

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT
- Bodenschutz -

Forschungsbericht 298 73 247
UBA-FB 000119



Verteilung und Wirkung von Chrom (VI) am Beispiel unterschiedlich belasteter Böden

von

Dr. Heinz Rüdell
Dr. Wolfram Hammel
Dr. Andrea Wenzel

Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie,
Schmallenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von DM 15,-- (7,67 Euro)
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 5.1
Prof. Dr. Dr. Konstantin Tertyze

Berlin, März 2001

1 Berichtskennblatt (Deutsch)

Berichtsnummer 1. UBA-FB 000119	2.	3.
4. Titel des Berichts Verteilung und Wirkung von Chrom(VI) am Beispiel unterschiedlich belasteter Böden		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Rüdel, Heinz; Hammel, Wolfram; Wenzel, Andrea	8. Abschlußdatum September 2000	
	9. Veröffentlichungsdatum	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie Auf dem Aberg 1 D-57392 Schmallenberg	10. UFOPLAN - Nr. 298 73 247	
	11. Seitenzahl 114	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt FG II 3.1 Bismarckplatz 1 D-14193 Berlin	12. Literaturangaben 44	
	13. Tabellen und Diagramme 43	
	14. Abbildungen 13	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Das Schwermetall Chrom tritt in Böden vorwiegend in zwei Formen auf: als kationisches, meist wenig lösliches und relativ untoxisches Chrom(III) sowie als lösliches und toxikologisch relevantes Chrom(VI) in Form des Chromat-Anions. Im ersten Teil der Untersuchungen wurde die im Vorläufervorhaben (UBA-Texte 6/98) entwickelte und inzwischen als DIN 19734 vorliegende Methode zur Bestimmung des löslichen Chrom(VI) in Böden überprüft. Insbesondere wurde der Einfluss der Bodentrocknung auf das Ergebnis charakterisiert und Alternativen zur photometrischen Bestimmung geprüft (ICP-Atomemissions-Spektrometrie, Ionenchromatografie). Ein abschließend durchgeführter Ringversuch mit 15 Laboratorien ergab Variationskoeffizienten der Vergleichsstandardabweichung von 7 % (Niveau: 25 mg/kg) und 63 % (Niveau 0,5 mg/kg); bei Verwendung einer Variante ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung waren die entsprechenden Werte 5 % bzw. 13 %. Weiterhin wurden potenziell chrombelastete Standorte recherchiert und beprobt, um die Methode an realen Bodenproben zu überprüfen. Die Bodenproben wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-Chrom (Königswasserauszug) und Chrom(VI) untersucht. Dabei zeigte sich, dass Chrom(VI) nach DIN 19734 nur in wenigen Fällen in Gehalten oberhalb der Bestimmungsgrenze von ca. 0,5 mg/kg TM nachweisbar war. Belastungen benachbarter Flächen über den Luftpfad konnten an Hand zusätzlich untersuchter Bodenproben nicht nachgewiesen werden. Um Korrelationen zwischen den Chrom(VI)-Gehalten nach DIN 19734 und biologischen Wirkungen zu untersuchen, wurden ökotoxikologische Prüfungen an zwei unbelasteten Böden durchgeführt, die zu Versuchsbeginn mit Chrom(VI) versetzt wurden. Untersucht wurde die Wirkung auf Pflanzen, Regenwürmer und Mikroorganismen. Die Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt die Stabilität von Chrom(VI) in den Böden (Abnahme durch Reduktion bzw. Austauschprozesse; als relevanter Gehalt wurde der Mittelwert aus Anfangs- und Endgehalt eingesetzt). Auf diese Weise wurden folgende Effektdaten bestimmt (Angaben bezogen auf das Trockengewicht; für einen sandigen bzw. lehmigen Boden): Rübe: EC50 (Hemmung der Biomassebildung nach 14 d) 5 mg/kg bzw. 3 mg/kg; Hafer: EC50 (Hemmung der Biomassebildung nach 14 d) 36 bzw. 35 mg/kg; Regenwurm: LC50 (Anzahl Tiere nach 14 d) 5 bzw. 15 mg/kg; Mikroorganismen: EC50 (Ammoniumoxidaseaktivität 4 h, nach 14tägiger Inkubation des Bodens mit Chrom(VI)) 1 bzw. 3 mg/kg. Die Wirkungsdaten belegen, dass die Lebensraumfunktion des Bodens durch die bislang festgelegten Prüfwerte gemäß Bundes-Bodenschutzverordnung (BBSchV; je nach Bodenart 30 – 100 mg/kg Gesamt-Chrom; davon 10 % potenziell als Chrom(VI) vorliegend) nur eingeschränkt gewährleistet wird. Es ist erforderlich, einen separaten Prüfwert für Chrom(VI) abzuleiten, um insbesondere solche Böden zu erfassen, die hohe Chrom(VI)-Gehalte bei niedrigen Gesamt-Chrom-Gehalten aufweisen.		
17. Schlagwörter Boden, Chrom, Chromat, Speziesanalytik, DIN 19734, Altlasten, biologische Effekte, ökotoxikologische Prüfung		
18. Preis	19.	20.

UBA-F+E-Berichtskennblatt

2 Berichtskennblatt (Englisch) / Report information sheet

1. Report No. UBA-FB 000119	2.	3.
4. Report Title Distribution and effects of chromium(VI) in soils with different chromium loadings		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Rüdel, Heinz; Hammel, Wolfram; Wenzel, Andrea		8. Report Date September 2000
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie Auf dem Aberg 1 D-57392 Schmallenberg		10. UFOPLAN - Ref.No. 298 73 247
		11. No. of pages 114
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt FG II 3.1 Bismarckplatz 1 D-14193 Berlin		12. No. of References 44
		13. No. of tables, Diagrams 43
		14. No. of Figures 13
15. Supplementary Notes		
16. Abstract The heavy metal chromium predominantly occurs in soils in two forms: as cationic, usually only slightly soluble and relatively non-toxic chromium(III), and as soluble and toxicologically relevant chromium(VI) in form of the chromate anion. In the first part of the investigations a method for the determination of soluble chromium(VI) in soils was validated. It had been developed in an earlier project (UBA-Texte 6/98) and is published as German standard DIN 19734. The influence of the soil drying process on the result was characterized and alternatives to the photometric determination according to DIN 19734 were checked (ICP atomic emission spectrometry, ion chromatography). An interlaboratory test with 15 laboratories principally revealed the reproducibility of the DIN 19734 method. The coefficients of variation of the reproducibility standard deviation were 7 % (concentration approx. 25 mg/kg) and 63 % (concentration approx. 0.5 mg/kg). When analysed using a modification of the method (omission of the sulfite/hypochlorite treatment), the respective coefficients of variation were 13 % and 5 %. In order to check the DIN 19734 with environmental samples, potentially chromium contaminated sites were investigated. The soil samples were analysed for the content of total chromium in the aqua regia extracts and chromium(VI) according to DIN 19734. The results demonstrated that chromium(VI) was found only in a few of the analysed soils above the limit of determination of approx. 0.5 mg/kg TM (higher values particularly in lower soil horizons). A contamination via the air path of soils, which were situated near chromium-loaded sites, was not detected. In order to examine the correlation between the chromium(VI) content according to DIN 19734 and biological effects, ecotoxicological tests with two non-contaminated soils spiked with chromium(VI) were performed. The effects on plants, earthworms and micro-organisms were examined. The interpretation of the results considers the stability of chromium(VI) in the soils (decrease by reduction or exchange processes; as relevant concentration the average concentration determined at the beginning and the end of a test was applied). The following effect data were determined (data are referring to the dry weight, determined for a sandy soil and a loamy soil, respectively): beet (EC50 for growth inhibition after 14 d) 5 and 3 mg/kg; oats (EC50 for growth inhibition after 14 d) 36 and 35 mg/kg; earthworms (LC50 for mortality after 14 d) 5 and 15 mg/kg; micro-organisms (EC50 for ammonium oxidase activity after 4 h; after 14 d of incubation of the soil with chromium(VI)) 1 and 3 mg/kg. The effect data prove that the habitat function of the soil is not ensured when applying the precautionary values of the German Soil Protection Ordinance (30 - 100 mg/kg total chromium, depending upon soil type; it is assumed that 10 % of the total chromium is potentially available as chromium(VI)). It seems necessary to derive a separate precautionary value for chromium(VI). Especially in soils with high chromium(VI) contents, but low total chromium contents, effects may occur, although the precautionary values are not exceeded.		
17. Keywords soil, chromium, chromate, species analysis, German standard DIN 19734, contaminated soils, biological effects, ecotoxicological test		
18. Price	19.	20.

UBA-F+E-Berichtskennblatt

3 Inhaltsverzeichnis

1	Berichtskennblatt (Deutsch)	2
2	Berichtskennblatt (Englisch) / Report information sheet	3
3	Inhaltsverzeichnis.....	4
4	Tabellenverzeichnis.....	6
5	Abbildungsverzeichnis	8
6	Abkürzungen und Definitionen.....	9
7	Einleitung.....	10
8	Zielsetzung.....	13
9	Vorgehensweise	14
10	Versuchsdurchführung.....	15
10.1	Probennahme der Böden	15
10.1.1	Belastete Böden	15
10.1.2	Unbelastete Böden	15
10.2	Analytische Methoden	17
10.2.1	Bestimmung des Redoxpotenzials bei Wassersättigung und des pH-Wertes von Böden	17
10.2.2	Bestimmung des Gehalts an Chrom(VI) nach DIN 19734	18
10.2.3	Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze	19
10.2.4	Königswasserauszug (DIN ISO 11466).....	19
10.2.5	Element-Bestimmungen in wässrigen Lösungen (DIN EN ISO 11885)	20
10.2.6	Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC-Messung)	20
10.2.7	Bestimmung der Trockenmasse.....	20
10.2.8	Ermittlung der Bodenart	20
10.2.9	Bestimmung der Wasserhaltekapazität von Böden.....	21
10.3	Modellversuche zur Methodenüberprüfung.....	21
10.3.1	Einfluss der Probenvorbereitung	21
10.3.2	Einfluss von Manganverbindungen	21
10.3.3	Vergleichsmessungen mittels ICP-OES	22
10.3.4	Vergleichsmessungen mittels Ionenchromatografie	22
10.4	Untersuchungen zur Stabilität von Chrom(VI) in den Testböden für die biologischen Prüfungen	23
10.5	Biologische Testmethoden	23
10.5.1	Bodenvorbereitung/Herstellen der Testgehalte	23
10.5.2	Nitrifikation (Potenzielle Ammoniumoxidation)	24

10.5.3	Wachstumshemmung bei höheren Pflanzen.....	24
10.5.4	Akute Toxizität bei <i>Eisenia fetida</i>	24
10.5.5	Auswertung	25
11	Überprüfung und Validierung der Analysenmethode für Chrom(VI).....	26
11.1	Auswertung vorliegender Erfahrungen zur Chrom(VI)-Analytik in Böden	26
11.1.1	Auswertung der Literatur.....	26
11.1.2	Auswertung eigener Erfahrungen mit der DIN 19734.....	27
11.1.3	Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Böden	28
11.1.4	Auswertung der Erfahrungen von anderen Institutionen mit der DIN 19734	31
11.2	Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf das Ergebnis der Analysen nach DIN 19734.....	33
11.2.1	Einfluss der Probenvorbereitung	33
11.2.2	Einfluss der Anwesenheit von Manganverbindungen	35
11.3	Wiederfindung von Chrom(VI) in chrombelasteten Böden	37
11.4	Überprüfung der Endbestimmung der DIN 19764 mit einer alternativen Methode	39
12	Ergebnisse der Untersuchungen der Chrom-belasteten Böden	42
12.1	Identifizierung potenziell Chrom-belasteter Böden	42
12.2	Probennahme und Probenbeschreibung	43
12.3	Ergebnisse der physikalisch-chemischen Bodenuntersuchungen	46
12.4	Ermittlung der Chrom(III) / Chrom(VI)-Verteilung an Standorten mit potenzieller Chrom-Belastung über den Luftpfad	52
13	Auswahl der potenziellen Ringversuchsböden und Stabilitätsuntersuchungen	54
14	Durchführung eines Ringversuches zur Überprüfung der DIN 19734	56
15	Auswertung der Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Chrom(VI) in Böden	60
16	Ermittlung der ökotoxischen Wirkung von Chrom(VI) auf Bodenorganismen	65
16.1.1	Nitrifikation (Potenzielle Ammoniumoxidation)	65
16.1.2	Wachstumshemmung bei höheren Pflanzen.....	68
16.1.3	Akute Toxizität bei <i>Eisenia fetida</i>	73
17	Auswertung der Ergebnisse im Hinblick auf den Prüfwert für Chrom.....	76
18	Synoptische Bewertung der Ergebnisse.....	81
19	Zusammenfassung	86
20	Schlussfolgerungen.....	89
21	Literatur.....	90
22	Anhang 1 – Probennahmedaten	93
23	Anhang 2 – Probendaten	102
24	Anhang 3 – Ringversuchsdaten	106

4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Charakterisierung der Böden "IUCT" und "Borstel". Repräsentative Daten für Bodenchargen aus dem Jahr 1998.	16
Tabelle 2:	Schadstoffgehalte der Böden "IUCT" und "Borstel". Die Metalle/Elemente wurden im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466 bestimmt und Benzo(a)pyren im Toluolextrakt mittels GC/MS.	16
Tabelle 3:	Daten verschiedener Kalibrierungen für die photometrische Bestimmung von Chrom(VI) in Bodenextrakten nach DIN 19734.	27
Tabelle 4:	Untersuchungen ungarischer Bodenproben. Bestimmungen des Gesamt-Chromgehalts, des pH-Werts, des Humus-Gehalts und des Chrom(VI)-Gehalts.	29
Tabelle 5:	Untersuchungen zur Wiederfindung von zugegebenem Chrom(VI) in ungarischen Bodenproben.	30
Tabelle 6:	Untersuchungen russischer Bodenproben. Die Bestimmungen des Schwermetallgehalte nach DIN 38405 E22 erfolgte im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466. Chrom(VI) wurde nach DIN 19734, aber ohne die Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung, bestimmt.	31
Tabelle 7:	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 in Abhängigkeit von der Boden-Vorbehandlung (BAM Altlast-Boden). Das Ergebnis wird bezogen auf die Bodentrockenmasse angegeben.	34
Tabelle 8:	Einfluss der Trocknung auf das Ergebnis der Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734. (Angaben in Klammern: Bestimmungszeitraum).	35
Tabelle 9:	Einfluss von Manganverbindungen auf die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 (Boden Weinheim). Das Ergebnis wird bezogen auf die Bodentrockenmasse angegeben.	36
Tabelle 10:	Wiederfindung von Chrom(VI) nach DIN 19734 in feldfeuchten Böden. Untersucht wurden exemplarisch einige der chrombelasteten Böden.	37
Tabelle 11:	Wiederfindung von Chrom(VI) nach DIN 19734 in lufttrockenen Böden. Untersucht wurden exemplarisch einige der chrombelasteten Böden sowie unbelastete Böden.	38
Tabelle 12:	Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734. Vergleich zwischen photometrischer Bestimmung und ICP-OES-Messung. Für die Untersuchungen wurde jeweils lufttrockener Boden eingesetzt.	40
Tabelle 13:	Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 (ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung). Vergleich zwischen photometrischer Bestimmung und Ionenchromatografie.	41
Tabelle 14:	Probenbeschreibung; die Bodenbeschreibung bezieht sich auf den Bodenanteil ohne Beimengungen.	45
Tabelle 15:	Ergebnisse der physikalisch-chemischen Bodenuntersuchungen. Bestimmung der Parameter pH, Redoxpotenzial, Eisengehalt (Fe), Mangangehalt (Mn), Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC).	47
Tabelle 16:	Gehalte der Böden an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 sowie an Gesamt-Chrom im Königswasserauszug (Werte bezogen auf Trockenmasse).	50
Tabelle 17:	Chrom(III)- und Chrom(VI)-Gehalte der belasteten Böden sowie der auf den angrenzenden Flächen entnommenen Bodenproben (Bezug: Trockenmasse).	53
Tabelle 18:	Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen an zwei chrombelasteten Böden; bei beiden Böden handelt es sich um tiefere Bodenschichten (SI 1.3: 60 - 80 cm; BFT 1.2: 25 - 35 cm); Bestimmung des löslichen Chrom(VI) nach DIN 19734.	54

Tabelle 19:	Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen an den für den Ringversuch ausgewählten Böden; Bestimmung des löslichen Chrom(VI) nach DIN 19734.	55
Tabelle 20:	Auswertung des Ringversuchs: Durchführung nach DIN 19734.	57
Tabelle 21:	Auswertung des Ringversuchs: Durchführung ohne Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung.	58
Tabelle 22:	Löslicher Chrom(VI)-Gehalt in den Böden Borstel und IUCT in Abhängigkeit von der Zeit (Stabilitätstest); Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734 ohne Behandlung mit Sulfit und Hypochlorit.	60
Tabelle 23:	Löslicher Chrom(VI)-Gehalt in den Böden Borstel und IUCT nach dem Einfrieren/Auftauen; Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734 ohne Behandlung mit Sulfit und Hypochlorit.	62
Tabelle 24:	Löslicher Chrom(VI)-Gehalt im Boden vor und nach Durchführung der biologischen Untersuchungen; Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734.	63
Tabelle 25:	Ergebnisse der Messung der potenziellen Ammoniumoxidation: aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven berechnete Effekt-Konzentrationen. Die Angaben beziehen sich auf nach DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI).	66
Tabelle 26:	Potenzielle Ammoniumoxidation in Chrom(VI)-dotiertem Borstel-Boden.	66
Tabelle 27:	Potenzielle Ammoniumoxidation in Chrom(VI)-dotiertem IUCT-Boden.	67
Tabelle 28:	Ergebnisse der Pflanzenprüfungen: aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven berechnete Effekt-Konzentrationen. Die Angaben beziehen sich auf nach DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI).	71
Tabelle 29:	Borstel-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Hafer (<i>Avena sativa</i>) durch Chrom(VI).	72
Tabelle 30:	Borstel-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Rüben (<i>Brassica rapa</i>) durch Chrom(VI).	72
Tabelle 31:	IUCT-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Hafer (<i>Avena sativa</i>) durch Chrom(VI).	72
Tabelle 32:	IUCT-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Rüben (<i>Brassica rapa</i>) durch Chrom(VI).	73
Tabelle 33:	Ergebnisse der Regenwurmprüfungen (<i>Eisenia fetida</i>): aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven berechnete Effekt-Konzentrationen. Die Angaben beziehen sich auf nach DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI).	74
Tabelle 34:	Borstel-Boden, Mortalität und Gewichtsverlust bei <i>Eisenia fetida</i> nach 14-tägiger Exposition zu Chrom(VI)-dotiertem Boden.	74
Tabelle 35:	IUCT-Boden, Mortalität und Gewichtsverlust bei <i>Eisenia fetida</i> nach 14-tägiger Exposition zu Chrom(VI)-dotiertem Boden.	75
Tabelle 36:	Vorsorge- und Prüfwerte für Chrom nach BBodSchV.	76
Tabelle 37:	Effektkonzentrationen von Chrom(VI) in Böden. Die analysierten Gehalte beziehen sich auf den Gehalt an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734.	77
Tabelle 38:	Klassifizierung von Daten zur akuten Toxizität.	78
Tabelle 39:	Probenbeschreibung und Ergebnisse der Gesamt-Chrom-, Mangan-, Eisen-, Chrom(VI)-, pH-Wert-, TOC und Redoxpotenzial-Bestimmungen.	102
Tabelle 40:	Ringversuchsauswertung: Boden 1, Durchführung nach DIN 19734.	107
Tabelle 41:	Ringversuchsauswertung: Boden 1, Durchführung ohne Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung.	109
Tabelle 42:	Ringversuchsauswertung: Boden 2, Durchführung nach DIN 19734.	111
Tabelle 43:	Ringversuchsauswertung: Boden 2, Durchführung ohne Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung.	113

5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Typische Kalibriergerade für die photometrische Bestimmung von Chrom(VI) nach DIN 19734 (Extinktionen von Standardlösungen).	28
Abbildung 2: Charakterisierung der Bodeneigenschaften mittels pH-Wert und Redoxpotenzial.	49
Abbildung 3: Abnahme des löslichen Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung in den Böden Borstel und IUCT (3 mg/kg nominal).	61
Abbildung 4: Abnahme des löslichen Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung in den Böden Borstel und IUCT (100 mg/kg nominal).	61
Abbildung 5: IUCT-Boden: Abnahme des Gehalts an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 während der biologischen Prüfungen.	63
Abbildung 6: Borstel-Boden: Abnahme des Gehalts an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 während der biologischen Prüfungen.	64
Abbildung 7: Potenzielle Ammoniumoxidation in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytische Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).	67
Abbildung 8: Keimungsraten von <i>Brassica rapa</i> in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).	68
Abbildung 9: Keimungsraten von <i>Avena sativa</i> in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).	69
Abbildung 10: Wachstumshemmung bei <i>Avena sativa</i> in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).	69
Abbildung 11: Wachstumshemmung bei <i>Brassica rapa</i> in Chrom(VI) dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).	70
Abbildung 12: Mortalitätsrate und Gewichtsverlust der lebenden Tiere nach 14-tägiger Exposition zu Chrom(VI)-belasteten Böden.	75
Abbildung 13: Wirkkonzentrationen (LC/EC ₅₀ und 95% Vertrauensbereich) von Chrom(VI) in den untersuchten Ökotoxizitätstests.	80

6 Abkürzungen und Definitionen

AAS	Atomabsorptions-Spektroskopie
Analytische Konzentration	Zum Zeitpunkt x im Testsystem analytisch bestimmte Konzentration der Prüfsubstanz (im Gegensatz zur "Nominalkonzentration")
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung im Rahmen des BBodSchG
BFNTÁ	Budapester Hauptstädtische Pflanzen- und Bodenschutzstation
D	Tage
EC50	Konzentration, bei der 50 % der Versuchsorganismen einen bestimm- ten Effekt zeigen; Angabe als Konzentration bzw. Gehalt (z.B. mg/kg)
Fraunhofer-IUCT	Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie
h	Stunde(n)
IC	Ionenchromatografie
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (induced coupled plasma - optical emission spectroscopy)
KW	Königswasserauszug
LC50	letale Konzentration für 50 % der Versuchsorganismen; Angabe als Konzentration oder Gehalt (z.B. in mg/kg)
LOEC	niedrigste experimentell bestimmte Konzentration, bei der eine Wirkung eines Stoffes beobachtet wurde (lowest observed effect concentration)
NOEC	experimentell bestimmte Konzentration, bei der keine Wirkung eines Stoffes beobachtet wurde (no observed effect concentration)
Nominalkonzentration	Zum Zeitpunkt 0 im Testsystem eingestellte Konzentration der Prüfsubstanz (im Gegensatz zur "analytischen Konzentration")
PNEC	abgeschätzte Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung eines Stoffes mehr zu erwarten ist (predicted no effect concentration)
Std.abw.	Standardabweichung
TM	Trockenmasse
WHKmax	maximale Wasserhaltekapazität

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei allen, die bei der Bearbeitung dieses Vorhabens Hilfestellung geleistet haben. Besonderer Dank gilt den Teilnehmern am Ringversuch zur Überprüfung der DIN 19734. Weiterhin danken wir insbesondere den Institutionen, die einer Bodenbeprobung zugestimmt bzw. Bodenmaterial zur Verfügung gestellt haben.

7 Einleitung

Vorkommen von Chrom

Chrom ist ein relativ häufiges Element (Rang 21; häufiger als Kupfer und Zink). In der Erdkruste kommt es im Durchschnitt in Gehalten von 100 mg/kg vor. Es existieren nur wenige Lagerstätten, vor allem in Südafrika und Zimbabwe. Dort liegt Chrom zumeist als Chromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$) vor, das für die Chromproduktion eingesetzt wird.

Verwendung von Chrom

Große Mengen an Chrom werden für die Herstellung verschiedener Stahlsorten verwendet. Außerdem wird Chrom zum Galvanisieren eingesetzt (oberflächliches Verchromen zum Schutz darunter liegender Metalloberflächen). Hierfür werden Chromschwefelsäure-Lösungen verwendet. Die Abscheidung erfolgt elektrolytisch. Schließlich wird eine Reihe von Chromverbindungen in der chemischen Industrie und anderen Wirtschaftszweigen eingesetzt. So wird Chrom(III)-oxid als Pigment, als Katalysator und als Ausgangsprodukt zur Herstellung von reinem Chrom verwendet. Chrom(VI)-oxid wird zur Produktion von Speichermedien gebraucht (z.B. Video-Bänder). Chromate werden zur Reduktion von organischen Verbindungen eingesetzt und als Pigmente (z.B. Bleichromat, Zinkchromat; diese Anwendung geht zurück). Weiterhin werden (bzw. wurden) Chromate auch zur Holzimprägnierung eingesetzt. In der Gerberei-Industrie werden vorwiegend basische Chrom(III)-Sulfate zum Ledergerben verwendet. Weiterhin werden verschiedene Chromprodukte in pyrotechnischen Produkten, bei der Mineralölförderung (als Korrosionsinhibitoren), in der Druckindustrie und in der Textilindustrie genutzt (nach Gauglhofer und Bianchi 1991).

Vorkommen von Chrom in der Umwelt

In Deutschland kommt Chrom im Allgemeinen in Böden mit Gehalten zwischen 30 und 120 mg/kg vor (90 % Perzentilwerte nach LABO, 1998). Die Chromkonzentration im Meerwasser liegt bei ca. 0,3 µg/L. In unbelastetem Süßwasser sind zwischen 1 und 10 µg/L Chrom nachweisbar. Atmosphärische Gehalte in Reinluftgebieten liegen im Bereich von 10 ng/m³. In Pflanzen werden normalerweise Chromgehalte zwischen 0,02 und 14 mg Chrom pro kg Trockengewicht gefunden; allerdings sind auch bestimmte Pflanzen in der Lage, Chrom zu höheren Gehalten anzureichern. Meeresfische enthalten ca. 0,03 – 2 mg/kg Chrom (bezogen auf das Trockengewicht), Muskelfleisch von Säugetieren 0,002 – 0,8 mg/kg und Säugetierknochen 0,1 – 30 mg/kg Chrom (nach Gauglhofer und Bianchi 1991).

Verhalten von Chrom in Böden

In Böden kommt das Schwermetall Chrom vorwiegend in den Oxidationsstufen III und VI vor. Die beiden Oxidationsstufen unterscheiden sich stark in ihren toxikologischen Eigenschaften: während Chrom(III) ein essentielles Spurenelement im menschlichen Metabolismus ist, wirkt Chrom(VI) kanzerogen und ist somit besonders überwachungsbedürftig. Es weist ein hohes

toxisches Potenzial für Organismen auf. So ergaben sich bei einem sandigen Lehm mit pH 5,7 NOEC-Werte (no observed effect concentration; Konzentration oder Gehalt, bei der keine Wirkung einer Substanz beobachtet wurde) unterhalb von 1 mg/kg Chrom(VI) im Hinblick auf die Kohlenstoff-Mineralisation (Stadelmann und Santschi-Fuhrmann 1987). Für Invertebraten wie Regenwürmer ergab sich ein NOEC von 2 mg/kg (*Pheretima posthuma*, *Octochaetes pattoni*; Soni und Abbasi 1981; Abbasi und Soni 1983). Der LOEC (lowest observed effect concentration; niedrigste Konzentration oder Gehalt, bei der eine Wirkung einer Substanz beobachtet wurde) für das Wachstum von Salatpflanzen (*Lactuca sativa*), Hafer (*Avena sativa*) und Tomaten (*Lycopersicon esculentum*) wird mit 1,8 - 7,4 mg/kg angegeben (nominale Gehalte; Adema und Henzen 1989; Turner und Rust 1971; Mc Grath 1982).

Auch das Umweltverhalten der beiden Oxidationsstufen des Chroms ist sehr unterschiedlich. Während Chrom(III) im Boden als Kation vorliegt, existiert Chrom(VI) in Form des Chromat-Anions. Unter normalen Bedingungen (neutrale bis leicht saure Böden, mäßiger Gehalt an organischer Substanz) ist Chrom(III) im Boden stabil und die am häufigsten verbreitete Form des Chroms. Allerdings kann es in Böden mit neutralem bis hohem pH, niedrigem Gehalt an organischer Substanz und guter Durchlüftung dazu kommen, dass auch Chrom(VI) stabil ist (Bachmann et al. 1997).

Da die Bodenmatrix das Verhältnis von Chrom(VI) zu Chrom(III) in Böden beeinflussen kann, sind die Gehalte der Chromspezies nicht als konstant anzusehen. Nach James et al. (1997) und James (1996) ist Chrom(III) leicht zu oxidieren (z.B. Chrom(III) aus Klärschlamm durch Mn(III,IV)-Hydroxide und -Oxide), Chrom(VI) dagegen leicht zu reduzieren (z.B. durch Fe(II) oder organische Bodenbestandteile), wobei beide Reaktionen in einem Boden parallel ablaufen können. Die Steuergröße für beide Reaktionen ist der pH-Wert. Im pH-Bereich zwischen 6 und 7 dominieren Oxidationsreaktionen. Bei niedrigeren pH-Werten laufen bevorzugt Reduktionsreaktionen ab, während bei höheren pH-Werten als 6 – 7 nur geringe Veränderungen durch Oxidationen bzw. Reduktionen zu erwarten sind (Inhibition).

Die Wasserlöslichkeit der Chromverbindungen ist unterschiedlich, so dass keine allgemeine Aussage zur Verfügbarkeit im Bodenwasser getroffen werden kann. Im Allgemeinen sind Chrom(III)-Salze schwer löslich (insbesondere gealterte Abscheidungen), während Chromate teilweise auch in leicht löslicher Form vorliegen.

Wie schon erwähnt, ist der pH-Wert der Bodenlösung ein wesentlicher Einflussfaktor, der das Umweltverhalten der Chromspezies an einem konkreten Standort bestimmt. Bei niedrigen pH-Werten (< 4,5) liegt Chrom(III) als Cr^{3+} -Kation vor. Der pH-Bereich von 4 - 4,5 wird als Grenz-pH-Wert für die bei niedrigen pH-Werten beginnende Mobilisierung von Chrom(III) angesehen (Scheffer/Schachtschabel 1998). Allerdings können Cr^{3+} -Ionen bei pH-Werten < 4,5 teilweise durch Adsorption an Fe(III)-oxide festgelegt werden; bei höheren pH-Werten können $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oder andere schwerlösliche Chrom(III)-Verbindungen entstehen (Scheffer/Schachtschabel 1998).

Im sauren pH-Bereich kann die Adsorption von Chromat an Bodenbestandteile (z.B. an Eisenoxide im Austausch gegen Hydroxidionen) auch den gelösten Anteil an Chrom(VI) beeinflussen.

Im Boden sind sowohl unter humantoxikologischen (direkter Kontakt bzw. Versickerung ins Grundwasser und damit potenzielle Belastung von Trinkwasser) als auch ökotoxikologischen Gesichtspunkten (Wirkung auf Bodenorganismen und Pflanzen) vermutlich nur die leicht lös-

lichen, mobilen und somit potenziell bioverfügbaren Chromate relevant. Mit der im FuE-Vorhaben "Modifizierung und Erprobung eines Verfahrens zur Bestimmung von extrahierbarem Chrom(VI) neben Chrom(III) in Böden" (Forschungsvorhaben im Auftrag des Umweltbundesamtes, publiziert als UBA-Texte 6/98: Rüdel 1998) entwickelten Methode liegt ein Verfahren vor, mit dem das leichtlösliche Chrom(VI) extrahiert und bestimmt werden kann. Dieses Verfahren wurde inzwischen als DIN 19734 mit dem Titel "Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Chrom(VI) in phosphatgepufferter Lösung" veröffentlicht.

Regelungen im Rahmen der Bodenschutzgesetzgebung

Im Rahmen des im März 1998 verabschiedeten Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) bzw. für untergesetzliche Regelungen (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, BBodSchV) sind u.a. Festlegungen hinsichtlich Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerten zu treffen. Folgende Werte wurden in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für Chrom festgelegt:

- Vorsorgewerte in Abhängigkeit von der Bodenart (bezogen auf die Trockenmasse): 100 mg/kg (Ton), 60 mg/kg (Lehm/Schluff), 30 mg/kg (Sand); Werte bestimmt als Gesamt-Chromgehalte im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466.
Vorsorgewerte sind Bodenwerte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten in der Regel davon auszugehen ist, dass die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht (BBodSchG 1998).
- Prüfwerte in Abhängigkeit von der Nutzung (bezogen auf die Trockenmasse): Kinderspielflächen 200 mg/kg, Wohngebiete 400 mg/kg, Park- und Freizeitanlagen 1000 mg/kg, Industrie- und Gewerbegrundstücke 1000 mg/kg; Werte bestimmt als Gesamt-Chromgehalte im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466.
Prüfwerte sind Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt (BBodSchG 1998).
- Sickerwasserprüfwerte:
50 µg/L (Gesamt-Chrom); Wert bestimmt nach DIN EN 1233 bzw. DIN EN 11885.
8 µg/L bezogen auf Chrom(VI); Wert bestimmt nach DIN 38405 / DEV D24 bzw. DIN EN ISO 10304-3.

Bei der Ableitung der Vorsorgewerte für Chrom im Rahmen der Vorbereitung der Bodenschutz- und Altlastenverordnung wurde von einem Verhältnis von Chrom(III) zu Chrom(VI) von maximal 10:1 ausgegangen (Bachmann et al. 1997). Wie Untersuchungen im Rahmen des inzwischen veröffentlichten Forschungsvorhabens (UBA-Texte 6/98: Rüdel 1998; Rüdel und Tertyze 1999) zeigten, ist diese Annahme aber nur als Richtschnur gerechtfertigt. So wurden in geogen chrombelasteten Böden nur Spuren von Chrom(VI) nachgewiesen, während anthropogen belastete Böden bis zu 15 % Chrom(VI) enthielten. Die Berücksichtigung von Chrom(VI) alleine über einen angenommenen prozentualen Anteil (hier 10 %) kann im Extremfall dazu führen, dass z.B. ein geogen hoch mit Chrom(III) belasteter Tonboden (Annahme: 99 ppm Chrom(III), 2 ppm Chrom(VI)) über dem Vorsorgewert liegen würde, während ein relativ hoch mit Chrom(VI) belasteter Tonboden unter dem Vorsorgewert liegen könnte (Annahme: 30 ppm Chrom(III), 60 ppm Chrom(VI)). Zur Berücksichtigung solcher Effekte bzw. zur Absicherung der Ableitung von Prüfwerten sind deshalb weitere Untersuchungen an chrombelasteten Böden erforderlich.

8 Zielsetzung

Folgende Ziele sollten durch dieses Forschungsvorhaben erreicht werden:

- Evaluierung der Randbedingungen der im Vorläufervorhaben erarbeiteten Methode zur Bestimmung des löslichen Chrom(VI) in Böden (DIN 19734).
- Überprüfung der Anwendbarkeit der DIN 19734 auf typische chrombelastete Böden unter realistischen Bedingungen.
- Durchführung und Auswertung eines Ringversuchs zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der DIN 19734 in verschiedenen Laboratorien.
- Charakterisierung der biologischen Wirksamkeit von Chrom(VI) im Hinblick auf den nach DIN 19734 erfassbaren Gehalt an Chrom(VI).
- Kritische Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die bestehenden Prüfwerte für Chrom unter dem Aspekt Schutz der Lebensraumfunktion.

9 Vorgehensweise

Zunächst wurden die Erfahrungen, die bereits mit der zur Bestimmung von löslichem Chrom(VI) in Böden genormten Methode (DIN 19734) vorlagen, ausgewertet. Dann wurden weitere Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit dieser Methode durchgeführt, um einige Aspekte der Anwendung der Methode näher zu charakterisieren. Insbesondere wurde die Probenvorbereitung variiert sowie alternative Methoden zur Bestimmung des Chromgehalts im Bodenextrakt geprüft.

Das Vorhaben umfasste ferner die Untersuchung von möglichst repräsentativen chrombelasteten Böden. Am Beispiel dieser unterschiedlich chrombelasteten Böden sollte geprüft werden, ob es z.B. durch unterschiedliche Bodenmatrices bisher nicht beobachtete Einflüsse auf die Handhabung der Methode und auf die Ergebnisse gibt.

Zur Durchführung eines Ringversuchs zur DIN 19734 wurden ca. 30 Institutionen angeschrieben, von denen sich zunächst 18 zur Teilnahme am Ringversuch bereit erklärten. Ergebnisse abgeliefert wurden durch 15 Laboratorien. Als Testmaterial wurden zwei unterschiedlich hoch Chrom(VI)-belastete Böden eingesetzt. Die Untersuchungsergebnisse wurden statistisch nach DIN ISO 5725 ausgewertet.

Untersuchungen der Effekte von Chrom(VI) in biologischen Testsystemen wurden an zwei unbelasteten Standardböden durchgeführt, die mit verschiedenen Gehalten eines löslichen Chrom(VI)-Salzes aufgestockt wurden. Geprüft wurde die Wirkung auf Pflanzen, Regenwürmer und Mikroorganismen. Da Untersuchungen zur Stabilität von Chrom(VI) in den Testböden ergaben, dass sich die Chrom(VI)-Gehalte durch Reduktion bzw. Festlegung von Chromat im Boden im Lauf der Zeit verringerte, wurden jeweils die Mittelwerte der Anfangs- und Endgehalte für die Berechnungen der Effekt-Konzentrationen bzw. -Gehalte verwendet.

An Hand der bestimmten Wirkdaten wurden dann die in der Bodenschutz- und Altlastenverordnung festgelegten Prüfwerte für Gesamt-Chrom bzw. Chrom(VI) diskutiert, um zu klären, ob diese Werte auch den Schutz der Lebensraumfunktion des Bodens gewährleisten.

10 Versuchsdurchführung

10.1 Probennahme der Böden

10.1.1 Belastete Böden

Die Auswahl von geeigneten Chrom(VI)-belasteten Standorten für die Beprobung gestaltete sich schwieriger als erwartet. Zunächst wurden zahlreiche Stellen (Landes- und kommunale Umweltämter, Landesentwicklungsgesellschaften, Entsorgungs- und Sanierungsunternehmen) telefonisch und/oder schriftlich kontaktiert, um eine Übersicht über geeignete Chromaltlasten zu gewinnen. Sowohl von öffentlichen als auch von privaten Eigentümern werden Beprobungsgenehmigungen aber sehr restriktiv gehandhabt. Nach ca. 40 telefonischen Nachfragen sowie über 15 schriftlichen Anfragen bei verschiedenen Einrichtungen lag schließlich eine Liste mit acht Standorten vor. In einigen Fällen war die Beprobung nur unter der Bedingung erlaubt worden, dass die Ergebnisse anonymisiert veröffentlicht werden.

Im Dezember 1998/Januar 1999 wurden auf den ausgewählten Probenflächen dann durch die Fa. GASAG (Berlin) als Unterauftragnehmer Proben entnommen. Alle relevanten Informationen wurden in einem Probennahme-Protokoll niedergelegt. Neben der genauen Beschreibung der Probennahmestelle wurde eine kurze Charakterisierung des beprobten Bodens gegeben (siehe Anhang 1).

Im Januar 1999 wurden die Proben zum Fraunhofer-IUCT transportiert und im Kühlraum bei Temperaturen von ca. 4°C gelagert. Vor Durchführung der Analysen wurden Teilproben der Böden entnommen, aus denen manuell Störstoffe und größere Steine entfernt wurden.

