

Verhalten von Chrom in belasteten Böden

Walter R. Fischer*, Silke Cram**, Christoph Lühr*, Brigitte Böhm*

Zusammenfassung Mobilität und Reaktivität von Chrom in Böden sind zunächst eine Funktion seiner Oxidationsstufe: Während das ungiftige Cr(III) als Kation am Kationenaustausch teilnimmt und mit Huminstoffen Komplexe bildet, ist das toxische Chromat(VI)-Anion relativ beweglich, wird aber durch reduzierende Bodenbestandteile in Cr(III) überführt. Die wichtigsten Einflußgrößen für die Mobilität des Cr(III) sind pH, Humus- und Tongehalt. Die Reaktivität des Chromat(VI) bzw. seine Verweildauer kann aus dem pH-Wert und dem Humusgehalt eines Bodens abgeschätzt werden.

Summary First of all, mobility and reactivity of chromium in soils depend on its oxidation state: the cationic Cr(III) is not toxic; it participates in cation exchange reactions and forms complexes with humic substances. The toxic chromate(VI) anion is relatively mobile, but is transformed to Cr(III) by reducing soil material. Among the soil parameters, pH as well as clay and humus contents have the strongest influence on Cr(III) mobility, whereas the reactivity of chromate(VI) may be estimated via both pH and humus content of a given soil.

1. Einleitung

Im Gegensatz zu den häufig untersuchten "umweltrelevanten" Schwermetallen Blei, Cadmium oder Kupfer weist das Element Chrom Besonderheiten auf, die sein Verhalten im Boden wie auch sein Gefährdungspotential für die meisten Ökosysteme erheblich beeinflusst: In reduzierter Form kommt es als weitgehend ungiftiges dreiwertiges Kation vor, das bereits bei pH-Werten kurz unter dem Neutralpunkt Hydroxokomplexe und bei höheren pH-Werten schwerlösliches Chromhydroxid bildet. Auch Chromat(III)-Anionen existieren, allerdings erst bei pH-Werten, die in den meisten Böden keine Bedeutung haben. In oxidiert Form bildet es dagegen hoch toxische Chromat(VI)- oder Dichromat(VI)-Anionen. Entsprechend der unterschiedlichen Ladung unterscheidet sich auch die Mobilität der Formen im Boden erheblich: Cr(III) kann einerseits an der permanenten oder variablen negativen Ladung der Bodenkolloide (reversibel) gebunden oder in Form schwerlöslicher

* Universität Hannover, Institut für Bodenkunde, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover, ** Universidad Autonoma de México, Instituto de Geografía, 04510 México D.F.

Hydroxoverbindungen immobilisiert, aber auch an mobilen Huminstoffen (Fulvosäuren) komplexiert werden. Cr(VI) ist als Anion im Boden meist sehr viel mobiler (Bloomfield and Pruden 1980). Gelegentlich wird eine Bindung in den unlöslichen Huminstoffen diskutiert, doch gibt es dafür bislang nur Indizien. Immerhin wurde in manchen Experimente zugegebenes Dichromat vollständig in den obersten Zentimetern eines Bodens festgelegt (El-Bassam et al. 1974, Cary et al. 1977).

Beide Oxidationsstufen des Chroms kommen in Böden vor, wenn auch mit unterschiedlicher Stabilität. So ist Cr(VI) in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel. Es ist daher zu erwarten, daß es zumindest in sauren Böden die Huminstoffe bzw. andere organische Bodenbestandteile oxidiert, sich dabei in Cr(III) umwandelt und so "entgiftet" wird. Dreiwertiges Chrom hat in solchen Bodenhorizonten vermutlich eine hohe Stabilität, doch wurde auch auf seine katalytische Oxidation durch O₂ an Manganoxiden hingewiesen (Bartlett and James, 1979).

