Werte von 4,2 bis 8,4 eingestellt (Tab. 4). Die pH-Einstellung erfolgte mit 0,5 M HCl bzw. 1 M NaOH-Lösung, wobei die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung mit täglichem Durchmischen der Bodenproben sieben Tage umfasste. Somit standen zwölf Bodenproben mit eingestellten pH-Werten aus diesen drei Horizonten und eine unbehandelte Bodenprobe aus dem Cv-Horizont für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Die Bodenproben aus dem Bv-Horizont, die für die Untersuchungen zur Cr(VI)-

Reduktion mit einer Cr(VI)-Zugabe von 5 mg kg^{-1} verwendet wurden, wiesen etwas abweichende pH-Werte auf, da diese Bodenproben ein Jahr vorher vorbereitet wurden (Tab. 4). Alle Bodenproben wurden nach der pH-Einstellung an der Luft getrocknet, auf eine Korngröße von 2 mm abgesiebt und gründlich durchmischt.

Tab. 4: Versuchsbedingungen der Modellversuche zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation (ca. 1000 Versuchsglieder mit jeweils 2 - 4 Parallelen)

Table 4: Experimental conditions of the model experiments for the kinetics of Cr(VI) reduction and Cr(III) oxidation (about 1000 experimental sets with 2 - 4 repetitions)

Pr.-Bez.	Cr(VI)-Reduktion			Cr(III)-Oxidation			Messungen
	Zugabe von		Inkubationszeit & Redoxbedingungen	Zugabe von		Inkubationszeit & Redoxbedingungen	
	Cr(VI) (mg kg^{-1})	Luzernmehl (mg kg^{-1})		$\beta\text{-MnO}_2$ (g kg^{-1})	Cr(III) (mg kg^{-1})		
Ah 4,3 Ah 5,5 Ah 7,1 Ah 8,4	25; 100	0	24 h bis max. aerob 1944 h	15,8	500	24 h bis aerob 1944 h	Cr(VI), pH, Eh
Ap 4,2 Ap 5,4 Ap 6,9 Ap 8,2	25; 100	0	24 h bis max. aerob 1944 h	15,8	500	24 h bis aerob 1944 h	
Bv 4,2 Bv 5,5 Bv 6,9 Bv 8,1	25; 100	0	24 h bis max. aerob 2880 h	0; 15,8	500	24 h bis aerob 1944 h	
Cv 7,7	25; 100	0	24 h bis max. aerob 1944 h	0; 15,8; 31,6	500	24 h bis aerob 1944 h	
Bv 4,2 Bv 5,6 Bv 7,2 Bv 8,4	5	0; 2000	18 min bis aerob; max anaerob 2184 h	-	-	-	

Durchführung der Modellversuche

Anhand der dreizehn Bodenproben wurde einerseits der Einfluss der pH-Werte, OC-Gehalte und Cr(VI)-Zugabe auf die Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und andererseits der Effekt der pH-Werte und OC-Gehalte sowie der Mn-Oxidgehalte auf die Kinetik der Cr(III)-Oxidation in Böden untersucht. Zudem wurde überprüft, ob die Cr(VI)-Reduktion durch eine Zufuhr von organischer Substanz beeinflusst wird. Diese Untersuchung erfolgte lediglich anhand von vier Bodenproben aus dem Bv-Horizont mit unterschiedlich eingestellten pH-Werten unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Die Durchführung der Modelluntersuchungen wird im Folgenden detailliert dargestellt.

Zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion

Einfluss der pH-Werte, OC-Gehalte und Cr(VI)-Anfangsgehalte

Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Cr(VI)-Reduktion bei unterschiedlichen pH-Werten, OC-Gehalten und Cr(VI)-Anfangsgehalten zu untersuchen, wurden 2 ml einer $K_2Cr_2O_7$ -Lösung mit 0,125 bzw. 0,5 g Cr(VI) l^{-1} zu jeweils 10 g der dreizehn Bodenproben zudosiert (25 bzw. 100 mg Cr(VI) kg^{-1} ; Tab. 4). Für jedes Versuchsglied wurden zwei bis vier Parallelproben angesetzt. Das Volumen der Dosierungslösungen (2 ml) wurde so gewählt, dass die Wassergehalte der Bodenproben möglichst der Feldsituation nahekamen. Von den vier Bv-Proben wurde zusätzlich noch eine weitere Probenserie mit einer geringeren Cr(VI)-Konzentration von 5 mg Cr(VI) kg^{-1} Boden angesetzt. Die mit Cr(VI) versetzten Bodenproben wurden zur Homogenisierung kurz geschüttelt und bei einer Raumtemperatur von $22 \pm 2^\circ C$ im Dunkeln inkubiert. Nach Inkubationszeiten von 24 bis max. 2880 h unter aeroben Bedingungen (zweimal täglich belüftet) wurden die Bodenproben auf ihre Cr(VI)-Gehalte, pH- und Eh-Werte hin untersucht.

Die einzelnen Analysen (Cr(VI), pH, Eh) wurden jeweils in zwei- bis vierfacher Wiederholung durchgeführt. Im Unterschied zur Cr(VI)- und pH-Bestimmung wurden für die Eh-Messung Gefäße mit größeren Mengen an Bodenmaterial (25 g) und entsprechend $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (5 ml) verwendet (Kap. 3.4.1). Die Cr(VI)-Bestimmung wurde, wie bei allen anderen Modelluntersuchungen zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation, nach der modifizierten DIN-Methode (Fällungsmittel $MgCl_2/FeCl_3$ -Lösung) mit anschließender kolorimetrischer Cr(VI)-Messung (DPC-

Methode) durchgeführt (Kap. 3.4.2). Die pH-Werte der Bodenproben wurden während der Inkubation nicht konstant gehalten, da die Zugabe von HCl oder NaOH zu kurzfristigen, lokal höheren HCl- oder NaOH-Konzentrationen hätte führen können und damit möglicherweise zu einer veränderten Kinetik der Cr(VI)-Reduktion (GRAM 1995).

Einfluss von frisch zugeführter organischer Substanz und der Redoxbedingungen

Um die Effekte von frisch zugeführter organischer Substanz auf die Reaktionskinetik der Cr(VI)-Reduktion zu untersuchen, wurden 2 - 4 Parallelen mit jeweils 10 g der vier Bv-Proben (OC-Gehalte $3,7 \text{ g kg}^{-1}$) unterschiedlicher pH-Werte vor der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Zugabe ($5 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$) mit $0,02 \text{ g}$ Luzernemehl (*Medicago sativa* L.; 2 g Luzernemehl kg^{-1} Boden) versetzt. Die mit Luzernemehl und Cr(VI) versetzten Bodenproben wurden dann nach Inkubationszeiten von 18 min bis max. 672 h unter aeroben Bedingungen (täglich belüftet) auf ihre Cr(VI)-Gehalte hin untersucht. In einer parallelen Versuchsserie wurden die Bodenproben unter anaeroben Bedingungen (Zugabe von 3 ml destilliertem H_2O , verschlossene Gefäße ohne Belüftung) inkubiert und nach Inkubationszeiten von 18 min bis max. 216 h auf ihre Cr(VI)-Gehalte untersucht (Tab. 4).

Zur Kinetik der Cr(III)-Oxidation

Einfluss der pH-Werte, OC-Gehalte und Mn-Oxidgehalte

Um zu überprüfen, auf welche Weise die pH-Werte und die OC-Gehalte die Kinetik der Cr(III)-Oxidation durch Mn-Oxide beeinflussen, wurden zu jeweils 10 g der dreizehn Bodenproben (s. oben) $0,158 \text{ g } \beta\text{-MnO}_2(\text{s})$ (Pyrolusit; $10 \text{ g Mn(IV) kg}^{-1}$) zugeetzt und anschließend 2 ml einer $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit $2,5 \text{ g Cr(III) l}^{-1}$ ($500 \text{ mg Cr(III) kg}^{-1}$) zudotiert. Die Bodenproben aus dem Cv-Horizont (pH(CaCl_2) 7,7; OC $2,2 \text{ g kg}^{-1}$) wurden zusätzlich mit der doppelten Menge an $\beta\text{-MnO}_2(\text{s})$ von $0,316 \text{ g}$ ($20 \text{ g Mn(IV) kg}^{-1}$) versetzt. Die Bodenproben wurden unter aeroben Bedingungen inkubiert und nach Inkubationszeiten von 24 bis 1944 h auf ihre Cr(VI)-Gehalte sowie pH- und Eh-Werte hin untersucht.

Darüber hinaus wurden Parallelserien der Bodenproben aus dem Bv- und Cv-Horizont (pH(CaCl_2) 4,2 bis 8,1; OC $2,2$ und $3,7 \text{ g kg}^{-1}$) ohne Zusatz von $\beta\text{-MnO}_2$ mit

2 ml $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ($500 \text{ mg Cr(III) kg}^{-1}$) angesetzt und ebenfalls unter aeroben Bedingungen nach Inkubationszeiten von 24 h bis max. 1944 h auf ihre Cr(VI)-Gehalte sowie pH- und Eh-Werte hin untersucht, um die Bedeutung bodeneigener Mn-Oxide für die Cr(III)-Oxidation zu ermitteln.

3.3.2 Charakterisierung der Bodenproben

In Tab. 5 sind die pH-Werte, Eh-Werte, OC-Gehalte und Gehalte an dithionit- und oxalatlöslichem Fe, Al und Mn (Fed, Ald, Mnd, Feo, Alo, Mno) der dreizehn Bodenproben für die vier beprobten Bodenhorizonte der Braunerde (Ah, Ap, Bv) und der Pararendzina (Cv) dargestellt. Die dargestellten Analysenwerte sind Mittelwerte der vier pH-Stufen der einzelnen Bodenhorizonte. In den beiden Oberbodenhorizonten

Tab. 5: Bodenchemische Kennwerte der dreizehn Bodenproben für Modellversuche zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation (pH-Werte wurden mit HCl- bzw. NaOH-Lösungen eingestellt; Fed, Ald und Mnd: dithionitlösliche Gehalte; Feo, Alo und Mno: oxalatlösliche Gehalte)

Table 5: Soil chemical properties of the thirteen soil samples of the model experiments for the kinetics of Cr(VI) reduction and Cr(III) oxidation (pH values were adjusted with HCl or NaOH solutions; Fed, Ald, and Mnd: dithionite extractable contents; Feo, Alo, and Mno: oxalate extractable contents)

Pr.- Bez.	pH (CaCl_2)	Eh (V)	OC	Fed	Feo	Ald (g kg^{-1})	Alo	Mnd	Mno
Ah	4,3	0,52							
Ah	5,5	0,49							
Ah	7,1	0,43	18,9	9,12	4,28	0,90	0,70	0,41	0,36
Ah	8,4	0,37							
Ap	4,2	0,57							
Ap	5,4	0,53							
Ap	6,9	0,45	13,0	9,19	3,91	0,87	0,68	0,41	0,38
Ap	8,2	0,39							
Bv	4,2	0,63							
Bv	5,5	0,52							
Bv	6,9	0,49	3,7	8,05	2,42	0,65	0,50	0,32	0,31
Bv	8,1	0,42							
Cv	7,7	0,46	2,2	6,68	0,92	0,66	0,45	0,20	0,16

(Ah- und Ap-Horizont) übertreffen die OC-Gehalte mengenmäßig weit die Gehalte der pedogenen Fe-, Al- und Mn-Oxide. Im Ah-Horizont betrug der OC-Gehalt $18,9 \text{ g kg}^{-1}$, der Fed-Gehalt $9,12 \text{ g kg}^{-1}$, der Feo-Gehalt $4,28 \text{ g kg}^{-1}$, der Ald-Gehalt $0,90 \text{ g kg}^{-1}$ und der Mnd-Gehalt $0,41 \text{ g kg}^{-1}$. Im Ap-Horizont erniedrigte sich der OC-Gehalt auf $13,0 \text{ g kg}^{-1}$, während sich die Gehalte an pedogenen Fe-, Al-, und Mn-Oxiden nur wenig veränderten. Der Fed-Gehalt lag bei $9,19 \text{ g kg}^{-1}$, der Feo-Gehalt bei $3,91 \text{ g kg}^{-1}$, der Ald-Gehalt bei $0,87 \text{ g kg}^{-1}$ und der Mnd-Gehalt bei $0,41 \text{ g kg}^{-1}$.

In den beiden Unterbodenhorizonten (Bv- und Cv-Horizont) nahmen die OC-Gehalte stark ab, so dass die Fed-Gehalte höhere Werte als die OC-Gehalte aufwiesen. Im Bv-Horizont betrug der Fed-Gehalt $8,05 \text{ g kg}^{-1}$, der OC-Gehalt $3,7 \text{ g kg}^{-1}$, der Feo-Gehalt $2,42 \text{ g kg}^{-1}$, der Ald-Gehalt $0,65 \text{ g kg}^{-1}$ und der Mnd-Gehalt $0,32 \text{ g kg}^{-1}$. Im Cv-Horizont der Pararendzina wurden insgesamt etwas niedrigere Gehalte als im Bv-Horizont der Braunerde festgestellt. Der Fed-Gehalt betrug $6,68 \text{ g kg}^{-1}$, der OC-Gehalt $2,2 \text{ g kg}^{-1}$, der Feo-Gehalt $0,92 \text{ g kg}^{-1}$, der Ald-Gehalt $0,66 \text{ g kg}^{-1}$ und der Mnd-Gehalt $0,20 \text{ g kg}^{-1}$. Die unterschiedlichen Mengenverhältnisse zwischen den OC-Gehalten und den Gehalten an redoxreaktiven Fe- und Mn-Oxiden in Ober- und Unterböden ließen vermuten, dass die Cr(VI)-Reduktion und die Cr(III)-Oxidation in Unterböden durch andere Mechanismen beeinflusst werden können als in Oberböden.

Darüber hinaus sind die pH- und Eh-Werte der untersuchten dreizehn Bodenproben zusammen mit den Stabilitätslinien verschiedener Redoxpaare (z. B. $\text{CrOH}^{2+}/\text{HCrO}_4^-$, $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{2+}/\beta\text{-MnO}_2$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{2+}/\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{H}_2\text{S}/\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$) vergleichend in Abb. 4 dargestellt. Die pH(CaCl_2)-Werte der Bodenproben betragen 4,2 bis 8,4 und die Eh-Werte 0,37 bis 0,63 V, wobei die Eh-Werte mit steigendem pH-Wert und zunehmendem OC-Gehalt sanken (Tab. 5). Die alkalischen Bodenproben mit pH(CaCl_2)-Werten von 7,7 bis 8,4 befanden sich in einem sowohl für Cr(VI) als auch für Mn(III) stabilen Eh-pH-Bereich (Abb. 3). Die Bodenproben mit annähernd neutralem pH(CaCl_2)-Wert um 7 lagen im Grenzbereich der Stabilitätslinie für $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{CrO}_4^{2-}$, aber unterhalb der $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Stabilitätslinie. Die mäßig sauren und stark sauren Bodenproben mit pH(CaCl_2)-Werten unter 5,5 wiesen Eh- und pH-Werte auf, die in einem für CrOH^{2+} und Mn^{2+} stabilen Bereich lagen. Dieser Vergleich ließ vermuten, dass Cr(VI) unter oxidierenden Bedingungen lediglich in den alkalischen und eventuell auch in den neutralen Bodenproben thermodynamisch stabil sein kann.

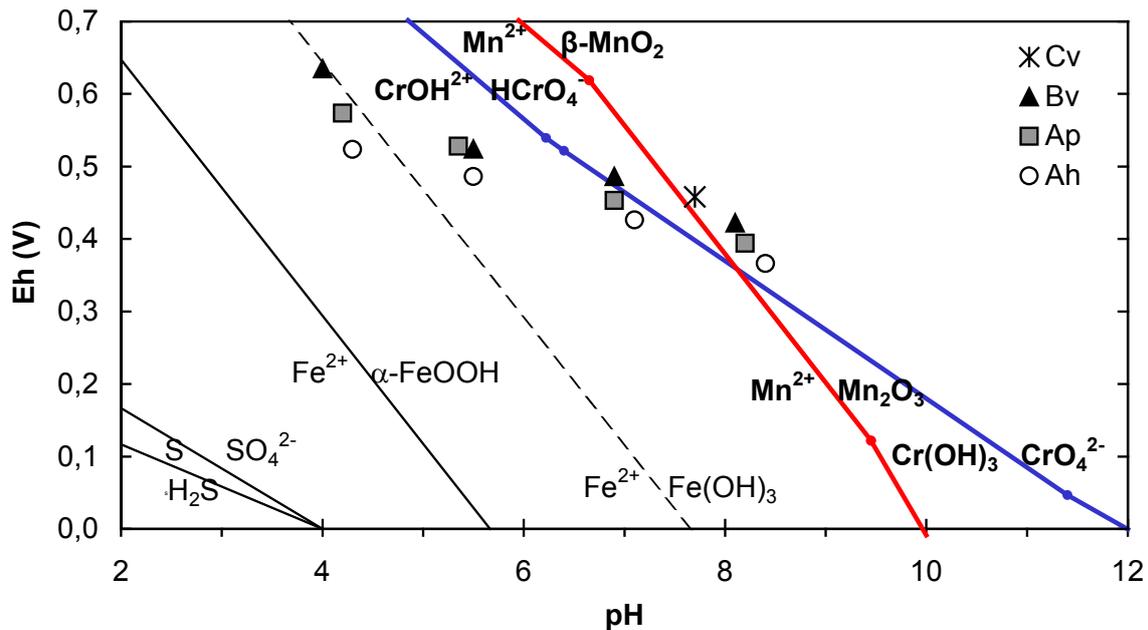


Abb. 4: Eh-pH-Werte der untersuchten Bodenproben im Vergleich zu den Eh-pH-Stabilitätslinien für die Stabilitätsfelder von $\text{CrOH}^{2+}/\text{HCrO}_4^-$, $\text{Cr(OH)}_3/\text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{2+}/\beta\text{-MnO}_2$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{2+}/\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_3$ und $\text{H}_2\text{S}/\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ (Aktivität von gelöstem Cr für das System Cr-O-H $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; Aktivität von gelöstem Mn für das System Mn-O-H $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; Aktivität von gelöstem Fe für das System Fe-O-H $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; Aktivität von gelöstem S für das System S-O-H $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ unter Standardbedingungen (25°C , $0,1 \text{ MPa}$); nach DELTOMBE et al. 1966, BROOKINS 1998)

Figure 4: Eh-pH-values of the examined soil samples in comparison to the Eh-pH stability lines for stability fields of $\text{CrOH}^{2+}/\text{HCrO}_4^-$, $\text{Cr(OH)}_3/\text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{2+}/\beta\text{-MnO}_2$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{2+}/\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_3$, and $\text{H}_2\text{S}/\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ (activity of dissolved Cr for the system Cr-O-H $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; activity of dissolved Mn for the system Mn-O-H $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; activity of dissolved Fe for the system Fe-O-H $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; activity of dissolved S for the system S-O-H $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ under standard conditions (25°C , 0.1 MPa); from DELTOMBE et al. 1966, BROOKINS 1998)

Eisen ist zwar in seiner zweiwertigen Oxidationsstufe ein potenziell Cr(VI) reduzierendes Element; es sollte in den untersuchten, aeroben Bodenproben aber hauptsächlich als Fe(III) vorkommen (s. $\text{Fe}^{2+}/\alpha\text{-FeOOH}$ -Stabilitätslinie in Abb. 4). Die stark sauren Bodenproben mit eingestellten pH(CaCl_2)-Werten auf $< 4,3$ befanden sich mit ihren Eh-Werten zwar knapp unterhalb der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_3$ -Stabilitätslinie; aber dies muss nicht unbedingt bedeuten, dass Fe tatsächlich in diesen stark sauren Boden-

proben bereits in reduzierter Form auftrat. Es könnte jedoch in Anwesenheit von organischer Substanz in Form organischer Fe(II)-Fe(III)-Komplexe vorkommen. Die Stabilitätslinien zwischen H_2S und S^0 bzw. S^0 und SO_4^{2-} lagen weit entfernt von dem Eh-pH-Bereich der untersuchten Bodenproben, so dass Schwefel, obwohl als H_2S und S^0 ebenfalls ein potenziell Cr(VI) reduzierendes Element, unter den durchgeführten Versuchsbedingungen hauptsächlich als SO_4^{2-} existierte und somit nicht für eine Cr(VI)-Reduktion von Bedeutung war. Auf die Veränderungen der pH- und Eh-Werte nach der Cr(VI)- und Cr(III)-Zugabe bzw. während der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation wird in Kap. 6.2 und 7.2 eingegangen.

3.4 Analysenmethoden

3.4.1 Methoden zur Kennzeichnung der Bodeneigenschaften

Zur Kennzeichnung der wichtigsten Bodeneigenschaften wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

pH-Wert: Potentiometrisch in 0,01 M CaCl_2 -Lösung mittels Glaselektrode; Boden-Lösungsverhältnis 10 g: 25 ml; dreistündige Reaktionszeit.

Eh-Wert (Redoxpotential): Potentiometrisch in feuchten Bodenproben, die vorher an der Luft getrocknet worden waren, mittels Platin-Elektrode (Metrohm 6.0301.100) und einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (Metrohm 6.0733.100, Messgerät Metrohm 692 pH/Ion Meter); Boden-Lösungsverhältnis 25 g: ca. 7 ml (ca. 28 % Wassersättigung); davon wurden ca. 2 ml destilliertes H_2O kurz vor der Messung zugegeben, um auf diese Weise einen besseren Kontakt zwischen Boden und Elektrode zu erreichen; 15 min bis 30 min Messdauer bis zu einem stabilen Messsignal (vgl. KRETZSCHMAR 1979); zum Messwert wurde das Redoxpotential der Referenzelektrode gegenüber der Normalwasserstoffbezugselektrode bei der jeweiligen Temperatur hinzuaddiert (210,5 mV bei 20 °C).

Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC-Gehalt): Elementaranalyse (C_{tot}) durch trockene Veraschung bei 1000 °C mittels C/N/S-Analyser (Fa. Fisons); vom gesamten C-Gehalt (C_{tot}) wurde der eventuell vorhandene, carbonatisch gebundene Kohlenstoff subtrahiert.

Gehalt an Carbonaten: Gasvolumetrische Bestimmung des nach HCl-Zugabe (10 %ige HCl-Lösung) freigesetzten CO_2 in der Scheibler-Apparatur; aus dem Volumen an freigesetztem CO_2 wurde der Gehalt an CaCO_3 errechnet.

Gesamtgehalt an Aluminium, Chrom, Eisen und Mangan (ökologisch relevanter Gesamtgehalt): Mittels Königswasseraufschluss in Anlehnung an DIN ISO 11466 (1995); 2 g Feinboden wurden mit 21 ml 37 %iger HCl und 7 ml 65 %iger HNO₃ versetzt und nach einer Einwirkzeit von 16 h bei Raumtemperatur einem voreingestellten Temperaturprogramm unterzogen (45 min bei 70 °C, 30 min bei 100°C und 180 min bei 120°C); Bestimmung der extrahierten Elemente erfolgte mittels ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie) gemäß DIN ISO 11885 (1997).

Gehalt an pedogenen Aluminium-, Eisen- und Mangan-Oxiden (Ald, Fed und Mnd): Extraktion durch Reduktion und/oder Komplexbildung mit Dithionit-Citrat-Bicarbonat-Lösung (DCB-Methode) nach MEHRA und JACKSON bei pH 7,3; die Element-Bestimmung erfolgte mittels ICP-OES.

Gehalt an aktiven, schlecht kristallinen Eisen-Oxiden (Feo): Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung bei pH 3,25 nach TAMM und SCHWERTMANN; Bestimmung mittels ICP-OES. Zusätzlich wurde der Gehalt an oxalatlöslichem Aluminium und Mangan bestimmt (Alo und Mno).

Korngrößenzusammensetzung: kombiniertes Sieb- und Pipettverfahren nach KÖHN.

Alle Methoden wurden im Detail nach den von SCHLICHTING et al. (1995) beschriebenen Vorschriften durchgeführt.

3.4.2 Methoden zur Bestimmung von Chrom(VI) in Böden

Zur Extraktion von mobilem Cr(VI) in Böden wurde eine schwach alkalische Phosphatpufferlösung (0,1 M K₂HPO₄) gemäß DIN 19734 (1999) verwendet (s. Kap. 2.7). Die neben der Original-DIN-Methode ebenfalls angewandte vereinfachte sowie modifizierte DIN-Methode unterscheiden sich von DIN 19734 in Hinblick auf die verwendeten oder auch nicht verwendeten Redoxstabilisatoren und Fällungsmittel (Tab. 6). Die Messung von K₂HPO₄-extrahiertem Cr(VI) wurde selektiv kolorimetrisch nach der DPC-Methode durchgeführt. Das mit K₂HPO₄ extrahierte Cr_{gesamt}, das sich aus Cr(VI) plus eventuell vorhandenem Cr(III) zusammensetzt, wurde zusätzlich mittels GF-AAS gemessen und in der vorliegenden Arbeit als mobiles Cr_{gesamt} benannt. Mit GF-AAS kann aufgrund der Atomisierung bei hoher Temperatur nicht zwischen beiden Cr-Spezies unterschieden werden.

Tab. 6: Drei Analysenmethoden zur Bestimmung von mobilem Cr(VI) in Böden

Table 6: Three analytical methods for the determination of mobile Cr(VI) in soils

	DIN 19734	vereinfachte DIN-Methode	modifizierte DIN-Methode
Extraktion			
Extraktions- mittel für Cr(VI)	0,1 M K_2HPO_4 -Lösung (Endvolumen 50 ml); Boden: Extraktionslösung = 1: 5		
Fällungsmittel für Cr(III)	0,37 M $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung (1 ml)	4 M $MgCl_2$ -Lsg.; 0,185 M $FeCl_3$ -Lsg. (jeweils 1 ml)	
pH-Einstellung	auf pH 8,0 mit 5 M NaOH (ca. 0,2 ml)		
Redox- stabilisator	1 M Na_2SO_3 -Lsg. (1 ml); NaOCl-Lsg. (ca. 3%)	ohne	wie bei DIN 19734
Temperatur	Raumtemperatur		
Messung			
mobiles Cr(VI)	kolorimetrisch mit DPC		
mobiles Cr _{gesamt}	Graphitrohr-AAS		

3.4.2.1 Extraktion

DIN-Methode 19734

10 g Feinboden wurden im Zentrifugengefäß mit ca. 47 ml einer 0,1 M K_2HPO_4 -Pufferlösung (Endvolumen 50 ml) in Kombination mit 1 ml einer 0,37 M $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung als Fällungsmittel für mitextrahiertes Cr(III) und gelöste Huminstoffe versetzt (Böden: Extraktionslösung = 1: 5). Anschließend wurde die Extraktionslösung mit ca. 200 µl 5 M NaOH-Lösung auf pH $8,0 \pm 0,2$ eingestellt. Zum Schluss wurde 1 ml einer 1 M Na_2SO_3 -Lösung zugesetzt, um eine eventuelle Cr(III)-Oxidation zu verhindern (s. Kap. 2.7). Nach einer halbstündigen Schüttelzeit (Horizontalschüttler) bei Raumtemperatur wurde die Lösung vom Bodenrückstand durch Zentrifugieren (20 min, 2000 U min^{-1}) abgetrennt und über Membranfilter (0,2 µm) abfiltriert. Das Filtrat wurde dann anschließend entsprechend DIN 19734 mit NaOCl-Lösung behandelt (s. u.). Die Messung des extrahierten Cr(VI) erfolgte mittels Kolorimetrie (s. u.).

Vereinfachte DIN-Methode 19734

Die Extraktion erfolgte - ähnlich wie bei DIN 19734 - mit 0,1 M K_2HPO_4 -Pufferlösung in Kombination mit 0,37 M $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung bei einem pH-Wert von $8,0 \pm 0,2$, jedoch ohne Zugabe von Sulfit- und Hypochloritlösung. Die Messung erfolgte direkt nach der Filtration mittels Kolorimetrie; dazu wurde das Filtrat direkt nach der Zugabe von 1 ml einer 1 M H_3PO_4 -Lösung und 1 ml einer 0,04 M 1,5-Diphenylcarbazid-Lösung (DPC) mittels UV-Vis Spektralphotometrie (Fa. Perkin-Elmer, 550 SE) gegen H_2O bei 550 nm gemessen. Somit erübrigten sich bei dieser vereinfachten Methode die zeit- und arbeitsaufwendigen Arbeitsschritte der Sulfit- und Hypochlorit-Behandlung.

Modifizierte DIN-Methode 19734

Bei der modifizierten DIN-Methode erfolgte die Extraktion ebenfalls wie bei DIN 19734 mit 0,1 M K_2HPO_4 -Pufferlösung bei einem pH-Wert von $8,0 \pm 0,2$. Als Fällungsmittel für gelöstes Cr(III) und gelöste Huminstoffe wurden jedoch 1 ml einer 4 M $MgCl_2$ -Lösung und 1 ml einer 0,185 M $FeCl_3$ -Lösung anstatt der 0,37 M $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung verwendet.

3.4.2.2 Messung

DPC-Methode (Kolorimetrie mittels 1,5-Diphenylcarbazid)

Gemäß DIN 19734 wurde zu einem Aliquot des Filtrates (meistens 10 ml) 0,5 ml einer ca. 3 %-igen $NaOCl$ -Lösung zugegeben, um alle in der Lösung enthaltenen reduzierend wirkenden Substanzen zu oxidieren und damit eine Cr(VI)-Reduktion zu verhindern (s. Kap. 2.7). Anschließend wurde das überschüssige Hypochlorit durch Zugabe von 5 g $NaCl$ nach Ansäuern mit 1 ml einer 1 M H_3PO_4 -Lösung zu Chlorgas umgesetzt, welches dann durch Ausblasen mit Luft (40 l h^{-1} , ca. 40 min) aus der Lösung entfernt wurde. Danach wurde die Lösung mit 1 ml einer 0,04 M 1,5-Diphenylcarbazid-Lösung versetzt und mit dest. H_2O auf 50 ml aufgefüllt.

Die Farbintensität des sich dabei bildenden rotvioletten Cr^{3+} -Diphenylcarbazon-Komplexes (COTTON & WILKINSON 1988) wurde mittels UV-Vis-Spektralphotometrie (Fa. Perkin-Elmer, 550 SE) gegen H_2O bei 550 nm gemessen. Die Extinktionen der Blindlösung sowie der Eigenfärbung des Filtrates (ohne Zugabe von DPC) wurden parallel gemessen und vom Messsignal abgezogen. Die Eichreihe wurde mit einer

$K_2Cr_2O_7$ -Lösung von 0,05 bis 0,5 mg Cr(VI) l^{-1} hergestellt. Die Beziehung zwischen den Cr(VI)-Konzentrationen und den Extinktionseinheiten der Eichlösungen war linear (Anpassung nach Mandel-Tests mit $p = 95 \%$, Steigung einer repräsentativen Eichkurve = 4,068, $r^2 = 1$; Meßküvette 5 cm; Abb. 5).

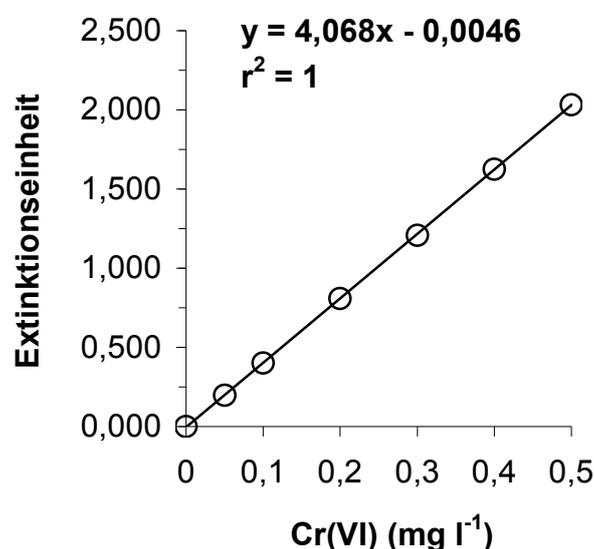


Abb. 5: Repräsentative Eichkurve für die Cr(VI)-Messung mittels Kolorimetrie (DPC)

Figure 5: Representative calibration curve for the Cr(VI) measurement using colorimetry (DPC)

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS)

Alternativ zur Kolorimetrie (DPC-Methode) wurden das mit K_2HPO_4 extrahierte Cr(VI) plus eventuell vorhandenes Cr(III) nach der Filtration mittels GF-AAS (Fa. Varian, Zeeman-Effekt-Untergrundkorrektur, Messzeit für einen Analysenzyklus 93,6 Sek.) bei 357,9 nm als Cr_{gesamt} bestimmt. Die Eichreihe wurde mit Konzentrationen von 0, 4, 8 und 12 μg Cr(VI) l^{-1} hergestellt. Innerhalb dieses Konzentrationsbereichs konnte die Beziehung zwischen der Cr(VI)-Konzentration und der Extinktionseinheit der Eichlösungen als linear akzeptiert werden (Anpassung nach Mandel-Tests mit $p = 95 \%$, Steigung einer repräsentativen Eichreihe = 0,0247, $r^2 = 0,9991$; Abb. 6). Die gemessenen Konzentrationen wurden geräteintern berechnet.

Bedingt durch die hohe Salzkonzentration der alkalischen Extraktion können bei der Messung einige Probleme, wie z. B. hohe Hintergrundsignale, auftreten. Um die daraus resultierenden Probleme zu beseitigen, wurden als Modifier eine Pd-

Salzlösung und Ascorbinsäure verwendet (jeweils 5 µl einer 0,01 M Pd-Lösung und 1 %iger Ascorbinsäure zu 10 µl Probe; vgl. REGAN & WARREN 1978, BENCS et al. 2003, FILHO et al. 2004). Das Temperaturprogramm für den Graphitrohrföfen wurde so optimiert, dass die Veraschung bei verlängerter Zeit und erhöhter Temperatur erfolgte, damit für die Atomisierung, die bei sehr hoher Temperatur erfolgte, nur eine kurze Zeit erforderlich war (s. Abb. 6: (I) Trocknung bei 95 und 120°C, (II) und (III) Veraschung bei 800 und 1300°C, (IV) Atomisierung bei 2600°C). Die Messung erfolgte nach der Verdünnung des Extraktes auf mindestens 1: 20.

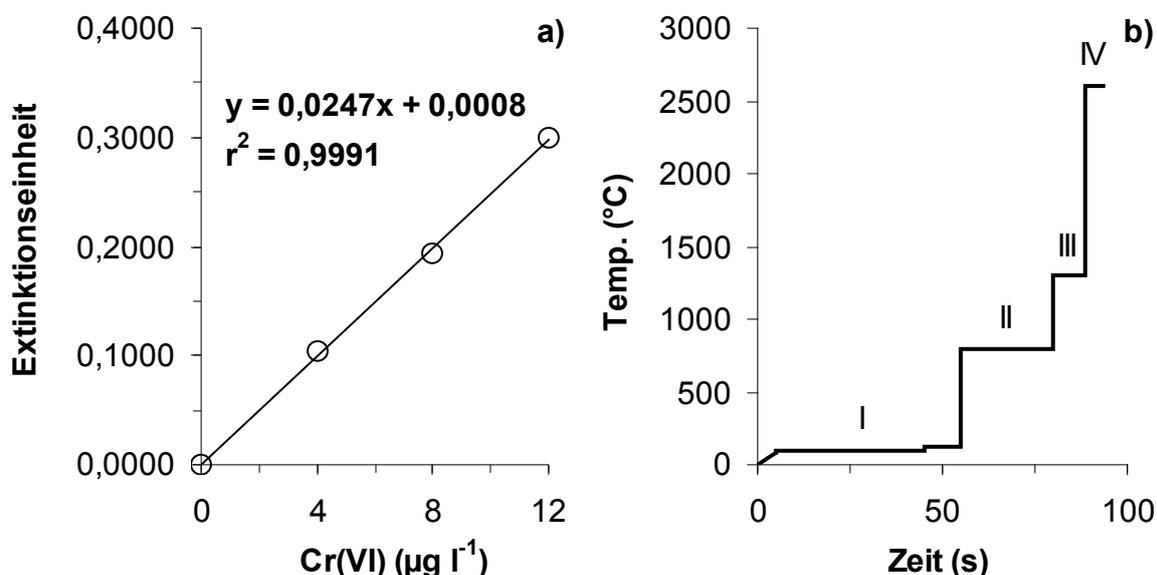


Abb. 6: Cr_{gesamt}-Messung mittels Graphitrohr-AAS (GF-AAS): a) repräsentative Eichkurve für Cr_{gesamt} unter optimierten Bedingungen, b) optimiertes Temperaturprogramm für den Graphitrohrföfen (I. Trocknung, II. und III. Veraschung, IV. Atomisierung)

Figure 6: Measurement of Cr_{total} using graphite furnace AAS (GF-AAS): a) representative calibration curve for Cr_{total} under optimized conditions, b) optimized temperature program for the graphite furnace (I. drying, II. and III. pyrolysis, IV. atomization)

Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Im Unterschied zur GF-AAS wurde die ICP-OES aufgrund der Linearität der Eichreihe über den gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 100 mg l⁻¹ vor allem für höhere Cr-Konzentrationen eingesetzt. Das K₂HPO₄-extrahierbare Cr_{gesamt} wurde nach der Filtration mittels ICP-OES (Fa. Jobin-Yvon, JY70 Plus, Radial-Ansicht System,

Atomisierung bei 8000 °C, Messzeit für einen Analysenzyklus 28 Sek.) mit einem sequenziellen Spektrometer bei 205,552 nm gemessen. Die Eichreihe wurde mit zwei Punkten (eine Blindlösung und eine Cr(III)-Lösung) hergestellt, wobei die Konzentration der Cr(III)-Lösung in der Regel 5 oder 20 mg l⁻¹ betrug.

3.5 Güte der Analysen

Der methodische Schwerpunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen lag auf der Prüfung und Anwendung der DIN 19734 (1999). Daher werden im Folgenden nur Angaben zur Reproduzierbarkeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenze dieser Methode gemacht.

3.5.1 Reproduzierbarkeit

Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der DIN-Methode konnte auf die Ergebnisse einer **Ringanalyse** (UBA-Forschungsvorhaben 000119; RÜDEL et al. 2001) zurückgegriffen werden. Die Ringanalyse wurde in einem Zeitraum von Februar bis April 2000 vom Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie in Schmallenberg mit 15 Laboratorien organisiert, wobei die vom Institut für Bodenkunde Bonn erarbeiteten Daten unter der Labor-Nr. 17 aufgeführt sind (KIM et al. 2000, RÜDEL et al. 2001). Im Rahmen der Ringanalyse wurden zwei Cr(VI)-belastete Altlastproben (R1 und R2) neben der Bestimmung der probeninternen Cr(VI)-Gehalte auf die Cr(VI)-Wiederfindung nach einer Cr(III)- und Cr(VI)-Aufstockung untersucht. Die Cr(VI)-Extraktion und -Messung erfolgte mittels DIN-Methode mit kolorimetrischer Analyse. Wichtige Bodenkennwerte der zwei Bodenproben sind in Tab. 23 im Anhang aufgeführt.

Für die Beurteilung der Reproduzierbarkeit wurde als Maß der Variationskoeffizient (Standardabweichung in % des Mittelwertes) verwendet. Wie aus Tab. 7 hervorgeht, waren die internen Variationskoeffizienten (V_i) bei eigener Analyse für die Varianten der Probe R2 (Pr.-Bez. R2, R2+Cr(III) und R2+Cr(VI)) mit 2,18, 2,30 und 1,28 % niedrig. Die Varianten der Probe R1 (Pr.-Bez. R1, R1+Cr(III) und R1+Cr(VI)) wiesen jedoch bei den Proben R1 und R1+Cr(III) deutlich höhere interne Variationskoeffizienten von 17,0 und 6,33 % auf, was aber auf den nahe der Bestimmungsgrenze (0,13 mg kg⁻¹) liegenden niedrigen Cr(VI)-Wert zurückgeführt werden kann (R1: Cr(VI) 0,31 mg kg⁻¹).

Tab. 7: Vergleich der eigenen Cr(VI)-Analysendaten mit den Ergebnissen der Ringanalysen (RÜDEL et al. 2001) von zwei Ringtestböden (R1 und R2) mit und ohne Cr(III)- und Cr(VI)-Aufstockung (Aufstockung 10 min vor der Extraktion mit 500 mg Cr(III) kg⁻¹ als CrCl₃·6H₂O-Lösung sowie 10 mg Cr(VI) kg⁻¹ als K₂Cr₂O₇-Lösung; Extraktion und Messung nach DIN 19734; Vi: interner Variationskoeffizient, N: Anzahl der Messparallelen, Vv: Vergleichsvariationskoeffizient, P: Anzahl der beteiligten Laboratorien)

Table 7: Comparison of the Cr(VI) data of the own analyses with the results of the ring analyses (RÜDEL et al. 2001) of two soil samples (R1 and R2) with and without Cr(III) and Cr(VI) spiking (spiking 10 min before the extraction with 500 mg Cr(III) kg⁻¹ as CrCl₃·6H₂O solution and 10 mg Cr(VI) kg⁻¹ as K₂Cr₂O₇ solution; Extraction and measurement according to DIN 19734; Vi: internal variation coefficient, N: number of repetitions, Vv: comparison variation coefficient, P: number of the participating Institutes)

Pr.-Bez.	Bodenwissenschaften Bonn			Ringanalyse				
	Mittelwert Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	Vi (%)	N	Mittelwert Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	Mediane Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	Vv (%)	P	N
	R1	0,31	17,0	5	0,41	0,43	61,3	10
R1+Cr(III)	5,24	6,33	2	3,63	4,23	43,4	8	16
R1+Cr(VI)	8,42	0,21	2	6,98	7,40	27,0	11	22
R2	22,9	2,18	5	23,2	23,3	6,80	11	32
R2+Cr(III)	23,4	2,30	2	23,6	23,8	4,19	7	18
R2+Cr(VI)	32,8	1,28	2	29,2	32,1	19,9	11	27

Die entsprechenden Vergleichsvariationskoeffizienten (Vv) für die einzelnen Werte der an der Ringanalyse beteiligten Institute betragen 27,0 bis 61,3 % für die R1-Varianten (Werte nach RÜDEL et al. 2001). Die hohen Variationskoeffizienten bei den R1-Varianten waren vor allem wiederum auf die niedrigen Cr(VI)-Gehalte dieser Probe zurückzuführen (R1: Vv 61,3 %, Cr(VI)-Mittelwert 0,41 mg kg⁻¹). Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass die Durchführung der DIN-Methode bei redox-aktiven Bodenproben wie den R1-Varianten (Kap. 5.1.1) labortechnisch mit Schwierigkeiten verbunden ist. Dagegen waren die Variationskoeffizienten (Vv) der redox-stabilen R2-Varianten mit 6,80 % (R2) und 4,19 % (R2+Cr(III)) deutlich niedriger und mit 19,9 % (R2+Cr(VI)) weniger zufriedenstellend. Der Vergleich der eigenen Analysendaten

(Bodenwissenschaften Bonn) mit den Mittelwerten und besonders mit Medianwerten der Ringanalyse zeigte, dass sich insgesamt eine gute Übereinstimmung ergab. Allerdings zeigten die gemessenen Mittelwerte der Probe R1+Cr(III) auch, dass ein Teil des zugesetzten Cr(III) zu Cr(VI) oxidiert wurde (Kap. 5.1.1). Dagegen wiesen die Mittelwerte der Probe R1+Cr(VI) auf eine teilweise Reduktion des zudosierten Cr(VI) zu Cr(III) hin. Genauere Ausführungen hierzu sowie zur Richtigkeit der DIN-Methode sind ausführlich in Kap. 5.1 beschrieben.

3.5.2 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze für die DIN- und modifizierte DIN-Methode bei Verwendung der Kolorimetrie und GF-AAS in Anlehnung an DIN 32645 (1994) mittels Leerwertmethode ermittelt (GOTTWALD 2000). Für die Erhebungsuntersuchungen zur Cr(VI)-Belastung nordrhein-westfälischer Böden (DIN-Methode mit DPC- und GF-AAS-Messung) dienten die Chemikalien-Blindlösungen als Leerwerte, so dass der Mittelwert der Messsignale der unabhängig hergestellten Blindlösungen ($N = 10$) und deren Standardabweichungen statistisch ausgewertet wurden (Vertrauensbereich = 95 %). Hierbei wurden die Effekte der Matrixstoffe, wie der Huminstoffe, nicht berücksichtigt, so dass die ermittelten Grenzwerte für die kolorimetrische Bestimmung nur für die Bodenproben gelten, die keine starke Eigenfärbungen aufwiesen. Die Bodenproben, die starke Eigenfärbungen und dadurch erhöhte Cr(VI)-Gehalte zeigten, können wie in Kap. 4.1.3 vorgeschlagen bewertet werden. Für die Modellversuche zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation (modifizierte DIN-Methode mittels DPC-Messung) wurden hingegen die Eigenfärbungen der Bodenextrakte als Leerwerte verwendet. Dies war möglich, da die im Modellversuch verwendeten Bodenproben in Abhängigkeit von dem OC-Gehalt der jeweiligen Horizonte (Ah, Ap, Bv und Cv) relativ einheitliche Messsignale aufwiesen.

Laut DIN 32645 (1994) ist die Nachweisgrenze (NG) lediglich eine qualitative Grenze um zu entscheiden, ob der Analyt überhaupt in der Probe vorhanden ist. Sichere quantitative Angaben sind jedoch erst ab der Bestimmungsgrenze (BG) möglich, die den kleinsten Gehalt in der Probe beschreibt, der mit einer vorgegebenen Genauigkeit gerade noch quantifiziert werden kann (relative Ergebnisunsicherheit ($1/k$) von 33,3 %, $BG = \approx k \cdot NG$). Die berechnete NG und BG sind zunächst analy-

senmethoden- und gerätespezifische Grenzwerte in mg l^{-1} . Daraus werden unter Berücksichtigung der variierenden Boden-Lösungsverhältnisse und Verdünnungsfaktoren die Gehalte pro kg Boden berechnet. In Tab. 8 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für häufig verwendete Verdünnungsvarianten aufgeführt. Die Messwerte unterhalb der BG wurden in den Ergebnistabellen zur Kennzeichnung eingeklammert; die Messwerte unterhalb der NG wurden als $< \text{NG}$ mit dem entsprechenden Wert der Nachweisgrenze angegeben. Für statistische Berechnungen wurde die halbe NG für Messwerte unterhalb der NG eingesetzt.

Tab. 8: Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für mobiles Cr(VI) (DPC-Methode) und mobiles $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ (GF-AAS-Messung) in K_2HPO_4 -Lösung errechnet anhand der Extinktionen der Chemikalien-Blindlösungen für die Bodenproben der Erhebungsuntersuchungen (a) und der Eigenfärbungen der Bodenextrakte für die Bodenproben der Modellversuche (b) (Auswertung nach DIN 32645 (1994); Umrechnung von $\mu\text{g l}^{-1}$ bzw. mg l^{-1} auf mg kg^{-1} für das Boden-Lösungsverhältnis 1:5 und die verwendeten Verdünnungen)

Table 8: Detection limits (NG) and quantification limits (BG) for mobile Cr(VI) (DPC method) and mobile Cr_{total} (GF-AAS measurement) in K_2HPO_4 solution calculated on the basis of the extinctions of the chemical blank solutions for the soil samples of the survey investigations (a) and of the background color of the soil extracts for the soil samples of the model experiments (b) (statistical analysis according to DIN 32645 (1994); conversion from $\mu\text{g l}^{-1}$ or mg l^{-1} to mg kg^{-1} for the soil-solution ratio 1:5 and for their dilutions)

(a) NG und BG für die Erhebungsuntersuchungen (mg kg^{-1})													
	<i>DPC-Methode</i>					<i>GF-AAS-Messung</i>							
	Auflagen		Mineralböden			Auflagen		Mineralböden					
NG	0,72		0,04			0,03		0,01					
BG	2,51		0,13			0,17		0,07					

(b) NG und BG für die Modellversuche (mg kg^{-1})													
	<i>DPC-Methode</i>												
	5	Cr(VI)-Zugabe (mg kg^{-1})								Cr(III)-Zugabe (mg kg^{-1})			
		25				100				500			
		Bv	Ah	Ap	Bv	Cv	Ah	Ap	Bv	Cv	Ah	Ap	Bv
NG	0,02	0,28	0,13	0,03	0,02	0,61	0,37	0,16	0,12	0,10	0,04	0,02	0,01
BG	0,07	1,12	0,53	0,13	0,10	2,46	1,52	0,66	0,49	0,40	0,18	0,07	0,05

3.6 Darstellung und Auswertung der Ergebnisse

Zur tabellarischen und grafischen Darstellung der Analysendaten wurde das Tabellenkalkulationsprogramm Excel 2007 verwendet. Die Anpassung der Funktionen verschiedener Kinetikmodelle an die Daten erfolgte mittels nichtlinearer Regressionsanalyse mit Hilfe des Statistikprogramms SPSS Version 14,0. Zusätzlich wurden einfache und multiple lineare Regressionen verwendet, um die Beziehungen zwischen den Cr(VI)-Gehalten und den verschiedenen Einflussfaktoren bei gemeinsamer Berücksichtigung während der Cr(VI)-Reduktion sowie Cr(III)-Oxidation zu beschreiben.

3.6.1 Beschreibung der Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion

Zur Beschreibung der Reaktionskinetik können je nach den gewählten Versuchsbedingungen neben einer Kinetik erster Ordnung die nullte, zweite und partielle Ordnung sowie zwei gekoppelte Funktionen erster Ordnung benutzt werden.

Kinetik nullter Ordnung

Eine Cr(VI)-Reduktion weist eine Kinetik 0. Ordnung auf, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die sich mit der Zeit verändernden Cr(VI)-Gehalte beeinflusst wird, sondern mit einer konstanten Geschwindigkeit abläuft (Gl. 3.1). Die Reaktionsgleichung ergibt sich dann durch die Integration der differentiellen Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 3.2). Die Halbwertszeit (DT_{50} ; disappearance time for 50 %) der Kinetik 0. Ordnung lässt sich durch $[Cr(VI)]_0 / (2 \cdot k)$ berechnen. Die Halbwertszeit ist die benötigte Zeit, in der die Hälfte des Cr(VI)-Anfangsgehaltes erreicht wird.

$$(3.1) \quad -dCr(VI)/dt = k$$

$$(3.2) \quad Cr(VI)_t = [Cr(VI)]_0 - k \cdot t$$

Für alle Kinetikmodelle zur Cr(VI)-Reduktion gilt:

$Cr(VI)_t$ = Cr(VI)-Gehalt zum Zeitpunkt t (in $mg\ kg^{-1}$).

$[Cr(VI)]_0$ = Cr(VI)-Anfangsgehalt zum Zeitpunkt t = 0 (in $mg\ kg^{-1}$).

k = Geschwindigkeitskonstante (in $mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$ für 0. Ordnung, in h^{-1} für 1. Ordnung, in $kg\ mg^{-1}\ h^{-1}$ für 2. Ordnung).

t = Zeit (in h).

Kinetik erster Ordnung

Eine Kinetik 1. Ordnung liegt vor, wenn die Reaktion mit einer Geschwindigkeit verläuft, die proportional zu dem sich mit der Zeit verändernden Cr(VI)-Gehalt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann wie in Gl. 3.3 beschrieben werden. Die Reaktionsgleichung ist dann eine exponentielle Gleichung (Gl. 3.4). Bei der Darstellung in logarithmierter Form erhält man eine lineare Beziehung mit einer Steigung von $-k$ (Gl. 3.5). Wenn sich die k -Werte bei verschiedenen Cr(VI)-Anfangsgehalten nicht signifikant ändern, deutet das darauf hin, dass die Cr(VI)-Reduktion unter den gewählten experimentellen Bedingungen einer Kinetik 1. Ordnung folgt (BUNNETT 1986). Neben der einfachen Funktion 1. Ordnung werden auch mehrere Funktionen 1. Ordnung zur Beschreibung der Cr(VI)-Reduktion miteinander verbunden, z. B. zwei gekoppelte Funktionen 1. Ordnung (s. u.). Der DT_{50} -Wert der Kinetik 1. Ordnung lässt sich durch $(\ln 2)/k$ berechnen und ist unabhängig von dem Cr(VI)-Anfangsgehalt.

$$(3.3) \quad -d\text{Cr(VI)}/dt = k \cdot [\text{Cr(VI)}]_0$$

$$(3.4) \quad \text{Cr(VI)}_t = [\text{Cr(VI)}]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

$$(3.5) \quad \ln\text{Cr(VI)}_t = \ln[\text{Cr(VI)}]_0 - k \cdot t$$

Kinetik zweiter Ordnung

Eine Reaktionskinetik 2. Ordnung liegt vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den sich mit der Zeit verändernden Gehalten von zwei miteinander reagierenden Substanzen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reduktion von Cr(VI) ist dann von den Gehalten an Cr(VI) und der reduzierenden Substanz (RS) abhängig (Gl. 3.6). Eine Kinetik 2. Ordnung kann bedeuten, dass die Reaktionskinetik in Bezug auf Cr(VI) und RS jeweils 1. Ordnung ist. Wenn die Anfangsgehalte der beiden Reaktionspartner gleich sind ($[\text{Cr(VI)}]_0 = [\text{RS}]_0$ im Mol-Verhältnis) oder die Reaktion 2. Ordnung allein in Bezug auf Cr(VI) steht, dann kann die Reaktionsgleichung mit Gl. 3.7 beschrieben werden. Die Gleichung zeigt eine lineare Beziehung mit einer Steigung von k . Die DT_{50} der Kinetik 2. Ordnung lässt sich durch $1/([\text{Cr(VI)}]_0 \cdot k)$ berechnen.

$$(3.6) \quad -d\text{Cr(VI)}/dt = k \cdot [\text{Cr(VI)}]_0 \cdot [\text{RS}]_0$$

$$(3.7) \quad 1/\text{Cr(VI)}_t = 1/[\text{Cr(VI)}]_0 + k \cdot t$$

Kinetik pseudo-erster Reaktion

Wenn eine reagierende Substanz, z. B. die reduzierende Substanz, im Überfluss vorhanden ist, wird die Kinetik 2. Ordnung zur Kinetik pseudo-1. Ordnung zerfallen (ECKERT et al. 1990). Das heißt, die Gehalte der reduzierenden Substanz ändern sich kaum mit der Zeit und bleiben konstant. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bei der Kinetik 1. Ordnung, allein von dem sich mit der Zeit verändernden Cr(VI)-Gehalt abhängig. Die meisten Ergebnisse von Kinetikuntersuchungen zur Cr(VI)-Reduktion wurden durch eine Kinetik pseudo-1. Ordnung in Bezug auf Cr(VI) beschrieben (z. B. DENG & STONE 1996b, DENG et al 2003, BOND & FENDORF 2003)

Zwei gekoppelte Funktionen erster Ordnung

Ist die Cr(VI)-Reduktion nicht durch eine Kinetik der einfachen 1. bzw. 2. Ordnung beschreibbar, können zwei gekoppelte Funktionen 1. Ordnung eingesetzt werden (Gl. 3.8). Die Reaktionskinetik weist zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten auf, eine für eine schnelle Anfangsreaktion und die andere für eine gleichzeitig ablaufende langsame Reaktion. Beide Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik 1. Ordnung. Am Anfang laufen die schnelle und langsame Reaktion gleichzeitig ab; dann erfolgt die Cr(VI)-Reduktion nur noch durch die langsame Reaktion (Kap. 6.1). Der DT_{50} -Wert lässt sich iterativ bestimmen, indem das Abweichungsquadrat zwischen dem sich für $0,5 \cdot ([Cr(VI)]_{01} + [Cr(VI)]_{02})$ ergebenden Wert und dem anhand der Gleichung Gl. 3.8 berechneten Wert minimiert wird (FOCUS 2007).

$$(3.8) \quad Cr(VI)_t = [Cr(VI)]_{01} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + [Cr(VI)]_{02} \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

$[Cr(VI)]_{01}$ = Cr(VI)-Anfangsgehalt, der der anfangs schnellen Reaktion unterliegt, zum Zeitpunkt $t = 0$ (in $mg\ kg^{-1}$).

$[Cr(VI)]_{02}$ = Cr(VI)-Anfangsgehalt, der der langsamen Reaktion unterliegt, zum Zeitpunkt $t = 0$ (in $mg\ kg^{-1}$).

k_1 = Geschwindigkeitskonstante für die anfangs schnelle Reaktion (in h^{-1}).

k_2 = Geschwindigkeitskonstante für die langsame Reaktion (in h^{-1}).

3.6.2 Beschreibung der Kinetik der Chrom(III)-Oxidation

Zur Beschreibung der Reaktionskinetik der Cr(III)-Oxidation kann die Kinetik 1. Ord-

nung angewendet werden (z. B. KIM et al. 2002a, JOHNSON & XYLA 1991; Gl. 3.9 und 3.10). Die Reaktionskinetiken der Cr(III)-Oxidation in Böden können aber auch durch zwei gekoppelte Funktionen 1. Ordnung (Gl. 3.11 und 3.12) sowie durch eine parabolische Diffusions-Funktion (Gl. 3.13) und eine Potenzfunktion (Gl. 3.14; XIANG & BANIN 1996) dargestellt werden.

Kinetik erster Ordnung

$$(3.9) \quad +d\text{Cr(VI)}/dt = k \cdot [\text{Cr(III)}]_0$$

$$(3.10) \quad \text{Cr(VI)}_t = [\text{Cr(III)}]_0 \cdot (1 - \exp(-k \cdot t))$$

Für alle Kinetikmodelle zur Cr(III)-Oxidation gilt:

Cr(VI)_t = Cr(VI)-Gehalt zum Zeitpunkt t (in mg kg⁻¹).

$[\text{Cr(III)}]_0$ = Cr(III)-Anfangsgehalt, der der Cr(III)-Oxidation unterliegt, zum Zeitpunkt t = 0 (in mg kg⁻¹).

k = Geschwindigkeitskonstante (in h⁻¹ für 1. Ordnung).

t = Zeit (in h).

Zwei gekoppelte Funktionen erster Ordnung

a) zunächst schnelle und dann langsame Cr(VI)-Bildung

$$(3.11) \quad \text{Cr(VI)}_t = [\text{Cr(III)}]_{01} \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) + [\text{Cr(III)}]_{02} \cdot (1 - \exp(-k_2 \cdot t))$$

$[\text{Cr(III)}]_{01}$ = Cr(III)-Anfangsgehalt, der der anfangs schnellen Cr(III)-Oxidation unterliegt, zum Zeitpunkt t = 0 (in mg kg⁻¹).

$[\text{Cr(III)}]_{02}$ = Cr(III)-Anfangsgehalt, der der langsamen Cr(III)-Oxidation unterliegt, zum Zeitpunkt t = 0 (in mg kg⁻¹).

k₁ = Geschwindigkeitskonstante für die anfangs schnelle Reaktion (in h⁻¹).

k₂ = Geschwindigkeitskonstante für die langsame Reaktion (in h⁻¹).

b) zunächst schnelle Cr(VI)-Bildung gefolgt von teilweiser Cr(VI)-Reduktion

$$(3.12) \quad \text{Cr(VI)}_t = [\text{Cr(III)}]_{01} \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) - [\text{Cr(VI)}]_{02} \cdot (1 - \exp(-k_2 \cdot t))$$

$[\text{Cr(III)}]_{01}$ = Cr(III)-Anfangsgehalt, der der anfänglichen Cr(III)-Oxidation unterliegt, zum Zeitpunkt t = 0 (in mg kg⁻¹).

$[\text{Cr(VI)}]_{02}$ = Cr(VI)-Anfangsgehalt, der der anschließenden Cr(VI)-Reduktion unterliegt, zum Zeitpunkt $t = 0$ (in mg kg^{-1}).

k_1 = Geschwindigkeitskonstante für die Cr(III)-Oxidation (in h^{-1}).

k_2 = Geschwindigkeitskonstante für die Cr(VI)-Reduktion (in h^{-1}).

Parabolische Diffusions-Funktion

$$(3.13) \quad \text{Cr(VI)}_t = [\text{Cr(III)}]_0 - k \cdot t^{0,5}$$

k = Diffusionsgeschwindigkeitskonstante (in $\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-0,5}$).

Potenzfunktion

$$(3.14) \quad \text{Cr(VI)}_t = a \cdot t^b$$

a = Anfangsgeschwindigkeitskonstante [in $(\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1})^b$]

b = Geschwindigkeitskoeffizient [in $(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$]

4 CHROM(VI)-BELASTUNGEN NORDRHEIN-WESTFÄLISCHER BÖDEN

Um die Anwendungsmöglichkeiten der im Jahr 1999 veröffentlichten Cr(VI)-Analysemethode DIN 19734 zu überprüfen und die Cr(VI)-Belastung in nordrhein-westfälischen Böden zu ermitteln, wurden im Auftrag des ehemaligen Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen (jetzt Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen) zunächst 116 belastete und unbelastete Bodenproben von Kulturböden und Sonderstandorten auf ihre mobilen Cr(VI)-Gehalte untersucht. Die Extraktion von mobilem Cr(VI) erfolgte mittels K_2HPO_4 -Lösung gemäß DIN 19734 und die Messung kolorimetrisch mit der DPC-Methode. Zusätzlich wurde zum Vergleich das K_2HPO_4 -extrahierte Cr_{gesamt} mittels GF-AAS-Messung bestimmt. Die ermittelten mobilen Cr(VI)- und mobilen Cr_{gesamt} -Gehalte der gesamten 116 Bodenproben sind zusammen mit anderen chemischen Kennwerten in Tab. 21 im Anhang aufgeführt.

In Kap. 4.1 werden die ermittelten mobilen Cr(VI)-Gehalte (DPC-Methode) der 116 Bodenproben in Abhängigkeit von Bodennutzung, pH- und Eh-Wert, OC-Gehalt und Cr-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss) dargestellt. Außerdem wird die Bedeutung der Eigenfärbung des Extraktes für die Cr(VI)-Analyse behandelt. In Kap. 4.2 folgen dann die ermittelten mobilen Cr_{gesamt} -Gehalte (GF-AAS-Messung), die ebenfalls in Beziehung zur Bodennutzung, zum pH-Wert und zum Cr-Gesamtgehalt beschrieben werden. In Kap. 4.3 wird ein Vergleich der mobilen Cr(VI)-Gehalte mit den mobilen Cr_{gesamt} -Gehalten unter Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften (pH-Wert, OC-Gehalt und Cr-Gesamtgehalt) der Bodenproben durchgeführt, um einerseits die ermittelten mobilen Cr(VI)-Gehalte besser beurteilen und andererseits das möglicherweise ebenfalls extrahierte mobile Cr(III) erfassen zu können. Zum Schluss erfolgt eine zusammenfassende Betrachtung zur Anwendbarkeit der DIN 19734 für Bodenanalysen und der Cr(VI)-Belastung in nordrhein-westfälischen Böden (Kap. 4.4).

4.1 Mobile Chrom(VI)-Gehalte

4.1.1 Beziehungen zur Bodennutzung

Wie in Tab. 9 aufgeführt, betragen die K_2HPO_4 -extrahierbaren, mittels DPC bestimmten mobilen Cr(VI)-Gehalte der untersuchten 116 Bodenproben $< 0,04$ bis 379 mg kg^{-1} mit einem Median und Mittelwert von $0,15$ bzw. $4,87 \text{ mg kg}^{-1}$. Der Vergleich der

beiden Kennwerte weist auf eine linksschiefe Verteilung der Daten hin. Die Mediane der Cr(VI)-Gehalte betragen je nach Art der Bodennutzung $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ (Grünland, $N = 32$), $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sonderstandorte, $N = 29$), $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ (Acker, $N = 19$), $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$ (Haus- und Kleingärten, $N = 12$), $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ (Wald: Mineralböden, $N = 19$) und $4,97 \text{ mg kg}^{-1}$ (organische Auflagen von Waldböden, $N = 5$). Die beiden höchsten Medianwerte wurden somit auf Waldstandorten beobachtet, wobei Cr(VI) in stark sauren, humosen Waldböden thermodynamisch eigentlich nicht stabil sein sollte (vgl. Abb. 9, S. 63). Die Medianwerte von Grünland, Sonderstandorten und Ackerland lagen unterhalb bzw. knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ (s. Tab. 8; S. 52).