10.1.2 Unbelastete Böden

Als Testböden für die biologischen Untersuchungen wurden zwei Böden ausgewählt, die auch schon in anderen Projekten des Fraunhofer-IUCT eingesetzt worden waren, so dass ihre grundsätzliche Eignung gewährleistet war (vergleiche UBA-Texte 8/00: Wirkungen ausgewählter Schadstoffe auf Bodenorganismen, Dreher et al. 2000). Bei den Böden handelte es sich zum Einen um einen leichten Sandboden aus Borstel (Niedersachsen, bei Neustadt am Rübenberg). Außerdem wurde ein lehmiger Boden vom Institutsgelände des Fraunhofer-IUCT in Schmallenberg-Grafschaft verwendet (IUCT-Boden). Die Bodencharakteristika sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Daten zur Kontamination mit wichtigen Schadstoffgruppen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 1: Charakterisierung der Böden "IUCT" und "Borstel". Repräsentative Daten für Bodenchargen aus dem Jahr 1998. Bestimmungen durch LUFA Speyer und Fraunhofer-IUCT. Daten teilweise aus Dreher et al. (2000).

Parameter	Borstel-Boden	IUCT-Boden
Korngrößenverteilung (in %)		
Sand (63 µm – 2 mm)	75	41
Schluff (2 µm – 63 µm)	20	37
Ton (< 2 µm)	5	22
Organischer C-Gehalt (in %)	1,0 ± 0,1#	1,9 ± 0,3#
Humus (1,724 * org. C-Gehalt; in %)	1,7	3,3
Stickstoff (% N)	0,07	0,18
Verhältnis C / N	14	11
pH H ₂ O	6,8	7,4
pH CaCl ₂	5,7	6,5
Redoxpotenzial [mV]	650	650
Maximale Wasserhaltekapazität (ml H ₂ O pro 100 g Trockenmasse)	24 ± 1§	54 ± 1§

Mittelwert ± Streuung (n = 2); § Mittelwert ± Standardabweichung (n = 4).

Tabelle 2: Schadstoffgehalte der Böden "IUCT" und "Borstel". Die Metalle/Elemente wurden im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466 bestimmt (mittels ICP-OES nach DIN EN ISO 11885; Quecksilber nach DIN EN ISO 1483) und Benzo(a)pyren im Toluolextrakt mittels GC/MS (analog LUA NRW Merkblatt Nr. 1). Daten aus Dreher et al. (2000).

Boden:	Borstel-Boden	IUCT-Boden	Bestimmungsgrenze
Benzo(a)pyren [mg/kg]	< 0,1	< 0,1	0,1
Arsen [mg/kg]	< 7	< 7	7
Blei [mg/kg]	9,5	35	5
Cadmium [mg/kg]	< 0,5	0,5	0,5
Chrom [mg/kg]	6	47	3
Kupfer [mg/kg]	6	29	3
Nickel [mg/kg]	< 5	47	5
Quecksilber [mg/kg]	< 0,1	0,1	0,1
Zink [mg/kg]	21	118	5

Die Probennahme erfolgte für den Borstel-Boden im Oktober 1998 durch Mitarbeiter des Fraunhofer-IUCT. Es handelt sich bei der Beprobungsfläche um eine landwirtschaftliche Fläche (Acker). Beprobte wurde der Pflughorizont bis zu einer Tiefe von 20 – 30 cm. Der Boden wurde dann auf dem Institutsgelände des Fraunhofer-IUCT in Schmallingenberg-Grafschaft im Freiland abgedeckt gelagert. Der IUCT-Boden war im Dezember 1998 kurz vor Versuchsbeginn der biologischen Prüfungen aus dem Freiland entnommen worden.

Für die Untersuchungen wurden Pflanzenreste und Steine entfernt. Beide Böden wurden vor dem Einsatz in den Prüfungen gesiebt (< 4 mm). Aufgrund der bindigen Struktur der Böden war diese Korngröße aus pragmatischen Gründen gewählt worden. Signifikante Unterschiede zu < 2 mm-gesiebten Böden sind erfahrungsgemäß nicht zu erwarten. Die für die Prüfungen notwendige Bodenfeuchte wurde kurz vor Versuchsbeginn eingestellt. Die Böden wurden dann vor Versuchsbeginn einige Tage bei Raumtemperatur gehalten, um eine Adaption der biologischen Aktivität an die Temperatur im Test zu ermöglichen.

10.2 Analytische Methoden

In der BBodSchV sind Verfahren aufgeführt, nach denen die in der Verordnung genannten Schadstoffe zu analysieren sind. In den meisten Fällen handelt es sich um genormte Verfahren. Die Durchführung der Analysen innerhalb dieses Projekts erfolgte weitgehend entsprechend dieser Vorgaben. Bei den im folgenden angegebenen Verfahren wird deshalb hier nur kurz das jeweilige Messprinzip genannt. Die detaillierte Methodenbeschreibung ist in den entsprechenden Vorschriften zu finden (z.B. DIN-Normen). Nur in Fällen, in denen keine Norm vorgegeben war oder von der Norm abgewichen werden musste, wird eine ausführlichere Beschreibung gegeben.

10.2.1 Bestimmung des Redoxpotenzials bei Wassersättigung und des pH-Wertes von Böden

10 g des zu untersuchenden Bodens wurden mit 50 mL 0,01 M CaCl_2 -Lösung versetzt und gelegentlich gerührt. Nach 2 Stunden wurde mit einer Platin-Silber/Silberchlorid-Einstabmesskette (Redoxelektrode SenTIX ORP; Messgerät WTW-pMX 3000) die Redoxspannung gemessen. Die Messungen wurden bei 14 - 17°C durchgeführt. Die gemessene Spannung wurde um die Spannung der Referenzelektrode bei der jeweiligen Temperatur korrigiert (Addition von ca. 210 mV zur gemessenen Spannung). Die Funktionsfähigkeit des Messsystems wurde überprüft, indem definierte Redoxpuffer unter denselben Bedingungen gemessen wurden (Abweichung vom Sollwert maximal 15 mV). Der pH-Wert der Lösung wurde anschließend mit einer pH-Elektrode gemessen (DIN ISO 10390).

Die Redoxmessungen der chrombelasteten Böden wurden im März 1999 durchgeführt. Die Bodenproben wurden ohne weitere Vorbehandlung für diese Untersuchungen eingesetzt.

10.2.2 Bestimmung des Gehalts an Chrom(VI) nach DIN 19734

Die Bestimmung des Gehalts an löslichem Chrom(VI) erfolgte nach DIN 19734. Die Methode war im Rahmen eines Forschungsvorhabens im Auftrag des Umweltbundesamtes entwickelt worden (Rüdel 1998) und basiert auf der DIN 38405 Teil 24, in der die photometrische Bestimmung von Chrom(VI) in Wässern beschrieben ist. Der Boden wird mit phosphatgepufferter Aluminiumsulfat-Lösung geschüttelt, um lösliches bzw. austauschbares Chromat zu extrahieren. Um eine störungsfreie Bestimmung des Chromats zu erreichen, werden zunächst oxidierende Stoffe im Bodenextrakt durch Zugabe von Sulfid reduziert, wobei Chrom(VI) nicht reagiert. Überschüssiges Sulfid sowie stark reduzierende Stoffe werden anschließend mit Hypochlorit oxidiert. Der Hypochlorit-Überschuss sowie eventuell aus Ammonium-Stickstoff gebildete störende Chloramine werden durch Zugabe von Natriumchlorid nach Ansäuern zu Chlor umgesetzt. Das gebildete Chlor wird dann durch Ausblasen mit Luft entfernt. Chrom(VI) wird schließlich aus dieser Lösung bestimmt, indem es 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon oxidiert, das mit dem entstandenen Chrom(III) einen rotviolett gefärbten Komplex bildet. Messparameter ist die Extinktion bei 550 nm. Mit dieser Methode können Chrom(VI)-Gehalte in Böden von ca. 0,4 - 200 mg/kg erfasst werden (gegebenenfalls durch Anpassung des für die Farbreaktion eingesetzten Extraktvolumens).

Durch Vorversuche mit allen Reagenzien, aber ohne Boden, sollte belegt werden, dass die Methode prinzipiell ohne Störungen funktioniert. Hierzu werden zwei aliquote Teile der Extraktionslösung vorgelegt und wie der Boden behandelt: ohne Zusatz = Reagenzienblindwert; Zugabe einer Chrom(VI)-Aufstockung = Wiederfindung in der Extraktionslösung.

Eventuelle Einflüsse der probenspezifischen Matrix lassen sich durch eine mehrfache Aufarbeitung von Teilproben unter verschiedenen Bedingungen erkennen (Wiederfindungsversuch mit einer definierten Menge an Chrom(VI); Überprüfung, ob zugegebenes Chrom(III) zu Chrom(VI) reduziert wird). Hierzu werden drei aliquote Teile des zu untersuchenden Bodens eingewogen und so behandelt:

- Probe 1: kein Zusatz;
- Probe 2: Chrom(VI)-Aufstockung zugeben (Wiederfindungstest); insbesondere für Böden, in denen kein Chrom(VI) nachgewiesen wurde. Hierdurch kann geprüft werden, ob Chrom(VI) im zu untersuchenden Boden stabil ist.
- Probe 3: Chrom(III)-Aufstockung zugeben (Prüfung auf oxidative Störungen); insbesondere für Böden, bei denen Chrom(VI) nachgewiesen wurde. Mit dieser Zusatzbestimmung kann geklärt werden, ob eventuell in den Boden eingetragenes Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert werden kann.

Diese Art der Probenbehandlung bedeutet zwar einen höheren Aufwand, da jede Probe dreimal aufgearbeitet wird. Da aber der extrahierbare organische Anteil sowie eventuelle andere Parameter der Bodenmatrix, die das Redoxgleichgewicht von Chrom(III)/Chrom(VI) beeinflussen können, von Boden zu Boden variieren, erscheint dieses Vorgehen als eine Möglichkeit, sonst evtl. nicht erkennbare und nicht kontrollierbare Fehlermöglichkeiten zu berücksichtigen.

Für die Extraktion nach DIN 19734 werden jeweils 10,0 g lufttrockener, auf < 2 mm gesiebter Boden eingesetzt. In Abweichung von dieser Richtlinie wurde hier allerdings in den meisten Fäl-

len feldfrischer bzw. auf eine bestimmte Bodenfeuchte eingestellter Boden (bei der Begleitanalytik zu den biologischen Prüfungen) eingesetzt. Dagegen wurden für den Ringversuch lufttrockene Böden verwendet, um eventuelle Stabilitätsprobleme möglichst zu minimieren. Durch die Trocknung sollten mögliche Redoxreaktionen der Chromspezies inhibiert werden, die vorwiegend in Anwesenheit von Wasser ablaufen können.

Bei Böden mit einem sehr geringem Oxidations- bzw. Reduktionspotenzial (z.B. sandiger Boden mit geringem organischen Kohlenstoffgehalt bzw. Böden, bei denen dies in Vorversuchen belegt wurde) wurde bei einigen Untersuchungen eine Variante eingesetzt, bei der auf die Sulfid- und Hypochlorit-Zugabe verzichtet wurde. Die übrigen Reagenzien und der weitere Ablauf der Bestimmung entsprachen dem Vorgehen der DIN 19734. Diese Variante wurde auch zusätzlich in den Ringversuch mit aufgenommen.

Die Untersuchungen der chrombelasteten Böden wurden im März 1999 durchgeführt. Die Begleitanalytik zu den biologischen Prüfungen wurde an den Tagen des Versuchsbeginns bzw. der letzten Probennahme innerhalb der jeweiligen Prüfung durchgeführt (1. Quartal 1999). Der Ringversuch wurde im März/April 2000 durchgeführt.

10.2.3 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden aus den Kalibrierungsdaten repräsentativer Messreihen nach DIN 32645 ermittelt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms KALIBO. Die Auswertung lieferte Daten für die Nachweis- und Bestimmungsgrenze der photometrischen Bestimmung in mg/L Chrom(VI). Unter Berücksichtigung des Volumen des eingesetzten Bodenextrakts kann daraus die Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts im Boden nach DIN 19734 abgeschätzt werden.

10.2.4 Königswasserauszug (DIN ISO 11466)

Eine Teilprobe der über Nacht bei 105°C getrockneten und auf < 2 mm gesiebten Bodenproben wurde auf eine Korngröße < 0,1 mm gemahlen. Nach DIN ISO 11466 wurden ca. 3 g der Böden genau eingewogen, über Nacht mit Königswasser (Salzsäure/Salpetersäure 3:1) behandelt und dann 2 Stunden unter Sieden extrahiert. Die Auszugslösungen wurden vom ungelösten Rückstand abfiltriert und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Bestimmt wurden Gesamt-Chrom sowie Mangan und Eisen (als potenzielle Redoxreaktionspartner für Cr(III)/Cr(VI)).

Üblicherweise werden die Gehalte im Königswasserauszug als Gesamtgehalte bezeichnet, obwohl für die meisten Elemente die mit Königswasser extrahierbaren Anteile deutlich unter 100 % liegen. Auf diese Weise können ca. 50 - 70 % der in der Bodenmatrix vorhandenen Anteile an Chrom in Lösung gebracht werden (Bachmann et al. 1997).

10.2.5 Element-Bestimmungen in wässrigen Lösungen (DIN EN ISO 11885)

Die Bestimmung der Elemente Chrom (Cr; hier als Gesamt-Chrom bezeichnet), Mangan (Mn) und Eisen (Fe) im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466 wurde nach DIN EN ISO 11885 mit einem Optischen Emissionsspektrometer mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma durchgeführt (ICP-OES, Varian Liberty II). Für die Auswertung wurde geräteintern jeweils eine Mittelwertbildung aus drei bis fünf Messungen durchgeführt. Als Ergebnis angegeben ist jeweils der Mittelwert dieser Messungen. Die Berechnung der Gehalte erfolgte unter Nutzung der geräteinternen Algorithmen. Die Messwerte wurden auf Bodengehalte umgerechnet und sind in mg/kg angegeben. Bezugsgröße ist die Trockenmasse des Bodens.

10.2.6 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC-Messung)

Der Gehalt des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC, total organic carbon) wurde mit dem Analysensystem C-MAT 5500 von Ströhlein durchgeführt. Das zugrundeliegende Prinzip ist die getrennte Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC, total carbon) und des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC, total inorganic carbon). TOC ergibt sich dann als Differenz von TC und TIC. Der in der Probe enthaltene Kohlenstoff wird in einem Sauerstoffstrom thermisch zu CO₂ oxidiert (TC) bzw. das gebundene CO₂ wird durch Säurezugabe freigesetzt (TIC). Die Bestimmung des CO₂ erfolgt infrarotspektrometrisch.

Für TC- und TIC-Messungen wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt. Dazu wurden Teilproben von ca. 200 mg der bei 105°C getrockneten und auf < 0,1 mm gemahlten Bodenproben eingewogen. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt jeweils als % C bezogen auf die Trockenmasse.

10.2.7 Bestimmung der Trockenmasse

Die Bestimmung der Trockenmasse (TM) erfolgt durch Trocknung einer eingewogenen Teilprobe für mindestens 12 Stunden bei 105°C im Trockenschrank. Nach Abkühlung im Exsikkator erfolgt die Rückwaage und die Berechnung der Trockenmasse. Aus der Einwaage wird dann der aktuelle Feuchtigkeitsgehalt der zu untersuchenden Böden berechnet. Die jeweils eingesetzte Probenmenge betrug ca. 15 g (feucht).

10.2.8 Ermittlung der Bodenart

Die Bodenart (hinsichtlich der Korngrößenverteilung) wurde per Fingerprobe abgeschätzt (empfohlene Methode nach BBodSchV). Die Angabe ist für Böden relevant, deren Gesamt-Chromgehalt zwischen 30 und 100 mg/kg TM liegt, da der Vorsorgewert nach BBodSchV von der Bodenart abhängig ist.

10.2.9 Bestimmung der Wasserhaltekapazität von Böden

Unter der maximalen Wasserhaltekapazität (WHK_{max}) eines Bodens ist die Wassermenge zu verstehen, die eine definierte Menge an feldfrischem Boden bis zur kapillaren Sättigung aufnehmen kann. Um die WHK_{max} zu bestimmen, wurde der zu untersuchende Boden 24 Stunden mit Wasser gesättigt. Der Boden wurde dazu in einen Stechzylinder aus Edelstahl (Durchmesser 5 cm) eingewogen, wobei die untere Öffnung durch Gaze verschlossen war, und in ein Wasserbad gegeben. Nach 24 Stunden wurde der Zylinder mit dem gesättigten Boden auf ein Sandbad gestellt und in regelmäßigen Abständen gewogen, bis ein konstantes Gewicht erreicht war. Parallel zu dieser Bestimmung erfolgte mit einer weiteren Teilprobe des feldfrischen Bodens eine Trockenmassebestimmung. Aus diesen Werten wurde die maximale Wasserhaltekapazität berechnet (bezogen auf 100 g Boden-Trockenmasse). Der aktuelle Wassergehalt ausgedrückt in % der WHK_{max} berechnet sich aus dem Feuchtgewicht bei der Bodeneinwaage und der Boden-Trockenmasse.

Die WHK_{max} wurde nur für die Böden, die für die biologischen Untersuchungen eingesetzt wurden, bestimmt (Borstel- und IUCT-Boden).

10.3 Modellversuche zur Methodenüberprüfung

10.3.1 Einfluss der Probenvorbereitung

Der Einfluss der Probenvorbereitung wurde exemplarisch am Boden "BAM" untersucht, der auch schon im Vorläufervorhaben (UBA-Texte 6/98; Rüdel 1998) eingesetzt worden war. Bei dem Boden handelte es sich um Material, das von einer Galvanik-Altlast stammt. Der Gesamt-Chromgehalt im Königswasserauszug wurde mit 730 mg/kg angegeben. Der Boden wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Lück, BAM Berlin, zur Verfügung gestellt.

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Probenvorbereitung wurde der Boden befeuchtet und gründlich vermischt. Dann wurde der Boden in mehrere Teilproben aufgeteilt, die unterschiedlich behandelt wurden (jeweils über Nacht luftgetrocknet, bei 105°C getrocknet bzw. feucht gelassen).

10.3.2 Einfluss von Manganverbindungen

Für diese Untersuchungen wurde ein Boden mit einer Manganverbindung versetzt. Hierfür wurde ein chrombelasteter Boden eingesetzt, der langjährig mit Gerbereischlamm beaufschlagt worden war. Es handelt sich um einen Boden, der freundlicherweise von Prof. G. Müller, Universität Heidelberg, zur Verfügung gestellt worden war (Boden Weinheim, Oberboden 0 - 30 cm, ca. 2500 - 3900 mg/kg Gesamt-Chrom, ca. 3 mg/kg Chrom(VI); Rüdel 1998). Jeweils 10 g des trockenen Bodens wurden mit 10 mg Mangan(IV)-oxid gründlich vermischt (Doppelbestimmung). Dann wurde die Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734 durchgeführt. Zwei weitere Teilproben wurden zusätzlich nach DIN 19734 mit Chrom(III) und Chrom(VI) aufgestockt und

analysiert. Parallel wurden die analogen Bestimmungen ohne Zugabe von Mangan(IV)-oxid durchgeführt.

10.3.3 Vergleichsmessungen mittels ICP-OES

In der DIN 19734 ist eine photometrische Messung als Endbestimmung für Chrom(VI) vorgesehen. Prinzipiell sollten sich aber auch andere Methoden verwenden lassen, um die Chrom(VI)-Konzentration im Extrakt zu erfassen. Sofern keine weitere Fraktionierung von Chrom(III) und Chrom(VI) erfolgt, wie beispielsweise bei der Ionenchromatografie, ist zuvor die vollständige Abtrennung von Chrom(III) erforderlich. Beim Vorgehen nach DIN 19734 wird versucht, dies durch Fällung, Zentrifugation und Filtration zu erreichen. Die nachfolgende photometrische Bestimmung ist dann allerdings auch selektiv für Chrom(VI), da Diphenylcarbazid zunächst durch Chrom(VI) oxidiert wird und dann die Produkte dieser Reaktion, Chrom(III) und Diphenylcarbazon, den Farbkomplex bilden.

Prinzipiell sollten z.B. auch atomabsorptionsspektrometrische oder ICP-atomemissionsspektrometrische Endbestimmungen eingesetzt werden können. Deshalb wurden hier Vergleichsmessungen an ausgewählten Extrakten mittels ICP-OES durchgeführt. Erste Messungen mit einem Flammen-AAS waren nicht erfolgreich, da anscheinend Extraktbestandteile störten (Messwerte im Vergleich zur ICP-OES-Messung bzw. photometrischen Bestimmung zu niedrig).

Für die Vergleichsmessungen wurden die Bodenextrakte nach Filtration mit ca. 1 % HNO_3 stabilisiert (pH 1 - 2). Die Durchführung der Messungen erfolgte wie im Abschnitt 10.2.5 beschrieben nach DIN EN ISO 11885.

10.3.4 Vergleichsmessungen mittels Ionenchromatografie

Zusätzlich wurden einige Vergleichsmessungen mittels Ionenchromatografie durchgeführt. Die Bestimmung des Chromats erfolgte nach DIN EN ISO 10304-3, wobei die Detektion nicht photometrisch, sondern über die Leitfähigkeit erfolgte. Es wurde ein Metrohm Ionenchromatograf eingesetzt. Als Trennsäule wurde eine Metrosep Anion Dual (3.0 * 150 mm, 10 µm Korngröße) verwendet. Die Elution erfolgte bei 20°C mit 2,4 mM NaHCO_3 -/2,5 mM Na_2CO_3 -Puffer, der 5 % Aceton enthielt (Flussgeschwindigkeit 500 µl/min). Injiziert wurden je 1 µl der Standardlösungen bzw. der zu untersuchenden Bodenextrakte. Chromat eluierte unter diesen Bedingungen bei ca. 13,5 min. Für die Kalibrierung und Quantifizierung wurde das PC-Integrationssystem IC-Metrodata genutzt. Die Bestimmungsgrenze lag unter diesen Bedingungen bei ca. 0,5 mg/l entsprechend 1 mg/kg.

Die Bodenextrakte wurden über einen 0,45 µm-Membranfilter sowie eine Metrohm RP18-IC-Kartusche gereinigt. Es wurden entweder Bodenextrakte nach DIN 19734 nach Ausblasen des Chlors eingesetzt oder Bodenextrakte nach der Zentrifugation (falls auf die Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung verzichtet wurde). Die Messungen erfolgten spätestens 2 Tage nach der Extraktion. Die Proben wurden zwischenzeitlich bei ca. 4°C gelagert.

10.4 Untersuchungen zur Stabilität von Chrom(VI) in den Testböden für die biologischen Prüfungen

Für die Stabilitätsuntersuchungen wurde homogenisierter, auf eine Korngröße < 4 mm gesiebter Boden verwendet (Borstel- bzw. IUCT-Boden). Die Bodenfeuchte wurde wie für die biologischen Untersuchungen auf 60 % der WHKmax eingestellt. Nach 0, 3, 7, 14 und 28 Tagen wurden Wiederfindungsuntersuchungen durchgeführt. Für diese Versuche wurden zwei Gehalte an Chrom(VI) eingesetzt (nominal 3 mg/kg; 100 mg/kg Chrom(VI)).

Für jeden Zeitpunkt / jeden Gehalt / jede Bodenart wurde eine bzw. für die ersten Probenahmen drei 10 g-Proben des feuchten Bodens jeweils in einem Glasgefäß mit der entsprechenden Menge einer Chromatsalz-Lösung (Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$) versetzt und dann durch Rühren homogenisiert wurde. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um eine genaue Bezugsmenge für die Wiederfindungsberechnung zu erhalten.

Die Chrom(VI)-Untersuchungen wurden nach DIN 19734 durchgeführt, wobei allerdings auf die Behandlung mit Sulfit und Hypochlorit verzichtet wurde, da es nur auf die relative Abnahme des Chrom(VI)-Gehalts ankam und frühere Versuche gezeigt hatten, dass die Ergebnisse vergleichbar waren. Für die Bestimmung der Gehalte zu Beginn und am Ende der biologischen Prüfungen wurde dann nach DIN 19734 gearbeitet.

10.5 Biologische Testmethoden

Die Durchführung der biologischen Prüfungen erfolgte im 1. Quartal 1999.

10.5.1 Bodenvorbereitung/Herstellen der Testgehalte

Vor Beginn der Dotierung der Böden für die biologischen Untersuchungen wurde die Trockenmasse (TM) der Böden bestimmt. Eine für den jeweiligen Ansatz ausreichend große Bodenmenge (6 kg TM) wurde dann jeweils gut durchmischt und mit 100 ml einer wässrigen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung versetzt, um die gewünschten Chrom(VI)-Testgehalte von 5, 10, 20, 60, 180 mg/kg Chrom(VI) bezogen auf die Boden-TM einzustellen. Die Aufstockungslösungen wurden hergestellt, in dem aus einer $K_2Cr_2O_7$ -Stammlösung mit einer Chrom(VI)-Konzentration von 20 mg/mL Teilproben von 1,5 mL, 3 mL, 6 mL, 18 mL und 54 mL jeweils mit deionisiertem Wasser auf 100 mL aufgefüllt wurden. Die Böden wurden nach Zugabe der Chrom(VI)-Aufstockungslösungen jeweils auf eine Feuchte von ca. 60 % WHKmax, die sich für biologische Prüfungen bewährt hat, eingestellt.

Die für alle Replikate und Prüfungen notwendige Bodenmenge pro Gehaltsstufe wurde jeweils in einem Ansatz hergestellt. Der eingestellte Chrom(VI)-Gehalt (im Folgenden als Nominalkonzentration bezeichnet) wurde analytisch überprüft (Bezeichnung: analytische Konzentration bzw. Gehalt). Hierzu wurde das lösliche Chrom(VI) nach DIN 19734 bestimmt.

10.5.2 Nitrifikation (Potenzielle Ammoniumoxidation)

Die Bestimmung der potenziellen Ammoniumoxidation in den Böden erfolgte nach der Methode von Kandeler (zitiert in Schinner et al. 1993) unter Zusatz von Ammoniumsulfat. Als Maßdiente die Bildung von Nitrit aus Ammonium. Die Weiteroxidation des Nitrit wurde durch den Zusatz von Natriumchlorat gehemmt. 25 g des Bodens (TM) wurden in Erlenmeyerkolben mit Ammonium- und Natriumchlorat-Lösung versetzt und unter Schütteln bei 25°C inkubiert. Nach 2 und 6 Stunden wurden je 10 ml der Bodensuspension entnommen und mit KCl-Lösung versetzt. Nach Filtration erfolgte die Nitritbestimmung. Die fünf abgestuften Chrom(VI)-Gehalte und die Kontrollen wurden in jeweils vier Parallelen untersucht. Es wurde Boden eingesetzt, der 14 Tage mit Chrom(VI) inkubiert worden war.

Für die Auswertung wurden die Messdaten der Kontrollproben gemittelt und von den Daten der aufgestockten Proben subtrahiert. Aus den pro Gehaltsstufe jeweils vier Umsatzraten der vierstündigen Inkubation ($t_6 - t_2$) wurden die Mittelwerte mit Standardabweichungen berechnet.

10.5.3 Wachstumshemmung bei höheren Pflanzen

Die Prüfung erfolgte auf Grundlage der Prüfrichtlinie OECD 208 (1984) bzw. DIN ISO 11269-2 (1997). Als Testgefäße dienten Kunststofftöpfe mit einem Durchmesser von 9 cm, die am Boden mit einem Loch versehen waren. Hierdurch wurde ein Glasfaserdocht geführt, dessen oberes Ende sich an der Oberfläche des Testsubstrates befand, während das andere Ende in ein Vorratsgefäß mit Wasser eingetaucht war. Für jeden Testgehalt wurden separate Wassergefäße aufgestellt.

Von jedem Boden wurden nach Einstellung auf die erforderliche Feuchtigkeit pro Testgefäß jeweils 280 g (bezogen auf die Trockenmasse) eingefüllt. Für jede Gehaltsstufe wurden jeweils vier Parallelen angesetzt. In die Gefäße wurden jeweils 10 gleich große Samen eingebracht und bei 20°C, ca. 8000 Lux und einem Tag-/Nachtrhythmus von 16 / 8 h inkubiert. Mit Auflaufen von 50 % der in das unbelastete Substrat (Borstel-Boden bzw. IUCT-Boden) eingebrachten Samen wurde der Testbeginn festgesetzt. 14 Tage nach Testbeginn erfolgte die Bestimmung des Frischgewichtes (FG) der oberirdischen Teile, indem die Sprosse direkt an der Substratoberfläche abgeschnitten wurden.

Als Saatgut wurde verwendet:

Avena sativa (Hafer), Bezugsquelle: Saatgutzücherei Nückel, Schmallenberg.

Tausendkorngewicht: 54,42 g, Keimfähigkeit: 94 %.

Brassica rapa (Stoppelrübe), Bezugsquelle: Saatguthandel Hennecke & Co, Schmallenberg,

Tausendkorngewicht: 45,92 g, Keimfähigkeit: 92 %.

10.5.4 Akute Toxizität bei *Eisenia fetida*

Die Untersuchung der akuten Toxizität bei *Eisenia fetida* erfolgte nach der Vorschrift ISO 11268-1. Als Testorganismen wurden mindestens zwei Monate alte Regenwürmer der Spezies *Eisenia fetida* mit einem Clitellum und einer Frischmasse von 300 - 600 mg verwendet. Im Test betrug

der Gewichtsunterschied zwischen allen Würmer eines Ansatzes (zu beurteilender Boden und Kontrolle) an Tag 0 nicht mehr als 100 mg, der Altersunterschied nicht mehr als 4 Wochen. Als Kontrollboden wurde das Originalregenwurmtestsubstrat (OECD-Erde) nach ISO 11268-1 verwendet.

Alle Ansätze wurden als Dreifach-Parallelen durchgeführt. Der Boden wurde auf 60 % seiner maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt. Dann wurde der pH-Wert gemessen und die Menge an Boden bestimmt, die benötigt wurde, um in den Gefäßen eine Füllhöhe von 5 - 6 cm zu erhalten (Glasschalen mit einer Oberfläche von ca. 200 cm²). Der Boden wurde mit so viel feuchtem Dung vermischt, dass in den Gefäßen eine Menge von 5 g trockenem Dung pro 500 g Bodentrockenmasse vorlag. Anschließend wurden die Proben locker in die Gefäße gefüllt (Füllhöhe ca. 5 - 6 cm). Zusätzlich wurde in jeden Behälter 5 g trockenes Futter (Dung) auf die Bodenoberfläche gegeben und mit 5 - 6 ml Trinkwasser befeuchtet.

Pro Gefäß wurden 10 Regenwürmer auf das Bodenmaterial gegeben, die Behälter mit Glasscheiben luftdurchlässig abgedeckt und inkubiert ($20 \pm 2^\circ\text{C}$; Beleuchtungsstärke: 400 - 800 Lux; Tag-/Nacht-Rhythmus von 16 / 8 h). Einmal pro Woche wurde der Wassergehalt kontrolliert, der Wasserverlust ausgeglichen und die Würmer nach Bedarf mit befeuchtetem Dung gefüttert. Nach 14 Tagen wurden Anzahl und Gewicht der Würmer bestimmt.

10.5.5 Auswertung

Für alle Prüfungen wurde aus den Daten der Replikate pro Gehaltsstufe der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse werden in Prozent der Kontrolle oder als Prozent Hemmung ausgedrückt. Mit den Mittelwerten wurden Konzentrations-Effekt-Kurven erstellt und mittels des Probit-Verfahrens (Finney 1984, Diem and Lentner 1975) die EC_{10} - und EC_{50} -Werte errechnet.

11 Überprüfung und Validierung der Analysenmethode für Chrom(VI)

Die Untersuchungen sollen ergänzende Aussagen zur Einsetzbarkeit und Zuverlässigkeit der analytischen Methode nach DIN 19734 liefern. Trotz der inzwischen erfolgten Normung der Methode erschienen ergänzende Untersuchungen sinnvoll, wobei insbesondere die folgenden Punkte behandelt werden sollten:

- Auswertung vorliegender Erfahrungen zur Chrom(VI)-Analytik in Böden.
- Überprüfung des Einflusses der Probenvorbereitung (insbesondere hinsichtlich feuchter bzw. getrockneter Proben).
- Absicherung der Chrom(VI)-Bestimmung mit einer alternativen Methode.

11.1 Auswertung vorliegender Erfahrungen zur Chrom(VI)-Analytik in Böden

11.1.1 Auswertung der Literatur

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Publikationen zum Thema Chrom in Böden erschienen. Die wichtigsten dieser Publikationen wurden im Hinblick auf die dort zur Bestimmung von Chrom(VI) angewandte Analytik ausgewertet.

Amerikanische Publikationen setzen zumeist die in den USA von der E.P.A vorgeschriebene Methode 3060A ein, bei der das gesamte im Boden vorliegende Chrom(VI) erfasst werden soll (US E.P.A. 1996a). Hierzu wird eine Heißextraktion mit alkalischer Hydrogencarbonatlösung eingesetzt. Die Bestimmung des gelösten Chromats kann dann z.B. kolorimetrisch bzw. photometrisch (Methode 7196A, US E.P.A. 1992; analog zur DIN 19734 mit Diphenylcarbazid) oder ionenchromatografisch (Methode 7199, US E.P.A. 1996b) erfolgen. So wurde die Methodenkombination 3060A/7196A z.B. von James und Mitarbeitern für verschiedene Untersuchungen eingesetzt (James 1994, James et al. 1995, James 1996).

In einer Arbeit von Kozuh et al. (2000) wird die Oxidation von Chrom(III) aus Gerbereiabfllen zu Chrom(VI) in Böden beschrieben. Ähnliche Beobachtungen waren schon in einer früheren Arbeit dargestellt worden (Milacic und Stupar 1995). Die Extraktion des austauschbaren (exchangeable) Chroms erfolgte jeweils mit einer phosphatgepufferten Lösung, die auf den pH-Wert des Bodens eingestellt wurde (2 g Boden, 20 mL Puffer, 30 min). Der Gesamt-Chromgehalt wurde dann mittels Flammen- oder Graphitrohr-AAS bestimmt. Die Chrom(VI)-Bestimmung erfolgte photometrisch, durch Ionenpaar-HPLC oder durch Extraktion von Chrom(VI)-HCl-Komplexen mit Methylisobutylketon und anschließende Flammen-AAS-Messung.

Zudem wurden von mehreren Arbeitsgruppen Chrom(III)-Oxidationen an verschiedenen Modellmatrices untersucht. Buerge und Hug (1999) untersuchten z.B. die Reduktion von löslichem

Chrom(VI) durch Eisen(II) an Mineral- und Bodensuspensionen. Die Bestimmung von Chromat wurde photometrisch durchgeführt (Multikomponenten-Anpassung der UV-Vis-Spektren). Auf weitere Literaturstellen wird hier nicht eingegangen, da die Relevanz für die hier durchgeführten Untersuchungen gering ist.

Eine umfassende Zusammenstellung zur Chrom-Analytik in Böden ist in einem Review-Artikel von Marques et al. (1998) zu finden. Generell werden alkalische Extraktionslösungen für Chrom(VI) bevorzugt. Häufig angewandte Bestimmungsmethoden für Chrom(VI) sind die photometrische Bestimmung (mit Diphenylcarbazid analog zur DIN 19734), AAS-Messungen, HPLC-Trennung gekoppelt mit diversen Detektoren (z.B. Graphitrohr-AAS, ICP-OES) sowie polarografische Bestimmungen.

11.1.2 Auswertung eigener Erfahrungen mit der DIN 19734

Zunächst sollen hier die bisherigen Erfahrungen mit der im Vorläufervorhaben (Rüdel 1998) entwickelten analytischen Methode zur Bestimmung von Chrom(VI) neben Chrom(III) im Boden im Hinblick auf die Validität des Verfahrens zusammengestellt werden.

In Tabelle 3 sind repräsentative Daten der Kalibrierungen für die photometrische Bestimmung von Chrom(VI) aufgelistet und Abbildung 1 zeigt eine repräsentative Kalibriergerade. Die Daten lassen eine über lange Zeit hohe Reproduzierbarkeit erkennen.

Dagegen kann der vorgeschaltete Schritt zur photometrischen Bestimmung, die Bodenextraktion, eine höhere Störanfälligkeit aufweisen. Insbesondere können Matrixbestandteile wie Huminstoffe oder bei Altlasten auch eventuell vorhandene Farbstoffe stören.

Tabelle 3: Daten verschiedener Kalibrierungen für die photometrische Bestimmung von Chrom(VI) in Bodenextrakten nach DIN 19734.

Kalibrierungsdatum	Steigung der Kalibriergerade [L/mg]	y-Achsen-Schnittpunkt der Kalibriergerade [Extinktion]	Korrelationskoeffizient (r^2)	Kalibrierbereich Chrom(VI) [mg/L]
1996-06-18	0,8177	-0,0058	0,9995	0,10 – 1,00
1998-07-06	0,8111	-0,0007	0,9999	0,05 – 0,75
1999-01-12	0,8015	0,0059	0,9999	0,10 – 1,00
1999-04-07	0,8117	0,0025	1,0000	0,10 – 1,00
1999-11-04	0,8187	0,0015	0,9997	0,10 – 1,00
2000-03-02	0,8139	0,0007	0,9999	0,05 – 0,75

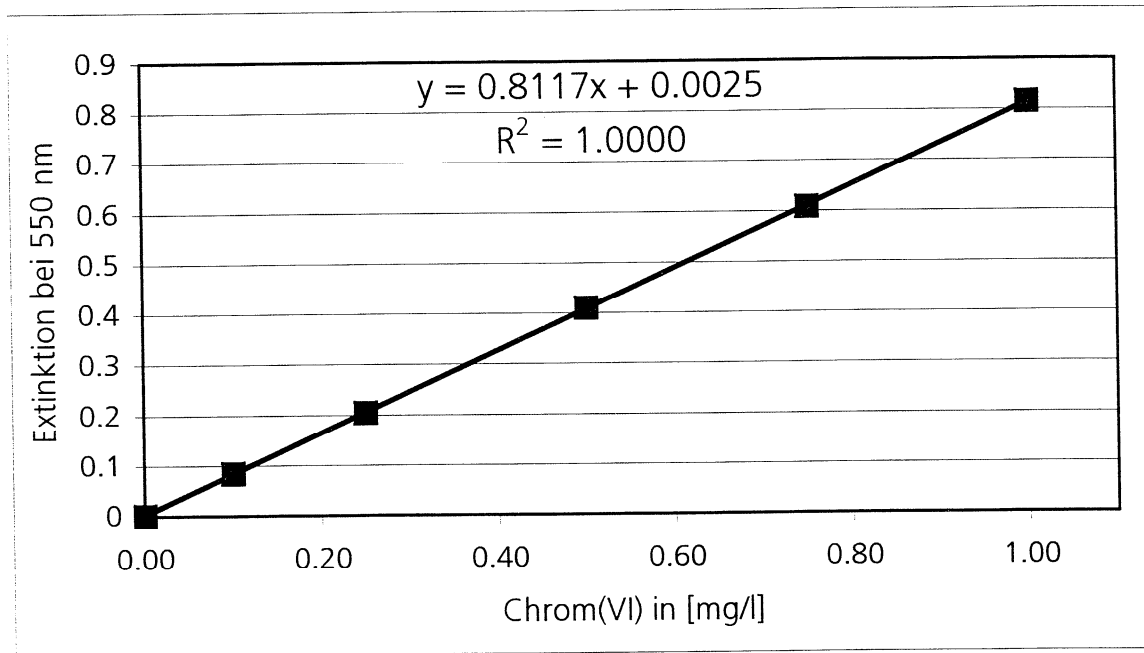


Abbildung 1: Typische Kalibriergerade für die photometrische Bestimmung von Chrom(VI) nach DIN 19734 (Extinktionen von Standardlösungen).