Wegen dieser Wechselwirkungen und unterschiedlichen Eigenschaften der Spezies müssen bei der Beurteilung des Chromverhaltens folgende Reaktionen berücksichtigt werden:

- Sorption (Ionenaustausch an Tonmineralen, Komplexierung durch Huminstoffe)
- Hydrolyse des Chrom(III)
- Reduktion des Chromat(VI)
- Oxidation des Chrom(III)

Im folgenden sollen beispielhaft einige Ergebnisse zur Sorption des Cr³⁺-Kations und zur Reduktion des Chromat(VI)-Anions dargestellt werden. Dabei wird klar, daß gerade beim Chrom noch wichtige Fragen einer Klärung bedürfen, so z.B., ob in natürlichen Böden Cr(III) tatsächlich in nennenswertem Umfang zu Chromat(VI) oxidiert werden kann. Die Beantwortung dieser Frage muß hier zunächst ausgeklammert bleiben.

2. Bindung des Cr(III) an Bodenbestandteilen

Wie bei allen dreiwertigen Kationen hängt die Immobilisierung des Cr(III) im Boden sehr stark vom aktuellen pH-Wert ab. So war es nur in wenigen Fällen möglich, bei pH-Werten über fünf reproduzierbare und auswertbare Adsorptionsisothermen zu erhalten. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß bei höheren pH-Werten eine irreversible Fällung von Chromhydroxid, evtl. auch von anderen Cr-hydroxy-Verbindungen einsetzt. Bei tieferen pH-Werten konnten jedoch mit dem üblichen Verfahren (Gleichgewichtseinstellung zwischen Paralleleinwaagen eines Bodens und Cr-Lösungen unterschiedlicher Konzentration) in den meisten Fällen reproduzierbare Isothermen erhalten werden. Abb. 1 zeigt eine Sorptionsisotherme für den Ap-Horizont einer Parabraunerde aus Löß nach Einstellung des pH auf 4.0. Die eingezeichnete Anpassungskurve nach Langmuir berücksichtigt nicht den Nullpunkt des Systems. Vielmehr kann sie bis zur Konzentration Null extrapoliert werden und dokumentiert dabei die Unterteilung des Sorptionskomplexes in einen "fest bindenden" Anteil (entsprechend etwa 17 mmol/kg, dem Schnittpunkt mit der y-Achse) und einem nur "locker" bindenden Anteil, der im vorliegenden Fall weitere 25 mmol/kg (bis zum extrapolierten Sorptionsmaximum) umfaßt.

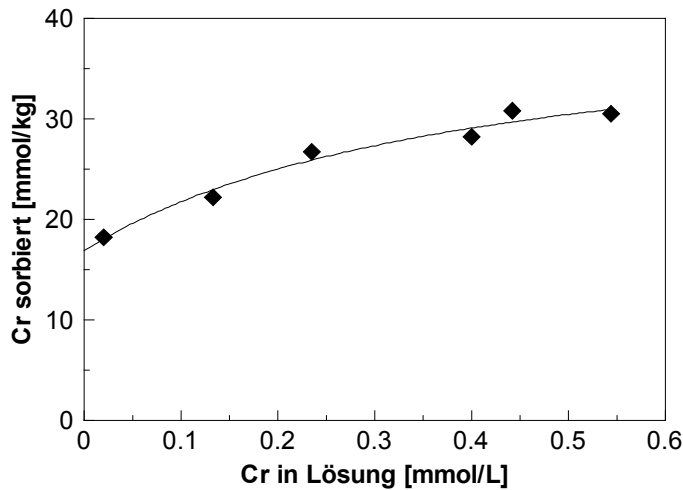


Abb. 1: Adsorptionsisotherme von Cr(III) in 0.01 M-CaCl₂-Lösung bei pH 4 (Ap-Horizont einer Parabraunerde). Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung nach LANGMUIR

Die mit einer solchen Methodik dargestellten Sorptionsreaktionen sind sehr häufig nicht reversibel. Überraschenderweise ist die Chromsorption jedoch in mehreren Fällen nahezu vollständig reversibel. Wie Abb. 2 für einen auf pH 3.0 eingestellten Ah-Horizont einer mitteldeutschen Schwarzerde aus Löß zeigt, liegen die durch *Desorption* der vorher beaufschlagten Proben gut auf der Kurve, die durch LANGMUIR-Anpassung der *Adsorptionspunkte* erhalten wurde. Weitere Untersuchungen sollen ergeben, durch welche Kenngrößen oder Milieubedingungen das Ausmaß der Reversibilität bestimmt wird.