Tab. 9: Minima, 50. und 90. Perzentile, Maxima und Mittelwerte der mobilen Cr(VI)-Gehalte der 116 Bodenproben aus NRW unter Berücksichtigung der Bodennutzung (Extraktion mittels DIN 19734; Messung mittels DPC-Methode)

Table 9: Minima, 50. and 90. percentiles, maxima, and means of the mobile Cr(VI) contents of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia with regard to the land use (extraction using DIN 19734; measurement using the DPC method)

	<i>gesamte Proben</i>	Wald: org. Aufl.	Wald: Min. bod.	Acker	Grünland	Haus- und Kleingärten	Sonderstandorte
N	116	5	19	19	32	12	29
	mobile Cr(VI)-Gehalte (mg kg^{-1})						
Min.	< 0,04	1,39	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,07	< 0,04
50. P.	0,15	4,97	0,31	0,15	0,11	0,22	0,12
90. P.	1,14	8,38	1,80	0,25	0,31	0,41	5,17
Max.	379	9,23	2,41	0,33	1,10	1,12	379
Mittel.	4,87	4,97	0,66	0,15	0,17	0,29	17,8

Aus Abb. 7 geht hervor, dass sich trotz einer logarithmischen Skalierung der Cr(VI)-Gehalte eine linksschiefe Datenverteilung ergab. Daher spiegelt der Medianwert das mittlere Niveau des ermittelten gesamten Gehaltsspektrums besser wieder als der Mittelwert. Am häufigsten vertreten waren Gehalte zwischen $0,04$ und $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ ($N = 36$) sowie zwischen $0,13$ und $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ ($N = 36$). Aus der kumulierenden Kurve in Abb. 7 ist zu entnehmen, dass die Cr(VI)-Gehalte bis 1 mg kg^{-1} be-

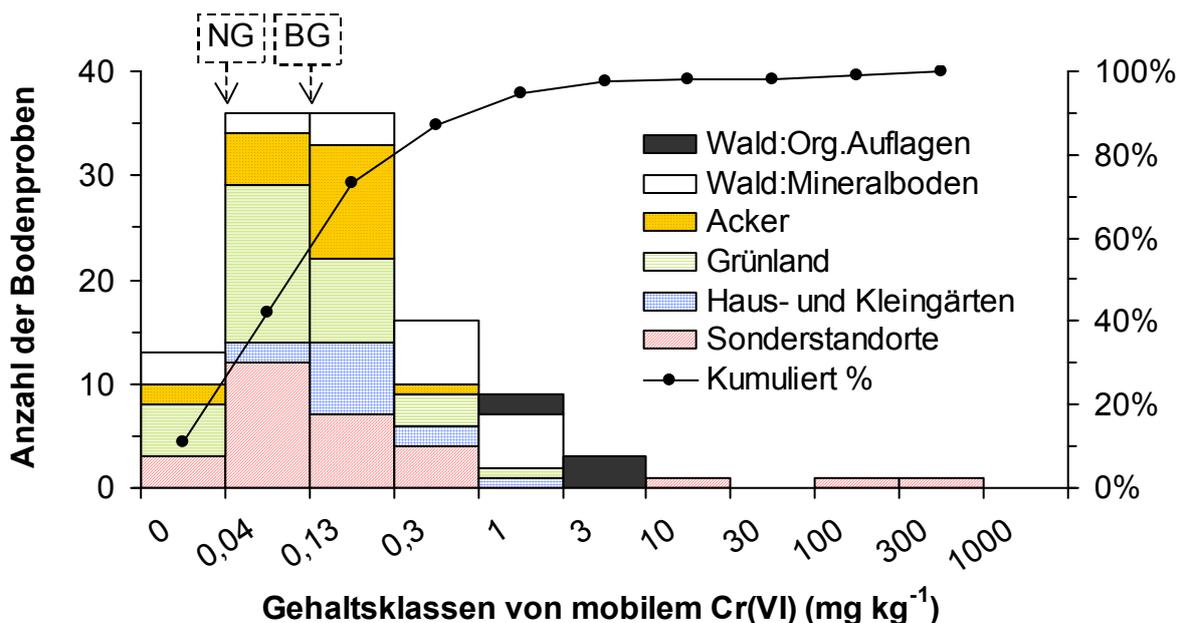


Abb. 7: Häufigkeitsverteilung und kumulierte Häufigkeit der Gehalte an mobilem Cr(VI) von 116 Bodenproben aus NRW unter Berücksichtigung der Bodennutzung (Extraktion mittels DIN 19734; Messung mittels DPC-Methode)

Figure 7: Frequency distribution and cumulative percentage of the contents of mobile Cr(VI) of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia with regard to the land use (extraction using DIN 19734; measurement with the DPC method)

reits etwa 87 % der Proben abdecken. In den Gehaltsklassen über 1 bis 10 mg kg⁻¹ waren hauptsächlich Waldböden vertreten (N = 10; sowohl in Auflagehorizonten (N = 5) als auch in Mineralböden (N = 5)). Vereinzelt waren Proben von Grünland (N = 1) und von Haus- und Kleingärten (N = 1) in diesen Gehaltsklassen anzutreffen. Insgesamt lagen etwa 97 % der Cr(VI)-Gehalte unter 10 mg kg⁻¹. Lediglich in drei Bodenproben aus Sonderstandorten wurden deutlich erhöhte Cr(VI)-Gehalte von 22,9, 108 und 379 mg kg⁻¹ beobachtet (Pr-Bez. R2, H1 und L188/b; Tab. 10, S. 67). Davon stammte nur eine Bodenprobe aus NRW (einer Cr(VI)-belasteten Altlastfläche in Leverkusen; L188/b, 379 mg kg⁻¹). Zwei Bodenproben entstammten einem ehemaligen Chromateich von einer Chemieanlage in Bitterfeld (R2, 22,9 mg kg⁻¹) und einer Altablagerung in Hamburg (H1, 108 mg kg⁻¹). Etwa 11 % der untersuchten Bodenproben (N = 13) zeigten Cr(VI)-Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze von 0,04 mg kg⁻¹, und etwa 42 % der Proben (N = 49) wiesen Gehalte unterhalb der Bestimmungs-

grenze von $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ auf.

4.1.2 Einfluss der bodenchemischen Eigenschaften

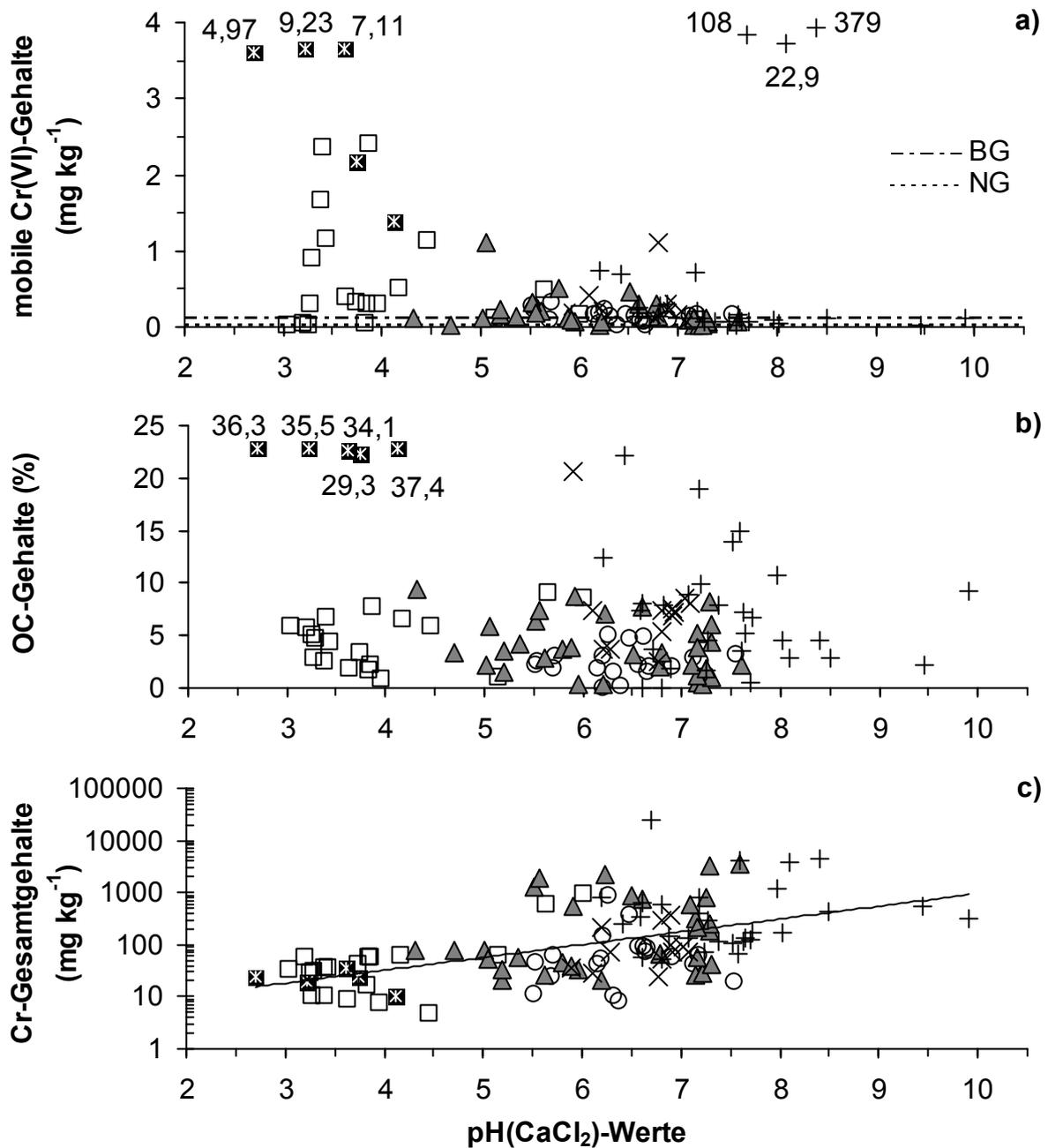
In Abb. 8 sind die mobilen Cr(VI)-Gehalte, OC-Gehalte und Cr-Gesamtgehalte (Königswasseraufschluss) der 116 Bodenproben in Abhängigkeit von deren $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten dargestellt. Die ermittelten mobilen Cr(VI)-Gehalte werden im Folgenden nach den pH-Werten der Bodenproben in drei Gruppen unterteilt und beschrieben.

a) $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert unter etwa 4,5

Neben den oben genannten drei höchsten Cr(VI)-Gehalten von 22,9, 108 und 379 mg kg^{-1} bei $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von 7,7 bis 8,4 ergaben sich die höchsten Cr(VI)-Messwerte überraschenderweise bei $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten unter etwa 4,5 (Abb. 8a). Die Cr(VI)-Messwerte betragen in diesem Bereich bis zu $9,23 \text{ mg kg}^{-1}$. Diese Bodenproben stammten in der Regel von Waldstandorten, deren OC-Gehalte 0,84 bis 37,4 % (Abb. 8b) und deren Cr-Gesamtgehalte $4,70$ bis $62,5 \text{ mg kg}^{-1}$ betragen (Abb. 8c). Abb. 9 stellt die ermittelten Eh- und pH-Werte der Bodenproben vergleichend zu den Eh-pH-Stabilitätsfeldern verschiedener Cr-Spezies dar. Anstelle der in dieser Abbildung verwendeten $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte müssten eigentlich die thermodynamisch korrekten $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte verwendet werden. Infolge der relativ langsamen Gleichgewichtseinstellung der $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte im alkalischen pH-Bereich wurden hier jedoch die etwas niedrigeren, aber stabileren $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte verwendet, die etwa 0,4 bis 1 pH-Einheit niedriger lagen. Die untersuchten Waldbodenproben befanden sich dabei mit Eh-Werten von 0,49 bis 0,58 V und $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von 2,7 bis 4,5 immer in dem für Cr(III) stabilen Eh-pH-Bereich. Aus thermodynamischen Gründen ist Cr(VI) im stark sauren pH-Bereich bei Vorhandensein von reaktiver organischer Substanz nicht stabil. Die Extrakte der Waldbodenproben wiesen außerdem starke Verfärbungen auf, die trotz einer Subtraktion der Eingenfärbung die kolorimetrische Bestimmung erschwerten. Auf die störenden Effekte der färbenden Stoffe vor allem bei stark saurer Bodenreaktion wird in Kap. 4.1.3 näher eingegangen.

b) $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert über ca. 7,5 bis 9,9

Im alkalischen Bereich bei $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von ca. 7,5 bis 9,9 wurde hingegen außer in den drei oben genannten Proben mit Cr(VI)-Gehalten von über 20 mg kg^{-1}



⊠ Wald:Org. Aufl. □ Wald:Min.bod. ○ Acker △ Grünland × Gärten + Sonderstandort

Abb. 8: a) Mobile Cr(VI)-Gehalte, b) OC-Gehalte und c) Cr-Gesamtgehalte der 116 Bodenproben aus NRW in Abhängigkeit von deren pH(CaCl₂)-Werten unter Berücksichtigung der Bodennutzung (Extraktion mittels DIN 19734; Messung mittels DPC-Methode)

Figure 8: a) Mobile Cr(VI) contents, b) OC contents, and c) total Cr contents of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia as a function of the pH(CaCl₂) values with regard to the land use (extraction using DIN 19734; measurement with the DPC method)

kein Cr(VI)-Gehalt oberhalb der BG festgestellt. Typische Beispiele hierfür sind die Bodenprobe L186/2 mit $0,11 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 9,9; Cr-Gesamtgehalt 306 mg kg^{-1}), die Bodenprobe S314/2 mit $< 0,04 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 9,5; Cr-Gesamtgehalt 560 mg kg^{-1}) und die Bodenprobe L39/4 mit $0,06 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 8,0; Cr-Gesamtgehalt 164 mg kg^{-1} ; Tab. 21 im Anhang). Die gesamten Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten über 7,5 stammten hauptsächlich von Sonderstandorten und wiesen Cr-Gesamtgehalte von 65,9 bis 4309 mg kg^{-1} und OC-Gehalte von 0,55 bis 15,0 % auf (Abb. 8b und c). Mit Eh-Werten von 0,36 bis 0,50 V lagen diese Bodenproben vorwiegend in einem für Cr(VI) stabilen Eh-pH-Bereich (Abb. 9). Bei Verwendung von $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Werten - anstelle von $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten - würden weitere Proben im Cr(VI)-Stabilitätsfeld liegen. Alle Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten über 7,5 enthielten Carbonate mit Gehalten von 0,32 bis 23,3 %, die möglicherweise die Reaktivität bzw. die Löslichkeit der organischen Substanz, z. B. durch Bildung von Ca-Humaten und Carbonat-Überzügen, beeinträchtigen könnten (PETTINE & CAPRI 2005a, b). Die Extrakte dieser Bodenproben wiesen deshalb auch keine starken Eigenfärbungen auf (Abb. 11, S. 66). Die alkalische Bodenreak-

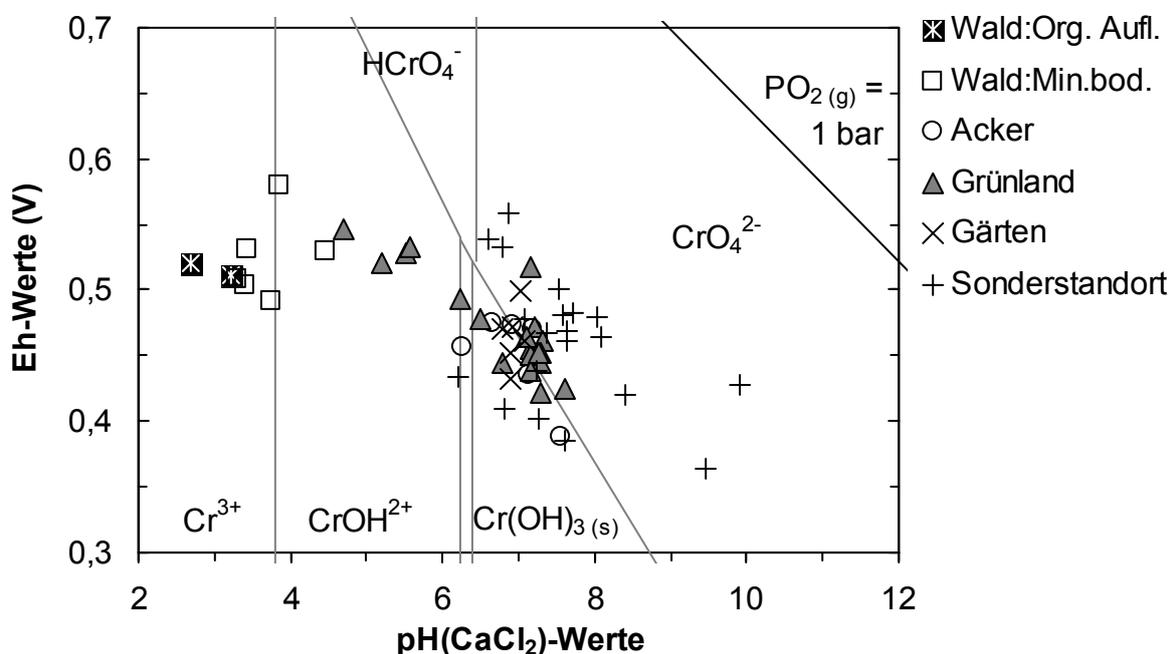


Abb. 9: Eh- und $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte von 59 Bodenproben aus NRW in einem vereinfachten Eh-pH-Diagramm für das System Cr-O-H (vgl. Abb. 3, S. 13)

Figure 9: Eh and $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ values of 59 soil samples from North Rhine-Westphalia in a simplified Eh-pH diagram for the system Cr-O-H (cf. figure 3, p. 13)

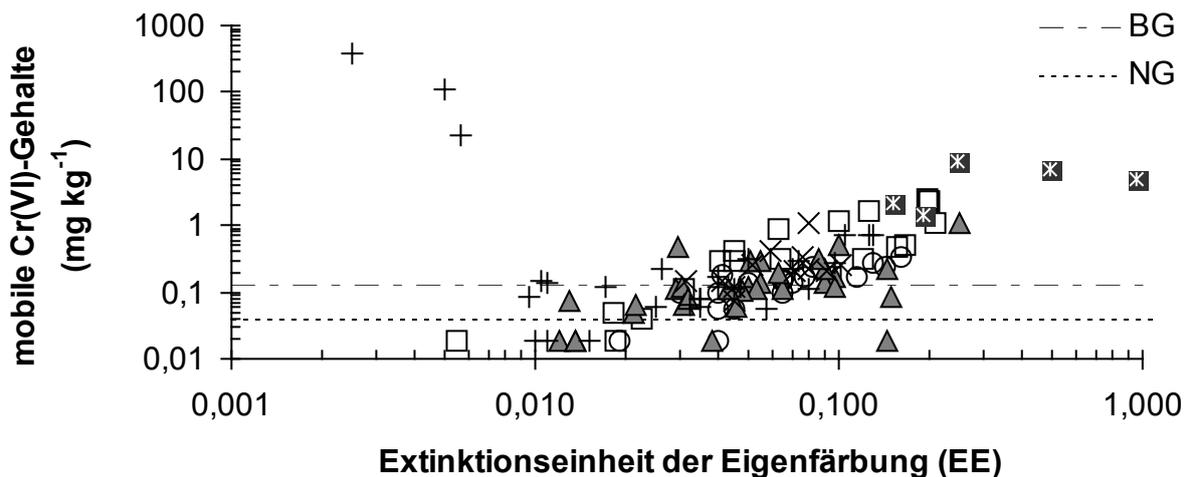
tion begünstigt zwar die Cr(VI)-Stabilität, bewirkte aber anscheinend keine nennenswerte Oxidation von vorhandenem Cr(III) zu Cr(VI) trotz hoher Cr-Gesamtgehalte.

c) pH(CaCl₂)-Wert zwischen 4,5 und 7,5

Bei Proben mit pH(CaCl₂)-Werten zwischen 4,5 und 7,5 wurden Cr(VI)-Gehalte von < 0,04 bis 1,12 mg kg⁻¹ gemessen, wobei die Proben mit Cr(VI)-Gehalten über 0,50 mg kg⁻¹ wiederum eine starke Eigenfärbung der Extrakte aufwiesen. Die Eh-Werte dieser Proben variierten von 0,40 bis 0,56 V, so dass sie nach ihren Eh-pH-Werten teils den Cr(III)- und teils den Cr(VI)-Stabilitätsfeldern zugeordnet werden können (Abb. 9). Bei Verwendung von pH(H₂O)-Werten - anstelle von pH(CaCl₂)-Werten - würde sich der Anteil der Bodenproben im Cr(VI)-Stabilitätsbereich erhöhen. Lediglich in fünf Bodenproben dieser pH-Gruppe wurden, ohne Störung durch färbende Stoffe, Cr(VI)-Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,13 bis 0,46 mg kg⁻¹ bestimmt (K302/4, S315/1, R1, U1, U2; Tab. 10, S. 67). Die pH(CaCl₂)-Werte dieser fünf Bodenproben lagen im Bereich von 6,5 bis 7,2, die Eh-Werte bei 0,48 bis 0,56 V, die OC-Gehalte bei 0,05 bis 9,91 % und die Cr-Gesamtgehalte bei 54,9 bis 883 mg kg⁻¹. In der Bodenprobe mit dem höchsten Cr-Gesamtgehalt von 25245 mg kg⁻¹ konnte kein Cr(VI) nachgewiesen werden (L98/1: pH(CaCl₂) 6,7; Tab. 21 im Anhang).

4.1.3 Einfluss der Eigenfärbung der Extrakte

In Abb. 10 sind die mittels DPC bestimmten mobilen Cr(VI)-Gehalte in Abhängigkeit von der Eigenfärbung der Extrakte dargestellt. Mit steigender Intensität der Eigenfärbung (steigende Extinktionseinheiten), die bei 550 nm ohne Reaktion mit Diphenylcarbazid (DPC) am Spektralphotometer gemessen wurde, nahmen generell die Cr(VI)-Gehalte zu. Die drei Bodenproben mit den höchsten Cr(VI)-Gehalten von 22,9, 108 und 379 mg kg⁻¹ wiesen dagegen keine sichtbare Eigenfärbungen auf, so dass die Cr(VI)-Messung bei diesen Proben offensichtlich nicht durch gelöste organische Substanzen gestört wurde. Die Eigenfärbung der Extrakte wurde dabei um so intensiver, je saurer und/oder humusreicher die Bodenproben waren. Vor allem die Humusaufgaben und Ah-Horizonte der Waldböden sowie die Ah-Horizonte der Grünlandböden wiesen hohe Humusgehalte und bei den Extrakten hohe Eigenfärbungen auf, so dass letztere auf gelöste Huminstoffe zurückgeführt werden können. Die ge-



☒ Wald:Org. Aufl. □ Wald:Min.bod. ○ Acker △ Grünland × Gärten + Sonderstandort

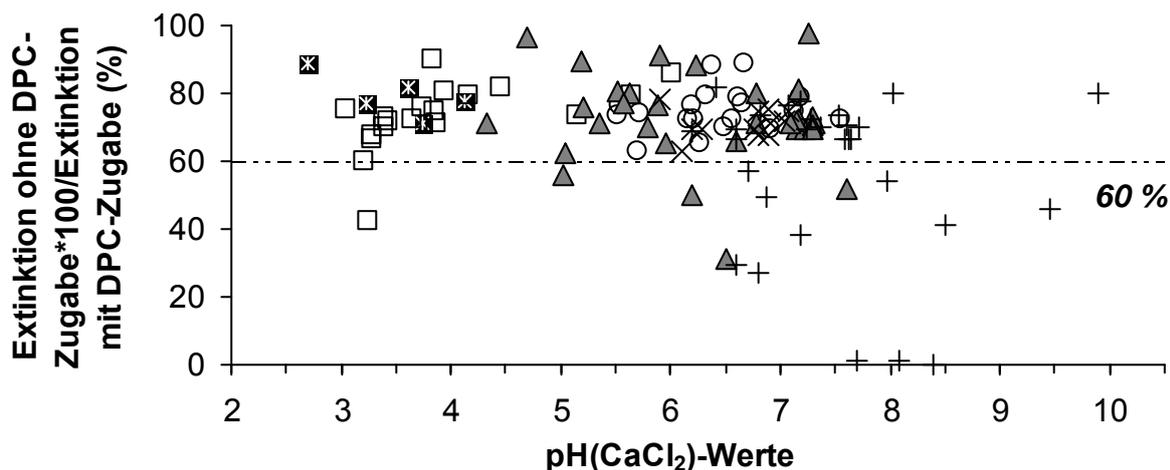
Abb. 10: Mobile Cr(VI)-Gehalte der 116 Bodenproben aus NRW in Abhängigkeit von der Eigenfärbung der Extrakte gemäß DIN 19734 (Cr(VI)-Bestimmung mittels DPC-Methode)

Figure 10: Mobile Cr(VI) contents of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia as a function of the background colour of the extracts according to DIN 19734 (Cr(VI) determination with the DPC method)

lösten Huminstoffe einschließlich extrahierter metall-organischen Komplexe wurden nach der Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung offenbar verändert und reagierten möglicherweise mit DPC. In jedem Fall absorbierten sie dann verstärkt das Licht bei 550 nm. Auf diese Weise führen die gelösten Huminstoffe zu falschen Cr(VI)-Analysen mit zu hohen Cr(VI)-Gehalten.

Eine wichtige Kenngröße für die Qualität der Cr(VI)-Bestimmung ist deshalb der Anteil der Eigenfärbung an der Gesamtextinktion, welcher sich über das Verhältnis der ohne und mit DPC-Zugabe ermittelten Extinktionen darstellen lässt. Anhand der Anteile der Eigenfärbung der Extrakte an der Gesamtextinktion von Bodenproben mit pH-Werten $> 7,7$, bei denen Cr(VI) als stabile Spezies vorlag (Tab. 10, S. 67), lässt sich zeigen, dass bei einem Anteil von $> 60\%$ keine verlässlichen Cr(VI)-Gehalte ermittelt werden können.

Wie Abb. 11 zeigt, wiesen die Bodenproben von Waldstandorten mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2) < 4,5$ bis auf zwei Proben, bei denen Cr(VI) nicht nachweisbar war, Anteile der Eigenfärbung an der Gesamtextinktion von 67 bis 89 % auf. Die Bodenproben von den anderen Standorten mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten über 4,5 zeigten infolge der hohen



⊗ Wald:Org. Aufl. □ Wald:Min.bod. ○ Acker △ Grünland × Gärten + Sonderstandort

Abb. 11: Prozentuale Anteile der Extinktion von Extrakten ohne DPC-Zugabe an der Extinktion mit DPC-Zugabe der 116 Bodenproben aus NRW in Abhängigkeit von deren pH(CaCl₂)-Werten

Figure 11: Extinction of the extracts without DPC addition in percent of the extinction with DPC addition of 116 soil samples as a function of the pH(CaCl₂) values

Gehalte an organischer Substanz ebenfalls meistens Werte von 60 bis 97 %. Allerdings ist der Anteil der Proben mit Werten unter 60 % in dieser pH-Gruppe deutlich höher. Insgesamt wurden lediglich bei 16 von 116 Bodenproben Anteile unter 60 % Eigenfärbung festgestellt, wobei nur acht dieser Bodenproben Cr(VI)-Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,13 mg kg⁻¹ aufwiesen. Damit ist die Cr(VI)-Analyse von Bodenproben nach DIN 19734 mit beträchtlichen Problemen behaftet.

Die bodenchemischen Eigenschaften und analytischen Kennwerte der acht Bodenproben mit bestimmbar Cr(VI)-Gehalten und einem Anteil der Eigenfärbung an der Gesamtextinktion von unter 60 % sind in Tab. 10 zusammengefasst. Die Cr(VI)-Gehalte schwankten zwischen 0,13 und 379 mg kg⁻¹, wobei fünf dieser acht Bodenproben Gehalte unterhalb von 0,50 mg kg⁻¹ aufwiesen. Bei einem Vergleich der mobilen Cr(VI)- und Cr_{gesamt}-Gehalte zeigte sich, dass beide Werte bei diesen Proben (bis auf Probe K302/4) relativ gut übereinstimmten. Damit wurde bei diesen Proben mit der GF-AAS-Analyse hauptsächlich Cr(VI) erfasst. Die Anteile der Eigenfärbung an der Gesamtextinktion betragen 0,1 % (379 mg Cr(VI) kg⁻¹) bis 49 % (0,31 mg Cr(VI) kg⁻¹). Es wurden pH(CaCl₂)-Werte von 6,5 bis 8,4 gemessen. Die Eh-Werte

Tab. 10: Mobile Cr(VI)-Gehalte (DPC-Methode) und mobile Cr_{gesamt}-Gehalte (GF-AAS-Messung) von acht Bodenproben sowie deren Farbintensität der Extrakte (Extinktion), Cr-Gesamtgehalte (Königswasseraufschluss; Cr_{KW}), pH-Werte, OC-Gehalte, CaCO₃-Gehalte und Belastungsursachen (Altlasten, Überschwemmungen und Schlacken)

Table 10: Mobile Cr(VI) contents (DPC method) and mobile Cr_{total} contents (GF-AAS measurement) of eight soil samples as well as the colour intensity of the extracts (extinction), total Cr contents (aqua regia; Cr_{KW}), pH values, OC contents, CaCO₃ contents, and contamination sources (industry/landfill, river sediments, and slag)

Probe	mobiles mobiles		Extinktion		Cr _{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr(VI)* 100/Cr _{KW} (%)	pH (CaCl ₂)	OC (%)	Ca- CO ₃	Belas- tungs- ur- sache
	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	Cr _{gesamt}	mit DPC	ohne DPC						
L188/b	379	362	3,016	0,003	4309	8,80	8,4	4,54	8,27	Altlasten
H1	108	105	0,378	0,005	122	88,5	7,7	0,55	10,0	Altlasten
R2	22,9	24,2	1,874	0,023	3666	0,62	8,1	2,78	13,0	Altlasten
K302/4	0,46	1,59	0,094	0,030	883	0,05	6,5	3,25	<0,01	Übersch.
R1	0,31	0,58	0,102	0,050	150	0,21	6,9	1,81	<0,01	Altlasten
S315/1	0,22	0,27	0,069	0,026	835	0,03	7,2	9,91	0,10	Schlacken
U1	0,15	0,16	0,039	0,011	54,9	0,27	6,8	0,06	0,13	Altlasten
U2	0,13	0,15	0,038	0,011	57,1	0,23	6,6	0,05	0,08	Altlasten

betragen 0,42 bis 0,56 V (nicht dargestellt). Die Proben wiesen OC-Gehalte von 0,05 bis 9,91 % und Cr-Gesamtgehalte zwischen 54,9 und 4309 mg kg⁻¹ auf. Sechs dieser Bodenproben enthielten bis zu 13 % Carbonate (CaCO₃). Die prozentualen Anteile der Cr(VI)-Fraktion am Cr-Gesamtgehalt variierten dabei von 0,03 bis 88,5 % (Median 0,25 %; Mittelwert 12,3 %). Sechs Bodenproben stammten von altlastverdächtigen Flächen und Altlastflächen, eine Bodenprobe von einer Deponie aus Schlacke (S305/1) und eine weitere Bodenprobe aus dem Unterboden einer stark mit Cr belasteten Überschwemmungsfläche (K302/4).

Somit lässt sich zusammenfassen, dass die Cr(VI)-Gehalte in den K₂HPO₄-Extrakten bei geringen Färbungen durch Huminstoffe zwar sehr sensitiv gemessen werden können (NG = 0,04, BG = 0,13 mg kg⁻¹); bei Anteilen der Eigenfärbungen an Gesamttextinktion von > 60 % treten dagegen beträchtliche Analysenfehler auf, durch die eine deutliche Überschätzung der Cr(VI)-Gehalte stattfindet. Die Vergleichsanaly-

sen von K_2HPO_4 -extrahiertem Cr(VI) und $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ zeigen, dass Cr(VI)-Gehalte bis nahezu 10 mg kg^{-1} mittels DPC gemessen wurden, obwohl $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte von nur 2 mg kg^{-1} extrahiert werden konnten (vgl. Abb. 8a, S. 62 und Abb. 12a, S. 72). Als weiteres Problem der Cr(VI)-Analyse ergibt sich, dass bei Cr(VI)-Gehalten bis $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ auch ohne störende Effekte der Eigenfärbung nach Literaturangaben nicht ausgeschlossen werden kann, dass das bestimmte Cr(VI) eventuell auf eine Oxidation von vorhandenem, reaktivem Cr(III) während der Extraktion zurückzuführen ist (HARZDORF 1987, VITALE et al. 1994, 1997a, HUO et al. 1998; Kap. 5.1.1). Insgesamt ergibt sich damit, dass die DPC-Methode nur bei relativ hohen Cr(VI)-Gehalten geeignet ist, Aussagen zur Höhe der Bodenbelastung zu machen.

Einfluss der Bodentrocknung

Von mehreren Autoren, z. B. BARTLETT & JAMES (1980), MAKINO et al. (2000) und TOMOYUKI et al. (2002), wurde berichtet, dass vor allem die Trocknung bei der Probenvorbereitung aufgrund einer Oxidation der organischen Substanz deren Löslichkeit erhöht. Dies lässt vermuten, dass die Trocknung möglicherweise auch einen Einfluss auf die Eigenfärbung der Extrakte und somit auf die Analyse der Cr(VI)-Gehalte in den humosen Bodenproben ausüben kann. Eigene Ergebnisse von 24 Bodenproben zeigten aber bei 20 Proben keine signifikanten Unterschiede zwischen „feldfrischen“ und „trockenen“ Bodenproben (RÜDEL et al. 2001). Nur bei vier stark mit Cr belasteten Bodenproben (K302/3, K302/4, K304/4 und K305/6; Tab. 11) traten größere Unterschiede auf. Die vier Bodenproben wiesen im getrockneten Zustand mobile Cr(VI)-Gehalte von $< 0,13$ bis $0,47 \text{ mg kg}^{-1}$ auf und im frischen Zustand von $0,57$ bis $1,42 \text{ mg kg}^{-1}$. Die Cr-Gesamtgehalte der vier Bodenproben betragen 883 bis 3644 mg kg^{-1} und die Mn-Gesamtgehalte 723 bis 1034 mg kg^{-1} . Die $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte lagen im Bereich von $6,4$ bis $7,7$ und die OC-Gehalte bei $2,10$ bis $8,66 \%$. Die Unterschiede der Cr(VI)-Gehalte zwischen feldfrischen und getrockneten Bodenproben können bei diesen Proben nur schwer interpretiert werden, da sowohl eine während der Extraktion stattfindende Cr(III)-Oxidation durch reaktives MnO_2 bei den feldfrischen Bodenproben als auch eine Cr(VI)-Reduktion durch trocknungsbedingt gelöste organische Substanz bei den getrockneten Bodenproben während der Extraktion möglich ist (Kap. 5.1.1).

Tab. 11: Mobile Cr(VI)- und mobile Cr_{gesamt}-Gehalte von 24 feldfrischen (frisch) und an der Luft getrockneten (trocken) Bodenproben sowie deren Gesamtgehalte an Cr und Mn (Königswasseraufschluss; Cr_{KW}, Mn_{KW}), pH-Werte, OC-Gehalte und Trockensubstanzgehalte der frischen Bodenproben (TS) (Extraktion mittels DIN 19734; Messung mittels DPC und ICP-OES)

Table 11: Mobile Cr(VI) and mobile Cr_{gesamt} contents of the 24 moist (frisch) and air-dried (trocken) soil samples as well as their total Cr and Mn contents (aqua regia; Cr_{KW}, Mn_{KW}), pH values, OC contents, and dry matter contents of moist soil samples (TS) (extraction using DIN 19734; measurement using the DPC method and ICP-OES)

Pr.- bez.	mobiles Cr(VI)		mobiles Cr _{gesamt}		Cr _{KW} (mg kg ⁻¹)	Mn _{KW} (mg kg ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	OC (%)	TS (%)
	frisch (mg kg ⁻¹)	trocken	frisch	trocken					
K300/1	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	219	1232	7,4	3,94	80,6
K300/2	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	27,0	558	7,4	0,45	84,1
K300/3	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	29,1	548	7,5	0,34	85,7
K301/1	0,29	0,25	1,29	1,47	1310	1589	5,5	6,36	74,7
K301/3	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	33,2	641	6,0	0,33	86,9
K302/1	0,19	0,23	1,55	1,41	1949	1168	5,6	7,37	74,5
K302/3	0,57	< 0,13	1,27	1,48	2192	1034	6,4	7,01	71,5
K302/4	1,37	0,46	1,88	1,83	883	1029	6,5	3,25	80,9
K303/1	0,53	0,50	< 0,5	< 0,5	578	1250	5,6	9,08	70,4
K303/2	0,21	0,19	< 0,5	< 0,5	925	1159	6,0	8,51	75,4
K303/3	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	62,9	981	5,2	1,08	92,3
K304/1	0,23	< 0,13	< 0,5	< 0,5	557	1138	5,9	8,67	64,1
K304/4	1,42	< 0,13	3,79	2,55	3231	784	7,4	8,66	58,0
K305/1	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	58,9	477	7,3	1,20	87,1
K305/4	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	593	627	7,3	2,19	85,4
K305/5	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	799	692	7,4	1,86	85,9
K305/6	0,66	< 0,13	0,77	0,88	3644	723	7,7	2,10	86,3
K306/1	0,91	1,32	< 0,5	< 0,5	10,3	73,3	3,4	2,50	77,5
K306/2	0,68	0,30	< 0,5	< 0,5	7,78	98,8	4,0	0,84	87,1
K306/3	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	27,3	197	3,3	5,07	88,3
K306/4	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	33,2	228	3,0	5,82	89,6
K306/5	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	56,8	362	3,2	5,75	89,3
K307/1	< 0,13	< 0,13	< 0,5	< 0,5	307	784	7,3	5,16	77,3
K307/4	< 0,17	< 0,17	< 0,5	< 0,5	41,7	216	7,4	0,98	90,4

Die mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte der 24 Bodenproben (Tab. 11) waren insgesamt höher als die vergleichbaren mobilen Cr(VI)-Gehalte, da bei der ICP-OES-Messung offenbar zusätzlich Cr(III) miterfasst wurde. Bei 23 Proben waren die mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte von feldfrischen und getrockneten Bodenproben im Rahmen der analytischen Schwankungen vergleichbar. Nur bei der Probe K304/4 wurde nach der Trocknung ein niedrigerer mobiler $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt gemessen wie dies auch bei den entsprechenden mobilen Cr(VI)-Gehalten festzustellen war. Die feldfrische Bodenprobe wies einen mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt von $3,79 \text{ mg kg}^{-1}$ auf und die getrocknete Bodenprobe $2,55 \text{ mg kg}^{-1}$ (K304/4). Die Ursachen hierfür liegen auch bei den mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten in den beschriebenen methodenbedingten Cr-Redoxreaktionen.

4.2 Mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte

4.2.1 Beziehungen zur Bodennutzung

Wie aus Tab. 12 zu entnehmen ist, wurden K_2HPO_4 -extrahierbare, mittels GF-AAS bestimmte mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte zwischen $< 0,01$ und 362 mg kg^{-1} gemessen. Der Median und der Mittelwert betragen $0,08$ und $4,45 \text{ mg kg}^{-1}$. Bei etwa der Hälfte der Bodenproben (46 %) lag der mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) von $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$. 90 % der ermittelten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte betragen weniger als $0,80 \text{ mg kg}^{-1}$. Etwa 97 % der Proben wiesen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte unter $2,02 \text{ mg kg}^{-1}$ auf. Wie bei den mittels DPC-Methode bestimmten Cr(VI)-Gehalten zeigten lediglich drei Bodenproben von Sonderstandorten deutlich erhöhte, fast mit den Cr(VI)-Gehalten identische mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte von $24,2$, 105 und 362 mg kg^{-1} (R2, H1 und L188/b; Tab. 10, S. 67).

Zwischen den verschiedenen Bodennutzungsarten stiegen die medianen mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte von $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ (Acker, $N = 19$) über $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ (Grünland, $N = 32$), $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ (Haus- und Kleingärten, $N = 12$) und $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ (Wald: Mineralböden, $N = 19$; Sonderstandorte, $N = 29$) auf $1,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (Wald: Organische Auflagen, $N = 5$) an. Der höchste und zweithöchste Medianwert wurden somit auf Wald- und Sonderstandorten beobachtet. Die restlichen Medianwerte von Acker, Grünland, Haus- und Kleingärten waren kleiner als bzw. gleich hoch wie die Bestimmungsgrenze von $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$. Die Maximalwerte für die einzelnen Bodennutzungsarten wurden jeweils auf einem stark sauren, humosen Waldstandort, auf durch Überschwemmungen belasteten Auensedimenten von Acker- und Grünlandstandorten

oder auf den durch Altlasten und Deponieablagerungen belasteten Flächen von Haus- und Kleingärten sowie auf Sonderstandorten beobachtet.

Bei einem Vergleich der Analysendaten der mobilen Cr(VI)- und Cr_{gesamt}-Gehalte ergaben sich infolge der methodischen Probleme bei der Cr(VI)-Analyse zum Teil deutlich abweichende Gehalte zwischen beiden Wertereihen. Damit verbunden waren auch unterschiedliche Verteilungen der Cr(VI)- und Cr_{gesamt}-Gehalte auf die verschiedenen Bodennutzungsarten.

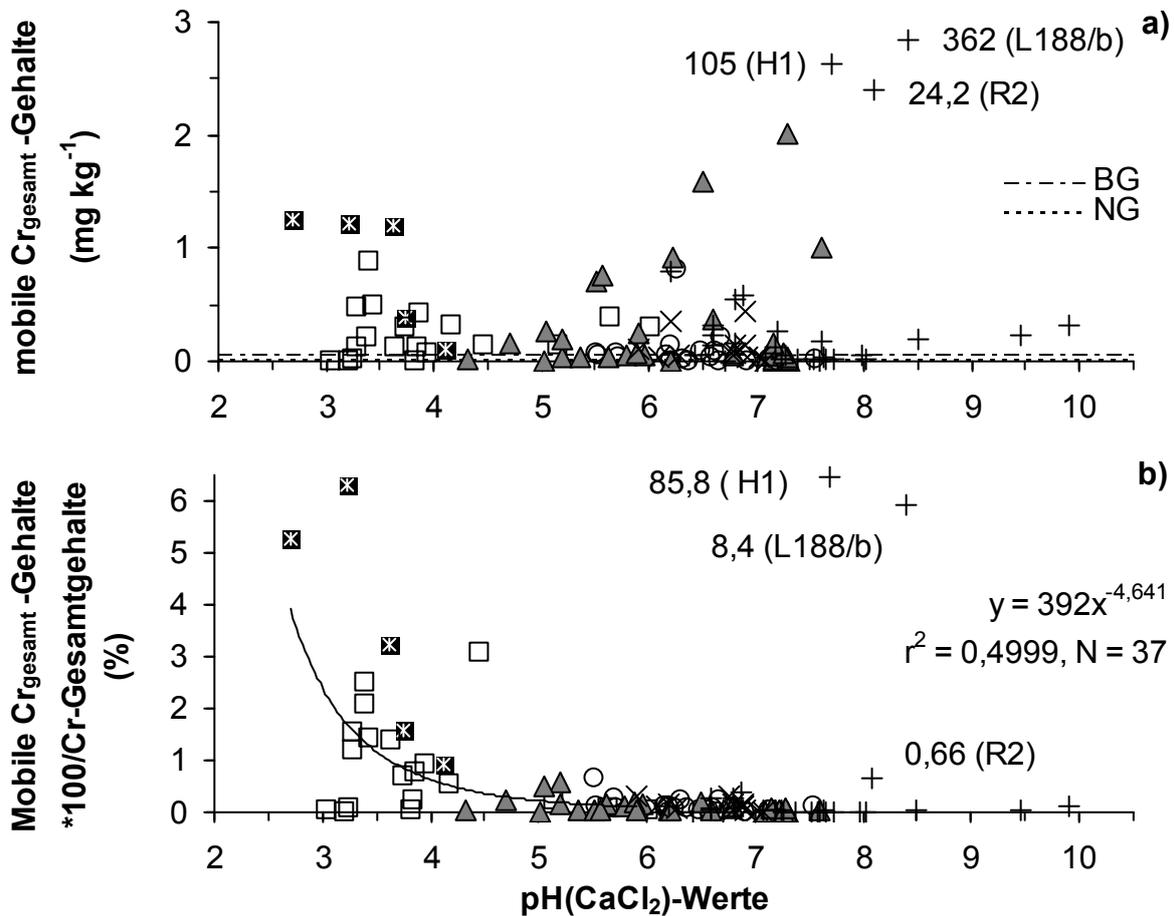
Tab. 12: Minima, 50. und 90. Perzentile, Maxima und Mittelwerte a) der mobilen Cr_{gesamt}-Gehalte und b) der Anteile der mobilen Cr_{gesamt}-Gehalte am Cr-Gesamtgehalt (Königswasserauflösung) der 116 Bodenproben aus NRW unter Berücksichtigung der Bodennutzung (Extraktion mittels DIN 19734; Messung mittels GF-AAS)

Table 12: Minima, 50. and 90. percentiles, maxima, and means of a) the mobile Cr_{total} contents and b) the mobile Cr_{total} contents in percent of the total Cr contents (aqua regia) of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia with regard to the land use (extraction using DIN 19734; measurement with GF-AAS)

	gesamte Proben	Wald: org. Aufl.	Wald: Min. bod.	Acker	Grünland	Haus- und Kleingärten	Sonderstandorte
N	116	5	19	19	32	12	29
a) mobile Cr _{gesamt} -Gehalte (mg kg ⁻¹)							
Min.	< 0,01	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
50. P.	0,08	1,20	0,15	(0,04)	(0,06)	0,07	0,15
90. P.	0,80	1,24	0,48	0,16	0,89	0,33	5,48
Max.	362	1,25	0,89	0,81	2,02	0,45	362
Mittel.	4,45	0,83	0,24	0,09	0,28	0,13	17,1
b) Anteile der mobilen Cr _{gesamt} -Gehalte am Cr-Gesamtgehalt (%)							
Min.	<0,01	0,94	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
50. P.	0,07	3,25	0,71	0,09	0,05	0,12	0,03
90. P.	1,28	5,88	2,16	0,25	0,18	0,28	0,44
Max.	85,8	6,29	3,09	0,66	0,57	0,32	85,8
Mittel.	1,19	3,47	0,88	0,12	0,10	0,13	3,33

4.2.2 Einfluss der bodenchemischen Eigenschaften

Aus Abb. 12a geht hervor, dass die in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte ein etwas anderes Bild als die mobilen Cr(VI)-Gehalte zeigen



\boxtimes Wald:Org. Aufl. \square Wald:Min.bod. \circ Acker \blacktriangle Grünland \times Gärten $+$ Sonderstandort

Abb. 12: a) Mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte und b) deren prozentuale Anteile am Cr-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss) der 116 Bodenproben aus NRW in Abhängigkeit von deren $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten unter Berücksichtigung der Bodennutzung (Extraktion mittels DIN 19734; Messung mittels GF-AAS; Regressionsgleichung nur für Proben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2) < 6,0$)

Figure 12: a) Mobile Cr_{total} contents and b) mobile Cr_{total} contents in percent of the total Cr contents (aqua regia) of 116 soil samples from North Rhine-Westphalia as a function of $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ with regard to the land use (extraction using DIN 19734; measurement with GF-AAS; regression equation for soil samples with $\text{pH}(\text{CaCl}_2) < 6.0$)

gen (vgl. Abb. 8a, S. 62). Außer bei drei Bodenproben mit mobilen Cr(VI)- bzw. mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten über 22,9 bzw. 24,2 mg kg^{-1} wurden bei weiteren Proben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von 5,5 bis 7,6 erhöhte mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte von 0,70 bis 2,02 mg kg^{-1} auf Grünlandstandorten festgestellt. Auch in sehr stark sauren Proben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten < 4 traten teilweise hohe mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte bis 1,25 mg kg^{-1} auf; dies waren jedoch deutlich niedrigere Werte als die entsprechenden mobilen Cr(VI)-Gehalte (vgl. Abb. 8a, S. 62). Die ermittelten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte waren jedoch für die meisten Bodenproben auf gelöstes Cr(III) zurückzuführen. Die Löslichkeit von Cr(III) in Böden steigt erst unter pH 4 bzw. 4,5 (BRÜMMER et al. 1991). Mit steigendem pH -Wert werden dann andererseits zunehmend organische Cr(III)-Komplexe gebildet (FISCHER et al. 1998), die wenigstens teilweise K_2HPO_4 -extrahierbar sein sollten und damit die hohen mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte zwischen $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 5,5 und 7,6 erklären könnten.

Da Cr(III) in Böden grundsätzlich sehr immobil ist (STICHER et al. 1987), lagen die prozentualen Anteile der K_2HPO_4 -extrahierbaren Cr-Fraktion (als Summe von mobilem Cr(VI) und Cr(III)) am Cr-Gesamtgehalt relativ niedrig (Tab. 12, S. 71 und Abb. 12b, S. 72). Die Spannweite der prozentualen Anteile bewegte sich zwar im Bereich von $< 0,01$ bis 85,8 %, aber der Median und der Mittelwert lagen mit 0,07 und 1,19 % deutlich im unteren Bereich des ganzen Spektrums. Ohne Berücksichtigung der Bodenproben von Waldstandorten mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten $< 4,5$ befanden sich die prozentualen Anteile der mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Fraktion am Cr-Gesamtgehalt meistens unter 1 % ($< 0,01$ bis 0,66 %). Lediglich in zwei Bodenproben von Sonderstandorten wurden extrem hohe Anteile von 8,4 und 85,8 % beobachtet (L188/b: mobiler $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt 362 mg kg^{-1} , Cr-Gesamtgehalt 4309 mg kg^{-1} ; H1: mobiler $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt 105 mg kg^{-1} , Cr-Gesamtgehalt 122 mg kg^{-1}). Bei einer weiteren Bodenprobe (R2, $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 8,2) von einem Sonderstandort betrug der prozentuale Anteil von mobilem $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ zwar nur 0,66 %, dem aber bei einem hohen Cr-Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss; 3666 mg kg^{-1}) ein ökologisch bedenklich hoher Gehalt an mobilem $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ bzw. mobilem Cr(VI) von 24,2 bzw. 22,9 mg kg^{-1} entsprach.

Insgesamt macht der Kurvenverlauf in Abb. 12b deutlich, dass der Anstieg der mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte bei $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten $< 4,5$ sehr stark der in diesem pH -Bereich ansteigenden Cr(III)-Löslichkeit ähnelt (LIEBE 1999). Dieser Zusammenhang wie auch die mit abnehmendem pH -Wert zunehmende thermodynamische Cr(III)-Stabilität (Abb. 3, S. 13) machen deutlich, dass es sich bei den relativ hohen mobilen

$\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Anteilen für die meisten Bodenproben zu einem beträchtlichen Anteil um mobiles Cr(III) handelt.

Waldstandorte wiesen aufgrund der niedrigen Cr-Gesamtgehalte (Königswasser-aufschluss; Abb. 8c, S. 62) und der relativ hohen mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte (K_2HPO_4 -Extraktion) relativ hohe prozentuale Anteile der mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Fraktion am Cr-Gesamtgehalt auf (bis 6,3 %, Abb. 12b). Bei Sonderstandorten waren trotz oder gerade wegen der extrem hohen Cr-Gesamtgehalte die prozentualen Anteile am niedrigsten (< 0,01 bis 0,39 %, mit Ausnahme der drei obengenannten Bodenproben mit den höchsten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten). Die Bodenprobe mit dem höchsten Cr-Gesamtgehalt von 25245 mg kg^{-1} enthielt dagegen kein mobiles $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ (< 0,01 mg kg^{-1}).

4.3 Vergleich der mobilen Chrom(VI)-Gehalte mit den mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten

In Abb. 13 sind die prozentualen Anteile der mobilen Cr(VI)-Gehalte an den mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten in Abhängigkeit vom mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt (a), vom $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert (b), vom Cr-Gesamtgehalt (Königswasser-aufschluss) (c) und vom OC-Gehalt der Bodenproben (d) dargestellt. Die prozentualen Anteile der mobilen Cr(VI)-Gehalte an den mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten lagen in einem sehr weiten Bereich von 5 bis ca. 800 %. Die sehr hohen bzw. sehr niedrigen prozentualen Anteile sind teilweise durch die nahe an der Bestimmungsgrenze (BG) liegenden niedrigen Gehaltsbereiche zu erklären (BG: 0,13 mg kg^{-1} für DPC-Methode, 0,07 mg kg^{-1} für GF-AAS-Messung). Darüber hinaus zeigte sich, dass die mobilen Cr(VI)-Anteile an den mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten Abhängigkeiten vom pH-Wert und Cr-Gesamtgehalt der Bodenproben aufwiesen. Die Proben, deren mobile Cr(VI)- bzw. $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen, wurden bei den Darstellungen nicht berücksichtigt.

a) Höhere mobile Cr(VI)-Gehalte als mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte

Bei Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten unter etwa 4,5, die in der Regel von unbelasteten Waldstandorten stammten, lagen die mobilen Cr(VI)-Gehalte um mehr als 100 % höher als die mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte (prozentuale Anteile über 200 %; N = 15; Abb. 13b). Die ermittelten mobilen Cr(VI)-Gehalte betragen 0,29 bis 9,23 mg kg^{-1}

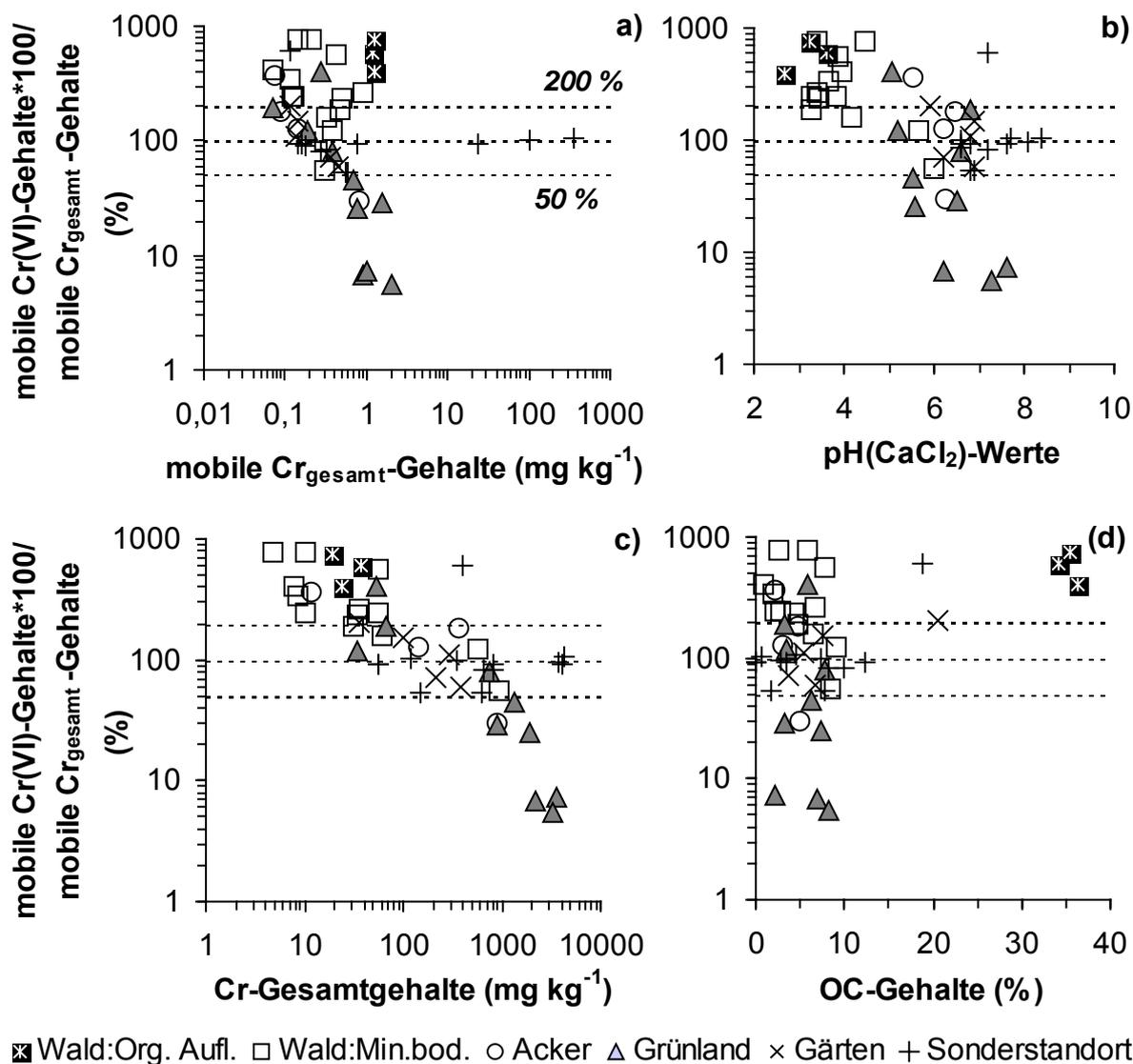


Abb. 13: Prozentuale Anteile der mobilen Cr(VI)-Gehalte (DPC-Methode) an den mobilen Cr_{gesamt}-Gehalten (GF-AAS-Messung) in Abhängigkeit von a) den mobilen Cr_{gesamt}-Gehalten, (b) den pH(CaCl₂)-Werten, (c) den Cr-Gesamtgehalten (Königswasseraufschluss) und (d) den OC-Gehalten der untersuchten 47 Bodenproben (nur Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,13 mg kg⁻¹ (DPC) und 0,07 mg kg⁻¹ (GF-AAS))

Figure 13: Mobile Cr(VI) contents (DPC method) in percent of the mobile Cr_{total} contents (GF-AAS measurement) as a function of a) mobile Cr_{total} contents, b) pH(CaCl₂), c) total Cr contents (aqua regia), and d) OC contents of the investigated 47 soil samples (only values above the quantification limits of 0.13 mg kg⁻¹ (DPC) and 0.07 mg kg⁻¹ (GFAAS))

und die mobilen Cr_{gesamt}-Gehalte 0,07 bis 1,25 mg kg⁻¹ (Abb. 13a). Die Cr-Gesamtgehalte dieser Proben waren mit Werten von 4,70 bis 62,5 mg kg⁻¹ relativ

niedrig, und die OC-Gehalte lagen im Bereich von 0,84 bis 36,3 % (Abb. 13c und d).

Da die GF-AAS-Messung messtechnisch ohne Unterscheidung zwischen Cr(III) und Cr(VI) das gesamte Cr im Extrakt erfasst, sollten bei richtiger kolorimetrischer Cr(VI)- und GF-AAS-Analyse Gehalte an mobilem Cr_{gesamt} ermittelt werden, die größer oder gleich den kolorimetrisch bestimmten mobilen Cr(VI)-Gehalten sind. Diese Ergebnisse weisen daher wiederum auf fehlerhafte Positiv-Analysen bei der DPC-Methode hin. In diesem Fall sind die mittels GF-AAS bestimmten mobilen Cr_{gesamt} -Gehalte als richtiger anzusehen. Jedoch dürfen die ermittelten mobilen Cr_{gesamt} -Gehalte für diese stark sauren und humosen Bodenproben nicht als mobiles Cr(VI), sondern müssen eher als mobiles Cr(III) interpretiert werden. Da die Extraktion im alkalischen Milieu stattfand und das anorganische Cr(III) in diesem Milieu normalerweise ausfällt (RAI et al. 1987), ist davon auszugehen, dass das erfasste Cr(III) organisch gebunden vorlag, in diesem Fall vermutlich mit K_2HPO_4 -extrahierbaren Fulvo- und Huminsäuren komplexiert. BARTLETT & KIMBLE (1976a) haben ebenfalls berichtet, dass das organisch komplexierte Cr(III) durch K_2HPO_4 zum Teil extrahiert werden kann (vgl. Kap. 5.1.3).

b) Niedrigere mobile Cr(VI)-Gehalte als mobile Cr_{gesamt} -Gehalte

Bei sieben Bodenproben betragen die mobilen Cr(VI)-Gehalte weniger als 50 % der mobilen Cr_{gesamt} -Gehalte (L99/1, K301/1, K302/1, K302/3, K302/4, K304/4, K305/6; Abb. 13a). Die mobilen Cr(VI)-Gehalte waren mit Werten von 0,06 bis 0,46 $mg\ kg^{-1}$ relativ niedrig, die mobilen Cr_{gesamt} -Gehalte dagegen mit Werten von 0,70 bis 2,02 $mg\ kg^{-1}$ relativ hoch. Die pH($CaCl_2$)-Werte variierten zwischen 5,5 und 7,6, die OC-Gehalte zwischen 2,1 und 8,2 % (Abb. 13b und 13d). Die Cr-Gesamtgehalte (Königswasser) waren mit Werten von 876 bis 3644 $mg\ kg^{-1}$ extrem hoch (Abb. 13c). Diese Bodenproben stammten aus den durch Überschwemmungen belasteten Grünlandstandorten (N= 6) und einem Ackerstandort (N = 1).

Die im Vergleich zu den mobilen Cr(VI)-Gehalten um ein teilweise mehrfaches höheren mobilen Cr_{gesamt} -Gehalte sind ebenfalls durch die Existenz löslicher Organo-Cr(III)-Komplexe zu erklären (Kap. 4.1.3 und 5.1.3). Die Bildung bzw. die Löslichkeit von organischen Cr(III)-Komplexen wird vermutlich durch steigende pH-Werte, hohe Gehalte an organischer Substanz und extrem hohe Cr-Gesamtgehalte begünstigt (JAMES & BARTLETT 1983a, FUKUSHIMA et al. 1995, BOIS et al. 2003). In diesem Fall

kann die GF-AAS-Messung gegenüber der DPC-Methode zu einem positiven Fehler bezüglich der Cr(VI)-Gehalte führen, falls die DPC-Methode Cr(VI) ohne Störungen durch färbende Huminstoffe erfasst hat. Lediglich bei einer Probe K302/4 betrug der Anteil der Eigenfärbung an der Gesamtaborption weniger als 60 % (mobiler Cr(VI)-Gehalt: $0,46 \text{ mg kg}^{-1}$; mobiler $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt: $1,59 \text{ mg kg}^{-1}$). Der hohe Anteil der Eigenfärbung an der Gesamtextinktion bei den übrigen Bodenproben weist drauf hin, dass es sich bei den ermittelten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten vermutlich um gelöste Organo-Cr(III)-Komplexe handelte.

c) Gleich hohe mobile Cr(VI)-Gehalte und mobile $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte

Für die meisten Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten über etwa 4,5 waren die ermittelten Cr(VI)-Gehalte mehr oder weniger ähnlich hoch wie die ermittelten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte (prozentualer Anteil zwischen 50 bis 200 %; $N = 24$; Abb. 13a). Die mobilen Cr(VI)-Gehalte betragen $0,13$ bis 379 mg kg^{-1} und die mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte $0,07$ bis 362 mg kg^{-1} . Die $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte variierten von 5,2 bis 8,4, und die Cr-Gesamtgehalte von 35 bis 4309 mg kg^{-1} (Abb. 13b und 13c). Die OC-Gehalte lagen im Bereich von 0,05 bis 20,6 % (Abb. 13d). Am häufigsten vertreten waren in dieser Gruppe die Bodenproben von Sonderstandorten. Sie wiesen Cr(VI)-Gehalte auf, die fast identisch mit den mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten waren (medianer prozentualer Anteil 93 %; $N = 12$). Damit könnte die Analyse der mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte mittels GF-AAS für diese Gruppe die Analyse der mobilen Cr(VI)-Gehalte mittels DPC-Methode ersetzen. Jedoch ist zu beachten, dass die Interpretation der gemessenen mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte als mobile Cr(VI)-Gehalte problematisch ist. Wie bereits in Kap. 4.1.3 dargelegt wurde, konnten nur bei sieben Bodenproben aus dieser Gruppe die Cr(VI)-Gehalte ohne Störungen durch gelöste Huminstoffe bestimmt werden.