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden aus den Kalibrierungsdaten nach DIN 32645 ermittelt. Hierbei wurde nur die photometrische Endbestimmung berücksichtigt (Abbildung 1: typische Kalibriergerade für die photometrische Bestimmung). Umgerechnet auf den Boden- gehalt typischer Böden ohne störende Matrixstoffe ergibt sich ein Messbereich von 0,9 mg/kg Chrom(VI) (Bestimmungsgrenze) bis zu ca. 20 mg/kg Chrom(VI), wenn 10 mL Bodenextrakt für die Bestimmung eingesetzt werden (ausgehend von 10 g Boden nach DIN 19734). Die Nach- weisgrenze wurde unter diesen Bedingungen zu 0,4 mg/kg Chrom(VI) ermittelt. Bei Einsatz von nur 1 mL Bodenextrakt sind maximale Bodengehalte von 200 mg/kg Chrom(VI) zu erfassen und bei Einsatz von 20 mL Bodenextrakt kann die Bestimmungsgrenze auf 0,4 mg/kg Chrom(VI) reduziert werden (Nachweisgrenze 0,1 mg/kg Chrom(VI)).

11.1.3 Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Böden

Eine Reihe von Untersuchungen erfolgte an Böden, die im Rahmen einer Kooperation von osteuropäischen Partnern zur Verfügung gestellt wurden. Hierbei sollte vor allem überprüft werden, ob in anderen Regionen Europas die Chrom(VI)-Gehalte in unbelasteten Böden ähnlich niedrig sind wie die in Deutschland gefundenen. So wurden vier ungarische Böden untersucht, die von der BFNTÁ (Budapester Hauptstädtische Pflanzen- und Bodenschutzstation) in Form luftgetrockneter Proben zur Verfügung gestellt worden waren.

Für diese Proben waren durch die BFNTÁ Gesamt-Chromgehalte im Salpetersäure/Wasserstoff- peroxid-Auszug sowie Chrom(VI)-Gehalte nach einer ungarischen Methode bestimmt worden. Die Daten sind in Tabelle 4 den Chrom(VI)-Gehalten nach DIN 19734 gegenübergestellt wor-

den, die teilweise durch die BFNTÁ sowie am Fraunhofer-IUCT bestimmt wurden. Die ungarische Norm MSZ 21470-50:1998, die für schlammartige Proben entwickelt wurde, sieht die photometrische Chrom(VI)-Bestimmung nach einer alkalischen Extraktion bei 90 – 95°C vor (analog zur oben erwähnten US E.P.A.-Methodenkombination 3060A/7196A; US E.P.A. 1996a, 1992). In Zusatzversuchen wurde die Wiederfindung von Chrom(VI) in diesen Böden untersucht (siehe Tabelle 5).

Tabelle 4: Untersuchungen ungarischer Bodenproben. Die Bestimmungen des Gesamt-Chromgehalts, des pH-Werts, des Humus-Gehalts und des Chrom(VI)-Gehalts nach einer ungarischen Norm wurden durch die BFNTÁ durchgeführt. Die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 erfolgte sowohl durch die BFNTÁ als auch am Fraunhofer-IUCT.

Boden	Bodenart	Gesamt-Chrom-gehalt #§	Chrom(VI)-Gehalt nach ungarischer Norm / nach DIN 19734 §	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 *	pH (H ₂ O) §	Humus-Gehalt §
I 01 09	Grober Sand	9,6 mg/kg	< 0,1 mg/kg / < 0,1 mg/kg	< 0,5 mg/kg	5,6	0,5 %
I 30 09	Lehm	32,6 mg/kg	< 0,1 mg/kg / n.b.	< 0,5 mg/kg	7,5	7,6 %
I 46 09	Schwerer Ton	48,7 mg/kg	1,8 mg/kg / 1,38 mg/kg	< 0,5 mg/kg	7,5	4,2 %
I 50 09	Schwerer Ton	48,5 mg/kg	0,1 mg/kg / 1,22 mg/kg	< 0,5 mg/kg	5,4	3,5 %

im Salpetersäure/Wasserstoffperoxid-Auszug; § Bestimmung durch BFNTÁ; * Bestimmung durch Fraunhofer-IUCT; n.b. nicht bestimmt.

Tabelle 5: Untersuchungen zur Wiederfindung von zugegebenem Chrom(VI) in ungarischen Bodenproben. Gegenüberstellung der Ergebnisse der Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 durch die BFNTÁ und am Fraunhofer-IUCT.

Bodencode	Untersuchungen der BFNTÁ		Untersuchungen am Fraunhofer-IUCT	
	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734	Wiederfindung von 18 mg/kg Cr(VI)#	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734	Wiederfindung von 10 mg/kg Cr(VI)\$
I 01 09	n.b.	30 %	< 0,5 mg/kg	75 %
I 30 09	n.b.	12 %	< 0,5 mg/kg	40 %
I 46 09	1,4 mg/kg	13 % (7 %*)	< 0,5 mg/kg	23 %
I 50 09	1,2 mg/kg	n.b.	< 0,5 mg/kg	18 %

#, der Boden wurde nach Zugabe einer Kaliumdichromat-Lösung getrocknet; \$, die Extraktion erfolgte 5 Minuten nach Zugabe einer Kaliumdichromat-Lösung; * Zugabe von 10 mg/kg Chrom(VI); n.b. – nicht bestimmt.

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Chrom(VI)-Wiederfindung sind nicht direkt vergleichbar. Bei den Untersuchungen der BFNTÁ wurde der Boden nach Zugabe der Kaliumdichromat-Lösung getrocknet. Hierdurch bestand über längere Zeit die Möglichkeit der Reduktion von Chromat z.B. durch Humusanteile im Boden bzw. durch Festlegung von Chromat z.B. durch Anionenaustausch an der Bodenmatrix. Allerdings ergibt sich eine gewisse Korrelation der Wiederfindungsraten mit dem Humus-Gehalt der Bodenproben: der Boden mit der Bezeichnung I 01 09 wies den geringsten Humusgehalt auf und zeigt bei beiden Verfahren die höchste Wiederfindung. Die Böden I 30 09 und I 46 09 zeigten bei beiden Verfahren geringere Wiederfindungen des zugegebenen Chrom(VI) und wiesen Humus-Gehalte von 7,6 % bzw. 4,2 % auf. Die Ursache der Differenzen zwischen den beiden Labors in den Ergebnissen der Bestimmungen nach DIN 19734 konnten nicht erklärt werden.

Ferner wurde eine Reihe von russischen Böden untersucht. Es handelte sich dabei um Böden aus der Region Gatchina (Tabelle 6). Bestimmt wurden die Schwermetallgehalte im Königswasserauszug sowie der Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 (ohne die Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung zur Verhinderung von Störungen durch oxidative oder reduktive Matrixkomponenten). Alle Böden wiesen nur geringe Gesamt-Chromgehalte auf, wobei in keiner Probe der Chrom(VI)-Gehalt oberhalb der Bestimmungsgrenze lag. In den Proben waren teilweise die Gehalte an Zink (Gatchina 6 und 9), Blei (Gatchina 9) oder Kupfer (Gatchina 13) hoch. Allerdings liegen keine weiteren Informationen vor, inwieweit die Belastung anthropogen oder geogen sind. Legt man die Vorsorgewerte des deutschen BBodSchG zu Grunde, dann liegen fast alle Kupfer- und Zinkgehalte darüber (Vorsorgewert Kupfer: je nach Bodenart 60, 40 bzw. 20 mg/kg; Vorsorgewert Zink: je nach Bodenart 60, 150 bzw. 200 mg/kg; Bezug: Trockenmasse). Dagegen lagen alle Chromgehalte unter den entsprechenden Vorsorgewerten (je nach Bodenart 100, 60 bzw. 30 mg/kg).

Tabelle 6: Untersuchungen russischer Bodenproben. Die Bestimmungen des Schwermetallgehalte nach DIN 38405 E22 erfolgte im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466. Chrom(VI) wurde nach DIN 19734, aber ohne die Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung, bestimmt. Alle Angaben bezogen auf die Trockenmasse.

Boden	Cr(VI) mg/kg	Cr gesamt mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
Gatchina 1	< 0,3	16	< 7	< 7	32	8.5	63	177
Gatchina 6	< 0,3 < 0,3#	18	< 7	< 7	46	12	32	530
Gatchina 9	< 0,3	15	< 7	< 7	61	10	619	399
Gatchina 13	< 0,3	24	< 7	< 7	170	15	24	131
Gatchina 15	< 0,3	15	< 7	< 7	69	11	70	154

Bestimmung nach DIN 19734 mit Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung; Angaben mit <-Werten: Messwert unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze.

11.1.4 Auswertung der Erfahrungen von anderen Institutionen mit der DIN 19734

Im Rahmen der Implementierung der DIN 19734 wurden auch von der Versuchsanstalt Kamperhof verschiedene Untersuchungen durchgeführt (Dr. Rex, persönliche Mitteilung). Insbesondere wurden Vergleichsuntersuchungen mit der von der Versuchsanstalt Kamperhof entwickelten Methode zur Bestimmung von Chrom(VI) in Düngern und Böden (Munk 1990) durchgeführt. Diese Methode beruht auf der atomspektroskopischen Bestimmung von mit Phosphatpuffer bei pH 7,2 extrahiertem Chrom(VI), nachdem eventuell extrahiertes lösliches Chrom(III) gefällt wurde. In der Originalvorschrift wird darauf hingewiesen, dass organische Chrom(III)-Komplexe, die eventuell mit aus dem Boden extrahiert werden, stören können (Vortäuschen einer höheren Chrom(VI)-Konzentration im Extrakt). Für diesen Fall wird in der Vorschrift auf die photometrische Bestimmung nach DIN 38405 / DEV D24 verwiesen. Die Unterschiede der Kamperhof-Methode zur DIN 19734 bestehen in folgenden Punkten:

- keine Berücksichtigung oxidierender/reduzierender Begleitstoffe,
- lange Standzeit nach Extraktion (16 h),
- neutrale statt alkalischer Extraktion,
- Flammen-AAS-Bestimmung von Chrom im Extrakt gegenüber der photometrischen Bestimmung von Chrom(VI) mit Diphenylcarbazid.

Bei den Vergleichsuntersuchungen, u.a. im Rahmen des Ringversuchs im Vorläufervorhaben (Rüdel 1998), wurden von der Versuchsanstalt Kamperhof bei den mittels Flammen-AAS bestimmten Chrom(VI)-Gehalten bis zu 30 % höhere Werte gefunden (hier war nur die End-

bestimmung unterschiedlich, da die Extrakte nach DIN 19734 hergestellt wurden). Bei weiteren Untersuchungen der Versuchsanstalt Kamperhof an drei anderen Böden wurden aber auch bis zu 30 % niedrigere Chrom(VI)-Gehalte im Vergleich zur DIN 19734 gefunden (Dr. Rex, persönliche Mitteilung). Die Wiederfindungen von aufgestocktem Chrom(VI) lagen bei 96 % (photometrisch analog DIN 19734) und 103 % (AAS-Messung der Extrakte), bei den weiteren Untersuchungen bei 66 - 100 % (DIN 19734), 72 - 96 (Extrakt nach DIN 19734, aber AAS-Bestimmung), 92 - 99 % (Methode nach Munk) bzw. 78 - 97 % (Methode nach Munk, aber photometrische Bestimmung). Insgesamt fällt die Bewertung dieser Ergebnisse schwer, da keine eindeutigen Trends vorliegen, sondern anscheinend die spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Bodens das Ergebnis unterschiedlich beeinflussen können.

Weitere Untersuchungen wurden gemeinsam von der Fa. Aquatechnik GmbH (Herr Maas) und der Fa. Biomar GmbH (Frau Dr. Albrecht) vorgelegt. Die Autoren schlagen für die Extraktion des löslichen Chrom(VI) aus dem Boden die Eluatherstellung nach DIN 38414 / DEV S4 vor. Das S4-Verfahren wurde für die Elution von Schlämmen und Sedimenten entwickelt. Durch die Extraktion mit deionisiertem Wasser wird die Bodenstruktur verändert (starker Unterschied zur Ionenstärke der natürlichen Bodenlösung). Außerdem ist die lange Extraktionsdauer (24 h) gemäß S4-Vorschrift vor der Bestimmung nach DIN 38405 D24 sowie die zusätzliche Absetzzeit (2 h) als kritisch anzusehen. In diesem Zeitraum können oxidierende oder reduzierende Stoffe aus dem Boden, evtl. auch mit gelöstem Luftsauerstoff, zu einer Veränderung des im Boden vorliegenden Chrom(III)/Chrom(VI)-Verhältnisses führen (mögliche Oxidations-/Reduktionsmechanismen siehe z.B. James et al. 1997; siehe auch Kapitel 7). Die lange Extraktionszeit erscheint gerade unter dem Aspekt kritisch, dass während der Extraktion gemäß S4-Protokoll der pH-Wert nicht kontrolliert wird (die Pufferzugabe erfolgt erst vor der Absetzphase). Der pH-Wert stellt sich allein in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Bodens ein. Bei niedrigen pH-Werten (< 5,5) kann vermehrt Chrom(III) in Lösung gehen (James 1994), das dann potenziell für Oxidationen verfügbar ist bzw. später wieder abgetrennt werden muss. Bei pH-Werten zwischen 6 und 7 kann sowohl Chrom(III) oxidiert als auch Chrom(VI) reduziert werden; alkalische pH-Werte inhibieren diese Reaktionen vermutlich (James 1996). Bei niedrigen pH-Werten dominiert die Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III). Außerdem werden Chromat-Ionen bei pH-Werten unterhalb von 7 verstärkt an Eisen-, Mangan- und Aluminiumhydroxide der Bodenmatrix adsorbiert (Scheffer/Schachtschabel 1998). Aus diesen Gründen wird bei der Extraktion nach DIN 19734 der pH-Wert der Bodensuspension vor der Extraktion auf $8,0 \pm 0,2$ eingestellt. Bei Vergleichsmessungen wurden nach Angaben von Maas und Albrecht mit beiden Methoden unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Während nach DIN 19734 nur geringe Chrom(VI)-Gehalte bestimmt wurden (0,25 – 2,1 mg/kg) wurden beim Vorgehen nach S4 und D24 Chrom(VI)-Gehalte von 0,76 bis 57,9 mg/kg gefunden. Die Werte lagen um Faktoren von 3 bis 30 höher. Weiterhin zeigten Vergleiche zwischen der Bestimmung nach DIN 19734 ohne Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung ähnliche Ergebnisse wie die Methodenkombination S4/D24. Dies zeigt, dass zumindest eine Extraktionszeit von 30 min ausreichend zu sein scheint.

Auch die Unterschiede zwischen den Ergebnissen bei der Bestimmung nach DIN 19734 mit und ohne Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung waren groß (Faktor 7 – 34). Da jedoch keine Wiederfindungsbestimmungen von Chrom(VI) und Chrom(III) durchgeführt wurden, sind die Ergebnisse insgesamt schwer zu interpretieren.

Prinzipiell sind aber nicht unbedingt ähnliche Ergebnisse zu erwarten, da bei beiden Verfahren operational definierte Ergebniswerte erhalten werden (Zitat aus DIN 19734, Abschnitt 3.1: "Chrom(VI)-Gehalt: Gehalt an löslichem Chrom(VI), erhalten nach DIN 19734..."). Deshalb sollten bei derartigen Methoden möglichst Wiederfindungsexperimente (Aufstockungen, "Standardadditionen") durchgeführt werden, um Hinweise auf die Plausibilität der Ergebnisse erhalten. Für das Verfahren nach DIN 19734 wurden solche Untersuchungen vor der Normung u.a. im Rahmen eines Ringversuchs durchgeführt (Rüdel 1998).

11.2 Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf das Ergebnis der Analysen nach DIN 19734

11.2.1 Einfluss der Probenvorbereitung

Zur Überprüfung des Einflusses der Probenvorbereitung auf das Ergebnis der Bestimmung von löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 wurden orientierende Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde ein Altlast-Boden verwendet, der bereits für das Vorläufervorhaben zur Verfügung stand (Bezeichnung: BAM Altlast-Boden; 730 mg/kg Chrom im Königswasserauszug).

Die hier erzielten Analysenergebnisse sind nicht direkt mit denen aus dem Vorläufervorhaben vergleichbar, da einerseits der Boden sehr inhomogen ist und für die neuen Untersuchungen eine andere Teilprobe eingesetzt wurde. Andererseits kann die Lagerung über ca. 2 Jahre Einfluss auf die Stabilität der Chrom-Spezies gehabt haben. Zunächst wurde der Boden gemäß DIN 19734 im lufttrockenen Zustand auf den Chrom(VI)-Gehalt untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Chrom(VI)-Gehalt bei 144 mg/kg lag (bei der Untersuchung Anfang 1997 wurden 111 mg/kg Chrom(VI) nachgewiesen; Bezug für alle Daten ist die Trockenmasse). Außerdem wurden Aufstockungsversuche mit Chrom(III) und Chrom(VI) durchgeführt.

Weitere Chrom(VI)-Analysen der Teilprobe wurden mit unterschiedlichen Vorbehandlungen durchgeführt (zusätzlich jeweils Aufstockungsversuche mit Chrom(III) und Chrom(VI)). Der Boden wurde zunächst befeuchtet und dann jeweils über Nacht wie angegeben behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Anscheinend hatte keine der Vorbehandlungen des untersuchten Bodens einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis. Alle Chrom(VI)-Gehalte lagen im Bereich von $\pm 10\%$ des Chrom(VI)-Gehalts des lufttrockenen Bodens. Diese Streuung ist aber allein schon durch die Inhomogenität des Bodens erklärbar. Der größte Unterschied zeigte sich nach der Trocknung bei 105°C.

Tabelle 7: Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 in Abhängigkeit von der Boden-Vorbehandlung (BAM Altlast-Boden). Das Ergebnis wird bezogen auf die Bodentrockenmasse angegeben.

Vorbehandlung	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734	Chrom(VI)-Gehalt nach Chrom(VI)-Aufstockung (% Wiederfindung des zugegebenen Chrom(VI))	Chrom(VI)-Gehalt nach Chrom(III)-Aufstockung (% Wiederfindung des endogenen Chrom(VI))
Boden luftgetrocknet	144 mg/kg	150 mg/kg (60 %)	124 mg/kg (86 %)
Boden feucht	147 mg/kg	139 mg/kg (0 %)	117 mg/kg (80 %)
Boden angefeuchtet/ luftgetrocknet	142 mg/kg	155 mg/kg (130 %)	130 mg/kg (92 %)
Boden angefeuchtet/ bei 40°C getrocknet	149 mg/kg	156 mg/kg (70 %)	128 mg/kg (86 %)
Boden angefeuchtet/ bei 105°C getrocknet	133 mg/kg	143 mg/kg (100 %)	127 mg/kg (95 %)

Deutlichere Unterschiede als zwischen den Chrom(VI)-Gehalten zeigen sich bei der Untersuchung der Wiederfindung von zugegebenem Chrom(VI). So wurde im feuchten Boden kein Chrom(VI) wiedergefunden, während die Wiederfindung sonst zwischen 60 und 130 % lag. Auffallend und nicht zu erklären ist, dass bei allen Proben nach Chrom(III)-Aufstockung der bestimmte Chrom(VI)-Gehalt niedriger lag als beim Boden ohne Zugabe (nur 80 – 95 % Wiederfindung des endogenen Chrom(VI)).

Weitere Untersuchungen zu dieser Thematik wurden an den beprobten chrombelasteten Böden durchgeführt. Hierzu wurden einige der Bodenproben, die zunächst feldfrisch untersucht worden waren, auch nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und Sieben auf eine Korngröße < 2 mm untersucht (Tabelle 8). Dies entspricht der Vorgabe der DIN 19734.

Tabelle 8: Einfluss der Trocknung auf das Ergebnis der Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734. (Angaben in Klammern: Bestimmungszeitraum).

Boden	Chrom(VI)-Gehalt [mg/kg TG] Bestimmung feucht	Chrom(VI)-Gehalt [mg/kg TG] Bestimmung lufttrocken
SI 1.3	5,7 (3/1999)	5,2 (11/1999)
BFT 1.2	38,0 (3/1999)	39,7 (11/1999)
Testboden 1	1,1 / 0,5# (1/2000)	0,8 (2/2000)
Testboden 2	28,4 / 24,9# (1/2000)	27,8 (2/2000)

Doppelbestimmungen.

Bei den hier untersuchten Böden konnte im Ergebnis der Bestimmung nach DIN 19734 kein signifikanter Unterschied zwischen der Verwendung von luftgetrocknetem Boden und dem direktem Einsatz des feldfrischen Bodens festgestellt werden. Die Abweichungen zwischen den zwei Bestimmungen bei den Testböden im Januar 2000 sind mit einer nicht ausreichenden Homogenisierung der Böden zu erklären. Die Böden konnten erst nach dem Trocknen gründlich homogenisiert werden.

Fazit: Als Ergebnis der hier durchgeführten Untersuchungen lässt sich festhalten, dass die Probenvorbereitung hinsichtlich Bodenfeuchte/Bodensiebung anscheinend nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Bestimmung des löslichen Chrom(VI) nach DIN 19734 hat. Allerdings können sich Unterschiede bei der Bestimmung der Wiederfindung von aufgestocktem Chrom(VI) zeigen.

11.2.2 Einfluss der Anwesenheit von Manganverbindungen

Weiterhin wurden Untersuchungen zum Einfluss von Manganverbindungen auf die Wiederfindung von Chrom(VI) durchgeführt. Manganverbindungen sind beispielsweise nach James (1996) in der Lage, Chrom(III) zu Chrom(VI) zu oxidieren.

Die Untersuchungen hier wurden mit dem Boden Weinheim durchgeführt, der durch die langjährige Behandlung mit Gerbereischlamm größere Mengen an Chrom(III) enthält. Die Messung des Chrom(VI)-Gehalts erfolgte nach DIN 19734 mit luftgetrockneten Boden. Mangan(IV)-oxid wurde in fester Form zugegeben. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 9 aufgeführt. Das im Boden nach DIN 19734 bestimmte Chrom(VI) wird hier als endogenes Chrom(VI) bezeichnet (im Unterschied zum aufgestockten Chrom(VI)).

Tabelle 9: Einfluss von Manganverbindungen auf die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 (Boden Weinheim). Das Ergebnis wird bezogen auf die Bodentrockenmasse angegeben. Endogenes Chrom(VI): im Boden bereits enthaltenes Chrom(VI).

Ansatz	Chrom(VI)-Gehalt	Wiederfindung: endogenes Chrom(VI)	Wiederfindung: zugegebenes Chrom(VI)
Weinheim-Boden (n = 2)	3,3 ± 0,5 mg/kg	100 %	-
Weinheim-Boden, aufgestockt mit 10 mg/kg Chrom(VI)	12,8 mg/kg	100 %	95 %
Weinheim-Boden aufgestockt mit 500 mg/kg Chrom(III)	3,7 mg/kg	112 % (< 0,1 % oxidiert)#	-
Weinheim-Boden mit 10 mg MnO ₂ (n = 2)	3,3 ± 0,5 mg/kg	100 %	-
Weinheim-Boden mit 10 mg MnO ₂ , aufgestockt mit 10 mg/kg Chrom(VI)	13,2 mg/kg	100 %	99 %
Weinheim-Boden mit 10 mg MnO ₂ , aufgestockt mit 500 mg/kg Chrom(III)	6,4 mg/kg	194 % (0,6 % oxidiert)#	-

prozentuale Angabe des zugegebenen Chrom(III), das oxidiert wurde (500 mg/kg = 100 %).

Es zeigte sich, dass es im untersuchten Boden in Anwesenheit von Manganverbindungen zur Oxidation von Chrom(III) kam. Allerdings schien nur das leicht verfügbare Chrom(III), das frisch zugegeben worden war, oxidierbar. Das schon in relativ hohem Gehalt im Boden vorliegende Chrom(III) (ca. 2500 - 3900 mg/kg TM) wurde anscheinend nicht oxidiert.

Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse ähnliche Befunde aus Modellversuchen der Arbeitsgruppen von James und Stupar. Nach James et al. (1997) haben eine Reihe von Untersuchungen gezeigt, dass frisch gefälltes Chrom(III) in Böden in Anwesenheit von Manganverbindungen oxidiert wurde, während bei den Gehalten an gealtertem Chrom(III) unter gleichen Bedingungen keine Veränderungen zu beobachten waren. Milacic und Stupar (1995) hatten die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) auch in Feldversuchen nachgewiesen. Um solche Effekte erkennen zu können, erscheint es sinnvoll, den in der DIN 19734 vorgesehenen Aufstockungsversuch mit Chrom(III) insbesondere bei stark oxidativen Böden durchzuführen (Prognose des Verhaltens von in den Boden eingetragenem Chrom(III)).

11.3 Wiederfindung von Chrom(VI) in chrombelasteten Böden

Bei einer Reihe von Böden wurden Untersuchungen zur Bestimmung der Wiederfindung von Chrom(VI) und bzw. zur Oxidation von Chrom(III) durchgeführt. Diese Vorgehensweise ist nach DIN 19734 vorgesehen, um die Plausibilität der gemessenen Chrom(VI)-Gehalte zu überprüfen. Hierzu wurden nach DIN 19734 Lösungen der entsprechenden Chromsalze hergestellt und kurz vor der Extraktion auf den Boden aufgetropft (Aufstockung entsprechend 10 mg/kg Chrom(VI) bzw. 500 mg/kg Chrom(III); bezogen auf den feuchten Boden). Die Extraktion erfolgte dann ca. 5 min später. Aus dem bestimmten Chrom(VI)-Gehalt wurde dann die Wiederfindung der zugeetzten Chrom(VI)-Menge berechnet (bzw. die Menge an zu Chrom(VI) oxidiertem Chrom(III)). Die Ergebnisse geben Auskunft über eventuelle reduzierende bzw. oxidierende Eigenschaften des zu untersuchenden Bodens (Prüfung, ob Chrom(VI) stabil ist bzw. Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert werden kann). Untersucht wurde in diesem Zusammenhang ein Teil der chrombelasteten Böden, die im Rahmen des Projekts beprobt worden waren (siehe Kapitel 12) sowie die für den Ringversuch ausgewählten Testböden. Die Böden wurden jeweils in feldfeuchtem Zustand mit Chrom(VI) versetzt (Ergebnisse siehe Tabelle 10). Zusätzlich wurden Böden im trockenen Zustand mit Chrom(VI)-Lösung aufgestockt und untersucht (siehe Tabelle 11).

Tabelle 10: Wiederfindung von Chrom(VI) nach DIN 19734 in feldfeuchten Böden. Untersucht wurden exemplarisch einige der chrombelasteten Böden (Vgl. Kapitel 12). Zugegeben wurden 10 mg/kg Chrom(VI) bzw. 500 mg/kg Chrom(III) (bezogen auf das Feuchtgewicht). **Fett** gedruckt: Chrom(VI) im Boden stabil (abgeschätzt auf Basis des Redoxpotenzials und des pH-Werts; vgl. Kapitel 12.3).

Standort	Probe	Gesamt-Chromgehalt [mg/kg FG]	Chrom(VI)-Gehalt [mg/kg FG]	Chrom(VI)-Gehalt nach Chrom(VI)-Aufstockung [mg/kg FG] (% Wiederfindung)	Chrom(VI)-Gehalt nach Cr(III)-Zugabe [mg/kg FG] (% Wiederfindung)
Siegen-Goddelsbach	SI 1.1	306	0,6	8,2 (76 %)	2,8 (0,44 %)
Siegen-Goddelsbach	SI 4	13 ± 3#	0,6	6,2 (56 %)	n.b.
Remscheid	RS 1.1	312 ± 5#	0,4	6,0 (56 %)	0,7 (0,05 %)
Sachsen, Imprägnierwerk	W 1	2130	1240	1320 (106 % §)	1190 (0 %)
Bitterfeld, Chromateiche	BFT 1.1	1290	0,6	9,5 (88 %)	1,6 (0,18 %)
Bitterfeld, Produktion Chromsäure	BFP 1.1	274	0,4	7,5 (71 %)	0,4 (0,02 %)
Bitterfeld, Produktion Chromsäure	BFP 2.2	15,1	< 0,3	6,0 (59 %)\$	n.b.

Fortsetzung Tabelle und Legende: siehe nächste Seite.

Tabelle 10: Wiederfindung von Chrom(VI) nach DIN 19734 in feldfeuchten Böden
(Fortsetzung).

Standort	Probe	Gesamt-Chromgehalt [mg/kg FG]	Chrom(VI)-Gehalt [mg/kg FG]	Chrom(VI)-Gehalt nach Chrom(VI)-Aufstockung [mg/kg FG] (% Wiederfindung)	Chrom(VI)-Gehalt nach Cr(III)-Zugabe [mg/kg FG] (% Wiederfindung)
Genshagen, Rieselfelder	GH 1.1	189	< 0,3	2,0 (18 %)*	< 0,3 (< 0,01 %)
Hagen/Volme, Klärschlammeintrag	HAK 1.1	98,4	0,4	5,9 (56 %)	0,4 (< 0,01 %)
Hagen/Volme Überschwemmungsgebiet	HAÜ 1.1	128 ± < 1#	< 0,3	6,0 (60 %)	0,4 \$ (0,04 %)
Testboden 1	feucht	103	0,4 ± <0,1#	6,0 (56 %)	n.b.
Testboden 2	feucht	2310	19,4 ± 0,3#	28,3 (89,0 %)	n.b.

Doppelbestimmung; \$ Chrom(VI)-Gehalt für die Berechnung: 50 % der Bestimmungsgrenze;

* Störung durch gefärbten Bodenextrakt möglich; § Wiederfindungsberechnung in Bezug auf das gesamte Chrom(VI) im Boden, da die Aufstockungsmenge im Verhältnis zum Gesamtgehalt sehr niedrig war; n.b. - nicht bestimmt.

Tabelle 11: Wiederfindung von Chrom(VI) nach DIN 19734 in lufttrockenen Böden.
Untersucht wurden exemplarisch einige der chrombelasteten Böden sowie unbelastete Böden. Zugegeben wurden 10 mg/kg Chrom(VI) bzw. 500 mg/kg Chrom(III) (bezogen auf das Trockengewicht).

Standort	Probe	Gesamt-Chromgehalt [mg/kg FG]	Chrom(VI)-Gehalt [mg/kg FG]	Chrom(VI)-Gehalt nach Aufstockung [mg/kg FG] (% Wiederfindung)	Chrom(VI)-Gehalt nach Cr(III)-Zugabe [mg/kg FG] (% Wiederfindung)
Boden aus Russland	Gatchina 6	18,1	< 0,3	6,9 (68 %)\$	0,5 (0,07 %)\$
Boden aus Russland*	Gatchina 6	18,1	< 0,3	9,1 (90 %)\$	1,7 (0,31 %)\$
Boden aus Ungarn	I 01 09	9,59 \$\$	< 0,5	7,7 (75 %)\$	n.b.
Boden aus Ungarn	I 30 09	32,6 \$\$	< 0,5	4,3 (40 %)\$	n.b.
Boden aus Ungarn	I 46 09	48,7 \$\$	< 0,5	2,5 (23 %)\$	n.b.
Boden aus Ungarn	I 50 09	48,5 \$\$	< 0,5	2,1 (18 %)\$	n.b.
Testboden 1	lufttrocken	121	0,8 ± <0,1#	6,4 (57 %)	n.b.
Testboden 2	lufttrocken	2972	25,7 ± 0,1#	34,7 (90,0 %)	n.b.
Unbelasteter Boden	Borstel	12	< 0,2	6,8 (67 %)\$	< 0,2 (< 0,1 %)\$

Doppelbestimmung; \$ endogener Chrom(VI)-Gehalt für die Berechnung: 50 % der Bestimmungsgrenze; \$\$ Chrom im Salpetersäure-Wasserstoffperoxid-Auszug; Bestimmung durch BNFTA; * Bestimmung ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung; n.b. - nicht bestimmt.

Die beiden Testböden für den Ringversuch waren sowohl in feuchtem Zustand als auch lufttrocken mit Chrom(VI) versetzt worden. Die Wiederfindung der Chrom(VI)-Aufstockungen waren im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die Unterschiede in den Zahlen in Tabelle 10 und Tabelle 11 beruhen auf dem unterschiedlichen Bezug (unterschiedliches Feuchtgewicht bzw. lufttrockener Boden; auf Trockenmasse bezogen ergeben sich Gehalte von 0,5 bzw. 0,8 mg/kg Chrom(VI) nach DIN 19734 für Testboden 1 und 24,9 bzw. 27,7 mg/kg Chrom(VI) für Testboden 2).

11.4 Überprüfung der Endbestimmung der DIN 19764 mit einer alternativen Methode

Beim Ringversuch, der im Vorläufervorhaben (Rüdel 1998) durchgeführt worden war, hatten zwei Teilnehmer alternative Methoden eingesetzt (Spezies-Bestimmung von Chrom(VI) und Chrom(III) mittels Atomabsorptionsspektrometrie bzw. durch HPLC-Bestimmung). Die Ergebnisse wichen von denen der photometrischen Methode ab (ca. 30 - 40 % höhere Werte, aber Abweichung nicht statistisch signifikant). Die Ergebnisse der HPLC-Methode waren allerdings nicht vergleichbar, da auch eine abweichende Extraktionsmethode benutzt worden war.

Hier sollten nun direkte Vergleichsmessungen zwischen der in der DIN 19734 vorgesehenen photometrischen Chrom(VI)-Bestimmung und einer alternativen Methode durchgeführt werden. Als Vergleichsmethode wurde zunächst die ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mit Anregung in einem induktiv gekoppelten Plasma) eingesetzt, da es sich um eine laborübliche Methode handelt und keine besondere Probenvorbehandlung notwendig ist (nur ansäuern mit HNO_3 vor der Messung).

Die Ergebnisse einer Reihe von Vergleichsmessungen sind in Tabelle 12 aufgeführt. Auffallend war, dass bei der ICP-OES-Bestimmung der Reagenzienblindwert ein deutliches Signal erzielte (0,13 - 0,14 mg/L Chrom; um diesen Wert wurde jeweils korrigiert), während die photometrische Bestimmung hier kein Signal ergab.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die mittels ICP bestimmten Chrom(VI)-Gehalte in den Extrakten im Bereich von ca. ± 30 % der photometrisch bestimmten Werte lagen. Unter Umständen führen mit-extrahierte organische Chrom-Komplexe z.B. mit Huminsäuren, die im Bodenextrakt photometrisch nicht erfasst werden, zu einem höheren Gehalt bei der ICP-OES (Erfassung des gelösten und komplexierten Chroms; Munk 1990). Eine mögliche Erklärung für die mittels ICP-OES-Messungen bestimmten, im Vergleich zur photometrischen Messung teilweise niedrigeren Chromgehalte ist, dass nach dem Ansäuern eventuell ein Teil des Chrom(VI) reduziert wurde und ausfiel (vergleiche Kapitel 7).

Ähnliche Daten wurden auch von der Versuchsanstalt Kamperhof, Mülheim, berichtet (Dr. Rex, persönliche Mitteilung). Dort wurden mehrere Böden nach DIN 19734 extrahiert. Die Endbestimmung erfolgte photometrisch nach DIN 19734 und zum Vergleich mittels AAS. Die Unterschiede lagen in der selben Größenordnung wie die hier mittels ICP-OES bestimmten (ebenfalls Abweichungen nach oben und unten; vergleiche Kapitel 11.1.4).

Generell hat die Messung mittels AAS bzw. ICP-OES den Nachteil, dass nicht – wie z.B. bei der photometrischen Messung oder der Ionenchromatografie – zwischen verschiedenen Chromspezies differenziert werden kann (bzw. eine Spezies abgetrennt werden kann).

Tabelle 12: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734. Vergleich zwischen photometrischer Bestimmung und ICP-OES-Messung. Für die Untersuchungen wurde jeweils lufttrockener Boden eingesetzt. Die Gehaltsangaben beziehen sich auf das Feuchtgewicht (Restfeuchte der lufttrockenen Böden).

Boden	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 (photometrisch)	Extrahierbarer Gesamt-Chromgehalt (ICP-OES)	Abweichung (DIN 19734 = 100 %)
Versuchsserie 1 (Januar 2000)			
Testboden 1 / Charge A	0,41 ± 0,02 mg/kg #	0,42 ± 0,01 mg/kg #	+ 2 %
Testboden 1 / Charge A + 10 mg/kg Chrom(VI)	6,03 mg/kg	7,55 mg/kg	+ 37 %
Testboden 2 / Charge A	19,4 ± 0,2 mg/kg #	17,5 ± 0,2 mg/kg #	- 10 %
Testboden 2 / Charge A + 10 mg/kg Chrom(VI)	28,3 mg/kg	25,3 mg/kg	- 11 %
Versuchsserie 2 (Februar 2000)			
Testboden 1 / Charge B	0,78 ± 0,04 mg/kg #	0,64 ± 0,04 mg/kg #	+ 22 %
Testboden 1 / Charge B + 10 mg/kg Chrom(VI)	6,43 mg/kg	7,59 mg/kg #	+ 18 %
Testboden 2 / Charge B	25,7 ± 0,1 mg/kg #	22,0 ± 0,1 mg/kg #	- 14 %
Testboden 2 / Charge B + 10 mg/kg Chrom(VI)	34,7 mg/kg	30,4 mg/kg #	- 12 %
Versuchsserie 3			
Boden Weinheim + 10 mg/kg Chrom(VI)	12,8 mg/kg	16 mg/kg	+ 26 %
BAM Altlastboden	143 ± 6 mg/kg §	178 ± 10 mg/kg §	+ 24 %
BAM Altlastboden + 10 mg/kg Chrom(VI)	149 ± 7 mg/kg §	185 ± 11 mg/kg §	+ 24 %
BAM Altlastboden + 500 mg/kg Chrom(III)	125 ± 5 mg/kg §	158 ± 10 mg/kg §	+ 26 %

Doppelbestimmung (Extraktion und Endbestimmung); § Fünffachbestimmung (Extraktion und Endbestimmung).

Als weitere Methode zur Überprüfung des photometrischen Bestimmungsschrittes wurde die Ionenchromatografie eingesetzt. Bei der Untersuchung der Testböden wurden dazu bei einem Ansatz Teilproben auch ionenchromatografisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 (ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung). Vergleich zwischen photometrischer Bestimmung und Ionenchromatografie. Für die Untersuchungen wurde jeweils lufttrockener Boden eingesetzt. Die Gehaltsangaben beziehen sich auf das Feuchtgewicht (Restfeuchte der lufttrockenen Böden).

Boden	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 (photometrisch)	Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 (ionenchromatografisch)	Abweichung (photometrisch = 100 %)
Testboden 1	$0,6 \pm 0,1$ mg/kg #	< 5 mg/kg	-
Testboden 1 + 10 mg/kg Chrom(VI)	$10,3 \pm < 0,1$ mg/kg * (Wiederfindung 97 %)	$8,7 \pm 0,1$ mg/kg *§ (Wiederfindung 81 %)	- 15 %
Testboden 1 + 500 mg/kg Chrom(III)	$8,4 \pm 0,1$ mg/kg * (2 % Chrom(III) oxidiert)	$6,8 \pm 0,3$ mg/kg *§ (1 % Chrom(III) oxidiert)	- 19 %
Testboden 2	$24,5 \pm 0,1$ mg/kg #	$26,0 \pm 0,5$ mg/kg #	+ 6 %
Testboden 2 + 10 mg/kg Chrom(VI)	$34,5 \pm < 0,1$ mg/kg * (Wiederfindung 100 %)	$40,4 \pm 0,6$ mg/kg * (Wiederfindung 144 %)	+ 17 %
Testboden 2 + 500 mg/kg Chrom(III)	$24,4 \pm 0,2$ mg/kg * ($< 0,1$ % Chrom(III) oxidiert)	$26,0 \pm 0,6$ mg/kg * ($< 0,1$ % Chrom(III) oxidiert)	+ 7 %

n = 3, * n = 2; § für die Berechnung der Wiederfindung wurde der photometrisch bestimmte endogene Chrom(VI)-Gehalt des Bodens subtrahiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass die mittels Ionenchromatografie bestimmten Chrom(VI)-Gehalte in den Extrakten im Bereich von ca. ± 20 % der photometrisch bestimmten Werte lagen. Eine mögliche Erklärung für die ionenchromatografisch bestimmten niedrigeren Chromgehalte im Vergleich zur photometrischen Messung ist, dass die Messung erst einen Tag nach der Probenzubereitung erfolgte. Insgesamt erscheinen hier aber weitere Untersuchungen sinnvoll. Durch Verwendung einer photometrischen Detektion bei der Ionenchromatografie kann die Bestimmungsgrenze gesenkt werden (höhere Spezifität). So wandten beim Ringversuch (vergleiche Kapitel 14) zwei Teilnehmer eine ionenchromatografische Methode erfolgreich an (EN ISO 10304-3; Bestimmungsgrenze 0,02 mg/L bzw. 0,1 mg/kg). Allerdings wurde dabei auch auf die Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung verzichtet.