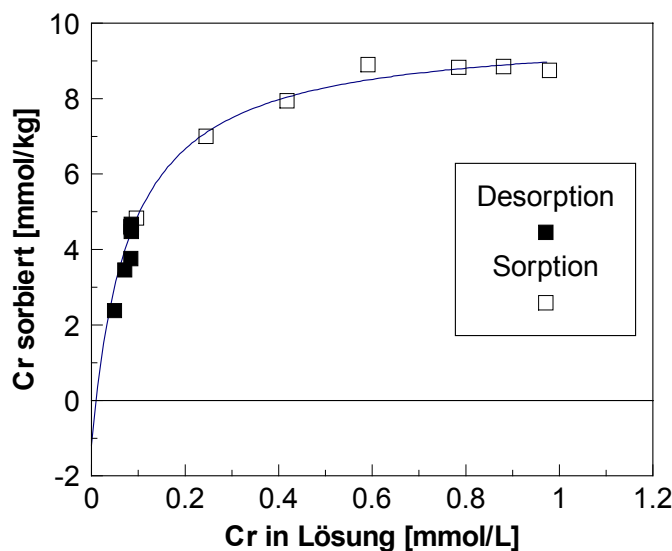


Abb. 2: Ad-/Desorptionsisotherme von Cr(III) in CaCl₂-Lösung bei pH 3 (Ah-Horizont einer Schwarzerde). Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung der Adsorptionspunkte nach LANGMUIR

Die meisten chemischen Reaktionen des dreiwertigen Chroms, bei denen die Hydrathülle des Kations in Mitleidenschaft gezogen wird, laufen relativ langsam ab. Vor allem ist

unklar, ob der aktuelle pH-Wert eines Bodens einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Dieser Frage wurde für den Fall einer Komplexierung des Cr mit Fulvosäure (FA) nachgegangen; die Aktivität des Cr^{3+} -Kations wurde dabei polarographisch bestimmt. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung nach der Gleichung

$$d[\text{Cr}] = -k \cdot [\text{Cr}] [\text{FA}]$$

vom eingestellten pH-Wert der Lösung einer Podsol-Fulvosäure. Die ersichtliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem pH könnte entweder auf die zunehmende Hydroxylierung (und damit Störung der Hydrathülle) des Cr^{3+} oder auf die zunehmende Deprotonierung der Fulvosäure zurückzuführen sein. Weitere Untersuchungen stehen jedoch noch aus.

Insgesamt zeigten grobe Abschätzungen jedoch, daß sich auch beim langsam reagierenden Chrom(III) zwischen dem Sickerwasser und der festen Phase der Böden unter realistischen Bedingungen ein chemisches Gleichgewicht einstellen und die Mobilität des Schwermetalls bestimmen kann.

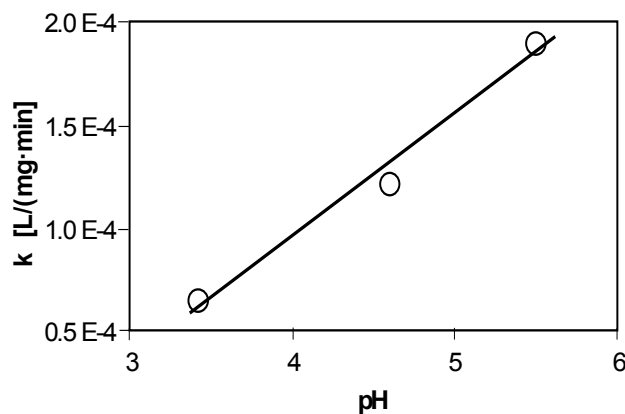


Abb. 3: Geschwindigkeitskonstante (2. Ordnung) der Komplexierung von Cr(III) durch Fulvosäure (Oh-Horizont eines Podsols auf Wealden-Sandstein).