Somit kann zunächst zusammenfassend festgestellt werden, dass aufgrund der methodenbedingten Unsicherheit der DPC-Methode die mittels GF-AAS bestimmten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte teilweise besser zur Beschreibung der Cr(VI)-Belastung der untersuchten Kulturböden und Sonderstandorte geeignet sind. Allerdings geben die mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte als Summe von K_2HPO_4 -extrahiertem mobilem Cr(III) und Cr(VI) Werte an, die nur bedingt als mobile Cr(VI)-Gehalte der Böden interpretiert werden dürfen. Es ist in jedem Fall zu empfehlen, die K_2HPO_4 -extrahierbaren Cr-Gehalte sowohl auf mobiles Cr(VI) (DPC-Methode) als auch auf mobiles $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ (GF-

AAS-Messung) zu untersuchen und anhand der Eigenfärbungen der Extrakte sowie der pH-Werte der Bodenproben auf ihre Plausibilität zu prüfen.

4.4 Abschließende Betrachtungen zur Chrom(VI)-Belastung nordrhein-westfälischer Böden

Unter Berücksichtigung der Cr-Gesamtgehalte (Cr_{KW} ; Königswasseraufschluss) und der für Cr_{KW} gemäß BBodSchV (1999) festgelegten Vorsorgewerte, die in Abhängigkeit von der Bodenart für Sand-, Lehm/Schluff- und Tonböden jeweils 30, 60 und 100 mg Cr_{KW} kg^{-1} Boden betragen, wiesen 75 von 111 (ohne organische Auflagen) der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bodenproben von NRW (68 %) Cr-Gesamtgehalte über den Vorsorgewerten auf. Die Cr_{KW} -Prüfwerte der BBodSchV (1999) für den Wirkungspfad Boden-Mensch betragen je nach Bodennutzung 200 mg kg^{-1} für Kinderspielflächen, 400 mg kg^{-1} für Wohngebiete und 1000 mg kg^{-1} für Park- und Freizeitanlagen sowie Industrie- und Gewerbeflächen. Diese Prüfwerte wurden bei 8 der 29 Bodenproben von Sonderstandorten (28 %) in Abhängigkeit von der Nutzung überschritten. Diese Aussagen ermöglichten jedoch keine flächenrepräsentativen Rückschlüsse (vgl. LIEBE et al. 1997).

Zur Beurteilung der Bodenbelastungen durch Chrom müssen neben den Cr-Gesamtgehalten jedoch aufgrund der stark toxischen Wirkung von Cr(VI) auch die mobilen Cr(VI)-Gehalte der Böden bewertet werden. Der Vergleich der mobilen Cr(VI)-Gehalte mit den mobilen Cr_{gesamt} -Gehalten bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Eigenfärbungen der Extrakte zur kolorimetrischen Cr(VI)-Bestimmung zeigte, dass ein K_2HPO_4 -extrahierbarer Gehalt an mobilem Cr(VI) bis ca. 10 mg kg^{-1} bei Bodenproben, deren Eigenfärbungen der Extrakte über 60 % der Gesamtextinktion ausmachten, dahingehend interpretiert werden muss, dass kein mobiles Cr(VI) in diesen Proben analytisch nachweisbar war. Somit sind die meisten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 116 Bodenproben bis auf acht im Hinblick auf eine Cr(VI)-Belastung als unbedenklich anzusehen. Bei acht Bodenproben wurden Cr(VI)-Gehalte von 0,13 mg kg^{-1} (Bestimmungsgrenze) bis 379 mg kg^{-1} ermittelt, ohne dass störende Effekte der Eigenfärbungen auftraten. Fünf dieser Bodenproben wiesen Cr(VI)-Gehalte von 0,13 bis 0,46 mg kg^{-1} auf und stammten von mit Cr(VI) belasteten Altlastflächen und altlastverdächtigen Flächen (R1, U1 und U2) bzw. einem stark mit Cr belasteten Unterboden einer Überschwemmungsfläche von Flussauen (K302/4)

sowie einem mit Cr belasteten Deponieboden aus Schlacke (S305/1). Für die restlichen drei Bodenproben mit Cr(VI)-Gehalten von 23, 108 und 379 mg kg⁻¹ ist mit Sicherheit von einer bedenklichen Cr(VI)-Belastung auszugehen. Diese drei Bodenproben entstammten einem ehemaligen Chromateich von einer Chemieanlage (R2) und einer Cr(VI)-belasteten Altlastfläche (L188/b) sowie einer Altablagerung (H1).

Nach ökotoxikologischen Untersuchungen von RÜDEL et al. (2001) betragen die EC₅₀-Werte für mobiles Cr(VI) bei Mikroorganismen (50 %-ige Hemmung der Ammoniumoxidase-Aktivität) 1 mg Cr(VI) kg⁻¹ für einen sandigen Boden bzw. 3 mg Cr(VI) kg⁻¹ für einen lehmigen Boden. Für die Regenwürmerart, *Eisenia foetida*, ergaben sich LC₅₀-Werte (50 %-ige Mortalität) von 5 mg Cr(VI) kg⁻¹ für einen sandigen Boden bzw. 15 mg Cr(VI) kg⁻¹ für einen lehmigen Boden. Die Biomassebildung von *Brassica rapa* reagierte auf Cr(VI) deutlich empfindlicher als die von *Avena sativa*. Die EC₅₀-Werte betragen für *Brassica rapa* 5 bzw. 3 mg Cr(VI) kg⁻¹ und für *Avena sativa* 36 bzw. 35 mg Cr(VI) kg⁻¹, jeweils für einen sandigen und lehmigen Boden. Anhand dieser Ergebnisse kann festgestellt werden, dass der bei weitem überwiegende Anteil der untersuchten Bodenproben keine oder nur eine sehr geringe Cr(VI)-Belastung aufweist. Nur drei von 116 Bodenproben (ca. 3 %) müssen mit mobilen Cr(VI)-Gehalten von 23 bis 379 mg kg⁻¹ als deutlich bis stark belastet bezeichnet werden. Eine genauere Beurteilung der Cr(VI)-Gehalte in Böden anhand gesetzlicher Vorgaben ist bis jetzt nicht möglich, da bisher toxikologisch begründete Grenzwerte fehlen. Nur für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser kann der Prüfwert von 0,008 mg Cr(VI) l⁻¹ für Sickerwasser im Übergangsbereich von der ungesättigten zur wasser-gesättigten Zone verwendet werden (BBodSchV 1999). Bei der bekannten hohen Mobilität von Cr(VI) in Böden schwach saurer bis alkalischer Reaktion sind die drei Bodenproben auch unter dem Aspekt der Grundwasserbelastung als kritisch zu beurteilen.

In humosen Oberbodenproben der untersuchten Kulturböden herrschten infolge der Anwesenheit von organischer Substanz meistens Cr(VI)-reduzierende Bedingungen, so dass die Cr(VI)-Reduktion im Vergleich zur Cr(III)-Oxidation bevorzugt erfolgen kann. Die meisten Bodenproben von belasteten Sonderstandorten enthielten ebenfalls relativ hohe Gehalte an organischer Substanz und sehr niedrige bzw. nicht bestimmbare Gehalte an Cr(VI) trotz hoher Cr-Gesamtgehalte und hoher pH-Werte. Deshalb kann auch auf diesen Standorten von einer fehlenden bzw. sehr geringen Cr(III)-Oxidation ausgegangen werden. Bei einigen Unterbodenproben mit relativ ge-

ringem OC-Gehalt und oxidierend wirkenden Bodenbestandteilen wie Mn(III, IV)-Oxiden wurden analytisch sicher bestimmbare mobile Cr(VI)-Gehalte beobachtet (z. B. K302/4: 0,46 mg Cr(VI) kg⁻¹; Tab. 10, vgl. Tab. 11). Diese Cr(VI)-Gehalte können jedoch bereits an Ort und Stelle in den Unterböden mit hohem Oxidationspotential durch eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) gebildet worden sein. Allerdings ist auch eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) während der K₂HPO₄-Extraktion von Unterbodenproben möglich. Dies führte z. B. nach einer Zugabe von löslichem Cr(III) (500 mg kg⁻¹) zu Bodenproben, wie in Kap. 5.1.1 gezeigt wird, zu Cr(VI)-Gehalten bis ca. 5 mg kg⁻¹.

5 ÜBERPRÜFUNG UND MODIFIZIERUNG DER ANALYSEN METHODE FÜR MOBILES CHROM(VI) IN BÖDEN

Die DIN-Methode 19734 (1999) zur Analyse der mobilen Cr(VI)-Anteile in Böden ist, wie bereits in Kap. 4 erwähnt wurde, zum Teil mit Problemen behaftet. In diesem Kapitel werden die Einflussfaktoren, die zu fehlerhaften Cr(VI)-Analysen führten, überprüft. Abschließend werden Möglichkeiten zur Verbesserung der DIN-Methode vorgeschlagen und als „modifizierte DIN-Methode“ vorgestellt.

5.1 Überprüfung der DIN 19734

Zur Überprüfung der Richtigkeit der DIN-Methode (19734) wurden aus dem Bestand der untersuchten 116 Bodenproben zunächst acht Bodenproben unterschiedlicher Gehalte an organischer Substanz und variierender pH-Werte mit unterschiedlichen mobilen Cr(VI)-Gehalten ausgewählt und mittels Cr(III)- und Cr(VI)-Aufstockung unter Verwendung der DIN 19734 kolorimetrisch auf ihre mobilen Cr(VI)-Gehalte untersucht (Kap. 5.1.1). Die Cr(VI)-Wiederfindung nach zehnminütiger Cr(III)-Aufstockung sollte dabei Aufschluss darüber geben, ob das in löslicher Form zugegebene Cr^{3+} durch die Bodenbestandteile bzw. das verwendete Fällungsmittel ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) während der Extraktion vollständig adsorbiert bzw. ausgefällt oder ob es durch oxidierende Bodenbestandteile zum Teil zu Cr(VI) oxidiert wurde und dann die Cr(VI)-Analyse verfälschte. Die Cr(VI)-Wiederfindung nach zehnminütiger Cr(VI)-Aufstockung sollte dann Auskunft darüber geben, ob das frisch zugegebene Cr(VI) in einer extrahierbaren Form erhalten blieb und vollständig bei der Messung erfasst wurde oder ob es durch Einwirkung bodeneigener Stoffe bzw. durch das Extraktionsmilieu zu dreiwertigem Chrom reduziert und ausgefällt wurde. In letzterem Fall kann davon ausgegangen werden, dass dann auch in den Bodenproben enthaltenes Cr(VI) nicht erfasst werden kann.

Als nächstes wurden vier der acht Bodenproben, die bereits mittels Aufstockungsmethode nach der DIN-Methode untersucht worden waren, vergleichend ohne Behandlung mit Sulfid- und Hypochlorit nach der auf diese Weise „vereinfachten DIN-Methode“ kolorimetrisch auf ihre mobile Cr(VI)-Gehalte untersucht. Damit sollte festgestellt werden, in welchem Umfang sich der Zusatz von Sulfid (Na_2SO_3) als Redoxstabilisator und dessen anschließende Oxidation durch Hypochlorit (NaOCl) während der Extraktion auf die Cr(VI)- bzw. Cr(III)-Stabilität auswirkten (Kap. 5.1.2). Zusätzlich

wurden die Extrakte mittels GF-AAS auf ihre mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte untersucht, um zu überprüfen, ob zugesetztes Cr(III) bzw. durch Reduktion neu gebildetes Cr(III) neben dem Cr(VI) im Extrakt vorlag.

Abschließend wurden neun stark humose bis äußerst humose Bodenproben ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 3,4 - 7,6), die sowohl unbelastet als auch stark mit Cr belastet waren, ohne Aufstockung mittels Kolorimetrie und GF-AAS auf ihre mobilen Cr(VI)- bzw. $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte untersucht, um den Einfluss gelöster Huminstoffe auf die kolorimetrische Cr(VI)-Bestimmung sowie auf die Löslichkeit und Stabilität von Cr(III) genauer zu untersuchen (Kap. 5.1.3). Drei der hierfür verwendeten Bodenproben waren bis zum Untersuchungszeitpunkt mehrere Jahre trocken gelagert worden (Pr.-Bez. L64/2, L66/2 und L99/1; Tab. 15). Weitere sechs Bodenproben wurden unmittelbar nach der Probenentnahme, -trocknung und -aufbereitung zur Untersuchung verwendet (Pr.-Bez. K302/1, K302/3, K302/4, K304/4, K305/6; Tab. 15).

5.1.1 Chrom(III)-Oxidation und Chrom(VI)-Reduktion

Wie aus Tab. 13 hervorgeht, enthielten sieben der acht Bodenproben Cr(VI)-Gehalte unterhalb oder eben oberhalb der Bestimmungsgrenze ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$); nur die Bodenprobe R2 wies einen höheren Cr(VI)-Gehalt von $22,9 \text{ mg kg}^{-1}$ auf. Nach den jeweiligen Aufstockungen mit Cr(III) und Cr(VI) erfolgten die Cr(III)-Ausfällung sowie die Cr(VI)-Wiederfindung nicht immer vollständig, stattdessen wurde eine Oxidation von Cr(III) sowie eine Reduktion von Cr(VI) festgestellt. Bezüglich der beobachteten Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Reduktion konnten die untersuchten Bodenproben in Abhängigkeit von ihren Bodeneigenschaften (pH, OC, Carbonate) in drei Gruppen zusammengefasst werden. Wie im Folgenden beschrieben wird, verursachte die erste Gruppe weder Cr(III)-Oxidation noch Cr(VI)-Reduktion (R2), die zweite Gruppe sowohl Cr(III)-Oxidation als auch Cr(VI)-Reduktion (L39/4, R1, Bv) und die dritte Gruppe keine feststellbare Cr(III)-Oxidation, aber starke Cr(VI)-Reduktion (L53/1, L89/1, Ah/Ap, L80/1).

a) Weder Cr(III)-Oxidation noch Cr(VI)-Reduktion (redoxinaktive Bodenmatrix)

Die Bodenprobe R2 ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 8,1; OC 2,78 %; CaCO_3 13,0 %; Tab. 13) zeigte einen recht hohen Cr(VI)-Gehalt von $22,9 \text{ mg kg}^{-1}$. Das zudosierte Cr(III) (500 mg kg^{-1}) wurde nahezu vollständig ausgefällt (R2+Cr(III): $23,4 \text{ mg kg}^{-1}$), so dass keine signifi-

Tab. 13: Mobile Cr(VI)-Gehalte in acht Bodenproben mit und ohne Aufstockung mit Cr(III) und Cr(VI) sowie ausgewählte Bodenkennwerte (Cr-Gesamtgehalte (Königswasseraufschluss; Cr_{KW}), pH, $CaCO_3$ und OC) (Aufstockung 10 min vor der Extraktion mit $500 \text{ mg Cr(III) kg}^{-1}$ als $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ -Lösung und $10 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ als $K_2Cr_2O_7$ -Lösung; Extraktion nach der DIN-Methode 19734; Messung kolorimetrisch mittels DPC-Methode; SD: Standardabweichung; Werte in () liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze; N = 2 - 5)

Table 13: Mobile Cr(VI) contents in eight soil samples with and without spiking with Cr(III) and Cr(VI) as well as soil characteristics (total Cr contents (aqua regia; Cr_{KW}), pH, $CaCO_3$, and OC) (Spiking 10 min before the extraction with $500 \text{ mg Cr(III) kg}^{-1}$ as $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ solution and $10 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ as $K_2Cr_2O_7$ solution; extraction using the DIN method 19734; measurement colorimetric using the DPC method; SD: standard derivation; values in () are under the quantification limit; N = 2 - 5)

Pr.- Bez.	DIN 19734 und Kolorimetrie (DPC)						Bodeneigenschaften			
	ohne Aufstockung		nach Cr(III)-Aufstockung		nach Cr(VI)-Aufstockung		Cr_{KW} (mg kg^{-1})	pH ($CaCl_2$)	Ca- CO_3 (%)	OC (%)
	Cr(VI) (mg kg^{-1})	SD	Cr(VI) (mg kg^{-1})	SD	Cr(VI) (mg kg^{-1})	SD				
R2	22,9	0,50	23,4	0,54	32,8	0,42	3666	8,1	13,0	2,78
L39/4	(0,07)	0,00	1,47	0,61	8,47	0,03	164	8,0	3,76	4,55
R1	0,31	0,05	5,24	0,33	8,42	0,02	150	6,9	<0,1	1,81
Bv	(0,03)	0,00	1,66	0,26	8,87	0,10	20,8	6,2	<0,1	0,35
L53/1	0,24	0,04	0,20	0,02	2,77	0,28	35,3	5,9	0,27	20,6
L89/1	0,22	0,04	0,28	0,08	4,96	0,02	26,4	5,6	<0,1	2,78
Ah/Ap	0,17	0,10	0,39	0,11	6,23	0,11	21,4	5,2	<0,1	1,53
L80/1	0,25	0,12	0,23	0,00	3,17	0,03	33,7	5,2	<0,1	3,51

kante Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) stattfand. Dies weist darauf hin, dass der für die Probe ermittelte Cr(VI)-Gehalt von $22,9 \text{ mg kg}^{-1}$ nicht durch Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) während der Extraktion und der weiteren Behandlungen gebildet wurde. Die Wiederfindung des zudosierten Cr(VI) (10 mg kg^{-1}) erfolgte trotz der Anwesenheit von organischer Substanz ebenfalls vollständig ($R2+Cr(VI)$: $32,8 \text{ mg kg}^{-1}$).

Daraus ergab sich, dass weder eine Cr(III)-Oxidation noch eine Cr(VI)-Reduktion durch die Bodenmatrix bzw. das Extraktionsmilieu verursacht wurden. Diese gegenüber Redoxreaktionen inaktive Bodenmatrix ist durch einen alkalischen pH-Wert, ho-

hen Carbonatgehalt und mittleren OC-Gehalt gekennzeichnet. Die Carbonate können infolge der Bildung von stabilen Ca-Humaten und von Carbonat-Überzügen die Reaktivität der Mineraloberflächen und der organischen Substanz vermindern, so dass der Transfer von Elektronen zwischen Cr(III) und Mn(IV)-Oxiden bzw. Cr(VI) und organischen Substanzen verlangsamt wird (GINDER-VOGEL et al. 2005, PETTINE & CAPRI 2005a).

b) Sowohl Cr(III)-Oxidation als auch Cr(VI)-Reduktion (redoxreaktive Bodenmatrix)

Bei den Bodenproben L39/4, R1 und Bv (pH(CaCl₂) 6,2 bis 8,0; OC 0,35 bis 4,55 %; CaCO₃ < 0,1 bis 3,76 %; Tab. 13) wurde nach der Cr(III)-Aufstockung ein Cr(VI)-Gehalt von 1,47 bis 5,24 mg kg⁻¹ festgestellt. Damit konnte das zudosierte Cr(III) infolge einer teilweisen Oxidation zu Cr(VI) nicht vollständig ausgefällt werden. Eine Störung der Analysen durch eine Eigenfärbung der Extrakte war für die Proben nicht gegeben. Die stattgefundenen Cr(III)-Oxidation wurde bei Bodenproben mit schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Werten beobachtet. Dabei war die Cr(III)-Oxidation im neutralen pH-Bereich am höchsten (pH 6,9 bei R1), wie in Kap. 7 noch näher dargestellt wird. Außerdem stellte sich heraus, dass nur frisch zugeführtes Cr(III), aber nicht das bereits in den Proben enthaltene und z. B. in Mineralen festgelegte Cr(III), zu Cr(VI) oxidiert wurde, da die Bodenproben selber keinen bzw. einen sehr geringen Cr(VI)-Gehalt aufwiesen.

Die Wiederfindung des zugesetzten Cr(VI) erfolgte bei diesen drei Bodenproben nicht vollständig und zeigte eine geringe Abnahme der Cr(VI)-Gehalte (Cr(VI)-Abnahme: 1,16 mg kg⁻¹ bei Bv; 1,60 mg kg⁻¹ bei L39/4 und 1,89 mg kg⁻¹ bei R1). Diese Abnahme kann vor allem auf eine Cr(VI)-Reduktion zurückgeführt werden, da die zugesetzte Cr(VI)-Menge von 10 mg kg⁻¹ mittels GF-AAS fast vollständig wiedergefunden wurde (GF-AAS-Werte: 10,1 mg kg⁻¹ bei R1, 10,4 mg kg⁻¹ bei Bv in Tab. 14, S. 86 und 9,40 mg kg⁻¹ bei 39/4 in Tab. 16, S. 91). In der einschlägigen Fachliteratur wird ebenfalls berichtet, dass eine Bodenmatrix, die Cr(III) zu Cr(VI) oxidieren kann, gleichzeitig auch das Potential besitzen kann, einen Teil des gebildeten Cr(VI) relativ schnell wieder zu reduzieren.

c) Keine Cr(III)-Oxidation, aber starke Cr(VI)-Reduktion (reduzierende Bodenmatrix)

Bei den Bodenproben L53/1, L89/1, Ah/Ap und L80/1 ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 5,2 bis 5,9; OC 1,53 bis 20,6 %; $\text{CaCO}_3 < 0,1$ bis 0,27 %) wurde nach der Cr(III)-Aufstockung keine signifikante Zunahme der Cr(VI)-Gehalte festgestellt, so dass damit auch keine Cr(III)-Oxidation stattfand. Das zugesetzte Cr(VI) wurde dagegen nur zu deutlich geringeren Anteilen wiedergefunden. Damit wurde Cr(VI) in diesen Bodenproben in starkem Maße reduziert, und zwar umso stärker, je humusreicher die Bodenproben waren (Cr(VI)-Reduktion: $3,94 \text{ mg kg}^{-1}$ bei Ah/Ap; $5,29 \text{ mg kg}^{-1}$ bei L89/1; $7,07 \text{ mg kg}^{-1}$ bei L80/1 und $7,48 \text{ mg kg}^{-1}$ bei L53/1). Die starke Cr(VI)-Reduktion kann einerseits mit der sauren Bodenreaktion, die eine schnelle Reaktionskinetik der Cr(VI)-Reduktion ermöglicht, und andererseits mit dem hohen Gehalt an reaktiver organischer Substanz erklärt werden, die als Elektronendonator die Cr(VI)-Reduktion bewirkt (Kap. 6).

Anhand der Aufstockungsuntersuchungen ist zu erkennen, dass das in löslicher Form zugesetzte Cr(III) bzw. Cr(VI) nach zehnminütiger Inkubation und dreißigminütiger Extraktion bei Bodenproben mit redoxreaktiver bzw. reduzierender Bodenmatrix nicht vollständig ausgefällt bzw. wiedergefunden wurde. Bodeneigenschaften wie pH, OC- und Carbonatgehalt sind damit für die Richtigkeit der Cr(VI)-Analyse von großer Bedeutung. Allerdings bleibt unklar, ob die Redoxreaktionen des zugesetzten Cr(III) und Cr(VI) vor der Extraktion stattfanden oder während der Extraktion und eventuell sogar durch das Extraktionsmilieu beschleunigt wurden. Auf einen möglichen Einfluss des Extraktionsmilieus auf die Redoxreaktionen zwischen Cr(III) und Cr(VI) wird in Kap. 5.1.2 eingegangen.

5.1.2 Einfluss der Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung

Wie aus Tab. 14 ersichtlich ist, wurde bei allen nicht mit Cr(III) und Cr(VI) aufgestockten Bodenproben zunächst kein signifikanter Unterschied zwischen den kolorimetrisch bestimmten mobilen Cr(VI)-Gehalten nach der vollständigen DIN-Methode und der vereinfachten DIN-Methode (mit und ohne Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung) festgestellt. Bei den mit Cr(III) bzw. Cr(VI) aufgestockten Bodenproben wurden jedoch sowohl nach der Cr(III)-Aufstockung als auch nach der Cr(VI)-Aufstockung geringfügig höhere Cr(VI)-Gehalte mit der vereinfachten DIN-Methode ohne Sulfid- und

Tab. 14: Vergleich der nach der DIN-Methode 19734 und der vereinfachten DIN-Methode bestimmten mobilen Cr(VI)- und Cr_{gesamt}-Gehalte von vier Bodenproben mit und ohne Aufstockung sowie deren Bodeneigenschaften (pH und OC) (Aufstockung 10 min vor der Extraktion mit 500 mg Cr(III) kg⁻¹ als CrCl₃·6H₂O-Lösung und 10 mg Cr(VI) kg⁻¹ als K₂Cr₂O₇-Lösung; Messung kolorimetrisch mittels DPC-Methode und mittels GF-AAS; Werte in () liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze, Differenzwerte in { } sind statistisch nicht signifikant (p = 95 %); N = 2 - 5)

Table 14: Comparison of mobile Cr(VI) and mobile Cr_{total} contents determined according to the DIN method 19734 and the simplified DIN method of four soil samples with and without spiking as well as their soil characteristics (pH and OC) (Spiking 10 min before the extraction with 500 mg Cr(III) kg⁻¹ as CrCl₃·6H₂O solution and 10 mg Cr(VI) kg⁻¹ as K₂Cr₂O₇ solution; measurements colorimetric using the DPC method and with GF-AAS; values in () are under the quantification limit, difference values in { } are statistical not significant (p = 95 %); N = 2 - 5)

Pr.-Bez.	Kolorimetrie (DPC)					GF-AAS		Bodeneigenschaften	
	DIN 19734		Vereinfachte DIN		Differenz	DIN 19734			
	mit Na ₂ SO ₃ + NaOCl		ohne Na ₂ SO ₃ + NaOCl			Cr(VI)	mit Na ₂ SO ₃		
	Cr(VI) () (mg kg ⁻¹)	SD	Cr(VI)	SD	Cr(VI)		Cr _{gesamt}	SD	pH (CaCl ₂)
R2	22,9	0,50	23,8	0,05	{0,86}	24,2	0,90	8,1	2,78
R2+Cr(III)	23,4	0,54	23,7	0,32	{0,31}	23,1	0,92	8,1	2,78
R2+Cr(VI)	32,8	0,42	34,2	0,12	1,39	32,4	0,41	8,1	2,78
R1	0,31	0,05	0,32	0,05	{0,01}	0,58	0,02	6,9	1,81
R1+Cr(III)	5,24	0,33	7,54	0,56	2,30	6,34	0,11	6,9	1,81
R1+Cr(VI)	8,42	0,02	9,54	0,13	1,12	10,1	0,08	6,9	1,81
Bv	(0,03)	0,00	(0,01)	0,00	{-0,02}	(0,00)	0,00	6,2	0,35
Bv+Cr(III)	1,66	0,26	2,35	0,01	{0,69}	2,18	0,22	6,2	0,35
Bv+Cr(VI)	8,87	0,10	9,64	0,06	0,77	10,4	0,10	6,2	0,35
Ah/Ap	(0,17)	0,10	(0,09)	0,02	{-0,07}	(0,03)	0,01	5,2	1,53
Ah/Ap+Cr(III)	0,39	0,11	0,94	0,03	0,55	1,50	0,20	5,2	1,53
Ah/Ap+Cr(VI)	6,23	0,11	8,71	0,07	2,48	9,18	0,15	5,2	1,53

Hypochlorit-Behandlung ermittelt. Die Differenzen zwischen beiden Cr(VI)-Werten waren in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften (pH und OC) unterschiedlich

und bei den beiden Bodenproben R1+Cr(III) mit $2,30 \text{ mg kg}^{-1}$ und Ah/Ap+Cr(VI) mit $2,48 \text{ mg kg}^{-1}$ am höchsten, wobei diese Unterschiede statistisch signifikant waren (Mittelwert-t-Test, $p = 95 \%$).

Die Cr(VI)-Mehrfunde ohne Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung könnten einerseits mit einer Oxidation von Cr(III), vor allem bei Bodenproben mit reaktiven Mn(IV)-Oxiden, in einem oxidativen Extraktionsmilieu erklärt werden (z. B. R1+Cr(III): $7,54 \text{ mg kg}^{-1}$ ohne Sulfid-Behandlung und $5,24 \text{ mg kg}^{-1}$ mit Sulfid-Behandlung; Extraktionslösung ohne Sulfid-Behandlung: pH 8,0 und Eh 0,46 V). Da der ohne Sulfid-Behandlung ermittelte Cr(VI)-Gehalt bei R1+Cr(III) höher war als der mittels GF-AAS gemessene $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalt mit der Sulfid-Behandlung kann gefolgert werden, dass mehr zudosiertes Cr(III) zu Cr(VI) oxidiert wurde, als dies bei der K_2HPO_4 -Extraktion mit zusätzlicher Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung der Fall ist. So zeigt der Vergleich der kolorimetrisch ermittelten Cr(VI)-Gehalte bei den Proben R1+Cr(VI), Bv+Cr(VI) und Ah/Ap+Cr(VI) höhere Gehalte ohne Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung, die gleichzeitig besser mit den GF-AAS-Werten der Extraktion mit Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung übereinstimmen. Diese Befunde sprechen dafür, dass die zudosierten Cr(VI)-Gehalte bei den genannten Bodenproben besser mit der vereinfachten DIN-Methode erfasst werden können.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen geht hervor, dass eine methodenbedingte Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) ohne Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung, z. B. durch Mn(IV)-Oxide, stattfinden kann wie auch eine methodenbedingte Cr(VI)-Reduktion zu Cr(III) mit Sulfid- und Hypochlorit-Behandlung, z. B. durch gelöste organische Substanzen. Diese Probleme könnten wahrscheinlich zum Teil durch bessere Ausfällung von Cr(III) bzw. vollständigere Abtrennung von Huminstoffen vor der Analyse beseitigt werden.

5.1.3 Einfluss gelöster organischer Substanz

Wie Tab. 15 zu entnehmen ist, lagen die mittels Kolorimetrie (DPC-Methode) ermittelten mobilen Cr(VI)-Gehalte zunächst in Bodenproben mit pH(CaCl_2)-Werten von 3,4 bis 4,5 und OC-Gehalten von 2,50 bis 7,73 % (K306/1, L64/2 und L66/2) um den Faktor 5 bis 8 höher als die mittels GF-AAS ermittelten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte. Dies kann einerseits mit hohen Eigenfärbungen der Extrakte (ohne Zugabe von DPC) erklärt werden (Kap. 4.1.3). Die Eigenfärbungen zeigten bis zu 0,490 Extinktionsein-

heiten (L64/2; s. ohne DPC in Tab. 15, Verdünnung 1:10). Nach DEMBERGER et al. (2003) ist eine kolorimetrische Cr(VI)-Analyse mittels DPC bei solch hoher Eigenfärbung unmöglich. Wie bereits in Kap. 4.1.3 dargelegt wurde, sind die vermeintlich hohen Cr(VI)-Gehalte, die aus der Differenz zwischen den Extinktionseinheiten mit und ohne DPC-Zugabe berechnet wurden, darauf zurückzuführen, dass die gelösten Huminstoffe offenbar nach der Sulfit- und Hypochlorit-Behandlung verstärkt mit DPC

Tab. 15: Vergleich der mittels Kolorimetrie (DPC-Methode) bestimmten mobilen Cr(VI)-Gehalte mit den mittels GF-AAS bestimmten mobilen Cr_{gesamt}-Gehalten von neun Bodenproben sowie Extinktionseinheiten mit und ohne DPC-Zusatz bei der kolorimetrischen Messung und ausgewählte Bodenkennwerte (Cr-Gesamtgehalte (Königswasseraufschluss; Cr_{KW}), pH, CaCO₃ und OC; Extraktion nach DIN 19734; Verdünnung 1:5 und 1:10 (*) bei der kolorimetrischen Messung; Werte in () liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze; N = 2 - 5)

Table 15: Comparison of mobile Cr(VI) contents determined by colorimetry using the DPC method with mobile Cr_{total} contents determined by GF-AAS of nine soil samples as well as extinction units of the colorimetric measurement with and without DPC addition and soil characteristics (total Cr contents (aqua regia; Cr_{KW}), pH, CaCO₃, and OC; Extraction using DIN 19734; dilution 1:5 and 1:10 (*) for the colorimetric measurement; values in () are under the quantification limit, N = 2 - 5)

Pr.-Bez.	DIN 19734						Bodeneigenschaften			
	Kolorimetrie (DPC)			GF-AAS			Cr _{KW} (mg kg ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	Ca- CO ₃ (%)	OC
	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	SD	Extinktion mit DPC	Extinktion ohne DPC	Cr _{gesamt} (mg kg ⁻¹)	SD				
K306/1	1,66	0,08	0,453*	0,316*	0,21	0,02	10,3	3,4	< 0,1	2,50
L64/2	2,41	0,32	0,691*	0,490*	0,43	0,07	55,7	3,9	< 0,1	7,73
L66/2	1,12	0,23	0,507*	0,416*	0,15	0,01	4,70	4,5	< 0,1	5,86
K302/1	0,19	0,04	0,164	0,126	0,76	0,05	1949	5,6	< 0,1	7,37
K302/3	(0,06)	0,00	0,104	0,092	0,91	0,00	2192	6,2	< 0,1	7,01
L99/1	0,24	0,08	0,126	0,083	0,81	0,00	876	6,3	< 0,1	5,06
K302/4	0,46	0,12	0,094	0,030	1,59	0,18	883	6,5	< 0,1	3,25
K304/4	(0,11)	0,00	0,062	0,043	2,02	0,17	3231	7,3	3,49	8,24
K305/6	(0,07)	0,02	0,025	0,013	1,01	0,02	3644	7,6	12,0	2,10

reagieren und damit mehr Licht bei 550 nm absorbieren als es der Eigenfärbung der Extrakte entspricht. Dieses Problem tritt in ähnlicher Weise bei der Extraktion und Bestimmung von Gesamt-Cr(VI) nach der U.S. EPA-Methode auf (3060A 1996, 7196A 2003). Hierbei werden aufgrund der Heißextraktion im stark alkalischen pH-Bereich noch größere Mengen an Huminstoffen gelöst und die beschriebenen Analyseprobleme damit noch verstärkt (HARZDORF 1987, VITALE et al. 1994, 1997a, JAMES et al. 1995, HUO et al. 1998, KIM et al. 2000, PETTINE & CAPRI 2005b).

Im Gegensatz zu den stark sauren und humosen Bodenproben wiesen die Bodenproben mit pH(CaCl₂)-Werten von 5,6 bis 7,6, OC-Gehalten von 2,10 bis 8,24 % und hohen Cr-Gesamtgehalten von 876 bis 3633 mg kg⁻¹ um ein Mehrfaches höhere mobile Cr_{gesamt}-Gehalte auf als mobile Cr(VI)-Gehalte (K302/1, K302/3, L99/1, K302/4, K304/4, K305/6 in Tab. 15). Die Differenz zwischen den DPC- und den GF-AAS-Werten wies auf das Vorhandensein von organischen Cr(III)-Komplexen hin, die neben dem Cr(VI) im Filtrat vorlagen. Ähnliche Ergebnisse wurden von BARTLETT & KIMBLE (1976a), JAMES & BARTLETT (1983a), BARTLETT & JAMES (1988), MUNK (1990), MARX & HEUMANN (1999), FARMER et al. (2002) und ICOPINI & LONG (2002) ermittelt. Nur in Form organischer Komplexe ist Cr(III) im schwach alkalischen Extraktionsmilieu löslich (RAI et al. 1987, 1989). Die Extrakte dieser Bodenproben erzeugten dabei keine die DPC-Methode störenden starken Eigenfärbungen trotz vergleichbar hoher OC-Gehalte wie in den stark sauren Bodenproben der ersten Gruppe.

Damit lässt sich feststellen, dass organisch komplexiertes Cr(III) durch Al₂(SO₄)₃-Zusatz nicht vollständig ausgefällt bzw. durch die durchgeführte Membranfiltration (Porendurchmesser 0,2 µm) nicht vollständig abgetrennt wurde. In einem solchen Fall findet dann allein durch die GF-AAS-Messung eine Überschätzung der Cr(VI)-Gehalte statt. Darüber hinaus erwies sich die Al₂(SO₄)₃-Zugabe als Cr(III)-Fällungsmittel in K₂HPO₄-Extrakten bei der anschließenden Filtration als sehr zeitaufwendig, da sich ein feindisperser Al(OH)₃-Niederschlag bildete, dessen Abtrennung von der Lösungsphase durch Membranfiltration (0,2 µm) zum Teil mehrere Stunden beanspruchte. Zusammenfassend ergibt sich, dass sich die DIN-Methode bei stark humosen bis extrem humosen Bodenproben mit stark saurer Bodenreaktion aufgrund der Solubilisierung der Huminstoffe durch die K₂HPO₄-Extraktionslösung und der unvollständigen Fällung von löslichen organischen Cr(III)-Komplexen als problematisch erwies.

5.2 Modifizierung der DIN 19734

Angesichts der oben beschriebenen Probleme der DIN-Methode 19734 wurden zunächst Voruntersuchungen zur Modifizierung der DIN-Methode unter Verwendung anderer Fällungsmittel durchgeführt, um einerseits eine bessere Fällung von Huminstoffen und organischen Cr(III)-Komplexen zu erreichen und andererseits eine methodenbedingte Cr(III)-Oxidation von frisch gefälltem Cr(III) bzw. eine Reduktion von gelöstem Cr(VI) zu verhindern. Die Untersuchungen erfolgten mittels Aufstockungsmethode mit Cr(III) und Cr(VI) an fünf unterschiedlich belasteten Bodenproben. Sowohl die kolorimetrische DPC-Methode als auch GF-AAS-Messungen wurden hierfür eingesetzt. Die Ergebnisse sind vergleichend zur DIN-Methode 19734 dargestellt.

In Vorversuchen wurden alternativ zur $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Fällung verschiedene andere Fällungsmittel wie CaCl_2 -, MgCl_2 -, AlCl_3 -, BaCl_2 - und FeCl_3 -Lösung in variierenden Dotierungen (je 1 ml einer 0,185, 0,37, 1, 3 und 4 M Lösung) sowie Aktivkohle auf ihre Eignung überprüft. Dabei erwies sich eine Zugabe von MgCl_2 (1 ml einer 4 M Lösung) in Kombination mit FeCl_3 -Lösung (1 ml einer 0,185 M Lösung) in Hinblick auf die Fällung von Huminstoffen und organischen Cr(III)-Komplexen sowie die Stabilität von Cr(VI) als am günstigsten (KIM et al. 2000, 2002c, WELP et al. 2001b). Bei der modifizierten DIN-Methode wurde deshalb die Zugabe von MgCl_2 - und FeCl_3 -Lösung anstelle der $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (1 ml; 0,37 M) verwendet. Die Ergebnisse mit MgCl_2 - und FeCl_3 -Fällung sind in Tab. 16 vergleichend zur DIN-Methode 19734 dargestellt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Mg^{2+} auf kolloidale Cr(III)-Komplexe und Huminstoffe flockend wirkt und eine Cr(III)-Oxidation hemmt (PIK et al. 1980, ZATKA 1985, VITALE et al. 1994). Fe^{3+} wird unter alkalischen bis schwach sauren Bedingungen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt, das eine hohe Affinität zu Cr(III) und organischer Substanz besitzt und diese mitfällt (z. B. GROVE & ELLIS 1980a, b, RAI et al. 1987, 1989, SASS & RAI 1987, ADRIANO 2001, BLUME et al. 2002).

Wie aus Tab. 16 ersichtlich ist, wurden bei allen Bodenproben bis auf Bodenprobe L209/0 mit und ohne Aufstockung mit beiden Fällungsmethoden meistens annähernd vergleichbare Cr(VI)-Gehalte ermittelt. Dennoch ist zu erkennen, dass durch die Verwendung von MgCl_2 - und FeCl_3 -Lösung als Fällungsmittel bei der modifizierten DIN-Methode bei allen Proben die kolorimetrisch bestimmten Cr(VI)-Gehalte bes-

Tab. 16: Vergleich der nach der DIN-Methode 19734 und der modifizierten DIN-Methode bestimmten mobilen Cr(VI)- und mobilen Cr_{gesamt}-Gehalte von fünf Bodenproben mit und ohne Aufstockung sowie Extinktionseinheiten ohne DPC-Zugabe bei der kolorimetrischen Messung (Aufstockung 10 min vor der Extraktion mit 500 mg Cr(III) kg⁻¹ als CrCl₃·6H₂O-Lösung und 10 mg Cr(VI) kg⁻¹ als K₂Cr₂O₇-Lösung; Messungen mittels Kolorimetrie (DPC) und GF-AAS; Verdünnungen für die kolorimetrischen Messungen 1:5, 1:10 (*), 1:50 (**); Werte in () liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze; N = 2 - 5)

Table 16: Comparison of mobile Cr(VI) and mobile Cr_{total} contents of five soil samples determined with the DIN method 19734 and the modified DIN method with and without spiking as well as extinction units without DPC addition of the colorimetric measurement (spiking 10 min before the extraction with 500 mg Cr(III) kg⁻¹ as CrCl₃·6H₂O solution and 10 mg Cr(VI) kg⁻¹ as K₂Cr₂O₇ solution; measurements with colorimetry (DPC) and GF-AAS; dilutions for the colorimetric measurements 1:5, 1:10 (*), and 1:100 (**); values in () are under the quantification limit; N = 2 - 5)

Pr.-Bez.	DIN 19734				Modifizierte DIN				DIN 19734	Modifi. DIN
	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Fällung				MgCl ₂ - & FeCl ₃ -Fällung					
	DPC		GF-AAS		DPC		GF-AAS		Extinktion ohne DPC	
	Cr(VI)	SD	Cr _{gesamt}	SD	Cr(VI)	SD	Cr _{gesamt}	SD		
		(mg kg ⁻¹)				(mg kg ⁻¹)				
L39/4	(0,07)	0,00	(0,02)	0,01	(0,01)	0,00	(0,02)	0,00	0,038	0,003
L39/4+Cr(III)	1,47	0,61	1,60	0,77	1,54	0,28	1,55	0,22	0,023	0,005
L39/4+Cr(VI)	8,47	0,03	9,40	0,25	8,47	0,44	8,81	0,05	0,038	0,003
Bv	(0,03)	0,00	(0,00)	0,00	(0,00)	0,01	(0,00)	0,01	0,012	0,003
Bv+Cr(III)	1,66	0,26	2,18	0,22	1,03	0,09	1,20	0,05	0,010	0,003
SBv+Cr(VI)	8,87	0,10	10,4	0,10	9,08	0,15	9,54	0,23	0,013	0,001
Ah/Ap	(0,17)	0,10	(0,03)	0,01	(0,11)	0,02	(0,01)	0,01	0,097	0,016
Ah/Ap+Cr(III)	0,39	0,11	1,50	0,20	0,70	0,04	0,91	0,02	0,055	0,011
Ah/Ap+Cr(VI)	6,23	0,11	9,18	0,15	7,93	0,35	8,45	0,40	0,093	0,022
L80/1*	0,25	0,12	0,19	0,03	(0,14)	0,00	(0,03)	0,00	0,244	0,050
L80/1+Cr(III)	0,23	0,00	0,57	0,04	(0,13)	0,02	(0,14)	0,01	0,159	0,036
L80/1+Cr(VI)	3,17	0,03	6,19	0,58	4,40	0,22	5,68	0,02	0,204	0,041
L209/0**	9,97	2,11	1,37	0,34	7,57	1,51	0,78	0,04	0,707	0,393
L209/0+Cr(III)	16,3	3,20	11,9	2,53	10,2	0,99	3,48	0,05	0,660	0,389
L209/0+Cr(VI)	16,4	5,74	2,31	0,25	8,93	0,77	1,34	0,01	0,728	0,453
Pr.-Bez.	L39/4		Bv		Ah/Ap		L80/1		L209/0	
pH(CaCl ₂)	8,0		6,2		5,2		5,2		2,7	
OC (%)	4,55		0,35		1,53		3,51		36,3	

ser mit den mittels GF-AAS ermittelten $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalten übereinstimmten. Dies kann einerseits mit einer verbesserten Fällung von gelöstem Cr(III) (niedrigere $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte bei der modifizierten DIN-Methode gegenüber DIN 19734) und andererseits mit einer deutlich verbesserten Ausfällung störender Huminstoffe und einer entsprechend verringerten Eigenfärbung der Extrakte erklärt werden.

Die bereits in Kap. 5.1.1 beschriebenen Prozesse der teilweisen Oxidation des zudotierten Cr(III) zu Cr(VI) und der teilweisen Reduktion des zudotierten Cr(VI) zu Cr(III) lassen sich jedoch auch anhand der Ergebnisse der modifizierten DIN-Methode nachweisen (Tab. 16). Je nach Redoxeigenschaften und pH-Werten der Bodenproben stellen sich offenbar unterschiedliche Gleichgewichte zwischen Cr(III) und Cr(VI) nach der Zudotierung ein. Besonders deutlich lassen sich die Unterschiede zwischen der DIN-Methode 19734 und der modifizierten DIN-Methode anhand der extrem sauren, organischen Bodenprobe L209/0 ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 2,7; OC 36,6 %) belegen. Mit und ohne Aufstockung wurden bei dieser Bodenprobe deutlich geringere Cr(VI)- sowie $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte nach der Fällung mit MgCl_2 und FeCl_3 im Vergleich zur Fällung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bestimmt. Die niedrigeren Cr(VI)-Gehalte bei Verwendung von MgCl_2 - und FeCl_3 -Lösung als Fällungsmittel sind mit den stark zurückgegangenen Eigenfärbungen der Extrakte zu erklären, was auf die bessere Fällung der gelösten Huminstoffe hinweist (z. B. Extinktionseinheit: 0,393 statt 0,707 bei L209/0; Tab. 16). Die bei Verwendung von MgCl_2 - und FeCl_3 -Lösung als Fällungsmittel deutlich erniedrigten mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Gehalte weisen ebenfalls auf die verbesserte Cr(III)-Ausfällung hin (z. B. L209/0+Cr(III): 3,48 mg $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ kg^{-1} mittels modifizierter DIN-Methode statt 11,9 mg $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ kg^{-1} mittels Standard-DIN-Methode). Dennoch blieben die Eigenfärbungen der Extrakte bei dieser Probe in einem nicht akzeptablen Bereich, so dass die GF-AAS-Werte wesentlich plausibler erschienen als die DPC-Werte (z. B. L209/0+Cr(VI): 8,93 mg Cr(VI) kg^{-1} mittels DPC statt 1,34 mg $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ kg^{-1} mittels GF-AAS).

Die Ergebnisse weiterer Voruntersuchungen zeigten außerdem, dass mit erhöhten Zugaben von FeCl_3 -Lösung (1 ml einer 1 bzw. 3 M Lösung) zwar eine fast vollständige Fällung von Cr(III) einschließlich organischer Cr(III)-Komplexe sowie akzeptable Eigenfärbungen der Extrakte erreicht werden konnten (Ergebnisse nicht dargestellt). Es trat dann jedoch bei weiteren untersuchten Bodenproben eine deutlich erniedrigte Cr(VI)-Wiederfindung infolge einer Cr(VI)-Reduktion zu Cr(III) bzw. Cr(III)- oder Cr(VI)-Adsorption und Kopräzipitation auf. Die richtige Cr(VI)-Analyse bleibt

damit in extrem sauren, humusreichen Bodenproben ein noch nicht gelöstes Problem. Anhand von Überlegungen zur thermodynamischen Stabilität von Cr(VI) kann jedoch mit einiger Sicherheit gefolgert werden, dass Cr(VI) in solchen Bodenproben nicht stabil ist und in Cr(III) umgewandelt wird (Abb. 3, S. 13). Entsprechende Belege für diesen Reduktionsprozess werden in Kap. 6 gegeben.

Darüber hinaus ist bekannt, dass bei der kolorimetrischen DPC-Messung einige weitere Störungen auftreten können, die hohe Cr(VI)-Gehalte vortäuschen (USEPA Method 7196A 2003). Mo(VI) und Hg(II) können mit DPC reagieren und ebenfalls einen rot-violetten Farbkomplex bilden, wobei dessen Farbintensität in dem gegebenen pH-Bereich allerdings viel geringer ist als die des Cr(VI)-Komplexes, so dass Konzentrationen dieser Elementspezies bis zu 200 mg l^{-1} toleriert werden können. Zusätzlich kann Vanadium(V) störend wirken; es verursacht aber erst dann ein Problem, wenn die Konzentration 10-fach höher ist als die von Cr(VI). Fe(III) erzeugt bei Konzentrationen oberhalb von 1 mg l^{-1} eine Gelbfärbung; bei der hier verwendeten Wellenlänge von 550 nm treten jedoch normalerweise keine Probleme auf.

5.3 Abschließende Betrachtungen zur Chrom(VI)-Analyse von Bodenproben

Die Cr(VI)-Analyse von Bodenproben nach DIN 19734 ist mit methodischen Problemen behaftet. Insbesondere stellt die unvollständige Fällung von Huminstoffen und gelösten organischen Cr(III)-Komplexen in den alkalischen K_2HPO_4 -Extrakten bei humusreichen, stark sauren Bodenproben ein ungelöstes Problem dar. Ohne Behandlung mit redox-stabilisierenden Sulfid- und Hypochlorit-Lösungen wurden in ausgewählten Bodenproben geringfügig höhere Cr(VI)-Gehalte bestimmt (Tab. 14, S. 86), was sowohl auf eine methodenbedingte Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) (vereinfachte DIN-Methode) als auch auf eine methodenbedingte Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) (DIN 19734) zurückgeführt werden konnte. Bei Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten unter 4,5 und OC-Gehalten über 2,5 % ist aufgrund der starken Eigenfärbung der Extrakte von der Cr(VI)-Analyse mittels DPC-Methode nach DIN 19734 abzuraten. In diesem Fall sind die mobilen $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$ -Analysen mittels GF-AAS plausibler, wobei die Cr(VI)-Gehalte allerdings überschätzt werden können, wenn Cr(III) in gelöster Form als organischer Cr(III)-Komplex in den Extrakten vorliegt.

Die modifizierte DIN-Methode verbessert die Ausfällung von Huminstoffen und organischen Cr(III)-Komplexen und kann dadurch eine methodenbedingte Cr(III)-

Oxidation sowie eine methodenbedingte Cr(VI)-Reduktion teilweise verhindern (Kap. 5.2). Dies ermöglicht dann bessere Übereinstimmungen der kolorimetrisch bestimmten mobilen Cr(VI)-Gehalte mit den mittels GF-AAS ermittelten mobilen Cr_{gesamt}-Gehalten. Bei diesen Bodenproben kann die GF-AAS-Messung die DPC-Methode ersetzen bzw. zu deren Überprüfung verwendet werden. Der Vorteil der modifizierten DIN-Methode liegt außerdem in einer deutlichen Beschleunigung der Filtration, die sich auf i.d.R. wenige Minuten verkürzt.

6 CHROM(VI)-REDUKTION ZU CHROM(III) IN BÖDEN

Um die Reaktionskinetik der Cr(VI)-Reduktion in Böden mit unterschiedlichen Redox-eigenschaften und um die Reduktionskraft der Bodenproben für Cr(VI) zu ermitteln, wurden Bodenproben aus dem Ah-, Ap-, Bv- und Cv-Horizont einer Braunerde und Pararendzina aus Löß mittels Inkubationsversuchen nach einer Cr(VI)-Zugabe auf ihre Cr(VI)-Gehalte hin untersucht. Die pH(CaCl₂)-Werte der Bodenproben ohne Cr(VI)-Zugabe waren auf Werte von 4,2 bis 8,5 eingestellt (s. Kap. 3.3.1). Die OC-Gehalte der Bodenproben betrugen 2,2 bis 18,9 g kg⁻¹ (s. Kap. 3.3.2). Die Zugabe von Cr(VI) in Form von K₂Cr₂O₇-Lösung lag bei 5, 25 und 100 mg Cr(VI) kg⁻¹. Die Versuche wurden unter aeroben Bedingungen durchgeführt (s. Kap. 3.3.1). Um den Einfluss einer externen Zufuhr von organischer Substanz sowie den Einfluss der Redoxbedingungen auf die Kinetik der Cr(VI)-Reduktion zu untersuchen, wurden zusätzliche Versuche mit Bodenproben aus dem Bv-Horizont einer Braunerde aus Löß (OC 3,7 g kg⁻¹; pH(CaCl₂) 4,2 bis 8,5) unter Zugabe von frischem Luzernemehl (2 g kg⁻¹) unter aeroben und anaeroben Bedingungen durchgeführt (s. Kap. 3.3.1). Die Inkubationszeit dauerte 18 min bis max. 2880 h.

Die Cr(VI)-Extraktion und -Messung erfolgte nach der modifizierten DIN-Methode mit kolorimetrischer Cr(VI)-Bestimmung (DPC-Methode; s. Kap. 3.4.2). Neben der Cr(VI)-Analyse nach definierten Zeitintervallen wurden die Änderungen der pH(CaCl₂)- und Eh-Werte der Bodenproben während der Cr(VI)-Reduktion bis 648 h ermittelt. Die pH(CaCl₂)-Werte der Bodenproben direkt nach der Cr(VI)-Zugabe (Inkubation 10 min) lagen für die gesamten Versuchsvarianten im Bereich von 4,2 bis 8,2.

6.1 Reaktionskinetik der Chrom(VI)-Reduktion

Anpassung der Messwerte mit verschiedenen Kinetikmodellen

In Abb. 14 ist am Beispiel von Bodenproben aus dem Bv-Horizont der Braunerde (pH(CaCl₂) 5,6; OC 3,7 g kg⁻¹) die gemessene Cr(VI)-Reduktion gegen die Inkubationszeit aufgezeichnet. Die Cr(VI)-Zugabe in den Bodenproben zu Beginn des Versuches betrug 5 mg kg⁻¹. Die im Folgenden beschriebenen Daten beziehen sich auf aerobe Versuchsbedingungen. Die Details der Versuchsbedingungen sind in Kap. 3.3.1 dargestellt. Die Cr(VI)-Reduktion zeigte bei diesem Versuch keine lineare Abnahme der Cr(VI)-Gehalte, sondern eine sich mit der Zeit verlangsamende Abnahme

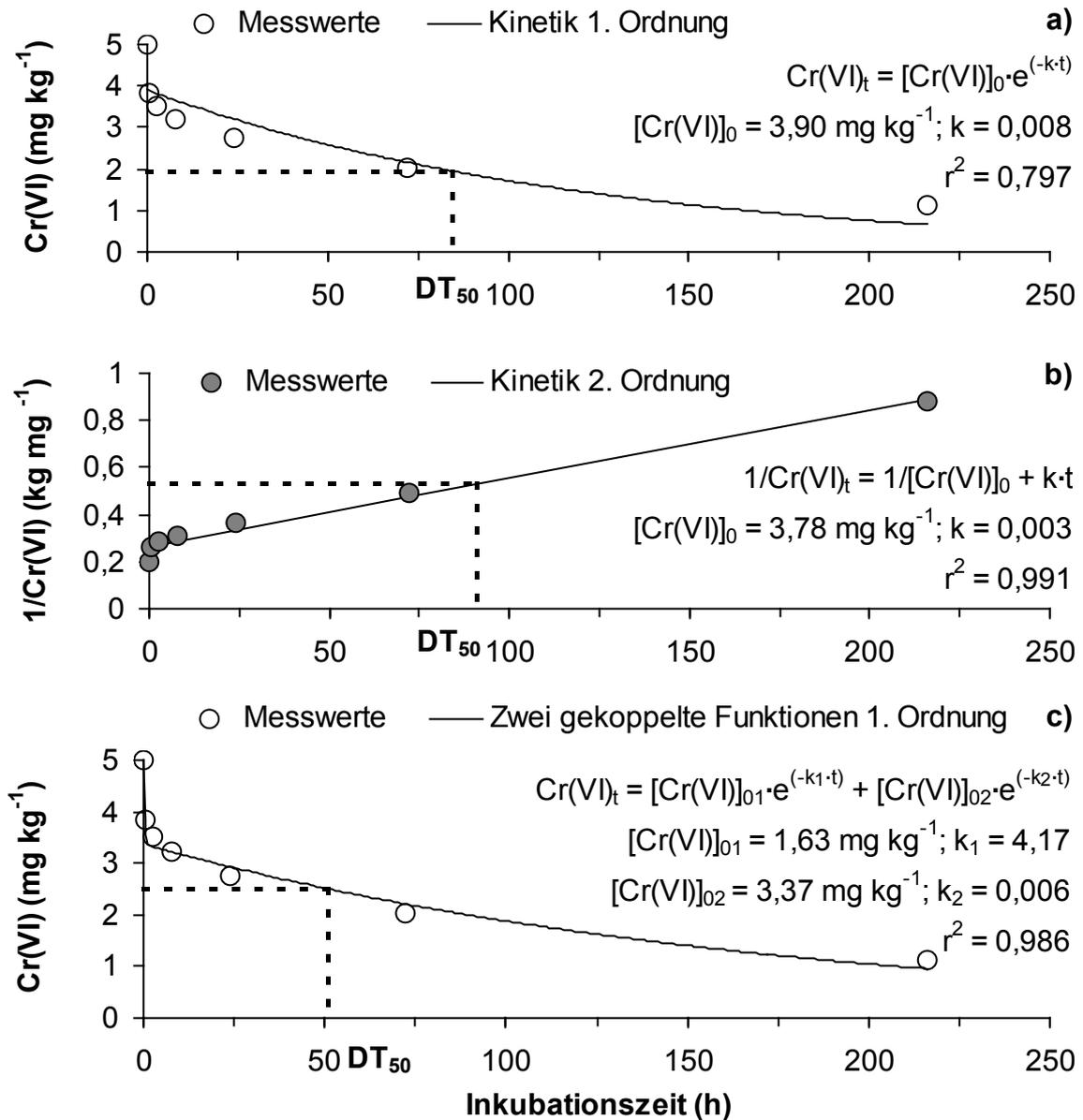


Abb. 14: Anpassung der während der Inkubationsversuche zur Cr(VI)-Reduktion ermittelten Cr(VI)-Messwerte der Bv-Horizontproben (pH(CaCl₂) 5,6; OC 3,7 g kg⁻¹; Cr(VI)-Zugabe 5 mg kg⁻¹; aerobe Bedingungen) an drei Kinetikmodelle: a) Kinetik 1. Ordnung (DT₅₀ 84,4 h), b) Kinetik 2. Ordnung (DT₅₀ 91,1 h) und c) zwei gekoppelte Funktionen 1. Ordnung (DT₅₀ 51,1 h)

Figure 14: Fitting of the Cr(VI) data measured during the incubation experiments of Cr(VI) reduction with soil samples from the Bv horizon (pH(CaCl₂) 5.6; OC 3.7 g kg⁻¹; Cr(VI) addition 5 mg kg⁻¹; aerobic conditions) to three kinetic models: a) 1. order kinetics (DT₅₀ 84.4 h), b) 2. order kinetics (DT₅₀ 91.1 h), and c) two coupled functions of 1. order kinetics (DT₅₀ 51.1 h)

(Abb. 14a). Um das am besten geeignete Kinetikmodell zu ermitteln, wurden verschiedene Kinetikmodelle sowohl grafisch als auch statistisch überprüft.

Aus Abb. 14 geht hervor, dass die ermittelten Messwerte insgesamt sowohl durch eine einfache Funktion 1. Ordnung ($r^2 = 0,797$; Abb. 14a; Gl. 3.4, S. 54) als auch durch eine Funktion 2. Ordnung ($r^2 = 0,991$; Abb. 14b; Gl. 3.7, S. 54) relativ gut angepasst werden konnten. Dennoch konnte die zu Versuchsbeginn sehr schnell ablaufende Cr(VI)-Reduktion durch beide Kinetikmodelle nicht beschrieben werden. Der geschätzte Cr(VI)-Anfangsgehalt ($[\text{Cr(VI)}]_0$) lag daher jeweils mit $3,90 \text{ mg kg}^{-1}$ für die einfache Funktion 1. Ordnung und mit $3,78 \text{ mg kg}^{-1}$ für die Funktion 2. Ordnung niedriger als der tatsächliche Anfangsgehalt von 5 mg kg^{-1} . Dies führte dazu, dass die geschätzte Halbwertszeit der Cr(VI)-Reduktion (DT_{50}) länger war als die tatsächlich benötigte Zeit. Die geschätzten DT_{50} -Werte betragen $84,4 \text{ h}$ für die Funktion 1. Ordnung und $91,1 \text{ h}$ für die Funktion 2. Ordnung.