12 Ergebnisse der Untersuchungen der Chrom-belasteten Böden

12.1 Identifizierung potenziell Chrom-belasteter Böden

Chrom und Chromverbindungen wurden und werden in vielen technischen Bereichen als Hilfs- oder Werkstoffe eingesetzt: z.B. als Katalysator der Ammoniak-Synthese; zur Herstellung von Chrom-Stählen, nichtrostenden Stählen und Chrom-Legierungen; zum galvanischen Verchromen; als Oxidationsmittel in technischen Prozessen; als Korrosionsschutzmittel (z.B. in Bohrschlämmen); als Holzschutzmittel; zum Beizen von Textilien; als Pigmente bei der Farbenherstellung; als Bestandteil von Feuerwerkskörpern.

Beispiele für Orte mit typischen Chrom-Belastungen sind:

- Altstandorte von Gerbereien. In Gerbereien wurden bzw. werden in großem Umfang basische Chrom(III)-Sulfate bei der Lederherstellung als Gerbstoffe verwendet. An Altstandorten kann es zu einer Kontamination des Erdreichs im Bereich der Produktion gekommen sein. Teilweise wurden früher auch Chrom(VI)-Verbindungen eingesetzt (Zweibadgerbung).
- Altstandorte von metallverarbeitenden Betrieben (z.B. Galvanik-Betriebe, in denen Chromsäure ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) zum Verchromen verwendet wurde).
- Altstandorte von chromverarbeitenden chemischen Fabriken (Produktion diverser Chrom-Verbindungen; produziert wurden überwiegend Chrom(VI)-Verbindungen).
- Altstandorte von holzverarbeitenden Betrieben (Behandlung von Holz mit fungizid-wirkenden Chromatsalzlösungen).
- Altablagerungen von chromathaltigen Abfällen und Schlämmen aus der Chromatproduktion.
- Flächen, auf denen über längere Zeit Klärschlamm aufgebracht wurde. Im Klärschlamm können Chromsalze aus dem Abwasser ankonzentriert sein. Gemäß Klärschlammverordnung liegt der Grenzwert für den Einsatz von Klärschlamm in der Landwirtschaft bei 900 mg/kg (Gesamtchrom im Königswasserauszug; bezogen auf die Trockenmasse des Schlamms). Ein Aufbringen ist untersagt, wenn im Boden bereits höhere Chromgehalte vorliegen (100 mg/kg bezogen auf die Trockenmasse). Insgesamt ist maximal ein Eintrag von 45 kg/ha Chrom innerhalb von zehn Jahren erlaubt.
- Flächen, auf denen über längere Zeit Bioabfall (z.B. Kompost) aufgebracht wurde. Im Bioabfall können Chromsalze ankonzentriert sein. Gemäß Bioabfallverordnung liegt der Grenzwert für den Einsatz von Bioabfall in der Landwirtschaft bei 100 mg/kg bzw. 70 mg/kg (Gesamtchrom im Königswasserauszug; jeweils bezogen auf die Trockenmasse). Je nach Gehalt ist dann maximal ein Eintrag von 20 Mg/ha bzw. 30 Mg/ha Bioabfall innerhalb von drei Jahren erlaubt. Ein Aufbringen auf Böden kann untersagt werden, wenn die Vorsorgewerte der BBodSchV bereits überschritten sind.
- Flächen, die in der Vergangenheit mit Gerbereischlamm gedüngt wurden. Gerbereischlämme wurde bis ca. 1980 in der Landwirtschaft eingesetzt, da sie über einen hohen

Eiweißanteil verfügen (Stickstoff-Düngung). Sie enthalten größere Mengen an Chrom-Rückständen, die vorwiegend in der dreiwertigen Form vorliegen.

- Überschwemmungsgebiete von Flüssen, die potenziell mit höheren Mengen an Schwermetallen belastet sind.
- Flächen, auf denen potenziell chrombelastete Abwässer verrieselt werden bzw. wurden (Rieselfelder).
- evtl. Ablagerungen von Baggergut aus belasteten Flusssedimenten.
- evtl. Ablagerungen von Bohrschlämmen.

Für dieses Vorhaben waren acht repräsentative, in Art und Höhe der Belastung unterschiedliche Standorte zu untersuchen. Um die Messwerte mit Hintergrundwerten abzugleichen, wurden nach Möglichkeit außerdem angrenzende, unbelastete Flächen beprobt. Zum Vergleich werden außerdem die für die biologischen Untersuchungen ausgewählten unbelasteten Böden herangezogen (Böden Borstel und IUCT; nur oberste Bodenhorizonte).

Bei der Auswahl der Flächen wurde auf eigene Daten des Fraunhofer-IUCT sowie auf Informationen von Landesumweltämtern und ähnlichen Institutionen zurückgegriffen. Auf dieser Basis wurde eine Liste relevanter Flächen zusammengestellt und dem Auftraggeber vorgelegt. Die endgültige Auswahl erfolgte anschließend in Absprache mit dem Auftraggeber.

Auf den als relevant identifizierten Flächen wurden jeweils Proben aus zwei (in einem Fall drei) unterschiedlichen Bodenhorizonten entnommen, um zusätzliche Aussagen zur Verteilung bzw. zur Mobilität erhalten zu können. Teilweise wurden auch verschiedene Stellen auf dem entsprechenden Gelände ausgewählt und beprobt. Insgesamt wurden für dieses Arbeitspaket ca. 20 Proben genommen, aufgearbeitet und analysiert.

Die Beprobung der ausgewählten Altlastenflächen wurde als Unterauftrag an ein auf die Bodenprobenahme spezialisiertes und akkreditiertes Unternehmen vergeben (GASAG, Labor der Berliner Gaswerke, Berlin). Die Auswahl des Unterauftragnehmers erfolgte in Absprache mit dem Auftraggeber.

12.2 Probennahme und Probenbeschreibung

Im Dezember 1998 bzw. Januar 1999 wurden auf den ausgewählten Probenflächen die Beprobungen durch die Fa. GASAG durchgeführt. Die Proben wurden in Kunststoffbehälter gefüllt und nach der Probenahme im Januar 1999 ins Fraunhofer-IUCT transportiert. Die Lagerung erfolgte bei Temperaturen von ca. 4°C.

Folgende Standorte wurden beprobt:

1. Siegen-Goddelsbach: Altes Sägewerk, Tauchbecken zur Holzimprägnierung; Probennahme am Tauchbecken in drei Tiefen: Mittelsand, enthält Schottersteine; zusätzliche Proben (nur Oberboden) an weiteren zwei Stellen.

2. Remscheid: Standort eines ehemaligen Galvanik-Betriebs; Probennahmen in zwei Tiefen: Mittelsand, enthält auch Steine und Schlacke; zusätzliche Proben (nur Oberboden) an weiteren zwei Stellen.
3. Sachsen: Holzimprägnierwerk; es wurden Proben des Oberbodens zur Verfügung gestellt.
4. Bitterfeld: Altablagerung Chromateich; Probennahmen in zwei Tiefen: leicht plastischer Schlamm; zusätzliche Proben (nur Oberboden) an weiteren zwei Stellen.
5. Bitterfeld: Standort einer ehemaligen Produktionsstätte chromathaltiger Produkte; Probennahmen in zwei Tiefen: Mittelsand, enthält auch Ziegel und Steine; zusätzliche Probe (nur Oberboden) an einer weiteren Stelle.
6. Genshagen: ehemalige Rieselfelder; Probennahmen in zwei Tiefen: Mittelsand, stark durchwurzelt, enthält einzelne Steine; zusätzliche Proben (nur Oberboden) an weiteren drei Stellen.
7. Hagen: Klärschlammbeaufschlagte Fläche; Probennahmen in zwei Tiefen: Mittelsand/Feinsand; zusätzliche Proben (nur Oberboden) an weiteren zwei Stellen.
8. Hagen: Überschwemmungsgebiet; Probennahmen in zwei Tiefen: Mittelsand/Feinsand, durchwurzelt; zusätzliche Proben (nur Oberboden) an weiteren zwei Stellen.

Bei jeder Probenahme wurde ein Protokoll über die Entnahme von Feststoffproben angefertigt. Dieses enthält folgende allgemeine Angaben: Probennahmeort, Lage der Probennahme, Datum/Uhrzeit der Probennahme, Klimabedingungen, Art der Probe, Entnahmeart, Probennehmer. Weiterhin wurden pro Schicht/Bodenhorizont, die beprobt wurden folgende Angaben eingetragen: Probennummer, Entnahmetiefe, Angabe zu Bodenart/Beimengungen, Farbe, Geruch, teilweise Kalkgehalt, Entnahmemenge, Behälterart. Ferner wurden die Probennahmestellen in einer Lageskizze eingetragen.

Die Angaben aus den Protokollen sind in Anhang 1 zusammengefasst. Eine Übersicht über die Proben gibt Tabelle 14.

Tabelle 14: Probenbeschreibung; die Bodenbeschreibung bezieht sich auf den Bodenanteil ohne Beimengungen.

Standort	Tiefe [cm]	Probenbezeichnung	Bodenbeschreibung	Bemerkungen
Siegen-Goddelsbach Sägwerk	0 - 10	SI 1.1	Mittelsand	wässrig, Anteil Steine 77 %
	25 - 35	SI 1.2	Mittelsand	Anteil Steine 70 %
	60 - 80	SI 1.3	Lehm	hellbrauner Boden
	0 - 10	SI 2.1	Mittelsand	Schotter mit wenig Erde, Anteil Steine 80 %
	25 - 35	SI 2.2	Mittelsand	-
	0 - 10	SI 3.1	Mittelsand	viel Wurzelwerk und Steine, schlammig
	0 - 10	SI 4.1	Mutterboden	-
Remscheid	5 - 10	RS 1.1	Mittelsand	-
	25 - 35	RS 1.2	Mittelsand	viel Steine, Stange
	5 - 10	RS 2.1	Mittelsand	-
	25 - 35	RS 2.2	Lehm/Mittelsand	-
	0 - 10	RS 3.1	Lehm/Mittelsand	-
	25 - 35	RS 3.2	Lehm/Mittelsand	hellbrauner, lehmiger Boden
Sachsen, Imprägnierwerk	0.2 - 2.0	W 1	Gebrochener Stein	gelblicher trockener Steinstaub, gemahlener Ziegelstaub
Bitterfeld, Chromatteiche	2.0 - 10	BFT 1.1	Schlamm	Rötlich-braune Erde
	25 - 35	BFT 1.2	Schlamm	-
	2 - 10	BFT 2.1	Mutterboden	-
	25 - 35	BFT 2.2	Aufschüttung	lufttrockner Boden mit weißen Krümel
	2 - 10	BFT 3.1	Mutterboden/Aufschüttung	lufttrockner Boden mit weißen Stücken

Tabelle 14: Probenbeschreibung; die Bodenbeschreibung bezieht sich auf den Bodenanteil ohne Beimengungen (Fortsetzung).

Standort	Tiefe [cm]	Probenbezeichnung	Bodenbeschreibung	Bemerkungen
Bitterfeld, (Produktion Chromsäure)	0 - 10	BFP 1.1	Mittelsand	-
	25 - 35	BFP 1.2	Mittelsand	-
	0 - 10	BFP 2.1	Mittelsand	-
	25 - 35	BFP 2.2	Mittelsand	schwarzer Boden mit weißen Krümeln
Genshagen (Brandenburg)	0 - 10	GH 1.1	Mittelsand	lufttrockner brauner Sandboden,
Rieselfelder	25 - 35	GH 1.2	Mittelsand	-
	0 - 10	GH 2.1	Mittelsand	-
	25 - 35	GH 2.2	Mittelsand	Sand mit wenig Boden
	0 - 10	GH 3	Mittelsand	-
	0 - 10	GH 4	Mittelsand	-
Hagen/Volme, Klärschlamm- eintrag	5 - 10	HAK 1.1	Mittel/Feinsand	-
	25 - 35	HAK 1.2	Mittel/Feinsand	-
	5 - 10	HAK 2	Mittel/Feinsand	klumpiger leicht feuchter Boden
	5 - 10	HAK 3	Mittel/Feinsand	-
Hagen/Volme Überschwem- mungsgebiet (Flusswasser)	5 - 10	HAÜ 1.1	Mittel/Feinsand	-
	25 - 35	HAÜ 1.2	Mittel/Feinsand	-
	5 - 10	HAÜ 2	Mittel/Feinsand	-
	5 - 10	HAÜ 3	Mittel/Feinsand	-

12.3 Ergebnisse der physikalisch-chemischen Bodenuntersuchungen

Für die Messungen des Redoxpotenzials, des pH-Wertes und der Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734 wurden die Böden ohne weitere Behandlung eingesetzt. Bei letzterer wurde dabei von der Standardvorschrift abgewichen, die die Bestimmung aus bei Raumtemperatur getrockneten und gesiebten Boden vorsieht. Der Grund für diese Abweichung war die Möglichkeit, dass das Trocknen auf das Ergebnis der Chrom(VI)-Bestimmung und der Bestimmung des Redoxpotenzials Einfluss haben könnte.

Das Probenmaterial wurde weiterhin auf den Gehalt an Eisen, Mangan und organischen Kohlenstoff (TOC) analysiert, da diese Parameter als mögliche Redoxreaktionspartner den Oxidationszustand des Chroms beeinflussen können (James et al. 1997; Methode 3060A US E.P.A. 1996a). Für diese Analysen wurde luftgetrockneter, auf < 2 mm gesiebter Boden eingesetzt, von dem Teilproben auf < 100 µm gemahlen worden waren. Die Bestimmung von Chrom, Eisen und Mangan erfolgte im Königswasserauszug nach DIN ISO 11466 mittels ICP-OES-Messungen nach DIN EN ISO 11885 (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ergebnisse der physikalisch-chemischen Bodenuntersuchungen. Bestimmung der Parameter pH, Redoxpotenzial, Eisengehalt (Fe), Mangangehalt (Mn), Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC).

Standort	Probe	Tiefe [cm]	pH (CaCl ₂ - Lsg.)	Redox- potenzial [mV]	Stabilere Form des Chroms§	Fe-Gehalt [mg/kg]#	Mn-Gehalt [mg/kg]#	TOC- Gehalt [%]
Siegen- Goddelsbach Sägewerk	SI 1.1	0 - 10	7,24	541	Cr(VI)	43300	3190	2,9
	SI 1.2	25 - 35	7,03	542	Cr(VI)	60200	11100	4,4
	SI 1.3	60 - 80	6,91	588	Cr(VI)	44700	1550	1,1
	SI 2.1	0 - 10	7,15	515	Cr(VI)	58600 ± 4300	866 ± 23	3,4
	SI 2.2	25 - 35	7,33	511	Cr(VI)	64000 ± 3700	12800 + <100	2,8
	SI 3.1	0 - 10	6,74	428	Cr(III)	39600 ± 1200	5190 ± 20	3,3
	SI 4.1	0 - 10	6,55	430	Cr(III)	40300 ± 1600	3080 ± 150	n.b.
Remscheid	RS 1.1	5 - 10	5,26	521	Cr(III)	37700 ± 1800	898 ± 4	7,8
	RS 1.2	25 - 35	7,15	472	Cr(III)/Cr(VI)	49100 ± 1400	1650 ± 90	4,1
	RS 2.1	5 - 10	6,40	515	Cr(III)	32500 ± 800	988 ± 31	4,6
	RS 2.2	25 - 35	7,10	477	Cr(VI)	33800	872	3,9
	RS 3.1	0 - 10	4,45	637	Cr(III)	n.b.	n.b.	3,3
	RS 3.2	25 - 35	4,41	642	Cr(III)	n.b.	n.b.	1,6
Sachsen, Im- prägnierwerk	W 1	0.2 - 2.0	9,31	408	Cr(VI)	3850	516	1,1
Bitterfeld, Chromat- teiche	BFT 1.1	2.0 - 10	7,82	467	Cr(VI)	128000	1360	6,8
	BFT 1.2	25 - 35	7,98	465	Cr(VI)	148000	1470	1,4
	BFT 2.1	2 - 10	7,32	496	Cr(VI)	61400	883	19,7
	BFT 2.2	25 - 35	8,60	438	Cr(VI)	125000	449	5,4
	BFT 3.1	2 - 10	7,15	499	Cr(VI)	n.b.	n.b.	5,2

Daten teilweise Mittelwerte ± Streuung aus Doppelbestimmungen an unterschiedlichen Tagen (Aufschluss und analytische Bestimmung); § nach Methode 3060A (US E.P.A. 1996a), charakterisiert durch Redoxpotenzial und pH; n.b. nicht bestimmt.

Tabelle 15: Ergebnisse der physikalisch-chemischen Bodenuntersuchungen (Fortsetzung).

Standort	Probe	Tiefe [cm]	pH (CaCl ₂ - Lsg.)	Redox- potenzial [mV]	Stabilere Form des Chroms§	Fe-Gehalt [mg/kg]	Mn-Gehalt [mg/kg]	TOC- Gehalt [%]
Bitterfeld, (Produktion Chromsäure)	BFP 1.1	0 - 10	7,65	487	Cr(VI)	14600	199	1,2
	BFP 1.2	25 - 35	7,87	424	Cr(VI)	16800	233	1,2
	BFP 2.1	0 - 10	7,86	448	Cr(VI)	41100	470	4,4
	BFP 2.2	25 - 35	7,84	464	Cr(VI)	73100	577	5,5
Genshagen, Brandenburg, Rieselfelder	GH 1.1	0 - 10	5,61	544	Cr(III)	5880	55,3	5,2
	GH 1.2	25 - 35	5,76	534	Cr(III)	2080	43,4	1,7
	GH 2.1	0 - 10	5,35	563	Cr(III)	2920	88,6	3,1
	GH 2.2	25 - 35	5,15	576	Cr(III)	1080	39,8	1,3
	GH 3	0 - 10	4,17	626	Cr(III)	1710	33,8	2,3
	GH 4	0 - 10	4,40	622	Cr(III)	n.b.	n.b.	2,1
Hagen/Volme, Klärschlamm- eintrag	HAK 1.1	5 - 10	5,26	581	Cr(III)	57600	1190	7,1
	HAK 1.2	25 - 35	5,79	554	Cr(III)	51600	1090	5,5
	HAK 2	5 - 10	5,24	592	Cr(III)	58100	1140	7,4
	HAK 3	5 - 10	5,98	545	Cr(III)	n.b.	n.b.	9,8
Hagen/Volme Überschwem- mungsgebiet (Flusswasser)	HAÜ 1.1	5 - 10	6,15	542	Cr(III)/Cr(VI)	72700	1300	11,4
	HAÜ 1.2	25 - 35	6,33	539	Cr(VI)	77600	1280	9,3
	HAÜ 2	5 - 10	6,22	547	Cr(VI)	87200	1290	11,6
	HAÜ 3	5 - 10	6,24	542	Cr(VI)	52400	1080	5,3

§ nach Methode 3060A (US E.P.A. 1996a), charakterisiert durch Redoxpotenzial und pH; n.b. nicht bestimmt.

Die Daten der Redoxpotenzial-Bestimmung sowie der Chrom(VI)-Bestimmung wurden gegeneinander aufgetragen. In das Diagramm wurde außerdem die in einem in der EPA-Methode 3060A (US E.P.A. 1996a) aufgeführten Diagramm dargestellte Trennlinie zwischen oxidierenden und reduzierenden Böden eingezeichnet (siehe Abbildung 2).

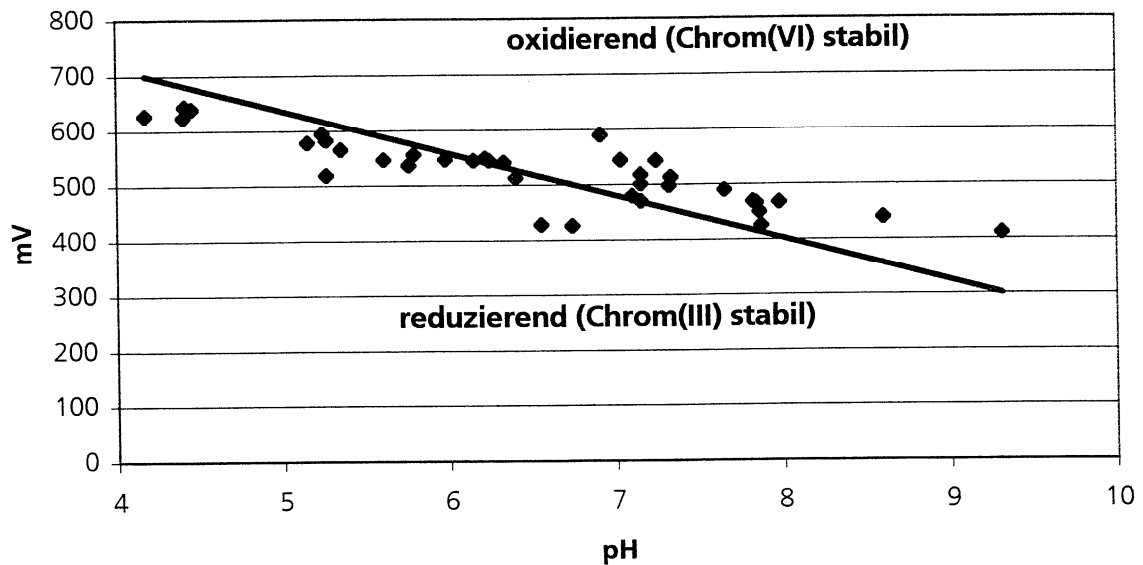


Abbildung 2: Charakterisierung der Bodeneigenschaften mittels pH-Wert und Redoxpotenzial. Unterhalb der eingezeichneten Linie liegen nach US E.P.A. Methode 3060A (US E.P.A. 1996a) reduzierende Bedingungen vor (Chrom(III) stabil), oberhalb der Linie oxidierende Bedingungen (Chrom(VI) stabil).

In Tabelle 15 ist jeweils angegeben, welche Oxidationsform des Chroms nach dem Diagramm nach E.P.A.-Methode 3060A (US E.P.A. 1996a) stabil ist (bei Böden die im Bereich der Trennungslinie angesiedelt sind, sind beide Formen als stabil anzusehen). Die bei der Bestimmung von löslichem Chrom(VI) in Böden nach DIN 19734 verwendete Extraktionslösung (Phosphatpuffer pH 8 mit Zusatz von Aluminiumsulfat und Natriumhypochlorit) hat ein Redoxpotenzial von ca. 210 mV. In diesem Bereich wird Chrom(III) stabilisiert (keine oxidierenden Bedingungen). Potenziell besteht auch die Möglichkeit, dass unter diesen Bedingungen Chrom(VI) reduziert wird. Deshalb sollte direkt nach der Extraktion die Zugabe von Hypochlorit erfolgen, um Chrom(VI) zu stabilisieren (oxidierende Bedingungen). Im Vorläufervorhaben durchgeführte Untersuchungen belegen, dass die Wiederfindung von Chrom(VI) bei Zugabe in die Extraktionslösung ohne Boden bei ca. 97 – 103 % (Rüdel 1998). Dieses Ergebnis wurde auch im 1996 durchgeführten Ringversuch zum Entwurf der DIN 19734 bestätigt (DIN 19734, 1999).

Die Daten zum Gehalt an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 sowie zum Gehalt an Gesamt-Chrom im Königswasserauszug sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Da für den Vergleich mit den Vorsorgewerten nach Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung die Kenntnis der Bodenart erforderlich ist, wurde diese mit in die Tabelle aufgenommen. Bei Sandböden liegt der

Vorsorgewert bei 30 mg/kg, bei Lehm bzw. Schluff bei 60 mg/kg und bei tonigen Böden bei 100 mg/kg (jeweils Gesamt-Chrom, bezogen auf die Trockenmasse).

Tabelle 16: Gehalte der Böden an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 sowie an Gesamt-Chrom im Königswasserauszug (Werte bezogen auf Trockenmasse). Gesamt-Chrom-Gehalte oberhalb der bodenartabhängigen Vorsorgewerte nach BBodSchV sind kursiv, Werte oberhalb des Prüfwertes für Industrie- und Gewerbegrundstücke (< 1000 mg/kg) fett gedruckt.

Standort	Probe	Tiefe [cm]	Bodenart	Chrom (gesamt) [mg/kg TG]	Lösliches Chrom(VI) nach DIN 19734 [mg/kg]	Anteil lösliches Chrom(VI) [%]
Siegen-Goddelsbach Sägewerk	SI 1.1	0 – 10	Sand	369	0,7	0,2§
	SI 1.2	25 – 35	Sand	452	0,8	0,2§
	SI 1.3	60 – 80	Lehm	84,2	5,5 ± 0,3#	6,5§
	SI 2.1	0 – 10	Sand	184 ± 3#	< 0,3	-§
	SI 2.2	25 - 35	Sand	224 ± 1#	n.b.	-§
	SI 3	0 - 10	Sand	16 ± 6#	0,4	2,5
	SI 4	0 - 10	Sand	23 ± 6#	1,0	4,3
Remscheid	RS 1.1	5 - 10	Sand	475 ± 8#	0,6	0,1
	RS 1.2	25 - 35	Sand	1370 ± 10#	2,5	0,2§
	RS 2.1	5 - 10	Sand	1460 ± 10#	0,4	< 0,1
	RS 2.2	25 - 35	Lehm/Sand	896	n.b.	-§
	RS 3.1	0 - 10	Lehm/Sand	n.b.	< 0,4	-
Sachsen, Imprägnierwerk	W 1	0.2 - 2.0	Kein Boden	2150	1250	58,1#
Bitterfeld, Chromatteiche	BFT 1.1	2.0 - 10	Sand	2340	1,2	0,1§
	BFT 1.2	25 - 35	Sand	3270	38,9 ± 0,9#	1,2§
	BFT 2.1	2 - 10	Sand	292	< 0,5	-§
	BFT 2.2	25 - 35	Sand	24,0	< 0,3	-§
	BFT 3.1	2 - 10	Sand	n.b.	< 0,4	-§
Bitterfeld, (Produktion Chromsäure)	BFP 1.1	0 - 10	Sand	297	0,4	0,1§
	BFP 1.2	25 - 35	Sand	299	< 0,3	-§
	BFP 2.1	0 - 10	Sand	1260	3,4	0,3§
	BFP 2.2	25 - 35	Sand	964	n.b.	-§

Fortsetzung Tabelle und Legende: siehe nächste Seite.

Tabelle 16: Gehalte der Böden an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 sowie an Gesamt-Chrom im Königswasserauszug (Fortsetzung).

Standort	Probe	Tiefe [cm]	Bodenart	Chrom (gesamt) [mg/kg TG]	Lösliches Chrom(VI) nach DIN 19734 [mg/kg]	Anteil lösliches Chrom(VI) [%]
Genshagen, Brandenburg, Rieselfelder	GH 1.1	0 - 10	Sand	231	< 0,4*	-
	GH 1.2	25 - 35	Sand	54,8	< 0,4	-
	GH 2.1	0 - 10	Sand	84,2	0,5	0,6
	GH 2.2	25 - 35	Sand	27,4	n.b.	-
	GH 3	0 - 10	Sand	< 5	0,4	-
	GH 4	0 - 10	Sand	n.b.	< 0,3	-
Hagen/Volme, Klärschlamm-eintrag	HAK 1.1	5 - 10	Sand	131	0,5	0,4
	HAK 1.2	25 - 35	Sand	89,0	0,4	0,4
	HAK 2	5 - 10	Sand	185	0,4	0,2
	HAK 3	5 - 10	Sand	n.b.	< 0,4	-
Hagen/Volme Überschwemmungsgebiet (Flusswasser)	HAÜ 1.1	5 - 10	Sand	188	< 0,5	-§
	HAÜ 1.2	25 - 35	Sand	178	0,4	0,2§
	HAÜ 2	5 - 10	Sand	260	< 0,5	-§
	HAÜ 3	5 - 10	Sand	78,6	0,5	0,6§

diese Daten sind Mittelwerte $\pm$ Streuung aus Doppelbestimmungen an unterschiedlichen Tagen (Auszug bzw. Extraktion und analytische Bestimmung); * Störung durch gefärbten Bodenextrakt möglich; § Chrom(VI) stabil nach Abschätzung über Redoxpotenzial und pH-Wert; n.b. nicht bestimmt.

Es fällt auf, dass trotz teilweiser hoher Gesamt-Chromgehalte die Gehalte an Chrom(VI) niedrig sind. Vorwiegend in einigen Unterböden konnten höhere Gehalte an Chrom(VI) nachgewiesen werden, wobei zum Teil der Gesamt-Chromgehalt im Unterboden niedriger war (z.B. bei SI 1.3). Hier deuten auch die Redoxcharakteristika an, dass Chrom(VI) unter den Bedingungen stabil ist (z.B. SI 1.3, RS 1.2, BFT 1.2; BFP 1.2; siehe Stabilitätsdiagramm in Abbildung 2 bzw. Identifizierung der stabileren Chrom-Form in Tabelle 15). Bei den aufgelisteten Beispielen ist der TOC-Gehalt im Vergleich zum Oberboden niedriger, so dass die Reduktionskapazität geringer ist. Die Gehalte an Eisen waren für diese Böden – im Vergleich zu den Oberböden – meistens ähnlich hoch, ebenso wie die Mangangehalte.

Da Chrom(VI) relativ mobil ist, kann es leicht in den Unterboden gelangen (Jardine et al. 1999). Die Stabilität von Chrom(VI) in tieferen Bodenschichten ist vermutlich höher als im Oberboden, weil dort geringere Gehalte an organischem Kohlenstoff vorliegen und somit weniger Chrom(VI) reduziert werden kann. Zudem war der pH-Wert in den meisten Fällen etwas höher als im Oberboden (vergleiche Tabelle 15). Auch dieser Faktor begünstigt die Stabilität von Chrom(VI).

Weiterhin wurde überprüft, ob es Korrelationen zwischen den verschiedenen Parametern gibt (z.B. TOC-Gehalt und Chrom(VI)-Gehalt; Gesamt-Chromgehalt und Chrom(VI)-Gehalt, Redoxpotenzial und Chrom(VI)-Gehalt). Die bestimmten Korrelationskoeffizienten lagen aber immer sehr niedrig ($R^2 < 0,2$). Nur zwischen dem pH-Wert und dem Redoxpotenzial konnte eine leichte Korrelation festgestellt werden ($R^2 = 0,74$).

12.4 Ermittlung der Chrom(III) / Chrom(VI)-Verteilung an Standorten mit potenzieller Chrom-Belastung über den Luftpfad

Da Chrom und Chromverbindungen in vielen technischen Prozessen eingesetzt werden bzw. in Produkten enthalten sind, ist an vielen Standorten potenziell mit einer Chrombelastung zu rechnen. Neben den Standorten der Produktion, Verarbeitung und Ablagerung selbst können insbesondere direkt angrenzende Standorte von einer Belastung über den Luftpfad betroffen sein. Von einer Belastung angrenzender Flächen ist auszugehen, wenn Chrom bzw. Chromverbindungen in thermischen Prozessen eingesetzt wurden, so dass chrombelastete Dämpfe, Aerosole oder Stäube freigesetzt wurden. Außerdem könnte eine Belastung benachbarter Grundstücke durch Erosion belasteter Flächen erfolgen.

Zur pragmatischen Bearbeitung dieser Fragestellung sollten an mindestens vier der ausgewählten chrombelasteten Standorte zusätzliche Probenahmen durchgeführt werden, um zu untersuchen, ob es sich um potenzielle Emissionsquellen handelt. Unter der Annahme, dass eine mögliche Belastung mit Chrom(III) bzw. Chrom(VI) über den Luftpfad erfolgt, wurden in der Regel pro potenzieller Emissionsquelle bis zu vier Proben entnommen, wobei sich möglichst jeweils eine Probennahmestelle im Luv und die anderen im Lee der Hauptwindrichtung befanden. Die Ergebnisse der Bodenuntersuchungen sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Die Daten lassen keine Erhöhung der Chrom(VI)- oder Chrom(III)-Belastung erkennen. Da insgesamt aber nur sehr geringe Gehalte an Chrom(VI) nachgewiesen wurden (zumindest in den Oberböden), war dies auch an den in Lee gelegenen Probennahmepunkten nicht zu erwarten, da möglicherweise eingetragenes Chrom(VI) auch dort in den Unterboden migriert sein könnte. Aus Kostengründen konnte keine Beprobung der unteren Bodenschichten an den in Lee und Luv liegenden Probennahmepunkten erfolgen.

Tabelle 17: Chrom(III)- und Chrom(VI)-Gehalte der belasteten Böden sowie der auf den angrenzenden Flächen entnommenen Bodenproben (Bezug: Trockenmasse).

Standort	Luv (westlich)	Belasteter Boden	Lee (östlich)	Kommentar
Siegen, ehem. Holzimprä- gierung	SI 3 0,4 mg/kg Cr(VI) 16 mg/kg Cr(III)	SI 1.1 0,7 mg/kg Cr(VI) 369 mg/kg Cr(III)	SI 4 1,0 mg/kg Cr(VI) 23 mg/kg Cr(III)	Cr(VI)-Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit
		SI 1.2 0,8 mg/kg Cr(VI) 452 mg/kg Cr(III)		
		SI 2.1 5,7 mg/kg Cr(VI) 184 mg/kg Cr(III)		
Remscheid, ehem. Galvanik- Betrieb		RS 1.1 0,6 mg/kg Cr(VI) 457 mg/kg Cr(III)	RS 3 < 0,4 mg/kg Cr(VI) Cr(III) n.b.	Luv nicht zugänglich
		RS 1.2 2,5 mg/kg Cr(VI) 1370 mg/kg Cr(III)		
Bitterfeld, Chromatteiche		BFT 1.1 1,2 mg/kg Cr(VI) 2340 mg/kg Cr(III)	BFT 2.1 < 0,5 mg/kg Cr(VI) 292 mg/kg Cr(III)	Luv nicht zugänglich
		BFT 1.2 38,0 mg/kg Cr(VI) 3270 mg/kg Cr(III)	BFT 2.2 Cr(VI) n.b. 24 mg/kg Cr(III)	
Genshagen, Rieselfeld	GH 3 0,4 mg/kg Cr(VI) < 1 mg/kg Cr(III)	GH 2.1 0,5 mg/kg Cr(VI) 84 mg/kg Cr(III)	GH 4 < 0,3 mg/kg Cr(VI) Cr(III) n.b.	
Hagen, Klär- schlamm- behandlung	HAK 2 0,4 mg/kg 185 mg/kg Cr(III)	HAK 1.1 0,5 mg/kg Cr(VI) 131 mg/kg Cr(III)	HAK 3 < 0,4 mg/kg Cr(VI) Cr(III) n.b.	
		HAK 1.2 0,4 mg/kg Cr(VI) 89 mg/kg Cr(III)		
Hagen, Überschwem- mungsgebiet	HAÜ 2 < 0,5 mg/kg 260 mg/kg Cr(III)	HAÜ 1.1 < 0,5 mg/kg Cr(VI) 188 mg/kg Cr(III)	HAÜ 3 0,5 mg/kg Cr(VI) 79 mg/kg Cr(III)	Cr(VI)-Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit
		HAÜ 1.2 0,4 mg/kg Cr(VI) 178 mg/kg Cr(III)		

n.b. - nicht bestimmt.

13 Auswahl der potenziellen Ringversuchsböden und Stabilitätsuntersuchungen

Die innerhalb dieses Vorhabens untersuchten chrombelasteten Böden wurden daraufhin geprüft, ob sie sich hinsichtlich Chrom(VI)-Gehalte, Verfügbarkeit und Handhabbarkeit als Ringversuchs-Testmaterial eignen. Die Gehaltsniveaus sollten im mittleren und im unteren Bereich der durch die Methode abgedeckten Gehalte liegen. Bei den zwei unter diesen Kriterien als geeignet ausgewählten Böden SI 1.3 und BFT 1.2 sollte dann geklärt werden, ob Chrom(VI) in diesen Böden über einen ausreichenden Zeitraum stabil ist oder eine Abnahme der Chrom(VI)-Gehalte mit der Zeit zu beobachten ist (Tabelle 18). Bei ausreichender Stabilität sollten Chargen der Böden von diesen Standorten als Testböden für den Ringversuch eingesetzt werden.

Tabelle 18: Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen an zwei chrombelasteten Böden; bei beiden Böden handelt es sich um tiefere Bodenschichten (SI 1.3: 60 - 80 cm; BFT 1.2: 25 - 35 cm); Bestimmung des löslichen Chrom(VI) nach DIN 19734. Die Böden wurden feldfeucht bei ca. 4°C gelagert. Vor der Bestimmung im November wurde der Boden luftgetrocknet.

	April 1999		November 1999	
	Chrom(VI) [mg/kg feucht]	Chrom(VI) [mg/kg TM]	Chrom(VI) [mg/kg feucht]	Chrom(VI) [mg/kg TM]
SI 1.3	4,2	5,7	5,0	5,2
SI 1.3 + 10 mg/kg Cr(VI)	-	-	13,5 (85 %)*	13,9
BFT 1.2	21,4	38,0	31,7	39,7
BFT 1.2 + 10 mg/kg Cr(VI)	-	-	40,2 (85 %)*	50,4

* Wiederfindung bezogen auf das zugegebene Chrom(VI) nach DIN 19734 (Zugabe: 10 mg/kg Chrom(VI) bezogen auf das Feuchtgewicht).

Die Untersuchung zeigte für beide ausgewählte Böden eine Veränderung um ca. 5 - 10 % innerhalb von 7 Monaten. Dieser Unterschied liegt im Rahmen der Messgenauigkeit, da hier nicht homogenisierter, feldfeuchter Boden eingesetzt wurde. Auch die Wiederfindung von zugegebenem Chrom(VI) war zufriedenstellend; d.h., dass die Bestimmung bei diesen Böden anscheinend nicht durch Bodeninhaltsstoffe gestört wurde.

Da beide Böden die Voraussetzungen für die Durchführung des Ringversuchs erfüllten, wurden Bodenchargen dieser Flächen als Ringversuchsböden vorbereitet. Für den Boden SI 1.3 wurde im Dezember 1999 eine weitere Bodenprobennahme durch das Fraunhofer-IUCT durchgeführt (Bezeichnung Testboden 1). Für den Boden BFT wurde die notwendige Bodenmenge aus vorhandenen Teilproben gemischt (Bezeichnung Testboden 2). Beide Testböden wurden luftgetrocknet, auf eine Korngröße < 2 mm gesiebt und mehrfach gründlich homogenisiert. Teilproben der Testböden wurden zu drei Zeitpunkten vor der Versendung der Teilproben an die Ringversuchsteilnehmer auf den Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen an den für den Ringversuch ausgewählten Böden; Bestimmung des löslichen Chrom(VI) nach DIN 19734.