Wie auch bei der Reaktion mit anderen Schwermetallen werden die Eigenschaften des Liganden bei der Komplexierung des Cr^{3+} verändert. Wie Abb. 4 zeigt, nimmt die mit einem kationischen Polyelektrolyten titrierbare negative "Oberflächenladung" einer Fulvosäure mit zunehmender Chrombelastung ab. Allerdings ist diese Abnahme, verglichen mit dem Effekt einer Pb- oder Cu-Komplexierung, relativ gering, so daß von einer insgesamt nicht allzu großen Beeinflussung der Fulvosäure-Mobilität auszugehen ist.

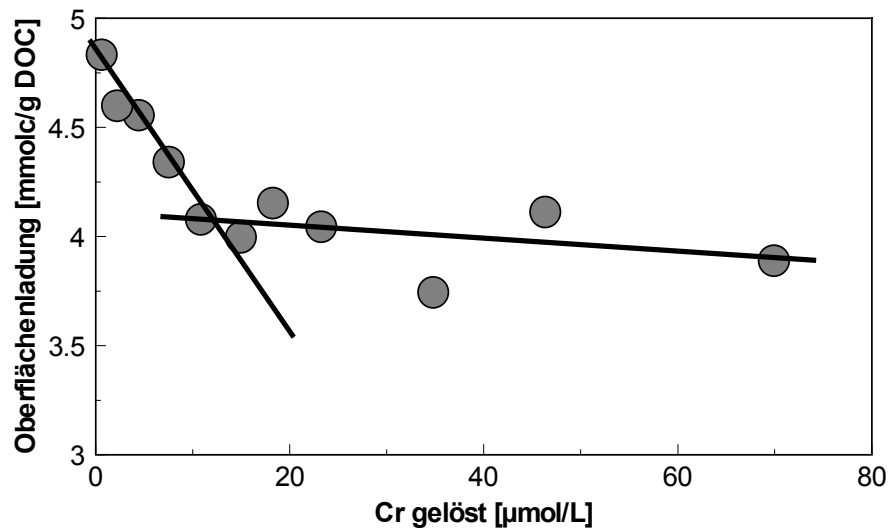


Abb. 4: Titrierbare "Oberflächenladung" einer Fulvosäure (Podsol aus Wealden-Sandstein) als Funktion der Cr(III)-Gleichgewichtskonzentration bei pH 4.1.

3. Reduktion von Chromat(VI) in Böden

Gänzlich anders als Cr(III) verhält sich das anionische Chromat(VI) bzw. Dichromat(VI) im Boden. Da seine Oxidationskraft mit abnehmendem pH zunimmt, wird seine Stabilität in sauren Böden mit sinkendem pH in Gegenwart steigender Anteile an oxidierbarer Bodensubstanz (z.B. Humus) geringer. In Abb. 5 ist das im Kontakt mit dem Boden noch vorhandene Cr(VI) beispielhaft für zwei Horizonte eines Podsol dargestellt. Hier zeigt sich eine Abnahme der Chromatkonzentration mit der Zeit, die im Fall der Humusauflage (Of) erheblich rascher verläuft, aber auch im humusarmen, sauren Cv-Horizont noch meßbar ist.