Die beste Beschreibung der Reaktionskinetik gelang mit zwei gekoppelten Funktionen 1. Ordnung mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten, die sowohl die zu Versuchsbeginn sehr schnellen als auch die späteren langsamen Reduktionsprozesse gut erfassten ($r^2 = 0,986$; Abb. 14c; Gl. 3.8, S. 55). Der geschätzte Cr(VI)-Anfangsgehalt lag bei $1,63 \text{ mg kg}^{-1}$ für die anfangs schnellen Reaktionen ($[\text{Cr(VI)}]_{01}$) und bei $3,37 \text{ mg kg}^{-1}$ für die langsamen Reaktionen ($[\text{Cr(VI)}]_{02}$), so dass der gesamte geschätzte Anfangsgehalt mit $5,00 \text{ mg kg}^{-1}$ genau der tatsächlichen Cr(VI)-Zugabe entsprach. Der DT_{50} -Wert betrug $51,1 \text{ h}$ und stimmte damit mit der tatsächlich benötigten Zeit überein. Die Geschwindigkeitskonstante für die schnellen Reaktionen (k_1) war mit $4,17 \text{ h}^{-1}$ deutlich höher als die für die langsamen Reaktionen (k_2) mit $0,006 \text{ h}^{-1}$. Der k_2 -Wert für die langsamen Reaktionen lag dabei in einem ähnlichen Bereich wie der k -Wert für die Funktionen 1. Ordnung ($0,008 \text{ h}^{-1}$) bzw. 2. Ordnung ($0,003 \text{ kg mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Die weiteren Messwerte zur Cr(VI)-Reduktion, die bei verschiedenen pH-Werten, OC-Gehalten und Cr(VI)-Anfangsgehalten ermittelt worden waren, ließen sich ebenfalls am besten mit zwei gekoppelten Funktionen 1. Ordnung darstellen (vgl. Abb. 15). Die Kinetikparameter zur Beschreibung der Cr(VI)-Reduktion wie $[\text{Cr(VI)}]_{01}$, $[\text{Cr(VI)}]_{02}$, k_1 , k_2 , DT_{50} und r^2 sind für alle untersuchten Bodenproben unter aeroben Bedingungen in Tab. 17 aufgeführt. Generell wurden für die Regressionsrechnungen Mittelwerte der Cr(VI)-Analysen zu den verschiedenen Zeitintervallen verwendet. Lediglich für die Cr(VI)-Zugabe von 25 mg kg^{-1} wurden bei den Ah-Horizontproben im

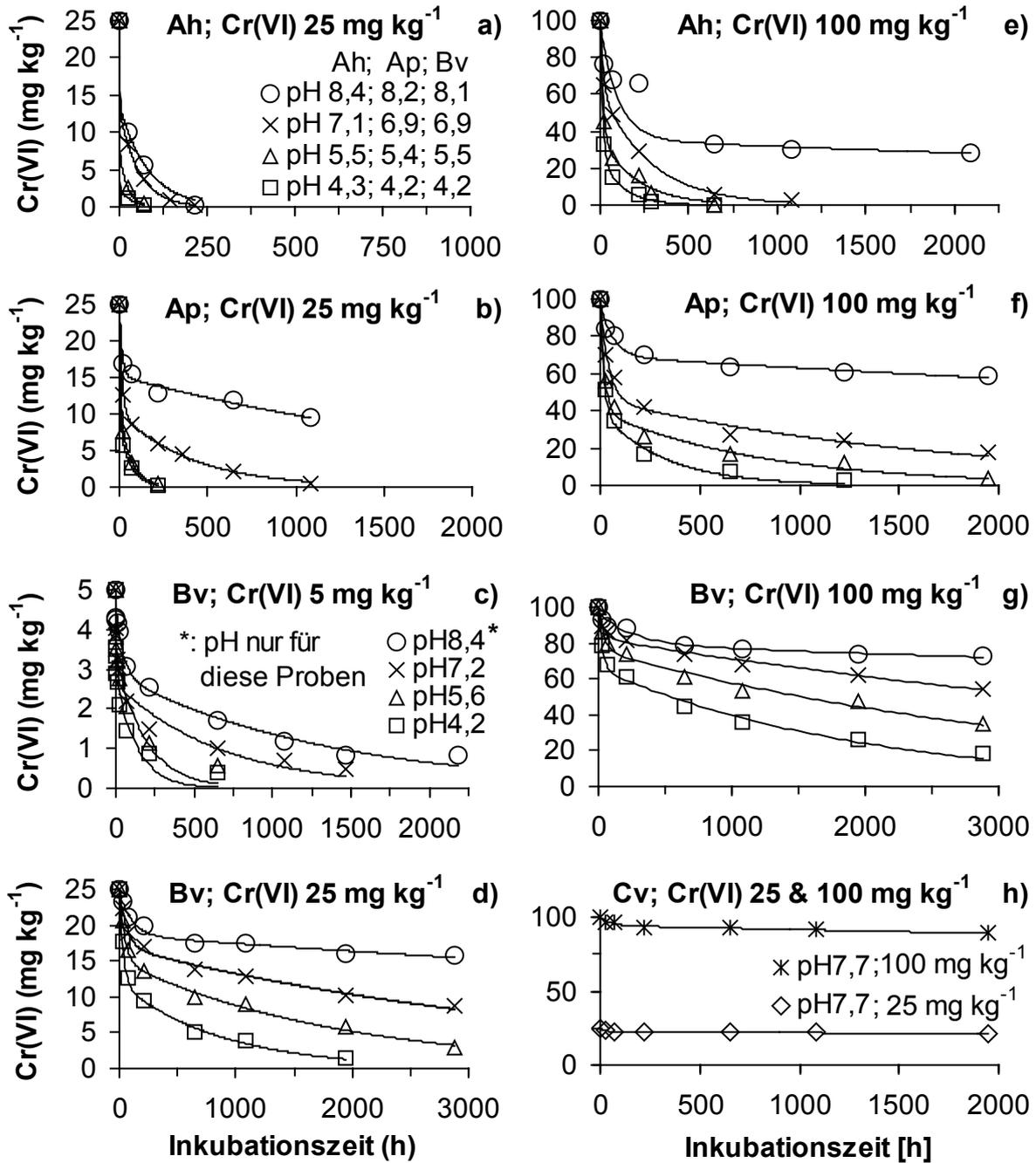


Abb. 15: Cr(VI)-Reduktion in den Bodenproben mit unterschiedlichen pH(CaCl₂)-Werten, OC-Gehalten und Cr(VI)-Zugaben in Abhängigkeit von der Zeit (OC: Ah 18,9, Ap 13,0, Bv 3,7, Cv 2,2 g kg⁻¹; Cr(VI)-Zugabe: 5, 25, 100 mg kg⁻¹; aerobe Bedingungen; Kurvenanpassung durch zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung, Parameter in Tab. 17, S. 99; Messdaten in Tab. 24 und 25 im Anhang)

Figure 15: Cr(VI) reduction in soil samples with different pH values, OC contents, and Cr(VI) additions as a function of time (OC: Ah 18.9, Ap 13.0, Bv 3.7, Cv 2.2 g kg⁻¹; Cr(VI) addition: 5, 25, 100 mg kg⁻¹; aerobic conditions; curve fitting with two coupled functions of 1. order kinetics, parameter in Table 17, p. 99; measured values in Table 24 and 25 in the Appendix)

Tab. 17: Parameter der zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung zur Beschreibung der Cr(VI)-Reduktion unter aeroben Bedingungen (Gl. 3.8, S. 55)

Table 17: Parameter of the two coupled functions of 1. order reaction kinetics for the description of the Cr(VI) reduction under aerobic conditions (reaction equation Gl. 3.8, p. 55)

Bodenproben	Zugabe			Geschätzte Parameter						
	pH (CaCl ₂)	OC (g kg ⁻¹)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (h ⁻¹)	[Cr(VI)] ₀₁ (mg kg ⁻¹)	[Cr(VI)] ₀₂ (mg kg ⁻¹)	[Cr(VI)] ₀ Σ	DT ₅₀ (h)	r ²
Bv	4,2	3,7	5	3880 · 10 ⁻³	11,7 · 10 ⁻³	1,95	3,03	4,98	16,9	0,979
Bv	5,6	3,7	5	4170 · 10 ⁻³	5,84 · 10 ⁻³	1,63	3,37	5,00	51,1	0,986
Bv	7,2	3,7	5	194 · 10 ⁻³	1,72 · 10 ⁻³	1,97	2,74	4,71	88,5	0,960
Bv	8,4	3,7	5	21,2 · 10 ⁻³	0,74 · 10 ⁻³	1,69	2,86	4,55	311	0,983
Ah	4,3	18,9	25	1670 · 10 ⁻³	32,2 · 10 ⁻³	22,4	2,62	25,0	0,5	1,000
Ah	5,5	18,9	25	1200 · 10 ⁻³	42,9 · 10 ⁻³	17,7	7,26	25,0	1,0	1,000
Ah	7,1	18,9	25	1000 · 10 ⁻³	18,1 · 10 ⁻³	11,9	13,1	25,0	3,8	0,999
Ah	8,4	18,9	25	800 · 10 ⁻³	12,4 · 10 ⁻³	11,3	13,7	25,0	7,4	0,998
Ap	4,2	13,0	25	224 · 10 ⁻³	15,4 · 10 ⁻³	16,8	8,17	25,0	6,3	1,000
Ap	5,4	13,0	25	128 · 10 ⁻³	14,8 · 10 ⁻³	15,2	9,84	25,0	10,5	1,000
Ap	6,9	13,0	25	76,4 · 10 ⁻³	2,32 · 10 ⁻³	14,2	10,8	25,0	24,2	0,995
Ap	8,2	13,0	25	68,0 · 10 ⁻³	0,43 · 10 ⁻³	9,70	15,3	25,0	450	0,987
Bv	4,2	3,7	25	29,8 · 10 ⁻³	1,13 · 10 ⁻³	13,1	11,9	25,0	71,7	0,997
Bv	5,5	3,7	25	21,6 · 10 ⁻³	0,53 · 10 ⁻³	9,96	15,0	25,0	346	0,997
Bv	6,9	3,7	25	15,9 · 10 ⁻³	0,25 · 10 ⁻³	8,00	17,0	25,0	1233	0,997
Bv	8,1	3,7	25	9,62 · 10 ⁻³	0,06 · 10 ⁻³	6,14	18,6	24,7	6426	0,981
Cv	7,7	2,2	25	51,0 · 10 ⁻³	0,04 · 10 ⁻³	2,38	22,6	25,0	16554	0,941
Ah	4,3	18,9	100	79,2 · 10 ⁻³	7,98 · 10 ⁻³	73,8	26,2	100	13,0	1,000
Ah	5,5	18,9	100	67,5 · 10 ⁻³	4,77 · 10 ⁻³	63,6	36,4	100	19,7	0,997
Ah	7,1	18,9	100	79,5 · 10 ⁻³	2,81 · 10 ⁻³	36,4	63,6	100	85,8	0,990
Ah	8,4	18,9	100	90,3 · 10 ⁻³	0,99 · 10 ⁻³	24,3	75,7	100	420	0,972
Ap	4,2	13,0	100	57,4 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻³	60,1	39,8	99,9	26,3	0,996
Ap	5,4	13,0	100	47,0 · 10 ⁻³	1,22 · 10 ⁻³	60,3	39,4	99,7	34,2	0,993
Ap	6,9	13,0	100	23,9 · 10 ⁻³	0,55 · 10 ⁻³	52,4	45,9	98,3	93,7	0,986
Ap	8,2	13,0	100	16,1 · 10 ⁻³	0,09 · 10 ⁻³	28,7	69,3	98,0	3649	0,974
Bv	4,2	3,7	100	36,4 · 10 ⁻³	0,50 · 10 ⁻³	33,9	65,9	99,7	552	0,994
Bv	5,5	3,7	100	28,9 · 10 ⁻³	0,28 · 10 ⁻³	23,4	76,2	99,6	1538	0,990
Bv	6,9	3,7	100	25,0 · 10 ⁻³	0,15 · 10 ⁻³	16,8	82,5	99,3	3431	0,990
Bv	8,1	3,7	100	3,84 · 10 ⁻³	0,03 · 10 ⁻³	17,4	79,3	96,8	14833	0,959
Cv	7,7	2,2	100	19,1 · 10 ⁻³	0,03 · 10 ⁻³	5,39	94,4	99,7	21035	0,983

ganzen pH-Bereich und bei den Ap-Horizontproben mit pH-Werten von 4,2 und 5,4 aufgrund der äußerst schnellen Cr(VI)-Reduktion und der dadurch bedingten wenigen Datensätze anstelle der Mittelwerte die Einzeldaten der vierfachen Wiederholungen verwendet.

Schematische Darstellung der zwei gekoppelten Funktionen erster Ordnung

Um die zu Versuchsbeginn schnelle und dann verlangsamte Cr(VI)-Reduktion schematisch darzustellen, wurden die abnehmenden Cr(VI)-Gehalte als $\ln \text{Cr(VI)}$ -Werte in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen (Abb. 16). Die anfänglich schnelle Cr(VI)-Reduktion (Bereich A + B) wird vermutlich durch schnell reagierende Gruppen der organischen Substanz (A) sowie durch langsam reagierende Gruppen (B) geprägt. Dieser Teil der Kurve wird durch beide Teilfunktionen der Gesamtgleichung (Gl. 3.8, S. 55) bestimmt. Nachdem die begrenzte Menge an schnell reagierenden Gruppen (A_0) verbraucht ist, wird Cr(VI) vermutlich nur noch durch die Menge an langsamer reagierenden Gruppen (B_0) reduziert. Dieser Teil der Kurve wird nur noch durch die 2.

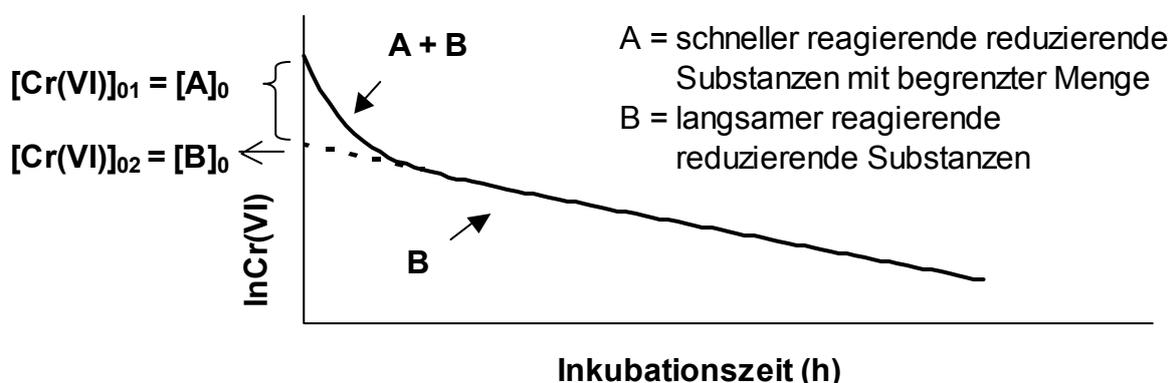


Abb. 16: Schematische Darstellung der zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung nach dem Zwei-Kompartimente-Modell. Gemäß Gl. 3.8 (S. 55) stellen $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ und $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ die jeweiligen Cr(VI)-Mengen dar, die durch die Fraktionen der reduzierenden Substanz $[A]_0$ bzw. $[B]_0$ reduziert werden können (modifiziert nach WITTBRODT & PALMER 1995)

Figure 16: Schematic diagram of the two coupled functions of 1. order reaction kinetics with the two-compartments model. According to the reaction equation Gl. 3.8 (p. 55), $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ and $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ describe the amount of Cr(VI), which can be reduced by the reducing substance fractions $[A]_0$ and $[B]_0$, respectively (modified from WITTBRODT & PALMER 1995)

Funktion bestimmt. Gemäß Reaktionsgleichung Gl. 3.8 (S. 55) ist anzunehmen, dass $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ die äquivalente Cr(VI)-Menge darstellt, die durch A_0 reduziert wurde, und $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ die durch B_0 reduzierte. Die zur Verfügung stehenden Mengen an $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ und $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ bzw. A_0 und B_0 variieren dabei in Abhängigkeit vom pH-Wert der Bodenproben sowie ihrem OC-Gehalt und der Cr(VI)-Zugabe (Kap. 6.4).

WITTBRODT & PALMER (1995, 1996a, b) beobachteten ebenfalls zwei Typen von Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Cr(VI)-Reduktion durch Fulvo- und Huminsäuren in der Lösungsphase. Entgegen der oben gegebenen Interpretation betonen sie jedoch, dass die beiden unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht auf zwei Typen unterschiedlich reaktiver funktioneller Gruppen der Fulvo- und Huminsäuren zurückgeführt werden können. Eine grafische Darstellung wie Abb. 16 würde dann alle beteiligten reaktiven Gruppen in lediglich zwei (oder maximal drei) Typen zusammenfassen, unabhängig von ihrer tatsächlichen Anzahl (MIDDELBURG 1989). Für die erhaltenen Ergebnisse der Cr(VI)-Reduktion konnte unter diesen Versuchsbedingungen anstelle des diskreten Zwei-Kompartimente-Modells ein Kontinuummodell mit unbegrenzter Anzahl reaktiver Gruppen verwendet werden. Dabei änderten sich die Reaktionsgeschwindigkeit der reaktiven Gruppen fortlaufend in Abhängigkeit von der Menge an oxidiertem organischer Substanz (CHOU & HO 1988, BOUDREAU & RUDDICK 1991). Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeit des Kontinuummodells dann kein konstanter, sondern ein sich kontinuierlich verändernder Parameter ist.

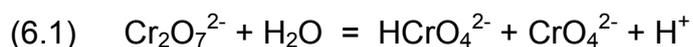
Wie bereits dargestellt, ist bei den untersuchten Bodenproben anzunehmen, dass die Cr(VI)-Reduktion ebenfalls hauptsächlich durch organische Substanzen verursacht wurde. In geringem Maße kann dabei auch mineralisches Fe(II) bzw. in Anwesenheit von organischer Substanz komplexiertes Fe(II) bei stark saurer Bodenreaktion als Reaktionspartner in Betracht kommen (BARTLETT & JAMES 1988). Außerdem können weitere Bodensubstanzen wie Fe(III)-, Al(III)-Oxide und Tonminerale die Cr(VI)-Reduktion indirekt über katalytische Wirkungen beeinflussen (z. B. DENG & STONE 1996a, b, ZHOU et al. 2001, DENG et al. 2003, HUG et al. 1997b; s. Kap. 2.5, S. 20). Anhand der durchgeführten Untersuchungen war es in Folge der Vielzahl unbestimmter Einflussgrößen nicht möglich, all diese die Cr(VI)-Reduktion beeinflussenden Substanzen in einem Kontinuummodell zu verwenden. Versuche hierzu waren nicht erfolgreich. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht, mit dem Zwei-Kompartimente-Modell die Cr(VI)-Reduktionskinetik zu beschreiben.

6.2 Veränderung der pH- und Eh-Werte

Bei der Cr(VI)-Reduktion, vor allem durch Huminstoffe, werden H^+ -Ionen verbraucht (Gl. 2.13 bis 2.15, S. 16), während bei der Cr(VI)-Reduktion durch Fe^{2+} je nach pH-Wert auch H^+ -Ionen produziert werden können (Gl. 2.19, S. 18). Es wurde daher überprüft, wie sich die pH- und Eh-Werte der Bodenproben durch die Cr(VI)-Zugabe und -Reduktion veränderten.

Veränderung der pH-Werte

In Abb. 17 sind die pH- und Eh-Werte der Bodenproben vor und nach der Cr(VI)-Zugabe in Abhängigkeit von der Inkubationszeit bis 648 h dargestellt (Cr(VI)-Zugabe 100 mg kg^{-1} ; Messdaten in Tab. 26 im Anhang). Unmittelbar nach der Cr(VI)-Zugabe wurden aufgrund einer Freisetzung von Protonen durch Dissoziation der $K_2Cr_2O_7$ -Lösung die pH-Werte der Bodenproben zunächst um 0 bis 0,5 pH-Einheiten erniedrigt (Abb. 17a bis d). Die Protonenfreisetzung der $K_2Cr_2O_7$ -Lösung durch Dissoziation gemäß Gl. 6.1 kann damit erklärt werden, dass das gelöste $Cr_2O_7^{2-}$ in wässriger Lösung mit $HCrO_4^-$ und CrO_4^{2-} in einem pH- und konzentrationsabhängigen Gleichgewicht steht (vgl. Abb. 2, S. 10). Nach der Zugabe zu den Bodenproben bilden sich je nach pH-Wert unterschiedliche Anteile an $HCrO_4^{2-}$ und CrO_4^{2-} .



Die pH-Erniedrigung wurde mit sinkendem pH-Wert geringer. Nach der anfänglichen Abnahme erhöhten sich die $pH(CaCl_2)$ -Werte während der Cr(VI)-Reduktion in allen Bodenproben kontinuierlich. Die pH-Erhöhung am Ende des Versuchs betrug 0,2 bis 0,7 pH-Einheiten gegenüber den pH-Werten unmittelbar nach einer Zugabe von $100 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ Boden und 0 bis 0,4 pH-Einheiten gegenüber den AnfangspH-Werten ohne Cr(VI)-Zugabe. Die pH-Erhöhung sank dabei ebenfalls mit sinkendem pH-Wert ab.

Diese pH-Erhöhmungen wurden dann als Erniedrigung von H^+ -Aktivitäten bzw. als H^+ -Verbrauch ($\mu\text{g } H^+ \text{ kg}^{-1}$ Boden) in Abhängigkeit vom AnfangspH-Wert der Bodenproben in Abb. 18a dargestellt (Cr(VI)-Zugabe 100 mg kg^{-1} ; pH-Differenz nach 10 min und 648 h). Die Darstellung des H^+ -Verbrauchs in logarithmierter Form zeigt dabei eine lineare Beziehung zum AnfangspH-Wert, wobei die Beziehung für alle Boden-

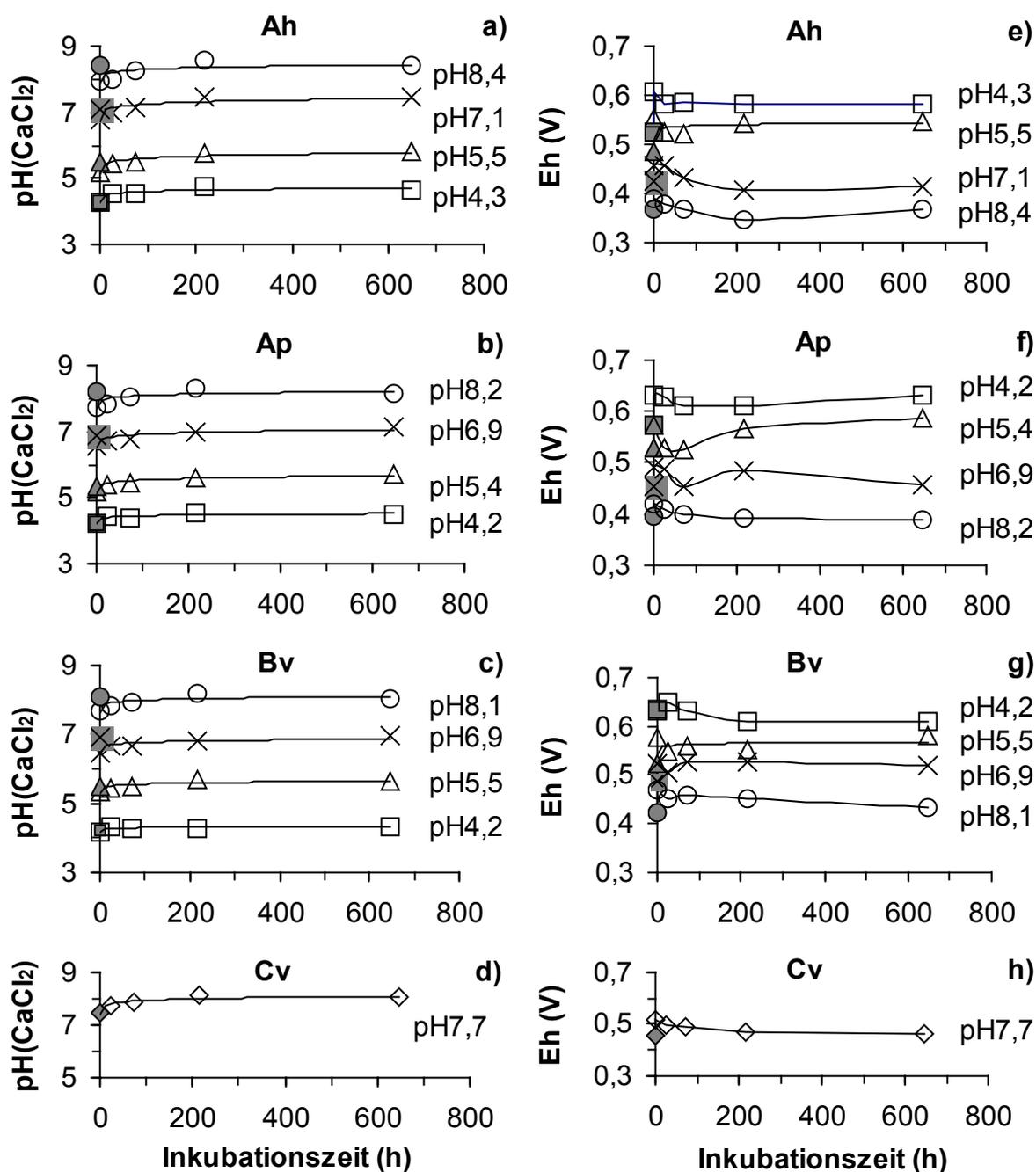


Abb. 17: pH- und Eh-Werte der Bodenproben während der Inkubationsversuche zur Cr(VI)-Reduktion unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Zeit (Cr(VI)-Zugabe 100 mg kg^{-1} ; gefüllte Symbole: pH- bzw. Eh-Werte vor der Cr(VI)-Zugabe; leere Symbole: pH- bzw. Eh-Werte nach der Cr(VI)-Zugabe; Messdaten in Tab. 26 im Anhang)

Figure 17: pH and Eh values of the soil samples during the incubation experiments of Cr(VI) reduction under aerobic conditions as a function of time (Cr(VI) addition 100 mg kg^{-1} ; full symbols: pH and Eh values before the addition of Cr(VI); empty symbols: pH and Eh values after the addition of Cr(VI); measured values in Table 26 in the Appendix)

horizonte fast identisch verläuft. Der H^+ -Verbrauch war bei allen Bodenhorizonten um so höher, je saurer der pH-Wert und tendenziell je humusreicher die Bodenproben waren. Dies könnte auf eine zunehmende Cr(VI)-Reduktion mit abnehmendem pH-Wert und zunehmendem OC-Gehalt hindeuten (vgl. Abb. 15e, f, g, h, S. 98). Der H^+ -Verbrauch stieg bei den Ah-Horizontproben mit abnehmendem pH-Wert von 0,02 auf 73,3 $\mu g H^+ kg^{-1}$ und in den Ap-Horizontproben von 0,03 auf 65,4 $\mu g H^+ kg^{-1}$ an. Die Bv-Horizontproben wiesen eine Erniedrigung der H^+ -Aktivitäten von 0,03 bis 54,0 $\mu g H^+ kg^{-1}$ mit abnehmendem pH-Wert auf. Die Cv-Horizontproben mit einem AnfangspH($CaCl_2$)-Wert von 7,7 zeigten nur einen H^+ -Verbrauch von 0,06 $\mu g kg^{-1}$.

In Abb. 18b ist der H^+ -Verbrauch pro mg reduziertes Cr(VI) (H^+ -Verbrauch/Cr(VI)red) in logarithmierter Form nach einer Inkubationszeit von 24 h in Abhängigkeit vom pH-Wert der Bodenproben dargestellt. Die log-Werte für den Quotienten H^+ -Verbrauch/Cr(VI)red zeigten dabei für die einzelnen Bodenproben jeweils eine linea-

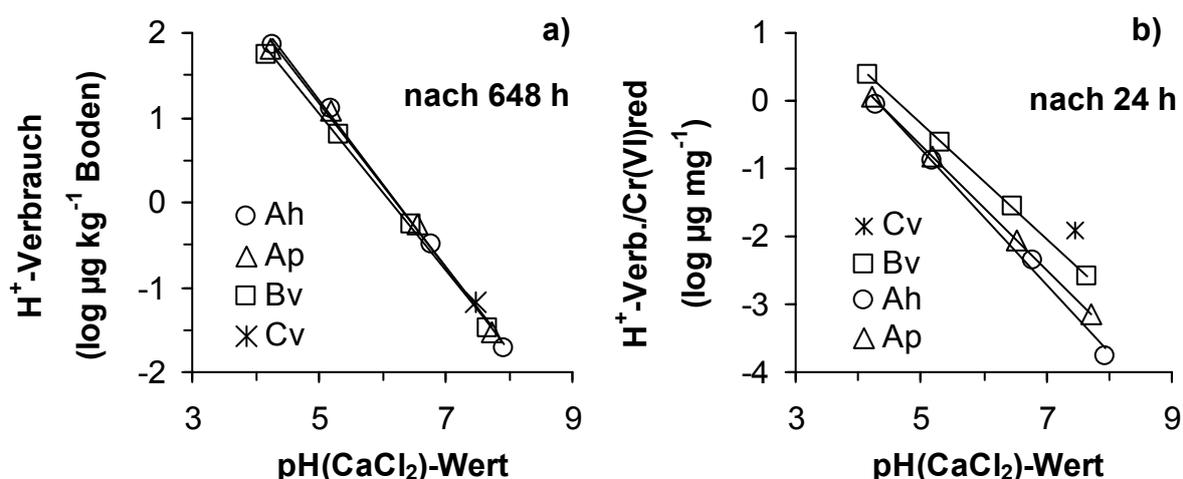


Abb. 18: a) Durch Cr(VI)-Reduktion nach einer Cr(VI)-Zugabe von 100 mg kg^{-1} stattfindender H^+ -Verbrauch ($\log \mu g H^+ kg^{-1}$ Boden) und b) H^+ -Verbrauch pro reduzierte Cr(VI)-Menge ($\log \mu g H^+ mg^{-1} Cr(VI)red$) in Abhängigkeit vom gemessenen pH($CaCl_2$)-Wert direkt nach der Cr(VI)-Zugabe (Inkubationszeit: a) 648 h, b) 24 h)

Figure 18: a) Consumption of protons ($\log \mu g H^+ kg^{-1}$ soil) during the Cr(VI) reduction after addition of 100 mg Cr(VI) kg^{-1} and b) consumption of protons in relation to the amount of reduced Cr(VI) ($\log \mu g H^+ mg^{-1} Cr(VI)red$) as a function of pH($CaCl_2$) measured after Cr(VI) addition (Incubation time: a) 648 h, b) 24 h)

re Beziehung zu den Anfangs-pH-Werten und stiegen ebenfalls mit abnehmendem pH-Wert an. Die Bv-Horizontproben wiesen dabei einen geringfügig höheren H^+ -Verbrauch mit 0,003 bis 2,48 $\mu\text{g } H^+$ pro mg reduziertes Cr(VI) auf als die Ap- und Bv-Horizontproben. Bei den Ap-Horizontproben wurden 0,001 bis 1,13 $\mu\text{g mg}^{-1}$ und bei den Ah-Horizontproben 0,0002 bis 0,88 $\mu\text{g mg}^{-1}$ mit abnehmendem pH-Wert festgestellt. Für die Cv-Horizontproben betrug der H^+ -Verbrauch pro reduzierte Cr(VI)-Menge 0,012 $\mu\text{g mg}^{-1}$. Im Vergleich zur reduzierten Cr(VI)-Menge war die verbrauchte H^+ -Menge verhältnismäßig gering. Diese Befunde wiesen insgesamt darauf hin, dass die pH-Änderungen nicht nur durch die Cr(VI)-Reduktion, sondern zusätzlich durch die Pufferkapazität der Bodenproben mit ihren unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten und OC-Gehalten beeinflusst wurden.

Veränderung der Eh-Werte

Da die Eh-Werte starke Abhängigkeit von den pH-Werten zeigten, nahmen die Eh-Werte entsprechend der pH-Änderung zunächst zu und dann während der Cr(VI)-Reduktion zum überwiegenden Teil ab, aber vereinzelt auch zu (Abb. 17e, f, g, h; Tab. 26 im Anhang). Nach 648 h Inkubationszeit hatten sich die Eh-Werte im Vergleich zu den Anfangs-Eh-Werten ohne Cr(VI)-Zugabe um -0,02 bis +0,06 V verändert, wobei die Veränderung tendenziell mit abnehmendem pH-Wert zunahm. Die Änderungen der Eh-Werte im Versuchsverlauf gegenüber den Eh-Werten unmittelbar nach der Cr(VI)-Zugabe von 100 mg kg^{-1} betragen -0,06 bis 0,01 V, so dass sich die Eh-Werte hauptsächlich erniedrigt hatten.

In Abb. 19 sind die pH- und Eh-Werte der einzelnen Bodenproben in einem Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für Cr-Spezies in wässriger Lösung dargestellt. Bei Bodenproben mit alkalischen Anfangs-pH-Werten ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$: Cv 7,7, Bv 8,1, Ap 8,2 und Ah 8,4) befanden sich deren Anfangs-pH- und Eh-Werte in einem für Cr(VI) stabilen Bereich. Unmittelbar nach der Cr(VI)-Zugabe erniedrigten sich zunächst die pH-Werte bzw. erhöhten sich die Eh-Werte. Danach erhöhten sich die pH-Werte bzw. erniedrigten sich die Eh-Werte, so dass sich die Anfangs-pH- und Eh-Werte nach etwa 648 h Inkubationszeit annähernd wieder einstellten. Für die gesamte Zeit blieben die pH- und Eh-Werte überwiegend in einem für Cr(VI)-Spezies stabilen Eh-pH-Bereich. Nur einige Versuchsglieder der Bodenproben aus dem Ah- und Ap-Horizonten lagen in der Nähe der Grenze zum Cr(III)-Feld. Wie die in Abb. 15e bis

15h (S. 98) dargestellte Cr(VI)-Reduktion zeigte, war die Cr(VI)-Reduktion nach der Inkubationszeit bis 648 h bei den Ah-Proben (ca. 70 % Reduktion) und bei den Ap-Proben (ca. 40 % Reduktion) deutlicher ausgeprägt als die bei den Bv-Proben (ca. 20 % Reduktion) und bei den Cv-Proben (7 % Reduktion). Damit liegen offenbar in allen Proben dieser Eh-pH-Gruppe unterschiedliche Cr(VI)/Cr(III)-Gleichgewichte vor, die ganz wesentlich durch den Gehalt der Proben an organischer Substanz bestimmt werden (vgl. Abb. 20, S. 109).

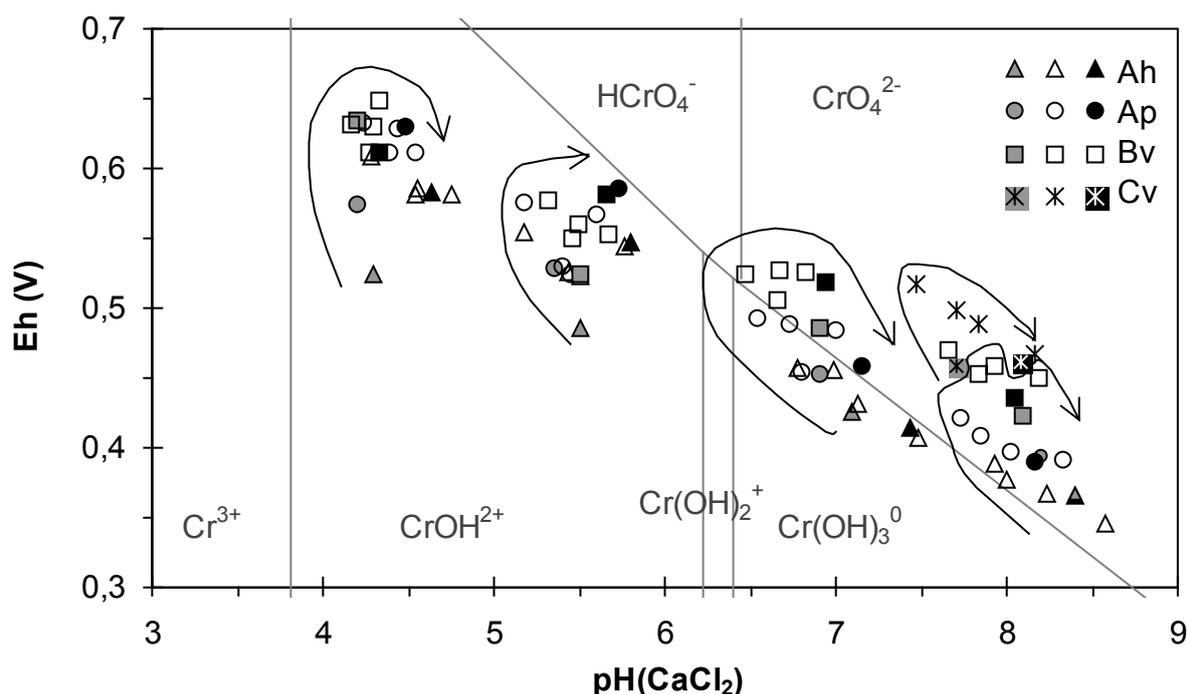


Abb. 19: pH- und Eh-Werte der Bodenproben während der Inkubationsversuche zur Cr(VI)-Reduktion im Vergleich zu den Eh-pH-Stabilitätsfeldern verschiedener Cr-Spezies (Cr(VI)-Zugabe 100 mg kg⁻¹; Inkubation unter aeroben Bedingungen bis 648 h; Symbole mit grauer Farbe: Anfangswerte; Symbole mit dunkler Farbe: Endwerte; leere Symbole: Zwischenwerte; Pfeile: Richtung der Eh- und pH-Änderung; Messdaten in Tab. 26 im Anhang)

Figure 19: pH and Eh values of soil samples during the incubation experiments of Cr(VI) reduction in relation to the Eh-pH stability fields of the different Cr species (Cr(VI) addition 100 mg kg⁻¹; incubation under aerobic conditions until 648 h; symbols with gray color: initial values; symbols with dark color: final values; empty symbols: interim values; arrows: direction of Eh and pH change; measured values in Table 26 in the Appendix)

Bei den Ah-, Ap- und Bv-Horizontproben mit annähernd neutralen pH-Werten lagen deren Anfangs-pH- und Eh-Werte in einem Grenzbereich zwischen den Stabilitätsfeldern von Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies. Vor allem die Ah- und Ap-Proben lagen unterhalb der Grenzlinie. Bei diesen Proben war eine deutliche Cr(VI)-Reduktion festzustellen, die bei den Ah-Proben 95 % und bei den Ap-Proben 75 % nach 648 h Inkubationszeit betrug (Abb. 15e und f, S. 98). Während der Inkubationszeit bis 648 h befanden sich nur die Bv-Proben in einem für Cr(VI) stabilen Bereich. Die Cr(VI)-Reduktion betrug nach 648 h bei diesen Proben 26 % der Cr(VI)-Zugabe (Abb. 15g). Damit haben sich auch bei den Bodenproben mit annähernd neutralen pH-Werten die Cr(III)/Cr(VI)-Gleichgewichte in Abhängigkeit von den Gehalten an organischer Substanz ausgebildet (vgl. Abb. 20, S. 109).

Bei den Bodenproben mit Anfangs-pH-Werten von 5,4 bis 5,5 und 4,2 bis 4,3 (Abb. 19) lagen die pH- und Eh-Werte sowohl vor der Cr(VI)-Zugabe als auch nach 648 h Inkubationszeit in einem für Cr(III) stabilen Bereich, so dass hier theoretisch eine Cr(VI)-Reduktion stattfinden sollte. Die in Abb. 15e bis h (S. 98) dargestellten Versuchsergebnisse zeigten, dass die Cr(VI)-Reduktion nach 648 h Inkubationszeit bei den Ah-Proben zu 100 %, bei den Ap-Proben zu 92 % und bei den Bv-Proben zu 55 % stattgefunden hat. Auch bei den Bodenproben des mäßig bis stark sauren pH-Bereichs mit überwiegender Cr(VI)-Reduktion bildeten sich damit die Cr(VI)/Cr(III)-Gleichgewichte in Abhängigkeit von den OC-Gehalten aus. Insgesamt ist das Ausmaß der Cr(VI)-Reduktion sowohl von den Eh-pH-Werten als auch von den Gehalten an organischer Substanz abhängig.

6.3 Reduktionskraft der Bodenproben

Es ist anzunehmen, dass die Cr(VI)-Reduktion in den untersuchten Bodenproben hauptsächlich durch Huminstoffe verursacht wurde, da Huminstoffe den Hauptbestandteil der organischen Substanz darstellen. WITTBRODT & PALMER (1995, 1996b) haben festgestellt, dass durch 1 g Fulvo- bzw. Huminsäure in wässriger Lösung im extrem sauren pH-Bereich maximal 37,5 bzw. 43,7 mmol Cr(VI) (1,95 bzw. 2,27 g Cr(VI)) reduziert wurden. Da bei der Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) drei Elektronen benötigt werden, entsprechen die Cr(VI)-Mengen einer äquivalenten Reduktionskraft von 113 bzw. 131 mmol_e je g Fulvo- bzw. Huminsäure. Die Gewichtsprozente von Kohlenstoff (OC) betragen in den Fulvo- und Huminsäuren 50,08 bzw. 57,99 %, was

41,7 bzw. 48,3 mmol OC je g Fulvo- bzw. Huminsäure entspricht. Mit 37,5 und 43,7 mmol Cr(VI), die durch 41,7 bzw. 48,3 mmol OC reduziert wurden, ergibt sich sowohl für die Fulvo- wie auch die Huminsäuren ein Wert von ca. 0,9 mmol reduziertes Cr(VI) je mmol OC. Damit beträgt die äquivalente Reduktionskraft von 1 mmol OC 2,71 mmol_e reduziertes Cr(VI) bzw. 3,92 mg reduziertes Cr(VI) je mg OC.

Um die bei den Inkubationsversuchen zugegebenen Cr(VI)-Mengen von 5, 25 und 100 mg kg⁻¹ Boden zu reduzieren, würden bei einem Wert von 3,92 mg reduziertes Cr(VI) je mg OC jeweils 1,28, 6,38 und 25,5 mg reaktiver OC kg⁻¹ benötigt. Diese Menge entspricht nur 0,03 bis 1,16 % der OC-Gesamtgehalte der untersuchten Bodenproben. Somit ist davon auszugehen, dass die untersuchten Bodenproben OC im Überschuss enthielten. Jedoch erfolgte nicht in allen untersuchten Bodenproben eine vollständige Cr(VI)-Reduktion innerhalb der Inkubationszeit bis 2880 h (Abb. 15, S. 98). Allerdings berichteten WITTBRODT & PALMER (1996b), dass bei ihren Kinetikuntersuchungen mit unterschiedlichen pH-Werten ebenfalls nur max. 5 % der Huminsäure bei der Cr(VI)-Reduktion oxidiert wurde. Das bedeutet, dass die Cr(VI)-Reduktion hauptsächlich durch die reaktivste Gruppe der Huminstoffe bestimmt wurde. WITTBRODT & PALMER (1996b) gehen daher davon aus, dass sich die Reduktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Zeit immer mehr verlangsamt, da der reaktionsträge und damit persistente Anteil der Huminstoffe prozentual zunimmt. Die Reduktionskraft der Böden wird somit durch die Reaktivität der Huminstoffe bestimmt.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen zur Reaktivität der Huminstoffe in den untersuchten Bodenproben durchgeführt werden konnten, wurden die absolute Menge an reduziertem Cr(VI) (Cr(VI)red) und die relative Menge an reduziertem Cr(VI) bezogen auf den OC-Gesamtgehalt (Cr(VI)red/OC) gegen den OC-Gesamtgehalt aufgetragen (Abb. 20a und b). Dabei zeigte sich, dass die reduzierte Cr(VI)-Menge nach 24 h Inkubationszeit mit sinkendem pH-Wert und zunehmendem OC-Gehalt stark anstieg (Abb. 20a). Dabei wurden lineare Beziehungen zwischen den reduzierten Cr(VI)-Mengen und den OC-Gesamtgehalten festgestellt. Die anfänglich reduzierte Cr(VI)-Menge bis 24 h stieg nach einer Cr(VI)-Zugabe von 100 mg kg⁻¹ mit abnehmendem pH-Wert bei den Bv-Proben von 7,21 bis 21,8 mg kg⁻¹, bei Ap-Proben von 15,5 bis 48,3 mg kg⁻¹ und bei Ah-Proben von 23,2 bis 67,4 mg kg⁻¹ an. Die Cv-Probe wies einen Wert von 2,97 mg kg⁻¹ auf. Der Cr(VI)red/OC-Wert nahm vor allem mit abnehmendem pH-Wert, aber auch mit abnehmendem OC-Gesamtgehalt zu (Abb. 20b). Der Cr(VI)red/OC-Wert betrug mit abnehmendem pH-Wert bei Bv-Proben

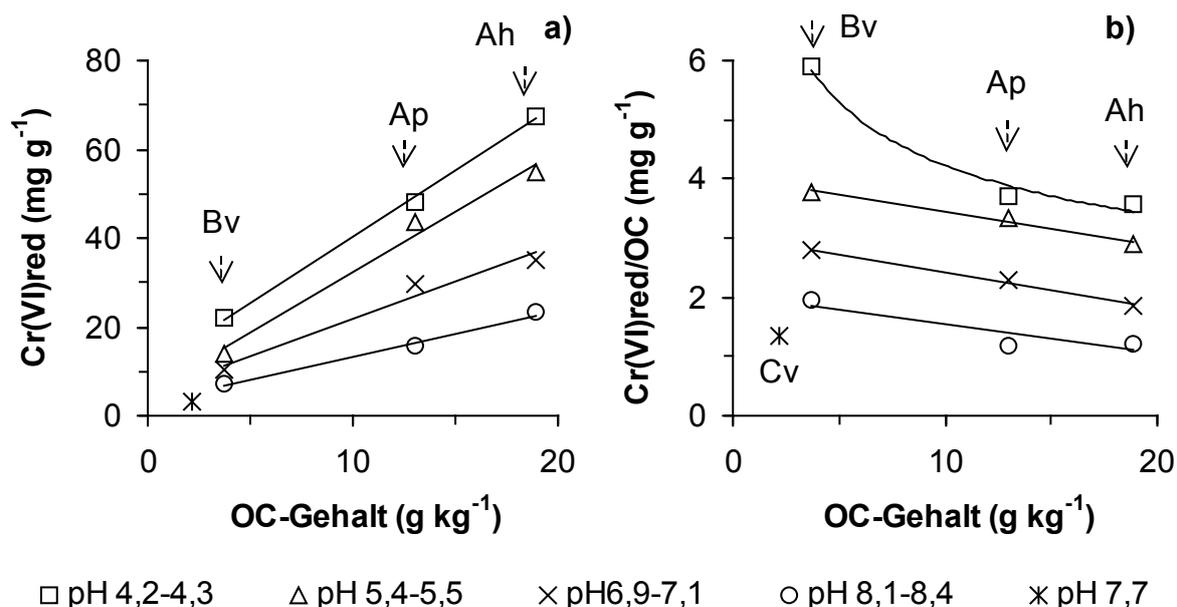


Abb. 20: a) Absolute Menge an reduziertem Cr(VI) (Cr(VI)red) und b) relative Menge an reduziertem Cr(VI) bezogen auf den OC-Gehalt (Cr(VI)red/OC) in Abhängigkeit vom OC-Gehalt der Bodenproben (Cr(VI)-Zugabe 100 mg kg⁻¹; Inkubationszeit 24 h)

Figure 20: a) Absolute amount of reduced Cr(VI) (Cr(VI)red) and b) relative amount of reduced Cr(VI) in relation to the organic carbon content (Cr(VI)red/OC) as a function of organic carbon content of soil samples (Cr(VI) addition 100 mg kg⁻¹; Incubation time 24 h)

1,95 bis 5,90 mg Cr(VI) g⁻¹ OC, bei Ap-Proben 1,20 bis 3,71 mg g⁻¹ und bei Ah-Proben 1,23 bis 3,56 mg g⁻¹. Die Cv-Probe wies einen Wert von 1,25 mg g⁻¹ auf. Nach den durchgeführten Berechnungen wurden maximal 0,56 % der OC-Gehalte der Bodenproben während der Cr(VI)-Reduktion innerhalb von 2880 h oxidiert.

6.4 Einflussfaktoren für die Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion

6.4.1 Einfluss der pH-Werte

Wie aus Abb. 15 (S. 98) zu entnehmen ist, fand bei allen untersuchten Bodenproben mit OC-Gehalten von 2,2 bis 18,9 g kg⁻¹ nach der Cr(VI)-Zugabe von 5 bis 100 mg kg⁻¹ im Verlauf der Inkubationsversuche unter aeroben Bedingungen eine Cr(VI)-Reduktion statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm dabei mit sinkendem pH(CaCl₂)-Wert von 8,4 bis 4,2 deutlich zu (Tab. 17, S. 99). Die Abhängigkeit der Reaktionskinetik vom pH-Wert der Bodenproben wurde sowohl für die zu Versuchs-

beginn sehr schnell stattfindenden als auch für die länger anhaltenden langsamen Reduktionsprozesse bei allen Bodenproben beobachtet. Zur Beschreibung der Cr(VI)-Reduktionsgeschwindigkeit wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die schnellen und langsamen Reduktionsprozesse (k_1 und k_2) mit Hilfe der zwei gekoppelten Funktionen der Reduktionskinetik 1. Ordnung berechnet (Tab. 17, S. 99).

Einfluss der pH-Werte auf die einzelnen Kinetikparameter

In Abb. 21 sind die Kinetikparameter k_1 , k_2 , $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ und DT_{50} (Tab. 17, S. 99) in logarithmierter Form in Abhängigkeit vom pH-Wert der Bodenproben dargestellt (Cr(VI)-Zugabe 25 mg kg^{-1}). Wie aus Abb. 21a und b hervorgeht, zeigten die Geschwindigkeitskonstanten sowohl der zu Versuchsbeginn sehr schnellen (k_1) als auch der langsamen Reduktionsreaktion (k_2) für alle Bodenhorizonte eine lineare Beziehung zum pH-Wert, wobei die $\log k_2$ -Werte der alkalischen Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont leicht unterhalb der Gerade lagen. Wie auch aus Abb. 15b und d (S. 98) ersichtlich ist, wies dies auf eine deutlich verzögerte Cr(VI)-Reduktion bei den alkalischen Bodenproben dieser Horizonte gegenüber den Bodenproben beider Horizonte mit niedrigeren pH-Werten hin. Ebenso ist aus Abb. 21b bei den Ap- und Bv-Horizontproben mit alkalischen pH-Werten eine etwas verlangsamte Reaktion (niedrigere k_2 -Werte) im Vergleich zu den alkalischen Ah-Horizontproben zu erkennen.

Die geschätzten Cr(VI)-Anfangsgehalte der schnellen Reduktionsreaktion ($\log [\text{Cr(VI)}]_{01}$; Tab. 17, S. 99) zeigten ebenfalls eine lineare negative Beziehung zum pH-Wert (Abb. 21c). Somit stand um so mehr $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ für die schnelle Reduktionsreaktion zur Verfügung, je niedriger der pH-Wert war. Die geschätzten Cr(VI)-Anfangsgehalte der langsamen Reduktionsreaktion ($[\text{Cr(VI)}]_{02}$) wurden nicht gesondert in einer Abbildung dargestellt, da sich die Schätzwerte für $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ immer umgekehrt proportional zu den Schätzwerten von $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ verhielten (Tab. 17, S. 99).

Auch die Halbwertszeiten der Cr(VI)-Reduktion (DT_{50}) wiesen eine enge Beziehung zum pH-Wert auf (Abb. 21d). Die $\log DT_{50}$ -Werte nahmen mit steigendem pH-Wert linear zu, so dass die alkalischen Bodenproben die höchsten DT_{50} -Werte und damit die langsamste Cr(VI)-Reduktion aufwiesen. Anhand der berechneten Kinetikgleichungen konnten für den alkalischen pH-Bereich von 7,7 bis 8,4 DT_{50} -Werte für die Ah- und Ap-Horizontproben innerhalb der Versuchszeit bis 2880 h von 7,4 und 450 h berechnet werden (Cr(VI)-Zugabe 25 mg kg^{-1}). Für die Bodenproben aus den

Bv- und Cv-Horizontproben konnten nur extrapolierte DT_{50} -Werte von 6425 h (268 Tage) und 16554 h (1,9 Jahr) berechnet werden (Tab. 17, S. 99). Die DT_{50} -Werte sanken mit abnehmendem pH-Wert bei den Ah-Horizontproben von 7,4 auf 0,5 h, bei den Ap-Horizontproben von 450 auf 6,3 h und bei den Bv-Horizontproben von 6426 auf 71,7 h ab (Cr(VI)-Zugabe 25 mg kg^{-1}).

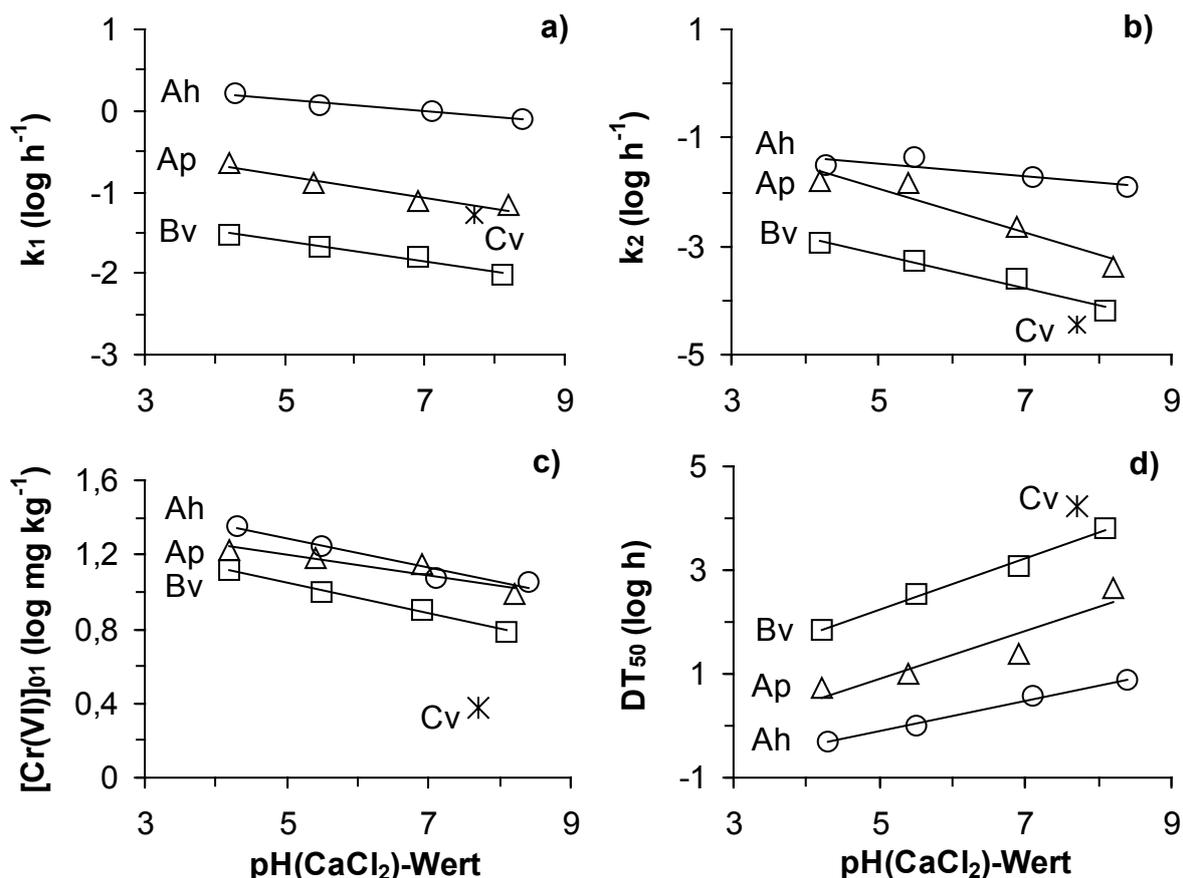


Abb. 21: Parameter der zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung in Abhängigkeit vom $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert der Bodenproben: a) k_1 -Werte, b) k_2 -Werte, c) $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ -Gehalte und d) DT_{50} -Werte (Cr(VI)-Zugabe 25 mg kg^{-1})

Figure 21: Parameter of the two coupled functions of 1. order reaction kinetics as a function of $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ of the soil samples: a) k_1 values, b) k_2 values, c) $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ contents, and d) DT_{50} values (Cr(VI) addition 25 mg kg^{-1})

6.4.2 Einfluss der Gehalte an organischem Kohlenstoff

In Abb. 22 ist die Cr(VI)-Reduktion für Bodenproben mit stark saurer Bodenreaktion (Abb. 22a) und für Bodenproben mit alkalischer Bodenreaktion (Abb. 22b) in Abhängigkeit vom OC-Gehalt der Bodenproben dargestellt (Cr(VI)-Zugabe 100 mg kg^{-1}). Sowohl im stark sauren als auch im alkalischen pH-Bereich nahm die Reaktionsge-

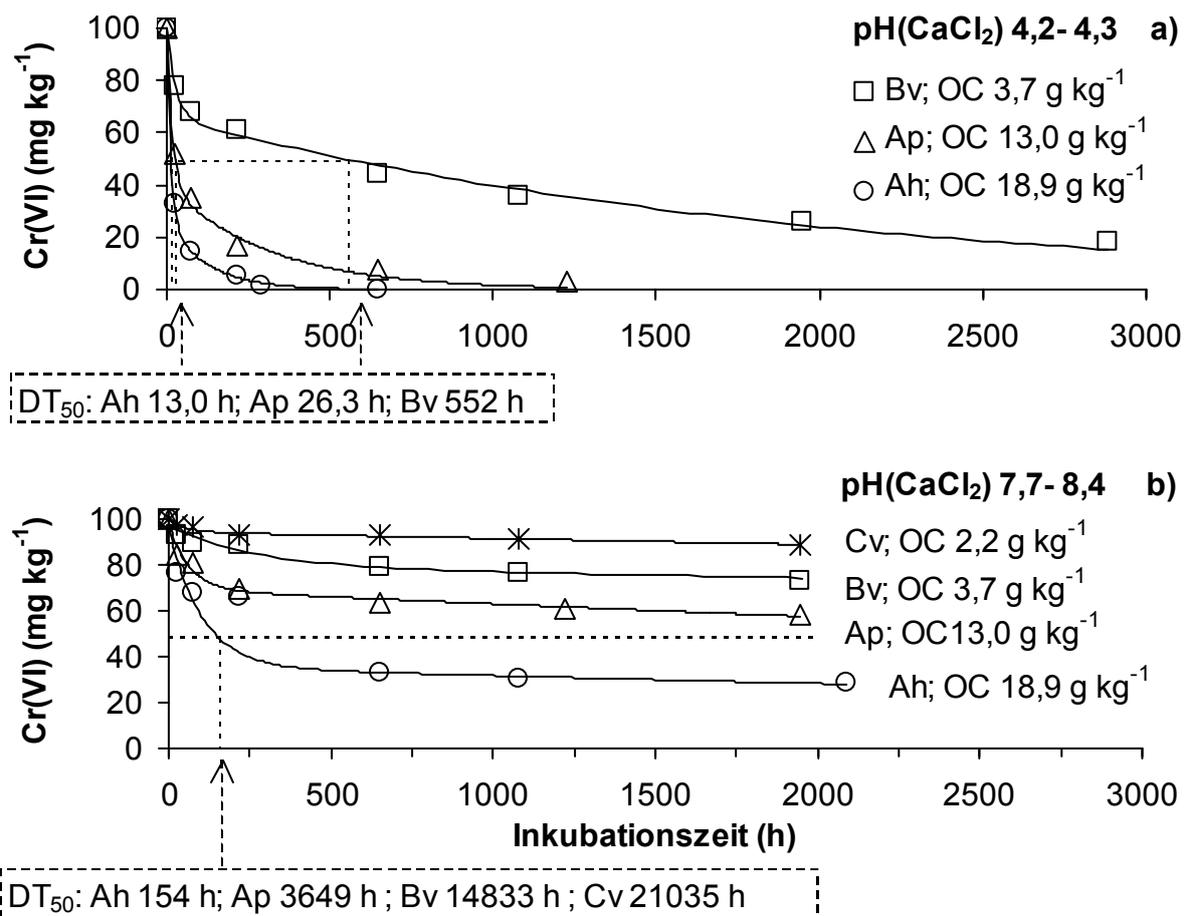


Abb. 22: Cr(VI)-Reduktion in Bodenproben mit unterschiedlichen OC-Gehalten a) bei stark saurer Bodenreaktion ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 4,2 - 4,3) und b) bei alkalischer Bodenreaktion ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 7,7 - 8,4) in Abhängigkeit von der Zeit (Cr(VI)-Zugabe 100 mg kg^{-1} ; Kurvenabpassung durch zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung, Parameter in Tab. 17, S. 99; Messdaten in Tab. 24 im Anhang)

Figure 22: Cr(VI) reduction in soil samples with different OC contents a) at strong acidic soil reaction ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 4.2 - 4.3) and b) at alkaline soil reaction ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 7.7 - 8.4) as a function of time (Cr(VI) addition 100 mg kg^{-1} ; curve fitting with the two coupled functions of 1. order reaction kinetics, parameter in Table 17, p. 99; measured values in Table 24 in the Appendix)

schwindigkeit mit steigendem OC-Gehalt zu. Dabei war insbesondere die zu Versuchsbeginn schnell verlaufende Reduktionsreaktion für beide pH-Bereiche vom OC-Gehalt abhängig. Das bedeutet, dass die zu Versuchsbeginn schnelle Abnahme von Cr(VI) für beide pH-Bereiche auf eine Cr(VI)-Reduktion durch die organische Substanz zurückzuführen ist.

Die DT_{50} -Werte nahmen im stark sauren pH-Bereich mit abnehmendem OC-Gehalt von 13,0 h (Ah) über 26,3 h (Ap) auf 552 h (Bv) zu. Im alkalischen pH-Bereich verlängerten sich die DT_{50} -Werte deutlich und stiegen mit abnehmendem OC-Gehalt von 420 h (Ah) über 3649 h (Ap; 152 Tage) und 14833 h (Bv; 1,7 Jahre) auf 21035 h (Cv; 2,4 Jahre) an. Damit muss vor allem bei Böden mit alkalischen pH-Werten bei Cr(VI)-Belastungen mit Grundwassergefährdungen gerechnet werden. Insbesondere Cr(VI)-Belastungen von OC-armen Unterböden werden kaum durch eine Cr(VI)-Reduktion zu Cr(III) gekennzeichnet, so dass die Auswaschung von Cr(VI) in diesen Bodenhorizonten problematisch sein kann.

In Abb. 23 ist die Cr(VI)-Reduktion in den Bv-Horizontproben nach der Zugabe von frischem Luzernemehl unter aeroben und anaeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Inkubationszeit dargestellt (Cr(VI)-Zugabe 5 mg kg^{-1}). Im pH-Bereich von 4,2 bis 8,4 beschleunigte die Zugabe von Luzernemehl deutlich die Cr(VI)-Reduktion. Dieser Effekt ist bei alkalischer Bodenreaktion am ausgeprägtesten und bei stark saurer Bodenreaktion am geringsten. Der DT_{50} -Wert wurde durch die Zugabe von Luzernemehl z. B. bei pH 8,4 von 311 auf 55,2 h und bei pH 4,2 von 18,8 auf 3,2 h verkürzt. Das Luzernemehl ist leicht oxidierbar und stellt damit relativ schnell Cr(VI) reduzierende funktionelle Gruppen zur Verfügung (BARTLETT & KIMBLE 1976a, FUKUSHIMA et al. 1995, MALKOMES 2001, BOLAN et al. 2003). Luzernemehl erhöht die Cr(VI)-Reduktion, indem es sowohl als Elektronendonator fungiert als auch die Mikrobenaktivität steigert und den O_2 -Gehalt der Böden erniedrigt, was dann stärker reduzierende Bedingungen zur Folge hat (ZAYED & TERRY 2003).

Der zusätzliche Effekt der anaeroben Bedingungen auf die Cr(VI)-Reduktion war vor allem bei alkalischer Bodenreaktion (pH(CaCl_2) 8,4) deutlich zu erkennen (DT_{50} : Luzernemehl+aerob 55,2 h; Luzernemehl+anaerob 9,3 h). Bei stark saurer Bodenreaktion war unter den gewählten Versuchsbedingungen kein zusätzlicher Effekt der anaeroben Bedingungen zu erkennen.

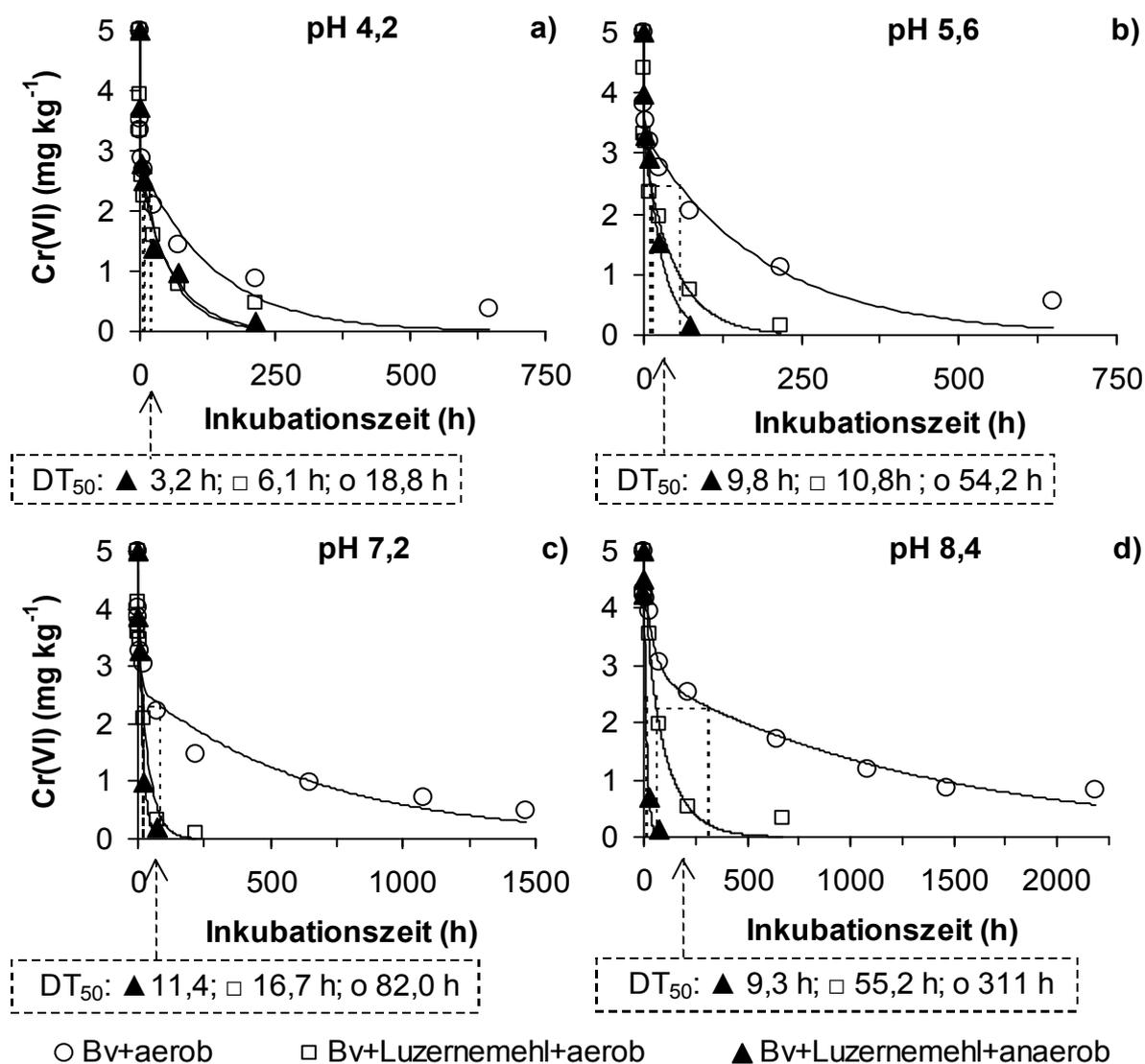


Abb. 23: Cr(VI)-Reduktion in den Bv-Horizontproben mit und ohne Zugabe von Luzernemehl unter aeroben und anaeroben Bedingungen bei unterschiedlichen pH(CaCl₂)-Werten von 4,2 bis 8,4 in Abhängigkeit von der Zeit (OC-Gehalt 3,7 g kg⁻¹; Cr(VI)-Zugabe 5 mg kg⁻¹; Kurvenanpassung durch zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung; Messdaten in Tab. 25 im Anhang)

Figure 23: Cr(VI) reduction in Bv horizon samples with and without addition of alfalfa flour under aerobic and anaerobic conditions at pH(CaCl₂) values from 4.2 to 8.4 as a function of time (OC content 3.7 g kg⁻¹; Cr(VI) addition 5 mg kg⁻¹; curve fitting with two coupled functions of 1. order reaction kinetics; measured values in Table 25 in the Appendix)

Einfluss der OC-Gehalte auf die einzelnen Kinetikparameter

In Abb. 24 sind die Kinetikparameter k_1 , k_2 , $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ und DT_{50} (Tab. 17, S. 99) in lo-

arithmierter Form in Abhängigkeit vom OC-Gehalt der Bodenproben dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten sowohl der schnellen (k_1) als auch der langsamen Reduktionsreaktion (k_2) zeigten kurvenförmige Beziehungen zu den OC-Werten (Abb. 24a und b). Am besten konnten die Beziehungen durch exponentielle Funktionen beschrieben werden. Daraus folgt, dass die beiden Geschwindigkeitskonstanten mit steigendem OC-Gehalt exponentiell anstiegen.