	06.01.2000		26.01.2000		01.02.2000	
	Chrom(VI) [mg/kg feucht]	Chrom(VI) [mg/kg TM]	Chrom(VI) [mg/kg feucht]	Chrom(VI) [mg/kg TM]	Chrom(VI) [mg/kg feucht]	Chrom(VI) [mg/kg TM]
Testboden 1	0,97/0,91	1,14/1,07	0,42/0,39	0,50/0,46	0,81/0,75	0,83/0,76
Testboden 1 + 10 mg/kg Cr(VI)	-	-	6,03 (56 %)*	-	6,43 (56 %)*	-
Testboden 2	22,4/21,8	28,5/28,4	19,6/19,1	24,9/24,9	25,6/25,8	27,7/27,9
Testboden 2 + 10 mg/kg Cr(VI)	-	-	28,3 (87 %)*	-	34,7 (91 %)*	-

* Wiederfindung bezogen auf das zugegebene Chrom(VI) nach DIN 19734 (Zugabe: 10 mg/kg Chrom(VI) bezogen auf das Feuchtgewicht).

Die Wiederfindung des zugegebenen Chrom(VI) der neuen Bodencharge des Testbodens 1 war deutlich geringer als in der zuvor untersuchten Teilprobe. Eine Ursache hierfür konnte nicht gefunden werden (vermutlich auch auf die Inhomogenität des Bodens zurückzuführen). Unter Umständen war aber auch die Bodentrocknung die Ursache. Der Testboden wurde luftgetrocknet, um eine bessere Homogenität sowie eine ausreichende Lagerstabilität für den Zeitraum der Ringversuchsdurchführung zu erreichen (Inhibition von Chrom(VI)-Redoxprozessen in Abwesenheit von Wasser).

Die Mittelwerte für alle drei Zeitpunkte (n = 6) betragen für Testboden 1: $0,71 \pm 0,25$ mg Chrom(VI) / kg (feucht) bzw. $0,79 \pm 0,28$ mg Chrom(VI) / kg (TM) und für Testboden 2: $22,4 \pm 2,9$ mg Chrom(VI) / kg (feucht) bzw. $27,1 \pm 1,7$ mg Chrom(VI) / kg (TM). Da die Streuung für den Testboden 1 relativ hoch war, wurde der Boden vor dem Versand zusätzlich noch einmal homogenisiert. Eine weitere Untersuchung konnte aus Zeitgründen nicht mehr stattfinden.

14 Durchführung eines Ringversuches zur Überprüfung der DIN 19734

Die Praktikabilität und Reproduzierbarkeit der im Vorläufervorhaben (Rüdel 1998) entwickelten analytischen Methode zur Bestimmung von Chrom(VI) neben Chrom(III) im Boden wurde bereits durch einen Ringversuch bestätigt. Das dabei untersuchte Gehaltsniveau lag bei 17 mg/kg TM. Zur Absicherung der Ergebnisse und Erhöhung der Akzeptanz des Verfahrens wurde in diesem Vorhaben ein weiterer Ringversuch durchgeführt. Ziel war die Validierung der Methodik auf einer breiteren Basis sowie auf unterschiedlichen Gehaltsniveaus. Außerdem sollte auf Anregung des zuständigen Normungsausschuss NAW I 2 UA 2 geprüft werden, ob eventuell auf die aufwendige Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung verzichtet werden kann. Hierzu sollten die Proben zusätzlich nach der entsprechenden Variante analysiert werden (vergleiche Kapitel 8.2.2).

Vorgesehen war die Analyse von zwei Bodenproben in ca. 15 Laboratorien. Dazu wurden ca. 30 Laboratorien angeschrieben. Die Auswahl der teilnehmenden Laboratorien erfolgte zusammen mit dem Auftraggeber. Insbesondere wurden auch Labore berücksichtigt, die im Normungsausschuss NAW I 2 UA 2 vertreten sind. Die Proben wurden im Fraunhofer-IUCT vorbereitet und im Februar 2000 an 18 Laboratorien, die sich zur Teilnahme bereit erklärt hatten, verschickt. Den Teilnehmern wurden Informationen über die Methode (DIN 19734 bzw. Vorgaben für die Durchführung der Variante ohne Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung) sowie je ca. 150 g der Böden zur Verfügung gestellt.

Es wurden alle Ergebnisse berücksichtigt, die innerhalb eines Zeitraums von zwei Monaten eingereicht wurden. Neben der Chrom(VI)-Gehaltsbestimmung sollten auch Aufstockungen mit Chrom(VI) und Chrom(III) durchgeführt werden. Einige Ringversuchsteilnehmer setzten für die Bestimmung von Chrom(VI) alternativ zur photometrischen Bestimmung eine ionenchromatografische Methode (EN ISO 10304-3 bzw. DEV D 22) ein. Dabei wurde nur eine Untersuchung des Bodenextrakts ohne Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung durchgeführt. Insgesamt lieferten 15 Teilnehmer Ergebnisse ab (allerdings nicht für beide Böden bzw. alle Varianten).

Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte im Wesentlichen nach DIN ISO 5725. Ziel der Auswertung war die Berechnung der Vergleichs- und der Wiederholstandardabweichung, da diese im ersten Ringversuch 1996 nicht befriedigend gewesen waren (der Variationskoeffizient der Wiederholstandardabweichung lag bei 29 %).

Von den abgelieferten Ergebnissen waren 13 entsprechend der DIN 19734 mittels photometrischer und zwei mittels ionenchromatografischer Bestimmung erarbeitet worden. Diese Ergebnisse wurden sowohl getrennt als auch zusammen ausgewertet. Im Anhang 3 sind die Auswertungstabellen mit allen Einzelwerten dokumentiert.

Die Daten für die einzelnen Bestimmungen wurden jeweils getrennt ausgewertet. Es erfolgte eine Identifizierung von Ausreißern nach ISO 5725-2 durch Anwendung der Berechnung nach Cochran (Ausreißer mit einer zu hohen Wiederholstandardabweichung) sowie nach Grubbs (Ausreißer bei den berechneten Mittelwerten der Teilnehmer; jeweils für ein und zwei Extremwerte berechnet). Das Auswerteprogramm wurde auf Basis einer EXCEL-Tabelle erstellt. Die Algorithmen wurden anhand der in der ISO 5725-2 aufgeführten Beispiele überprüft (übereinstimmende Berechnungsergebnisse).

In Tabelle 20 sind die Ringversuchskennndaten für die Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734 aufgeführt. Tabelle 21 listet die entsprechenden Daten für die Bestimmung ohne Sulfid/Hypochlorit-Behandlung auf. Daten von Teilnehmern, die als Wert "< Nachweisgrenze" (z.B. < 0,5 mg/kg) angegeben hatten, wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 20: Auswertung des Ringversuchs: Durchführung nach DIN 19734.

Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734	Boden 1		Boden 2		
Anzahl der Laboratorien	p ₁	13	p ₂	13	
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	n ₁	30	n ₂	32	
Anteil der Ausreißerwerte	NAP	6,3	NAP	13,5	%
Gesamtmittelwert (Chrom(VI)-Gehalt)	m ₁	0,406	m ₂	23,24	mg/kg
Vergleichsstandardabweichung	s _R	0,255	s _R	1,57	mg/kg
Vergleichsvariationskoeffizient (s _R /m*100)	VC _R	62,7	VC _R	6,8	%
Wiederholstandardabweichung	s _r	0,075	s _r	0,44	mg/kg
Wiederholvariationskoeffizient (s _r /m*100)	VC _r	18,4	VC _r	1,9	%
Chrom(VI)-Bestimmung nach Chrom(VI)-Aufstockung nach DIN 19734 (Wiederfindung)	Boden 1		Boden 2		
Anzahl der Laboratorien	p ₁	11	p ₂	11	
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	n ₁	22	n ₂	27	
Anteil der Ausreißerwerte	NAP	0	NAP	0	%
Gesamtmittelwert (Chrom(VI)-Wiederfindung)	m ₁	67,0	m ₂	70,8	%
Vergleichsstandardabweichung	s _R	17,5	s _R	53,2	%
Vergleichsvariationskoeffizient (s _R /m*100)	VC _R	26,1	VC _R	18,6	%
Wiederholstandardabweichung	s _r	5,5	s _r	11,9	%
Wiederholvariationskoeffizient (s _r /m*100)	VC _r	8,2	VC _r	16,8	%
Chrom(VI)-Bestimmung nach Chrom(III)-Aufstockung nach DIN 19734	Boden 1		Boden 2		
Anzahl der Laboratorien	p ₁	10	p ₂	9	
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	n ₁	16	n ₂	16	
Anteil der Ausreißerwerte	NAP	11,1	NAP	33,3	%
Gesamtmittelwert	m ₁	3,628	m ₂	23,63	mg/kg
Vergleichsstandardabweichung	s _R	1,572	s _R	0,99	mg/kg
Vergleichsvariationskoeffizient (s _R /m*100)	VC _R	43,3	VC _R	4,2	%
Wiederholstandardabweichung	s _r	0,232	s _r	0,35	mg/kg
Wiederholvariationskoeffizient (s _r /m*100)	VC _r	6,4	VC _r	1,5	%

Tabelle 21: Auswertung des Ringversuchs: Durchführung ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung. Die Zahlen in Klammern geben die Ergebnisse der Berechnung ohne die Teilnehmer wieder, die die ionenchromatografische Bestimmung verwendeten.

Chrom(VI)-Bestimmung ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung	Boden 1		Boden 2		
Anzahl der Laboratorien	p ₁	12 (10)	p ₂	14 (13)	
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	n ₁	26 (24)	n ₂	35 (32)	
Anteil der Ausreißerwerte	NAP	18,8 (7,7)	NAP	5,4 (5,9)	%
Gesamtmittelwert (Chrom(VI)-Gehalt)	m ₁	0,515 (0,476)	m ₂	24,07 (24,02)	mg/kg
Vergleichsstandardabweichung	s _R	0,069 (0,125)	s _R	1,28 (1,32)	mg/kg
Vergleichsvariationskoeffizient (s _R /m*100)	VC _R	13,4 (26,3)	VC _R	5,3 (5,5)	%
Wiederholstandardabweichung	s _r	0,052 (0,054)	s _r	0,76 (0,79)	mg/kg
Wiederholvariationskoeffizient (s _r /m*100)	VC _r	10,1 (11,5)	VC _r	3,2 (3,3)	%
Chrom(VI)-Bestimmung nach Chrom(VI)-Aufstockung ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung (Wiederfindung)	Boden 1		Boden 2		
Anzahl der Laboratorien	p ₁	13 (11)	p ₂	12 (11)	
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	n ₁	25 (20)	n ₂	25 (24)	
Anteil der Ausreißerwerte	NAP	7,4 (9,1)	NAP	7,4 (7,7)	%
Gesamtmittelwert (Chrom(VI)-Wiederfindung)	m ₁	95,7 (95,7)	m ₂	98,4 (102,0)	%
Vergleichsstandardabweichung	s _R	4,1 (3,4)	s _R	12,8 (14,2)	%
Vergleichsvariationskoeffizient (s _R /m*100)	VC _R	4,3 (3,5)	VC _R	13,1 (13,9)	%
Wiederholstandardabweichung	s _r	1,5 (1,4)	s _r	6,7 (7,7)	%
Wiederholvariationskoeffizient (s _r /m*100)	VC _r	1,6 (1,4)	VC _r	6,8 (7,6)	%
Chrom(VI)-Bestimmung nach Chrom(III)-Aufstockung ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung	Boden 1		Boden 2		
Anzahl der Laboratorien	p ₁	11 (10)	p ₂	11 (10)	
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	n ₁	22 (22)	n ₂	25 (22)	
Anteil der Ausreißerwerte	NAP	8,3# (0)	NAP	7,4 (8,3)	%
Gesamtmittelwert	m ₁	- (6,037)	m ₂	24,56 (24,62)	mg/kg
Vergleichsstandardabweichung	s _R	- (2,927)	s _R	2,42 (2,59)	mg/kg
Vergleichsvariationskoeffizient (s _R /m*100)	VC _R	- (48,5)	VC _R	9,8 (10,5)	%
Wiederholstandardabweichung	s _r	- (0,314)	s _r	0,78 (0,81)	mg/kg
Wiederholvariationskoeffizient (s _r /m*100)	VC _r	- (5,2)	VC _r	3,2 (3,3)	%

ionenchromatografisch bestimmter Wert war Ausreißer.

Im Ergebnisblatt sollten die Teilnehmer auch Angaben zu Nachweis- und Bestimmungsgrenzen machen. In den meisten Fällen wurden abgeschätzte Werte angegeben. Die Werte lagen meistens zwischen 0,05 und 0,25 mg/kg für die Nachweisgrenze und zwischen 0,3 und 0,9 mg/kg für die Bestimmungsgrenze. Eine statistische Auswertung dieser Daten wurde nicht durchgeführt, da keine einheitliche Datenbasis vorlag. In den Fällen, wo Wiederfindungen von Chrom(VI) berechnet wurden und die Chrom(VI)-Bestimmung im Boden einen Wert kleiner der Bestimmungsgrenze ergab, wurde die halbe Bestimmungsgrenze für die Wiederfindungsrechnung eingesetzt.

Die Ergebnisse des Ringversuchs für Boden 2 sind zufriedenstellend. Bei diesem (höheren) Gehaltssniveau ist sowohl die Wiederhol- wie auch die Vergleichsstandardabweichung gering. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede bei der Chrom(VI)-Bestimmung mit und ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung sowie mit und ohne die Berücksichtigung der ionenchromatografischen Ergebnisse. Allerdings ist die Wiederfindung von aufgestocktem Chrom(VI) ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung besser (102 % bzw. 98 % inklusive IC-Daten) als beim Verfahren nach DIN 19734 (71 %); das Gleiche gilt auch für die Reproduzierbarkeit der Aufstockung (siehe Tabellen 20 und 21).

Beim Boden 1 dagegen ist beim Vorgehen nach DIN 19734 vor allem die Wiederholstandardabweichung, aber auch die Vergleichsstandardabweichung relativ hoch (bei der Chrom(VI)-Bestimmung: $VC_R = 63 \%$). Die analoge Bestimmung ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung zeigt bessere Präzisionsdaten (sowohl mit als auch ohne Einbeziehung der ionenchromatografisch bestimmten Daten: $VC_R = 26 \%$ bzw. 13% inklusive IC-Daten).

Bei der Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts nach Chrom(III)-Aufstockung zeigten sich keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren (DIN 19734 mit bzw. ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung). Bei Boden 1 wurde die Durchführung dadurch erschwert, dass der Boden Chrom(III) oxidierte; der Variationskoeffizient der Vergleichsstandardabweichung lag dadurch, dass dieser Effekt anscheinend von Labor zu Labor unterschiedlich war, relativ hoch (43 % bei Durchführung nach DIN 19734, 49 % bei der Variante ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung). Die Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung führte dazu, dass der Anteil an Chrom(III), der zu Chrom(VI) oxidiert wurde, im Mittel um ca. 40 % niedriger lag.

15 Auswertung der Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Chrom(VI) in Böden

Die biologischen Untersuchungen zu Effekten von Chrom(VI) auf Pflanzen, Regenwürmer sowie die potenzielle Ammoniumoxidaseaktivität wurden mit den Böden IUCT und Borstel durchgeführt werden (siehe Kapitel 16). In Vorversuchen sollte aber zunächst die Langzeitstabilität von Chrom(VI) in den für die Prüfungen eingesetzten Böden ermittelt werden, da Chrom(VI)-Ionen u.a. in Anwesenheit organischer Substanzen zu Chrom(III) reduziert werden können. Außerdem können Chromationen ähnlich wie Phosphationen an die Bodenmatrix adsorbiert und im Austausch gegen OH⁻-Ionen durch Eisenoxide festgelegt werden (Scheffer/Schachtschabel 1998).

Zu fünf Zeitpunkten wurden Wiederfindungsuntersuchungen durchgeführt (0, 3, 7, 14 und 28 Tage). Die Versuche wurden mit zwei Gehalten an Chrom(VI) durchgeführt (nominal 3 mg/kg; 100 mg/kg Chrom(VI)). Es wurde homogenisierter, auf < 4 mm gesiebter Boden verwendet, der wie für die biologischen Untersuchungen auf eine Bodenfeuchte von 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität (WHK_{max}) eingestellt wurde.

Die Chrom(VI)-Untersuchungen wurden im Prinzip nach DIN 19734 durchgeführt, wobei allerdings auf die Behandlung mit Sulfid und Hypochlorit verzichtet wurde, da es nur auf die relative Abnahme des Chrom(VI)-Gehalts ankam. Aus Vorversuchen war bekannt, dass es für diese Böden im Ergebnis keinen Unterschied zwischen beiden Arten der Bestimmungen gab. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 22 dargestellt (siehe auch Abbildungen 3 und 4).

Tabelle 22: Löslicher Chrom(VI)-Gehalt in den Böden Borstel und IUCT in Abhängigkeit von der Zeit (Stabilitätstest); Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734 ohne Behandlung mit Sulfid und Hypochlorit.

Boden / Zeitpunkt	Chrom(VI)-Gehalt Mittelwert $\pm$ Std.abw. [mg/kg TM]	Chrom(VI)-Gehalt Mittelwert $\pm$ Std.abw. [mg/kg TM]	Anzahl Proben (n)
IUCT-Boden	3 mg/kg nominal	100 mg/kg nominal	
0 d	2,8 $\pm$ 0,1	97,4 $\pm$ 1,6	3
3 d	0,8 $\pm$ 0,1	47,1 $\pm$ 5,7	3
7 d	0,5	42,5	1
14 d	< 0,5	26,3	1
28 d	< 0,5	19,2	1
Borstel-Boden	3 mg/kg nominal	100 mg/kg nominal	
0 d	2,9 $\pm$ 0,1	101 $\pm$ 3	3
3 d	1,0 $\pm$ 0,3	70,0 $\pm$ 9,4	3
7 d	0,7	65,5	1
14 d	< 0,5	50,0	1
28 d	0,7	25,3	1

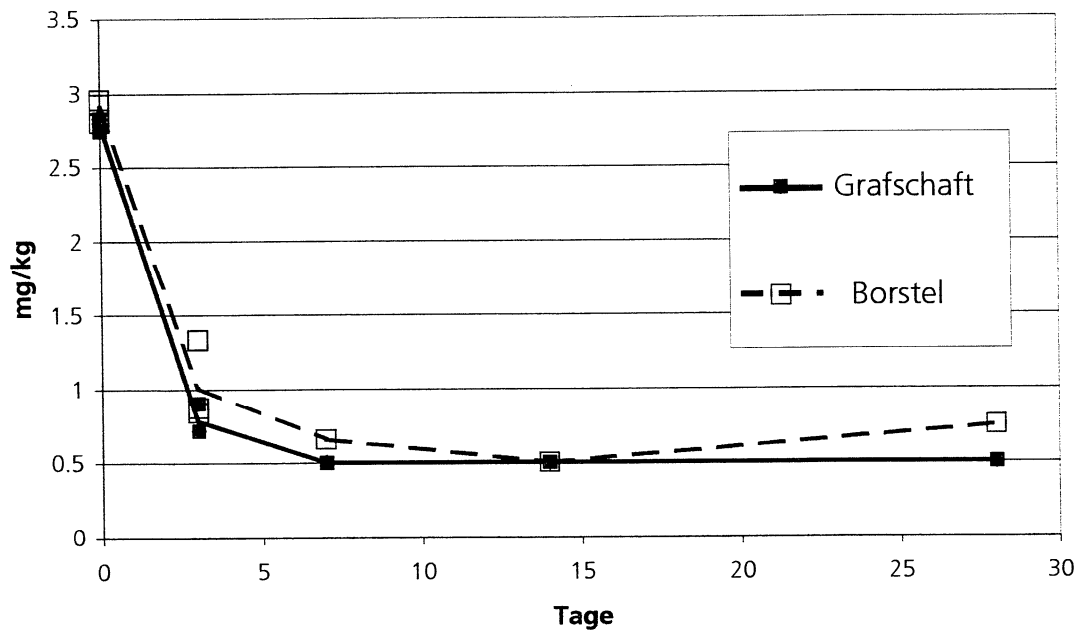


Abbildung 3: Abnahme des löslichen Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung in den Böden Borstel und IUCT (0 d = 3 mg/kg nominal).

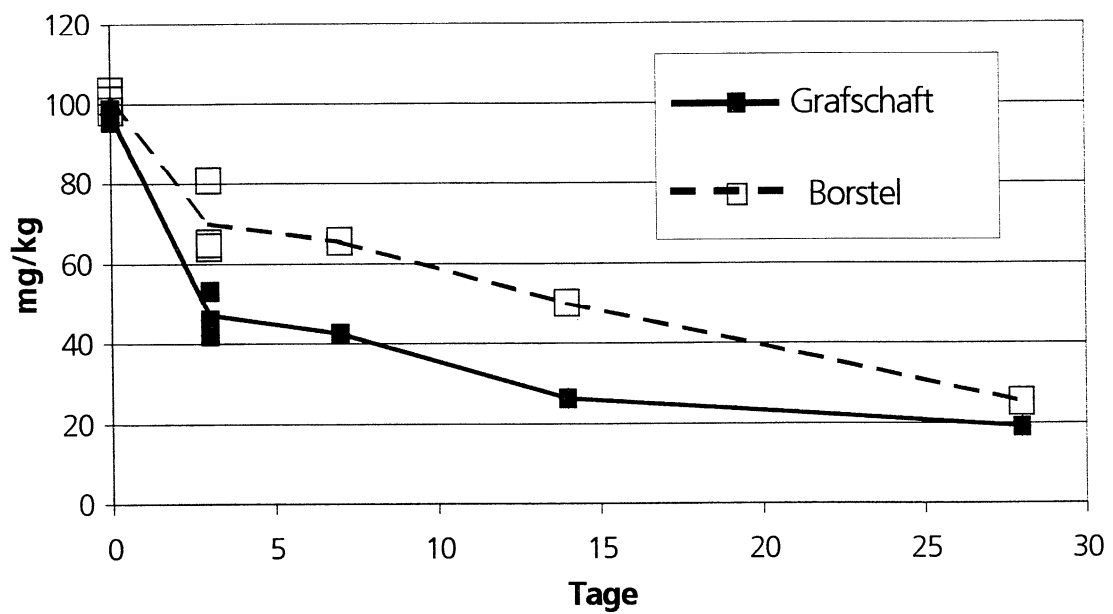


Abbildung 4: Abnahme des löslichen Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung in den Böden Borstel und IUCT (0 d = 100 mg/kg nominal).

Um zu überprüfen, ob eine Lagerung der Proben bei tiefen Temperaturen möglich ist, wurde auch ein Stabilitätstest mit Böden, die nach der Dotierung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und bei -20°C gelagert worden waren, durchgeführt. Eingesetzt wurden auch hierfür die Böden Borstel und IUCT. Hintergrund dieser Untersuchung war die Überlegung, dass bei positivem Ergebnis (d. h., während der Lagerung keine Veränderung des löslichen Chrom(VI)-Gehalts) die Proben aus den biologischen Prüfungen zwischengelagert werden können. Dies hätte Vorteile, weil dann jeweils eine größere Menge Proben für die Analytik gesammelt und gemeinsam aufgearbeitet werden könnte. Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23: Löslicher Chrom(VI)-Gehalt in den Böden Borstel und IUCT nach dem Einfrieren/ Auftauen; Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734 ohne Behandlung mit Sulfid und Hypochlorit.

Boden / Zeitpunkt	Chrom(VI)-Gehalt Messwert/Mittelwert [mg/kg TM]	Chrom(VI)-Gehalt Messwert/Mittelwert [mg/kg TM]	Anzahl Proben (n)
Boden IUCT	10 mg/kg nominal	100 mg/kg nominal	
5 d	7,2	83	1
31 d	< 0,3	19 ± 3	2
Boden Borstel	10 mg/kg nominal	100 mg/kg nominal	
5 d	8,7	88	1
31 d	0,5 ± < 0,1	11 ± 5	2

Die Vorversuche belegen, dass in den Testböden eine signifikante Reduktion bzw. Festlegung des löslichen Chrom(VI) stattfand. Das Einfrieren zeigte nur einen geringen Einfluss auf die Stabilität von Chrom(VI) in den Böden. Zwar waren nach 5 Tagen noch deutlich höhere Chrom(VI)-Gehalte nachzuweisen, doch war die Abnahme des Gehalts an löslichem Chrom(VI) nach 31 Tagen für den Boden Borstel sogar noch höher als ohne Einfrieren (siehe Tabelle 23). Auf Basis dieser Ergebnisse wurde festgelegt, dass die Proben direkt nach der Probennahme analysiert werden.

Als Ergebnis der Untersuchungen wurden die geplanten nominalen Testsubstanzgehalte für die biologischen Untersuchungen entsprechend bis auf 180 mg/kg angehoben. Trotz der deutlichen Chrom(VI)-Verluste im Laufe der Versuchszeit wurde keine Vorinkubationsphase vorge-schaltet, da auch nach einem Monat die Reduktion bzw. Festlegung von Chrom(VI) noch nicht abgeschlossen war. Die für die biologischen Prüfungen relevanten löslichen Chrom(VI)-Gehalte wurden zu Beginn (1. Tag nach der Chrom(VI)-Aufgabe = Tag 0 der biologischen Prüfungen) und nach Abschluß der Untersuchungen (Tag der letzten Probennahme) bestimmt. Die Gehalte an löslichem Chrom(VI) gemäß DIN 19734 vor und nach den biologischen Prüfungen sind in Tabelle 24 dargestellt (siehe auch grafische Darstellung in den Abbildungen 5 und 6).

Tabelle 24: Löslicher Chrom(VI)-Gehalt im Boden vor und nach Durchführung der biologischen Untersuchungen; Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 19734.

Chrom(VI)-Gehalt	Chrom(VI)-Gehalt Mittelwert (n = 2) [mg/kg TM]	Chrom(VI)-Gehalt Mittelwert (n = 2) [mg/kg TM]	Chrom(VI)-Gehalt Mittelwert (n = 2) [mg/kg TM]
IUCT-Boden	1 d	15 d (Nitrifikation)	18 d (Rübe/Hafer)
5 mg/kg nominal	$0,7 \pm < 0,1$	$< 0,7$	$< 0,7$
10 mg/kg nominal	$2,2 \pm < 0,1$	$< 0,7$	$< 0,7$
20 mg/kg nominal	$5,5 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$< 0,7$
60 mg/kg nominal	$22,4 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,2$	$5,1 \pm 2,3$
180 mg/kg nominal	$98,0 \pm 1,6$	$54,0 \pm 1,7$	$53,8 \pm 10,1$
Borstel-Boden	1 d	15 d (Nitrifikation)	20 d (Rübe/Hafer)
5 mg/kg nominal	$2,0 \pm < 0,1$	$< 0,7$	$< 0,7$
10 mg/kg nominal	$5,2 \pm < 0,1$	$< 0,7$	$< 0,7$
20 mg/kg nominal	$12,6 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,5$	$< 0,7$
60 mg/kg nominal	$45,0 \pm 0,3$	$15,0 \pm 4,3$	$10,8 \pm 3,4$
180 mg/kg nominal	149 ± 2	$86,9 \pm 9,7$	$67,7 \pm 3,9$

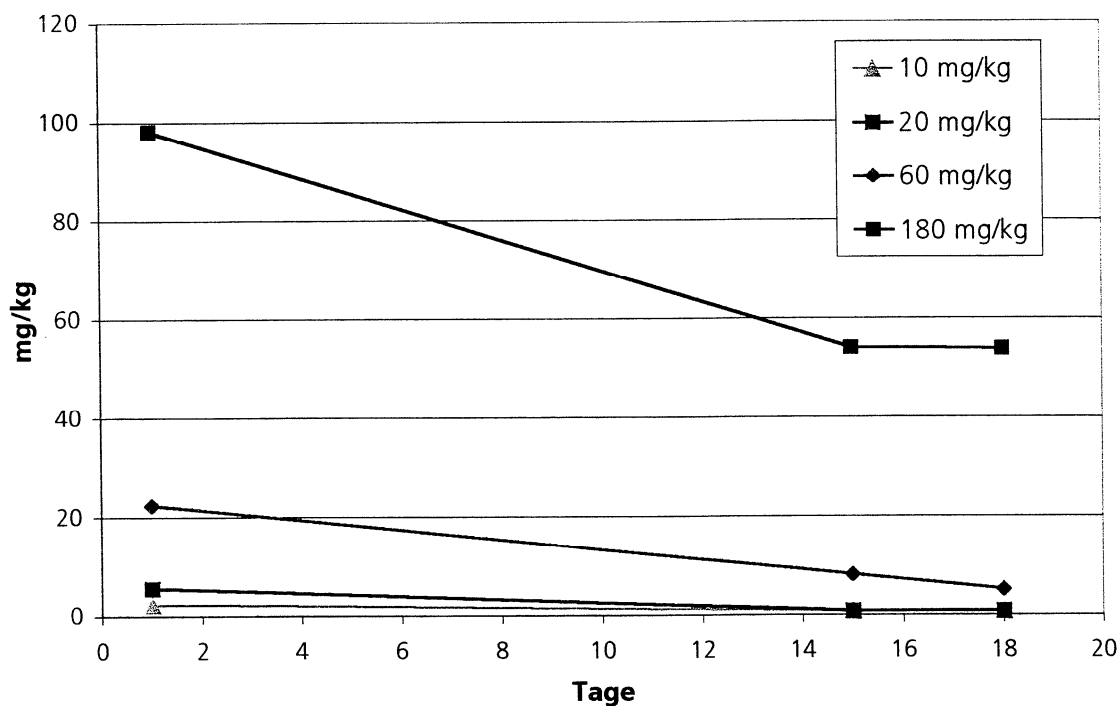


Abbildung 5: IUCT-Boden: Abnahme des Gehalts an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 während der biologischen Prüfungen.

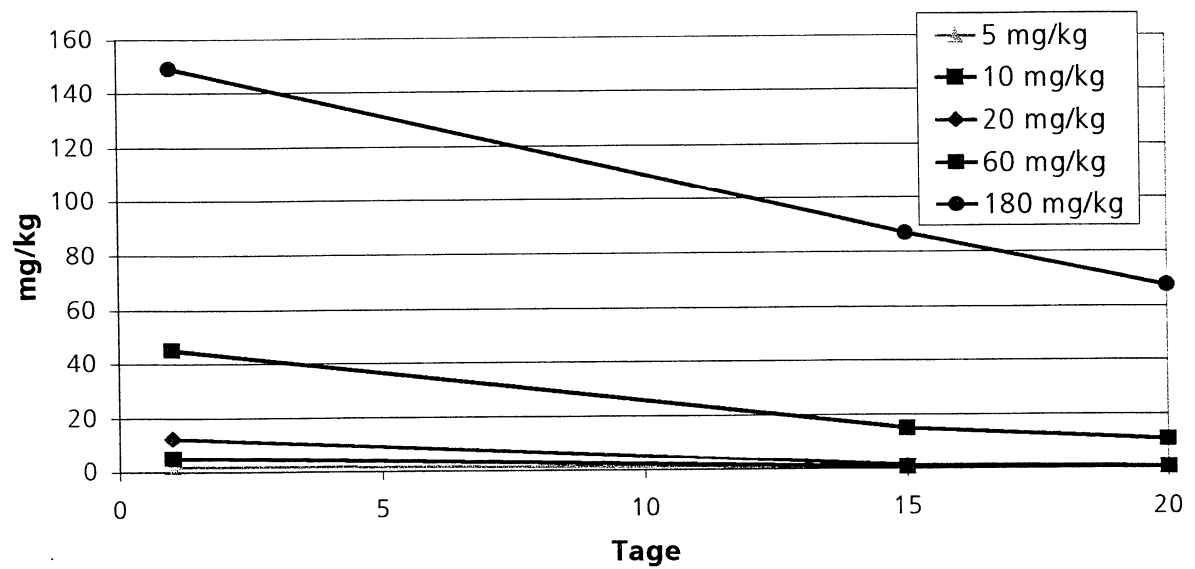


Abbildung 6: Borstel-Boden: Abnahme des Gehalts an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 während der biologischen Prüfungen.

16 Ermittlung der ökotoxischen Wirkung von Chrom(VI) auf Bodenorganismen

Zur Untersuchung der Korrelation zwischen der extrahierbaren Chrom(VI)-Gehalten in Böden nach DIN 19734 und der biologischen Wirkung wurden ökotoxikologische Prüfungen an zwei unbelasteten Böden durchgeführt, die zu Versuchsbeginn mit Chrom(VI) in Form von $K_2Cr_2O_7$ versetzt wurden. Die zwei verwendeten Böden unterschieden sich hauptsächlich in ihrem Sand- und Lehmanteil (siehe Tabelle 1). Der als "Borstel-Boden" bezeichnete Boden wies einen höheren Sandanteil auf als der mit "IUCT-Boden" bezeichnete Testboden, der einen vergleichsweise höheren Lehmanteil besaß.

Stellvertretend für die Trophiestufen der Destruenten, Produzenten und Konsumenten wurde die akute Wirkung auf Mikroorganismen, Pflanzen und Regenwürmer mit standardisierten Verfahren untersucht. Genormte Verfahren liegen für die Mikroorganismen für Stickstoffmineralisierung (ISO, in Normung), für die Wachstumshemmung bei höheren Pflanzen (OECD 208, 1984; DIN ISO 11269-2, 1997) und die akute Toxizität bei Regenwürmern (ISO 11268-1) vor.

Die Interpretation der Ergebnisse berücksichtigte die Stabilität von Chrom(VI) in den Böden, die durch Reduktion bzw. Austauschprozesse beeinflusst wird (siehe Kapitel 15). Hierfür wurden die Gehalte des löslichen Chrom(VI) nach DIN 19734 zu Beginn und am Ende des Tests analysiert. Als relevante Gehalte für die Wirkungsbeziehungen wurden jeweils der Mittelwert aus Anfangs- und Endgehalt eingesetzt.

16.1.1 Nitrifikation (Potenzielle Ammoniumoxidation)

Die Ergebnisse der biologischen Untersuchungen zur potenziellen Ammoniumoxidation und die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 25, 26 und 27 aufgelistet. Die eingesetzten Böden waren jeweils 14 Tage mit Chrom(VI) vorinkubiert worden. Die Konzentrations-Effekt-Kurven sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Ammoniumoxidation wurde in dem Borstel-Boden schon beim geringsten Testgehalt von 1,3 mg Chrom(VI) / kg TM zu ca. 90 % gehemmt. Die im IUCT-Boden beobachtete 13-prozentige Hemmung bei 1,4 mg Chrom(VI) / kg TM war statistisch nicht signifikant. Höhere Gehalte führten zu einer starken Reduktion der Aktivität bis hin zur vollständigen Hemmung bei 15 mg Chrom(VI) / kg TM.

Aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven wurden die folgenden Effekt-Konzentrationen bestimmt, bezogen auf lösliches bzw. unter den Bedingungen der DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI):

Tabelle 25: Ergebnisse der Messung der potenziellen Ammoniumoxidation: aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven berechnete Effekt-Konzentrationen. Die Angaben beziehen sich auf nach DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI). Die Böden waren 14 Tage mit Chrom(VI) inkubiert worden.

Endpunkt	Boden	EC ₁₀ [mg Chrom(VI)/ kg TM]	EC ₅₀ [mg Chrom(VI)/ kg TM]	95 %-Vertrauens- bereich der EC ₅₀ [mg Cr(VI) / kg TM]
Potenzielle Ammoniumoxidation	Borstel-Boden	1,0	1,3	1,2 – 1,3
	IUCT-Boden	1,6	2,8	2,5 – 3,0

Die Ergebnisse zeigen, dass die potenzielle Ammoniumoxidation als Teilreaktion der Nitrifikation empfindlich auf Chrom(VI) reagierte. Die Böden unterschieden sich in ihrem Einfluss auf die Hemmwirkung unwesentlich. So lagen die Gehalte für eine 10- bzw. 50-prozentige Hemmung im IUCT-Boden um das 1,6- bzw. 2,2-fache über den Gehalten, die im Borstel-Boden erhalten wurden.

Tabelle 26: Potenzielle Ammoniumoxidation in Chrom(VI)-dotiertem Borstel-Boden. Der Boden war 14 Tage mit Chrom(VI) inkubiert worden.

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			NO ₂ -Bildung ng / (g TM * min) (n = 4)	
	Teststart n = 2	Testende n = 1	Start - Ende Mittelwert	in 4 h	% der Kontrolle
Borstel-Boden					
0	< 0,7	< 0,7	< 0,7	0,68 ± 0,17	100,0 ± 25,0
5	2,0	< 0,7	1,3	0,06 ± 0,13	8,7 ± 19,2
10	5,2	< 0,7	2,9	-0,01 ± 0,08	-1,6 ± 11,8
20	12,6	1,8	7,2	0,15 ± 0,04	22,2 ± 5,9
60	45,0	19,3	32,2	0,04 ± 0,13	5,6 ± 19,2
180	149	96,7	123	nicht messbar	-

Tabelle 27: Potenzielle Ammoniumoxidation in Chrom(VI)-dotiertem IUCT-Boden. Der Boden war 14 Tage mit Chrom(VI) inkubiert worden.

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			NO ₂ -Bildung ng / (g TM * min) (n = 4)	
	Teststart n = 2	Testende n = 1	Start - Ende Mittelwert	in 4 h	% der Kontrolle
0	< 0,7	< 0,7	< 0,7	5,49 ± 0,72	100,0 ± 13,1
5	0,7	< 0,7	0,7	6,22 ± 0,17	113,4 ± 3,1
10	2,2	< 0,7	1,4	4,76 ± 0,28	86,7 ± 5,1
20	5,5	< 0,7	3,1	1,54 ± 0,11	28,0 ± 2,0
60	22,4	8,3	15,4	-0,17 ± 0,16	-3,2 ± 2,9
180	98,0	55,7	76,8	-0,02 ± 0,12	-0,3 ± 2,2

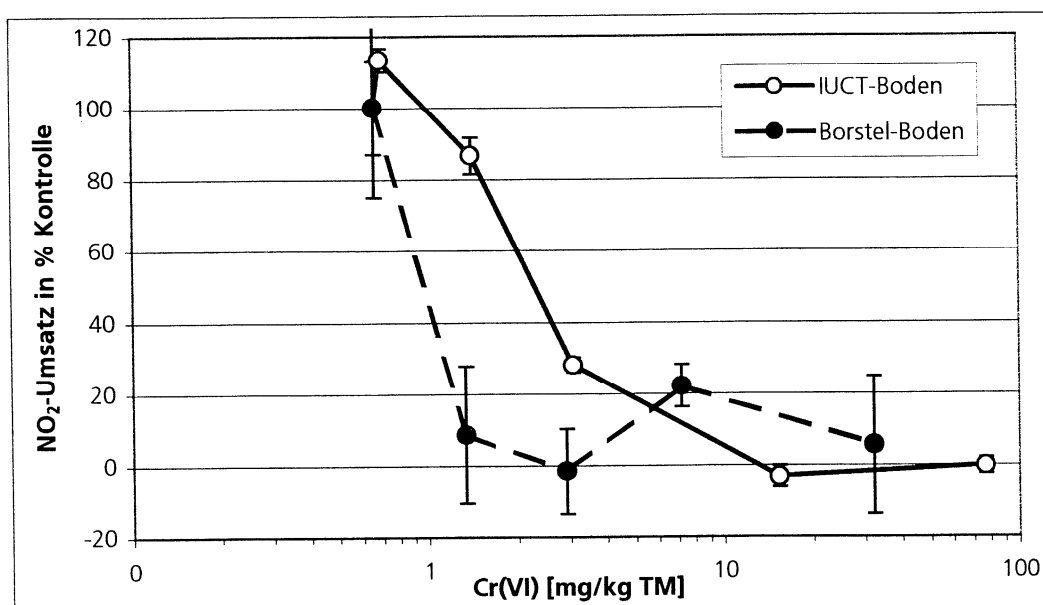


Abbildung 7: Potenzielle Ammoniumoxidation in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytische Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung). Die Böden waren 14 Tage mit Chrom(VI) inkubiert worden.