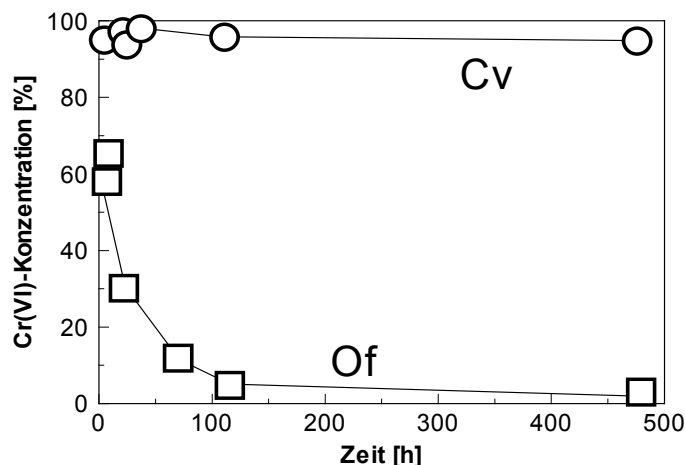


Abb. 5: Chromat(VI)-Konzentration als Funktion der Reaktionsdauer für zwei Horizonte eines Podsol: Of: Corg = 40 %, pH = 3.0; Cv: Corg = 1 %, pH = 4.0.

Die reaktionskinetische Auswertung der Konzentrations-Zeit-Kurven muß die Konzentrationsänderung berücksichtigen, die im Verlauf der Reaktion auftreten. So ist bei kon-

stantem pH die Reaktion in bezug auf $[\text{Cr(VI)}]$ erster Ordnung (z.B. Amacher and Baker, 1982, Eckert et al. 1990), während ohne pH-Stabilisierung die Reaktionsordnung in bezug auf $[\text{H}^+]$ zwei sein dürfte (Connett and Wetterhahn 1983). Daher wurde versucht, die ermittelten Daten mit Hilfe folgender Geschwindigkeitsgleichung zu interpretieren:

$$d[\text{Cr(VI)}] / dt = -k \cdot [\text{Cr(VI)}] \cdot [\text{H}^+]^2$$

Wie Abb. 5 beispielhaft zeigt, erfüllen die ermittelten Daten diese Gleichung gut, wogegen Gleichungen zweiter Ordnung ($[\text{Cr(VI)}] \cdot [\text{H}^+]$) oder höherer Ordnung keine befriedigende Linearität erreichen.

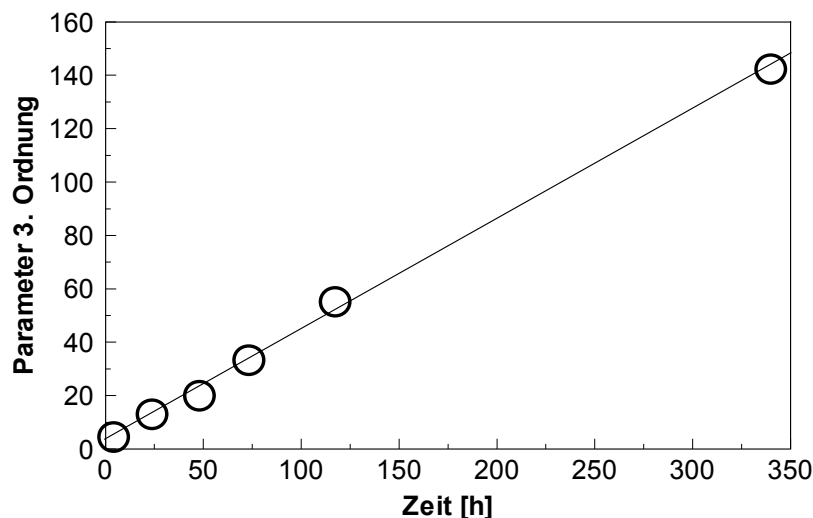


Abb. 6: Auftragung der Chromat(VI)-Reduktion nach einer Reaktion 3. Ordnung (Podsol-Oh).

Faßt man die Ergebnisse der Reduktionsversuche bei unterschiedlichen Humusgehalten und pH-Werten zusammen, so kommt man zwar nicht zu einer *einfachen* Formel, mit der die Stabilität des Chrom(VI) für alle Böden vorhergesagt werden könnte. Wie Abb. 7 zeigt, können aber pH-Corg-Felder abgegrenzt werden, in denen die Reduktion des Cr(VI) langsam (Halbwertszeiten für Cr(VI) von etwa 240 h bis 700 h), rasch (Halbwertszeiten zwischen 90 und 240 h) und sehr rasch (Halbwertszeiten unter 90 h) verläuft.