Die geschätzten Cr(VI)-Anfangsgehalte für die schnelle Reduktionsreaktion ($[\text{Cr(VI)}]_{01}$) wiesen in logarithmierter Form eine lineare Beziehung zu den OC-Gehal-

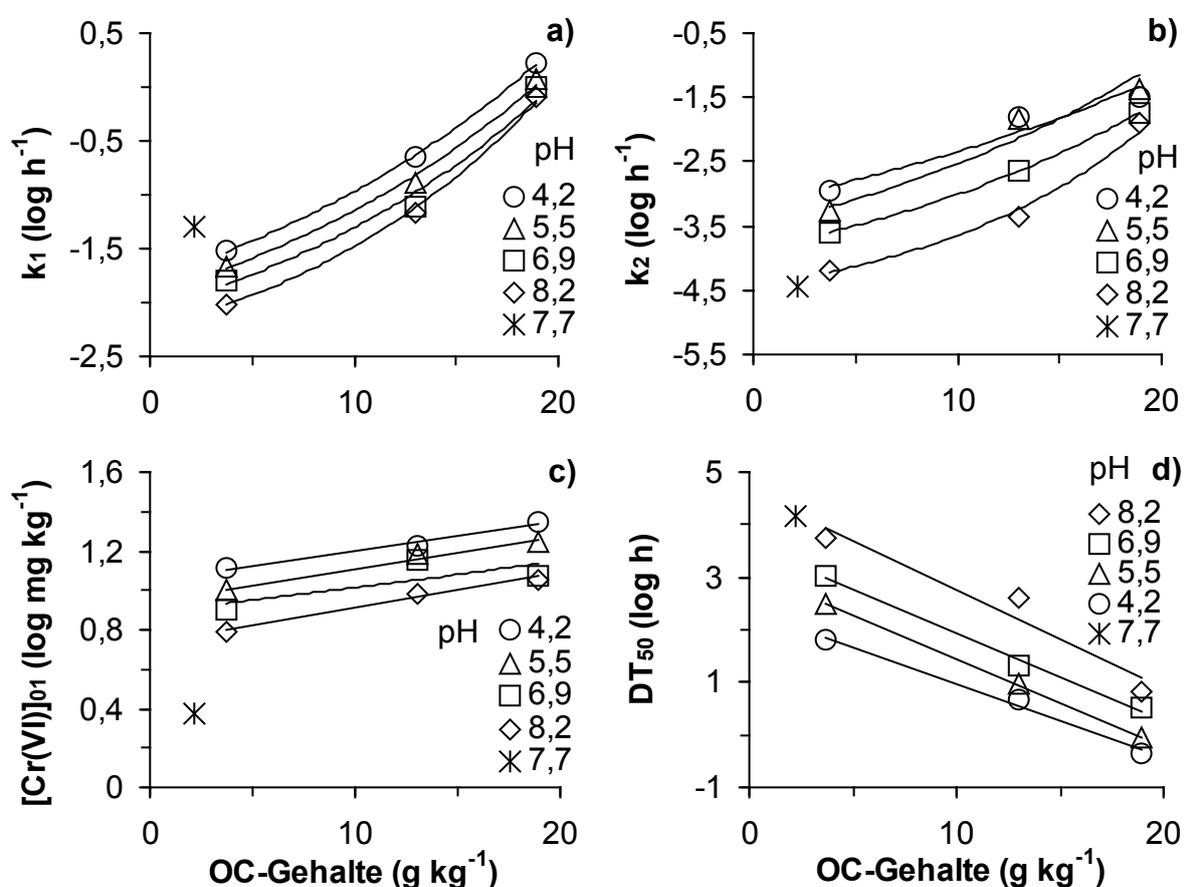


Abb. 24: Parameter der zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung in Abhängigkeit vom OC-Gehalt der Bodenproben und pH(CaCl_2)-Werten von 4,2 bis 8,2: a) k_1 -Werte, b) k_2 -Werte, c) $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ -Gehalte und d) DT_{50} -Werte (Cr(VI)-Zugabe 25 mg kg⁻¹)

Figure 24: Parameter of the two coupled functions of 1. order reaction kinetics as a function of OC content of the soil samples with pH(CaCl_2) values of 4.2 - 8.2: a) k_1 values, b) k_2 values, c) $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ contents, and d) DT_{50} values (Cr(VI) addition 25 mg kg⁻¹)

ten auf (Abb. 24c). Somit stand um so mehr $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ für die schnelle Reduktionsreaktion zur Verfügung, je höher der OC-Gehalt war. Die $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ -Werte sind wiederum aus dem selben Grund nicht gesondert dargestellt, da sich die $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ -Werte als die Differenz zwischen $[\text{Cr(VI)}]_0$ und $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ umgekehrt proportional zu den $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ -Werten verhielten.

Für die Abhängigkeit der $\log DT_{50}$ -Werte von den OC-Gehalten wurden lineare Beziehungen gefunden. Die DT_{50} -Werte nahmen in den sehr humusreichen Proben des Ah-Horizontes bei allen pH-Werten stets überproportional ab (Abb. 24d). In diesen Bodenproben war offenbar ein sehr hoher Gehalt an reaktiver organischer Substanz vorhanden.

6.4.3 Einfluss der Chrom(VI)-Anfangsgehalte

Auch die Höhe der Cr(VI)-Zugabe zu Beginn der Inkubationsversuche hatte Einfluss auf die Kinetik der Cr(VI)-Reduktion. In Abb. 25 sind die absolute Menge an reduziertem Cr(VI) und die relative Menge an reduziertem Cr(VI) bezogen auf den Cr(VI)-Anfangsgehalt am Beispiel der Bv-Horizontproben in Abhängigkeit von der Cr(VI)-Zugabe dargestellt (pH(CaCl₂) 4,2; OC-Gehalt 3,7 g kg⁻¹). Die anfänglich reduzierte Cr(VI)-Menge bis 24 h Versuchsdauer stieg mit steigender Cr(VI)-Zugabe linear an und nahm mit abnehmendem pH-Wert deutlich zu (Abb. 25a). Die reduzierte Cr(VI)-Menge betrug mit steigender Cr(VI)-Zugabe von 5 bis 100 mg kg⁻¹ 2,92 bis 21,8 mg kg⁻¹ (pH(CaCl₂) 4,2), 2,25 bis 13,9 mg kg⁻¹ (pH(CaCl₂) 5,5 bis 5,6), 1,98 bis 10,3 mg kg⁻¹ (pH(CaCl₂) 6,9 bis 7,2) und 1,07 bis 7,21 mg kg⁻¹ (pH(CaCl₂) 8,1 bis 8,4). Die relative Menge an reduziertem Cr(VI) in mg kg⁻¹ bezogen auf die Cr(VI)-Zugabe in mg kg⁻¹ sank dagegen mit steigender Cr(VI)-Zugabe und stieg mit abnehmendem pH-Wert (Abb. 25b). Der Quotient Cr(VI)_{red}/Cr(VI)-Zugabe sank mit steigender Cr(VI)-Zugabe von 0,58 bis 0,22 (pH(CaCl₂) 4,2), von 0,45 bis 0,14 (pH(CaCl₂) 5,5 bis 5,6), von 0,40 bis 0,10 (pH(CaCl₂) 6,9 bis 7,2) und von 0,21 bis 0,07 (pH(CaCl₂) 8,1 bis 8,4).

Einfluss der Cr(VI)-Zugabe auf die einzelnen Kinetikparameter

In Abb. 26 sind die Kinetikparameter k_1 , k_2 , $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ und DT_{50} (Tab. 17, S. 99) in Abhängigkeit von der Höhe der Cr(VI)-Zugabe für die Bv-Horizontproben dargestellt. Der Einfluss der Cr(VI)-Zugabe auf die Geschwindigkeitskonstante der zu Beginn sehr schnellen Reduktionsreaktion ($\log k_1$) zeigte deutliche Unterschiede zwischen

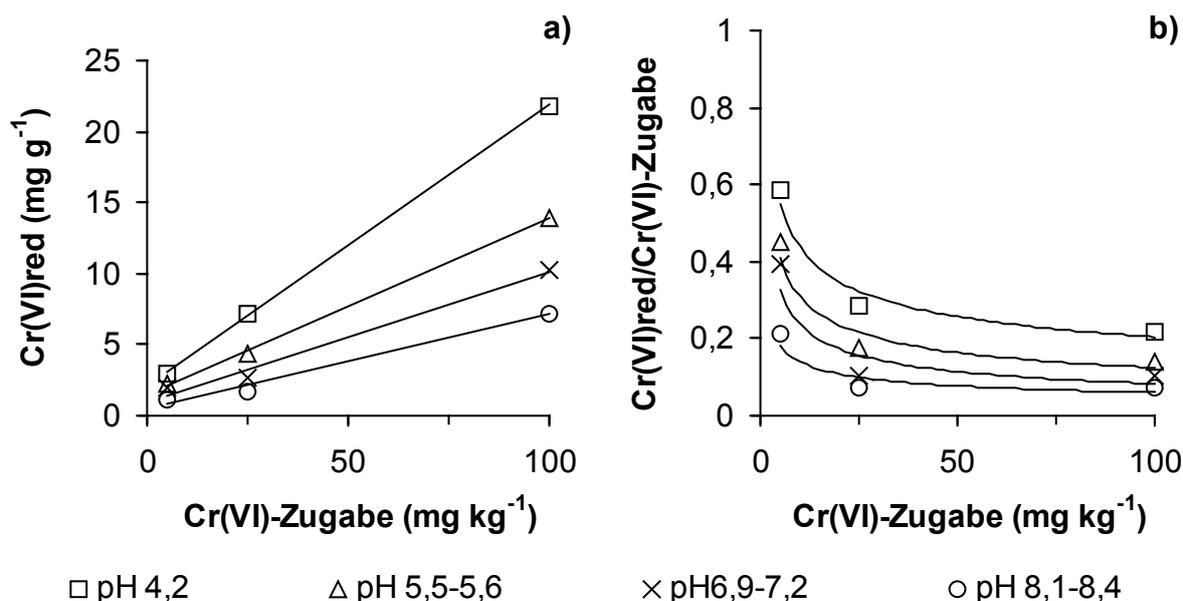


Abb. 25: a) Absolute Menge an reduziertem Cr(VI) (Cr(VI)red) und b) relative Menge an reduziertem Cr(VI) bezogen auf die Cr(VI)-Zugabe (Cr(VI)red/Cr(VI)-Zugabe) in Abhängigkeit von der Cr(VI)-Zugabe (Bv-Horizontproben; pH(CaCl₂) 4,2 - 8,4; OC 3,7 g kg⁻¹; Cr(VI)-Zugabe 5, 25, 100 mg kg⁻¹; Inkubationszeit 24 h)

Figure 25: a) Absolute amount of reduced Cr(VI) (Cr(VI)red) and b) relative amount of reduced Cr(VI) in relation to the Cr(VI) addition (Cr(VI)red/Cr(VI)-Zugabe) as a function of the Cr(VI) addition (soil samples from the Bv horizon; pH(CaCl₂) 4.2 - 8.4; OC 3.7 g kg⁻¹; Cr(VI) addition 5, 25, 100 mg kg⁻¹; incubation time 24 h)

den sauren bis annähernd neutralen und den alkalischen Bodenproben. Die alkalischen Bodenproben zeigten mit steigender Cr(VI)-Zugabe bis 100 mg kg⁻¹ eine fast lineare Abnahme von $\log k_1$. Bei den sauren bis annähernd neutralen Bodenproben nahm der $\log k_1$ -Wert zwar zunächst mit steigender Cr(VI)-Zugabe bis 25 mg kg⁻¹ ebenfalls ab, blieb dann zur Cr(VI)-Zugabe bis 100 mg kg⁻¹ hin annähernd konstant, so dass bei diesen Bodenproben keine Beziehung zwischen $\log k_1$ und Cr(VI)-Zugabe zu erkennen war (Abb. 26a). In ähnlicher Weise kann der Verlauf des $\log k_2$ -Wertes in Abhängigkeit von der Cr(VI)-Zugabe beschrieben werden. Allerdings fand mit steigender Cr(VI)-Zugabe eine deutliche Abnahme von $\log k_2$ statt (Abb. 26b).

Zwischen den geschätzten Cr(VI)-Anfangsgehalten für die schnelle Reduktionsreaktion ($\log [\text{Cr(VI)}]_{01}$) bzw. den $\log \text{DT}_{50}$ -Werten und der Cr(VI)-Zugabe ergaben sich positive Beziehungen (Abb. 26c und d). Die $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ - und DT_{50} -Werte nahmen

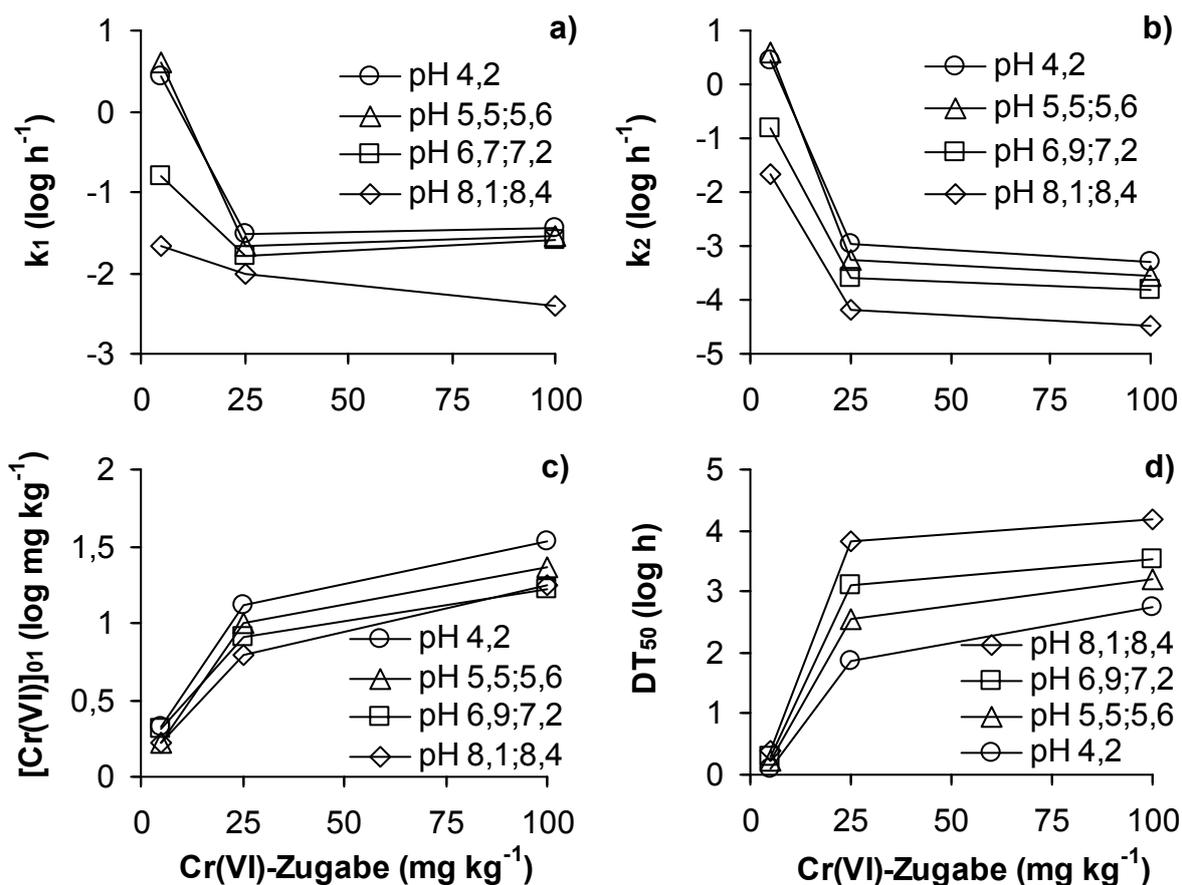


Abb. 26: Parameter der zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung in Abhängigkeit von der Cr(VI)-Zugabe: a) k_1 -Werte, b) k_2 -Werte, c) $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ -Gehalte und d) DT_{50} -Werte (Bv-Horizontproben; pH(CaCl_2) 4,2 - 8,4; OC 3,7 mg kg⁻¹)

Figure 26: Parameter of the two coupled functions of 1. order reaction kinetics as a function of Cr(VI) addition: a) k_1 values, b) k_2 values, c) $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ contents, and d) DT_{50} values (Bv horizon samples; pH(CaCl_2) 4.2 - 8.4; OC content 3.7 mg kg⁻¹)

mit steigender Cr(VI)-Zugabe zu, allerdings bei logarithmierter Darstellung bei der höchsten Zugabe in geringerem Maße.

6.4.4 Multiple Regressionsanalyse unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren

Um den Einfluss der pH-Werte, OC-Gehalte, Cr(VI)-Gehalte und Inkubationszeit auf die Cr(VI)-Reduktion zu untersuchen, wurde eine multiple lineare Regression für alle Bodenproben mit unterschiedlich eingestellten pH-Werten aus dem Ah-, Ap-, Bv- und

Cv-Horizont bei gemeinsamer Berücksichtigung dieser Einflussfaktoren berechnet (Versuchsbedingungen s. Abb. 27). Die Bodenproben mit der zusätzlichen Zugabe von Luzernemehl mit aeroben und anaeroben Bedingungen wurden nicht einbezogen. Für die pH-Werte wurden die direkt nach der Cr(VI)-Zugabe gemessenen Werte verwendet. Die Beziehung zwischen den gemessenen Cr(VI)-Gehalten und den beeinflussenden Parametern kann wie in Gl. 6.2 beschrieben werden.

$$(6.2) \quad \log \text{Cr(VI)}_t = 0,98 \log \text{Cr(VI)-Zugabe} - 0,46 \log \text{OC} + 0,33 \text{pH} - 0,35 \log t \\ r^2 = 0,805^{***}, N = 170$$

Die Regression (Gl. 6.2) wies ein relativ gutes korrigiertes r^2 von 0,805 auf und war sehr hoch signifikant. Anhand der standardisierten Koeffizienten lässt sich der Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Cr(VI)-Reduktion beschreiben. Die einzelnen standardisierten Koeffizienten geben Auskunft über die Richtung und das Ausmaß des Einflusses, d. h. je höher der Betrag eines Koeffizienten ist, umso größer ist der Einfluss des betreffenden Faktors. Somit steigen die Cr(VI)-Gehalte zum Zeitpunkt t mit zunehmender Cr(VI)-Zugabe und steigendem pH-Wert sowie sinkendem OC-Gehalt und abnehmender Zeit an (Gl. 6.2). Die Cr(VI)-Reduktion war damit unter den durchgeführten Versuchsbedingungen am stärksten von der Cr(VI)-Zugabe (standardisierter Koeffizient + 0,98) abhängig gefolgt von dem OC-Gehalt (-0,46), der Zeit (-0,35) und dem pH-Wert (+ 0,33).

Zur Überprüfung der Aussagen von Gl. 6.2 wurden die Cr(VI)-Gehalte zum jeweiligen Zeitpunkt t für alle Inkubationszeiten und alle Bodenproben berechnet. Die auf diese Weise errechneten Cr(VI)-Gehalte wurden dann in Beziehung zu den gemessenen Cr(VI)-Gehalten gesetzt (Abb. 27). Für die Beziehung ergab sich die folgende Regressionsgleichung (Gl. 6.3).

$$(6.3) \quad \log \text{Cr(VI)}_{\text{gemessen}} = 0,877 \log \text{Cr(VI)}_{\text{berechnet}} - 1,025, r^2 = 0,619^{***}, N = 170$$

Das korrigierte r^2 von 0,616 ist sehr hoch signifikant und gibt eine befriedigende Beziehung zwischen den beiden Cr(VI)-Gehalten. Damit kann die berechnete Regressionsgleichung für Cr(VI)_t mit den wesentlichen Einflussparametern als brauchbares Modell angesehen werden, um bei einer gegebenen Cr(VI)-Belastung die für die Cr(VI)-Reduktion erforderliche Zeit zu berechnen.

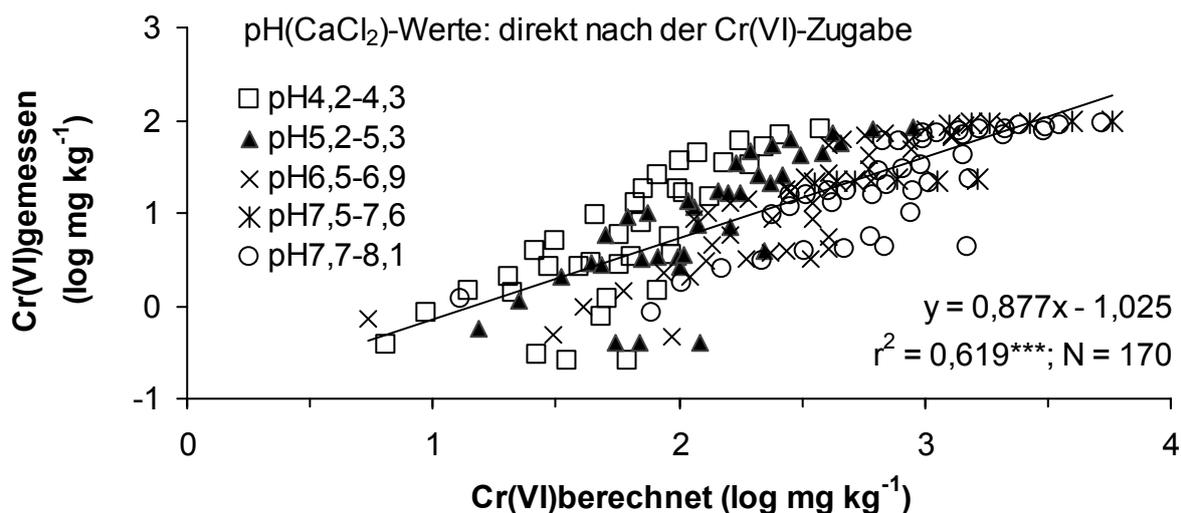


Abb. 27: Beziehung zwischen den gemessenen Cr(VI)-Gehalten und den nach Gl. 6.2 (S. 119) in Abhängigkeit vom pH-Wert und OC-Gehalt der Bodenproben sowie der Cr(VI)-Zugabe und Zeit berechneten Cr(VI)-Gehalten unter aeroben Bedingungen (pH-Werte wurden direkt nach der Cr(VI)-Zugabe gemessen; pH(CaCl₂) 4,2 bis 8,1; OC 2,2 bis 18,9 g kg⁻¹; Cr(VI)-Zugabe 5 bis 100 mg kg⁻¹; Inkubation unter aeroben Bedingungen bis max. 2880 h)

Figure 27: Relation between the measured Cr(VI) contents and the Cr(VI) contents calculated according to Gl. 6.2 (p. 119) as a function of pH and OC content of the soil samples, Cr(VI) addition, and time under aerobic conditions (pH values were measured after the Cr(VI) addition; pH(CaCl₂) 4.2 to 8.1; OC 2.2 to 18.9 g kg⁻¹; Cr(VI) addition 5 to 100 mg kg⁻¹; Incubation under aerobic conditions until 2880 h)

Die Halbwertszeit (DT₅₀) der Cr(VI)-Reduktion zu Cr(III) kann dabei ebenfalls in Abhängigkeit vom pH-Wert und OC-Gehalt der Bodenproben sowie der Cr(VI)-Zugabe durch eine multiple Regression beschrieben werden (Gl. 6.4).

$$(6.4) \quad \log DT_{50} = 0,48 \log \text{Cr(VI)-Zugabe} - 0,80 \log \text{OC} + 0,45 \text{pH}$$

$$r^2 = 0,921^{***}, N = 30$$

Es ergab sich mit einem korrigierten r^2 von 0,921 ein enger Zusammenhang. Der DT₅₀-Wert wird mit zunehmendem Cr(VI)-Gehalt, abnehmendem OC-Gehalt und steigendem pH-Wert größer, wobei der OC-Gehalt am stärksten den DT₅₀-Wert beeinflusste (standardisierter Koeffizient -0,80). Die in Abb. 28 dargestellte Beziehung

zwischen den gemessenen DT_{50} -Werten und den berechneten DT_{50} -Werten kann wie in Gl. 6.5 beschrieben werden und wies ein korrigiertes r^2 von 0,643 auf. Somit kann die Halbwertszeit der Cr(VI)-Reduktion in Abhängigkeit vom pH und OC-Gehalt der Bodenproben und der Cr(VI)-Zugabe mit Hilfe von Gl. 6.4 geschätzt werden.

$$(6.5) \quad \log DT_{50} \text{ gemessen} = 1,384 \log DT_{50} \text{ berechnet} - 1,794, \quad r^2 = 0,643^{***}, \quad N = 30$$

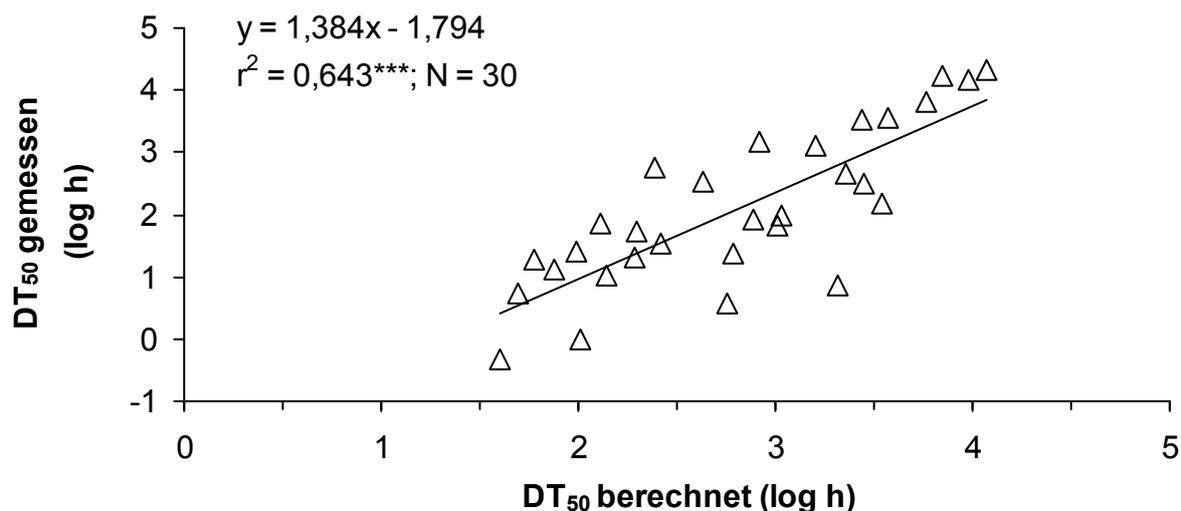


Abb. 28: Beziehung zwischen den gemessenen DT_{50} -Werten und den nach Gl. 6.4 (S. 120) in Abhängigkeit vom pH-Wert und OC-Gehalt der Bodenproben sowie der Cr(VI)-Zugabe berechneten DT_{50} -Werten ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte direkt nach der Cr(VI)-Zugabe 4,2 bis 8,1; OC 2,2 bis 18,9 g kg⁻¹; Cr(VI)-Zugabe 5 bis 100 mg kg⁻¹; Inkubation unter aeroben Bedingungen bis max. 2880 h)

Figure 28: Relation between the measured DT_{50} values and the DT_{50} values calculated according to Gl. 6.4 (p. 120) as a function of pH and OC content of the soil samples, and Cr(VI) addition ($\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ after the Cr(VI) addition 4.2 to 8.1; OC 2.2 to 18.9 g kg⁻¹; Cr(VI) addition 5 to 100 mg kg⁻¹; incubation under aerobic conditions until 2880 h)

6.5 Abschließende Betrachtungen zur Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) in Böden

Ausmaß und Geschwindigkeit der Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) werden vom Gehalt der Bodenproben an OC, von ihrem pH-Wert und ihrem Anfangsgehalt an Cr(VI) bestimmt. Bei allen untersuchten Bodenproben mit OC-Gehalten von 2,2 bis 18,9 g kg⁻¹

und einer Cr(VI)-Zugabe von 5 bis 100 mg kg⁻¹ fand die Transformation von Cr(VI) zu Cr(III) statt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit bei allen Bodenproben mit sinkendem pH(CaCl₂)-Wert von 8,4 bis 4,2 deutlich zunahm. Gemeinsam war bei allen Inkubationsversuchen, dass zu Versuchsbeginn eine schnelle Cr(VI)-Reduktion stattfand, die im weiteren Verlauf der Versuche immer geringere Ausmaße annahm, so dass die Gesamtkinetik am besten durch zwei gekoppelte Funktionen 1. Ordnung beschrieben werden konnte.

Vor allem bei alkalischer Bodenreaktion fand die Cr(VI)-Reduktion deutlich verzögert statt. So betragen die Halbwertszeiten (DT₅₀) der alkalischen Bodenproben (pH(CaCl₂) 7,7 - 8,4) nach der Cr(VI)-Zugabe von 100 mg kg⁻¹ unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit vom OC-Gehalt bei den Ah-Horizontproben (OC 18,9 g kg⁻¹) 420 h (17,5 Tage), bei den Ap-Horizontproben (OC 13,0 g kg⁻¹) 3649 h (152 Tage), bei den Bv-Horizontproben (OC 2,2 g kg⁻¹) 14833 h (1,7 Jahre) und bei den Cv-Horizontproben (OC 1,7 g kg⁻¹) 21035 h (2,4 Jahre). Bei den alkalischen Bodenproben und besonders bei den OC-armen Unterböden blieb Cr(VI) damit sehr lange stabil, so dass von einer Gefährdung der Bodenfunktionen, vor allem der Produktionsfunktion und der Lebensraumfunktion sowie der Puffer- und Filterfunktion, ausgegangen werden kann. Da Cr(VI) bei alkalischer Bodenreaktion kaum an Oxiden und Silicaten adsorbiert vorliegt, ist ebenfalls mit einer Cr(VI)-Auswaschung zu rechnen.

Der Zusatz von Luzernemehl und/oder anaerobe Bedingungen beschleunigten die Cr(VI)-Reduktion bei alkalischer Bodenreaktion ganz wesentlich. So betragen die DT₅₀-Werte für die Cr(VI)-Reduktion nach der Cr(VI)-Zugabe von 5 mg kg⁻¹ für Bv-Horizontproben unter aeroben Bedingungen 311 h, mit Luzernemehl unter aeroben Bedingungen 55,2 h und mit Luzernemehl unter anaeroben Bedingungen 9,3 h.

Bei den Bodenproben mit stark saurem pH-Wert wurde Cr(VI) nach der Zugabe von 100 mg kg⁻¹ unter aeroben Bedingungen mit folgenden DT₅₀-Werten in den Bodenproben reduziert: Ah 13,0 h, Ap 26,3 h und Bv 552 h. In den stark sauren Bodenproben fand damit die Cr(VI)-Reduktion zu weniger toxischem Cr(III) deutlich schneller statt als bei alkalischem pH-Wert.

Für die Melioration Cr(VI)-belasteter Böden ergeben sich damit folgende Erkenntnisse: Bei Böden mit alkalischer Bodenreaktion kann die Zufuhr von zersetzbarer organischer Substanz wie z. B. von Grünabfällen oder auch von Biokomposten und die Einstellung reduzierender Bedingungen (z. B. durch eine dosierte Bewässerung) zu einer schnellen Cr(VI)-Reduktion führen. Bei Böden mit saurer Bodenreak-

tion reicht die Zufuhr und Einarbeitung von zersetzbarer organischer Substanz vermutlich bereits aus, um Cr(VI) effektiv und schnell zu Cr(III) umzuwandeln.

7 CHROM(III)-OXIDATION ZU CHROM(VI) IN BÖDEN

Um die Reaktionskinetik der Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung in Böden mit und ohne Zugabe von Mn-Oxid (Pyrolusit) und um die Oxidationskraft der Bodenproben für Cr(III) zu ermitteln, wurden die bereits beschriebenen Bodenproben aus dem Ah-, Ap-, Bv- und Cv-Horizont einer Braunerde und Pararendzina aus Löß mittels Inkubationsversuchen nach einer Zugabe von löslichem Cr(III) auf ihre Cr(VI)-Bildung untersucht. Wie bereits dargestellt, wiesen die Bodenproben pH(CaCl₂)-Werte von 4,2 bis 8,4, OC-Gehalte von 2,2 bis 18,9 g kg⁻¹ und dithionitlösliche, bodeneigene Mn-Gehalte (Mnd) von 0,20 bis 0,41 g kg⁻¹ auf (Tab. 5, S. 40). Die Menge an zugegebenem Mn-Oxid in Form von Pyrolusit lag bei 0, 15,8 und 31,6 g β-MnO₂ kg⁻¹, was etwa 0, 10 und 20 g Mn(IV) kg⁻¹ entsprach. Die Zugabe von Cr(III) in Form von CrCl₃·6H₂O-Lösung betrug 500 mg Cr(III) kg⁻¹. Die Versuche wurden unter aeroben Bedingungen durchgeführt und dauerten 24 bis max. 1944 h. Die Cr(VI)-Extraktion und -Messung erfolgte nach der modifizierten DIN-Methode mit kolorimetrischer Cr(VI)-Bestimmung (DPC-Methode; Kap. 3.4.2). Parallel zur Cr(VI)-Analyse wurden die pH- und Eh-Werte der Bodenproben während der Cr(III)-Oxidation bis 216 h ermittelt. Die pH(CaCl₂)-Werte der Bodenproben direkt nach der Cr(III)-Zugabe (Inkubation 10 min) lagen für die gesamten Versuchsvarianten im Bereich von 3,8 bis 7,1.

7.1 Reaktionskinetik der Chrom(III)-Oxidation

Zwei unterschiedliche Typen der Kinetik der Chrom(III)-Oxidation

Wie aus Abb. 29 ersichtlich ist, zeigte die Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) in Abhängigkeit vom pH-Wert und OC-Gehalt der Bodenproben einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf. Bei humusarmen Bv-Horizontproben mit einem Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert von 6,9 (pH(CaCl₂) direkt nach der Cr(III)-Zugabe 5,0) fand zunächst eine relativ schnelle Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) statt (Abb. 29a). Danach folgte aber eine Reduktion und Abnahme des Gehalts an gebildetem Cr(VI) unter dem Einfluss der in diesen Proben vorhandenen geringen Mengen an organischer Substanz (3,7 g OC kg⁻¹). Dieser zeitliche Verlauf der Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) wurde bei allen Bv-Horizontproben mit eingestellten Anfangs-pH(CaCl₂)-Werten von 4,2 bis 6,9 bzw. pH(CaCl₂)-Werten direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 3,8 bis 5,0 mit und ohne Zugabe von MnO₂ beobachtet (Veränderung der pH-Werte in Kap. 7.2).

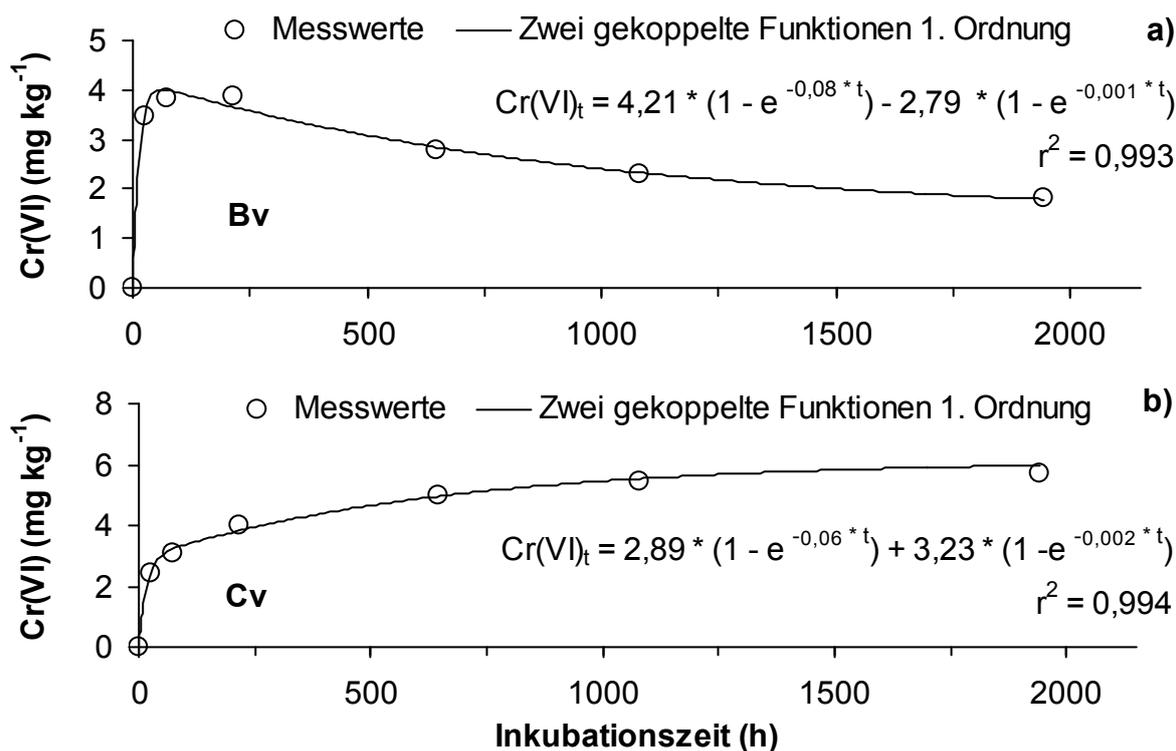


Abb. 29: Anpassung der während der Inkubationsversuche zur Cr(III)-Oxidation ermittelten Cr(VI)-Messwerte an zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung: **a) Bv-Horizontproben** (pH(CaCl₂) 6,9 bzw. 5,0 direkt nach der Cr(III)-Zugabe; OC 3,7 g kg⁻¹; β-MnO₂-Zugabe 15,8 g kg⁻¹; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; unter aeroben Bedingungen) und **b) Cv-Horizontproben** (pH(CaCl₂) 7,7 bzw. 7,1 direkt nach der Cr(III)-Zugabe; OC 2,2 g kg⁻¹; β-MnO₂-Zugabe 15,8 g kg⁻¹; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; unter aeroben Bedingungen; Messdaten in Tab. 28 im Anhang)

Figure 29: Fitting of the Cr(VI) data measured during the incubation experiments of Cr(III) oxidation to two coupled functions of 1. order reaction kinetics: **a) Bv horizon soil samples** (pH(CaCl₂) 6.9 or 5.0 immediately after the Cr(III) addition; OC 3.7 g kg⁻¹; β-MnO₂ addition 15.8 g kg⁻¹; Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; under aerobic conditions) and **b) Cv horizon soil samples** (pH(CaCl₂) 7.7 or 7.1 immediately after the Cr(III) addition; OC 2.2 g kg⁻¹; β-MnO₂ addition 15.8 g kg⁻¹; Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; under aerobic conditions; measured values in Table 28 in the Appendix)

Dagegen war die Cr(III)-Oxidation in humusarmen Cv-Horizontproben (OC 2,2 g kg⁻¹) mit einem Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert von 7,7 (pH(CaCl₂) direkt nach der Cr(III)-Zugabe 7,1) durch eine anfangs schnelle und dann deutlich langsamere Kinetik der

Cr(VI)-Bildung gekennzeichnet (Abb. 29b; Kap. 7.3.2). Hier blieb das gebildete Cr(VI) bis zum Ende der Versuchszeit stabil. Eine derartige Kinetik der Cr(VI)-Bildung wurde bei allen Bv- und Cv-Horizontproben mit pH(CaCl₂)-Werten über 7,7 bzw. pH(CaCl₂)-Werten direkt nach der Cr(III)-Zugabe über 5,9 mit und ohne Zugabe von MnO₂ festgestellt. Bei humushaltigen Bodenproben aus dem Ah- und Ap-Horizont zeigte zwar die Cr(III)-Oxidation und die Cr(VI)-Bildung einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie in sauren, humusarmen Bv-Horizontproben (Abb. 29a); aufgrund der relativ hohen OC-Gehalte dieser Bodenproben (OC: Ah 18,9, Ap 13,0 g kg⁻¹) fand die Cr(VI)-Bildung in stark vermindertem Maße statt (Kap. 7.3.3). Auf den Einfluss der pH-Werte, der OC-Gehalte und der Mn(III, IV)-Gehalte auf die Reaktionskinetik wird in Kap. 7.3 näher eingegangen.

Anpassung der Messwerte mit verschiedenen Kinetikmodellen

Um das geeignetste Kinetikmodell zu ermitteln, wurden auch bei der Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung verschiedene Kinetikmodelle sowohl grafisch als auch statistisch überprüft (Kap. 3.6.2). Wie aus Abb. 29a und Tab. 18 zu entnehmen ist, konnten die ermittelten Messdaten der Cr(III)-Oxidation mit anschließender Reduktion von gebil-

Tab. 18: Parameter der verschiedenen Kinetikmodelle zur Beschreibung der Cr(VI)-Bildung durch Cr(III)-Oxidation (a) Bv-Horizontproben und b) Cv-Horizontproben; Versuchsbedingungen s. Abb. 29)

Table 18: Parameter of different kinetic models for the description of the Cr(VI) formation by Cr(III) oxidation (a) Bv horizon soil samples and b) Cv horizon soil samples; experimental conditions see figure 29)

a) zunächst Cr(VI)-Bildung gefolgt von teilweiser Cr(VI)-Reduktion (Abb. 29a)		
Zwei gekoppelte Funktionen der Kinetik 1. Ordnung	$\text{Cr(VI)}t = 4,21 \cdot (1 - e^{-0,08 \cdot t}) - 2,79 \cdot (1 - e^{-0,001 \cdot t})$	$r^2 = 0,993 \quad N = 7$
b) zunächst schnelle und dann langsame Cr(VI)-Bildung (Abb. 29b)		
Kinetik 0. Ordnung	$\text{Cr(VI)}t = 0,0018 \cdot t + 2,55$	$r^2 = 0,649 \quad N = 7$
Kinetik 1. Ordnung	$\text{Cr(VI)}t = 5,43 \cdot (1 - e^{-0,01 \cdot t})$	$r^2 = 0,893 \quad N = 7$
Parabolische Diffusions-Funktion	$\text{Cr(VI)}t = 0,10 \cdot t^{0,5} + 1,64$	$r^2 = 0,842 \quad N = 7$
Zwei gekoppelte Funktionen der Kinetik 1. Ordnung	$\text{Cr(VI)}t = 2,89 \cdot (1 - e^{-0,06 \cdot t}) + 3,23 \cdot (1 - e^{-0,002 \cdot t})$	$r^2 = 0,994 \quad N = 7$
Potenzfunktion	$\text{Cr(VI)}t = 1,36 \cdot t^{0,20}$	$r^2 = 0,995 \quad N = 7$

detem Cr(VI) durch zwei gekoppelte Funktionen 1. Ordnung sehr gut dargestellt werden ($r^2 = 0,993$). Somit wurden in dieser Arbeit zur Beschreibung der Cr(VI)-Bildung und der anschließenden Cr(VI)-Reduktion bei Kurvenverläufen wie in Abb. 29a stets zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung verwendet.

Zur Darstellung der Cr(VI)-Bildung ohne anschließende Cr(VI)-Reduktion, wie in Abb. 29b dargestellt, wurden eine Funktion der Reaktionskinetik 0. Ordnung ($r^2 = 0,649$; Tab. 18, S. 126), eine Funktion der Reaktionskinetik 1. Ordnung ($r^2 = 0,893$), eine parabolische Diffusions-Funktion ($r^2 = 0,842$), zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung ($r^2 = 0,994$) und eine Potenzfunktion ($r^2 = 0,995$) auf ihre Eignung hin überprüft. Dabei zeigten die zwei gekoppelten Funktionen 1. Ordnung und die Potenzfunktion die besten Kurvenanpassungen und ergaben hoch signifikante Regressionsbeziehungen. Die Anpassung der Funktionen 0. und 1. Ordnung sowie der Parabolischen Diffusions-Funktion waren dagegen deutlich schlechter. Zur Darstellung der ermittelten Cr(VI)-Bildung wurden deshalb bei Kurvenverläufen wie in Abb. 19b stets zwei gekoppelte Funktionen 1. Ordnung verwendet, da diese auch optisch die besten Anpassungen lieferten. Die Kinetikparameter zur Beschreibung der Cr(VI)-Bildung wie $[\text{Cr(III)}]_{01}$, $[\text{Cr(III)}]_{02}$ bzw. $[\text{Cr(VI)}]_{02}$, k_1 , k_2 und r^2 sind für alle untersuchten Bv- und Cv-Bodenproben in Tab. 19 (S. 128) aufgeführt.

7.2 Veränderung der pH- und Eh-Werte

Gemäß Gl. 2.30 bis 2.34 in Kap. 2.6 (S. 23) können bei der Cr(III)-Oxidation durch verschiedene Mn-Oxide in Abhängigkeit von den reagierenden Cr(III)-Spezies sowohl H^+ -Ionen freigesetzt als auch verbraucht werden. Im Folgenden ist die Veränderung der pH- und Eh-Werte in den Bodenproben aus dem Ah-, Ap-, Bv- und Cv-Horizont nach dem Zusatz von $\beta\text{-MnO}_2$ ($15,8 \text{ g kg}^{-1}$) und einer Zugabe von $500 \text{ mg Cr(III) kg}^{-1}$ dargestellt.

Veränderung der pH-Werte

In Abb. 30 sind die pH- und Eh-Werte der Bodenproben vor und nach der Cr(III)-Zugabe in Abhängigkeit von der Inkubationszeit bis 648 h aufgezeichnet. Unmittelbar nach der Cr(III)-Zugabe (Inkubation 10 min) erniedrigten sich die pH-Werte der Bodenproben aufgrund der starken Säureeigenschaft der zugesetzten $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zunächst um 0,1 bis 2,2 pH-Einheiten (Abb. 30a bis d). Die Erniedrigung der

Tab. 19: Parameter der zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung zur Beschreibung der Cr(VI)-Bildung durch Cr(III)-Oxidation bei unterschiedlicher β -MnO₂-Zugabe (pH-Werte: vor und direkt nach der Cr(III)-Zugabe; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; Erläuterung der Kinetikparameter s. Gl. 3.11 und 3.12, S. 56; Messdaten in Tab. 28 im Anhang)

Table 19: Parameter of two coupled functions of 1. order reaction kinetics for the description of the Cr(VI) formation by Cr(III) oxidation with different β -MnO₂ additions (pH values: before and immediately after the Cr(III) addition; Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; explanation of the kinetic parameters see Gl. 3.11 and 3.12, p. 56; measured values in Table 28 in the Appendix)

Bodenproben						Geschätzte Parameter				
a) zunächst Cr(VI)-Bildung gefolgt von teilweiser Cr(VI)-Reduktion										
	pH(CaCl ₂)		OC	Mnd	β -MnO ₂ (g kg ⁻¹)	k ₁	k ₂	[Cr(III)] ₀₁	[Cr(VI)] ₀₂	r ²
	vor	nach								
Bv	4,0	3,8	3,7	0,32	0	0,01	5,81 · 10 ⁻³	0,08	-88,0	0,994
Bv	5,5	4,3	3,7	0,32	0	0,02	2,29 · 10 ⁻³	1,57	-1,42	0,890
Bv	6,9	4,8	3,7	0,32	0	0,06	0,49 · 10 ⁻³	3,10	-3,80	0,996
Bv	4,0	3,9	3,7	0,32	15,8	0,10	1,56 · 10 ⁻³	2,20	-2,02	0,993
Bv	5,5	4,4	3,7	0,32	15,8	0,08	1,03 · 10 ⁻³	2,92	-2,45	0,985
Bv	6,9	5,0	3,7	0,32	15,8	0,08	1,04 · 10 ⁻³	4,21	-2,79	0,993
b) zunächst schnelle und dann langsame Cr(VI)-Bildung										
	pH(CaCl ₂)		OC	Mnd	β -MnO ₂ (g kg ⁻¹)	k ₁	k ₂	[Cr(III)] ₀₁	[Cr(III)] ₀₂	r ²
	vor	nach								
Bv	8,1	5,7	3,7	0,32	0	0,03	0,001 · 10 ⁻³	0,96	0,002	0,935
Bv	8,1	5,9	3,7	0,32	15,8	0,002	57,6 · 10 ⁻³	0,12	1,32	0,999
Cv	7,7	7,1	2,2	0,20	0	1,04	0,73 · 10 ⁻³	0,73	2,17	0,989
Cv	7,7	7,1	2,2	0,20	15,8	0,06	1,58 · 10 ⁻³	2,89	3,23	0,994
Cv	7,7	7,2	2,2	0,20	31,6	1,0 · 10 ⁻⁶	72,2 · 10 ⁻³	5262	3,50	0,992

pH-Werte war umso ausgeprägter, je höher der pH-Wert, je geringer der OC-Gehalt und die Pufferkapazität der Bodenproben waren. So lagen die pH(CaCl₂)-Werte unmittelbar nach der Cr(III)-Zugabe bei den Ah-Horizontproben bei 4,2 bis 6,8 (Anfangs-pH-Werte 4,2 bis 8,4), bei den Ap-Horizontproben bei 4,0 bis 6,5 (Anfangs-pH-Werte 4,2 bis 8,2) und bei den Bv-Horizontproben bei 3,9 bis 5,9 (Anfangs-pH-Werte 4,2 bis 8,0). Die Cv-Horizontproben wiesen direkt nach der Cr(III)-Zugabe einen pH-Wert von 7,1 auf (Anfangs-pH-Wert 7,7).

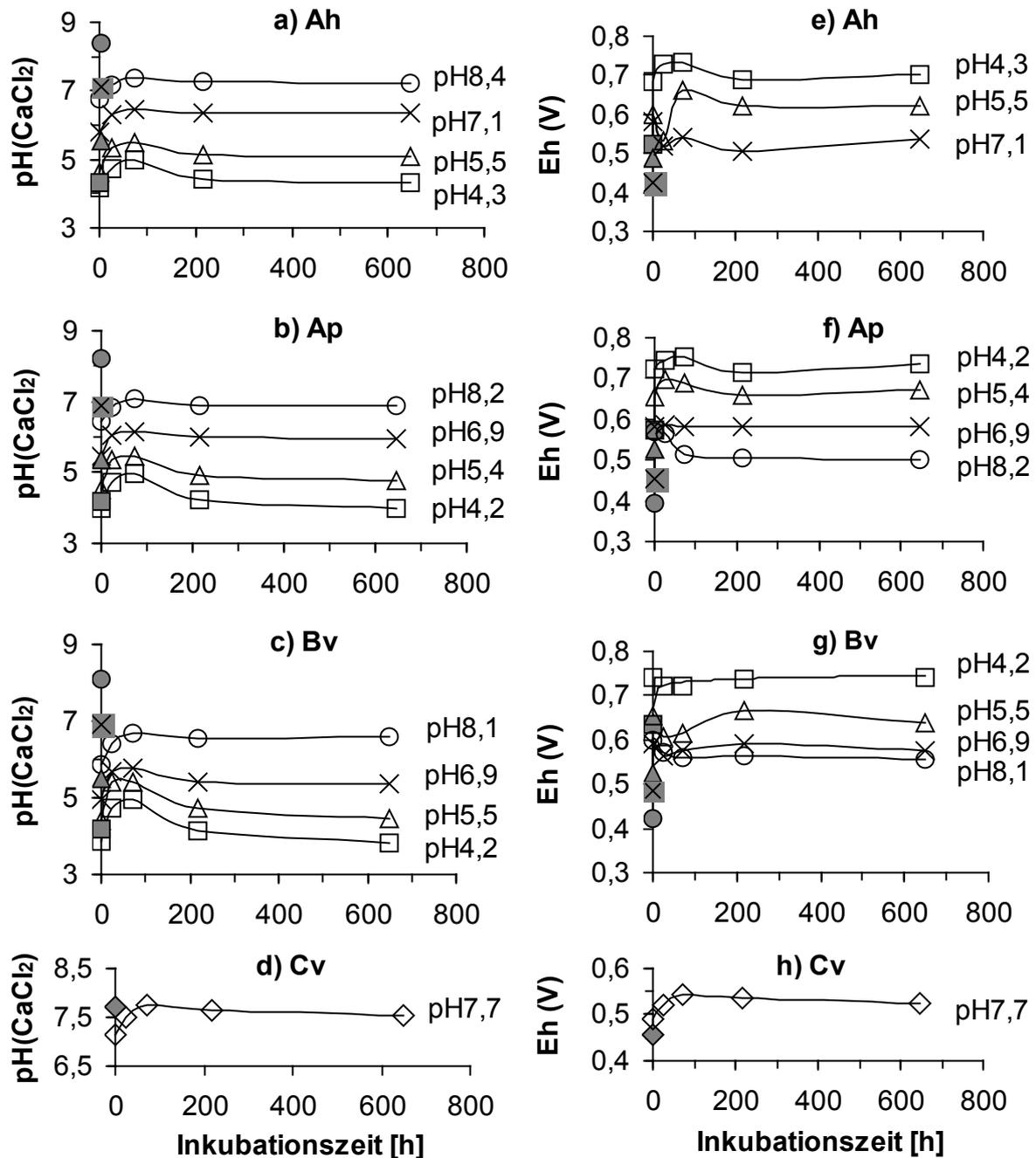


Abb. 30: pH- und Eh-Werte der Bodenproben während der Versuche zur Cr(III)-Oxidation in Abhängigkeit von der Zeit (β -MnO₂- und Cr(III)-Zugabe 15,8 g kg⁻¹ und 500 mg kg⁻¹; gefüllte und leere Symbole: pH- bzw. Eh-Werte vor und nach der Cr(III)-Zugabe; Inkubation bis 648 h; pH-Werte am Ende der Kurven: pH-Werte vor der Cr(III)-Zugabe; Messdaten in Tab. 29 im Anhang)

Figure 30: pH and Eh values of the soil samples during the experiments of Cr(III) oxidation as a function of time (β -MnO₂ and Cr(III) addition 15.8 g kg⁻¹ and 500 mg kg⁻¹; full and empty symbols: pH or Eh values before and after the Cr(III) addition; incubation time until 648 h; pH values at the end of the curves: pH values before the Cr(III) addition; measured values in Table 29 in the Appendix)

Danach stiegen die $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte in allen Bodenproben in den ersten 72 h um 0,6 bis 1,1 pH-Einheiten an, vermutlich solange die Cr(III)-Oxidation stattfand (s. Abb. 33, S. 135). Der Anstieg der pH-Werte war aber im Gegensatz zu der Cr(VI)-Bildung um so stärker, je niedriger der pH-Wert der Bodenproben war. Etwa zwischen der 72. und 216. h sanken die pH-Werte wieder um 0,1 bis 0,8 pH-Einheiten (Abb. 30), wobei die Abnahme der pH-Werte bei niedrigerem pH-Wert ebenfalls höher war. Danach blieben die pH-Werte bis zur Inkubationszeit von 648 h weitgehend stabil.

Nach 648 h Versuchsdauer lagen die pH-Werte der Ah-Horizontproben bei 4,3, 5,1, 6,3 und 7,2, der Ap-Horizontproben bei 4,0, 4,8, 6,0 und 6,9 und der Bv-Horizontproben bei 3,8, 4,4, 5,4 und 6,6. Somit waren die pH-Werte nach 648 h um 0 bis 1,5 pH-Einheiten gegenüber den Anfangs-pH-Werten ohne Cr(III)-Zugabe erniedrigt, aber gegenüber den pH-Werten direkt nach der Cr(III)-Zugabe um 0,2 bis 0,7 pH-Einheiten erhöht. Die pH-Zunahmen waren dabei um so ausgeprägter, je höher der pH-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe war. Bei kalkhaltigen alkalischen Cv-Horizontproben wurde im Versuchsverlauf insgesamt nur eine sehr geringe Veränderung der pH-Werte festgestellt. Die pH-Erhöhung nach 648 h betrug 0,4 pH-Einheit gegenüber dem pH-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 7,1.

In Abb. 31a sind die Zunahmen der pH-Werte als H^+ -Verbrauch ($\mu\text{g kg}^{-1}$ Boden) in logarithmierter Form in Abhängigkeit vom pH-Wert der Bodenproben direkt nach der Cr(III)-Zugabe für alle Bodenproben aus dem Ah,- Ap-, Bv- und Cv-Horizont dargestellt. Der logarithmierte H^+ -Verbrauch entsprach jeweils der Differenz der pH-Werte direkt nach der Cr(III)-Zugabe und nach 72 h Inkubationszeit nach Umrechnung in $\mu\text{g H}^+ \text{kg}^{-1}$ Boden. Dabei stieg der logarithmierte H^+ -Verbrauch mit abnehmendem pH-Wert linear an. Zwischen den Bodenhorizonten wurde kein Unterschied festgestellt. Dies wies darauf hin, dass die pH-Änderungen vermutlich zum größten Teil auf die Pufferkapazität der Bodenproben zurückzuführen waren (s. u.).

Im Vergleich zur gebildeten Cr(VI)-Menge war der H^+ -Verbrauch bis 72 h Inkubationszeit relativ gering. Wie aus Abb. 31b zu entnehmen ist, wies der H^+ -Verbrauch pro mg gebildetes Cr(VI) (H^+ -Verbrauch/Cr(VI)gebildet) unterschiedliche Werte auf. Damit war kein einheitlicher H^+ -Verbrauch pro gebildetes Cr(VI) zu beobachten, wie es bei einem einheitlichen Oxidationsprozess zu erwarten wäre. Vielmehr wies der relative H^+ -Verbrauch Beziehungen zu den pH-Werten der Bodenproben direkt nach der Cr(III)-Zugabe auf. Der relative H^+ -Verbrauch war umso höher, je niedriger der

pH-Wert der Bodenproben war. Der relative H^+ -Verbrauch war ebenfalls höher bei den Ah- und Ap-Horizontproben als bei den Bv- und Cv-Horizontproben. Dies kann aber damit erklärt werden, dass die Cr(VI)-Bildung bei den Ah- und Ap-Horizontproben nur in stark vermindertem Maße erfolgte (vgl. Abb. 33, 34, 36). Somit sind die Änderungen der pH-Werte vermutlich nur zum geringeren Teil auf die Cr(III)-Oxidation und zum überwiegenden Teil auf die unterschiedliche Pufferkapazität der einzelnen Bodenproben bei den verschiedenen pH-Werten zurückzuführen. Bei der Cr(III)-Oxidation durch MnO_2 werden zwar vor allem bei der chemischen Umwandlung von $Cr(OH)_3$ zu $HCrO_4^-$ H^+ -Ionen verbraucht (Gl. 2.34, S. 23; FENDORF et al. 1992); dies ist aber mit der gewählten Versuchsanstellung infolge der Pufferreaktionen der Bodenproben nicht eindeutig zu belegen.

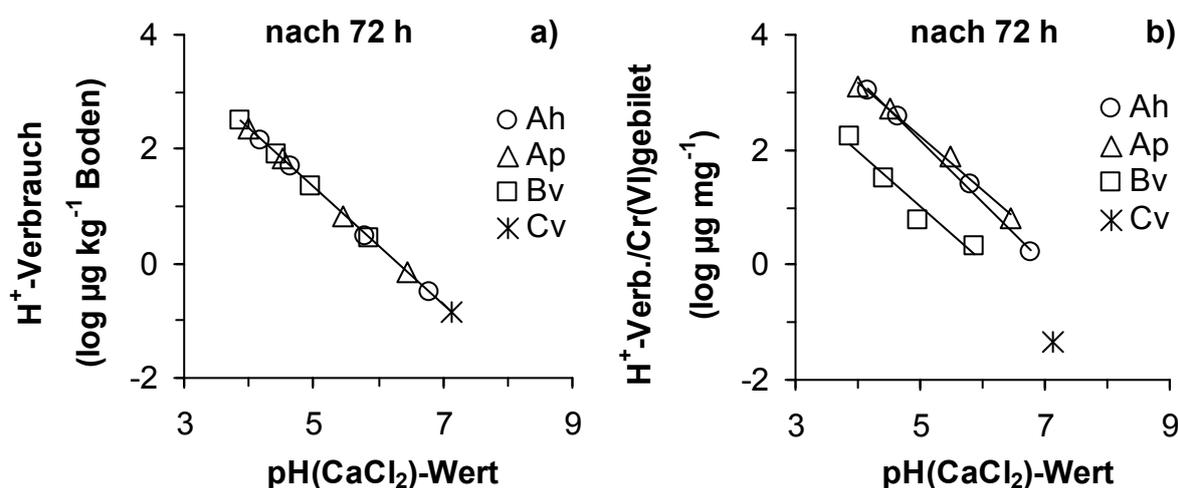


Abb. 31: a) Durch Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) nach einer Cr(III)-Zugabe von 500 mg kg^{-1} stattfindender H^+ -Verbrauch ($\log \mu g H^+ kg^{-1}$ Boden) und b) H^+ -Verbrauch pro gebildete Cr(VI)-Menge ($\log \mu g H^+ mg^{-1}$ Cr(VI)gebildet) in Abhängigkeit vom gemessenen $pH(CaCl_2)$ -Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe (β - MnO_2 -Zugabe $15,8 g kg^{-1}$; Inkubationszeit bis 72 h)

Figure 31: a) Consumption of protons ($\log \mu g H^+ kg^{-1}$ soil) during the Cr(III) oxidation to Cr(VI) after addition of 500 mg Cr(III) kg^{-1} and b) consumption of protons in relation to the formed Cr(VI) amount ($\log \mu g H^+ mg^{-1}$ Cr(VI)gebildet) as a function of $pH(CaCl_2)$ measured immediately after Cr(III) addition (β - MnO_2 addition $15.8 g kg^{-1}$; incubation time until 72 h)

Veränderung der Eh-Werte

Die Veränderung der Eh-Werte zeigte einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die der pH-Werte (Abb. 30e bis 30h). Die Eh-Werte nahmen während der Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung zunächst in den ersten 72 h stark zu. Bei den Ah- und Ap-Horizontproben sanken sie danach bis zur 216. Stunde wieder deutlich ab; die Eh-Werte der Bv- und Cv-Horizontproben stiegen dagegen während dieses Zeitraums weiter an. Im weiteren Verlauf (216 bis 648 h) blieben die Eh-Werte aller Proben relativ stabil. Nach 648 h Inkubationszeit waren die Eh-Werte im Vergleich zu den Eh-Anfangswerten ohne Cr(III)-Zugabe bei den Ah-Proben um 0,11 bis 0,18 V (Anfangs-pH(CaCl₂) 7,1 bis 4,3), bei den Ap-Proben um 0,11 bis 0,16 V (Anfangs-pH(CaCl₂) 8,2 bis 4,2), bei den Bv-Proben um 0,09 bis 0,13 V (Anfangs-pH(CaCl₂) 8,1 bis 4,2) und bei den Cv-Proben um 0,07 V (Anfangs-pH(CaCl₂) 7,7) erhöht. Die Zunahme war dabei tendenziell um so größer, je niedriger der Anfangs-pH-Wert war. Am Versuchsende betragen die Eh-Werte in Abhängigkeit von den pH-Werten bei den Ah-Proben 0,54 V bis 0,70 V (Anfangs-pH(CaCl₂) 7,1 bis 4,3), bei den Ap-Proben 0,50 bis 0,74 V (Anfangs-pH(CaCl₂): 8,2 bis 4,2), bei den Bv-Proben 0,56 bis 0,74 V (Anfangs-pH(CaCl₂) 8,1 bis 4,2) und bei den Cv-Proben 0,52 V (Anfangs-pH(CaCl₂) 7,7).