16.1.2 Wachstumshemmung bei höheren Pflanzen

Das Wachstum von Rüben- und Haferpflanzen in den unterschiedlichen Böden "Borstel" und "IUCT" wurde in Gegenwart abgestufter Chrom(VI)-Gehalte untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 28 - 32 zusammengefasst.

Die Keimung der Rübe (*Brassica rapa*) reagierte empfindlicher auf Chrom(VI) als die des Hafers (*Avena sativa*), die von den getesteten Chrom(VI) Gehalten nicht beeinflusst wurde (Abbildung 8 und Abbildung 9). Die unterschiedlichen Böden hatten keinen wesentlichen Einfluss auf die Keimung bei *Brassica*, nur beim höchsten Testgehalt wurde im Borstel-Boden eine stärkere Hemmung beobachtet.

Die Hemmung des Wachstums von *Avena* war in den beiden Testböden vergleichbar (Abbildung 10). Chrom(VI)-Gehalte über 6 mg/kg TM führten in beiden Testreihen zu einer gehaltsabhängigen Hemmung der Frischmasseproduktion, die bei den höchsten Testgehalten 68 % (Borstel-Boden) bzw. 64 % (IUCT-Boden) betrug.

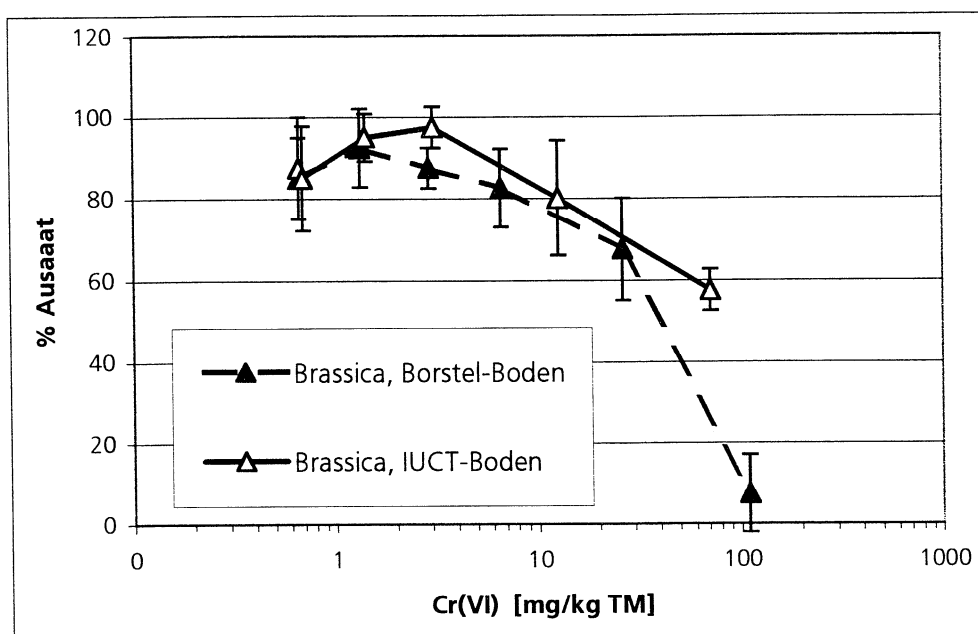


Abbildung 8: Keimungsraten von *Brassica rapa* in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).

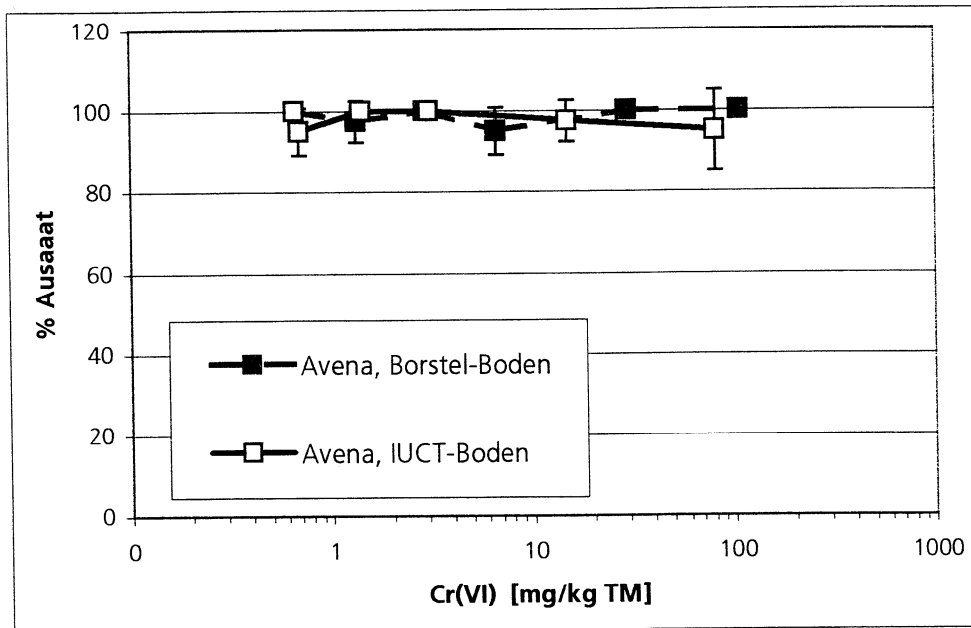


Abbildung 9: Keimungsraten von *Avena sativa* in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).

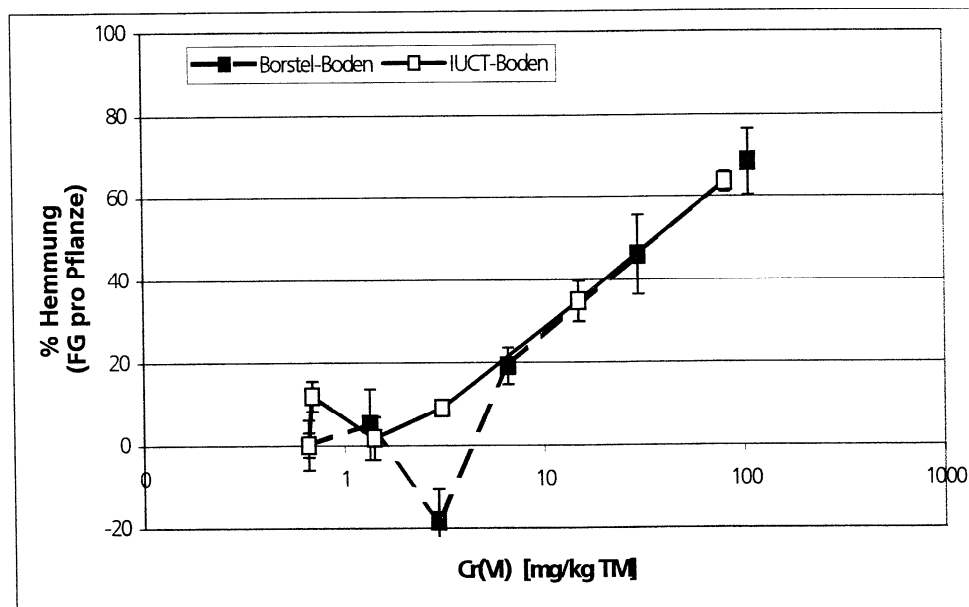


Abbildung 10: Wachstumshemmung bei *Avena sativa* in Chrom(VI)-dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).

Das Wachstum von *Brassica* wurde stärker beeinflusst als das von *Avena*, wobei der Einfluss der unterschiedlichen Böden relativ gering ausgeprägt war (Abbildung 11). Im Borstel-Boden wurde eine signifikante Wachstumshemmung bei Gehalten über ca. 3 mg Chrom(VI) / kg TM beobachtet, im IUCT-Boden bei über 1,4 mg Chrom(VI) / kg TM. Bei höheren Testgehalten, ab ca. 7 mg Chrom(VI) / kg TM, waren die Hemmwirkungen von Chrom(VI) in den beiden Böden vergleichbar.

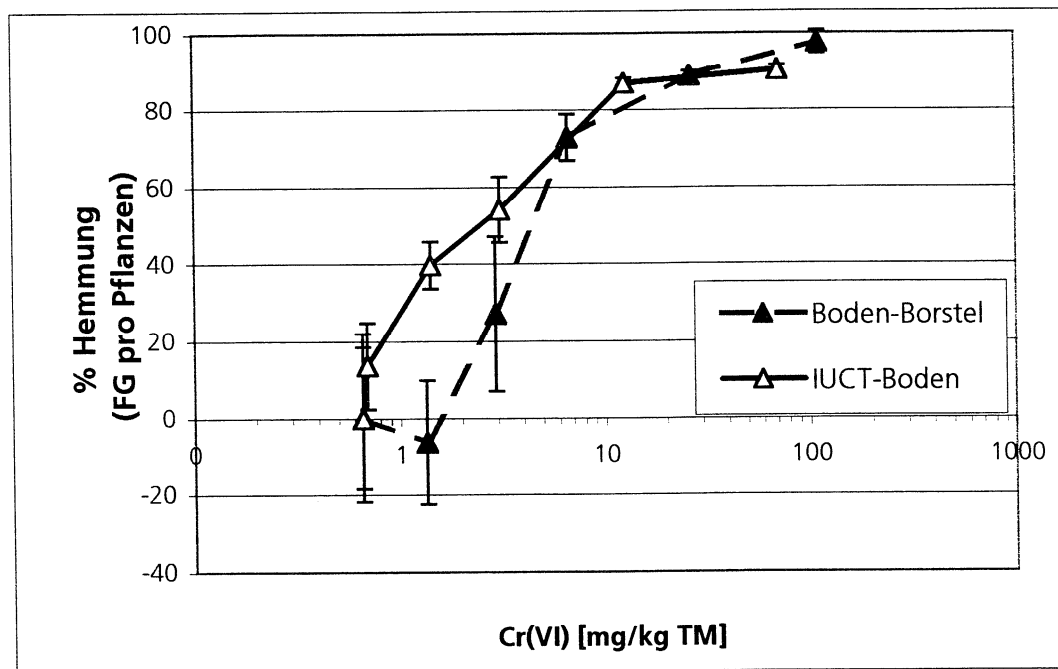


Abbildung 11: Wachstumshemmung bei *Brassica rapa* in Chrom(VI) dotiertem Borstel- und IUCT-Boden, bezogen auf analytisch bestimmte Chrom(VI)-Gehalte (halb-logarithmische Auftragung).

Aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven wurden die folgenden Effekt-Konzentrationen bestimmt, bezogen auf nach DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI) (siehe Tabelle 28).

Tabelle 28: Ergebnisse der Pflanzenprüfungen: aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven berechnete Effekt-Konzentrationen. Die Angaben beziehen sich auf nach DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI).

Endpunkt	Spezies	Boden	EC ₁₀ [mg Cr(VI)/ kg TM]	EC ₅₀ [mg Cr(VI)/ kg TM]	95 %-Vertrauens- bereich der EC ₅₀ [mg Cr(VI) / kg TM]
Keimung	<i>Avena sativa</i>	Borstel-Boden	> 106	> 106	-
		IUCT-Boden	> 81	> 81	-
	<i>Brassica rapa</i>	Borstel-Boden	2,4	21,3	16,8 – 27,2
		IUCT-Boden	4,3	34,5	26,0 – 45,9
Wachstum	<i>Avena sativa</i>	Borstel-Boden	1,8	35,9	25,3 – 51,1
		IUCT-Boden	4,3	34,5	26,0 – 45,9
	<i>Brassica rapa</i>	Borstel-Boden	1,1	5,1	4,2 – 6,2
		IUCT-Boden	0,3	3,2	2,5 – 4,0

Die Untersuchungen zeigen, dass *Brassica rapa* empfindlicher auf Chrom(VI) reagierte als *Avena sativa*. Die Gehalte, die eine 50-prozentige Wachstumshemmung hervorrufen, waren bei *Avena* um den Faktor 9 höher als bei *Brassica*.

Die ausführlichen Ergebnisse sind in den Tabellen 29 – 32 zusammengestellt.

Tabelle 29: Borstel-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Hafer (*Avena sativa*) durch Chrom(VI).

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt Borstel-Boden	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			<i>Avena sativa</i> (n = 4)		
	Teststart n = 2	Testende n = 1	Start - Ende Mittelwert	Keimrate %	Wachstumshemmung	
					%/Topf	%/Pflanze
0	< 0,7	< 0,7	< 0,7	100 ± 0	0,0 ± 6,0	0,0 ± 6,0
5	2,0	< 0,7	1,3	98 ± 5	7,2 ± 11,6	5,0 ± 8,6
10	5,2	< 0,7	2,9	100 ± 0	-18,3 ± 7,8	-18,3 ± 7,8
20	12,6	< 0,7	6,6	95 ± 6	23,3 ± 4,9	19,2 ± 4,5
60	45,0	14,1	29,6	100 ± 0	46,0 ± 9,6	46,0 ± 9,7
180	149	63,7	106	100 ± 0	68,3 ± 8,1	68,3 ± 8,1

Tabelle 30: Borstel-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Rügen (*Brassica rapa*) durch Chrom(VI).

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt Borstel-Boden	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			<i>Brassica rapa</i> (n = 4)		
	Teststart n = 2	Testende n = 1	Start - Ende Mittelwert	Keimrate %	Wachstumshemmung	
					%/Topf	%/Pflanze
0	< 0,7	< 0,7	< 0,7	85 ± 10	0,0 ± 13,0	0,0 ± 21,9
5	2,0	< 0,7	1,4	93 ± 10	-16,8 ± 13,1	-6,4 ± 16,2
10	5,2	< 0,7	3,0	88 ± 5	22,9 ± 24,2	27,1 ± 20,1
20	12,6	< 0,7	6,6	83 ± 10	72,8 ± 8,6	72,9 ± 6,0
60	45,0	7,4	26,2	68 ± 13	91,0 ± 2,1	89,0 ± 1,2
180	149	71,6	110	8 ± 10	99,5 ± 0,7	97,7 ± 3,0

Tabelle 31: IUCT-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Hafer (*Avena sativa*) durch Chrom(VI).

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt IUCT-Boden	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			<i>Avena sativa</i> (n = 4)		
	Teststart n = 2	Testende n = 1	Start - Ende Mittelwert	Keimrate %	Wachstumshemmung	
					%/Topf	%/Pflanze
0	< 0,7	< 0,7	< 0,7	100 ± 0	0,0 ± 2,9	0,0 ± 2,9
5	0,7	< 0,7	0,7	95 ± 6	16,4 ± 6,0	12,0 ± 3,7
10	2,2	< 0,7	1,4	100 ± 0	1,6 ± 5,2	1,6 ± 5,2
20	5,5	< 0,7	3,1	100 ± 0	9,0 ± 1,7	9,0 ± 1,7
60	22,4	7,4	14,9	98 ± 5	36,4 ± 5,3	34,8 ± 4,9
180	98,0	63,9	81,0	95 ± 10	65,5 ± 3,3	63,6 ± 2,5

Tabelle 32: IUCT-Boden, Hemmung des Wachstums (FG) und der Keimung von Rüben (*Brassica rapa*) durch Chrom(VI).

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			<i>Brassica rapa</i> (n = 4)		
IUCT-Boden	Teststart	Testende	Start - Ende	Keimrate	Wachstumshemmung	
	n = 2	n = 1	Mittelwert	%	%/Topf	%/Pflanze
0	< 0,7	< 0,7	< 0,7	88 ± 13	0,0 ± 16,0	0,0 ± 18,5
5	0,7	< 0,7	0,7	85 ± 13	15,2 ± 15,1	13,6 ± 11,2
10	2,2	< 0,7	1,4	95 ± 6	33,5 ± 10,2	39,7 ± 6,1
20	5,5	< 0,7	3,1	98 ± 5	48,1 ± 11,2	54,2 ± 8,5
60	22,4	2,8	12,6	80 ± 4	88,1 ± 1,5	87,1 ± 1,3
180	98,0	43,6	70,8	58 ± 5	93,7 ± 0,5	90,5 ± 1,2

16.1.3 Akute Toxizität bei *Eisenia fetida*

Die Wirkung von Chrom(VI) auf Überleben und Körpergewichts-Entwicklung von *Eisenia fetida* wurde in den Böden Borstel und IUCT untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 33, 34 und 35 aufgelistet und die Konzentrations-Wirkungskurven in Abbildung 12 dargestellt. In dem Borstel-Boden beeinträchtigte Chrom(VI) das Überleben von *Eisenia* bei Gehalten > 1,3 mg/kg TM und führte zu 95-prozentiger Letalität bei 6,7 mg Chrom(VI) / kg TM Boden. Die Chrom(VI)-Exposition bewirkte schon bei 1,3 mg/kg TM eine signifikante Reduktion des Körpergewichtes der überlebenden Tiere, deren Gewichtsverlust bei 6,7 mg Chrom(VI) / kg TM 65 % betrug.

Im IUCT-Boden wurde die Letalität von *Eisenia* bis 3,1 mg Chrom(VI) / kg TM nicht beeinflusst. 15 mg/kg TM extrahierbares Chrom(VI) nach DIN 19734 wirkten mit einer Mortalitätsrate von 25 % geringer toxisch als im Borstel-Boden, in dem die Mortalitätsrate bei diesem Gehalt schon zwischen 95 und 100 % lag. Im IUCT-Boden wurde eine Mortalität von 100 % erst bei 75 mg/kg TM Chrom(VI) beobachtet. Das Körpergewicht der überlebenden Regenwürmer nahm im Vergleich zu den Kontrollen in Gegenwart von 3,1 mg/kg TM Chrom(VI) signifikant stärker ab. Der Gewichtsverlust stieg gehaltssabhängig bei 15 mg Chrom(VI) / kg TM auf 38% an. Beim nächst höheren Testgehalt von 75 mg Chrom(VI) / kg TM wurden keine überlebenden *Eisenia* beobachtet.

Die aus den Konzentrations-Wirkungs-Kurven berechneten EC-Werte (bezogen auf den nach DIN 19734 bestimmten Chrom(VI)-Gehalt) sind in Tabelle 33 zusammengestellt.

Tabelle 33: Ergebnisse der Regenwurmprüfungen (*Eisenia fetida*): aus den Daten der Konzentrations-Wirkungs-Kurven berechnete Effekt-Konzentrationen. Die Angaben beziehen sich auf nach DIN 19734 extrahierbares Chrom(VI).

Endpunkt	Boden	EC ₁₀ [mg Cr(VI)/ kg TM]	EC ₅₀ [mg Cr(VI)/ kg TM]	95 %-Vertrauensbereich der EC ₅₀ [mg Cr(VI) / kg TM]
Mortalität	Borstel-Boden	2,6	4,5	4,2 – 5,1
	IUCT-Boden	7,7	14,8	13,1 – 16,8
Gewichtsverlust	Borstel-Boden	1,2	2,9	2,6 – 3,3
	IUCT-Boden	1,3	4,8	4,1 – 5,7

Die Untersuchungen zeigen, dass die Toxizität des Chrom(VI) im Borstel-Boden bezüglich des Gewichtsverlusts geringfügig, bezogen auf die Mortalität aber deutlich stärker ausgeprägt war als im IUCT-Boden (siehe z.B. Abbildung 12). Die Gehalte, die eine 50-prozentige Mortalität hervorrufen, waren im IUCT-Boden um das 3,3-fache höher als im Borstel-Boden. Die detaillierten Ergebnisse sind in den Tabellen 34 und 35 aufgelistet.

Tabelle 34: Borstel-Boden, Mortalität und Gewichtsverlust bei *Eisenia fetida* nach 14-tägiger Exposition zu Chrom(VI)-dotiertem Boden.

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			<i>Eisenia fetida</i> (n = 3)	
	Teststart n = 2	Testende n = 1	Start-Ende Mittelwert	% Mortalität 14 d	% Gewichtsverlust pro Tier, 14 d
Borstel-Boden					
0	<0,7	<0,7	<0,7	0 ± 0	8,9 ± 2,9
5	2,0	<0,7	1,3	0 ± 0	19,4 ± 1,5
10	5,2	<0,7	2,9	35 ± 17	26,0 ± 3,0
20	12,6	0,8	6,7	95 ± 5	65,4 ± 40,2
60	45,0	10,8	27,9	100 ± 0	-
180	149	77,2	113	100 ± 0	-

Tabelle 35: IUCT-Boden, Mortalität und Gewichtsverlust bei *Eisenia fetida* nach 14-tägiger Exposition zu Chrom(VI)-dotiertem Boden.

Cr(VI) [mg/kg TM] nominell, gesamt	Chrom(VI) [mg/kg TM] analytisch, extrahierbar nach DIN 19734			<i>Eisenia fetida</i> (n = 3)	
	Teststart n = 2	Testende n = 1	Start - Ende Mittelwert	% Mortalität 14 d	% Gewichtsverlust pro Tier, 14 d
IUCT-Boden					
0	<0,7	<0,7	<0,7	0 ± 0	8,1 ± 2,6
5	0,7	<0,7	0,7	0 ± 0	9,3 ± 1,6
10	2,2	<0,7	1,4	0 ± 0	13,0 ± 4,4
20	5,5	<0,8	3,1	0 ± 0	25,6 ± 2,2
60	22,4	7,9	15,1	25 ± 13	38,1 ± 3,4
180	98,0	52,3	75,2	100 ± 0	-

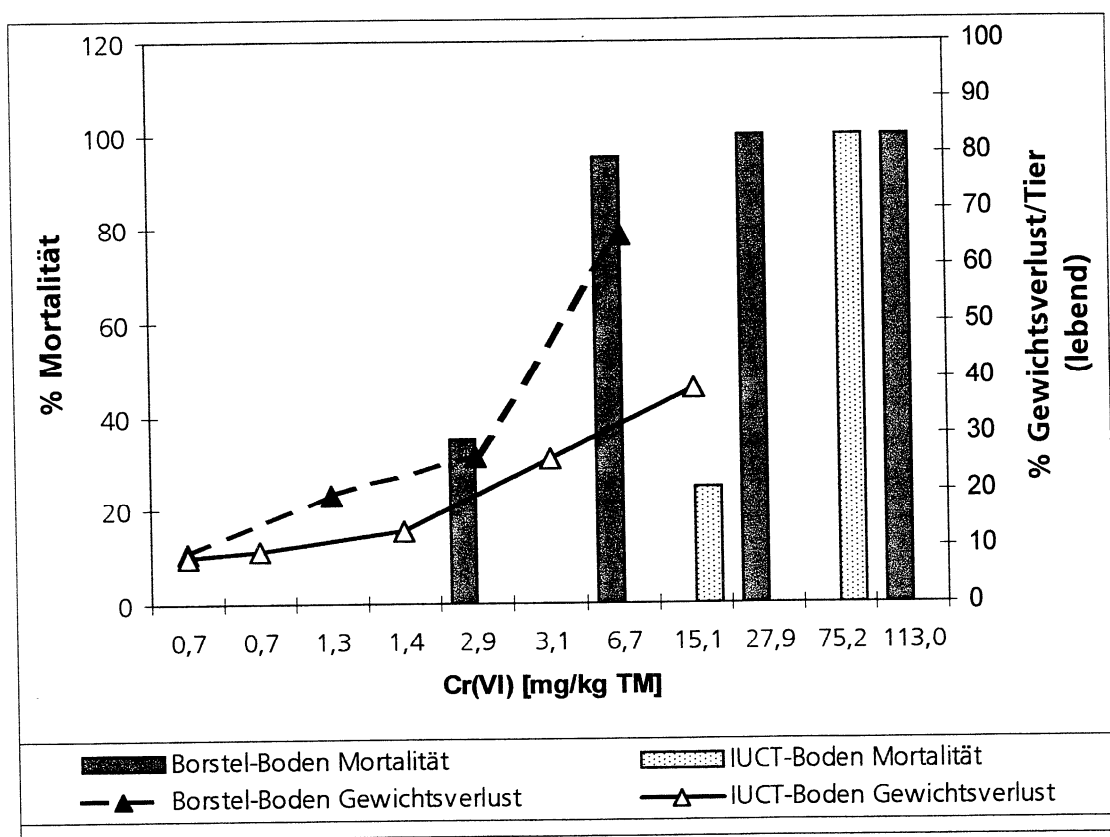


Abbildung 12: Mortalitätsrate und Gewichtsverlust der lebenden Tiere nach 14-tägiger Exposition zu Chrom(VI)-belasteten Böden.

17 Auswertung der Ergebnisse im Hinblick auf den Prüfwert für Chrom

Bei der Vorbereitung des Bundes-Bodenschutzgesetzes bzw. der Bundes-Bodenschutzverordnung wurde für die Ableitung von Vorsorge- und Prüfwerten davon ausgegangen, dass in terrestrischen Böden maximal ein Anteil von 10 % Chrom(VI) am Gesamt-Chromanteil vorkommt (Bachmann et al. 1997). Diese Annahme zum Chrom(III)/Chrom(VI)-Verhältnis erlaubte die Ableitung von "integrierten" Bodenwerten für Chrom, ohne der unterschiedlichen Toxizität der Chrom-Spezies durch zwei Werte Rechnung tragen zu müssen. Dieses Vorgehen war auch deshalb notwendig, weil die analytischen Voraussetzungen zur Chrom-Speziesanalytik im Boden nicht zufriedenstellend gegeben waren.

Tabelle 36 zeigt die nach BBodSchV geltenden Bodenwerte für Chrom.

Tabelle 36: Vorsorge- und Prüfwerte für Chrom nach BBodSchV.

Vorsorgewerte differenziert nach Bodenarten	
Ton	100 mg/kg TM Chrom
Lehm/Schluff	60 mg/kg TM Chrom
Sand	30 mg/kg TM Chrom
Prüfwerte	
Wirkungspfad Boden - Mensch differenziert nach Bodennutzung	
Kinderspielflächen	200 mg/kg TM Chrom
Wohngebiete	400 mg/kg TM Chrom
Park- und Freizeitanlagen	1000 mg/kg TM Chrom
Industrie- und Gewerbegebiete	1000 mg/kg TM Chrom
Wirkungspfad Sickerwasser	50 µg/L Chrom(III) / 8 µg/L Chrom(VI)

Die hier durchgeführte Untersuchung der Hemmwirkung von Chrom(VI) im Boden auf Nitrifikation, Pflanzenwachstum und -keimung sowie Überleben und Körpergewicht bei Regenwürmern erfolgte in einem eher sandigen Boden (Borstel-Boden) und einem eher lehmigen Boden (IUCT-Boden). Die abgestuften Chrom(VI)-Gehalte wurden zu Beginn und am Ende der Tests analysiert. Die daraus gebildeten Mittelwerte wurden als Wirkkonzentrationen eingesetzt (Gehalte bis maximal 110 mg Chrom(VI) / kg TM). Die verwendete Analysenmethode DIN 19734 erfasst den extrahierbaren Anteil an Chrom(VI).

Für die Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen wurden die Mittelwerte der Start- und Endgehalte an Chrom(VI) verwendet und mittels des Probit-Verfahrens (Finney 1984, Diem and Lentner 1975) die EC₁₀- und EC₅₀-Konzentrationen errechnet. Die Effektdaten sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

Tabelle 37: Effektkonzentrationen von Chrom(VI) in Böden. Die analysierten Gehalte beziehen sich auf den Gehalt an löslichem Chrom(VI) nach DIN 19734 [mg Chrom(VI) / kg TM Boden].

Testorganismus	Parameter	Borstel-Boden		IUCT-Boden	
		EC/LC ₁₀	EC/LC ₅₀ 95% Vertrauens- bereich	EC/LC ₁₀	EC/LC ₅₀ 95% Vertrauens- bereich
Rübe (<i>Brassica rapa</i>)	Wachstum (Biomasse) 14d	1,1	5,1 4,2 – 6,2	0,3	3,2 2,5 – 4,0
	Keimung	2,4	21,3 16,8 – 27,2	8,4	83,6 53 – 132
Hafer (<i>Avena sativa</i>)	Wachstum (Biomasse) 14d	1,8	35,9 25,3 – 51,1	4,3	34,5 26,0 – 45,9
	Keimung	> 106	> 106	> 81	> 81
Regenwurm (<i>Eisenia fetida</i>)	Mortalität, 14 d	2,6	4,5 4,2 – 5,0	7,7	14,8 13,1 – 16,8
	Gewichtsverlust, 14 d	1,2	2,9 2,6 – 3,3	1,3	4,8 4,1 – 5,7
Mikroorganismen (Nitrifikation)	Ammoniumoxidation, 4 h	1,0	1,3 1,2 – 1,3	1,6	2,8 2,5 – 3,0

Die EC₅₀-Werte zeigen, dass von den verwendeten Testverfahren die Prozesse der Ammoniumoxidation, die den ersten Schritt in der Nitrifikation darstellen, am stärksten durch Chrom(VI) beeinträchtigt wurden. Dabei war im IUCT-Boden, der einen höheren Lehmantel sowie einen höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff aufweist, im Vergleich zu dem Borstel-Boden einen um den Faktor 2 höheren Chrom(VI) Gehalt für eine 50-prozentige Hemmung notwendig. Auch der Gewichtsverlust bei Regenwürmern reagierte mit EC₅₀-Werten deutlich unter 10 mg Chrom(VI) / kg TM empfindlich auf Chrom(VI). Die Mortalität war im IUCT-Boden geringer ausgeprägt als im Borstel-Boden (die EC₅₀ für die Chrom(VI)-Wirkung war im IUCT-Boden etwa dreifach höher als im Borstel-Boden).

Die geringste Sensitivität wiesen die Keimung von *Avena sativa* und *Brassica rapa* sowie das Wachstum von *Avena sativa* auf, deren EC₅₀-Werte in beiden Böden über 10 mg Chrom(VI) / kg TM lagen.

Basierend auf der in Tabelle 38 aufgeführten Klassifizierung von ökotoxikologischen Daten zur akuten Wirkung, die ein inoffizielles, aber weithin akzeptiertes Bewertungsschema darstellt, kann Chrom(VI) für beide untersuchte Böden als toxisch gegenüber Mikroorganismen (Nitrifikanten), Regenwürmern (Gewichtsverlust) und Pflanzenwachstum (*Brassica rapa*) eingestuft

werden. Die Wirkung gegenüber Regenwürmern (Mortalität) kann nur in eher sandigen Böden (Borstel-Boden) als toxisch, sonst als mäßig toxisch bezeichnet werden. Die Ergebnisse der Untersuchung der Wachstumshemmung bei *Avena* führen zu einer Einstufung als mäßig toxisch.

Tabelle 38: Klassifizierung von Daten zur akuten Toxizität. Die Testböden sind nur aufgeführt, wenn die entsprechenden Effektdaten verschiedenen Klassen zugeteilt wurden.

EC ₅₀ / LC ₅₀ (ppm, mg/kg TM Boden)	Toxizitätsklasse	Untersuchte Organismen
> 1000	keine Anhaltspunkte für toxische Effekte	-
100 – 1000	leicht toxisch	<i>Avena sativa</i> Keimung
10 – 100	mäßig toxisch	<i>Avena sativa</i> Wachstum <i>Brassica rapa</i> Keimung <i>Eisenia</i> Mortalität, IUCT-Boden
1 – 10	toxisch	<i>Brassica rapa</i> Wachstum <i>Eisenia</i> Mortalität, Borstel-Boden <i>Eisenia</i> Gewichtsverlust Mikroorganismen Nitrifikation
< 1	hoch toxisch	-

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen stehen in Übereinstimmung mit Daten des RIVM-Dokumentes über Chrom (Janus und Krajnc 1990), in dem Effekte auf mikrobielle Prozesse im Bereich von 1 bis 10 mg Chrom(VI) / kg TM und zunehmende Letalität bei Regenwürmern bei Exposition mit 2 und 10 mg Chrom(VI) / kg TM aufgeführt werden.

Welp (1999) fand bei der Untersuchung der Dehydrogenaseaktivität eines Löß-Bodens in Gegenwart von Chrom(VI) eine 50-prozentige Hemmung bei einem Gehalt im Testansatz, der 71 mg Chrom(VI) / kg TM entsprach. Da sich die Angaben auf nominale Chrom(VI)-Gehalte bei Testbeginn beziehen, ist davon auszugehen, dass die aktuellen Wirkkonzentrationen niedriger liegen. Für diese Annahme spricht, dass Welp im selben Testsystem auch eine ähnliche Wirkung für Chrom(III) fand (ED₅₀ 75 mg Chrom(VI) / kg TM).

Bei Untersuchungen mikrobieller Aktivitäten in verschiedenen Böden durch Speir et al. (1995) erwiesen sich nach 3-tägiger Inkubation mit Chrom(VI) die Denitrifikation und die DMSO-Reduktion, ein Maß für generelle mikrobielle Aktivität, als die empfindlichsten Parameter. Die nominalen EC₅₀-Werte der Denitrifikation lagen für einen sandigen Boden bei 3,28 mg Chrom(VI) / kg TM, für einen schluffigen Boden bei 7,8 mg Chrom(VI) / kg TM und für einen Lehmboden bei 27,6 mg Chrom(VI) / kg TM. Eine 50-prozentige Hemmung der DMSO-Reduk-

tion erfolgte entsprechend bei 4,5, 17,2 und 28,6 mg Chrom(VI) / kg TM. Auch diese Angaben beziehen sich auf nominale Chrom(VI)-Gehalte zu Testbeginn. Parallel laufende Extraktionsversuche ergaben in dem niedrigen Gehaltsbereich nach 3 Tagen Wiederfindungsraten von < 40 %, so dass die aktuellen Wirkkonzentrationen bezogen auf verfügbares Chrom(VI) vermutlich deutlich niedriger als die oben aufgeführten lagen.

Die Untersuchungen, die mit verschiedenen Bodenarten durchgeführt wurden, ergaben, dass mikrobiologische Prozesse in sandigen Böden durch geringere Chrom(VI)-Gehalte gehemmt werden als in schluffigen oder lehmigen Böden. Die Gehaltsangaben der oben erwähnten Arbeiten beziehen sich allerdings jeweils nur auf nominale Gehalte.

Der Vergleich der EC₅₀-Werte der beiden Testböden dieses Vorhabens zeigt, dass beim Pflanzenwachstum der Einfluss der verschiedenen Bodenarten vernachlässigbar gering war, die analysierten Chrom(VI)-Gehalte demnach mit den Wirkkonzentrationen korrelierten.

Bei der Ammoniumoxidation wurde die 50-prozentige Hemmung in dem lehmigen IUCT-Boden im Vergleich zum sandigen Borstel-Boden ca. 2-fach höheren Chrom(VI)-Gehalten zugeschrieben. Diese Differenz zwischen den Böden war bei der Regenwurm-Mortalität noch deutlicher ausgeprägt.

Die Ursache für diese Unterschiede kann zum Einen in der geringeren Reduktionsrate von Chrom(VI) zu Chrom(III) und der erhöhten Verfügbarkeit von Chrom(VI) in sandigen Böden liegen, die zu einer stärkeren irreversiblen Schädigung zu Beginn der Exposition führen kann.

Ein anderer Aspekt ist der Chrom(VI)-Anteil, auf den die biologische Wirkung bezogen wird. Generell sind analytisch bestimmte Gehalte den nominalen Angaben vorzuziehen, wobei die Analysenmethode eine wichtige Rolle spielt. Die in diesem Vorhaben durchgeführte Analytik erfasst das lösliche Chrom(VI) nach DIN 19734, das bei der Interpretation der biologischen Wirkung dem verfügbaren Anteil gleichgesetzt wurde. Die tendenziell höheren Chrom(VI)-Gehalte in dem lehmigen Boden bei vergleichbarer Wirkung könnten aber auch dadurch begründet sein, dass in dieser Bodenart durch das Extraktionsverfahren nach DIN 19734 mehr Chrom(VI) erfasst wird, als dem bioverfügbaren Anteil für die Nitrifikanten und besonders für die Regenwürmer entspricht.

Nach BBodSchV liegt der Vorsorgewert für Gesamt-Chrom je nach Bodenart zwischen 30 und 100 mg/kg Gesamt-Chrom, wobei angenommen wird, dass 10% des Gesamt-Chroms potenziell als Chrom(VI) vorliegen können. Daraus errechnet sich ein auf Chrom(VI) bezogener Vorsorgewert zwischen 3 und 10 mg Chrom(VI) / kg TM. In Abbildung 13 sind die Effekt-Konzentrationen (EC/LC50) abgebildet und der Bereich der Chrom-Vorsorgewerte grau hinterlegt. Man erkennt deutlich, dass die Hemmung der Ammoniumoxidation in beiden Böden schon unterhalb des niedrigsten Vorsorgewertes erfolgt und Pflanzen (*Brassica rapa*) sowie Regenwürmer im Bereich der Vorsorgewerte beeinträchtigt werden können. Zusammenfassend lässt sich feststellen:

Die in diesem Vorhaben ermittelten Wirkungsdaten belegen, dass die Lebensraumfunktion des Bodens durch die bislang für Chrom festgelegten Vorsorgewerte gemäß Bundes-Bodenschutzverordnung nur eingeschränkt gewährleistet wird.

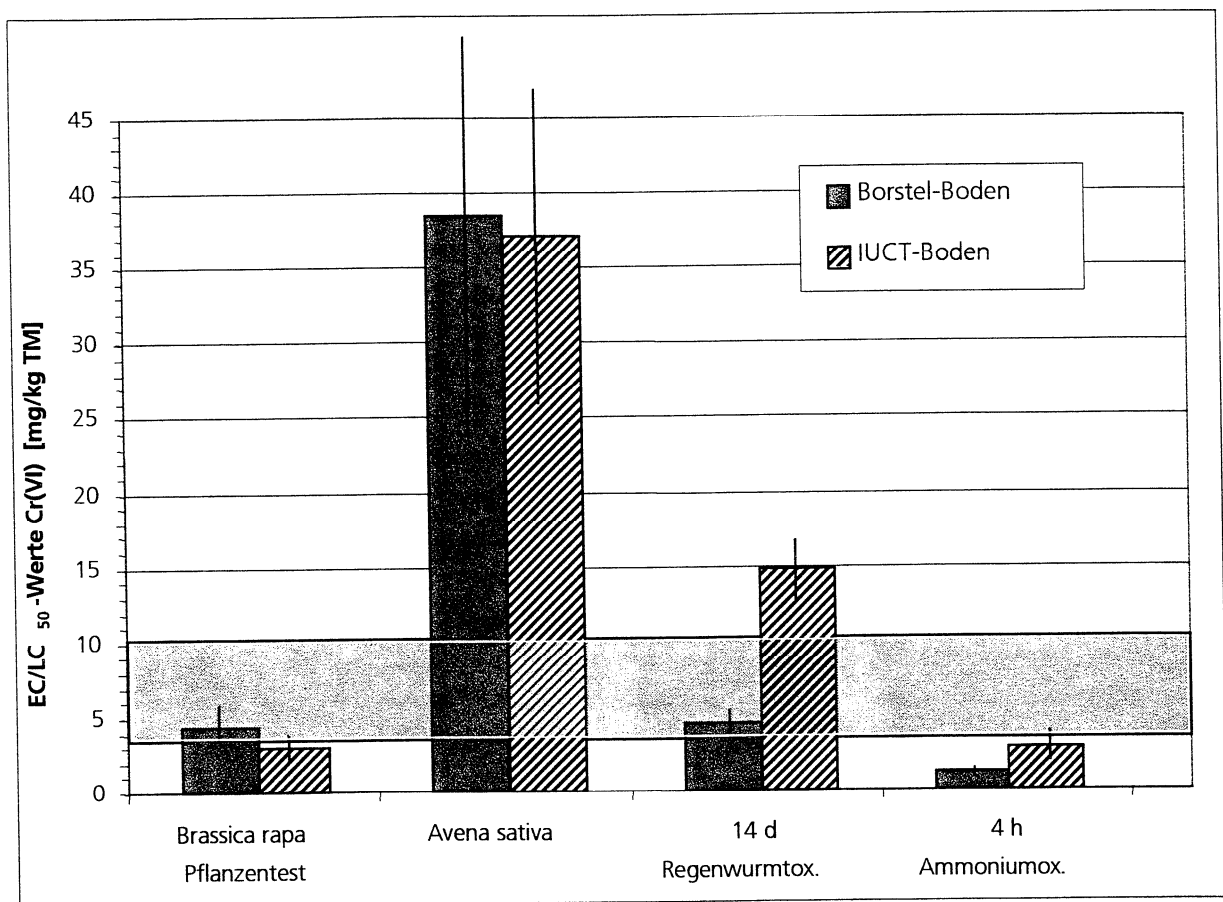


Abbildung 13: Wirkkonzentrationen (LC/EC_{50} und 95% Vertrauensbereich) von Chrom(VI) in den untersuchten Ökotoxizitätstests. Der Bereich der Vorsorgewerte nach Bundes-Bodenschutzgesetz ist grau hinterlegt.