So lassen sich die Bedingungen abschätzen, unter denen das toxische Chromat(VI) in einem Boden relativ lange stabil sein und damit sein hohes Gefährdungspotential behalten wird. Zwar ist zu vermuten, daß die natürliche Oxidation von Cr(III) allenfalls in manganreichen, gut durchlüfteten Böden auftreten wird, doch könnte das gebildete Cr(VI) ebenso wie das aus Kontaminationen stammende Chromat längere Zeit im Boden vorhanden bleiben. Gleichzeitig bietet sich hier eine Möglichkeit zur Entgiftung solcher Böden an, die durch Chromat(VI) kontaminiert und nicht carbonatgepuffert sind: Durch Zufuhr leicht oxidierbarer Biomasse (z.B. Gründüngung) und mäßige Absenkung des pH-Wertes (z.B. durch saure Dünger) könnte die Reduktionsgeschwindigkeit des Chromats gesteigert werden.

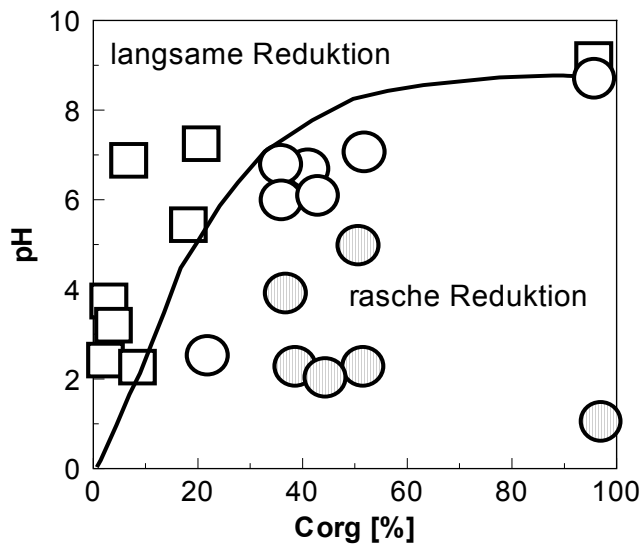


Abb. 7: Darstellung der Bereiche sehr rascher (schraffierte Kreise), rascher (leere Kreise) und langsamer Chromat(VI)-Reduktion als Funktion des pH-Wertes und des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff.

Literatur

- Amacher, M.C. & Baker, D.E. (1982): Kinetic analysis of Cr(III) oxidation by MnO_2 and Cr(VI) reduction by fulvic acid. Am. Soc. Agron. Annual Meeting, Madison, Wisc., Paper 169
- Bartlett, R.J. & James, B.R. (1979): Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. J. Environ. Qual. **8**: 31-35
- Bloomfield, C. & Pruden, G. (1980): The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. Environ. Poll. (Ser. A) **23**: 103-114
- Cary, E.; Allaway, W. & Olson, O. (1977): Control of chromium concentrations in food plants. 1. Adsorption and translocation of chromium by plants. 2. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. J. Agric. Food Chem. **25**: 300-309
- Connett & Wetterhahn, J.K. (1983): Metabolism of the carcinogen chromate by cellular constituents. In: Structure and Bonding of Inorganic Elements in Biochemistry. Springer-Verlag **54**: 93-124
- Eckert, J.; Judd R.; Lay, P. & Symons, A. (1991): Response of chromium(V) to the diphenyl carbazide spectrophotometric method for the determination of chromium(VI). Anal. Chim. Acta **255**: 31-33
- El-Bassam, N.; Poelstra, P. & Frissel, M.J. (1975): Chrom und Quecksilber in einem seit 80 Jahren mit städtischem Abwasser berieselten Boden. Z. Pflanzenern. Bodenk. **3**: 309-316