In Abb. 32 sind die gemessenen pH- und Eh-Werte während der Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung in einem Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für die in wässriger Lösung stabilen Cr-Spezies dargestellt. In den Bodenproben aus dem Ah-, Ap- und Bv-Horizont mit den Anfangs-pH-Werten von 4,2 bis 7,1 befanden sich deren pH- und Eh-Anfangswerte in einem für CrOH²⁺ stabilen Bereich bzw. in einem Grenzbereich zwischen dem Cr(OH)₃⁰- und dem CrO₄²⁻-Stabilitätsfeld. Nach der Cr(III)-Zugabe veränderten sich die pH- und die Eh-Werte dieser Bodenproben zunächst alle in Richtung des HCrO₄⁻-Stabilitätsbereichs. Nach 72 h Inkubationszeit, d. h. nach weitgehender Beendigung der Cr(III)-Oxidation, erreichten die pH- und die Eh-Werte wieder einen für CrOH²⁺ stabilen Bereich bzw. den Grenzbereich zwischen dem Cr(OH)₂⁺- bzw. Cr(OH)²⁺- und HCrO₄⁻-Stabilitätsfeld. Dies erklärt die teilweise wieder stattfindende Abnahme der Cr(VI)-Gehalte im Versuchsverlauf (vgl. Abb. 29), die damit durch eine Cr(VI)-Reduktion zu Cr(III) erklärt werden kann.

In den Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont mit Anfangs-pH-Werten von 8,1 bzw. 8,2 lagen die pH- und Eh-Werte zunächst in einem für CrO₄²⁻ stabilen Bereich, näherten sich dann im Versuchsverlauf der Grenze zum HCrO₄⁻-Stabilitätsfeld,

blieben aber am Versuchsende im für CrO_4^{2-} stabilem Bereich. Bei den Cv-Bodenproben mit einem Anfangs-pH-Wert von 7,7 veränderten sich die pH- und Eh-Werte am wenigsten und lagen vor und nach der Cr(III)-Zugabe in einem für CrO_4^{2-} stabilen Bereich. Somit blieb das oxidierte Cr(VI) in den Bv- und Cv-Bodenproben mit geringen Mengen an organischer Substanz stabil; bis zum Versuchsende erfolgte weiterhin eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) mit geringer Geschwindigkeit (Abb. 33 und 34).

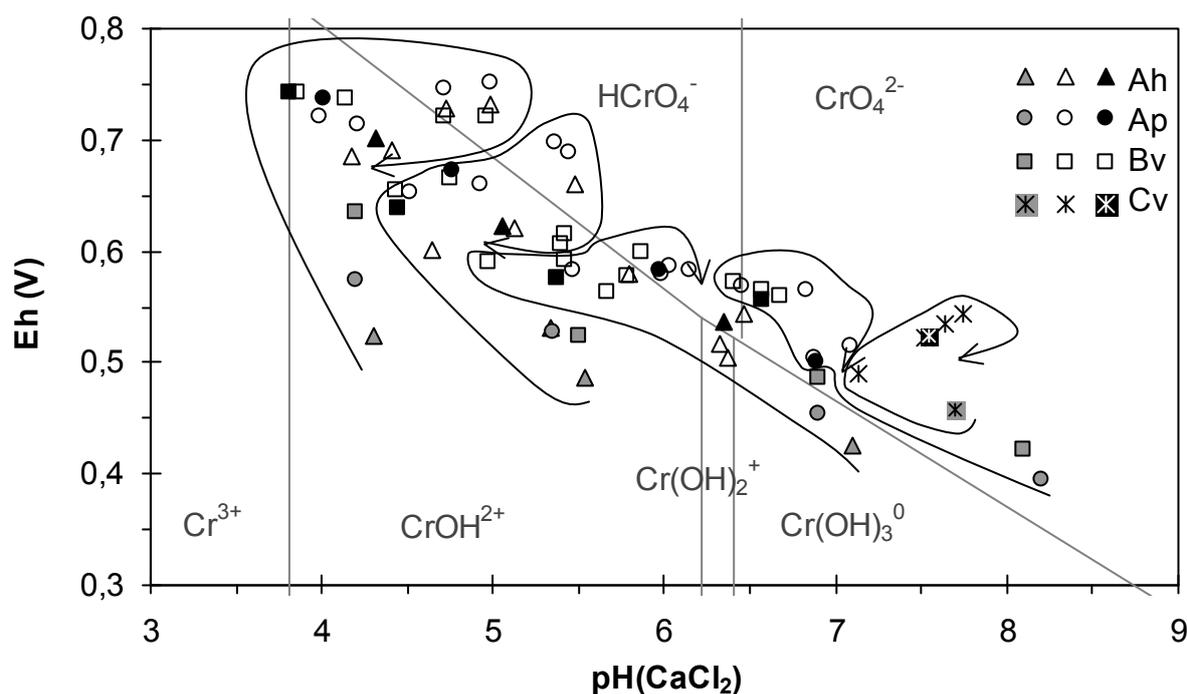


Abb. 32: pH- und Eh-Werte der Bodenproben während der Inkubationsversuche der Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) im Vergleich zu den Eh-pH-Stabilitätsfeldern verschiedener Cr-Spezies ($\beta\text{-MnO}_2$ -Zugabe $15,8 \text{ g kg}^{-1}$; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg^{-1} ; Inkubationszeit bis 648 h; Symbole mit grauer Farbe: Anfangswerte; Symbole mit dunkler Farbe: Endwerte; leere Symbole: Zwischenwerte; Pfeile: Richtung der Eh- und pH-Änderung; Messdaten in Tab. 29 im Anhang)

Figure 32: pH and Eh values of the soil samples during the incubation experiments of the Cr(III) oxidation to Cr(VI) in relation to the Eh-pH stability fields of the different Cr species ($\beta\text{-MnO}_2$ addition 15.8 g kg^{-1} ; Cr(III) addition 500 mg kg^{-1} ; incubation time until 648 h; symbols with grey color: initial values; symbols with dark color: final values; empty symbols: interim values; arrows: direction of Eh and pH change; measured values in Table 29 in the Appendix)

7.3 Einflussfaktoren für die Kinetik der Chrom(III)-Oxidation

7.3.1 Einfluss der pH-Werte

Die pH-Werte der Bodenproben können sowohl die Oberflächenladung von MnO_2 als auch die Bildung der Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies beeinflussen. Da der Ladungsnullpunkt von $\beta\text{-MnO}_2$ bei pH 7,2 - 7,3 liegt (HEALY et al. 1966, KIM et al. 2002a), weist die Oberfläche von $\beta\text{-MnO}_2$ unterhalb von pH 7,2 eine positive Ladung auf, die mit sinkendem pH-Wert zunimmt. Bei pH-Werten oberhalb von 7,2 bzw. 7,3 tritt dagegen eine mit steigendem pH-Wert zunehmende negative Ladung auf. In Abb. 33 ist die Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung in den humusarmen Bv-Horizontproben mit unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten von 4,2 bis 8,1 in Abhängigkeit von der Inkubationszeit dargestellt (OC 3,7 g kg^{-1} ; Mnd 0,32 g kg^{-1} ; $\beta\text{-MnO}_2$ -Zugabe 15,8 g kg^{-1} ; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg^{-1}).

a) Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) bei Anfangs-pH(CaCl_2)-Werten von 4,2 bis 6,9 (pH(CaCl_2) direkt nach der Cr(III)-Zugabe 3,9 bis 5,0)

Bei den Bv-Proben mit pH(CaCl_2)-Anfangswerten von 4,2 bis 6,9 (pH(CaCl_2) nach der Cr(III)-Zugabe 3,9 bis 5,0) fand, wie bereits erwähnt, nach einer anfänglichen Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung z. T. wieder eine Reduktion des gebildeten Cr(VI) statt (Abb. 33). Die Reaktionsgeschwindigkeit und das Ausmaß der anfänglichen Cr(VI)-Bildung stiegen mit zunehmendem pH(CaCl_2)-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 3,9 bis 5,0 an. CHUNG & ZASOSKI (2002) und MAKINO et al. (1998) haben ebenfalls die mit steigendem pH-Wert von ca. 3 bis 5 zunehmende Cr(III)-Oxidation durch $\beta\text{-MnO}_2$ in wässriger Lösung bzw. in den Bodenproben eines Andisols beobachtet. Die nachfolgende Reduktion von gebildetem Cr(VI) begann dagegen um so früher, je niedriger der pH-Wert war.

So war die Cr(III)-Oxidation in den Bodenproben mit einem pH(CaCl_2)-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 3,9 (Anfangs-pH(CaCl_2) 4,2) innerhalb von 24 h bereits abgeschlossen, wobei der Gehalt an gebildetem Cr(VI) zu diesem Zeitpunkt bei 1,94 mg kg^{-1} lag. Der Gehalt an gebildetem Cr(VI) blieb bis ca. 72 h nach Versuchsbeginn annähernd konstant und nahm danach langsam ab. Nach 1944 h betrug der Cr(VI)-Gehalt nur noch 0,33 mg kg^{-1} . In den Bodenproben mit einem pH(CaCl_2)-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 4,4 (Anfangs-pH(CaCl_2) 5,5) fand die Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung bis 216 h nach Versuchsbeginn statt. Danach nahm der Cr(VI)-

Gehalt von $2,66 \text{ mg kg}^{-1}$ wieder deutlich ab ($0,84 \text{ mg kg}^{-1}$ nach 1944 h). Wie die Lage der Eh- und pH-Messwerte dieser Bodenproben im Cr(OH)^{2+} -Stabilitätsfeld (Abb. 32) wahrscheinlich macht, ist die Ursache hierfür eine Reduktion zu Cr(III). Dies wird auch durch die in Kap. 6 dargestellten Versuchsergebnisse zur Cr(VI)-Zugabe zu den selben Bv-Horizontproben dieses pH-Bereiches bestätigt (Abb. 15c, S. 98). Bei einer Zugabe von $5 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ (ohne MnO_2 -Zugabe) fand innerhalb von 648 h eine Reduktion von ca. 92 % des zugegeben Cr(VI) statt.

Die höchste Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) wurde in den Bodenproben mit einem $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 5,0 (Anfangs- $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 6,9) festgestellt. Der Cr(VI)-Gehalt betrug maximal $3,87 \text{ mg kg}^{-1}$ nach 216 h und nahm dann wiederum aufgrund einer teilweisen Cr(VI)-Reduktion langsam ab. Trotzdem wies die Probe nach 1944 h Inkubationszeit noch einen Cr(VI)-Gehalt von $1,82 \text{ mg kg}^{-1}$ auf.

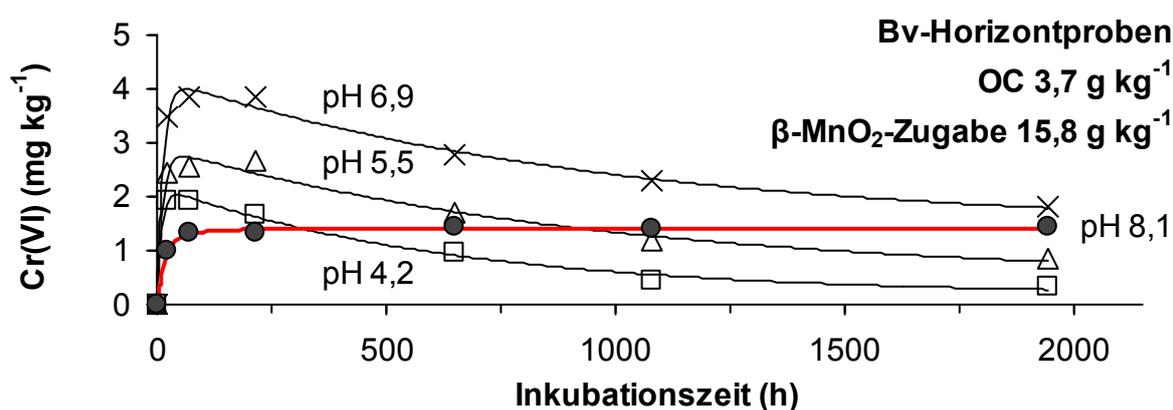


Abb. 33: Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) durch MnO_2 in humusarmen Bv-Horizontproben mit Anfangs- $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von 4,2 bis 8,1 in Abhängigkeit von der Zeit (OC $3,7 \text{ g kg}^{-1}$; Mnd $0,32 \text{ g kg}^{-1}$; $\beta\text{-MnO}_2$ -Zugabe $15,8 \text{ g kg}^{-1}$; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg^{-1} ; $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte direkt nach der Cr(III)-Zugabe 3,9 bis 5,9; Kurvenanpassung mit zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung, Tab. 19, S. 128; Messdaten in Tab. 28 im Anhang)

Figure 33: Cr(III) oxidation to Cr(VI) by MnO_2 in the soil samples from the Bv horizon with low OC content at initial pH values of 4.2 to 8.1 as a function of time (OC 3.7 g kg^{-1} ; Mnd 0.32 g kg^{-1} ; $\beta\text{-MnO}_2$ addition 15.8 g kg^{-1} ; Cr(III) addition 500 mg kg^{-1} ; $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ immediately after the Cr(III) addition 3.9 to 5.9; curve fitting with two coupled functions of 1. order reaction kinetics, Table 19, p. 128; measured values in Table 28 in the Appendix)

Somit lag die Cr(III)-Oxidation bei den höchsten Cr(VI)-Gehalten in den drei Bv-Proben mit pH-Werten von 3,9, 4,4 und 5,0 bei 0,39, 0,53 und 0,77 % der Cr(III)-Zugabe. Die anschließende Cr(VI)-Reduktion nach erfolgter Cr(III)-Oxidation führte nach 1994-stündiger Inkubationszeit in Abhängigkeit von gebildetem Cr(VI) mit sinkenden pH-Werten von 5,0, 4,4 und 3,9 zu einer Cr(VI)-Abnahme von 2,05, 1,82 und 1,61 mg kg⁻¹.

Da die Cr(III)-Oxidation durch MnO₂ vermutlich nicht in gelöster Form, sondern an der Oberfläche von Mn-Oxiden stattfindet, wird die Cr(III)-Oxidation wesentlich von der Cr(III)-Adsorption und damit der Bildung von Cr(III)-MnO₂-Sorptionskomplexen beeinflusst (FENDORF et al. 1994a). Daher könnte die geringere Cr(III)-Oxidation bei niedrigen pH-Werten einerseits damit erklärt werden, dass im stark sauren pH-Bereich aufgrund einer teilweisen Auflösung von MnO₂ vergleichsweise wenig Oberfläche von MnO₂ zur Verfügung stand (EARY & RAI 1987, ZHOU et al. 2002). Andererseits sank die Adsorption der positiv geladenen Cr(III)-Spezies (hauptsächlich als CrOH²⁺ zwischen pH 3,9 und 5,0; Abb. 32) an β-MnO₂, da dessen Oberfläche mit abnehmendem pH-Wert immer positiver wurde. In ähnlicher Weise beobachteten FENDORF & ZASOSKI (1992) auch eine abnehmende Cr(III)-Adsorption an δ-MnO₂ mit sinkendem pH-Wert. In umgekehrter Weise stieg die Adsorption von anionischem Cr(VI) wie HCrO₄⁻ an β-MnO₂ mit abnehmendem pH-Wert von 7,2 bis 2,0 stark an, so dass die Bildung von Cr(VI) an MnO₂-Oberflächen zusätzlich den Kontakt zwischen CrOH²⁺ und der reaktiven Oberfläche von MnO₂ vermindern kann (EARY & RAI 1987, CHUNG & ZASOSKI 2002). Somit könnte die mit sinkendem pH abnehmende Adsorption von Cr(III) an β-MnO₂ eine Ursache für die geringere Cr(VI)-Bildung in den stark sauren Bv-Proben sein.

Auch die Untersuchungen von COMBER & GARDNER (2003) mit frischem, gefiltertem, natürlichem Wasser und gemeinsamer Zugabe von Cr(III) und Cr(VI) zeigten, dass zuerst nur eine Cr(III)-Oxidation (bis 24 h nach Versuchsbeginn) und dann anschließend eine Cr(VI)-Reduktion erfolgte, sofern organische Substanz in der Lösung vorhanden war. Damit machen die eigenen Ergebnisse in Zusammenhang mit den Befunden von COMBER & GARDNER (2003) wahrscheinlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Cr(III)-Oxidation durch Mn-Oxide zu Cr(VI) größer war als die mit zeitlicher Verzögerung messbare Cr(VI)-Reduktion zu Cr(III) durch organische Substanzen. Außerdem kann die relativ hohe Zugabe von Cr(III) zu einer Stabilisierung und damit auch Inaktivierung der organischen Substanz in den Bv-Horizontproben

führen, so dass dadurch die Cr(VI)-Reduktion erniedrigt wird (WITTBRODT & PALMER 1996b).

b) Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) bei einem Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert von 8,1 (pH(CaCl₂) direkt nach der Cr(III)-Zugabe 5,9)

In den Bv-Proben mit einem Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert von 8,1 (pH(CaCl₂) direkt nach der Cr(III)-Zugabe 5,9) zeigte die Cr(III)-Oxidation die langsamste Reaktionskinetik (Abb. 33). Die Cr(VI)-Bildung fand vorwiegend in den ersten 72 h statt, aber mit sehr geringer Bildungsrate, und setzte sich mit weiter abnehmender Rate bis zum Versuchsende fort. Der Cr(VI)-Gehalt betrug nach 1944 h Inkubationszeit 1,43 mg kg⁻¹, was 0,29 % der Cr(III)-Zugabe entsprach. Das gebildete Cr(VI) blieb zwar stabil, die insgesamt gebildete Cr(VI)-Menge war jedoch geringer als bei den Bv-Proben mit pH-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 5,0. Somit war die Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung bei den Bv-Proben mit dem pH(CaCl₂)-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 5,9 (Anfangs-pH(CaCl₂) 8,1) kinetisch am stärksten retardiert. Der pH(CaCl₂)-Wert der Bodenproben stieg während der Cr(III)-Oxidation bis 72 h Inkubationszeit auf 6,7 an und blieb dann bis zu 648 h relativ stabil. In dem pH-Bereich von 5,9 bis 6,7 kann Cr(III) zu unterschiedlichen Anteilen als CrOH²⁺, Cr(OH)₂⁺ und Cr(OH)₃⁰ in der Lösungsphase vorliegen (Abb. 32); der größte Anteil wird aber in Böden ausgefällt bzw. stark adsorbiert worden sein. Die anfangs relativ schnelle Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung ist wahrscheinlich durch die Adsorption von CrOH²⁺ bzw. Cr(OH)₂⁺ oder Cr(OH)₃⁰ an MnO₂ bedingt. Die spätere, nur noch sehr langsame Cr(VI)-Bildung wurde dann vermutlich durch die nur noch geringe Reaktivität des ausgefällten Cr(OH)₃⁰ bestimmt (TZOU et al. 2002).

Insgesamt war die Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung in allen humusarmen Bv-Horizontproben mit pH(CaCl₂)-Werten direkt nach der Cr(III)-zugabe von 3,9 bis 5,9 (Anfangs-pH(CaCl₂) 4,2 bis 8,1) eingeschränkt, so dass nur max. 0,77 % der Cr(III)-Zugabe zu Cr(VI) oxidiert wurden. In den Bv-Proben mit einem pH(CaCl₂)-Wert direkt nach der Cr(III)-zugabe von 5,0 war die Cr(VI)-Bildung während der Versuchszeit am höchsten, da vermutlich die Verfügbarkeit von Cr(III) und MnO₂ optimal war und dadurch die maximale Adsorption von Cr(III) an MnO₂ ermöglicht wurde. In den Bv-Proben mit einem pH(CaCl₂)-Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 5,9 war dagegen die Cr(III)-Oxidation kinetisch stark retardiert, was vermutlich auf die mangeln-

de Verfügbarkeit von Cr(III) zurückgeführt werden kann.

7.3.2 Einfluss der Gehalte an Mangan(III, IV)-Oxiden

Cr(III)-Oxidation durch unterschiedliche β -MnO₂-Zugaben (Cv-Horizontproben)

In Abb. 34 ist die Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung in humusarmen Cv-Horizontproben nach unterschiedlicher Zugabe von β -MnO₂ in Abhängigkeit von der Inkubationszeit dargestellt (OC 2,2 g kg⁻¹; Mnd 0,20 g kg⁻¹; β -MnO₂-Zugabe 0, 15,8, 31,6 g kg⁻¹ bzw. 0, 1 und 2 % Mn(IV); Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹). Der pH(CaCl₂)-Wert betrug vor der Cr(III)-Zugabe 7,7 und direkt nach der Cr(III)-Zugabe in allen Bodenproben mit unterschiedlicher MnO₂-Zugabe 7,1 bis 7,2.

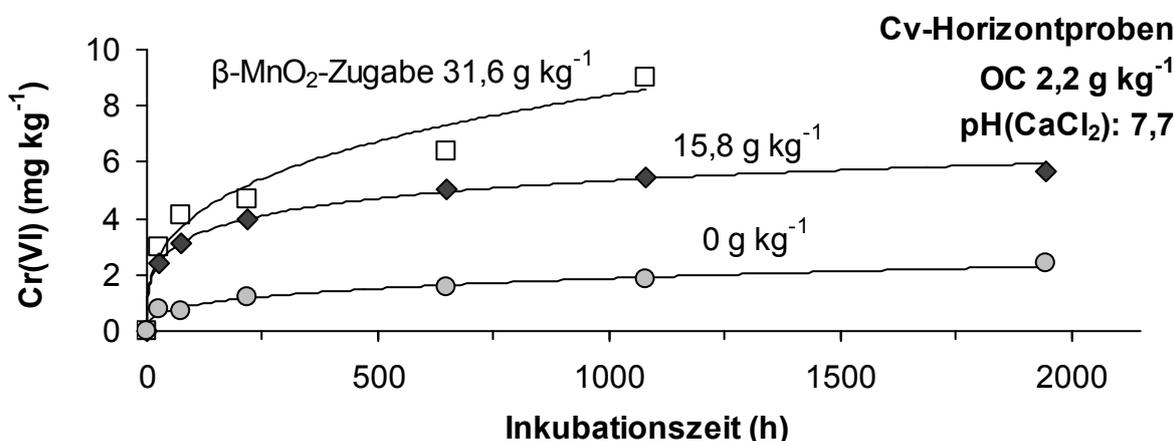


Abb. 34: Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) durch MnO₂ in den humusarmen Cv-Horizontproben nach unterschiedlichen Zugaben von β -MnO₂ in Abhängigkeit von der Zeit (OC 2,2 g kg⁻¹; Mnd 0,20 g kg⁻¹; β -MnO₂-Zugabe 0, 15,8, 31,6 g kg⁻¹; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; pH(CaCl₂)-Werte direkt nach der Cr(III)-Zugabe: 7,1 bis 7,2; Kurvenanpassung mit zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung, Tab. 19, S. 128; Messdaten in Tab. 28 im Anhang)

Figure 34: Cr(III) oxidation to Cr(VI) by MnO₂ in soil samples from a Cv horizon with low OC content after different additions of β -MnO₂ as a function of time (OC 2.17 g kg⁻¹; Mnd 0.20 g kg⁻¹; β -MnO₂ addition 0, 15.8, 31.6 g kg⁻¹; Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; pH(CaCl₂) immediately after Cr(III) addition: 7.1 to 7.2; curve fitting with two coupled functions of 1. order reaction kinetics, Table 19, p. 128; measured values in Table 28 in the Appendix)

Bei allen Varianten der MnO_2 -Zugaben wurde eine Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung beobachtet und zeigte dabei eine ähnliche Oxidationskinetik wie die der Bv-Proben mit einem $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 5,9. Das Ausmaß der Cr(VI)-Bildung war allerdings deutlich höher. Die gebildeten Cr(VI)-Gehalte stiegen dabei am Versuchsende von $2,40 \text{ mg kg}^{-1}$ ohne MnO_2 -Zugabe (1944 h) über $5,70 \text{ mg kg}^{-1}$ mit der MnO_2 -Zugabe von $15,8 \text{ g kg}^{-1}$ (1944 h) bis $9,42 \text{ mg kg}^{-1}$ mit der MnO_2 -Zugabe von $31,6 \text{ g kg}^{-1}$ (1080 h) an. Somit betrug die Cr(VI)-Bildung mit steigendem Mn-Oxidgehalt 0,48 und 1,14 bis 1,88 % der Cr(III)-Zugabe von 500 mg kg^{-1} .

Wie bereits beschrieben, fand die Cr(III)-Oxidation vermutlich an der reaktiven Oberfläche der Mn-Oxide statt. Die größere verfügbare Oberfläche bei höherer MnO_2 -Zugabe und damit die gestiegene Adsorption von Cr(III) an MnO_2 beschleunigte die Reaktionsgeschwindigkeit und erhöhte das Ausmaß der Cr(III)-Oxidation (Abb. 34). Eine zunehmende Cr(III)-Oxidation mit steigenden reaktiven Mn(III, IV)-Gehalten wurde ebenfalls von KIM & DIXON (2002) in Bodenproben mit pH-Werten von 5,9 bis 8,3 beobachtet.

Cr(III)-Oxidation ohne MnO_2 -Zugabe (Bv-Horizontproben)

In den Bv-Horizontproben wurde außerdem eine Cr(III)-Oxidation durch bodeneigene Mn(III, IV)-Oxide beobachtet. In Abb. 35 ist die Cr(III)-Oxidation ohne zusätzliche Zugabe von MnO_2 bei verschiedenen Anfangs-pH-Werten von 4,2, 5,5, 6,9 und 8,1 in Abhängigkeit von der Inkubationszeit dargestellt (OC $3,7 \text{ g kg}^{-1}$; Mnd $0,32 \text{ g kg}^{-1}$; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg^{-1}). Die $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte direkt nach der Cr(III)-Zugabe betrugen 3,8, 4,3, 4,8 und 5,7. Die Cr(III)-Oxidation ohne zusätzliche MnO_2 -Zugabe zeigte eine ähnliche Reaktionskinetik wie die mit MnO_2 -Zugabe; das Ausmaß der Cr(VI)-Bildung war aber deutlich niedriger (vgl. Abb. 33, S. 135).

Die höchste Cr(VI)-Bildung von $2,88 \text{ mg kg}^{-1}$ (0,58 % von $500 \text{ mg Cr(III) kg}^{-1}$) wurde nach 72 h bei Proben mit einem $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 4,8 (Anfangs- $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 6,9) festgestellt. Das gebildete Cr(VI) wurde danach langsam wieder zu Cr(III) reduziert; nach 1944 h Inkubationszeit betrug der Cr(VI)-Gehalt $0,74 \text{ mg kg}^{-1}$. Bei den Proben mit pH-Werten von 3,8, 4,3 und 5,7 (Anfangs- $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 4,2, 5,5 und 8,1) unterschieden sich die gebildeten Cr(VI)-Gehalte insgesamt zwar wenig; jedoch war die pH-Abhängigkeit der Cr(III)-Oxidation und

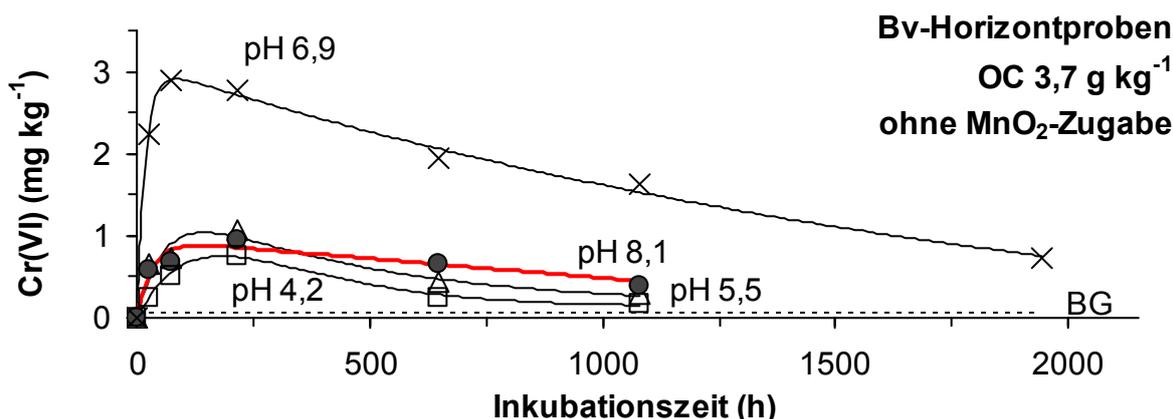


Abb. 35: Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) durch bodeneigene Mn(III, IV)-Oxide in humusarmen Bv-Horizontproben mit Anfangs-pH(CaCl₂)-Werten von 4,2 bis 8,1 in Abhängigkeit von der Zeit (OC 3,74 g kg⁻¹; Mnd 0,32 g kg⁻¹; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; pH(CaCl₂)-Werte direkt nach der Cr(III)-Zugabe: 3,8 bis 5,7; Kurvenanpassung mit zwei gekoppelten Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung, Tab. 19, S. 128; Messdaten in Tab. 28 im Anhang)

Figure 35: Cr(III) oxidation to Cr(VI) by soil native Mn(III, IV) oxide in the soil samples from the Bv horizon with low OC content at initial pH(CaCl₂) values of 4.2 to 8.1 as a function of time (OC 3.74 g kg⁻¹; Mnd 0.32 g kg⁻¹; Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; pH(CaCl₂) immediately after the Cr(III) addition: 3.8 to 5.7; curve fitting with the two coupled functions of 1. order reaction kinetics, Table 19, p. 128; measured values in Table 28 in the Appendix)

Cr(VI)-Bildung, wie sie in den Bv-Horizontproben nach MnO₂-Zugabe festgestellt wurde, ebenfalls zu erkennen (vgl. Abb. 33, S. 135). Die nach 216 h Versuchsdauer gebildeten maximalen Cr(VI)-Gehalte betragen bei pH(CaCl₂)-Werten von 3,8 (Anfangs-pH 4,2) und 4,3 (Anfangs-pH 5,5) jeweils 0,76 und 1,06 mg kg⁻¹ (0,15 und 0,21 %). Durch die anschließende Cr(VI)-Reduktion betrug der Cr(VI)-Gehalt am Versuchsende bei diesen pH-Werten nur noch 0,17 bzw. 0,29 mg kg⁻¹. Die Bodenproben mit einem pH(CaCl₂)-Wert von 5,7 (Anfangs-pH(CaCl₂) 8,1) wiesen nach 216 h einen Cr(VI)-Gehalt von 0,94 mg kg⁻¹ (0,19 %) auf, der bis zum Versuchsende nach 1080 h bis auf 0,44 mg kg⁻¹ abnahm.

Bei einem Vergleich der Cr(III)-Oxidation in den Bv-Horizontproben mit und ohne zusätzliche MnO₂-Zugabe (vgl. Abb. 33 und 35) zeigte sich, dass die Cr(VI)-Bildung bei beiden Inkubationsversuchen in den Proben mit pH(CaCl₂)-Werten von 5,0 bzw. 4,8 (Anfangs-pH(CaCl₂) 6,9) am höchsten war. Der pH-(Eh-)Bereich dieser Proben ist offenbar für eine Cr(VI)-Bildung optimal. Die Ursachen hierfür könnten einerseits

ein bei diesen pH-(Eh-)Werten der Proben relativ großes Cr(VI)-Stabilitätsfeld (Abb. 33, S. 135) und andererseits eine bei diesen pH-Werten kinetisch begünstigte Cr(III)-Oxidation sein (vgl. Tab. 19, S. 128). Bei niedrigeren pH-Werten wird das Cr(VI)-Stabilitätsfeld kleiner, während bei höheren pH-Werten eine verstärkte Ausfällung bzw. Festlegung des zugesetzten Cr(III) zu einer verzögerten Cr(III)-Oxidationskinetik führte.

In dem begünstigten Cr(III)-Oxidationsbereich mit pH(CaCl₂)-Werten von 4,8 (Anfangs-pH(CaCl₂) 6,9) war die anfängliche Cr(VI)-Bildung bei den Bv-Proben ohne MnO₂-Zugabe kinetisch sogar stärker begünstigt als bei den Bv-Proben mit MnO₂-Zugabe mit pH-Werten von 3,9 und 5,9 (Anfangs-pH(CaCl₂) 4,2 und 8,1). Die in Tab. 19 (S. 128) aufgeführten geschätzten Anfangs-Cr(III)-Gehalte für die schnelle Cr(VI)-Bildung ($[Cr(III)]_{01}$) machen deutlich, dass die $[Cr(III)]_{01}$ -Werte für die Bodenproben mit Anfangs-pH-Werten von 6,9 ohne MnO₂-Zugabe deutlich höher als die $[Cr(III)]_{01}$ -Werte der Bodenproben mit niedrigeren und höheren Anfangs-pH-Werten mit MnO₂-Zugabe waren. In den Bv-Horizontproben mit und ohne MnO₂-Zugabe wurde die für eine Cr(VI)-Bildung zur Verfügung stehende Cr(III)-Menge ($[Cr(III)]_{01}$) bei Anfangs-pH-Werten von 6,9 vom Modell am höchsten eingeschätzt (Tab. 19).

7.3.3 Einfluss der Gehalte an organischem Kohlenstoff

In Abb. 36 ist die Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung in den humushaltigen Bodenproben aus dem Ah- und Ap-Horizont mit unterschiedlichen pH-Werten und einer β -MnO₂-Zugabe von 15,8 g kg⁻¹ in Abhängigkeit von der Inkubationszeit dargestellt (OC: 18,9 g kg⁻¹ (Ah), 13,0 g kg⁻¹ (Ap); Mnd jeweils 0,41 g kg⁻¹; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹). Eine Cr(VI)-Bildung wurde im Versuchsverlauf nur in sehr geringem Umfang festgestellt. Bei den Ah-Horizontproben lag die anfängliche Cr(VI)-Bildung mit Gehalten von 0,12 bis 0,22 mg kg⁻¹ nach 24 h nur knapp über der Nachweisgrenze von 0,10 mg kg⁻¹ für die Ah-Horizontproben (s. Tab. 8, S. 52). Bei den Ap-Horizontproben betrug die anfängliche Cr(VI)-Bildung nach 24 h 0,09 bis 0,22 mg kg⁻¹; diese Gehalte lagen zwischen der Nachweisgrenze von 0,04 mg kg⁻¹ und der Bestimmungsgrenze von 0,18 mg kg⁻¹ für die Ap-Horizontproben. Trotz der geringen Cr(VI)-Bildung zeigten die Cr(VI)-Gehalte während des Inkubationsversuchs einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie in den humusarmen Bv-Horizontproben (vgl. Abb. 33, S. 135). Beziehungen der Cr(VI)-Bildung zu den pH-Werten der Ah- und Ap-

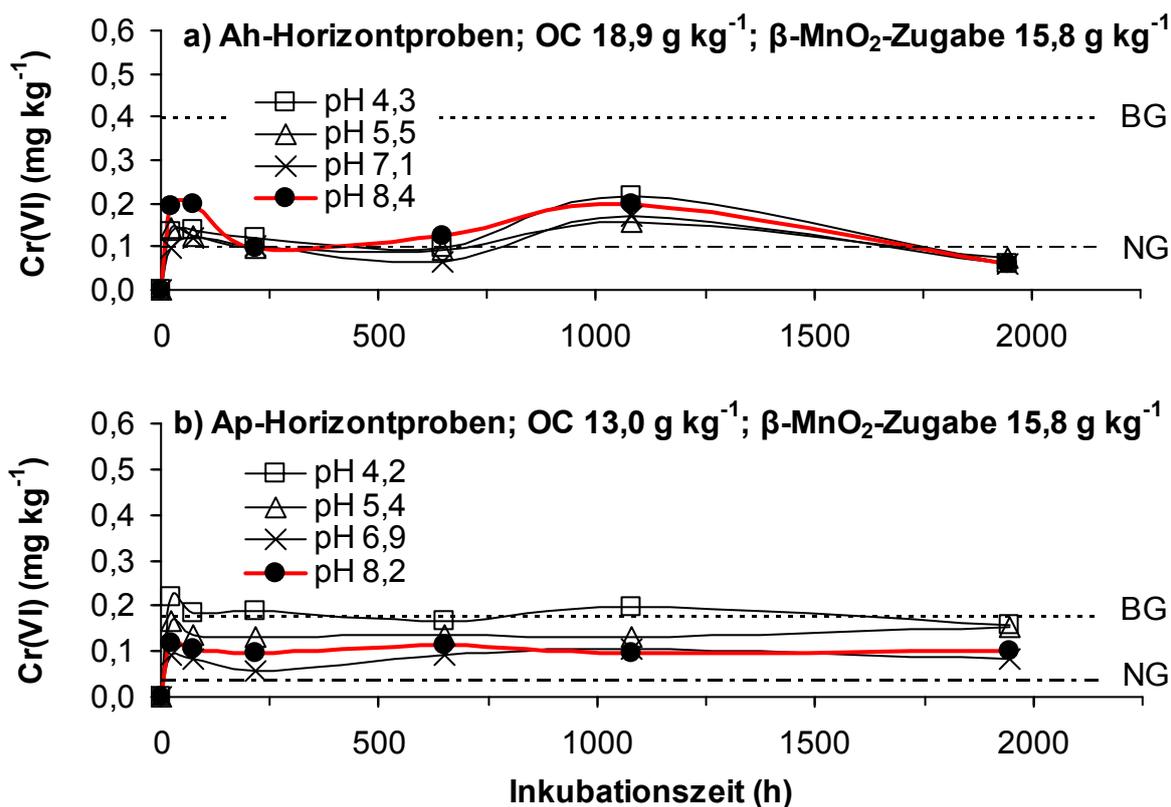


Abb. 36: Cr(III)-Oxidation zu Cr(VI) durch MnO₂ in den humushaltigen Bodenproben aus dem Ah- und Ap-Horizont mit den OC-Gehalten von 18,9 und 13,0 g kg⁻¹ bei Anfangs-pH(CaCl₂)-Werten von 4,2 bis 8,4 in Abhängigkeit von der Zeit (Mnd 0,41 g kg⁻¹; β-MnO₂-Zugabe 15,8 g kg⁻¹; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; pH(CaCl₂) direkt nach der Cr(III)-Zugabe: a) 4,2 bis 6,8 und b) 4,0 bis 6,5; NG: Nachweisgrenze; BG: Bestimmungsgrenze; Messdaten in Tab. 28 im Anhang)

Figure 36: Cr(III) oxidation to Cr(VI) by MnO₂ in the soil samples from the Ah and Ap horizon with OC contents of 13.0 and 18.9 g kg⁻¹ at initial pH(CaCl₂) of 4.2 to 8.4 as a function of time (Mnd 0.41 g kg⁻¹; β-MnO₂ addition 15.8 g kg⁻¹; Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; pH(CaCl₂) immediately after the Cr(III) addition: a) 4.2 to 6.8 and b) 4.0 to 6.5; NG: detection limit; BG: quantification limit; measured values in Table 28 in the Appendix)

Horizontproben sind bei den insgesamt sehr niedrigen Cr(VI)-Gehalten zwischen der Bestimmungsgrenze und der Nachweisgrenze nicht mit Sicherheit abzuleiten.

Insgesamt zeigten die Ergebnisse dieser Inkubationsversuche, dass die organische Substanz eine Cr(III)-Oxidation in Böden auch bei hohen Gehalten an Mn-Oxiden verhindert. Dies kann einerseits mit einer teilweisen Auflösung von MnO₂

durch Reaktion mit der organischen Substanz, vor allem in sauren Bodenproben, erklärt werden (TZOU et al. 2002). Außerdem kann die organische Substanz sowohl als Cr(VI) reduzierende Substanz als auch als Kationenaustauscher dienen. So kann Cr(III) in humusreichen Bodenproben stärker adsorbiert bzw. sogar durch organische Substanzen, insbesondere bei hohen pH-Werten, ausgefällt werden, sodass dann nur geringe Cr(III)-Mengen für eine Oxidation durch MnO_2 zur Verfügung stehen. Die Oxidation des mit niedermolekularen organischen Verbindungen komplexierten Cr(III) durch Mn-Oxide ist langsamer als die von frisch ausgefälltem Cr(III), aber schneller als die von schon länger ausgefälltem Cr(III) (JAMES & BARTLETT 1983a, b).

7.3.4 Multiple Regressionsanalyse unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren

Um den Einfluss der pH-Werte, OC-Gehalte, Mn-Oxidgehalte und Inkubationszeit auf die Cr(VI)-Bildung nach der Cr(III)-Zugabe zu untersuchen, wurden zwei multiple Regressionen für Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von 3,8 bis 5,0 (Anfangs- $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 4,2 bis 6,9) und Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten von 5,7 bis 7,2 (Anfangs- $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 7,7 bis 8,1) getrennt durchgeführt (OC 2,2 bis 3,7 g kg^{-1} ; Mnd 0,20 bis 0,32 g kg^{-1} ; $\beta\text{-MnO}_2$ -Zugabe 0 bis 31,6 g kg^{-1} ; Cr(III)-Zugabe 500 mg kg^{-1}). Dabei wurden nur die Daten für die Versuchszeiten bis zur maximalen Cr(VI)-Bildung bis 216 h (ohne anschließende Chrom(VI)-Reduktion) in die statistischen Analysen einbezogen. Als pH-Werte wurden die tatsächlich zum jeweiligen Zeitpunkt gemessenen Werte verwendet. Die Ergebnisse der Cr(VI)-Bildung in den Ah- und Ap-Horizontproben wurden infolge der geringen Gehalte (meistens unterhalb der Bestimmungsgrenze) nicht mit in die Berechnung einbezogen.

Die Regressionsgleichung für die Bv-Horizontproben mit pH-Werten direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 3,8 bis 5,0 kann wie in Gl. 7.1 beschrieben werden und wies ein sehr gutes korrigiertes r^2 von 0,869 auf. Anhand der standardisierten Koeffizienten ist zu erkennen, dass die Cr(VI)-Bildung in diesen Bv-Horizontproben mit steigendem pH-Wert (+0,92) und zunehmender Zeit bis 216 h (+0,21) anstieg. Der Einfluss der Mn-Gehalte war in diesen stark sauren Bodenproben nicht signifikant (Mn-Gehalte 0,32 bis 10,3 g kg^{-1} ; vgl. Kap. 7.4).

$$(7.1) \quad \log \text{Cr(VI)}_t = 0,92 \text{ pH} + 0,21 \log t \quad r^2 = 0,869^{***}, N = 14$$

Für die Bv- und Cv-Horizontproben mit pH-Werten direkt nach der Cr(III)-Zugabe von 5,8 bis 7,1 kann ebenfalls eine hochsignifikante multiple Regressionsgleichung (Gl. 7.2) für die Cr(VI)-Bildung berechnet werden. In dieser Regressionsgleichung sind die Mn- und OC-Gehalte als zusätzliche Einflussparameter enthalten. Das korrigierte r^2 zeigte mit 0,944 eine sehr enge Beziehung. Die Cr(VI)-Bildung stieg mit zunehmendem Mn-Gehalt, steigendem pH-Wert und abnehmendem OC-Gehalt sowie zunehmender Zeit an. Die Mn-Gehalte (+0,75) und OC-Gehalte (-0,72) beeinflussten in diesen Bodenproben am stärksten die Cr(VI)-Bildung, gefolgt von pH-Werten (+0,30) und Zeit (+0,28).

$$(7.2) \quad \log \text{Cr(VI)}_t = 0,30 \text{ pH} + 0,75 \log \text{Mn} - 0,72 \log \text{OC} + 0,28 \log t$$

$$r^2 = 0,944^{***}, N = 15$$

Um die Güte dieser Modelle zu überprüfen, wurden die nach Gl. 7.1 und 7.2 berechneten Cr(VI)-Gehalte in Beziehung zu den gemessenen Cr(VI)-Gehalten in Abb. 37 dargestellt. Es ergaben sich die folgenden Regressionsgleichungen (Gl. 7.3 und 7.4).

$$(7.3) \quad \log \text{Cr(VI)}_{\text{gemessen}} = 0,478 \log \text{Cr(VI)}_{\text{berechnet}} - 2,049,$$

$$r^2 = 0,797^{***}, N = 14 \quad \text{für pH}(\text{CaCl}_2) \text{ 3,8 - 5,0}$$

$$(7.4) \quad \log \text{Cr(VI)}_{\text{gemessen}} = 0,380 \log \text{Cr(VI)}_{\text{berechnet}} + 0,533,$$

$$r^2 = 0,752^{***}, N = 15 \quad \text{für pH}(\text{CaCl}_2) \text{ 5,7 - 7,2}$$

Beide Regressionsgleichungen zeigten ein relativ gutes korrigiertes r^2 von 0,797 und 0,752 und waren sehr hoch signifikant. Somit kann die Cr(VI)-Bildung anhand dieser Modelle unter den durchgeführten Bedingungen in Abhängigkeit vom Mn-, OC-Gehalt, pH-Wert und der Zeit vorhergesagt werden.

7.4 Oxidationskraft der Bodenproben

Als Maß für die Oxidationskraft der Bodenproben für Cr(III) ist in Abb. 38 die Cr(VI)-Bildung in den verschiedenen Bodenproben mit und ohne β -MnO₂-Zugabe nach 24 h Inkubationszeit in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. In Abb. 38a ist die absolute

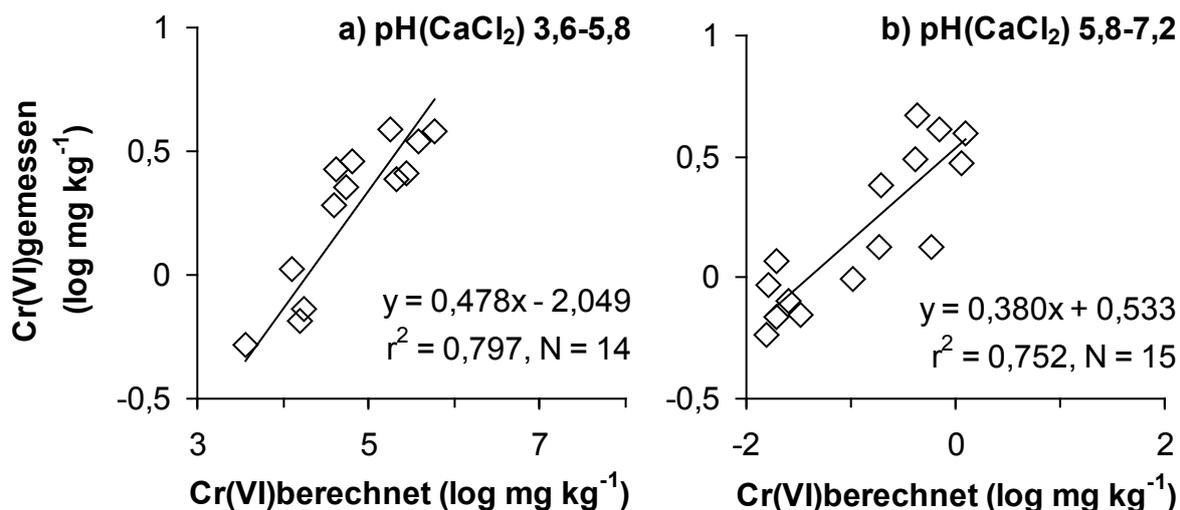


Abb. 37: Beziehungen zwischen den gemessenen Cr(VI)-Gehalten und den nach Gl. 7.1 und Gl. 7.2 (S. 143, 144) in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Zeit bzw. vom pH-Wert, OC- und Mn(III, IV)-Gehalt und der Zeit berechneten Cr(VI)-Gehalten der Bv- und Cv-Horizontproben (a) gemessene pH(CaCl₂)-Werte 3,6 bis 5,8, OC 3,7 g kg⁻¹, Mnd 0,32 g kg⁻¹, Mn(IV)-Zugabe 0, 10 g kg⁻¹, Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; b) gemessene pH(CaCl₂)-Werte 5,8 bis 7,2, OC 2,2 bis 3,7 g kg⁻¹, Mnd 0,20 bis 0,32 g kg⁻¹, Mn(IV)-Zugabe 0, 10, 20 g kg⁻¹, Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹)

Figure 37: Relations between the measured Cr(VI) contents and the Cr(VI) contents of Bv and Cv horizon soil samples calculated according to Gl. 7.1 and 7.2 (p. 143, 144) as a function of pH and time or pH, OC and Mn(III, IV) content and time (a) measured pH(CaCl₂) 3.6 to 5.8, OC 3.7 g kg⁻¹, Mnd 0.32 g kg⁻¹, Mn(IV) addition 0, 10 g kg⁻¹, Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; b) measured pH(CaCl₂) 5.8 to 7.2, OC 2.2 to 3.7 g kg⁻¹, Mnd 0.20 to 0.32 g kg⁻¹, Mn(IV) addition 0, 10, 20 g kg⁻¹, Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹)

Menge an gebildetem Cr(VI) und in Abb. 38b die relative Menge an gebildetem Cr(VI) bezogen auf den Mn(III, IV)-Gehalt dargestellt. Die pH-Werte wurden direkt nach der Cr(III)-Zugabe gemessen. Die gebildete Cr(VI)-Menge stieg mit steigendem pH-Wert bis 5,0, mit abnehmendem OC-Gehalt und zunehmendem Mn(III, IV)-Gehalt an (Abb. 38a). Die humusarmen mäßig sauren Bv-Horizontproben gefolgt von den neutralen Cv-Horizontproben wiesen die höchste Oxidationskraft und die humushaltigen Ah- und Ap-Horizontproben die niedrigste Oxidationskraft auf. Bei den Cv-Horizontproben stiegen die Cr(VI)-Gehalte von 0,80 über 2,42 bis auf 2,99 mg kg⁻¹ mit steigender MnO₂-Zugabe von 0, 15,8 und 31,6 g kg⁻¹ an. Bei den Bv-Horizontproben mit einer

MnO₂-Zugabe von 15,8 g kg⁻¹ nahmen die Cr(VI)-Gehalte mit steigendem pH(CaCl₂)-Wert von 4,7 bis 5,0 von 1,93 über 2,46 bis auf 3,47 mg kg⁻¹ zu (Abb. 38a). Mit weiter steigendem pH(CaCl₂)-Wert bis 5,9 sank jedoch die Cr(VI)-Bildung bis auf 0,99 mg kg⁻¹ ab. Ohne MnO₂-Zugabe verringerte sich die Oxidationskraft der Bv-Horizontproben (Mnd 0,32 g kg⁻¹) auf 0,25 bis 2,24 mg kg⁻¹. Bei den Ah- und Ap-Horizontproben mit einer MnO₂-Zugabe von 15,8 g kg⁻¹ betrug die Cr(VI)-Bildung nur 0,09 bis 0,22 mg kg⁻¹.

Die Abb. 38b zeigt interessanterweise, dass die relative Menge an gebildetem Cr(VI) durch bodeneigene Mn(III, IV)-Oxide am höchsten ist. Die relative Cr(VI)-Menge pro g Mn(III, IV) stieg mit steigendem pH-Wert bis 5,0 von 0,77 auf 7,01 mg Cr(VI) g⁻¹ Mn(III, IV) bei humusarmen Bv-Proben ohne Mn(III, IV)-Zugabe und von 0,19 auf 0,34 mg Cr(VI) g⁻¹ Mn(III, IV) bei humusarmen Bv-Proben mit Mn(III, IV)-Zugabe. Die Cv-Proben wiesen 4,90 mg Cr(VI) g⁻¹ Mn(III, IV) ohne Zugabe von Mn-

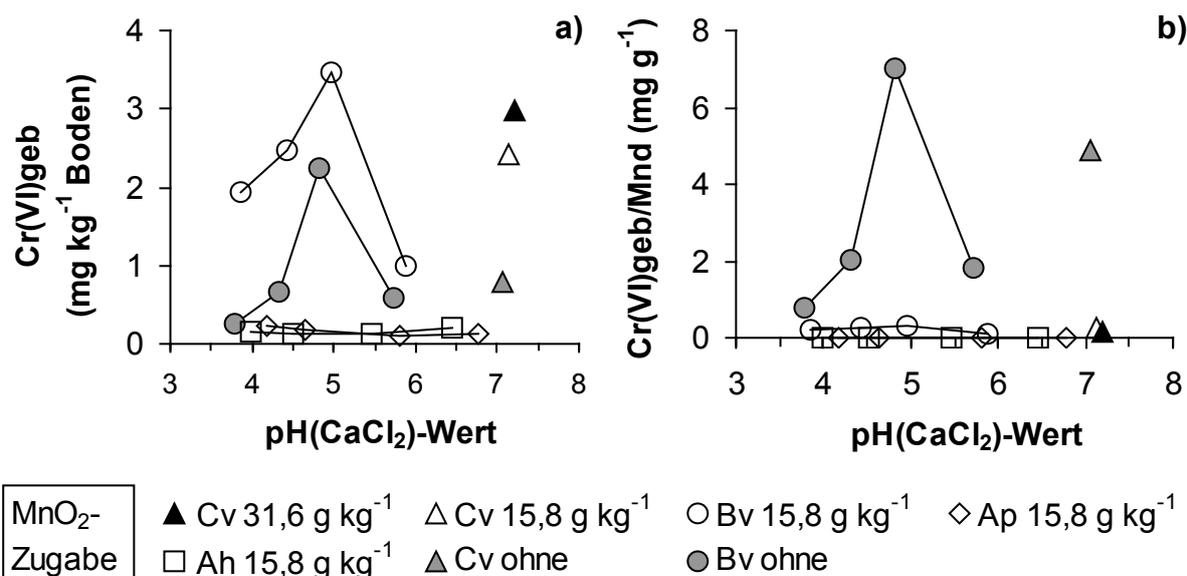


Abb. 38: a) Absolute Menge an gebildetem Cr(VI) (Cr(VI)geb) und b) relative Menge an gebildetem Cr(VI) bezogen auf den Mn(III, IV)-Gehalt (Cr(VI)geb/Mnd) in Abhängigkeit vom direkt nach der Cr(III)-Zugabe gemessenen pH-Wert der Bodenproben (Cr(III)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; β-MnO₂-Zugabe 0 (ohne), 15,8, 31,6 g kg⁻¹; Inkubationszeit 24 h)

Figure 38: a) Absolute amount of formed Cr(VI) and b) relative amount of formed Cr(VI) in relation to the Mn(III, IV) content as a function of pH(CaCl₂) measured immediately after the Cr(III) addition (Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; β-MnO₂ addition 0 (ohne), 15.8, 31.6 g kg⁻¹; incubation time 24 h)

Oxiden statt 0,24 bzw. 0,14 mg Cr(VI) g⁻¹ Mn(III, IV) mit der Zugabe von 15,8 und 31,6 g MnO₂ kg⁻¹ auf. Somit variierte die prozentuale Cr(III)-Oxidation und Cr(VI)-Bildung von den Ah- bis Cv-Horizontproben nach 24 h Inkubationszeit von 0,02 bis 0,69 % der Cr(III)-Zugabe. Insgesamt wurde die Oxidationskraft der Bodenproben damit durch die Wechselwirkung zwischen den jeweiligen OC- und Mn-Oxidgehalten der Bodenproben in Abhängigkeit von ihrem pH-Wert bestimmt. Außerdem wirkte die Verfügbarkeit von Cr(III) und MnO₂ anscheinend z. T. begrenzend. Nur ein sehr kleiner Teil des zugesetzten Cr(III) wurde durch MnO₂ zu Cr(VI) oxidiert, wobei diese Cr(VI)-Menge in ökotoxikologischer Hinsicht allerdings z. T. bereits Wirkungen verursachen kann (RÜDEL et al. 2001; S. 79).

7.5 Abschließende Betrachtungen zur Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) in Böden

In denselben Bodenproben, in denen eine Cr(VI)-Reduktion stattfand, erfolgte ebenfalls eine Cr(III)-Oxidation. Unter den gewählten Versuchsbedingungen nahm die Cr(III)-Oxidation nach der Zugabe von MnO₂ in den humusarmen Unterbodenproben mit steigendem pH(CaCl₂)-Wert von 3,6 bis 5,0 (gemessen direkt nach der Cr(III)-Zugabe; Anfangs-pH(CaCl₂) 4,2 bis 6,9) zu und war bei einem pH(CaCl₂)-Wert von 5,0 (Anfangs-pH(CaCl₂) 6,9) kinetisch begünstigt. Jedoch folgte bei diesen Bodenproben nach max. 216 h eine Cr(VI)-Reduktion. In den humusarmen Unterbodenproben mit pH(CaCl₂)-Werten über 5,9 (gemessen direkt nach der Cr(III)-Zugabe; Anfangs-pH(CaCl₂) über 7,7) war die Cr(III)-Oxidation zwar kinetisch retardiert, aber das gebildete Cr(VI) blieb bis zum Versuchsende stabil. Bei höherer MnO₂-Zugabe wurde die Cr(III)-Oxidation deutlich beschleunigt. Bei den humosen Oberbodenproben wurde auch bei MnO₂-Zugaben keine nennenswerte Cr(III)-Oxidation festgestellt.

Die günstigste Voraussetzung für eine Cr(III)-Oxidation ist gegeben, wenn die Adsorption von Cr(III) direkt an der Oberfläche von MnO₂ erfolgen, aber eine Ausfällung und Immobilisierung von Cr(III) durch Fe-Oxide und organische Substanzen vermieden werden kann. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Cr(III) (RAI et al. 1987, 1989, BRÜMMER et al. 1991; Abb. 3, S. 13) und des hohen Ladungsnulldpunktes von β-MnO₂ (7,2 - 7,3; HEALY et al. 1966, KIM et al. 2002a) ist die Adsorption von Cr(III) an β-MnO₂ vermutlich im pH-Bereich um 5 am höchsten (vgl. Abb. 38, S. 146). Insgesamt wird die Kinetik der Cr(III)-Oxidation durch die Reaktivität von MnO₂ und

Cr(III) sowie durch das Vorhandensein von organischen Substanzen und anderen, die Reaktivität von Cr(III) bestimmenden Substanzen (z. B. Fe-Oxide) beeinflusst. Das Ausmaß der Cr(III)-Oxidation ist aufgrund einer geringen Verfügbarkeit von Cr(III) und niedriger Mn-Oxidgehalte in den meisten Böden beschränkt.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Chrom(VI) gilt aufgrund seiner hohen Mobilität und seiner stark oxidierend wirkenden Eigenschaften für Lebewesen toxischer als Chrom(III). In Böden wiesen die beiden Chromspezies völlig unterschiedliches Verhalten in Bezug auf ihre Löslichkeit, Mobilität und damit auch Bioverfügbarkeit auf. Somit ist neben der chemischen Analyse der Gesamtgehalte an Chrom eine Differenzierung in die beiden Chromspezies Chrom(III) und Chrom(VI) eine wichtige Voraussetzung für eine Abschätzung des von Chrom-belasteten Böden ausgehenden Risikos. In Deutschland steht mit der DIN-Methode 19734 (1999) erstmals eine „offizielle“ Methode zur Bestimmung von Chrom(VI) in Böden zur Verfügung. Da bisher kaum Kenntnisse zum Anteil des toxisch wirkenden Chrom(VI) am Chrom-Gesamtgehalt der Böden vorliegen, wurde im Auftrag des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen eine Erhebungsuntersuchung zum Chrom(VI)-Status von Böden in NRW durchgeführt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, zunächst im Rahmen einer Erhebungsuntersuchung die Gehalte an mobilem Chrom(VI) in belasteten und unbelasteten Böden zu ermitteln und dabei die Anwendungsmöglichkeiten der DIN-Methode 19734 (1999) zu überprüfen. Aufgrund der dabei aufgetretenen analytischen Probleme mit dieser Methode wurden anschließend ausführliche Laborversuche zur Überprüfung der DIN-Methode durchgeführt, um die Fehlermöglichkeiten bei der Chrom(VI)-Analyse näher charakterisieren und Verbesserungsmöglichkeiten der DIN 19734 vorschlagen zu können. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, die Reaktionskinetik der Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation unter definierten Randbedingungen zu untersuchen, um die Redoxreaktionen zwischen Chrom(VI) und Chrom(III) besser verstehen und vorhersagen zu können.

Für die **Erhebungsuntersuchungen** wurden zunächst 114 Bodenproben von Kulturböden (Wald-, Acker- und Grünlandstandorte sowie Haus- und Kleingärten) mit unterschiedlichen Belastungsursachen (Ausgangsgestein, Immissionen, Überschwemmungen, Klärschlamm und Altlast/Deponie-Material) sowie Böden von Sonderstandorten (Altlasten und altlastverdächtige Flächen) Nordrhein-Westfalens ausgewählt. Zwei Cr(VI)-belastete Bodenproben von Sonderstandorten in Bitterfeld und Hamburg wurden zusätzlich in die Untersuchungen miteinbezogen. Die entnommenen Bodenproben wurden entsprechend der DIN-Methode 19734 (1999) mit K_2HPO_4

bei Raumtemperatur extrahiert. Anschließend wurden die Extrakte sowohl kolorimetrisch nach der DPC-Methode auf ihre mobilen Chrom(VI)-Gehalte als auch vergleichend mittels GF-AAS-Messung auf ihre mobilen Chrom_{gesamt}-Gehalte hin untersucht.

Die Gehalte an **mobilem Chrom(VI)** der 116 Bodenproben betragen < 0,04 bis 379 mg kg⁻¹ mit einem Median von 0,15 mg kg⁻¹ und einem Mittelwert von 4,87 mg kg⁻¹. Etwa 42 % der Proben wiesen mobile Chrom(VI)-Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,13 mg kg⁻¹ auf, und 87 % Gehalte bis 1 mg kg⁻¹. 97 % der Proben zeigten mobile Chrom(VI)-Gehalte bis 10 mg kg⁻¹. Lediglich in drei Bodenproben von Sonderstandorten in Leverkusen, Bitterfeld und Hamburg wurden deutlich erhöhte mobile Chrom(VI)-Gehalte von 23, 108 und 379 mg kg⁻¹ beobachtet, (R2, H1 und L188/b; Tab. 10, S. 67).

Den mobilen Chrom(VI)-Gehalten vergleichbar, betragen die **mobilen Chrom_{gesamt}**-Gehalte < 0,01 bis 352 mg kg⁻¹ Boden mit einem Median und Mittelwert von 0,08 bzw. 4,45 mg kg⁻¹. Bei 46 % der Bodenproben lag der mobile Chrom_{gesamt}-Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,07 mg kg⁻¹. 93 % der Proben zeigten mobile Chrom_{gesamt}-Gehalte unter 1 mg kg⁻¹ und 97 % der Proben Gehalte bis 2 mg kg⁻¹. Lediglich in drei Bodenproben von Sonderstandorten wurden deutlich erhöhte, fast mit den mobilen Chrom(VI)-Gehalten identische mobile Chrom_{gesamt}-Gehalte von 24, 105 und 362 mg kg⁻¹ festgestellt (R2, H1 und L188/b; Tab. 10, S. 67).

Der Vergleich der Gehalte an **mobilem Chrom(VI) und mobilem Chrom_{gesamt}** bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Eigenfärbungen der Extrakte bei der DPC-Methode zeigte, dass bei den untersuchten Bodenproben mit einem Anteil der Eigenfärbung an der Gesamttextinktion nach DPC-Anfärbung von über 60 % die aus den Extinktionsdifferenzen errechneten mobilen Chrom(VI)-Gehalte bis 10 mg kg⁻¹ als methodenbedingter positiver Fehler zu interpretieren sind und keinen Chrom(VI)-Nachweis darstellen. Unter Berücksichtigung dieser methodisch bedingten Einschränkungen wurden bei insgesamt acht der 116 Bodenproben analytisch sicher bestimmbare mobile Chrom(VI)-Gehalte nachgewiesen. Bei fünf dieser Bodenproben wurden mobile Chrom(VI)-Gehalte von 0,13 bis 0,5 mg kg⁻¹ ermittelt (U2, U1, S315/1, R1 und K302/4; Tab. 10, S. 67). Die Bodenproben mit diesen niedrigen Chrom(VI)-Gehalten können in ökotoxikologischer Hinsicht als nicht stark belastet eingestuft werden. Bei drei weiteren Proben mit mobilen Chrom(VI)-Gehalten von 23, 108 und 379 mg kg⁻¹ (R2, H1 und L188/b) ist mit Sicherheit von einer starken Chrom(VI)-Belastung auszugehen.