18 Synoptische Bewertung der Ergebnisse

- Überprüfung der Randbedingungen der im Vorläufervorhaben erarbeiteten Methode zur Bestimmung des löslichen Chrom(VI) in Böden (DIN 19734)

Bislang sind eine Reihe verschiedener Methoden entwickelt worden, mit denen Chrom(VI) im Boden bestimmt werden kann (siehe Kapitel 11.1.1). Methodische Unterschiede bestehen sowohl bei der Extraktion als auch bei der analytischen Bestimmung.

Bei der Extraktion kann zwischen Methoden, die nur den löslichen Anteil an Chrom(VI) erfassen und denen, die möglichst die Gesamtfraktion des im Boden vorhandenen Chrom(VI) erfassen sollen, unterschieden werden. Bei letzteren sollen so auch schwerlösliche Salze wie Bleichromat erfasst werden. Hierfür sind drastische Bedingungen notwendig (z.B. die Lösung 1 h bei 95°C erhitzen). Vor dem Hintergrund der Beurteilung von akuten ökotoxikologischen Effekten eines Stoffes erscheint es allerdings sinnvoller, nur die löslichen Anteile eines Stoffes im Boden zu erfassen, da nur diese mobil und bioverfügbar sind. Schwerlösliche Fraktionen spielen vermutlich nur eine geringe Rolle. Da die Freisetzung dieser Fraktionen nur in kleinen Mengen über lange Zeiträume erfolgen wird (sofern sich die Umweltbedingungen nicht extrem ändern), ist zu erwarten, dass das so gelöste Chrom(VI) in den meisten Böden durch organische Bestandteile zu Chrom(III) reduziert werden kann.

Hinsichtlich der Quantifizierung des extrahierten Chrom(VI) sind Methoden zu bevorzugen, die selektiv sind und eventuell mit extrahiertes Chrom(III) nicht erfassen (z.B. Umsetzung mit Diphenylcarbazid, Ionenchromatografie). Atomspektroskopische Verfahren erscheinen hier ungeeignet, da auch z.B. organische Chrom(III)-Komplexe mit erfasst werden (Munk 1990). Eine solche Bildung kinetisch stabiler Chrom(III)-Komplexe mit Huminstoffen konnten Marx und Heumann (1999) auch mit massenspektroskopischen Methoden nachweisen. Als Analysenmethode für Chrom(VI) prinzipiell geeignet, aber auch komplex, relativ teuer und damit nicht für Routinezwecke einsetzbar, sind Kopplungsverfahren (z.B. säulenchromatografische Trennungen mit anschließender atomspektroskopischer Chrom-Detektion). Bei diesem Vorgehen können u.U. auch beide Chromspezies direkt gemessen werden.

Unter den diskutierten Aspekten scheint die hier verwendete Methode DIN 19734 mit der photometrischen Endbestimmung des Chrom(VI) geeignet, zur Bestimmung des löslichen Chrom(VI) in Böden routinemäßig eingesetzt zu werden.

- Anwendung der DIN 19734 auf typische chrombelastete Böden unter realistischen Bedingungen.

Die DIN 19734 erwies sich als grundsätzlich geeignet, lösliches Chrom(VI) im relevanten Gehaltsbereich zu erfassen. Zusammen mit weiteren zu bestimmenden Parametern, insbesondere dem Gesamt-Chromgehalt im Königswasserauszug, dem Redoxpotenzial, dem pH-Wert und dem organischen Kohlenstoffgehalt, lässt sich abschätzen, ob Chrom(VI) in den Böden auch langfristig stabil ist.

Die Untersuchungen einer Reihe von chrombelasteten Böden ergab, dass nur auf wenigen Flächen neben Chrom(III) auch Chrom(VI) nachzuweisen war. Vor allem in Böden, die auch

einen höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff aufwiesen, schien Chrom(VI) weitgehend zu Chrom(III) reduziert bzw. durch Adsorption festgelegt worden zu sein. In einigen Proben von tieferen Bodenhorizonten waren im Verhältnis zum Oberboden höhere Chrom(VI)-Gehalte zu finden. Dies traf sowohl auf den absoluten Chrom(VI)-Gehalt als auch auf den relativen Gehalt an Chrom(VI) im Verhältnis zum Gesamt-Chromgehalt im Königswasserauszug in der entsprechenden Probe zu. Dies deutet auf ein Mobilitätspotenzial von Chrom(VI) hin, dem besondere Aufmerksamkeit bei der Gefährdungsabschätzung von Altlasten gelten sollte.

Die Annahme, die auch bei der Ableitung der Vorsorgewerte für Chrom nach BBodSchG zu Grunde lag, dass ca. 10 % des Gesamt-Chromgehalts als Chrom(VI) vorliegt, wurde bei den hier untersuchten Böden nicht bestätigt. Obwohl es sich um Böden von chrombelasteten Standorten handelt, lag die Belastung in den meisten Fällen im Bereich von ≤ 1 % Chrom(VI)-Anteil am Gesamt-Chromgehalt. Ein Extremfall von ca. 60 % Chrom(VI)-Anteil am Gesamt-Chromgehalt wurde nur für ein Aufschüttungsmaterial gefunden (Probe W 1). Im Vorläufervorhaben war u.a. ein Boden identifiziert worden, der ca. 15 % Chrom(VI)-Anteil am Gesamt-Chromgehalt enthielt. Da potenziell solche extremen Unterschiede möglich sind, ist die Angabe einer prozentualen Obergrenze für den Chrom(VI)-Gehalt am Gesamt-Chromgehalt somit nicht sinnvoll zu handhaben. Auch bei einer Unterschreitung der auf Gesamt-Chromgehalten beruhenden Vorsorgewerte ist nicht auszuschließen, dass durch hohe Chrom(VI)-Anteile die Lebensraumfunktion des Bodens eingeschränkt ist (siehe Kapitel 17). Aus diesem Grund sollte das bisherige Konzept von Chrom-Bodenwerten ohne Chromspeziesdifferenzierung nicht beibehalten werden. Sinnvoller erscheint es, bei Bodenuntersuchungen direkt eine Chrom(VI)-Bestimmung durchzuführen (zumindest mit dem vereinfachten Verfahren nach DIN 19734, d.h. ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung).

- Durchführung und Auswertung eines Ringversuchs zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der DIN 19734 in verschiedenen Laboratorien.

Der durchgeführte Ringversuch ergab, dass anscheinend einige Labors Schwierigkeiten bei der Anwendung der Methode hatten. Teilweise waren in den Labors aber auch keine oder nur geringe Erfahrungen mit der Methode vorhanden. Die Auswertung ergab, dass einige Teilnehmer zu niedrige Chrom(VI)-Werte nachwiesen, vermutlich bedingt durch Chrom(VI)-Verluste bei der Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung. Dies zeigte sich insbesondere bei der Aufstockung mit Chrom(VI).

Erschwert wurde der Ringversuch durch die Tatsache, dass der Testboden 1 (niedriges Gehaltsniveau) oxidierende Matrixbestandteile enthielt, so dass aufgestocktes Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert wurde. Hier zeigte sich, dass die Sulfid-Behandlung zwar zu einer Verringerung der Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) führen kann (um ca. 40 %), aber dieser Effekt nicht völlig unterdrückt wird. Das Ausmaß der Unterdrückung dieser Störung war auch unterschiedlich zwischen verschiedenen Teilnehmern und scheint von der individuellen Handhabung abzuhängen. Das Vorgehen bei diesem Arbeitsschritt ist damit anscheinend noch nicht ausreichend standardisiert.

- Vorschläge für eine Optimierung der DIN 19734.

Aus den Ergebnissen des Ringversuchs sowie der weiteren Untersuchungen innerhalb dieses Vorhabens ergeben sich folgende Vorschläge für eine Überarbeitung der DIN 19734 zur Bestimmung des löslichen Chrom(VI) in Böden:

1. Die Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung kann entfallen, wenn bei der Bodenuntersuchung gleichzeitig Aufstockungen mit Chrom(III) und Chrom(VI) durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind bei korrekter Durchführung der Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung mit denen ohne diese Behandlung vergleichbar, so dass vorliegende Bodendaten nicht neu bestimmt werden müssen.
2. Die Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung sollte als Option in der DIN 19734 enthalten bleiben und angewandt werden, wenn bei der Chrom(III)-Aufstockung signifikante Mengen Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert werden und der Boden Chrom(VI) oberhalb der Bestimmungsgrenze enthält. Hierdurch kann das Ergebnis zusätzlich abgesichert und überprüft werden, ob das nachgewiesene Chrom(VI) eventuell nur als Artefakt aus im Boden vorhandenen Chrom(III) entsteht.
3. Für den unteren Gehaltsbereich (< ca. 1 mg/kg) scheint die DIN 19734 mit Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung nur eingeschränkt geeignet. Da bei solchen Gehalten aber durchaus erste Wirkungen von Chrom(VI) zu beobachten sind, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die Handhabbarkeit zu verbessern. Die Methode ohne Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung lieferte auch im Bereich < 1 mg/kg zufrieden stellende Ergebnisse.
4. Die Chrom(VI)-Aufstockungen sollten an den im Boden vorliegenden Chrom(VI)-Gehalt angepasst werden, damit beide in derselben Größenordnung liegen. Wenn Gehalte von 50 – 200 mg/kg Chrom(VI) im Boden vorliegen, sollte die Aufstockungskonzentration z.B. auf 50 mg/kg erhöht werden (bei noch höheren Gehalten ist der Wert entsprechend weiter zu erhöhen).
5. Aussichtsreich erscheint die Möglichkeit, die ionenchromatografische Bestimmung von Chrom(VI) als alternative Bestimmungsmethode in die DIN 19734 aufzunehmen. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen sowie die einiger Ringversuchsteilnehmer zeigen die grundsätzliche Eignung an. Wegen der höheren Selektivität und Empfindlichkeit, sollte die Detektion des Chromats photometrisch erfolgen. Gegebenenfalls ist exemplarisch zu prüfen, ob die Methodik auch nach der Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung sinnvolle Ergebnisse liefert. Bei der Integration in die DIN 19734 bietet sich der Verweis auf die existierende EN ISO 10304-3 an.

- Untersuchungen zur biologischen Wirksamkeit von Chrom(VI) im Hinblick auf den nach DIN 19734 erfassbaren Gehalt an Chrom(VI).

In diesem Vorhaben wurde die ökotoxikologische Wirkung von löslichem Chrom(VI) auf Pflanzen, Regenwürmer und Mikroorganismen an zwei Böden untersucht, wobei die Chrom(VI)-Gehalte nach DIN 19734 bestimmt wurden. In allen Organismengruppen waren im Bereich von 1 bis 10 mg/kg Chrom(VI) Wirkungen nachzuweisen. Die EC_{50} -Werte zeigen, dass von den

verwendeten Testverfahren die Ammoniumoxidation, die den ersten Schritt in der Nitrifikation darstellt, am stärksten durch Chrom(VI) beeinträchtigt wurde. Dabei war in einem lehmigeren Boden, der auch einen höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff aufweist, im Vergleich zu einem sandigen Boden eine um den Faktor 2 höhere Chrom(VI)-Gehalte für eine 50-prozentige Hemmung notwendig. Auch Regenwürmern reagierten mit EC_{50} -Werten für den Gewichtsverlust von deutlich unter 10 mg Chrom(VI) / kg TM empfindlich auf Chrom(VI). Die geringste Sensitivität wiesen die Keimung von *Avena sativa* und *Brassica rapa* sowie das Wachstum von *Avena sativa* auf, deren EC_{50} -Werte in beiden Böden über 10 mg Chrom(VI) / kg TM lagen. Die durchgeführten Prüfungen bestätigen insgesamt ähnliche Wirkdaten in der Literatur. Allerdings ist bei früheren Untersuchungen nicht immer klar nach zu vollziehen, ob im Boden tatsächlich (noch) Chrom(VI) vorlag. Häufig wurde dabei auch einfach mit Nominal-Gehalten gearbeitet.

Für eine abschließende Beurteilung der ökotoxikologischen Wirkung von Chrom(VI) ist die Untersuchung von drei Organismengruppen nicht ausreichend. Deshalb sollten weitere Untersuchungen mit anderen Organismen durchgeführt werden, wobei die analytische Bestimmung ebenfalls mittels DIN 19734 erfolgen sollte.

- Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die bestehenden Prüfwerte für Chrom (unter dem Aspekt Schutz der Lebensraumfunktion).

Der Vorsorgewert für Gesamt-Chrom nach Bundes-Bodenschutzverordnung liegt zwischen 30 und 100 mg/kg Gesamt-Chrom (je nach Bodenart). Dabei wird angenommen, dass 10% des Gesamt-Chroms potenziell als Chrom(VI) vorliegen können. Daraus kann ein auf Chrom(VI) bezogener Vorsorgewert zwischen 3 und 10 mg Chrom(VI) / kg TM errechnet werden. Die hier durchgeführten ökotoxikologischen Untersuchungen zeigen, dass die Hemmung der Ammoniumoxidation in beiden Testböden schon unterhalb des niedrigsten Vorsorgewertes erfolgt und auch Pflanzen und Regenwürmer im Bereich der Vorsorgewerte beeinträchtigt werden können. Die abgeleiteten Wirkungsdaten belegen, dass die Lebensraumfunktion des Bodens durch die bislang festgelegten Vorsorgewerte gemäß Bundes-Bodenschutzgesetz nur eingeschränkt gewährleistet wird.

Aufgrund der Tatsache, dass schon bei relativ niedrigen Chrom(VI)-Gehalten in den ökotoxikologischen Prüfungen Wirkungen erzielt wurden, ist die Annahme eines 10%-Gehalts von Chrom(VI) am Gesamt-Chrom als nicht sinnvoll anzusehen. Bei diesen Gehalten ist die Erhaltung der Lebensraumfunktion nicht sichergestellt. Sollte trotzdem eine solche Vorgehensweise gewählt werden, müssten die Vorsorgewerte um den Faktor 10 niedriger liegen (also zwischen 3 und 10 mg/kg Gesamt-Chrom, entsprechend 0,3 – 1 mg/kg bezogen auf Chrom(VI)), um die Lebensraumfunktion des Bodens sicher zu stellen. Diese Werte erscheinen aber im Hinblick auf die Hintergrundkonzentrationen von Gesamt-Chrom, die oberhalb von 10 mg/kg liegen, als nicht praktikabel.

- Bewertung der Abnahmen der mit der DIN 19734 erfassten Chrom(VI)-Gehalte in mit Chrom(VI) aufgestockten Böden - Adsorption von Chrom(VI) oder Reduktion.

Die beobachteten Abnahmen der mit der DIN 19734 erfassten Chrom(VI)-Gehalte in mit Chrom(VI) aufgestockten Böden können prinzipiell durch Adsorption des Chromat-Anions oder durch eine Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) verursacht werden. Beide Prozesse führen dazu, dass die Bioverfügbarkeit reduziert wird. Allerdings ist die Reduktion zu Chrom(III) als weniger kritisch anzusehen, da eine Remobilisierung unwahrscheinlich ist.

Jardine et al. (1999) konnten zeigen, dass lösliches Chrom(VI) in Böden, die organische Substanz enthalten (NOM – natural organic matter), bei sauren pH-Werten zu Chrom(III) reduziert werden kann. Insbesondere an Mineraloberflächen adsorbierte organische Substanz ist hierbei wirksam, da die Mineraloberfläche anscheinend als Katalysator wirkt. Das entstehende Chrom(III) wird dabei immobilisiert, was durch Röntgenabsorptions-Messungen nachgewiesen werden konnte (Jardine et al. 1999). Auch Speir et al. (1995) kamen auf Basis von Extraktionsuntersuchungen zu dem Schluss, dass die Reduktion zu Chrom(III) und nicht eine Adsorption des Chromats die Ursache für die Abnahme der Extrahierbarkeit von Chrom(VI) in Böden ist. Diese Abnahme war bei Böden mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff, Schluff und Ton sowie hoher Kationenaustauschkapazität am höchsten. Insgesamt scheint also die Reduktion die entscheidende Rolle bei den beobachteten Chrom(VI)-Abnahmen in mit Chrom(VI) aufgestockten Böden zu spielen.

- Wiederfindung von Chrom(VI) und Chrom(III) in chrombelasteten Böden

Neben der Untersuchung des Chrom(VI)-Gehalts nach DIN 19734 wurden auch weitere Parameter untersucht, um eventuelle Rückschlüsse auf die Stabilität von Chrom(VI) in den untersuchten Böden ziehen zu können. Dabei erwiesen sich – analog zum Vorgehen in der US E.P.A.-Methode 3060A (US E.P.A. 1996a) – die Parameter Redoxpotenzial und pH-Wert des Bodens als geeignet, eine Prognose über die Stabilität von Chrom(VI) zu machen. So war in den meisten Fällen kein Chrom(VI) im Boden nachweisbar, wenn der Boden im Stabilitätsdiagramm im reduzierenden Bereich lag. Außerdem lag dann die Wiederfindung von Chrom(VI) im Aufstockungsexperiment nach DIN 19734 niedrig (< 60 %). Umgekehrt lag in den meisten Fällen, in denen Chrom(VI) im Boden nachweisbar war, der entsprechende Boden im Stabilitätsdiagramm im oxidierenden Bereich (auch bei den Böden, die im Ringversuch eingesetzt wurden). Die Wiederfindung von Chrom(VI) im Aufstockungsexperiment nach DIN 19734 war dann fast immer größer als 60 - 70 %. Nur in zwei Fällen war die Wiederfindung von Chrom(VI) etwas niedriger, obwohl Chrom(VI) aufgrund des pH-Werts und des Redoxpotenzials in den entsprechenden Böden stabil sein sollte.

19 Zusammenfassung

Das Metall Chrom tritt in Böden vorwiegend in zwei Formen auf: als kationisches, meist wenig lösliches und relativ untoxisches Chrom(III) sowie als lösliches und toxikologisch relevantes Chrom(VI) in Form des Chromat-Anions.

Im ersten Teil der Untersuchungen wurde die im Vorläufervorhaben auf Basis einer bei (Ab)wasseruntersuchungen eingesetzten Methode (DEV D24) entwickelte und inzwischen als DIN 19734 vorliegende Methode zur Bestimmung des löslichen Chrom(VI) in Böden überprüft. Zur Extraktion des löslichen bzw. austauschbaren Chrom(VI) wird der Boden mit phosphatgepufferter Aluminiumsulfat-Lösung geschüttelt. Oxidierende Stoffe im Bodenextrakt werden durch Zugabe von Sulfit reduziert, um eine störungsfreie Bestimmung des Chromats zu erreichen. Überschüssiges Sulfit sowie reduzierende Stoffe werden anschließend mit Hypochlorit oxidiert. Der Hypochlorit-Überschuss wird durch Zugabe von Natriumchlorid nach Ansäuern zu Chlor umgesetzt, das ausgeblasen wird. Chrom(VI) wird aus dieser Lösung bestimmt, indem es 1,5-Diphenylcarbazid oxidiert, wobei die Reaktionsprodukte 1,5-Diphenylcarbazon und Chrom(III) einen rotviolett gefärbten Komplex bilden. Messparameter ist die Extinktion bei 550 nm. Mit dieser Methode können Chrom(VI)-Gehalte in Böden von ca. 0,4 - 200 mg/kg erfasst werden (z.B. durch Anpassung des für die Farbreaktion eingesetzten Extraktvolumens).

Zur Einordnung der DIN 19734 wurde eine Literaturschau zu Methoden zur Chrom(VI)-Bestimmung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass prinzipiell zwischen Methoden, die das lösliche Chromat erfassen, und Verfahren, bei denen das gesamte im Boden vorhandene Chrom(VI) erfasst wird, unterschieden werden kann. Die DIN 19734 zählt zu den Ersteren, während die in den USA gebräuchliche E.P.A.-Methode 3060A zu den Letzteren gehört. Die Extraktion erfolgt bei der US-Methode unter extremen Bedingungen (alkalisch, ca. 95°C). Die Entfernung von oxidierenden bzw. reduzierenden Stoffen mittels Sulfit/Hypochlorit ist in keinem anderen Verfahren vorgesehen. Die Endbestimmung wird in den meisten Verfahren, wie auch in der DIN 19734, photometrisch durchgeführt. Alternative Verfahren sind entweder – wie die Umsetzung mit Diphenylcarbazid – ebenfalls selektiv für eine Chromspezies oder es erfolgt zunächst eine Trennung der Spezies. So werden unspezifische Verfahren vorwiegend in Kopplung mit einer chromatografischen Trennung eingesetzt. Im Hinblick auf die Interpretation der Ergebnisse von Chrom(VI)-Bestimmungen und die Bewertung möglicher ökotoxikologischer Effekte scheinen Verfahren sinnvoller zu sein, bei denen – wie bei der DIN 19734 – nur das lösliche und somit bioverfügbare Chrom(VI) im Boden bestimmt wird.

Zur weiteren Absicherung der Ergebnisse nach DIN 19734 sollten mögliche Einflussfaktoren geprüft werden. Bei der Untersuchung des Einflusses der Bodenfeuchtigkeit bzw. der -trocknung auf das Ergebnis nach DIN 19734 zeigte sich, dass die Art der Bodenvorbehandlung keinen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis hatte. So waren die Ergebnisse der getrockneten Böden mit denen der direkt feucht untersuchten Proben vergleichbar.

In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Mangan(IV)-oxid zu einer Oxidation von Chrom(III) führen kann (allerdings nur bei frisch zugegebenem Chrom(III), nicht bei am Boden adsorbiertem/festgelegtem Chrom(III)). Dies bestätigt ähnliche Befunde aus der Literatur und ist ein Hinweis darauf, dass Aufstockungsversuche mit Chrom(III)-Lösungen eine sinnvolle Ergänzung zur Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts sind, da sie Aussa-

gen über das Potenzial zur Chrom(VI)-Neubildung im Boden durch Oxidation von in den Boden eingetragendem Chrom(III) ermöglichen.

In einem weiteren Arbeitspaket wurden Alternativen zur photometrischen Bestimmung nach DIN 19734 geprüft (ICP-Atomemissions-Spektrometrie, Ionenchromatografie). Dabei wurde festgestellt, dass die spektroskopische Bestimmung anscheinend in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften höhere (evtl. durch Extraktion von Chrom(III)-Huminsäurekomplexen) oder niedrigere (evtl. durch Reduktion von Chrom(VI) und Ausfällen von Chrom(III) nach der notwendigen Zugabe von Säure) Chrom(VI)-Werte ergeben kann. Bei der spektroskopischen Bestimmung ist keine Unterscheidung zwischen Chrom(III) und Chrom(VI) im Bodenextrakt möglich. Dagegen scheint der Einsatz einer ionenchromatografischen Methode aussichtsreich, bei der das Chromat selektiv bestimmt werden kann (Trennung über eine Anionenaustauschersäule).

Weiterhin wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um Informationen über die Stabilität von Chrom(VI) in unterschiedlichen Böden zu gewinnen. Dies war zum Einen als Vorbereitung für einen geplanten Ringversuch notwendig (Identifizierung geeigneter Testböden als Material für den Ringversuch). Zum Anderen sollte festgestellt werden, wie sich Chrom(VI) nach Aufstockung in den unbelasteten Böden verhält, die für die späteren ökotoxikologischen Prüfungen eingesetzt werden sollten. Die chrombelasteten Böden, die für den Ringversuch ausgewählt worden waren, zeigten über einen Zeitraum von mehreren Monaten keine signifikanten Veränderungen (bei Lagerung im Kühlraum bzw. nach Trocknung und Lagerung bei Raumtemperatur) und erwiesen sich damit als ausreichend stabil für den Ringversuch. Dagegen nahm der aufgestockte Chrom(VI)-Gehalt in den Böden für die biologischen Prüfungen unter den entsprechenden Versuchsbedingungen (hohe Feuchte, Temperatur ca. 20°C) im Laufe der Zeit deutlich ab (bei Gehalten unter 20 mg/kg um über 90 % in 20 Tagen).

Ein im Laufe des Vorhabens durchgeführter Ringversuch mit 15 Laboratorien belegte zwar prinzipiell die Reproduzierbarkeit der Methode nach DIN 19734 (Variationskoeffizient der Vergleichsstandardabweichung 7 % bei Testboden 2, Gehaltsniveau ca. 25 mg/kg). Gleichzeitig zeigte sich, dass bei niedrigen Chrom(VI)-Gehalten Probleme bei der Quantifizierung auftreten können (Variationskoeffizient der Vergleichsstandardabweichung 63 % bei Testboden 1, Gehaltsniveau ca. 0,5 mg/kg). Der Ringversuch ergab weiter, dass beide Böden bei der Analyse mit einer Variante der Methode (Wegfall der Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung) vergleichbare Ergebnisse zur DIN-Methode zeigten, wobei auch die Variationskoeffizienten der Vergleichsstandardabweichungen niedriger bzw. ähnlich lagen (13 % bei Testboden 1 und 5 % bei Testboden 2). Es wird deshalb vorgeschlagen, diese Variante als Standardmethode in die DIN 19734 aufzunehmen und die Methode inklusive Sulfite-/Hypochlorit-Behandlung optional in Fällen anzuwenden, in denen Aufstockungsversuche mit Chrom(VI) bzw. Chrom(III) inkonsistente Ergebnisse liefern.

Um die DIN 19734 an realen Proben zu überprüfen, wurden potenziell chrombelastete Standorte recherchiert und beprobt. Die Bodenproben wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-Chrom (Königswasserauszug) und Chrom(VI) (nach DIN 19734) untersucht. Weitere Untersuchungsparameter, die Hinweise auf potenzielle Änderungen der Chromspezies-Verteilung im Boden geben können, waren der Gehalt an Eisen, Mangan und organischem Kohlenstoff sowie der pH-Wert und das Redoxpotenzial. Die Ergebnisse zeigen, dass Chrom(VI) auch bei relativ hohen Gesamt-Chromgehalten nur in wenigen Fällen mit Gehalten oberhalb der Bestimmungsgrenze

von ca. 0,5 mg/kg TM in den Böden nachweisbar war. Der relative Chrom(VI)-Gehalt (bezogen auf das Gesamt-Chrom im Königswasserauszug) lag im Bereich von < 0,1 – 7 % (höhere Werte vor allem in unteren Bodenschichten; ein Extremwert mit 58 % für eine Reststoff-Aufschüttung). Zusätzliche Messungen der pH-Werte und der Redoxpotenziale von Böden erwiesen sich als geeignet zur Abschätzung, ob in einzelnen Böden die nachgewiesene Chromspezies-Verteilung durch reduzierende oder oxidierende Bestandteile der Bodenmatrix potenziell verändert werden kann.

Ein weiteres Teilprojekt sollte zeigen, ob eine Belastung von Flächen, die benachbart zu chrombelasteten Flächen liegen, über den Luftpfad erfolgt. Eine solche Belastung konnte an zusätzlich untersuchten Bodenproben aber nicht nachgewiesen werden.

Um die Korrelation zwischen dem Chrom(VI)-Gehalt nach DIN 19734 und der biologischen Wirkung zu untersuchen, wurden ökotoxikologische Prüfungen an zwei unbelasteten Böden durchgeführt, die zu Versuchsbeginn mit Chrom(VI) versetzt wurden. Untersucht wurde die Wirkung auf Pflanzen, Regenwürmer und Mikroorganismen. Dabei zeigte sich eine klare Dosis-Wirkungs-Beziehung. Die Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt die Stabilität von Chrom(VI) in den Böden (Abnahme durch Reduktion bzw. Austauschprozesse; als relevanter Gehalt wurde der Mittelwert aus Anfangs- und Endgehalt eingesetzt). Auf diese Weise wurden folgende Effektdaten bestimmt (Angaben bezogen auf das Trockengewicht; für einen sandigen bzw. lehmigen Boden):

Rübe:	EC ₅₀ (Hemmung der Biomassebildung nach 14 d)	5 mg/kg bzw. 3 mg/kg;
Hafer:	EC ₅₀ (Hemmung der Biomassebildung nach 14 d)	36 bzw. 35 mg/kg;
Regenwurm:	LC ₅₀ (Anzahl Tiere nach 14 d)	5 bzw. 15 mg/kg;
Mikroorganismen:	EC ₅₀ (Ammoniumoxidaseaktivität 4 h; nach 14-tägiger Inkubation des Bodens mit Chrom(VI))	1 bzw. 3 mg/kg.

Die Wirkungsdaten belegen, dass die Lebensraumfunktion des Bodens durch die bislang festgelegten Prüfwerte gemäß Bundes-Bodenschutzgesetz (je nach Bodenart 30 – 100 mg/kg Gesamt-Chrom; davon 10 % potenziell als Chrom(VI) vorliegend) nur eingeschränkt gewährleistet wird. Es scheint erforderlich, einen separaten Prüfwert für Chrom(VI) abzuleiten, um insbesondere solche Böden zu erfassen, die hohe Chrom(VI)-Gehalte bei niedrigen Gesamt-Chromgehalten aufweisen.

20 Schlussfolgerungen

- Die DIN-Methode sollte dahingehend überarbeitet werden, dass die Sulfit-/Hypochlorit-Behandlung nur optional bei kritischen Böden durchgeführt wird. Die Ringversuchsdaten reichen als Grundlage für die weitere Normungsarbeit (Optimierung der Methode) aus.
- Die Ionenchromatografie sollte in einer überarbeiteten Version der DIN 19734 als Alternative zur photometrischen Bestimmung berücksichtigt werden (auf Basis der DIN EN ISO 10304-3).
- Weitere Untersuchungen an einer Reihe unterschiedlicher Altlasten erscheinen sinnvoll. Hierbei sollte insbesondere exemplarisch die Verlagerung von Chrom(VI) in den Unterboden untersucht werden (z.B. durch Probenahme in mehreren Bodenhorizonten und durch Messungen im Grundwasser).
- Um die abgeleiteten Wirkungsdaten zu validieren, sollten weitere ökotoxikologische Untersuchungen mit realen Böden durchgeführt werden (z.B. analog zum Vorgehen im Forschungsvorhaben "Wirkungen ausgewählter Schadstoffe auf Bodenorganismen", UBA-Texte 8/00: Dreher et al. 2000).
- Zur Absicherung der Prüfwerte sollten ferner zusätzliche ökotoxikologische Untersuchungen mit weiteren Spezies (z.B. Nematoden, Bodenalgae) durchgeführt werden
- Die Vorsorgewerte für Chrom nach Bundes-Bodenschutzgesetz sollten in der Weise angepasst werden, dass sie auch die Toxizität des Chrom(VI) berücksichtigen.

21 Literatur

- Abbasi, S.A., Soni R. (1983): Stress induced enhancement of reproduction in earthworm *Octochaetus pattoni* exposed to chromium(VI) and mercury(II) - implication in environmental management. Intern. J. Environ. Studies 22-47
- Adema, D.M.M., Henzen, L.A. (1989): Comparison of plant toxicities of some industrial chemicals in soil culture and soilless cultured. Ecotox. Environ. Safety 18, 219-229
- Bachmann, G., C.-G. Bannick, E. Giese, F. Glante, A. Kiene, R. Kosnietzka, F. Rück, S. Schmidt, K. Tertyze, D. von Borries (1997): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. Bodenschutz (Hrsg. D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H.-M. Harreß). Erich Schmidt Verlag, Berlin, 24. Lieferung
- Bodenschutzverordnung (BBodSchV), Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes, 12.07.1999.
- Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG), Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten, BGBl. I 502, 17.03.1998.
- Diem, K., C. Lentner (1975): Wissenschaftliche Tabellen. Documenta Geigy, 7. Ausgabe. Thieme Verlag Stuttgart
- DIN 19734 (1999): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Chrom(VI) in phosphatgepufferten Lösung. Beuth Verlag, Berlin
- DIN 38405 Teil 24 (1987): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24). Beuth Verlag, Berlin
- DIN EN ISO 11885 (1998): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie. Beuth Verlag, Berlin
- DIN ISO 11466 (1997): Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente. Beuth Verlag, Berlin
- DIN ISO 11269-2 (1997): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Wirkungen von Schadstoffen auf die Bodenflora - Teil 2: Wirkung von Schadstoffen auf Saataufbau und Wachstum höherer Pflanzen. Beuth Verlag, Berlin
- DIN ISO 5725-1 (1997): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe. Beuth Verlag, Berlin
- EN ISO 10304-3 (1997): Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie; Teil 3: Bestimmung von Chromat, Jodid, Sulfid, Thiocyanat und Thiosulfat. Beuth Verlag, Berlin
- Dreher, P., K. Hund, H. Rüdell (2000): Wirkungen ausgewählter Schadstoffe auf Bodenorganismen. Abschlußbericht des Fraunhofer-IUCT für das Umweltbundesamt, Berlin; UBA-Texte 8/00
- Finney, D.J. (1984): Statistical Method in Biological Assay. 2nd ed., London
- Gaughlhofer, J., V. Bianchi (1991): Chromium. Metals and their compounds in the environment (Hrsg. Merian, E.). VCH-Verlag, Weinheim, S. 853 - 878

- ISO 11268-1 (1993): Bodenbeschaffenheit; Wirkung von Schadstoffen auf Regenwürmer (*Eisenia fetida*); Teil 1: Bestimmung der akuten Toxizität unter Verwendung von künstlichem Bodensubstrat. Beuth Verlag, Berlin
- ISO 5725-2 (1994): Accuracy (Trueness and precision) of measurement methods and results, Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. Beuth Verlag, Berlin
- James B. R (1994): Hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue. J. Environ. Qual. 23, 227-233
- James B. R, J. C. Petura, R. J. Vitale, R. Mussoline (1995): Hexavalent chromium extraction from soils: A comparison of five methods. Environ. Sci. Technol. 29, 2377-2381
- 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 Conserv. 6(6), 569-580
- James, B. R. (1996): The Challenge of Remediating Chromium-Contaminated Soil. Environ. Sci. Technol., 30, 248A-251A
- Janus, J. A., E. I. Krajnc (1990): Integrated criteria document chromium: effects. Appendix to Report No 710401002. National Institute for Public Health and Environmental Protection (RIVM), Niederlande (Abstract aus RISKLINE/93020041, <http://igm.nlm.nih.gov/>)
- Jardine, P. M.; S. E. Fendorf, M. A. Mayes, I. L. Larsen, S. C. Brooks, W. B. Bailey (1999): Fate and Transport of Hexavalent Chromium in Undisturbed Heterogeneous Soil. Environ. Sci. Technol. 33, 2939-2944
- Kozuh, N., J. Stupar, B. Gorenc (2000): Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils. Environ. Sci. Technol. 34, 112-119
- LABO (1998): Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz - Hintergrundwerte und Referenzwerte für Böden. In: Rosenkranz, D., G. Bachmann, G. Einsele, und H.-M. Harreß (Hrsg.): Bodenschutz – Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser, Band 2, Erich Schmidt Verlag, Berlin. Loseblatt-Ausgabe, Kennziffer 9006, 28 Lfg. XII/98
- Marques, M. J., A. Salvador, A. E. Morales-Rubio, M. de la Guardia (1998): Analytical methodologies for chromium speciation in solid matrices: a survey of literature. Fresenius J. Anal. Chem 362, 239-248
- 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, Fresenius J. Anal. Chem. 364, 489-494
- Mc Grath, S.P. (1982): Effects of heavy metals from sewage sludge on soil microbes in agricultural ecosystems. In: Toxic metals in soil-plant system (Hrsg. Ross, S. M.), Wiley, New York
- Milacic, R., J. Stupar (1995): Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge amended soils. Environ. Sci. Technol. 29, 506-514
- Munk H. (1990): Chrom(III)- und Chrom(VI)-Bestimmung in Düngemitteln und Böden. VDLUFA-Schriftenreihe 32, 381-386

- OECD 208 (1984): Terrestrial plants, growth test. OECD-Guideline for Testing of Chemicals
- Rüdel, H. (1998): Modifizierung und Erprobung eines Verfahrens zur Bestimmung von extrahierbarem Chrom(VI) neben Chrom(III) in Böden. Abschlußbericht des Fraunhofer-IUCT für das Umweltbundesamt, Berlin; UBA-Texte 6/98
- Rüdel, H., K. Terytze (1999): Determination of Extractable Chromium(VI) in Soils Using a Photometric Method. *Chemosphere* 39, 697 - 708
- Scheffer/Schachtschabel (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag, Stuttgart, 14. Auflage
- Schinner, F., R. Öhlinger, E. Kandeler, R. Margesin (1993): Bodenbiologische Arbeitsmethoden. 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin
- Soni, R., Abbasi, S.A. (1981): Mortality and reproduction in earthworms *Phereima posthuma* exposed to Chromium(VI). *Intern. J. Environ. Studies*, 147-149.
- Speir, T. W., H. A. Kettles, A. Parshotam, P. L. Searle, L. N. C. Vlaar (1995): A simple kinetic approach to derive the ecological dose value, ED50, for the assessment of Cr(VI) toxicity to soil biological properties. *Soil. Biol. Biochem.* 27(6), 801-810
- Stadelmann, F. X.; Santschi-Fuhrmann, E. (1987): Beitrag zur Abstützung von Schwermetall-Richtwerten im Boden mit Hilfe von Bodenatmungsmessungen. FAC Liebefeld
- Turner, M. A., Rust, R. H. (1971): Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 755-758.
- US E.P.A. (1992): Method 7196A - Chromium, hexavalent (colorimetric). US E.P.A., Revision 1, Washington, USA, July 1992
- US E.P.A. (1996a): Method 3060A - Alkaline digestion for hexavalent chromium. US E.P.A., Revision 1, Washington, USA, December 1996
- US E.P.A. (1996b): Method 7199 - Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography. US E.P.A., Revision 1, Washington, USA, December 1996
- 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

22 Anhang 1 – Probennahmedaten

Es folgt eine Zusammenfassung der Protokolle über die Bodenprobennahmen der Fa. GASAG, Berlin. Die Proben stammen von acht verschiedenen Standorten

Probennahmeort:	Sachsen, ehemaliges Holzimprägnierwerk
Lage der Probennahme:	nicht charakterisiert
Datum/Uhrzeit der Probennahme:	Juli 1998
Art der Probe:	Boden
Probennummer:	W 1
Entnahmetiefe:	0,2 - 2 cm
Bodenart/Beimengungen:	ungesättigte Bodenzone; Steine, Ziegel und Beton
Farbe:	grau-rot
Geruch:	neutral
Bemerkung:	Probe ist vorgebrochen; wurde von einem Sanierungsunternehmen zur Verfügung gestellt