Die **Chrom-Gesamtgehalte** (Königswasseraufschluss) der 116 Bodenproben lagen im Bereich von 4,7 bis 25245 mg kg⁻¹. Der Median und Mittelwert betragen jeweils 71,4 und 594 mg kg⁻¹. Die drei mit Cr(VI) stark belasteten Bodenproben enthielten Chrom-Gesamtgehalte von 122, 3666 und 4309 mg kg⁻¹ (H1, R2 und L188/b). Die Anteile der mobilen Chrom(VI)-Gehalte an den Chrom-Gesamtgehalten der drei Bodenproben betragen 0,62 % (R2), 8,80 % (L188/b) und 88,5 % (H1). Die **pH(CaCl₂)-Werte** der 116 Bodenproben lagen zwischen 2,7 und 9,9 mit einem Median und Mittelwert von 6,5 bzw. 6,1. Die drei mit Chrom(VI)-belasteten Bodenproben zeigten pH(CaCl₂)-Werte von 7,7 bis 8,4. Die **Gehalte an organischem Kohlenstoff** (OC) der gesamten Proben variierten von < 0,02 bis 37,4 %. Der Median und Mittelwert betragen jeweils 4,29 und 6,23 %. Die drei mit Chrom(VI)-belasteten Bodenproben wiesen OC-Gehalte von 0,55 bis 4,54 % auf.

Der Einfluss einer **Trocknung** von Bodenproben auf deren Gehalte an mobilem Chrom(VI) wurde an 24 feldfrischen und an der Luft getrockneten Bodenproben untersucht. Die Ergebnisse zeigten aber keine signifikanten Unterschiede zwischen feldfrischen und getrockneten Bodenproben mit Ausnahme von vier stark mit Chrom belasteten Unterbodenproben (K302/3, K302/4, K304/4 und K305/6; Chrom-Gesamtgehalte 883 bis 3644 mg kg⁻¹). Die vier feldfrischen Bodenproben wiesen mit 0,57 bis 1,42 mg kg⁻¹ höhere mobile Chrom(VI)-Gehalte auf als die getrockneten Bodenproben mit < 0,17 bis 0,47 mg kg⁻¹. Dies kann sowohl auf eine methodenbedingte Chrom(III)-Oxidation zu Chrom(VI) durch Mn-Oxide bei den feldfrischen Unterbodenproben während der Extraktion mit K₂HPO₄ als auch auf eine Chrom(VI)-Reduktion zu Chrom(III) durch eine trocknungsbedingte Mobilisierung von organischen Substanzen zurückgeführt werden.

Zur Überprüfung der **DIN-Methode 19734** wurden Laborversuche mit 18 Bodenproben mit und ohne Aufstockung von 10 mg Chrom(VI) kg⁻¹ und 500 mg Chrom(III) kg⁻¹ durchgeführt. Nach einer solchen Aufstockung und einer 10-minütigen Equilibrierungszeit fanden bei den Bodenproben in Abhängigkeit von ihren Bodeneigenschaften entweder 1) weder eine Chrom(III)-Oxidation noch eine Chrom(VI)-Reduktion (redoxinaktive Bodenproben) statt oder 2) nur eine Chrom(VI)-Reduktion (reduzierende Bodenproben) oder 3) sowohl eine Chrom(III)-Oxidation als auch eine Chrom(VI)-Reduktion (redoxreaktive Bodenproben). Insbesondere erwies sich die bei der DIN-Methode unvollständige Fällung von Huminstoffen und gelösten organischen Chrom(III)-Komplexen bei stark humosen Bodenproben als sehr problematisch, da

diese Substanzen sowohl die DPC-Methode störten als auch die GF-AAS-Messungen verfälschten. Auch von der amerikanischen U.S. EPA-Methode (3060A 1996, 7196A 2003) zur Chrom(VI)-Bestimmung wurden ähnliche Probleme mit einer methodenbedingten Chrom(III)-Oxidation wie auch Chrom(VI)-Reduktion sowie mit einer starken Färbung der Extrakte durch organische Substanzen berichtet. Bei dieser Methode erfolgt die Extraktion mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ bei 90-95°C und einem stark alkalischen pH von 13,5. Bei Bodenproben mit $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werten $< 4,5$ und OC-Gehalten $> 2,5 \%$ ist aufgrund einer starken Färbung der K_2HPO_4 -Extrakte von einer kolorimetrischen Chrom(VI)-Bestimmung mittels DPC-Methode abzuraten. In diesem Zusammenhang muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass Chrom(VI) in diesen stark sauren und humosen Bodenproben aus thermodynamischer Sicht ohnehin nicht stabil sein dürfte.

Weiterhin wurden Chrom(VI)-Analysen ohne Zugabe redox-stabilisierender Sulfid- und Hypochlorit-Lösungen (**vereinfachte DIN-Methode**) im Vergleich mit der ursprünglichen DIN-Methode durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass mit der vereinfachten DIN höhere Chrom(VI)-Gehalte um bis zu $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ nach einer Cr(VI)-Aufstockung von 10 mg kg^{-1} bestimmt wurden. Dies kann sowohl auf eine methodenbedingte Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) als auch auf eine verringerte Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) bei der vereinfachten DIN-Methode zurückgeführt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte **modifizierte DIN-Methode** verwendet als Fällungsmittel MgCl_2 - und FeCl_3 -Zugaben zu den K_2HPO_4 -Extrakten anstelle der bei der DIN-Methode vorgeschriebenen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Zugabe und verbessert dadurch die Ausfällung von Huminstoffen und Chrom(III). Auf diese Weise konnte die methodenbedingte Chrom(III)-Oxidation sowie die methodenbedingte Chrom(VI)-Reduktion verringert werden. Die Eigenfärbungen der Extrakte wurden mit der modifizierten DIN-Methode deutlich vermindert, wodurch die Bestimmungsgrenze gesenkt werden konnte. Der Vorteil der modifizierten DIN-Methode liegt außerdem in einer deutlichen Beschleunigung der Filtration, die sich i.d.R. auf wenige Minuten verkürzt.

Zur Untersuchung der Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation wurden Inkubationsversuche bis maximal 2880 h durchgeführt. Eine **Chrom(VI)-Reduktion** fand bei allen untersuchten Bodenproben statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Chrom(VI)-Reduktion nahm dabei mit sinkendem $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert (8,4 bis 4,2), zunehmendem OC-Gehalt (2,2 bis $18,9 \text{ g kg}^{-1}$) und steigender Chrom(VI)-

Zugabe (5 bis 100 mg kg^{-1}) deutlich zu. Eine zusätzliche Gabe an zersetzbarer organischer Substanz und/oder anaerobe Bedingungen beschleunigten die Chrom(VI)-Reduktion ganz wesentlich. Die zu Versuchsbeginn sehr schnelle und dann zunehmend langsamere Reduktionskinetik konnte durch zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung am besten dargestellt werden: $\text{Cr(VI)}_t = [\text{Cr(VI)}]_{01} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + [\text{Cr(VI)}]_{02} \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$. Die Kinetikparameter k_1 und k_2 (Geschwindigkeitskonstanten), $[\text{Cr(VI)}]_{01}$ und $[\text{Cr(VI)}]_{02}$ (geschätzte Anfangs-Chrom(VI)-Gehalte für die Chrom(VI)-Reduktion) sowie die DT_{50} -Werte (Halbwertszeiten der Chrom(VI)-Reduktion) zeigten Beziehungen zum pH-Wert und OC-Gehalt sowie zur Chrom(VI)-Zugabe. Zudem konnte die Chrom(VI)-Reduktion anhand einer multiplen linearen Regression für alle Inkubationsversuche unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der zugegebenen Chrom(VI)-Menge, dem OC-Gehalt und Anfangs-pH-Wert der Bodenproben und der Inkubationszeit beschrieben werden:

$$\log \text{Cr(VI)}_t = 0,98 \log \text{Cr(VI)-Zugabe} - 0,46 \log \text{OC} + 0,33 \text{pH} - 0,35 \log t$$
$$r^2 = 0,805^{***}, N = 170$$

Eine **Chrom(III)-Oxidation** durch Mangan(III, IV)-Oxide ist stark vom pH-Wert und OC-Gehalt der Bodenproben abhängig und aufgrund einer geringen Verfügbarkeit von Chrom(III) sowie niedriger Mangan(III, IV)-Oxidgehalte in den meisten Böden beschränkt. Insgesamt blieb die Chrom(III)-Oxidation auch bei höheren Zugaben von $\beta\text{-MnO}_2$ mit maximal ca. 2 % des zudotierten Chrom(III) begrenzt (Chrom(VI)-Bildung maximal $9,02 \text{ mg kg}^{-1}$ bei einer Zugabe von $500 \text{ mg Chrom(III) kg}^{-1}$ und $31,6 \text{ g } \beta\text{-MnO}_2 \text{ kg}^{-1}$). Bei humusarmen Bv-Horizontproben ($\text{OC } 3,7 \text{ g kg}^{-1}$) verlief die Chrom(III)-Oxidation durch $\beta\text{-MnO}_2$ mit steigendem $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert von 3,9 bis 5,0 (gemessen direkt nach der Chrom(III)-Zugabe; Anfangs-pH(CaCl_2)-Wert 4,2 bis 6,9) schneller, aber dauerte nur bis maximal 216 h Inkubationszeit an (Chrom(VI)-Bildung: maximal $1,93 \text{ mg kg}^{-1}$ bei $\text{pH}(\text{CaCl}_2) 3,9$ bis $3,87 \text{ mg kg}^{-1}$ bei $\text{pH}(\text{CaCl}_2) 5,0$). Danach folgte eine teilweise Reduktion des gebildeten Chrom(VI). Die humusarmen Bv-Horizontproben mit einem $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Wert $> 5,9$ (gemessen direkt nach der Chrom(III)-Zugabe; Anfangs-pH(CaCl_2)-Wert 8,1) zeigten zwar eine kinetisch retardierte Chrom(III)-Oxidation, die sich aber bis zum Versuchsende ohne anschließende Chrom(VI)-Reduktion kontinuierlich fortsetzte ($1,43 \text{ mg Chrom(VI) kg}^{-1}$ nach 1944 h).

Diese pH-Abhängigkeit wurde ebenfalls für die Chrom(III)-Oxidation durch bodeneigene Mangan(III, IV)-Oxide bei den Bv-Horizontproben festgestellt. Allerdings fand die Chrom(III)-Oxidation ohne zusätzliche β -MnO₂-Gabe in geringerem Umfang statt, wobei der Effekt der Mn-Oxidgehalte im stark sauren pH-Bereich nicht signifikant zu erkennen war.

Die humusarmen Cv-Horizontproben mit pH(CaCl₂)-Werten von ca. 7,1 (gemessen direkt nach der Chrom(III)-Zugabe; Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert 7,7) wiesen eine ähnliche Kinetik der Chrom(VI)-Bildung auf wie die Bv-Horizontproben mit einem pH(CaCl₂)-Wert von 5,9 (Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert 8,1). Mit steigender β -MnO₂-Zugabe erhöhte sich die Chrom(VI)-Bildung. Die Chrom(III)-Oxidation und Chrom(VI)-Bildung zeigte zwar bei zwei humosen Ah- und Ap-Horizontproben (OC 18,9 und 13,0 g kg⁻¹) einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie in stark sauren, humusarmen Bv-Horizontproben. Aber aufgrund der relativ hohen OC-Gehalte fand die Chrom(VI)-Bildung nur in stark vermindertem Maße statt (Chrom(VI)-Gehalte zwischen der Nachweis- und der Bestimmungsgrenze).

Somit kann die Oxidation von Chrom(III) durch MnO₂ in belasteten Böden mit stark oxidierenden Bedingungen vor allem in Abwesenheit oder bei nur geringen Gehalten an organischer Substanz und bei pH-Werten von 5 bis 6 von Bedeutung sein. Die Verfügbarkeit bzw. Reaktivität von Chrom(III) und MnO₂ ist dabei für eine Chrom(III)-Oxidation und Chrom(VI)-Bildung entscheidend. Die Kinetik der Chrom(VI)-Bildung ohne nachfolgende Chrom(VI)-Reduktion konnte für die Bv- und Cv-Horizontproben mit pH-Werten von 5,7 bis 7,2 (gemessen direkt nach der Chrom(III)-Zugabe; Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert 7,7 bis 8,1) durch eine zunächst schnelle und dann langsame Geschwindigkeit gekennzeichnet und ebenfalls durch zwei gekoppelte Funktionen der Reaktionskinetik 1. Ordnung am besten dargestellt werden: $\text{Cr(VI)-Bildung}_t = [\text{Cr(III)}]_{01} \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) + [\text{Cr(III)}]_{02} \cdot (1 - \exp(-k_2 \cdot t))$. Die Chrom(VI)-Bildung ließ sich außerdem anhand einer multiplen Regression für die Bv- und Cv-Horizontproben mit pH-Werten von 5,7 bis 7,2 (Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert 7,7 bis 8,1) in Abhängigkeit vom pH-Wert, Mangan(III, IV)- und OC-Gehalt der Bodenproben sowie der Inkubationszeit wie folgt beschreiben:

$$\log \text{Cr(VI)-Bildung}_t = 0,30 \text{ pH} + 0,75 \log \text{Mn(III, IV)} - 0,72 \log \text{OC} + 0,28 \log t$$

$$r^2 = 0,944^{***}, N = 15$$

Bei Verwendung der Ergebnisse der Inkubationsversuche bis zur maximalen Cr(VI)-Bildung (ohne anschließende Chrom(VI)-Reduktion) für die Bv-Horizontproben mit pH-Werten von 3,8 bis 5,0 (gemessen direkt nach der Chrom(III)-Zugabe; Anfangs-pH(CaCl₂)-Wert 4,2 bis 6,9) mit und ohne MnO₂-Zugabe ergab sich ebenfalls eine signifikante multiple Regression:

$$\log \text{Cr(VI)-Bildung}_t = 0,92 \text{ pH} + 0,21 \log t$$

$$r^2 = 0,869^{***}, N = 14$$

In diesen Bv-Horizontproben wurde die Cr(VI)-Bildung am stärksten durch den pH-Wert bestimmt. Ein signifikanter Einfluss der MnO₂-Zugabe wurde nicht festgestellt. Insgesamt können anhand der Ergebnisse zur Kinetik der Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation die für diese Prozesse entscheidenden Einflussgrößen abgeleitet und Maßnahmen zur Melioration Cr(VI)-belasteter Böden empfohlen werden.

9 LITERATURVERZEICHNIS

1. AbwV (Abwasserverordnung 2004): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. Bekanntmachung der Neufassung der Abwasserverordnung vom 17. Juni 2004 am 1. Januar 2005 in Kraft getreten, BGBl. 2004 Teil I, S. 1108 - 1184, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin.
2. ADRIANO, D.C. (2001): Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals.- Chapter 9: Chromium, 315-348, 2nd ed., Springer, New York, 867 p.
3. AMACHER, M.C. & D.E. BAKER (1982): Redox reactions involving chromium, plutonium, and manganese in soils.- Report Nr. DOE/DP/04515-2, U.S. Department of Energy, Las Vegas, NV and Institute for Research on Land & Water Resources, Pennsylvania State University, University Park, PA, 178 p.
4. ANDERSON, L.D., D.B. KENT & J.A. DAVIS (1994): Batch experiments characterizing the reduction of Cr(VI) using suboxic material from a mildly reducing sand and gravel aquifer.- Environ. Sci. Technol., 28/1, 178-185.
5. ANDERSON, R.A. (1997): Chromium as an essential nutrient for humans.- Regul Toxicol Pharmacol., 26/1, S35-41.
6. ANDERSON, R.A. (1998): Chromium, glucose intolerance and diabetes.- J Am Coll Nutr., 17/6, 548-555.
7. ARMIENTA, M.A., R. RODRÍGUEZ, N. CENICEROS, F. JUÁREZ & O. CRUZ (1996): Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico.- Environ. Pollut., 91/3, 391-397.
8. ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS 2002): Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites.- ASTM E 1739-95 (Environmental Assessment and Risk Management Standards), approved September 10, 1995, ASTM International, West Conshohocken, PA, 53 p.
9. AVUDAINAYAGAM, S., R. NAIDU, R.S. KOOKANA, A.M. ALSTON, S. McCLURE & L.H. SMITH (2001): Effects of electrolyte composition on chromium desorption in soils contaminated by tannery waste.- Austr. J. Soil Res., 39/5, 1077-1089.
10. BADAR U., N. AHMED, A.J. BESWICK, P. PATTANAPIITPAISAL & L.E. MACASKIE (2000): Reduction of chromate by microorganisms isolated from metal contaminated sites of Karachi, Pakistan.- Biotechnol. Lett., 22/10, 829-836.
11. BALL, J.W. & J.A. IZBICKI (2004): Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California.- Appl. Geochem., 19/7, 1123-1135.
12. BARTLETT, R.J. & B.R. JAMES (1979): Behavior of chromium in soils. III. Oxidation.- J. Environ. Qual., 8/1, 31-35.
13. BARTLETT, R.J. & B.R. JAMES (1980): Studying dried, stored soil samples - some pitfalls.- Soil Sci. Soc. Am. J., 44/4, 721-724.

14. BARTLETT, R.J. & B.R. JAMES (1988): Mobility and bioavailability of chromium in soils.- In: Nriagu, J.O. & E. Nieboer (Eds.): Chromium in the natural and human environments.- 267-304, John Wiley & Sons, New York, 571 p.
15. BARTLETT, R.J. & J.M. KIMBLE (1976a): Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms.- J. Environ. Qual., 5/4, 379-383.
16. BARTLETT, R.J. & J.M. KIMBLE (1976b): Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms.- J. Environ. Qual., 5/4, 383-386.
17. BBodSchV (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung 1999): BBodSchV vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin.
18. BECQUER, T., C. QUANTIN, M. SICOT & J.P. BOUDOT (2003): Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia.- Sci. Total Environ., 301/1-3, 251-261.
19. BENCS, L., O. SZAKÁCS, N. SZOBOSZLAI, Z. AJTONY & G. BOZSAI (2003): Characteristics of atomic absorption calibration curves with the transversely heated graphite furnace.- Anal. At. Spectrom., 18/2, 105-110.
20. BLOOMFIELD, C & G. PRUDEN (1980): The behaviour of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions.- Environ. Pollut. Ser. A., 23/2, 103-114.
21. BLUME, H.-P., G.W. BRÜMMER, U. SCHWERTMANN, R. HORN, I. KÖGEL-KNABNER & K. STAHR (2002): Scheffer/Schachtschabel-Lehrbuch der Bodenkunde.- 15. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 593 S.
22. BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758), Berlin.
23. BÖHM, B. & W.R. FISCHER (2004): Kinetics of chromium(III)-oxidation in topsoils. Short communication.- J. Plant Nutr. Soil Sci., 167/1, 22-23.
24. BOIS, L., A. RIBES, M. PETIT-RAMEL & M.F. GRENIER-LOUSTALOT (2003): Experimental study of chromium adsorption on minerals in the presence of phthalic and humic acids.- Chem. Ecol., 19/4, 263-273.
25. BOLAN, N.S., D.C. ADRIANO, R. NATESAN & B-J. KOO (2003): Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil.- J. Environ. Qual., 32/1, 120-128.
26. BOND, D.L. & S.E. FENDORF (2003): Kinetics and structural constraints of chromate reduction by green rusts.- Environ. Sci. Technol., 37/12, 2750-2757.
27. BOUDREAU, B.P. & B.R. RUDDICK (1991): On a reactive continuum representation of organic matter diagenesis.- Am. J. Sci., 291/5, 507-538.
28. BOYLE, E.H., JR., D.J. SHIELDS & L.A. WAGNER (1993): Chromium availability in market economy countries and network flow analysis of world chromium supply. - U.S. Bureau of Mines Information Circular 9337, 131 p.
29. BROOKINS, D.G. (1988): Eh-pH diagrams for geochemistry.- Springer-Verlag,

176 p.

30. BRÜMMER, G.W., V. HORNBURG & D.A. HILLER (1991): Schwermetallbelastung von Böden.- *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 63, 31-42, Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft, Oldenburg.
31. BUERGE, I.J. & S.J. HUG (1997): Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II).- *Environ. Sci. Technol.*, 31/5, 1426-1432.
32. BUERGE, I.J. & S.J. HUG (1998): Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II).- *Environ. Sci. Technol.*, 32/14, 2092-2099.
33. BUERGE, I.J. & S.J. HUG (1999): Influence of mineral surfaces on chromium(VI) reduction by iron(II).- *Environ. Sci. Technol.*, 33/23, 4285-4291.
34. BUNNETT, J.F. (1986): Kinetics in solutions.- In: BERNASCONI, C.F. (Eds.): *Investigations of rates and mechanisms of reactions.*- 4th ed., 171-250, John Wiley and Sons, New York, 688 p.
35. CALDER, L.M. (1988): Chromium contamination of groundwater.- In: NRIAGU, J.O. & E. NIEBOER (Eds.) (1988): *Chromium in the natural and human environments.*- 215-229, John Wiley & Sons, New York, 571 p.
36. CHANG, I.S. & B.H. KIM (2007): Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition.- *Chemosphere*, 68/2, 218-226.
37. CHOU, M.Y. & T.C. HO (1988): Continuum theory for lumping nonlinear reactions.- *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 34/9, 1519-1527.
38. CHUNG, J-B & R.J. ZASOSKI (2002): Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by pyrolusite.- *Agr. Chem. Biotechnol.*, 45/3, 125-130.
39. COMBER, S. & M. GARDNER (2003): Chromium redox speciation in natural waters.- *J. Environ. Monit.*, 5/3, 410-413.
40. CONNETT P.H. & K.E. WETTERHAHN (1985): In vitro reaction of the carcinogen chromate with cellular thiols and carboxylic acids.- *J. Am. Chem. Soc.*, 107/14, 4282-4288.
41. COOPER, G.R.C. (2002): Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe.- *Appl. Geochem.*, 17/8, 981-986.
42. COTTON, F.A. & G. WILKINSON (1988): *Advanced inorganic chemistry.*- 5th ed. John & Wiley & Sons, New York, 686 p.
43. CRAM, S. (1995): Reduktion von Chromat(VI) in humosen Böden.- *Hohenheimer Bodenkundliche Hefte*, 28, Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, Stuttgart, 86 S.
44. CUMMINGS, D.E., S.E. FENDORF, N. SINGH, R.K. SANI, B.M. PEYTON & T.S. MAGNUSON (2007): Reduction of Cr(VI) under acidic conditions by the facultative Fe(III)-reducing bacterium *Acidiphilium cryptum*.- *Environ. Sci. Technol.*, 41/1, 146-152.
45. DANA, P. (1971): Crocoite-PbCrO₄.- In: HURLBUT, C.S. (Eds.): *Dana's manual of mineralogy.*- 346-347, 18th ed., Wiley and Sons, New York, 579 p.

46. DELTOMBE, E., N. DE ZOUBOV & M. POURBAIX (1966): Chromium.- In: POURBAIX, M. (Eds.): Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 256-271, Pergamon Press, Oxford.
47. DEMBERGER, K., A. EWEN & K. SCHULTE (2003): Entfärbung der Extrakte für die Chrom(VI)-Bestimmung in Leder.- GIT Labor-Fachzeitschrift, 12/2003, 2-4, Sonderteil S, Prüf- und Forschungsinstitut (PFI) Pirmasens.
48. DENG, B. & A.T. STONE (1996a): Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: the TiO₂-Cr^{VI}-mandelic acid system.- Environ. Sci. Technol., 30/2, 463-472.
49. DENG, B. & A.T. STONE (1996b): Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces.- Environ. Sci. Technol., 30/8, 2484-2494.
50. DENG, B., L. LAN, K. HOUSTON & P.V. BRADY (2003): Effects of clay minerals on Cr(VI) reduction by organic compounds.- Environ. Monit. Assess., 84, 5-18.
51. DENG, L., H. WANG & N. DENG (2006): Photoreduction of chromium(VI) in the presence of algae, *Chlorella vulgaris*.- J. Hazard. Mater., 138/2, 288-292.
52. DepV (Deponieverordnung 2006): Verordnung über Deponien und Langzeitlager vom 24. Juli 2002, BGBl. I S. 2807, zuletzt geändert am 13. Dezember 2006, BGBl. I S. 2860.
53. DHI Water & Environment (Danish Hydraulic Institute 2000): Udvaskeligt chrom i jord Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold.- Vorschrift des DHI, März, 2000, Hørsholm, Denmark.
54. DIN 19734 (Deutsches Institut für Normung 1999): Bestimmung von Chrom(VI) in phosphatgepufferter Lösung.- Ref. Nr. DIN 19734, Januar 1999, Beuth, Berlin.
55. DIN 32645 (Deutsches Institut für Normung 1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze.- Chemische Analytik, Ref. Nr. DIN 32645, Beuth, Berlin.
56. DIN ISO 11466 (Deutsches Institut für Normung 1995): Bodenbeschaffenheit; Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente.- Beuth, Berlin.
57. DIN EN ISO 11885 (Deutsches Institut für Normung 1998): Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie.- Beuth, Berlin.
58. DIONEX (1996): Determination of Cr(VI) in water, waste water, and solid waste extracts.- Technical Note 26, 1-6, LPN 034398-02 1M 1/96, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA.
59. DIXON, D.A., N.P. SADLER & T.P. DASGUPTA (1993): Oxidation of biological substrates by chromium(VI). Part 1. Mechanism of the oxidation of L-ascorbic acid in aqueous solution.- J. Chem. Soc. Dalton Trans., 23, 3489-3495.
60. EARY, L.E. & D. RAI (1987): Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide.- Environ. Sci. Technol., 21/12, 1187-1193.
61. EARY, L.E. & D. RAI (1988): Chromate removal from aqueous wastes by reduc-

- tion with ferrous ion.- Environ. Sci. Technol., 22/8, 972-977.
62. EARY, L.E. & D. RAI (1989): Kinetics of chromate reduction by ferrous iron derived from hematite und biotite at 25 °C.- Am. J. Sci., 289/3, 180-213.
 63. EARY, L.E. & D. RAI (1991): Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions.- Soil Sci. Soc. Am. J., 55/3, 676-683.
 64. ECKERT, J.M., J.J. STEWART, T.D. WAITE, R. SZYMCAK & K.L. WILLIAMS (1990): Reduction of chromium(VI) at sub- $\mu\text{g l}^{-1}$ levels by fulvic acid.- Anal. Chim. Acta, 236, 357-362.
 65. ELOVITZ, M.S. & W. FISH (1994): Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: kinetic investigation.- Environ. Sci. Technol. 28/12, 2161-2169.
 66. ELOVITZ, M.S. & W. FISH (1995): Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: products and mechanism.- Environ. Sci. Technol., 29/8, 1933-1943.
 67. EU-Richtlinie 2000/53/EG (2000): EU-Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000, geändert am 27. Juni 2002 (2002/525/EG).
 68. FANTONI, D., G. BROZZO, M. CANEPA, F. CIPOLLI, L. MARINI, G. OTTONELLO & M.V. ZUCCOLINI (2002): Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks.- Environ. Geol., 42/8, 871-882.
 69. FARMER, J.C., R.P. THOMAS, M.C. GRAHAM, J.S. GEELHOED, D.G. LUMSDON & E. PATERSON (2002): Chromium speciation and fractionation in ground and surface waters in the vicinity of chromite ore processing residue disposal sites.- J. Environ. Monit., 4/2, 235-243.
 70. FENDORF, S.E. (1995): Surface reactions of chromium in soils and waters.- Geoderma, 67/1-2, 55-71.
 71. FENDORF, S.E. & G. LI (1996): Kinetics of chromate reduction by ferrous iron.- Environ. Sci. Technol., 30/5, 1614-1617.
 72. FENDORF, S.E. & D.L. SPARKS (1994a): Application of surface spectroscopies and microscopies to elucidate sorption mechanisms on oxide surfaces.- Trans. of Int. Soc. Soil Sci., 3a, Commission II, 182-199, Proceedings of the 15th World Congress of Soil Science, Acapulco, Mexico, 10-16, July, 1994.
 73. FENDORF, S.E. & D.L. SPARKS (1994b): Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 2. Effect of reaction conditions.- Environ. Sci. Technol., 28/2, 290-297.
 74. FENDORF, S.E. & R.J. ZASOSKI (1992): Chromium(III) oxidation by $\delta\text{-MnO}_2$. 1. Characterization.- Environ. Sci. Technol., 26/1, 79-85.
 75. FENDORF, S.E., D.L. SPARKS & M. FENDORF (1994a): Mechanism of aluminum sorption on birnessite: influences on chromium(III) oxidation.- Trans. of Int. Soc. Soil Sci., 3a, Commission II, 129-145, Proceedings of the 15th World Congress of Soil Science, Acapulco, Mexico, 10-16, July, 1994.
 76. FENDORF, S.E., B.W. WIELINGA & C.M. HANSEL (2000): Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological proc-

- esses in chromium(VI) reduction.- *Int. Geol. Rev.*, 42/8, 691-701.
77. FENDORF, S.E., R.J. ZASOSKI & R.G. BURAU (1993): Competing metal ion influences on chromium(III) oxidation by birnessite.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57/6, 1508-1515.
 78. FENDORF, S.E., M.J. EICK, P. GROSSL & D.L. SPARKS (1997): Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure.- *Environ. Sci. Technol.*, 31/2, 315-320.
 79. FENDORF, S.E., M. FENDORF, D.L. SPARKS & R. GRONSKY (1992): Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by δ -MnO₂.- *J. Colloid Interface Sci.*, 153/1, 37-54.
 80. FENDORF, S.E., G.M. LAMBLE, M.G. STAPLETON, M.J. KELLEY & D.L. SPARKS (1994b): Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 1. Chromium(III) surface structure derived by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy.- *Environ. Sci. Technol.*, 28/2, 284-289.
 81. FILHO, V.R.A., K.G. FERNANDES, M. DE MORAES & J.A.G. NETO (2004): Evaluation of the mixtures ammonium phosphate/magnesium nitrate and palladium nitrate/magnesium nitrate as modifiers for simultaneous determination of Cd, Cr, Ni and Pb in mineral water by GFAAS.- *J. Braz. Chem. Soc.*, 15/1, 28-33.
 82. FISCHER, W.R., S. CRAM, C. LÜHR & B. BÖHM (1998): Verhalten von Chrom in belasteten Böden.- *Bodenökologie & Bodengenese*, 26, 23-29, Tagungsband, Mobilität & Wirkung von Schadstoffen in urbanen Böden, 16-17 Februar 1998, Fachgebiet Standortkunde & Bodenschutz, Institut für Ökologie, TU Berlin.
 83. FOCUS (Forum for co-ordination of pesticide fate models and their use 2007): User guidance FOCUS_DEGKIN v2.- FOCUS work group on degradation kinetics, 8 p.
 84. FUKUSHIMA, M., K. NAKAYASU, S. TANAKA & H. NAKAMURA (1995): Chromium(III) binding abilities of humic acids.- *Anal. Chim. Acta*, 317/1-3, 195-206.
 85. GARBISU, C., I. ALKORTA, M.J. LLAMA & J.L. SERRA (1998): Aerobic chromate reduction by *Bacillus subtilis*.- *Biodegradation*, 9/2, 133-141.
 86. GINDER-VOGEL, M., T. BORCH, M.A. MAYES, P.M. JARDINE & S.E. FENDORF (2005): Chromate reduction and retention processes within arid subsurface environments.- *Environ. Sci. Technol.*, 39/20, 7833-7839.
 87. GOODGAME, D.M.L., P.B. HAYMAN & D.E. HATHWAY (1984): Formation of water-soluble chromium(V) by the interaction of humic acid and the carcinogen chromium(VI).- *Inorg. Chim. Acta*, 91/2, 113-115.
 88. GOTTWALD, W. (2000): Statistik für Anwender.- ISBN 3-527-29780-4, Wiley-VCH, Weinheim, 226 S.
 89. GOUGH, L.P., G.R. MEADOWS, L.L. JACKSON & S. DUDKA (1989): Biogeochemistry of a highly serpentinized, chromite-rich ultramafic area, Tehama County, California.- *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1901, 1-24.

90. GRIFFIN, R.A., A.K. AU & R.R. PROST (1977): Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals.- *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 12/8, 431-449.
91. GROVE, J.H. & B.G. ELLIS (1980a): Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium.- *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 44/2, 238-242.
92. GROVE, J.H. & B.G. ELLIS (1980b): Extractable iron and manganese as related to soil pH and applied chromium.- *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 44/2, 243-246.
93. HANSEL, C.M., B.W. WIELINGA & S.E. FENDORF (2002): Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria.- *Geochim. Cosmochim. Acta*,- 67/3, 401-412.
94. HANSEL, C.M., B.W. WIELINGA & S.E. FENDORF (2003): Fate and stability of Cr following reduction by microbially generated Fe(II).- *Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) Headlines*, 3/11, May 2003, 4 p.
95. HARZDORF, A.C. (1987): Analytical chemistry of chromium species in the environment, and interpretation of results.- *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 29/4, 249-261.
96. HAYES, M.H.B., P. MACARTHY, R.L. MALCOLM & R.S. SWIFT (1989): Humic substances II: in search of structure.- John Wiley and Sons, 778 p.
97. HE, Y.T., C.-C. CHEN & S.J. TRAINA (2004): Inhibited Cr(VI) reduction by aqueous Fe(II) under hyperalkaline conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, 38/21, 5535-5539.
98. HEALY, T.W., A.P. HERRING & D.W. FUERSTENAU (1966): The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides.- *J. Colloid Interface Sci.*, 21/4, 435-444.
99. HUA, B. & B. DENG (2003): Influences of water vapor on Cr(VI) reduction by gaseous hydrogen sulfide.- *Environ. Sci. Technol.*, 37/20, 4771-4777.
100. HUG, S.J., I.J. BUERGE & P.G. WEIDLER (1997b): Transformations of chromium in the environment.- *Analysis*, 25/7, M12-M15.
101. HUG, S.J., H.-U. LAUBSCHER & B.R. JAMES (1997a): Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions.- *Environ. Sci. Technol.*, 31/1, 160-170.
102. HUO, D., Y. LU & H.M. KINGSTON (1998): Determination and correction of analytical biases and study on chemical mechanisms in the analysis of Cr(VI) in soil samples using EPA protocols.- *Environ. Sci. Technol.*, 32/21, 3418-3423.
103. HWANG, I., B. BATCHELOR, M.A. SCHLAUTMAN & R. WANG (2002): Effects of ferrous iron and molecular oxygen on chromium(VI) redox kinetics in the presence of aquifer solids.- *J. Hazard. Mater.*, 92/2, 143-159.
104. ICOPINI, G.A & D.T. LONG (2002): Speciation of aqueous chromium by use of solid-phase extractions in the field.- *Environ. Sci. Technol.*, 36/13, 2994-2999.
105. JAMES, B.R. (1996): The challenge of remediating chromium-contaminated

- soils.- Environ. Sci. Technol., 30/6, 248A-251A.
106. JAMES, B.R. (2002): Chemical transformations of chromium in soils: relevance to mobility, bio-availability and remediation.- The Chromium File, International Chromium Development Association, 8, February 2002, Paris, France.
107. JAMES, B.R. & R.J. BARTLETT (1983a): Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil.- J. Environ. Qual., 12/2, 169-172.
108. JAMES, B.R. & R.J. BARTLETT (1983b): Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation.- J. Environ. Qual., 12/2, 173-176.
109. JAMES, B.R. & R.J. BARTLETT (1983c): Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms.- J. Environ. Qual., 12/2, 177-181.
110. JAMES, B.R., J.C. PETURA, R.J. VITALE & G.R. MUSSOLINE (1995): Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five Methods.- Environ. Sci. Technol., 29/9, 2377-2381.
111. JAMES, B.R., J.C. PETURA, R.J. VITALE & G.R. MUSSOLINE (1997): Oxidation-reduction chemistry of chromium: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils.- J. Soil Contam., 6/6, 569-580.
112. JOHNSON, C.A. & A.G. XYLA (1991): The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH).- Geochim. Cosmochim. Acta, 55/10, 2861-2866.
113. KAMALUDEEN, S.B.P., M. MEGHARAJ, A.L. JUHASZ, N. SETHUNATHAN & R. NAIDU (2003): Chromium-microorganism interactions in soils: remediation implications.- Rev. Environ. Contam. Toxicol., 178, 93-164.
114. KATZ, S.A. & H. SALEM (1993): The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review.- J. Appl. Toxicol., 13/3, 217-224.
115. KIM, C., Q. ZHOU, B. DENG, E.C. THORNTON & H. XU (2001): Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics.- Environ. Sci. Technol., 35/11, 2219-2225.
116. KIM, J.G. & J.B. DIXON (2002): Oxidation and fate of chromium in soils.- Soil Sci. Plant Nutri., 48/4, 483-490.
117. KIM, J.G., J.B. DIXON, C.C. CHUSUEI, & Y. DENG (2002a): Oxidation of chromium(III) to (VI) by manganese oxides.- Soil Sci. Soc. Am. J., 66/1, 306-315.
118. KIM, J.G., P.K. JUNG, H-S. MOON & C.M. CHON (2002b): Reduction of hexavalent chromium by pyrite-rich andesite in different anionic solutions.- Environ. Geol., 42/6, 642-648.
119. KIM, R.-Y., G. WELP & G.W. BRÜMMER (2000): Untersuchungen zu Cr(VI)-Gehalten in belasteten und unbelasteten Böden in NRW.- Abschlussbericht des Instituts Bodenkunde der Universität Bonn, im Auftrag des ehemaligen Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Essen (unveröffentlicht).

120. KIM, R.-Y., G. WELP, I. MÜLLER & G.W. BRÜMMER (2002c): Cr(VI) in Böden: Probleme mit der DIN 19734 sowie Cr(VI)-Gehalte und -Stabilität in belasteten und unbelasteten Böden Nordrhein-Westfalens.- *Altlasten Spektrum*, 11/2, 59-65.
121. KOTAS', J. & Z. STASICKA (2000): Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation.- *Environ. Pollut.*, 107/3, 263-283.
122. KOZUH, N., J. STUPAR & B. GORENC (2000): Reduction and oxidation processes of chromium in soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 34/1, 112-119.
123. KOZUH, N., J. STUPAR, R. MILACIC & B. GORENC (1994): Optimization of extraction procedure for determination of total water-soluble chromium and chromium(VI) in various soils.- *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 56/3, 207-217.
124. KRETZSCHMAR, R. (1979): Kulturtechnisch-Bodenkundliches Praktikum - Ausgewählte Laboratoriumsmethoden. Eine Anleitung zum selbstständigen Arbeiten an Böden.- 2. Aufl., Universität Bibliothek, Kiel, 466 S.
125. KRISHNAMURTHY, S. & M.M. WILKENS (1994): Environmental chemistry on chromium.- *Northeastern Geol.*, 16/1, 14-17.
126. LABO (Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz 2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden.- 3. überarbeitete und ergänzte Auflage, 59 S und Anhang 111 S.
127. LAN, Y., B. DENG, C. KIM & E.C. THORNTON (2007): Influence of soil minerals on chromium(VI) reduction by sulfide under anoxic conditions.- *Geochem. Trans.*, 8:4, BioMed Central, 10 p.
128. LAN, Y., B. DENG, C. KIM, E.C. THORNTON & H. Xu (2005): Catalysis of elemental sulfur nanoparticles on chromium(VI) reduction by sulfide under anaerobic conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, 39/7, 2087-2094.
129. LEE, S.E., J.-U. LEE, H.T. CHON & J.S. LEE (2008): Reduction of Cr(VI) by indigenous bacteria in Cr-contaminated sediment under aerobic condition.- *J. Geochem. Explor.*, 96/2-3, 144-147.
130. LEE, S.E., J.-U. LEE, J.S. LEE & H.T. CHON (2006): Effects of indigenous bacteria on Cr(VI) reduction in Cr-contaminated sediment with industrial wastes.- *J. Geochem. Explor.*, 88/1-3, 41-44.
131. LI, G. & S.E FENDORF (2001): Oxidation of chelated chromium(III) by manganese oxide in soils.- SSSA Annual Meeting, 21-25 October 2001, Charlotte, NC.
132. LIEBE, F. (1999): Spurenelemente in Böden und Pflanzen Nordrhein-Westfalens - Gehalte verschiedener chemischer Fraktionen in Böden und deren Beziehung zur Bodenreaktion und den Gehalten in Pflanzen.- *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen*, Bd. 28, Universität Bonn, 375 S.
133. LIEBE, F., G. WELP & G.W. BRÜMMER (1997): Mobilität anorganischer Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens.- *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz*, 2, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 383 S.

134. LOSI, M.E., C.A. AMRHEIN & W.T. FRANKENBERGER JR. (1994): Factors affecting chemical and biological reduction of Cr(VI) in soil.- *Environ. Toxicol. Chem.*, 13/11, 1727-1735.
135. LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Oberböden Nordrhein-Westfalens.- Auswertung aus dem Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung (FIS StoBo).- Fachbereich 33, Bodenschutz, Essen, 17 S.
136. MAKINO, T., K. KAMEWADA, T. HATTA, Y. TAKAHASHI & Y. SAKURAI (1988): Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils.- *J. Geochem. Explor.*, 64/1-3, 435- 441.
137. MAKINO, T., S. HASEGAWA, Y. SAKURAI, S. OHNO, H. UTAGAWA, Y. MAEJIMA & K. MOMOHARA (2000): Influence of soil-drying under field conditions on exchangeable manganese, cobalt, and copper contents.- *Soil Sci. Plant Nutr.*, 46/3, 581-590.
138. MALKOMES, H.-P. (2001): Luzernemehl-induzierte Aktivitätserhöhung (LIA) in ökotoxikologisch-mikrobiologischen Tests: Wirkung von 2 als Referenzmittel eingesetzten Dinitrophenol-Herbiziden.- *Z. Umweltchem. Ökotoxicol.*, 13, 192-196.
139. MARTIN, C., D.R. BOONE & C.D. PALMER (1994): Chromate-resistant microbes from contaminated soil and their potential for bioaugmented reduction of Cr(VI).- *Proceeding, 8th National Outdoor Action Conference and Exposition, Minneapolis, MN, 23-25 May 1994, National Ground Water Association*, 191-204.
140. MARX, G. & K.G. HEUMANN (1999): Mass spectrometric investigations of the kinetic stability of chromium and copper complexes with humic substances by isotope-labelling experiments.- *Fresen. J. Anal. Chem.*, 364/5, 489-494.
141. MCGRATH, S.P. (1999): Chromium and nickel.- In: B.J. Alloway (Eds.): *Heavy metals in soils. Analysis, concentrations and interactions.*- 183-210, Springer, Berlin.
142. MESUERE, K. & W. FISH (1992a): Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models.- *Environ. Sci. Technol.*, 26/12, 2357-2364.
143. MESUERE, K. & W. FISH (1992b): Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption.- *Environ. Sci. Technol.*, 26/12, 2365-2370.
144. MIDDELBURG, J.J. (1989): A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53/7, 1577-1581.
145. MUNK, H. (1990): Chrom(III)- und Chrom(VI)-Bestimmung in Düngemitteln und Böden.- *VDLUFA-Schriftreihen*, 32, 381-386, 102. VDLUFA-Kongresses vom 17.-22. 09.1990, Berlin.
146. MÜLLER, J., H. KLÖPPEL & H.-H. KURTH (1995): Einschätzung einer Methode zur Evaluierung von Chrom(VI)-Gehalten neben Chrom(III) in Böden.- *Arbeitsbericht zum Forschungsvorhaben, Fraunhofer-Institut für Umweltchemie*

und Ökotoxikologie, Schmollenberg.

147. NAKAYASU, K., M. FUKUSHIMA, K. SASAKI, S. TANAKA & H. NAKAMURA (1999): Comparative studies of the reduction behavior of chromium(VI) by humic substances and their precursors.- *Environ. Toxicol. Chem.*, 18/6, 1085-1090.
148. NAKAYAMA, E., T. KUWAMOTO, S. TSURUBO, H. TOKORO & T. FUJINAGA (1981): Chemical speciation of chromium in sea water. Part 1. Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium(III).- *Anal. Chim. Acta*, 130/2, 289-294.
149. NIEBOER, E & A.A. JUSYS (1988): Biologic chemistry of chromium.- In: NRIAGU, J.O. & E. NIEBOER (Eds.): *Chromium in the natural and human environments*.- 21-81, Wiley & Sons, New York.
150. NIELSEN, F.H. (2007): Chapter 13 - Summary: The clinical and nutritional importance of chromium - still debated after 50 years of research.- In: VINCENT, J.B. (Eds.): *The nutritional biochemistry of chromium(III)*.- 265-276, Elsevier, B.V. NRIAGU, J.O. (1990): Global metal pollution - poisoning the biosphere?- *Environment*, 32/7, 7-35.
152. NRIAGU, J.O. & E. NIEBOER (Eds.) (1988): *Chromium in the natural and human environments*.- Wiley & Sons, New York.
153. NRIAGU, J.O. & J.M. PACYNA (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals.- *Nature*, 333/6169, 134-139.
154. Oze, C., D.K. BIRD & S.E. FENDORF (2007): Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater.- *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America (PNAS)*, 104/16, 6544-6549.
155. OZE, C., S.E. FENDORF, D.K. BIRD & R.G. COLEMAN (2004a): Chromium geochemistry of serpentine soils.- *Inter. Geol. Rev.*, 46/2, 97-126.
156. OZE, C., S.E. FENDORF, D.K. BIRD & R.G. COLEMAN (2004b): Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California.- *Am. J. Sci.*, 304/1, 67-101.
157. PALMER, C.D. & R.W. PULS (1994): Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils.- U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, EPA/540/5-94/505.
158. PALMER, C.D. & P.R. WITTBRODT (1991): Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites.- *Environ. Health Perspect.*, 92, 25-40.
159. PALMER, D.A., D. WESOLOWSKI & R.E. MESMER (1987): A potentiometric investigation of the hydrolysis of chromate(VI) ion in NaCl media to 175°C.- *J. Solution Chem.*, 16/6, 443-463.
160. PAPKE, G. (1981): *Chrom-Studie*.- Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden.
161. PAPP, J.F. (1994): *Chromium life cycle study*.- Bureau of Mines, Information cir-

- cular 9411, U.S. Department of the Interior, Washington, DC, 94 p.
162. PAPP, J.F. (2003): Chromium.- In: U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey (2003): Mineral commodity summaries 2003.- 48-49, Washington, DC, 199 p.
163. PATTERSON, R.R., S.E. FENDORF & M. FENDORF (1997): Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide.- *Environ. Sci. Technol.*, 31/7, 2039-2044.
164. PAWLISZ, A.V., R.A. KENT, U.A. SCHNEIDER & C. JEFFERSON (1997): Canadian water quality guidelines for chromium.- *Environ. Toxicol. Water Qual.*, 12/2, 123-183.
165. PERKIN-ELMER CORPORATION (1984): Analytical protocol for atomic absorption.- Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.
166. PETTINE, M. & S. CAPRI (2005a): Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments - a review.- *Anal. Chim. Acta*, 540/2, 231-238.
167. PETTINE, M. & S. CAPRI (2005b): Removal of humic matter interference in the determination of Cr(VI) in soil extracts by the diphenylcarbazide method.- *Anal. Chim. Acta*, 540/2, 239-246.
168. PETTINE, M., F.J. MILLERO & R. PASSINO (1994): Reduction of chromium(VI) with hydrogen-sulfide in NaCl media.- *Marine Chem.*, 46/4, 335-344.
169. PETTINE, M., I. BARRA, L. CAMPANELLA & F.J. MILLERO (1998a): Effect of metals on the reduction of chromium(VI) with hydrogen sulfide.- *Water Res.*, 32/9, 2807-2813.
170. PETTINE, M., T. LA NOCE, A. LIBERATORI & L. LORETI (1988): Hydrogen peroxide interference in the determination of chromium(VI) by the diphenylcarbazide method.- *Anal. Chim. Acta*, 209, 315-319, Elsevier, Netherlands.
171. PETTINE, M., L. D'OTTONE, L. CAMPANELLA, F.J. MILLERO & R. PASSINO (1998b): The reduction of chromium(VI) by iron(II) in aqueous solutions.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62/9, 1509-1519.
172. PIK, A.J., J.M. ECKERT & K.L. WILLIAMS (1980): The determination of dissolved chromium(III) and chromium(VI) and particulate chromium in waters at $\mu\text{g l}^{-1}$ levels by thin-film x-ray fluorescence spectrometry.- *Anal. Chim. Acta*, 124/2, 351-356.
173. RACEK J. (2003): Chromium as an essential element.- *Cas Lek Cesk.*, 142/6, 335-339.
174. RAI, D., L.E. EARY & J.M. ZACHARA (1989): Environmental chemistry of chromium.- *Sci. Total Environ.*, 86/1-2, 15-23.
175. RAI, D., B.M. SASS & D.A. MOORE (1987): Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide.- *Inorg. Chem.*, 26/3, 345-349.
176. RAI, D., J.M. ZACHARA, L.E. EARY, D.C. GIRVIN, D.A. MOORE, C.T. RESCH, B.M. SASS & R.L. SCHMIDT (1986): Geochemical behavior of chromium species.- EPRI EA-4544, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.

177. REGAN, J.G.T. & J. WARREN (1978): Influence of ascorbic acid on the matrix interferences observed during the carbon furnace atomic-absorption spectrophotometric determination of lead in some drinking waters.- *The Analyst*, 103/1226, 447-451.
178. RICHARD F.C. & A.C.M. BOURG (1991): Aqueous geochemistry of chromium: a review.- *Water Res.*, 25/7, 807-816.
179. ROBERTSON, F.N. (1975): Hexavalent chromium in the ground water in Padarise Valley, Arizona.- *Ground Water*, 13/6, 516-527.
180. ROBLES-CAMACHO, J. & M.A. ARMIENTA (2000): Natural chromium contamination of groundwater at Leon, Valley, Mexico.- *J. Geochem. Explor.*, 68/3, 167-181.
181. ROHDE, G., G. TISCHENDORF, J. LEONHARDT & F. DAMASCHUN (1978): Study of crocoite occurrence in Callenberg (Saxony) (Germany).- *Z. Angew. Geol.*, 24, 168-173.
182. ROSS, D.S., H.C. HALES, G.C. SHEA-MCCARTHY & A. LANZIOTTI (2001): Sensitivity of soil manganese oxides: drying and storage cause reduction.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65/3, 736-743.
183. RÜDEL, H. (1998): Modifizierung und Erprobung eines Verfahrens zur Bestimmung von extrahierbarem Chrom(VI) neben Cr(III) in Böden.- Abschlußbericht des Fraunhofer-Instituts für Umweltchemie und Ökotoxikologie, im Auftrag des Umweltbundesamtes, UBA-FB 97-035, UBA-Texte 6/98, 37 S.
184. RÜDEL, H., W. HAMMEL & A. WENZEL (2001): Verteilung und Wirkung von Cr(VI) am Beispiel unterschiedlich belasteter Böden.- Abschlußbericht des Fraunhofer-Instituts für Umweltchemie und Ökotoxikologie, im Auftrag des Umweltbundesamtes, UBA-FB 000119, UBA-Texte 20/01, 114 S.
185. RÜDEL, H., A. WENZEL & K. TERYTZE (2000): Quantification of soluble chromium(VI) in soils and evaluation of ecotoxicological effects.- Abstracts, 18th European Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health, 11.-12. September 2000, Glasgow, Scotland.
186. SALEH, F.Y., T.F. PARKERTON, R.V. LEWIS, J.H. HUANG & K.L. DICKSON (1989): Kinetics of chromium transformations in the environment.- *Sci. Total Environ.*, 86/1-2, 25-41.
187. SASS, B.M. & D. RAI (1987): Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions.- *Inorg. Chem.*, 26/14, 2228-2232.
188. SCHLICHTING, E., H.-P. BLUME & K. STAHR (1995): *Bodenkundliches Praktikum*.- 2. Aufl., Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, Wien, 295 S.
189. SCHROEDER, D.C. & G.F. LEE (1975): Potential transformations of chromium in natural waters.- *Water Air Soil Pollut.*, 4/3-4, 355-365.
190. SCHULTE, A. & J. GEHRMANN (1996): Entwicklung der Schwermetalldeposition in Westdeutschland. 2. Arsen, Chrom, Kobalt und Nickel.- *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 159/4, 385-389.
191. SEAMAN, J.C., P.M. BERTSCH & L. SCHWALLIE (1999): In situ Cr(VI) reduction

- within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions.- *Environ. Sci. Technol.* 33/6, 938-944.
192. SEDLAK, D.L. & P.G. CHAN (1997): Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61/11, 2185-2192.
193. SILVESTER, E., L. CHARLET & A. MAMCEAU (1995): Mechanism of chromium(III) oxidation by Na-Buserite.- *J. Phys. Chem.*, 99/45, 16662-16669.
194. SKOGERBOE, R.K. & S.A. WILSON (1981): Reduction of ionic species by fulvic acid.- *Anal. Chem.*, 53/2, 228-232.
195. SMILLIE, R.H., K. HUNTER & M. LOUTIT (1981): Reduction of chromium(VI) by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environment.- *Water Res.*, 15/12, 1351-1354.
196. SPÄTE, A., W. WERNER & W. KÖNIG (1991): Erfassung und Auswertung der Hintergrundgehalte ausgewählter Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Bd. 4.- Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
197. STEVENSON, F.J. (1994): Humus chemistry: genesis, composition, reactions.- John Wiley and Sons, New York, 496 p.
198. STICHER, H., S. JUCHLER & U. GASSER (1987): Speciation von Chrom und Nickel in Serpentinböden.- *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 55/1, 433-438, Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft, Oldenburg.
199. STOLLENWERK, K.G. & D.B. GROVE (1985): Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado.- *J. Environ. Qual.*, 14/1, 150-155.
200. STONE, A.T. & B. DENG (1995): Catalytic redox reactions of inorganic species in aquatic environments.- *Preprints of Papers*, 453-456, 209th ACS National Meeting, Environmental Chemistry Division, Anaheim, CA.
201. STONE, A.T., K.L. GODTFREDSSEN & B. DENG (1994): Sources and reactivity of reductants encountered in aquatic environments.-In: BIDOGLIO, G & W. STUMM (Eds): *Chemistry of aquatic systems: local and global perspectives*.- 337-374, Kluwer Academic, 534 p.
202. STRUYK, Z & G. SPOSITO (2001): Redox properties of standard humic acids.- *Geoderma*, 102/3-4, 329-346.
203. TANDON, R.K., P.T. CRISP, J. ELLIS & R.S. BAKER (1984): Effect of pH on chromium(VI) species in solution: analytical Data.- *Talanta*, 31/3, 227-228.
204. TOKUNAGA, T.K., J. WAN, M.K. FIRESTONE, T.C. HAZEN, K.R. OLSON, D.J. HERMAN, S.R. SUTTON & A. LANZIROTTI (2003a): In situ reduction of chromium(VI) in heavily contaminated soils through organic carbon amendment.- *J. Environ. Qual.*, 32/5, 1641-1649.
205. TOKUNAGA, T.K., J. WAN, T.C. HAZEN, E. SCHWARTZ, M.K. FIRESTONE, S.R. SUTTON, M. NEWVILLE, K.R. OLSON, A. LANZIROTTI & W. RAO (2003b): Distribution of chromium contamination and microbial activity in soil aggregates.- *J. Environ. Qual.*, 32/2, 541-549.

206. TOMOYUKI, M., U. KATSUHIRO, S. YASUHIRO & S. KAZUO (2002): The mechanism of manganese oxide dissolution by soil drying.- Symposium no. 28, Paper no. 1292, Presentation Poster, 17th WCSS, 14-21 August 2002, Thailand.
207. TrinkwV (Trinkwasserverordnung 2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.- vom 21. Mai 2001, BGBl 2001 Teil I, Nr. 24, 959-980.
208. TZOU, Y.M., R.H. LOEPPERT & M.K. WANG (2002): Effect of organic complexing ligands on Cr(III) oxidation by MnO_x .- *Soil Sci.*, 167/11, 729-738.
209. TZOU, Y.M., R.H. LOEPPERT & M.K. WANG (2003): Light-catalyzed chromium(VI) reduction by organic compounds and soil minerals.- *J. Environ. Qual.*, 32/6, 2076-2084.
210. TZOU, Y.M., S.L. WANG & M.K. WANG (2005): Fluorescent light induced Cr(VI) reduction by citrate in the presence of TiO_2 and ferric ions.- *Colloids Surf. A*, 253/1-3, 15-22.
211. URE, A.M. & M.L. BERROW (1982): The elemental constituents of soils.- In: BOWEN, H.J.M. (Eds.): *Environmental chemistry*.- Bd 2., 94-204, Royal Society of Chemistry, London/Cambridge, UK.
212. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency, 1992): Method 7196A.- Chromium, hexavalent (colorimetric), SW-846 Method 7196A, Revision 1, Washington, DC, 6 p.
213. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency, 1996): Method 3060A.- Alkaline digestion for hexavalent chromium, SW-846 Method 3060A, Revision 1, Washington, DC, 15 p.
214. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency, 2003): Quality assurance and quality control requirements for SW-846 Method 7196A, Hexavalent chromium by UV-Visible spectrophotometry for the Massachusetts Contingency Plan (MCP).- US EPA 7196A, Revision 2, Massachusetts Department of Environmental Protection Bureau of Waste Site Cleanup, 21 p.
215. VAINSHTEIN, M., P. KUSCHK, J. MATTUSCH, A. VATSOURINA & A. WIESSNER (2003): Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater.- *Water Res.* 37/6, 1401-1405.
216. VINCENT, J.B. & D. STALLINGS (2007): Chapter 1 - Introduction: A history of chromium studies (1955-1995).- In: VINCENT, J.B. (Eds.): *The nutritional biochemistry of chromium(III)*.- 1-40, Elsevier, B.V.
217. VITALE, R.J., G.R. MUSSOLINE, J.C. PETURA & B.R. JAMES (1993): A method evaluation study of an alkaline digestion (modified method) followed by colorimetric determination (Method 7196A) for the analysis of hexavalent chromium in solid matrices.- *Environmental Standards*, Valley Forge, PA.
218. VITALE, R.J., G.R. MUSSOLINE, J.C. PETURA & B.R. JAMES (1994): Hexavalent chromium extraction from soils: evaluation of an alkaline digestion method.- *J. Environ. Qual.*, 23/6, 1249-1256.
219. VITALE, R.J., G.R. MUSSOLINE, J.C. PETURA & B.R. JAMES (1997a): Cr(VI) soil

- analytical method: a reliable analytical method for extracting and quantifying Cr(VI) in soils.- *J. Soil Contam.*, 6/6, 581-593.
220. VITALE, R.J., G.R. MUSSOLINE, K.A. RINEHIMER, J.C. PETURA & B.R. JAMES (1997b): Extraction of sparingly soluble chromate from soils: evaluation of methods and E_h -pH effects.- *Environ. Sci. Technol.*, 31/2, 390-394.
221. WANG, S. & C. VIPULANANDAN (2001): Solidification/Stabilization of Fe(II)-treated Cr(VI) Contaminated Soil.- *Environ. Eng. Sci.*, 18/5, 301-308.
222. WEDEPOHL, K. (1991): Chemical composition and fractionation of the continental crust.- *Geol. Rundschau*, 80/2, 203-223.
223. WELP, G. (1999): Inhibitory effects of the total and water-soluble concentrations of nine different metals on the dehydrogenase activity of a loess soil.- *Biol. Fertil. Soils*, 30, 132-139.
224. WELP, G., R.-Y. KIM & G. W. BRÜMMER (2001a): Hintergrundwerte, Mobilität und Toxizität von Chrom(III) und Chrom(VI) in Böden.- In: *Ökotoxikologische Relevanz von Chrom(III) und Chrom(VI) in Kalkdüngemitteln, Böden und Pflanzen*, Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken, Heft 9, 35-50, Düsseldorf.
225. WELP, G., R.-Y. KIM & G.W. BRÜMMER (2001b): Bestimmung von Cr(VI) in Böden: Probleme mit der DIN 19734.- *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 96/1, 307-308, Göttingen.
226. WHITE, A.F. & M.L. PETERSON (1996): Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II)-containing oxides.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60/20, 3799-3814.
227. WHITE, A.F. & A. YEE (1985): Aqueous oxidation-reduction kinetics associated with coupled electron-cation transfer from iron-containing silicates at 25°C.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49/5, 1263-1275.
228. WHO (World Health Organization 1988): *Environmental Health Criteria 61, Chromium*, Geneva, Switzerland, 12 pp.
229. WIELINGA, B., M.M. MIZUBA, C.M. HANSEL & S.E. FENDORF (2001): Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria.- *Environ. Sci. Technol.* 35/3, 522-527.
230. WILSON, S.A. & J.H. WEBER (1979): An EPR study of the reduction of vanadium(V) to vanadium(IV) by fulvic acid.- *Chem. Geol.*, 26/3-4, 345-354.
231. WITTBRODT, P.R. & C.D. PALMER (1995): Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid.- *Environ. Sci. Technol.*, 29/1, 255-263.
232. WITTBRODT, P.R. & C.D. PALMER (1996a): Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances.- *Environ. Sci. Technol.*, 30/8, 2470-2477.
233. WITTBRODT, P.R. & C.D. PALMER (1996b): Reduction of Cr(VI) by soil humic acids.- *Eur. J. Soil Sci.*, 48/1, 151-162.
234. XIANG, H.F. & A. BANIN (1996): Solid-phase manganese fractionation changes in saturated arid-zone soils: pathways and kinetics.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*,

60/4, 1072-1080.

235. XU, X.-R., H.-B. LI, X.-Y. LI & J.-D. GU (2004): Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions.- *Chemosphere*, 57/7, 609-613.
236. ZACHARA, J.M., C.C. AINSWORTH, C.E. COWAN & C.T. RESCH (1989): Adsorption of chromate by subsurface soil horizons.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53/2, 418-428.
237. ZACHARA, J.M., C.E. COWAN, R.L. SCHMIDT & C.C. AINSWORTH (1988): Chromate adsorption by kaolinite.- *Clays Clay Miner.*, 36/4, 317-326.
238. ZACHARA, J.M., D.C. GIRVIN, R.L. SCHMIDT & C.T. RESCH (1987): Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions.- *Environ. Sci. Technol.*, 21/6, 589-594.
239. ZACHARA, J.M., C.C. AINSWORTH, G.E. BROWN, JR., J.G. CATALANO, J.P. MCKINLEY, O. QAFOKU, S.C. SMITH, J.E. SZECZODY, S.J. TRAINA & J.A. WARNER (2004): Chromium speciation and mobility in a high level nuclear waste vadose zone plume.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68/1, 13-30.
240. ZASOSKI, R.J. & J.B. CHUNG (1992): Chromium(III) oxidation by manganese oxides: effect of manganese(III).- In: *Agronomy Abstracts*, pp. 247, SSSA, CSSA, and Clay Minerals Soc., Madison, WI.
241. ZATKA, V.J. (1985): Speciation of hexavalent chromium in welding fumes interference by air oxidation of chromium.- *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 46/6, 327-331.
242. ZAYED, A.M. & N. TERRY (2003): Chromium in the environment: factors affecting biological remediation.- *Plant and Soil*, 249/1, 139-156.
243. ZHOU, D.-M., H.N. CHEN, C.-R. ZHENG & C. TU (2001): Catalytic effect of soil colloids on the reaction between Cr^{VI} and *p*-methoxyphenol.- *Environ. Pollut.*, 111/1, 75-81.

10 ANHANG

Erläuterungen zu den Abkürzungen in Tabellen 1a bis 1e im Anhang (in Anlehnung an LIEBE et al. 1999)

Probenbezeichnung (Pr.-Bez.):

Proben-Nummer: nach Entnahmezeitpunkt fortlaufend; Buchstaben vor der jeweiligen Proben-Nummer: L = für die aus dem Projekt von LIEBE et al. (1997) stammenden Bodenproben, K = für die im Jahr 2000 zusätzlich entnommenen Bodenproben, S = für die von Lehrstuhl für Bodenkunde der Universität Essen beigesteuerten Stadtbodenproben, U = für die von Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW zur Verfügung gestellten Bodenproben, H = für eine von Umweltamt Hamburg bereitgestellte Bodenprobe, R = für die Bodenproben des Ringtests; Zahlen hinter dem Schrägstrich der jeweiligen Proben-Nummer: unterschiedliche Entnahmetiefe; Kleinbuchstaben a, b und c: nahe beieinanderliegende Entnahmestellen derselben Entnahmetiefe

Hochwert (HW) und Rechtswert (RW)

Gebietskategorien (GK; nach SPÄTE et al. 1991):

- 1 = Landkreis in ländlichen Gebieten außerhalb des Einflussbereiches definierter Belastungsursachen (vgl. Gebietstyp III nach LANUV NRW 2003)
- 2 = Kreise in Großstadtbereichen und Bereiche, in denen geogen in geringem Umfang erhöhte Schwermetallgehalte im Boden zu finden sind (vgl. Gebietstyp II nach LANUV NRW 2003)
- 3 = Ballungskerne und solche Kreise, die im weiteren Einflussbereich von Erzbergbaugebieten liegen (vgl. Gebietstyp I nach LANUV NRW 2003)
- 4 = Kreise in Gebieten, die durch anthropogene Einflüsse (z. B. Erzabbau und Immissionen) charakterisiert sind (Stadt Aachen und Stadt Duisburg)
- = keine Zuordnung möglich

Belastungsursache:

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| A = Altlast/Deponie | E = Eintrag über den Luftpfad |
| G = Geogene Anreicherung | KS = Klärschlammasbringung |
| Ü = Überschwemmungen | |

Relief (nach Bodenkundlicher Kartieranleitung 2005, modifiziert):

- E = Lage auf einer ebenen Fläche
 H = Lage im Abdachungsbereich eines Hanges
 HO = Oberhang HM = Mittelhang
 HU = Unterhang HF = Hangfuß
 HOX = Oberhang, konvexer Hangbereich
 K = Lage auf einer Erhebung (Kulminationsbereich)
 KR = Rücken KK = Kuppe
 KE = ebene Erhebung
 T = Lage im Tiefenbereich einer Hohlform (Mulde)
 TE = ebener Tiefenbereich (Sohle)
 n.b. = nicht bestimmt

Neigung (nach Bodenkundlicher Kartieranleitung 2005, modifiziert):

- N0 = nicht geneigt, < 2% N1 = sehr schwach geneigt, 2 - 3,5 %
 N2 = schwach geneigt, 3,5 - 9 % N3 = mittel geneigt, 9 - 18 %
 N4 = stark geneigt, 18 - 27 % N5 = sehr stark geneigt, 27 - 36 %
 N6 = steil, > 36 %

Nutzung:

- A = Ackerland G = Grünland
 F = Wald HG = Haus- und Kleingärten
 S = Sonderstandorte (altlastverdächtige Flächen, Altablagerungen, Deponieböden aus Schlacke, städtische Spiel- und Freiplätze sowie extrem mit Klärschlamm beaufschlagte Flächen)

Bodentypen (nach Bodenkundlicher Kartieranleitung 2005, modifiziert):

- O = Terrestrische Rohböden N = Ranker
 R = Rendzina Z = Parrendzina
 T = Tschernosem D = Pelosol
 B = Braunerde L = Parabraunerde
 P = Podsol CR = Terra rossa
 CF = Terra fusca S = Pseudogley
 K = Kolluvisol A = Auenböden
 AB = Vega AG = Auengley
 G = Gley GA = Anmoorgley
 YY = Rigosol, Auftragsboden YO = Hortisol

Substrate (nach Bodenkundlicher Kartieranleitung 2005, modifiziert):

f =	Fluviatile Ablagerungen	a =	Äolische Ablagerungen
Gf =	Flussschotter	S/a =	Flugsand
Lf =	Auenlehm	Los =	Sandlöss
Sf =	Auensand	Lo =	Löss
Lhf =	Hochflutlehm	Lol =	Lösslehm
Shf =	Hochflutsand	..u =	umgelagert
g =	Glaziale Ablagerungen	gf =	Glazifluviatile Ablagerungen
Mg =	Geschiebemergel	G/gf =	Schmelzwasserschotter
Lg =	Geschiebelehm	S/Sdr =	Sander-Sand
Sg =	Geschiebesand		
Tg =	Geschiebeton		
Gs/g =	Sandig-kiesige Moräne		
u =	Umlagerungsmaterial	^ =	Sedimentäre Festgesteine
hg =	Hangablagerungen	^S =	Sandstein
fl =	Solifluktionmaterial, Fließerde	^K =	Kalkstein
sh =	Schutt (allgemein)	^T =	Tonstein
hg, sh =	Hangschutt	^C =	Konglomerat
S/hg =	Hangsand	^U =	Schluffstein
L/hg =	Hanglehm	^M =	Mergelstein
Lou =	Schwemmlöss		
y =	Anthropogene Aufschüttungen	Ys =	Schlacken

Tab. 20: Lage und Standortkennzeichnungen der untersuchten 116 Bodenproben aus NRW (teilweise nach LIEBE et al. 1997)

Table 20: Location and site characteristics of the examined 116 soil samples from North-Rhine Westphalia (partially from LIEBE et al. 1997)

Pr.- Bez.	HW	RW	Kreis	GK	Höhe ü. NN	Relief	Neigung	Nut- zung	Belastungs- ursache	Horiz- ont	Entnahme- tiefe	Boden- typ	Substrat	Boden- art	Skelett %
L6/1	5618050	2530360	DN	2	370	HM	N1	A	G	Ap	0-30	B	^T	sL	26,3
L14/1	5638370	2525880	DN	2	92	TE	N0	G	Ü	Ah	0-30	AB	Lf	u'S	13,2
L30/1	5584200	2538260	EU	2	534	HM	N3	A	keine	Ah	0-30	N-B	^T-L/hg	utL	12,1
L31/1	5587820	2532820	EU	2	625	HOM	N1	G	keine	Ah	0-15	N-B	^T	sL	33,4
L32/1	5593510	2531740	EU	2	530	HO	N3	A	keine	Ap	0-30	N	^T-fl	usL	16,1
L33/1	5596900	2545390	EU	2	512	KR	N1	A	G	Ap	0-30	B/CF	^K - fl	s'L	14,5
L39/1	5705450	2561320	OB	3	41	E	N0	S	A/E	yAh	0-10	YY	y	u'S	57,5
L39/2	5705450	2561320	OB	3	41	E	N0	S	A	yY1	11-43	YY	y	u'S	62,1
L39/3	5705450	2561320	OB	3	41	E	N0	S	A	yY2	44-65	YY	y	u'S	58,8
L39/4	5705450	2561320	OB	3	41	E	N0	S	A	yY3	66-110	YY	y	u'S	53,4
L40/1	5705620	2561270	OB	3	41	E	N0	S	A/E	yAh1	0-4	YY	y	u'S	53,6
L40/2	5705620	2561270	OB	3	41	E	N0	S	A	yAh2	5-10	YY	y	u'S	67,8
L40/3	5705620	2561270	OB	3	41	E	N0	S	A	yY2	11-23	YY	y	u'S	82,5
L41/1	5629875	2614492	SU	-	130	TE	N0	G	Ü	Ah	0-30	AB	Gf	uS	44,1
L43/0	5655940	2653121	SI	2	678	KR	N0	F	E	L/Of/Oh	3-0	B	^T-^S	n.b.	29,5
L44/1	5673967	2674661	HSK	3	790	KK	N0	F	keine	Ah	0-10	pB	L/hg-sh	IU	64,6
L44/2	5673967	2674661	HSK	3	790	KK	N0	F	keine	Bv	11-25	pB	L/hg-sh	IU	56,3
L44/3	5673967	2674661	HSK	3	790	KK	N0	F	keine	C	26-30	pB	L/hg-sh	sU	77,8
L53/1	5712880	2587210	HER	3	80	E	N0	HG	E	RAp	0-30	YO	y	sU	19,0
L57/1	5714230	2588380	HER	3	60	E	N0	HG	E	RAp	0-30	B-S/YO	Lg	usL	6,8
L59/1	5666270	2574350	SG	-	72	TE	N0	G	Ü	Ah	0-30	AG	Lf	sL	1,4
L64/0	5796288	2677639	MI	1	286	KR	N0	F	E	L/Of/Oh	3-0	B	^S	n.b.	0,0
L64/1	5796288	2677639	MI	1	286	KR	N0	F	keine	Ah	0-3	B	^S	IS	38,9
L64/2	5796288	2677639	MI	1	286	KR	N0	F	keine	Bv	4-20	B	^S	sL	29,7
L66/0	5767401	2669853	BI	2	300	HO	N5	F	E	L/Of/Oh	2-0	B-P	^S	n.b.	0,0

Tab. 20: (Fortsetzung)

Table 20: (Continuation)

Pr.- Bez.	HW	RW	Kreis	GK	Höhe ü. NN	Relief	Neigung	Nut- zung	Belastungs- ursache	Horizont	Entnahme- tiefe	Boden- typ	Substrat	Boden- art	Skelett %
L66/1	5767401	2669853	BI	2	300	HO	N5	F	keine	Ah	0-4	B-P	^S	uS	11,3
L66/2	5767401	2669853	BI	2	300	HO	N5	F	keine	Bv	5-40	B-P	^S	sU	19,3
L72/2	5698450	2596190	EN	3	260	KR	N1	F	keine	Bv	8-30	B	^S	sL	16,2
L75/1	5744200	2559490	BOR	1	46	TK	N0	A	keine	Ap	0-30	G	Lf	S	0,0
L80/1	5745780	2531190	BOR	1	17	HF	N1	G	Ü	Ah	0-20	AG	Lf	sL	0,0
L89/1	5698897	2639204	HSK	3	237	HM	N3	G	G	Ah	0-15	B	^K-L/hg	tL	5,7
L92/1	5686727	2637790	HSK	3	369	HOX	N1	G	G	Ah	0-30	sB	^K	sL	21,1
L93/2	5680816	2639883	HSK	3	600	HO	N3	F	keine	Bv	6-20	B	^T	sL	54,5
L97/1	5666430	2575440	SG	-	73	TE	N0	HG	Ü	RAp	0-20	AG/YO	Lf	sL	1,7
L98/1	5666410	2575400	SG	-	74	TE	N0	S	A	yY	0-15	YY	y	slU	9,9
L99/1	5667320	2575550	GL	2	76	TE	N0	A	Ü	Ap	0-30	AB	Lf	sL	1,7
L101/a	5706150	2554600	DU	4	30	E	N0	HG	E	RAp	0-30	G-B/YO	Lhf	uS	11,6
L101/b	5706180	2554580	DU	4	30	E	N0	HG	E	RAp	0-30	G-B/YO	Lhf	ulS	10,1
L101/c	5706185	2554580	DU	4	30	E	N0	HG	E	RAp	0-30	G-B/YO	Lhf	ulS	11,8
L102/1	5706160	2554590	DU	4	30	E	N0	HG	E	RAp	0-30	G-B/YO	Lhf	ulS	13,2
L104/1	5706030	2551210	DU	4	30	E	N0	S	A	yYAh	0-20	B	Lhf	IS	13,4
L108/1	5676680	2535100	NE	2	37	E	N0	A	KS	Ap	0-30	G	Lo	uL	0,0
L111/1	5649290	2541120	BM	2	60	E	N0	A	E	yYAp	0-30	YY	y	usL	19,2
L115/1	5705350	2567440	E	3	48	E	N0	HG	A/E	RAp	0-30	sB/YO	Lf	slU	5,1
L118/1	5706000	2570750	E	3	50	HU	N1	HG	A/E	RAp	0-30	sB/YO	Lo	IU	8,2
L121/1	5695780	2602250	HA	-	120	HM	N2	A	KS	yYAp	0-30	S-B	Lo	uL	8,7
L122/1	5696220	2602040	HA	-	136	HO	N1	HG	KS	RAp	0-15	B/YO	Lo	uL	4,0
L123/1	5698250	2602120	HA	-	132	HU	N1	A	KS	yYAp	0-30	S-B	Lo	sL	14,3

Tab. 20: (Fortsetzung)

Table 20: (Continuation)

Pr.- Bez.	HW	RW	Kreis	GK	Höhe ü. NN	Relief	Neigung	Nut- zung	Belastungs- ursache	Hori- zont	Entnahme- tiefe	Boden- typ	Subs- trat	Boden- art	Skelett %
L123/2	5698250	2602120	HA	-	132	HU	N1	A	KS	yYBv	31-60	S-B	Lo	stL	12,8
L124/1	5696310	2600500	HA	-	93	TE	N0	S	KS	yYAh	0-15	AB	Lf	IU	1,4
L125/1	5696270	2599500	HA	-	93	TE	N0	S	KS	yYAh	0-15	A/YY	Lf	uL	2,1
L126/1	5690540	2598700	HA	-	105	HF	N3-4	S	KS	yYAh	0-15	B/YY	L/hg	u'S	22,4
L127/1	5696200	2598100	HA	-	97	TE	N0	S	KS	yYAh	0-15	S-B/YY	Lo	uS	6,4
L132/1	5702060	2564620	MH	3	93	HM	N1	A	E	Ap	0-30	L	Lo	IU	0,0
L137/2	5689190	2584550	EN	3	312	KK	N0	F	keine	Bv	6-20	B	^S	uL	25,8
L140/1	5706230	2594790	DO	3	113	HM	N2	HG	E	RAp	0-30	S-L/YO	Los	IU	0,0
L149/1	5682551	2623807	MK	3	215	HU	N3-4	HG	E	RAp	0-30	B/YO	^T	IS	23,3
L160/1	5644485	2642736	SI	-	370	KK	N0	S	A	yY	0-15	YY	y	u'S	14,7
L163/1	5666367	2614008	MK	3	420	HM	N4	G	keine	Ah	0-30	B	L/hg	uL	39,8
L170/1	5748059	2638776	WAF	1	101	KE	N0	A	G	Ap	0-30	R-B	^K	IT	0,0
L176/1	5786438	2703580	LIP	1	50	TE	N1	G	Ü	Ah	0-15	AB	Lf	uL	0,0
L180/1	5753203	2723391	LIP	1	185	HO	N4	G	keine	Ah	0-15	B	fl-^S	t'L	23,8
L184/1	5709708	2718962	HX	1	262	HF	N2-3	A	keine	Ap	0-30	L	Lo	uL	8,8
L186/1	5656420	2567990	LEV	-	61	KK	N0	S	A	yY	0-30	YY	y	tL	3,2
L186/2	5656420	2567990	LEV	-	61	KK	N0	S	A	yY1	31-50	YY	y	IS	30,0
L187/1	5656450	2568070	LEV	-	61	KK	N0	S	A	yY+Y1	0-40	YY	y	stL	15,2
L188/a	5656450	2567520	LEV	-	49	HO	N5-6	S	A	yY	0-20	YY	y	sL	6,1
L188/b	5656370	2567490	LEV	-	51	KK-TE	N0	S	A	yY	0-30	YY	y	uS	14,6
L200/1	5685666	2656413	HSK	3	445	HO	N2	G	keine	Ah	0-20	n.b.	n.b.	uL	30,8
L202/1	5690526	2668768	HSK	3	350	TE	N0	G	Ü	Ah	0-10	AG	Gf	slU	12,2
L207/1	5703057	2657183	SO	1	343	KR	N1	A	keine	Ap	0-3	B	L/hg	tL	30,9
L208/2	5677309	2666015	HSK	3	793	HO	N2	F	keine	Bv	4-15	p-B	L/hg	uL	37,5
L209/0	5665443	2658850	HSK	3	688	HO/HR	N0-1	F	E	L/Of/Oh	3-0	s-B	L/hg	n.b.	26,3

Tab. 20: (Fortsetzung)

Table 20: (Continuation)

Pr.- Bez.	HW	RW	Kreis	GK	Höhe ü. NN	Relief	Neigung	Nut- zung	Belastungs- ursache	Horizont	Entnahme- tiefe	Boden- typ	Substrat	Boden- art	Skelett %
L211/0	5621145	2646527	SI	2	564	HM	N1	F	E	Of/Oh	3-0	B-S	L/hg	n.b.	0,0
L231/1	5768030	2628853	WAF	1	54	E	N0	A	keine	Ap	0-30	AG	Sf	S	0,0
L231/2	5768030	2628853	WAF	1	54	E	N0	A	keine	Sw	31-60	AG	Sf	S	0,0
L239/1	5697550	2581710	EN	3	60	TE	N0	A	Ü	Ap	0-30	gAB	Lf	IU	5,9
L245/1	5657810	2567600	LEV	2	42	TE	N0	A	Ü	Ap	0-30	AB	Gf	IS	8,5
K300/1	5632540	2521860	AC	4	122	E	N0	G	A	yAp	0-40	B	Lol	sL	19,4
K300/2	5632540	2521860	AC	4	122	E	N0	G	keine	Bv	41-70	B	Lol	sL	15,9
K300/3	5632540	2521860	AC	4	122	E	N0	G	keine	Bv	71-100	B	Lol	sL	14,3
K301/1	5658645	2568540	LEV	4	44	E	N0	G	Ü	aAh	0-15	A	Sf	IS	25,3
K301/3	5658645	2568540	LEV	4	44	E	N0	G	keine	aIC	31-70	A	Sf	IS	13,1
K302/1	5659800	2569400	LEV	4	50	E	N0	G	Ü/E	aAh	0-15	A	Sf	IS	25,5
K302/3	5659800	2569400	LEV	4	50	E	N0	G	Ü	aM	31-50	A	Sf	IS	28,5
K302/4	5659800	2569400	LEV	4	50	E	N0	G	Ü	IIaM	51-100	A	Sf	IS	19,1
K303/1	5661355	2570558	LEV	4	50	E	N0	F	Ü	aAh	0-20	A	Lhf	sL	29,6
K303/2	5661355	2570558	LEV	4	50	E	N0	F	Ü	aM	21-40	A	Lhf	sL	24,6
K303/3	5661355	2570558	LEV	4	50	E	N0	F	Ü	IIaIC	41-60	A	Sf	IS	7,7
K304/1	5667060	2577950	SG	4	85	E	N0	G	Ü	aAh	0-10	A	Sf	IS	35,9
K304/4	5667060	2577950	SG	4	85	E	N0	G	Ü	aIC	51-140	A	Sf	sS(+G+O)	42
K305/1	5694330	2550330	DU	4	29	E	N0	G	Ü	aAh	0-15	A	Sf	IS	12,9
K305/4	5694330	2550330	DU	4	29	E	N0	G	Ü	aM	61-80	A	Sf	IS	14,6
K305/5	5694330	2550330	DU	4	29	E	N0	G	Ü	aM	81-100	A	Sf	IS	14,1
K305/6	5694330	2550330	DU	4	29	E	N0	G	Ü	aM	101-120	A	Sf	IS	13,7
K305/5	5694330	2550330	DU	4	29	E	N0	G	Ü	aM	81-100	A	Sf	IS	14,1
K305/6	5694330	2550330	DU	4	29	E	N0	G	Ü	aM	101-120	A	Sf	IS	13,7
K306/1	5718015	2560375	BOT	4	68	E	N0	F	keine	Ah	0-10	AB	S/a	IS	22,5

Tab. 20: (Fortsetzung)

Table 20: (Continuation)

Pr.- Bez.	HW	RW	Kreis	GK	Höhe ü. NN	Relief	Nei- gung	Nut- zung	Belastungs- ursache	Horizont	Entnahme- tiefe	Boden- typ	Subs- trat	Bodenart	Skelett %
K306/2	5718015	2560375	BOT	4	68	E	N0	F	keine	Bv	11-60	AB	S/a	IS	12,9
K306/3	5718015	2560375	BOT	4	68	E	N0	F	Ü	aMI	61-80	AB	S/a	IS	11,7
K306/4	5718015	2560375	BOT	4	68	E	N0	F	Ü	aMII	81-90	AB	S/a	IS	10,4
K306/5	5718015	2560375	BOT	4	68	E	N0	F	Ü	IIaIC	91-100	AB	S/a	sS(+G+O)	10,7
K307/1	5720860	2540320	WES	4	20	E	N0	G	Ü	aAh	0-10	A	Lhf	sL	22,7
K307/2	5720860	2540320	WES	4	20	E	N0	G	Ü	aMGo	11-30	A	Lhf	sL	24,5
K307/3	5720860	2540320	WES	4	20	E	N0	G	Ü	aM	31-45	A	Lhf	sL	23,6
K307/4	5720860	2540320	WES	4	20	E	N0	G	keine	aIC	46-60	A	Lhf	sS(+G+O)	9,6
S311/1	5702995	2570500	E	4	78	E	N0	S	A	yY	0-1,5	YY	Ys	n.b.	n.b.
S312/1	5703000	2570505	E	4	78	E	N0	S	A	yY	0,5-1,5	YY	Ys	IS	n.b.
S313/1	5700600	2553700	DU	4	30	E	N0	S	A	yY	0-1,5	YY	Ys	n.b.	n.b.
S314/1	5703500	2550500	DU	4	29	E	N0	S	A	yY	0-5	YY	Ys	sU	n.b.
S315/1	5692500	2551500	DU	4	30	E	N0	S	A	yY	0-5	YY	Ys	n.b.	n.b.
H1	n.b.	n.b.	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	S	A	n.b.	n.b.	n.b.	y	n.b.	n.b.
U1	5798150	2700345	MI	-	n.b.	n.b.	n.b.	S	A	n.b.	n.b.	n.b.	y	sS	n.b.
U2	5798160	2700297	MI	-	n.b.	n.b.	n.b.	S	A	n.b.	n.b.	n.b.	y	sS	n.b.
R1	5655215	2655777	SI	-	n.b.	n.b.	n.b.	S	A	n.b.	60-80	n.b.	y	L	n.b.
R2	n.b.	n.b.	BTF	-	n.b.	n.b.	n.b.	S	A	n.b.	25-35	n.b.	y	sS	n.b.
Ah/Ap	5621552	2576390	BN	3	60	E	N0	G	keine	Ah-Ap	0-30	AB	Lo	Ut3	0,0
Bv	5621552	2576390	BN	3	60	E	N0	G	keine	Bv	31-100	AB	Lo	Tu4	0,0

Tab. 21: Bodenchemische Kennwerte der untersuchten 116 Bodenproben (OC: Gehalte an organischem Kohlenstoff; Al_{KW} , Fe_{KW} , Mn_{KW} und Cr_{KW} : Gesamtgehalte an Al, Fe, Mn und Cr nach Königswasseraufschluss; Cr_{EDTA} : EDTA-Cocktail-extrahierbare Cr-Gehalte; $Cr_{NH_4NO_3}$: NH_4NO_3 -extrahierbare Cr-Gehalte; Cr_{BSE} : im Bodensättigungsextrakt vorliegende Cr-Konzentrationen; Cr(VI): K_2HPO_4 -extrahierbare Cr(VI)-Gehalte nach DIN 19734 mittels DPC-Methode (Kolorimetrie); Cr_{gesamt} : K_2HPO_4 -extrahierbare Cr-Gehalte nach DIN 19734 mittels GF-AAS-Messung; teilweise nach LIEBE et al. 1997)

Table 21: Soil chemical properties of the examined 116 soil samples (OC: organic carbon contents; Al_{KW} , Fe_{KW} , Mn_{KW} , and Cr_{KW} : total contents of Al, Fe, Mn, and Cr extracted with aqua regia; Cr_{EDTA} : EDTA-Cocktail extractable Cr contents; $Cr_{NH_4NO_3}$: NH_4NO_3 extractable Cr contents; Cr_{BSE} : Cr concentrations in soil saturation extract; Cr(VI): K_2HPO_4 extractable Cr(VI) contents according to DIN 19745 determined with the DPC method (colorimetric measurements); Cr_{gesamt} : K_2HPO_4 extractable Cr contents according to DIN 19745 determined by the GF-AAS; partially from LIEBE et al. 1997)

Pr.- Bez.	pH (Ca- Cl ₂)	Eh (V)	OC (%)	Ca- CO ₃	Al_{KW} (g kg ⁻¹)	Fe_{KW} (mg kg ⁻¹)	Mn_{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr_{KW}	Cr_{EDTA}	$Cr_{NH_4NO_3}$	Cr_{BSE} (µg l ⁻¹)	mobiles	
												Cr_{gesamt} (mg kg ⁻¹)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)
L6/1	5,7	n.b.	3,06	<0,1	21,3	40,9	2432	61,0	0,74	<0,005	18,2	(0,04)	0,33
L14/1	4,3	n.b.	9,40	<0,1	12,2	30,4	1529	78,1	4,76	0,05	22,3	(0,02)	(0,12)
L30/1	7,2	0,47	2,49	2,72	30,8	41,9	1995	62,4	0,28	<0,005	n.b.	<0,01	0,16
L31/1	5,4	n.b.	4,19	<0,1	30,3	33,2	2833	57,3	1,06	<0,005	n.b.	(0,03)	0,14
L32/1	6,2	n.b.	1,92	<0,1	17,5	31,8	2030	42,2	0,52	<0,005	n.b.	(0,05)	0,16
L33/1	6,9	0,47	1,95	<0,1	18,5	39,2	5280	56,0	0,70	<0,005	n.b.	<0,01	(0,10)
L39/1	7,6	0,46	7,25	2,45	14,7	110	5884	112	3,79	<0,005	4,62	(0,03)	(0,12)
L39/2	7,6	0,47	5,19	3,34	12,7	152	7117	139	4,57	0,04	n.b.	(0,02)	(0,06)
L39/3	7,7	0,48	6,65	3,55	9,32	183	8467	165	5,90	0,13	n.b.	(0,02)	(0,08)
L39/4	8,0	0,48	4,55	3,76	8,15	170	8150	164	6,73	0,08	n.b.	(0,02)	(0,06)
L40/1	7,4	0,47	7,86	0,21	12,6	186	4200	116	3,50	0,02	n.b.	(0,02)	(0,08)
L40/2	7,5	0,50	13,9	0,82	16,8	77,0	3867	103	4,37	0,12	n.b.	(0,02)	(0,06)
L40/3	7,6	0,48	15,0	0,32	11,6	105	2532	65,9	1,59	<0,005	n.b.	<0,01	<0,04
L41/1	6,8	n.b.	1,99	<0,1	18,9	44,7	16600	64,3	3,91	<0,005	n.b.	(0,06)	0,30
L43/0	3,6	n.b.	34,1	<0,1	3,76	11,5	476	36,9	1,26	0,17	38,9	1,20	7,11
L44/1	3,4	0,50	6,66	<0,1	14,5	21,3	407	35,7	2,28	0,04	n.b.	0,89	2,36
L44/2	3,7	0,49	3,28	<0,1	18,9	21,1	509	41,8	1,76	0,03	n.b.	0,30	0,31
L44/3	4,2	n.b.	6,54	<0,1	27,5	35,5	258	62,5	3,30	0,02	n.b.	0,33	0,52
L53/1	5,9	n.b.	20,6	0,27	12,0	25,7	879	35,3	2,11	<0,005	n.b.	0,11	0,23
L57/1	6,1	n.b.	7,40	0,21	7,53	16,1	494	29,0	1,22	<0,005	n.b.	(0,03)	0,41

Tab. 21: (Fortsetzung)

Table 21: (Continuation)

Pr.- Bez.	pH (Ca- Cl ₂)	Eh (V)	OC (%)	Ca- CO ₃	Al _{KW} (g kg ⁻¹)	Fe _{KW} (mg kg ⁻¹)	Mn _{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr _{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr _{EDTA} (mg kg ⁻¹)	Cr _{NH₄NO₃} (mg kg ⁻¹)	Cr _{BSE} (µg l ⁻¹)	Cr _{gesamt} (mg kg ⁻¹)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)
L59/1	6,6	n.b.	7,71	0,84	13,4	37,5	977	735	86,1	0,03	34,3	0,38	0,30
L64/0	3,7	n.b.	29,3	<0,1	6,00	14,6	3430	24,6	1,12	0,01	n.b.	0,39	(2,17)
L64/1	3,9	0,58	7,73	<0,1	20,1	69,0	1404	55,7	1,91	0,03	n.b.	0,43	2,41
L64/2	3,9	n.b.	2,18	<0,1	22,7	67,9	1444	56,4	1,20	0,03	n.b.	0,13	0,31
L66/0	4,1	n.b.	37,4	<0,1	3,60	5,18	932	10,5	0,56	<0,005	n.b.	(0,10)	(1,39)
L66/1	4,5	0,53	5,86	<0,1	1,48	7,72	59,5	4,70	0,71	<0,005	n.b.	0,15	1,12
L66/2	3,6	n.b.	1,87	<0,1	3,58	11,2	65,0	8,55	0,75	0,02	n.b.	0,12	0,40
L72/2	3,8	n.b.	1,60	<0,1	11,4	16,2	900	16,3	0,62	0,01	n.b.	<0,01	<0,04
L75/1	5,5	n.b.	2,23	<0,1	2,79	6,40	231	11,5	1,08	0,01	n.b.	0,08	0,27
L80/1	5,2	0,52	3,51	<0,1	10,3	16,8	720	33,7	2,59	0,01	19,0	0,19	0,23
L89/1	5,6	n.b.	2,78	<0,1	12,7	37,4	3315	26,4	0,73	<0,005	n.b.	(0,04)	0,22
L92/1	5,9	n.b.	3,85	<0,1	15,8	28,5	5378	38,4	0,71	<0,005	n.b.	(0,07)	(0,11)
L93/2	3,3	n.b.	2,91	<0,1	6,07	33,9	1499	10,1	0,88	0,01	13,0	0,12	0,29
L97/1	6,8	n.b.	5,30	1,66	13,2	29,5	1392	288	20,2	0,01	n.b.	0,13	0,15
L98/1	6,7	n.b.	3,61	0,42	9,36	205	2289	25245	122	2,47	1834	<0,01	<0,04
L99/1	6,3	0,46	5,06	<0,1	13,3	32,0	1107	876	37,4	0,06	96,2	0,81	0,24
L101/a	6,8	0,47	7,41	2,48	9,47	43,0	3549	54,0	3,11	<0,005	n.b.	0,08	1,12
L101/b	7,0	0,5	8,50	2,09	13,0	75,3	9200	91,4	8,76	0,02	5,81	(0,04)	0,21
L101/c	6,9	0,47	7,18	1,46	11,9	50,3	5905	72,7	5,14	<0,005	n.b.	(0,04)	0,34
L102/1	7,1	0,46	8,05	2,09	12,5	65,9	8811	70,0	5,07	<0,005	n.b.	<0,01	(0,07)
L104/1	7,1	0,48	8,85	1,67	12,3	115	3224	139	11,3	<0,005	n.b.	(0,03)	(0,12)
L108/1	6,7	n.b.	1,46	0,08	10,4	13,1	513	73,0	12,4	<0,005	n.b.	<0,01	(0,06)
L111/1	7,5	0,39	3,24	6,90	6,37	9,53	402	19,2	1,39	<0,005	n.b.	(0,02)	0,16
L115/1	6,9	0,45	6,81	3,44	7,30	22,1	1048	381	118	<0,005	n.b.	0,45	0,26
L118/1	6,9	0,43	7,63	5,12	8,63	24,9	1080	100	8,96	<0,005	n.b.	0,14	0,21
L121/1	6,5	n.b.	4,66	<0,1	12,1	34,6	1085	365	159	0,02	n.b.	0,09	0,16
L122/1	6,2	n.b.	3,75	0,15	11,0	24,5	1163	210	108	0,01	n.b.	0,35	0,25
L123/1	6,2	n.b.	2,98	0,04	11,9	23,6	875	142	81,5	0,01	n.b.	0,14	0,18
L123/2	6,2	n.b.	0,00	0,08	16,3	37,3	748	54,2	4,63	0,01	n.b.	<0,01	(0,06)
L124/1	6,6	n.b.	7,35	0,21	11,3	54,5	1826	348	158	0,02	n.b.	0,23	0,23
L125/1	6,6	n.b.	8,12	1,68	12,0	60,9	1774	653	258	0,03	n.b.	0,32	0,26
L126/1	6,8	0,41	7,89	3,55	11,5	40,9	1919	612	274	0,05	n.b.	0,29	0,54
L127/1	6,2	0,43	12,4	1,93	12,2	45,9	907	801	233	0,04	60,8	0,79	0,73
L132/1	5,7	n.b.	1,91	<0,1	8,63	13,9	814	23,7	0,53	0,01	n.b.	(0,07)	(0,10)
L137/2	3,4	0,53	4,43	<0,1	15,0	30,7	1517	34,7	3,73	0,08	n.b.	0,49	1,15
L140/1	6,8	n.b.	2,60	0,17	6,82	12,5	644	23,9	0,80	<0,005	n.b.	(0,07)	(0,12)
L149/1	6,3	n.b.	3,75	<0,1	13,7	28,2	1725	72,2	1,62	<0,005	n.b.	(0,05)	0,15

Tab. 21: (Fortsetzung)

Table 21: (Continuation)

Pr.- Bez.	pH (Ca- Cl ₂)	Eh (V)	OC (%)	Ca- CO ₃	Al _{KW} (g kg ⁻¹)	Fe _{KW} (mg kg ⁻¹)	Mn _{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr _{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr _{EDTA} (mg kg ⁻¹)	Cr _{NH4NO3} (mg kg ⁻¹)	Cr _{BSE} (µg l ⁻¹)	Cr _{gesamt} (mg kg ⁻¹)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)
L160/1	8,5	n.b.	2,85	21,2	28,4	42,7	14689	445	21,4	<0,005	73,9	0,20	(0,12)
L163/1	5,1	n.b.	5,85	<0,1	15,3	23,9	1774	52,9	2,05	0,01	n.b.	0,27	1,10
L170/1	7,1	0,43	2,85	1,25	16,6	22,7	1007	42,2	0,90	<0,005	n.b.	(0,02)	0,14
L176/1	6,8	0,44	3,34	0,92	12,0	17,7	957	65,9	6,37	<0,005	n.b.	(0,07)	(0,13)
L180/1	5,0	n.b.	2,18	<0,1	34,2	37,3	1240	77,7	0,91	<0,005	n.b.	<0,01	(0,11)
L184/1	6,6	n.b.	2,13	0,10	14,0	25,9	1043	89,0	1,24	<0,005	n.b.	(0,04)	0,15
L186/1	7,2	0,44	1,70	0,61	14,9	25,0	1445	70,7	1,60	0,03	n.b.	(0,03)	(0,11)
L186/2	9,9	0,43	9,21	9,14	10,1	19,3	767	306	217	0,57	485	0,32	(0,11)
L187/1	7,3	0,4	4,57	0,92	12,1	29,1	963	292	20,4	0,12	14,1	(0,06)	(0,06)
L188/a	7,6	0,38	3,50	5,59	24,1	61,8	1524	4020	39,1	0,08	n.b.	0,18	0,17
L188/b	8,4	0,42	4,54	8,27	18,3	56,5	1482	4309	2946	376	339240	362	379
L200/1	4,7	0,55	3,30	0,06	24,8	39,4	1920	75,0	1,55	<0,005	n.b.	0,17	<0,04
L202/1	5,8	n.b.	3,68	<0,1	14,2	38,4	2125	43,9	0,74	<0,005	1,21	(0,06)	0,52
L207/1	5,5	n.b.	2,59	<0,1	14,0	42,2	916	45,6	0,65	0,01	n.b.	(0,05)	0,23
L208/2	3,3	0,51	4,74	<0,1	14,5	32,8	636	31,1	3,39	0,10	1,82	0,48	0,90
L209/0	2,7	0,52	36,3	<0,1	6,62	13,8	222	23,7	1,65	0,03	n.b.	1,25	4,97
L211/0	3,2	0,51	35,5	<0,1	8,31	12,5	154	19,4	1,90	0,04	10,2	1,22	9,23
L231/1	6,3	n.b.	1,56	<0,1	3,50	7,53	213	10,3	0,58	<0,005	n.b.	(0,02)	(0,13)
L231/2	6,4	n.b.	0,21	<0,1	3,58	8,97	267	7,94	0,10	<0,005	n.b.	<0,01	<0,04
L239/1	6,6	n.b.	4,83	0,10	11,7	39,5	1341	90,3	14,3	0,03	n.b.	0,08	(0,10)
L245/1	6,7	0,48	2,08	0,10	7,40	22,7	800	84,0	7,38	0,02	n.b.	0,21	<0,04
K300/1	7,2	0,52	3,88	0,48	16,3	31,9	1232	219	n.b.	n.b.	n.b.	0,16	(0,12)
K300/2	7,2	0,46	0,43	0,13	19,9	31,4	558	27,0	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	<0,04
K300/3	7,2	0,47	0,32	0,19	19,9	33,2	548	29,1	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	<0,04
K301/1	5,5	0,53	6,36	<0,1	18,7	56,7	1589	1310	n.b.	n.b.	n.b.	0,70	0,31
K301/3	6,0	n.b.	0,33	<0,1	12,6	28,9	641	33,2	n.b.	n.b.	n.b.	(0,06)	(0,07)
K302/1	5,6	0,53	7,37	<0,1	20,7	47,6	1168	1949	n.b.	n.b.	n.b.	0,76	0,19
K302/3	6,2	0,49	7,01	<0,1	17,9	53,4	1034	2192	n.b.	n.b.	n.b.	0,91	(0,06)
K302/4	6,5	0,48	3,25	<0,1	14,1	38,6	1029	883	n.b.	n.b.	n.b.	1,59	0,46
K303/1	5,6	n.b.	9,08	<0,1	17,4	55,4	1250	578	n.b.	n.b.	n.b.	0,39	0,48
K303/2	6,0	n.b.	8,51	<0,1	19,4	50,6	1159	925	n.b.	n.b.	n.b.	0,30	0,17
K303/3	5,2	n.b.	1,08	<0,1	17,3	38,2	981	62,9	n.b.	n.b.	n.b.	0,13	(0,11)
K304/1	5,9	n.b.	8,67	<0,1	14,6	50,3	1138	557	n.b.	n.b.	n.b.	0,24	(0,09)
K304/4	7,3	0,42	8,24	3,49	24,7	64,2	784	3231	n.b.	n.b.	n.b.	2,02	(0,11)
K305/1	7,2	0,45	1,20	5,50	5,79	22,3	477	58,9	n.b.	n.b.	n.b.	(0,02)	(0,12)
K305/4	7,1	0,46	2,19	7,50	11,8	38,2	627	593	n.b.	n.b.	n.b.	(0,05)	(0,10)
K305/5	7,3	0,45	1,86	8,90	15,0	38,9	692	799	n.b.	n.b.	n.b.	(0,07)	<0,04

Tab. 21: (Fortsetzung)

Table 21: (Continuation)

Pr.- Bez.	pH (Ca- Cl ₂)	Eh (V)	OC (%)	Ca- CO ₃	Al _{KW} (g kg ⁻¹)	Fe _{KW} (mg kg ⁻¹)	Mn _{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr _{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr _{EDTA} (mg kg ⁻¹)	Cr _{NH₄NO₃} (μg l ⁻¹)	Cr _{BSE} (μg l ⁻¹)	Cr _{gesamt} (mg kg ⁻¹)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)
K305/6	7,6	0,43	2,10	12,0	13,1	45,1	723	3644	n.b.	n.b.	n.b.	1,01	(0,07)
K306/1	3,4	n.b.	2,50	<0,1	3,62	8,65	73,3	10,3	n.b.	n.b.	n.b.	0,21	1,66
K306/2	4,0	n.b.	0,84	<0,1	4,14	5,66	98,8	7,78	n.b.	n.b.	n.b.	(0,07)	0,29
K306/3	3,3	n.b.	5,07	<0,1	5,95	27,8	197	27,3	n.b.	n.b.	n.b.	(0,02)	<0,04
K306/4	3,0	n.b.	5,82	<0,1	9,32	34,1	228	33,2	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	<0,04
K306/5	3,2	n.b.	5,75	<0,1	10,2	39,8	362	56,8	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	(0,05)
K307/1	7,2	0,44	5,16	6,75	25,2	54,1	784	307	n.b.	n.b.	n.b.	(0,05)	(0,11)
K307/2	7,3	0,44	6,09	9,10	24,7	48,3	894	255	n.b.	n.b.	n.b.	(0,03)	(0,08)
K307/3	7,3	0,45	4,39	9,10	28,1	52,7	1044	184	n.b.	n.b.	n.b.	(0,02)	(0,06)
K307/4	7,3	0,46	0,98	1,50	5,69	13,4	216	41,7	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	(0,05)
S311/1	6,4	n.b.	22,2	<0,1	n.b.	n.b.	n.b.	255	n.b.	n.b.	n.b.	(0,05)	0,70
S312/1	8,0	n.b.	10,8	<0,1	n.b.	n.b.	n.b.	1188	n.b.	n.b.	n.b.	(0,05)	(0,08)
S313/1	7,2	n.b.	18,9	<0,1	n.b.	n.b.	n.b.	400	n.b.	n.b.	n.b.	0,12	0,71
S314/1	9,5	0,36	2,11	23,3	n.b.	n.b.	n.b.	560	n.b.	n.b.	n.b.	0,23	<0,04
S315/1	7,2	n.b.	9,91	0,10	n.b.	n.b.	n.b.	835	n.b.	n.b.	n.b.	0,27	0,22
H1	7,7	n.b.	0,55	10,0	n.b.	n.b.	n.b.	122	n.b.	n.b.	n.b.	105	108
U1	6,8	0,53	0,06	0,13	4,63	16,4	366	54,9	n.b.	n.b.	n.b.	0,16	0,15
U2	6,6	0,54	0,05	0,08	4,80	21,0	356	57,1	n.b.	n.b.	n.b.	0,15	(0,13)
R1	6,9	0,56	1,81	<0,1	16,5	9,93	1744	150	n.b.	n.b.	n.b.	0,58	0,31
R2	8,1	0,47	2,78	13,0	42,8	9,34	1237	3666	n.b.	n.b.	n.b.	23,8	22,9
Ah/Ap	5,2	0,51	1,53	<0,1	n.b.	17,9	539	21,4	n.b.	n.b.	n.b.	(0,03)	0,17
Bv	6,2	0,51	0,37	<0,1	n.b.	16,9	459	20,8	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	<0,04

Tab. 22: Charakteristische Bodenkennwerte der vier Bodenproben für die Modellversuche zur Kinetik der Cr(VI)-Reduktion und Cr(III)-Oxidation (**Ah, Ap und Bv**: Versuchsgelände des Institutes für Bodenkunde Bonn in Bonn-Endenich, HW 5621 552, RW 2576 390, Braunerde aus umgelagertem Löss; **Cv**: Versuchsgut Frankenforst der Universität Bonn in Königswinter bei Bonn, HW 5620 700, RW 2585 275, Pararendzina aus Löss; Cr_{KW} , Fe_{KW} und Mn_{KW} : Gesamtgehalte an Cr, Fe und Mn nach Königswasser-aufschluss)

Table 22: Characteristic soil properties of four soil samples for model experiments to investigate the kinetics of the Cr(VI) reduction and Cr(III) oxidation (**Ah, Ap, and Bv**: experimental station of the Department of Soil Science of the University of Bonn in Bonn-Endenich, northing 5621 552, easting 2576 390, Eutric Cambisols, relocated loess; **Cv**: experimental station Frankenforst of the University of Bonn in Koenigswinter near Bonn, northing 5620 700, easting 2585 275, Calcaric Cambisol, loess; Cr_{KW} , Fe_{KW} , and Mn_{KW} : total contents of Cr, Fe, and Mn extracted with aqua regia)

Bodenhorizonte	Tiefe (cm)	pH (CaCl ₂)	OC (%)	CaCO ₃ (%)	Cr_{KW} (mg kg ⁻¹)	Fe_{KW} (g kg ⁻¹)	Mn_{KW} (g kg ⁻¹)	Bodenart
Ah	0-15	5,2	1,89	< 0,1	21,4	16,9	0,53	Ut3
Ap	16-30	5,3	1,30	< 0,1	20,8	17,4	0,55	Ut3
Bv	31-115	6,2	0,37	< 0,1	20,8	18,4	0,46	Tu4
Cv	60-100	7,7	0,22	19,1	22,6	17,9	0,45	Ut4

Tab. 23: Charakteristische Bodenkennwerte der zwei Ringtestböden R1 und R2 (Ca_{KW} , Mg_{KW} , Fe_{KW} , Mn_{KW} und Cr_{KW} : Gesamtgehalte an Ca, Mg, Fe, Mn und Cr nach Königswasseraufschluss)

Table 23: Characteristic soil properties of two ring test soil samples R1 and R2 (Ca_{KW} , Mg_{KW} , Fe_{KW} , Mn_{KW} , and Cr_{KW} : total contents of Ca, Mg, Fe, Mn, and Cr using aqua regia)

Pr.-Bez.	pH (CaCl ₂)	OC (%)	Eh (V)	CaCO ₃ (%)	Ca_{KW}	Mg_{KW} (g kg ⁻¹)	Fe_{KW}	Mn_{KW} (mg kg ⁻¹)	Cr_{KW} (mg kg ⁻¹)	Bodenart
R1	6,9	1,81	0,56	< 0,1	3,28	4,37	9,93	1744	150	L
R2	8,1	2,78	0,47	13,0	19,4	20,8	9,34	1237	3666	sS

Tab. 24: Während der Inkubationsversuche zur Cr(VI)-Reduktion unter aeroben Bedingungen ermittelte Cr(VI)-Gehalte der untersuchten Bodenproben (Mittelwerte aus 2 - 4 Parallelen)

Table 24: During the incubation experiments of Cr(VI) reduction under aerobic conditions determined Cr(VI) contents of the investigated soil samples (means from 2 - 4 repetitions)

	pH (CaCl ₂)	OC (g kg ⁻¹)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	Cr(VI)-Gehalte (mg kg ⁻¹)								
				unter aeroben Bedingungen								
				0 h	24 h	72 h	216 h	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	4,3	18,9	25	25,0	1,21	0,26	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	5,5	18,9	25	25,0	2,59	0,41	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	7,1	18,9	25	25,0	8,47	3,69	0,33	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	8,4	18,9	25	25,0	10,2	5,60	0,28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
				0 h	24 h	72 h	216 h	360 h	648 h	1080 h	n.b.	
Ap	4,2	13,0	25	25,0	5,73	2,66	0,30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Ap	5,4	13,0	25	25,0	7,61	3,38	0,41	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Ap	6,9	13,0	25	25,0	12,6	8,64	5,85	4,63	2,05	0,47	n.b.	
Ap	8,2	13,0	25	25,0	16,9	15,6	12,8	n.b.	11,9	9,42	n.b.	
				0 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1080 h	1944 h	2880 h	
Bv	4,2	3,7	25	25,0	17,8	12,6	9,40	5,08	3,97	1,38	n.b.	
Bv	5,5	3,7	25	25,0	20,6	16,6	13,7	9,85	8,92	5,71	2,85	
Bv	6,9	3,7	25	25,0	22,4	19,0	17,0	13,9	12,9	10,1	8,70	
Bv	8,1	3,7	25	25,0	23,2	21,1	19,9	17,4	17,5	15,9	15,8	
				0 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1080 h	1944 h	n.b.	
Cv	7,7	2,2	25	25	23,5	22,1	22,8	22,0	22,2	20,9	n.b.	
				0 h	24 h	72 h	216 h	288 h	648 h	1080 h	2089 h	
Ah	4,3	18,9	100	100	32,6	14,9	5,66	1,45	0,25	n.b.	n.b.	
Ah	5,5	18,9	100	100	45,2	25,6	16,1	6,93	0,41	n.b.	n.b.	
Ah	7,1	18,9	100	100	65,1	48,9	29,5	n.b.	5,41	3,22	0,20	
Ah	8,4	18,9	100	100	76,8	68,2	42,4	n.b.	33,0	30,4	28,6	
				0 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1224 h	1944 h	n.b.	
Ap	4,2	13,0	100	100	51,7	34,8	16,7	7,69	2,81	n.b.	n.b.	
Ap	5,4	13,0	100	100	56,4	42,5	26,2	16,9	11,7	3,31	n.b.	
Ap	6,9	13,0	100	100	70,4	58,1	41,6	27,3	24,0	17,7	n.b.	
Ap	8,2	13,0	100	100	84,5	80,5	70,0	63,3	60,8	58,7	n.b.	
				0 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1080 h	1944 h	2880 h	
Bv	4,2	3,7	100	100	78,2	67,9	60,9	44,3	35,5	26,0	18,1	
Bv	5,5	3,7	100	100	86,1	79,2	73,8	61,5	53,1	47,2	34,6	
Bv	6,9	3,7	100	100	89,7	86,2	81,5	73,5	68,2	62,4	54,7	
Bv	8,1	3,7	100	100	92,8	89,7	88,5	79,0	76,9	73,3	72,6	
				0 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1080 h	1944 h	n.b.	
Cv	7,7	2,2	100	100	97,0	96,2	93,2	92,9	91,3	88,9	n.b.	

Tab. 25: Während der Inkubationsversuche zur Cr(VI)-Reduktion mit und ohne Zugabe von Luzernemehl (2 g kg^{-1} Boden) unter aeroben und anaeroben Bedingungen ermittelte Cr(VI)-Gehalte der untersuchten Bodenproben (OC-Gehalt der Bodenproben $3,7 \text{ g kg}^{-1}$; Cr(VI)-Zugabe 5 mg kg^{-1} ; Mittelwerte aus 2 - 4 Parallelen)

Table 25: During the incubation experiments of Cr(VI) reduction with and without addition of alfalfa flour (2 g kg^{-1} soil sample) under aerobic and anaerobic conditions determined Cr(VI) contents of the investigated soil samples (OC content of soil samples 3.7 g kg^{-1} ; Cr(VI) addition 5 mg kg^{-1} ; means from 2 - 4 repetitions)

pH (CaCl ₂)	Luzern emehl (g kg ⁻¹)	Cr(VI)-Gehalte (mg kg ⁻¹)												
		unter aeroben Bedingungen												
		0 h	0,3 h	0,88h	2,67h	8 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1080h	1464h		
Bv	4,2	0	5,0	3,54	3,36	2,88	2,69	2,09	1,44	0,86	0,39	<0,02	n.b.	
Bv	5,6	0	5,0	3,83	3,86	3,53	3,21	2,76	2,05	1,13	0,56	<0,02	n.b.	
Bv	7,2	0	5,0	4,15	4,03	3,86	3,26	3,03	2,21	1,47	0,99	0,71	0,49	
		0 h	0,3 h	2,67 h	8 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1080h	1464h	2184h		
Bv	8,4	0	5,0	4,31	4,25	4,17	3,94	3,05	2,55	1,72	1,18	0,84	0,84	
		unter anaeroben Bedingungen												
		0 h	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	72 h	216 h	648 h	1080h	1464h	
Bv	4,2	0	5,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,76	1,00	0,24	0,06	<0,02	
Bv	5,6	0	5,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,14	1,45	0,48	0,05	<0,02	
Bv	7,2	0	5,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,27	1,33	0,64	0,50	0,41	
Bv	8,4	0	5,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,01	2,12	0,95	0,11	0,12	
		unter aeroben Bedingungen												
		0 h	0,3 h	0,88 h	2,67 h	8 h	24 h	72 h	216 h	672 h	n.b.	n.b.		
Bv	4,2	2	5,0	3,94	3,33	2,60	2,25	1,58	0,79	0,48	0,03	n.b.	n.b.	
Bv	5,6	2	5,0	4,41	3,31	3,21	2,36	1,97	0,74	0,16	0,25	n.b.	n.b.	
Bv	7,2	2	5,0	4,11	3,59	3,71	3,46	2,09	0,33	0,11	0,10	n.b.	n.b.	
Bv	8,4	2	5,0	4,36	3,76	4,26	4,22	3,56	1,97	0,54	0,32	n.b.	n.b.	
		unter anaeroben Bedingungen												
		0 h	0,3 h	n.b.	2,67 h	8 h	24 h	72 h	216 h	n.b.	n.b.	n.b.		
Bv	4,2	2	5,0	3,72	n.b.	2,77	2,51	1,41	0,98	0,16	n.b.	n.b.	n.b.	
Bv	5,6	2	5,0	3,97	n.b.	3,28	2,91	1,58	0,16	<0,02	n.b.	n.b.	n.b.	
Bv	7,2	2	5,0	4,12	n.b.	3,87	3,27	1,14	0,21	<0,02	n.b.	n.b.	n.b.	
Bv	8,4	2	5,0	4,50	n.b.	4,24	4,00	0,70	0,03	<0,02	n.b.	n.b.	n.b.	

Tab. 26: Während der Inkubationsversuche zur Cr(VI)-Reduktion unter aeroben Bedingungen ermittelte pH(CaCl₂)- und Eh-Werte (Cr(VI)-Zugabe 25, 100 mg kg⁻¹)

Table 26: During the incubation experiments of Cr(VI) reduction under aerobic conditions determined pH(CaCl₂) and Eh values of the investigated soil samples as a function of the incubation time (Cr(VI) addition 25, 100 mg kg⁻¹)

	pH (CaCl ₂)	OC (g kg ⁻¹)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	pH(CaCl ₂)-Werte						Eh-Werte (V)					
				0 h	0,17 h	24 h	72 h	216 h	648 h	0 h	0,17 h	24 h	72 h	216 h	648 h
Ah	4,3	18,9	25	4,3	4,3	4,5	4,6	5,1	4,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	5,5	18,9	25	5,5	5,2	5,4	5,6	5,9	6,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	7,1	18,9	25	7,1	6,9	7,0	7,1	7,3	7,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	8,4	18,9	25	8,4	8,1	7,9	8,2	8,3	9,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ap	4,2	13,0	25	4,2	4,2	4,3	4,5	4,9	4,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ap	5,4	13,0	25	5,4	5,2	5,4	5,7	5,7	6,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ap	6,9	13,0	25	6,9	6,6	6,8	7,1	7,1	7,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ap	8,2	13,0	25	8,2	7,9	7,9	8,0	8,1	8,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Bv	4,2	3,7	25	4,2	4,2	4,2	4,3	4,6	4,4	0,63	n.b.	0,59	0,58	0,63	0,62
Bv	5,5	3,7	25	5,5	5,3	5,4	5,5	5,7	6,2	0,52	n.b.	0,55	0,55	0,58	0,56
Bv	6,9	3,7	25	6,9	6,6	6,8	6,7	7,0	7,6	0,49	n.b.	0,52	0,53	0,52	0,50
Bv	8,1	3,7	25	8,1	7,8	7,9	7,7	8,0	8,8	0,42	n.b.	n.b.	0,44	n.b.	n.b.
Cv	7,7	2,2	25	7,7	7,6	7,7	7,9	8,0	8,7	0,46	n.b.	0,48	0,47	0,47	0,48
Ah	4,3	18,9	100	4,3	4,3	4,5	4,6	4,8	4,6	0,52	0,61	0,58	0,59	0,58	0,58
Ah	5,5	18,9	100	5,5	5,2	5,4	5,5	5,8	5,8	0,49	0,55	0,53	0,52	0,54	0,55
Ah	7,1	18,9	100	7,1	6,8	7,0	7,1	7,5	7,4	0,43	0,46	0,46	0,43	0,41	0,41
Ah	8,4	18,9	100	8,4	7,9	8,0	8,2	8,6	8,4	0,37	0,39	0,38	0,37	0,35	0,37
Ap	4,2	13,0	100	4,2	4,2	4,4	4,4	4,5	4,5	0,57	0,63	0,63	0,61	0,61	0,63
Ap	5,4	13,0	100	5,4	5,2	5,4	5,4	5,6	5,7	0,53	0,58	0,53	0,52	0,57	0,59
Ap	6,9	13,0	100	6,9	6,5	6,7	6,8	7,0	7,2	0,45	0,49	0,49	0,45	0,48	0,46
Ap	8,2	13,0	100	8,2	7,7	7,9	8,0	8,3	8,2	0,39	0,42	0,41	0,40	0,39	0,39
Bv	4,2	3,7	100	4,2	4,2	4,3	4,3	4,3	4,3	0,63	0,63	0,65	0,63	0,61	0,61
Bv	5,5	3,7	100	5,5	5,3	5,5	5,5	5,7	5,7	0,52	0,58	0,55	0,56	0,55	0,58
Bv	6,9	3,7	100	6,9	6,5	6,7	6,7	6,8	6,9	0,49	0,52	0,51	0,53	0,53	0,52
Bv	8,1	3,7	100	8,1	7,7	7,8	7,9	8,2	8,1	0,42	0,47	0,45	0,46	0,45	0,44
Cv	7,7	2,2	100	7,7	7,5	7,7	7,8	8,2	8,1	0,46	0,52	0,50	0,49	0,47	0,46

Tab. 27: Während der Inkubationsversuche zur Cr(VI)-Reduktion mit und ohne Zugabe von Luzernemehl (2 g kg^{-1} Boden) unter aeroben und anaeroben Bedingungen ermittelte Eh-Werte der untersuchten Bodenproben (OC-Gehalt der Bodenproben $3,7 \text{ g kg}^{-1}$)

Table 27: During the incubation experiments of Cr(VI) reduction with and without addition of alfalfa flour (2 g kg^{-1} soil sample) under aerobic and anaerobic conditions determined Eh values of the investigated soil samples (OC content of soil samples 3.7 g kg^{-1})

	pH (CaCl ₂)	Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	Luzernemehl (g kg ⁻¹)	Eh-Werte (V)							
				0,3 h	0,88h	2,67h	8 h	24 h	72 h	216 h	648 h
unter aeroben Bedingungen											
Bv	4,2	5	0	0,68	0,68	0,69	0,69	0,70	0,72	0,71	0,67
Bv	5,6	5	0	0,63	0,62	0,62	0,64	0,64	0,63	0,64	0,60
Bv	7,2	5	0	0,55	0,53	0,53	0,53	0,54	0,54	0,57	0,55
Bv	8,4	5	0	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,44	0,44
unter anaeroben Bedingungen											
Bv	4,2	5	0	0,07	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,01	0,01
Bv	5,6	5	0	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06	0,04	0,02	0,01
Bv	7,2	5	0	0,08	0,08	0,08	0,07	0,06	0,04	0,02	0,01
Bv	8,4	5	0	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,06	0,05	0,03
unter aeroben Bedingungen											
Bv	4,2	5	2	0,65	0,66	0,59	0,62	0,68	0,67	0,69	0,66
Bv	5,6	5	2	0,58	0,56	0,55	0,58	0,60	0,60	0,59	0,57
Bv	7,2	5	2	0,51	0,50	0,46	0,48	0,31	-0,19	0,56	0,52
Bv	8,4	5	2	0,42	0,40	0,36	0,38	0,15	-0,22	0,06	0,44
unter anaeroben Bedingungen											
Bv	4,2	5	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,59	0,64	0,62	n.b.
Bv	5,6	5	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,53	0,25	-0,08	n.b.
Bv	7,2	5	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-0,01	-0,30	-0,03	n.b.
Bv	8,4	5	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,05	-0,07	-0,08	n.b.

Tab. 28: Während der Inkubationsversuche zur Cr(III)-Oxidation unter aeroben Bedingungen ermittelte Cr(VI)-Gehalte der untersuchten Bodenproben (Cr(VI)-Zugabe 500 mg kg⁻¹; Mittelwerte aus 2 - 4 Parallelen)

Table 28: During the incubation experiments of Cr(III) oxidation under aerobic conditions determined Cr(VI) contents of the investigated soil samples (Cr(III) addition 500 mg kg⁻¹; means from 2 - 4 repetitions)

	pH (CaCl ₂)	OC (g kg ⁻¹)	MnO ₂ (g kg ⁻¹)	Cr(VI)-Gehalte (mg kg ⁻¹)						
				unter aeroben Bedingungen						
				0 h	24 h	72 h	216 h	648 h	1080h	1944h
Bv	4,2	3,7	0	0	0,25	0,52	0,76	0,26	0,17	n.b.
Bv	5,5	3,7	0	0	0,65	0,73	1,06	0,43	0,29	n.b.
Bv	6,9	3,7	0	0	2,24	2,88	2,78	1,94	1,62	0,74
Bv	8,1	3,7	0	0	0,58	0,69	0,94	0,65	0,44	n.b.
Cv	7,7	2,2	0	0	0,80	0,70	1,18	1,56	1,85	2,40
Ah	4,3	18,9	15,8	0	0,15	0,14	0,12	0,10	0,22	0,06
Ah	5,5	18,9	15,8	0	0,13	0,13	0,10	0,09	0,16	0,07
Ah	7,1	18,9	15,8	0	0,13	0,12	0,10	0,06	0,17	0,06
Ah	8,4	18,9	15,8	0	0,20	0,20	0,10	0,12	0,20	0,06
Ap	4,2	13,0	15,8	0	0,22	0,19	0,19	0,17	0,2	0,16
Ap	5,4	13,0	15,8	0	0,17	0,13	0,13	0,13	0,13	0,15
Ap	6,9	13,0	15,8	0	0,09	0,08	0,06	0,09	0,10	0,08
Ap	8,2	13,0	15,8	0	0,12	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10
Bv	4,2	3,7	15,8	0	1,93	1,94	1,67	0,98	0,43	0,33
Bv	5,5	3,7	15,8	0	2,46	2,57	2,66	1,69	1,19	0,84
Bv	6,9	3,7	15,8	0	3,47	3,84	3,87	2,78	2,29	1,82
Bv	8,1	3,7	15,8	0	0,99	1,33	1,34	1,43	1,42	1,43
Cv	7,7	2,2	15,8	0	2,42	3,09	3,97	5,00	5,47	5,70
Cv	7,7	2,2	31,6	0	2,99	4,08	4,65	6,38	9,42	n.b.

Danksagung

Zum Gelingen der vorliegenden Arbeit haben zahlreiche Personen durch ihre Mithilfe beigetragen. Ihnen allen, auch den nachfolgend nicht namentlich aufgeführten, gilt an dieser Stelle mein herzlicher Dank.

Insbesondere geht mein herzlichster Dank an Herrn Prof. Dr. G.W. Brümmer für die Überlassung des interessanten Themas wie auch für die vielfältigen Anregungen und die zahlreichen, wertvollen Diskussionen während der Durchführung der Untersuchungen und der Auswertung der Ergebnisse. Ganz besonders bedanke ich mich auch für die mühevollen Korrektur meiner schriftlichen Arbeit.

Herrn PD Dr. G. Welp und Herrn Prof. Dr. H.W. Scherer danke ich sehr herzlich für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats. Bei Herrn PD Dr. G. Welp möchte ich mich auch dafür bedanken, dass er mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand und mich durch wertvolle Anregungen und Diskussionen bei der Durchführung der Untersuchungen unterstützt hat.

Mein herzlicher Dank gilt allen Mitarbeitern, Kollegen und Freunden im Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz, Bereich Bodenwissenschaften. Die nette Arbeitsatmosphäre und die stetige Hilfsbereitschaft aller haben sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Hervorzuheben sind insbesondere Frau M. Tran Thi sowie Frau I. Wieland, Herr A. Wawzrun und Herr A. Kiner, die die sehr arbeitsintensiven kolorimetrischen Cr(VI)-Analysen sowie die zahlreichen GF-AAS- und ICP-OES-Analysen durchgeführt haben. Frau M. Wimmer und Frau K. Unger möchte ich auch für die zahlreichen pH-, Eh- und OC-Messungen danken. Bei der Durchführung der Feldarbeiten waren Herr H. Mrzyglocki und Herr Dr. M. Hamer aufgrund ihrer sehr engagierten Mitarbeit eine große Hilfe. Hierfür gilt ihnen mein herzlichster Dank.

Bei Frau Dr. C.I. Klein und Herrn R. Michalski bedanke ich mich ganz besonders für das aufwendige Korrekturlesen der Arbeit und ihre tatkräftige Hilfsbereitschaft.

Allen Freunden und Bekannten der koreanischen-deutschen Christengemeinde in Bad Godesberg / Bonn danke ich sehr, da sie mir stets die Kraft gegeben haben.

Dem ehemaligen Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen danke ich für die Finanzierung eines Teils der Untersuchungen.

Den größten Dank schulde ich meinen Eltern für all ihre großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

Zum schluss danke ich dem Herrn, meinem Gott, der mich begleitet hat.