Probennahmeort:

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Klimabedingungen:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Siegen-Goddelsbach, ehemal. Holzimprägnierwerk

mittig der Längsseite des Tauchbeckens, 20 cm vom Rand

10.12.1998, 15:00 Uhr

0°C; Boden 18 cm mit Schnee bedeckt

Boden

Hacke/Kunststoffschaufel

SI 1.1

0 - 10 cm

Schottersteine mit grüner Anhaftung, Mittelsand

grün verfärbt

SI 1.2

25 - 35 cm

Schottersteine mit grün. Anhaftung, Mittelsand, Eisennagel

dunkelbraun

SI 1.3

60 - 80 cm (Rammkernsondierung)

leicht plastisch, Lehm

braun

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Klimabedingungen:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

mittig der Längsseite des Tauchbeckens, 2,5 m vom Rand

10.12.1998, 16:00 Uhr

0°C; Boden 18 cm mit Schnee bedeckt

Boden

Hacke/Kunststoffschaufel

SI 2.1

0 - 10 cm

Schottersteine, Mittelsand

dunkelbraun/schwarz

SI 2.2

25 - 35 cm

Schottersteine, Mittelsand

dunkelbraun/schwarz

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Klimabedingungen:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

mittig an der Längsseite des Tauchbeckens,
30 m westlich vom Rand

10.12.1998, 16:15 Uhr

0°C; Boden 20 - 50 cm mit Schnee bedeckt

Boden

Hacke/Kunststoffschaufel

SI 3.1

0 - 10 cm

Steine, Mittelsand, Ziegel mit Fugenmaterial

dunkelbraun/schwarz

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Klimabedingungen:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

mittig an der Längsseite des Tauchbeckens,
30 m östlich vom westlichen Rand

10.12.1998, 16:20 Uhr

0°C; Boden 20 - 50 cm mit Schnee bedeckt

Boden

Hacke/Kunststoffschaufel

SI 4.1

0 - 10 cm

Mutterboden mit Steinen und Glas

dunkelbraun

Probennahmeort:

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Klimabedingungen:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Geruch:

Bemerkung:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Bemerkung:

Remscheid, ehemaliger Galvanik-Betrieb

Westseite, 3 m nördlich des Schuppens

11.12.1998, 12:00 Uhr

0°C; Schneematsch

Boden

Hacke/Kunststoffschaufel

RS 1.1

5 - 10 cm

Steine, Kiesel, Schlacke, Keramik, Mittelsand

dunkelbraun - schwarz

leicht aromatisch

Aufschüttung

RS 1.2

25 - 35 cm

Steine, Ziegel, Metall, Mittelsand (Schiefer)

rot - braun

Aufschüttung

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Klimabedingungen:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

nordwestliche Ecke, 3 m vom Zaun entfernt

11.12.1998, 12:00 Uhr

0°C; Schneematsch

Boden

Hacke/Kunststoffschaufel

RS 2.1

5 - 10 cm

Mutterboden, Steine, Holz, Ziegel, Glas, Holzkohle,

Mittelsand

dunkelbraun

RS 2.2

25 - 35 cm

lehmig, Steine, Holz, Kohle, Metall, Mittelsand

dunkelbraun

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Klimabedingungen:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

nordöstliche Ecke, 3 m vom Zaun entfernt

11.12.1998, 12:00 Uhr

0°C; Schneematsch

Boden

Hacke/Kunststoffschaufel

RS 3.1

0 - 10 cm

lehmig, Steine, Mittelsand

dunkelbraun

RS 3.2

25 - 35 cm

lehmig, leicht plastisch, Mittelsand

hellbraun

Probennahmeort:**Bitterfeld, Chemiepark, Chromatteiche**

Lage der Probennahme: vor kleiner Birkengruppe
Datum/Uhrzeit der Probennahme: 16.12.1998, 10:00 - 12:00 Uhr
Art der Probe: Boden/Schlamm
Entnahmeart: Kunststoffschaufel
Probennummer: BFT 1.1
Entnahmetiefe: 2 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen: leicht plastischer Chromatschlamm, mit Wurzeln
Farbe: 0 - 4 schwarz, ab 4 cm rotbraun
Probennummer: BFT 1.2
Entnahmetiefe: 25 - 35 cm
Bodenart/Beimengungen: leicht plastischer Chromatschlamm
Farbe: rotbraun

Lage der Probennahme: 40 m östlich von Punkt 1, hinter einem Erdwall
Datum/Uhrzeit der Probennahme: 16.12.1998, 10:00 - 12:00 Uhr
Art der Probe: Boden
Entnahmeart: Kunststoffschaufel
Probennummer: BFT 2.1
Entnahmetiefe: 2 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen: Mutterboden mit Wurzeln
Farbe: schwarz
Probennummer: BFT 2.2
Entnahmetiefe: 25 - 35 cm
Bodenart/Beimengungen: Aufschüttung mit Ziegeln, Steinen und Asche
Farbe: dunkelbraun mit weißen Anteilen

Lage der Probennahme: 50 m südlich von Punkt 1
Datum/Uhrzeit der Probennahme: 16.12.1998, 10:0 - 12:00 Uhr
Art der Probe: Boden
Entnahmeart: Kunststoffschaufel
Probennummer: BFT 3.1
Entnahmetiefe: 2 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen: Mutterboden und Aufschüttung, mit Wurzeln, Mittelsand mit Einschlüssen, Ziegeln und Steinen
Farbe: hell- bis dunkelbraun

Probennahmeort:

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Bitterfeld, Chemiepark, Chromatteiche

vor kleiner Birkengruppe

16.12.1998, 10:00 - 12:00 Uhr

Boden/Schlamm

Kunststoffschaufel

BFT 1.1

2 - 10 cm

leicht plastischer Chromatschlamm, mit Wurzeln

0 - 4 schwarz, ab 4 cm rotbraun

BFT 1.2

25 - 35 cm

leicht plastischer Chromatschlamm

rotbraun

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

40 m östlich von Punkt 1, hinter einem Erdwall

16.12.1998, 10:00 - 12:00 Uhr

Boden

Kunststoffschaufel

BFT 2.1

2 - 10 cm

Mutterboden mit Wurzeln

schwarz

BFT 2.2

25 - 35 cm

Aufschüttung mit Ziegeln, Steinen und Asche

dunkelbraun mit weißen Anteilen

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

50 m südlich von Punkt 1

16.12.1998, 10:00 - 12:00 Uhr

Boden

Kunststoffschaufel

BFT 3.1

2 - 10 cm

Mutterboden und Aufschüttung, mit Wurzeln, Mittelsand
mit Einschlüssen, Ziegeln und Steinen

hell- bis dunkelbraun

Probennahmeort:

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Bitterfeld, Chemiepark, Produktion

Produktion Chromsäure

16.12.1998, 12:00 - 14:00 Uhr

Boden

Kunststoffschaufel

BFP 1.1

0 - 10 cm

Aufschüttung mit Ziegeln, Steinen und Mittelsand;
Einschlüsse von Löß

schwarz mit hellbraunen Einschlüssen

BFP 1.2

25 - 35 cm

Aufschüttung mit Ziegeln, Steinen und Mittelsand;
Einschlüsse von Löß

Lage der Probennahme:

Datum/Uhrzeit der Probennahme:

Art der Probe:

Entnahmeart:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Farbe:

Probennummer:

Entnahmetiefe:

Bodenart/Beimengungen:

Produktion Chromat

16.12.1998, 12:00 - 14:00 Uhr

Boden

Kunststoffschaufel

BFP 2.1

0 - 10 cm

Aufschüttung mit Ziegeln, Steinen und Mittelsand;
Einschlüsse von Löß; Kies

schwarz mit hellen Einschlüssen

BFT 2.2

25 - 35 cm

Aufschüttung mit Ziegeln, Steinen und Mittelsand;
Einschlüsse von Löß

Farbe:

schwarz mit hellen Einschlüssen

Probennahmeort:**Genshagen (Brandenburg) Rieselfelder**

Lage der Probennahme: 150 m südöstlich der Straße
Datum/Uhrzeit der Probennahme: 18.12.1998, 12:00 - 14:00 Uhr
Art der Probe: Boden
Entnahmeart: Spaten und Kunststoffschaufel
Probennummer: GH 1.1
Entnahmetiefe: 0 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen: Mittelsand, stark durchwurzelt, einzelne Steine
Farbe: dunkelgrau
Probennummer: GH 1.2
Entnahmetiefe: 25 - 35 cm
Bodenart/Beimengungen: Mittelsand, vereinzelt Wurzeln, einzelne Steine
Farbe: mittelgrau

Lage der Probennahme: 450 m südöstlich der Straße
Datum/Uhrzeit der Probennahme: 18.12.1998, 12:00 - 14:00 Uhr
Art der Probe: Boden
Entnahmeart: Spaten und Kunststoffschaufel
Probennummer: GH 2.1
Entnahmetiefe: 0 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen: Mittelsand, stark durchwurzelt, einzelne Steine
Farbe: dunkelgrau
Probennummer: GH 2.2
Entnahmetiefe: 25 - 35 cm
Bodenart/Beimengungen: Mittelsand, vereinzelt Wurzeln, einzelne Steine
Farbe: mittelgrau

Lage der Probennahme: 55 m westlich von Punkt 2, außerhalb Rieselfeld (Weg)
Datum/Uhrzeit der Probennahme: 18.12.1998, 12:00 - 14:00 Uhr
Art der Probe: Boden
Entnahmeart: Spaten und Kunststoffschaufel
Probennummer: GH 3.1
Entnahmetiefe: 0 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen: Mittelsand, durchwurzelt, einzelne Steine
Farbe: grau

Lage der Probennahme: 75 m östlich v. Punkt 2, außerh. Rieselfeld (Baumbestand)
Datum/Uhrzeit der Probennahme: 18.12.1998, 12:00 - 14:00 Uhr
Art der Probe: Boden
Entnahmeart: Spaten und Kunststoffschaufel
Probennummer: GH 4.1
Entnahmetiefe: 0 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen: Mittelsand, schwach durchwurzelt, einzelne Ziegel
Farbe: grau

Probennahmeort:

Lage der Probennahme:
Datum/Uhrzeit der Probennahme:
Klimabedingungen:
Art der Probe:
Entnahmeart:
Probennummer:
Entnahmetiefe:
Bodenart/Beimengungen:
Beschaffenheit:
Farbe:
Probennummer:
Entnahmetiefe:
Bodenart/Beimengungen:
Beschaffenheit:
Farbe:

Hagen, an der Volme, Klärschlammeintrag

Diagonale Feld 5a, Mitte, 85 m vom Deich entfernt
06.01.1999, 14:00 - 14:30 Uhr
14°C, trocken
Boden
Kunststoffschaufel
HAK 1.1
5 - 10 cm
Mittelsand - Feinsand
bindig
dunkelbraun
HAK 1.2
25 - 35 cm
Mittelsand - Feinsand
bindig
dunkelbraun

Lage der Probennahme:
Datum/Uhrzeit der Probennahme:
Art der Probe:
Entnahmeart:
Probennummer:
Entnahmetiefe:
Bodenart/Beimengungen:
Beschaffenheit:
Farbe:

Diagonale Feld 5a, Weg, 6 m vom Weg
06.01.1999, 14:00 - 14:30 Uhr
Boden
Kunststoffschaufel
HAK 2
5 - 10 cm
Mittelsand - Feinsand
bindig
dunkelbraun

Lage der Probennahme:
Datum/Uhrzeit der Probennahme:
Art der Probe:
Entnahmeart:
Probennummer:
Entnahmetiefe:
Bodenart/Beimengungen:
Beschaffenheit:
Farbe:

Diagonale Feld 5a, Deich, 6 m vom Deich
06.01.1999, 14:00 - 14:30 Uhr
Boden
Kunststoffschaufel
HAK 3
5 - 10 cm
Mittelsand - Feinsand
bindig
dunkelbraun

Probennahmeort:	Hagen, an der Volme, Überschwemmungsgebiet
Lage der Probennahme:	Diagonale Feld V29, Mitte, 30 m vom Ufer entfernt
Datum/Uhrzeit der Probennahme:	06.01.1999, 15:00 - 16:30 Uhr
Klimabedingungen:	14°C, trocken
Art der Probe:	Boden
Entnahmeart:	Kunststoffschaufel
Probennummer:	HAÜ 1.1
Entnahmetiefe:	5 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen:	Mittelsand – Feinsand, durchwurzelt
Beschaffenheit:	bindig
Farbe:	mittelbraun
Probennummer:	HAÜ 1.2
Entnahmetiefe:	25 - 35 cm
Bodenart/Beimengungen:	Mittelsand – Feinsand, Wurzeln, Steine
Farbe:	mittelbraun

Lage der Probennahme:	Diagonale Feld V29, 10 m zum Deich
Datum/Uhrzeit der Probennahme:	06.01.1999, 15:00 - 16:30 Uhr
Art der Probe:	Boden
Entnahmeart:	Kunststoffschaufel
Probennummer:	HAÜ 2
Entnahmetiefe:	5 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen:	Mittelsand – Feinsand, durchwurzelt, Steine
Beschaffenheit:	bindig
Farbe:	mittelbraun

Lage der Probennahme:	Diagonale Feld V29, 10 m vom Ufer
Datum/Uhrzeit der Probennahme:	06.01.1999, 15:00 - 16:30 Uhr
Art der Probe:	Boden
Entnahmeart:	Kunststoffschaufel
Probennummer:	HAÜ 3
Entnahmetiefe:	5 - 10 cm
Bodenart/Beimengungen:	Mittelsand - Feinsand, durchwurzelt, Steine
Beschaffenheit:	bindig
Farbe:	mittelbraun

23 Anhang 2 – Probendaten

Tabelle 39: Probenbeschreibung und Ergebnisse der Gesamt-Chrom-, Mangan-, Eisen-, Chrom(VI)-, pH-Wert-, TOC und Redoxpotenzial-Bestimmungen.

Standort	Tiefe	Probe	Bemerkungen	Bodenart	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]	pH (CaCl ₂ - Lsg.)	Redox- potenzial [mV]	TOC [%]	Cr (gesamt) [mg/kg]	Cr(VI) [mg/kg]
Siegen- Goddelsbach Sägewerk	0 - 10	SI 1.1	wässrig, Anteil Steine 77 %	Mittelsand	43300	3190	7,24	541	2,9	369	0,7
	25 - 35	SI 1.2	Anteil Steine 70 %	Mittelsand	60200	11100	7,03	542	4,4	452	0,8
	60 - 80	SI 1.3	hellbrauner Boden	Lehm	44700	1550	6,91	588	1,1	84,2	5,5 ± 0,3#
	0 - 10	SI 2.1	Schotter mit wenig Erde, Anteil Steine 80 %	Mittelsand	58600 ± 4300	866 ± 23	7,15	515	3,4	184 ± 3#	< 0,3
	25 - 35	SI 2.2	-	Mittelsand	64000 ± 3700	12800 + <100	7,33	511	2,8	224 ± 1#	n.b.
	0 - 10	SI 3.1	viel Wurzelwerk und Steine, schlammig	Mittelsand	39600 ± 1200	5190 ± 20	6,74	428	3,3	16 ± 6#	0,4
	0 - 10	SI 4.1	-	Mutterbo- den/Sand	40300 ± 1600	3080 ± 150	6,55	430	n.b.	23 ± 6#	1,0

Tabelle 39: Probenbeschreibung und Ergebnisse der Gesamt-Chrom-, Mangan-, Eisen-, Chrom(VI)-, pH-Wert-, TOC und Redoxpotenzial-Bestimmungen (Fortsetzung).

Standort	Tiefe	Probe	Bemerkungen	Bodenart	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]	pH (CaCl ₂ - Lsg.)	Redox- potenzial [mV]	TOC [%]	Cr (gesamt) [mg/kg]	Cr(VI) [mg/kg]
Remscheid	5 – 10	RS 1.1	-	Mittelsand	37700 ± 1800	898 ± 4	5,26	521	7,8	475 ± 8#	0,6
	25 - 35	RS 1.2	viel Steine, Stange	Mittelsand	49100 ± 1400	1650 ± 90	7,15	472	4,1	1370 ± 10#	2,5
	5 - 10	RS 2.1	-	Mittelsand	32500 ± 800	988 ± 31	6,40	515	4,6	1460 ± 10#	0,4
	25 - 35	RS 2.2	-	Lehmig/Mittelsand	33800	872	7,10	477	3,9	896	n.b.
	0 - 10	RS 3.1	-	Lehmig/Mittelsand	n.b.	n.b.	4,45	637	3,3	n.b.	< 0,4
	25 - 35	RS 3.2	hellbrauner, lehmiger Boden	Lehmig/Mittelsand	n.b.	n.b.	4,41	642	1,6	n.b.	n.b.
Sachsen, Imprägnierwerk	0.2 - 2.0	W 1	gelbl. trockner Steinstaub, gemahl. Ziegelst.	Steinbruch	3850	516	9,31	408	1,1	2150	1250
Bitterfeld, Chromateiche	2.0 - 10	BFT 1.1	rötlich-braune Erde	Schlamm/sandig	128000	1360	7,82	467	6,8	2340	1,2
	25 - 35	BFT 1.2	-	Schlamm/sandig	148000	1470	7,98	465	1,4	3270	38,9 ± 0,9#
	2 - 10	BFT 2.1	-	Mutterboden/Sand	61400	883	7,32	496	19,7	292	< 0,5
	25 - 35	BFT 2.2	lufttrockner Boden mit weißen Krümeln	Aufschüttung	125000	449	8,60	438	5,4	24,0	< 0,3
	2 - 10	BFT 3.1	lufttrockner Boden mit weißen Stücken	Mutterboden/Aufschüttung	n.b.	n.b.	7,15	499	5,2	n.b.	< 0,4

Tabelle 39: Probenbeschreibung und Ergebnisse der Gesamt-Chrom-, Mangan-, Eisen-, Chrom(VI)-, pH-Wert-, TOC und Redoxpotenzial-Bestimmungen (Fortsetzung).

Standort	Tiefe	Probe	Bemerkungen	Bodenart	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]	pH (CaCl ₂ - Lsg.)	Redox- potenzial [mV]	TOC [%]	Cr (gesamt) [mg/kg]	Cr(VI) [mg/kg]
Bitterfeld, (Produktion Chromsäure)	0 - 10	BFP 1.1	-	Mittelsand	14600	199	7,65	487	1,2	297	0,4
	25 - 35	BFP 1.2	-	Mittelsand	16800	233	7,87	424	1,2	299	< 0,3
	0 - 10	BFP 2.1	-	Mittelsand	41100	470	7,86	448	4,4	1260	3,4
	25 - 35	BFP 2.2	schwarzer Boden mit weißen Krümeln	Mittelsand	73100	577	7,84	464	5,5	964	n.b.
Genshagen, Brandenburg, Rieselfelder											
	0 - 10	GH 1.1	lufttrockner brauner Sandboden,	Mittelsand	5880	55,3	5,61	544	5,2	231	< 0,4*
	25 - 35	GH 1.2	-	Mittelsand	2080	43,4	5,76	534	1,7	54,8	< 0,4
	0 - 10	GH 2.1	-	Mittelsand	2920	88,6	5,35	563	3,1	84,2	0,5
	25 - 35	GH 2.2	Sand mit wenig Boden	Mittelsand	1080	39,8	5,15	576	1,3	27,4	n.b.
	0 - 10	GH 3	-	Mittelsand	1710	33,8	4,17	626	2,3	< 5	0,4
Hagen/Volme, Klärschlamm- eintrag	0 - 10	GH 4	-	Mittelsand	n.b.	n.b.	4,40	622	2,1	n.b.	< 0,3
	5 - 10	HAK 1.1	-	Mittel/Fein sand	57600	1190	5,26	581	7,1	131	0,5
	25 - 35	HAK 1.2	-	Mittel/Fein sand	51600	1090	5,79	554	5,5	89,0	0,4
	5 - 10	HAK 2	klumpiger leicht feuchter Boden	Mittel/Fein sand	58100	1140	5,24	592	7,4	185	0,4
	5 - 10	HAK 3	-	Mittel/Fein sand	n.b.	n.b.	5,98	545	9,8	n.b.	< 0,4

Tabelle 39: Probenbeschreibung und Ergebnisse der Gesamt-Chrom-, Mangan-, Eisen-, Chrom(VI)-, pH-Wert-, TOC und Redoxpotenzial-Bestimmungen (Fortsetzung).

Standort	Tiefe	Probe	Bemerkungen	Bodenart	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]	pH (CaCl ₂ - Lsg.)	Redox- potenzial [mV]	TOC [%]	Cr (gesamt) [mg/kg]	Cr(VI) [mg/kg]
Hagen/Volme Überschwem- mungsgebiet (Flusswasser)	5 - 10	HAÜ 1.1	-	Mittel/Fein sand	72700	1300	6,15	542	11,4	188	< 0,5
	25 - 35	HAÜ 1.2	-	Mittel/Fein sand	77600	1280	6,33	539	9,3	178	0,4
	5 - 10	HAÜ 2	-	Mittel/Fein sand	87200	1290	6,22	547	11,6	260	< 0,5
	5 - 10	HAÜ 3	-	Mittel/Fein sand	52400	1080	6,24	542	5,3	78,6	0,5

n.b. nicht bestimmt.

24 Anhang 3 – Ringversuchsdaten

Tabelle 40: Ringversuchsauswertung: Boden 1, Durchführung nach DIN 19734.

Auswertung Cr(VI)-Ringtest	Stand:	30.5.2000	11	12	13	14	15	16	17	18
Teilnehmer-Code:		18.4.2000		4.4.2000	4.4.2000	6.4.2000	4.4.2000	18.4.2000	18.4.2000	18.4.2000
Engabedatum:										
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		0.08	0.18	0.30	0.11	0.53	< 0.5	0.33	0.57	0.52
		0.06	0.21	0.34	0.08	0.54	< 0.5	0.32	0.52	0.46
		0.10	0.15	0.34	0.16	0.31	< 0.5	0.33		
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt										
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs										
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		0.08	0.18	0.33	0.12	0.46	< 0.5	0.33	0.52	0.06
Mittelwert mg/kg		0.02	0.03	0.02	0.04	0.13		0.01		
Standardabweichung										
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		4.57	7.93	7.23	4.66	6.60	3.23	8.51	7.1	8.2
		6.50	7.93	7.25		7.68	3.13	8.53		
				7.55						
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		5.54	7.93	7.34	4.66	7.14	3.18	8.52	7.65	0.78
Mittelwert mg/kg		1.36	0.00	0.18		0.76	0.07	0.01		
Standardabweichung										
Wiederfindung Cr(VI)-Spitze in %		44.9	77.5	69.0	45.4	61.4	29.8	81.8	65.8	76.8
(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)		64.2	77.5	69.2		72.2	28.8	82.0		
				72.2						
Wiederfindung Cr(VI)-Spitze in %		54.6	77.5	70.2	45.4	66.8	29.3	81.9	71.3	7.8
Mittelwert %		13.6	0.0	1.8		7.8	0.7	0.1		
Standardabweichung										
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg		2.2	4.67	3.86		AR 4.57	< 0.5	5.01	1.8	2.4
		2.1	4.88	3.75		AR 7.14	< 0.5	5.48		
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg		2.2	4.78	3.81		5.86	< 0.5	5.25	2.10	0.42
Mittelwert mg/kg		0.1	0.15	0.08		1.82		0.33		
Standardabweichung										
Nachweisgrenze mg/kg		0.002	0.25	0.15	0.10	0.11		0.05	0.2	
Bestimmungsgrenze mg/kg		0.005	0.50		0.25	0.43				
Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:		DIN 32645	abgeschätzt	DIN 32645 (10 ml)	berechnet	berechnet	kalibrierkurve	3 x Stdabw. Blindwert		
		Schätzformel								

Tabelle 40: Ringversuchsauswertung: Boden 1, Durchführung nach DIN 19734 (Fortsetzung).

Auswertung Cr(VI)-Ringtest		Stand:	19	21	22	24	25	
Teilnehmer-Code:			18.4.2000	6.4.2000	10.4.2000	18.4.2000	12.4.2000	
Eingabedatum:								
Cr(VI)-Gehalt mg/kg			< 0,5 < 0,5 < 0,5	0,58 0,48 0,51	AR 1,06 AR 1,69	0,65 0,88 0,98	0,71 0,66 0,71	Statistische Auswertung: p 10 n 30 NAP 6,3 % m 0,406 mg/kg sR 0,255 mg/kg VCR 62,7 % sI 0,075 mg/kg VCI 18,4 %
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt								
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs								
Cr(VI)-Gehalt mg/kg			< 0,5	0,52	1,38	0,84	0,69	
Mittelwert mg/kg				0,05	0,45	0,17	0,03	
Standardabweichung								
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg				6,38 6,32		9,63 9,63	9,08 8,50	
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg				6,35 0,04		9,63 0,00	8,79 0,41	
Mittelwert mg/kg								
Standardabweichung								
Wiederfindung Cr(VI)-Spikes in %				58,6 58,0		87,9 87,9	83,9 78,1	Statistische Auswertung: Cr(VI)-Aufstockung (Wiederfindung in %)
(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)								p 11 n 22
Wiederfindung Cr(VI)-Spikes in %				58,3		87,9	81,0	NAP 0,0 %
Mittelwert %				0,4		0,0	4,1	m 67,0 %
Standardabweichung								sR 17,5 %
								VCR 26,1 %
								sI 5,5 %
								VCI 8,2 %
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg				1,14 1,36		5,0 4,6	4,92 4,87	Cr(III)-Aufstockung
								p 8 n 16
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg				1,25		4,80	4,90	NAP 11,1 %
Mittelwert mg/kg				0,16		0,28	0,04	m 3,628 mg/kg
Standardabweichung								sR 1,572 mg/kg
								VCR 43,3 %
								sI 0,232 mg/kg
								VCI 6,4 %
Nachweisgrenze mg/kg					0,05	0,15	0,2	
Bestimmungsgrenze mg/kg							0,9	
Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:					abgeschätzt	abgeschätzt	DIN 32645 (20 mL)	

Tabelle 41: Ringversuchsauswertung: Boden 1, Durchführung ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung.

Auswertung Cr(VI)-Ringtest	Stand:	30.5.2000	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Teilnehmer-Code:		18.4.2000	4.4.2000	4.4.2000	4.4.2000	6.4.2000	4.4.2000	18.4.2000	18.4.2000	18.4.2000	18.4.2000
Engabedatum:		AR 0,08	0,46	0,52	0,51	0,43	0,55	< 0,5	AR 0,33	< 0,2 (0,085)	< 0,5
Cr(VI)-Gehalt mg/kg			0,49	0,51	0,51	0,45	0,63	< 0,5	AR 0,32	< 0,2	< 0,5
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt			0,49	0,51	0,51	0,44	0,55	< 0,5	AR 0,39	< 0,2	< 0,5
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs											
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		0,08	0,49	0,03	0,52	0,44	0,58	< 0,5	0,35	< 0,2	< 0,5
Mittelwert mg/kg			0,03	0,02	0,02	0,01	0,05		0,04		
Standardabweichung											
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		< 0,01	9,82	10,52	10,52	10,3	10,3	9,32	9,69	9,81	
		< 0,01	9,73	10,67	10,67	10,3	10,3	9,66	9,49	9,85	
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		< 0,01	9,78	10,60	10,60	10,3	10,3	9,5	9,59	9,83	
Mittelwert mg/kg			0,06	0,11	0,11	0,0	0,0	0,2	0,14	0,03	
Standardabweichung											
Wiederfindung Cr(VI)-Spikes in %			93,3	100,0	100,0	98,6	97,2	90,7	93,4	97,1	
(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)			92,4	101,5	101,5	98,6	97,2	94,1	91,4	97,5	
Wiederfindung Cr(VI)-Spikes in %			92,9	100,7	100,7	98,6	97,2	92,4	92,4	97,3	
Mittelwert %			0,6	1,1	1,1	0,0	0,0	2,4	1,4	0,3	
Standardabweichung											
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg		< 0,01	8,60	6,97	6,97			7,12	7,19	1,6	
		< 0,01	8,63	7,12	7,12			7,14	7,99	2,2	
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg		< 0,01	8,62	7,05	7,05			7,13	7,59	1,90	
Mittelwert mg/kg			0,02	0,11	0,11			0,01	0,57	0,42	
Standardabweichung											
Nachweisgrenze mg/kg			0,25	0,15	0,15	0,10	0,11	0,5	0,05	0,2	
Bestimmungsgrenze mg/kg			0,50			0,25	0,43				
Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:						berechnet	berechnet	Kalibrierkurve	3 x Stdabw. Blindwert		

Tabelle 41: Ringversuchsauswertung: Boden 1, Durchführung ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung (Fortsetzung).

Auswertung Cr(VI)-Ringtest		nach DIN EN ISO 10304-3 (D 22)									
Teilnehmer-Code:	Stand:	21	22	24	25	ohne IC	10 - IC	26 - IC	mit IC		
Eingabedatum:		6.4.2000	10.4.2000	18.4.2000	12.4.2000		4.4.2000	3.5.2000			
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		0.45	AR 1,06	0.43	0.52	Statistische Auswertung:	0.57	0.49	Statistische Auswertung:		
		0.45	AR 0.63	0.58	0.65	p	0.60	0.45	p		
		0.48		0.65		n	0.52	0.45	n		
						NAP			NAP		
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt											
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs											
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		0.46	0.85	0.55	0.59	m			m		
	Mittelwert mg/kg	0.02	0.30	0.11	0.09	sr		0.56	sr		
	Standardabweichung					VCr		0.02	VCr		
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		9.92	10.66	9.98	AR 0.52		10.38	9.41			
		9.64	10.84	9.7	AR 0.62		10.78	9.24			
							10.67				
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		9.78	10.75	9.84	0.57	Statistische Auswertung:	10.61	9.33	mit IC		
	Mittelwert mg/kg	0.20	0.13	0.20	0.07	p	0.21	0.12	p		
	Standardabweichung					n			n		
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %		94.6	98.1	94.3	AR -0,6	Statistische Auswertung:	98.2	89.5	Statistische Auswertung:		
	(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)	91.8	99.9	91.5	AR 0,4	Cr(VI)-Aufstockung	102.2	87.8	Cr(VI)-Aufstockung		
						(Wiederfindung in %)	101.1		(Wiederfindung in %)		
						p			p		
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %		93.2	99.0	92.9	-0.2	n	100.5	88.6	n		
	Mittelwert %	2.0	1.3	2.0	0.7	NAP	2.1	1.2	NAP		
	Standardabweichung					m			m		
						sr			sr		
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg						VCr			VCr		
						sr			sr		
						VCr			VCr		
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg		2.76	7.34	7.03	0.46	Statistische Auswertung:		AR 21,1	Statistische Auswertung:		
		2.49	7.75	6.68	0.55	p		AR 21,2	Cr(III)-Aufstockung		
						n			p		
						10			10		
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg		2.63	7.87	6.86	0.51	n			n		
	Mittelwert mg/kg	0.19	0.42	0.25	0.06	NAP		21.2	NAP		
	Standardabweichung					m		0.1	m		
						sr			sr		
Nachweisgrenze mg/kg						VCr			VCr		
	Bestimmungsgrenze mg/kg					sr			sr		
	Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:					VCr			VCr		

Tabelle 42: Ringversuchsauswertung: Boden 2, Durchführung nach DIN 19734.

Auswertung Cr(VI)-Ringtest	Stand:	30.5.2000	12	13	14	15	16	17	18
Teilnehmer-Code:		11							
Eingabedatum:		18.4.2000	4.4.2000	4.4.2000	6.4.2000	4.4.2000	18.4.2000	18.4.2000	18.4.2000
Cr(VI)-Gehalt mg/kg									
		23.6	24.5	22.0	AR 15.5	22.8	AR 22.6	23.2	24.0
		23.8	24.4	22.4	AR 13.3	24.4	AR 20.0	23.4	23.1
		24.8	24.5	22.2	AR 15.0	24.7		22.7	22.5
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt									
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs									
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		24.07	24.47	22.20	14.60	23.97	21.30	23.10	23.20
Mittelwert mg/kg		0.84	0.06	0.20	1.15	1.02	1.84	0.36	0.75
Standardabweichung									
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		27.8	34.6	32.2	22.9	31.7	23.0	32.6	29.4
			34.8	31.8	19.1	33.4	23.2	33.1	31.4
			34.7	32.1					32.2
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		27.8	34.7	32.0	21.0	32.6	23.1	32.9	31.00
Mittelwert mg/kg			0.1	0.2	2.7	1.2	0.1	0.4	1.44
Standardabweichung									
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %		37.3	101.3	100.0	83.0	77.3	17.0	95.0	62.0
(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)			103.3	96.0	45.0	94.3	19.0	100.0	82.0
			102.3	99.0					90.0
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %		37.3	102.3	98.3	64.0	85.8	18.0	97.5	78.0
Mittelwert %			1.0	2.1	26.9	12.0	1.4	3.5	14.4
Standardabweichung									
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg			24.3	22.0		23.8	AR 8.4	23.1	AR 24.4
			24.8	22.1		22.9	AR 10.7	23.8	AR 22.4
			25.0	22.1					AR 20.5
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg			24.7	22.1		23.4	9.6	23.5	22.4
Mittelwert mg/kg			0.4	0.1		0.6	1.6	0.5	2.0
Standardabweichung									
Nachweisgrenze mg/kg			0.25	0.15	0.10	0.11	0.5	0.05	0.2
Bestimmungsgrenze mg/kg			0.50		0.25	0.43			
Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:		abgeschätzt		berechnet	berechnet	Kalibrierkurve	3 x Stdabw. Blindwert		

Tabelle 42: Ringversuchsauswertung: Boden 2, Durchführung nach DIN 19734 (Fortsetzung).

Auswertung Cr(VI)-Ringtest	Stand:	19	21	22	24	25	
Teilnehmer-Code:		18.4.2000	6.4.2000	10.4.2000	18.4.2000	12.4.2000	
Eingabedatum:							
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		23.0 22.1 22.7	19.5 19.3 19.7	22.93 23.34	25.1 25.0 25.2	24.6 24.1 24.0	Statistische Auswertung: p 11 n 32 NAP 13.5 %
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt							
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs							
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		22.60	19.50	23.14	25.10	24.23	m 23.24 mg/kg
Mittelwert mg/kg		0.46	0.20	0.29	0.10	0.32	sr 1.57 mg/kg
Standardabweichung							VCR 6.76 %
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg			21.3 17.2 18.7		34.1 34.3 33.7		sr 0.44 mg/kg
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg							VCR 1.89 %
Mittelwert mg/kg			19.1		34.03	32.67	
Standardabweichung			2.1		0.31	0.65	
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %			18.0		90.0	77.7	Statistische
(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)			-23.0		92.0	84.7	Auswertung: Cr(VI)-Aufstockung
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %			-8.0		86.0	90.7	(Wiederfindung in %)
Mittelwert %							p 11
Standardabweichung			-4.3 20.7		89.3 3.1	84.3 6.5	n 27
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg							NAP 0.0 %
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg			AR 14.1 AR 14.5 AR 14.9		24.2 24.3 24.0	23.8 23.6 24.3	m 70.8 %
Mittelwert mg/kg			14.5				sr 37.7 %
Standardabweichung			0.4				VCR 53.2 %
Nachweisgrenze mg/kg							sr 11.9 %
Bestimmungsgrenze mg/kg							VCR 16.8 %
Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:							
			abgeschätzt	0.05	abgeschätzt	DIN 32645 (20 ml)	
					0.15	0.2 0.9	p 6 n 16
							NAP 33.3 %
					24.2 0.2	23.9 0.4	m 23.63 mg/kg
							sr 0.99 mg/kg
							VCR 4.20 %
							sr 0.35 mg/kg
							VCR 1.48 %

Tabelle 43: Ringversuchsauswertung: Boden 2, Durchführung ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung.

Auswertung Cr(VI)-Ringtest	Stand:	30.5.2000	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Teilnehmer-Code:		18.4.2000	4.4.2000	6.4.2000	4.4.2000	18.4.2000	4.4.2000	18.4.2000	18.4.2000	18.4.2000	18.4.2000
Eingabedatum:											
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		24.5	24.9	24.5	24.5	23.7	23.8	23.0	23.3		23.3
		24.8	25.2	25.4	24.4	23.9	23.9	23.0	23.3		23.3
		25.1	25.0	22.7	24.6	23.9	21.1		23.5		
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt											
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs											
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		24.80	24.70	23.43	24.50	23.83	22.93	23.00	23.37		23.37
Mittelwert mg/kg		0.30	0.28	1.72	0.10	0.12	1.59		0.12		0.12
Standardabweichung											
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg			34.3	32.7	34.5	34.2	34.2	33			
			34.5	33.0	34.5	36.2	34.3	32			
						36.7					
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg			34.40	32.85	34.50	35.70	34.25	32.50			
Mittelwert mg/kg			0.14	0.21	0.00	1.32	0.07	0.71			
Standardabweichung											
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %			96.0	92.7	100.0	103.7	112.7	100.0			
(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)			98.0	95.7	100.0	123.7	113.7	90.0			
			101.7	101.7		128.7					
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %			97.0	94.2	100.0	118.7	113.2	95.0			
Mittelwert %			1.4	2.1	0.0	13.2	0.7	7.1			
Standardabweichung											
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg			24.3	x 531	24.3	24.9	24.2	24.3			
				x 558	24.6	26.5	23.5	24.5			
						27.5	23.7				
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg			24.30		24.45	26.30	23.80	24.40			
Mittelwert mg/kg					0.21	1.31	0.36	0.14			
Standardabweichung											
Nachweisgrenze mg/kg			0.15	0.10	0.11		0.05	0.2			
Bestimmungsgrenze mg/kg				0.25	0.43	0.5					
Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:				berechnet	berechnet	Kalibrierkurve	3 x Stdabw				
				abgeschätzt			Blindwert				

Tabelle 43: Ringversuchsauswertung: Boden 2, Durchführung ohne Sulfid-/Hypochlorit-Behandlung (Fortsetzung).

nach DIN EN ISO 10304-3 (D 22)									
Auswertung Cr(VI)-Ringtest	Stand:	21	22	24	25	ohne IC	26 - IC	mit IC	
Teilnehmer-Code:		6.4.2000	10.4.2000	18.4.2000	12.4.2000		3.5.2000		
Eingabedatum:									
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		21.8 21.9 21.7	26.61 25.57	25.2 24.4 25.2	AR 0,28 AR 0,28	Statistische Auswertung: p n NAP m sR VCR sr VCr	25.1 24.3 24.7	Statistische Auswertung: p n NAP m sR VCR sr VCr	
Werte unter Nachweis-/Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt									
AR = Ausreißer nach Cochran oder Grubbs									
Cr(VI)-Gehalt mg/kg		21.80	26.09	24.93					
Mittelwert mg/kg		0.10	0.74	0.46					
Standardabweichung									
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		30.2 29.7 29.9	37.01 39.83	35.1 34.9 34.9	AR 0,31 AR 0,28		34.4 33.3 32.2		
Gehalt nach Cr(VI)-Aufstockung mg/kg		29.93	38.42	34.97			33.30		
Mittelwert mg/kg		0.25	1.99	0.12			1.10		
Standardabweichung									
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %		84.0 79.0 81.0	AR 109,2 AR 137,4	101.7 99.7 99.7		Statistische Auswertung: p n NAP m sR VCR sr VCr	97.0 86.0 75.0	Statistische Auswertung: p n NAP m sR VCR sr VCr	
(-Mittelwert Cr(VI)-Gehalt)									
Wiederfindung Cr(VI)-Spike in %		81.3 2.5	123.3 19.9	100.3 1.2			86.0 11.0		
Mittelwert %									
Standardabweichung									
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg		21.1 18.1 19.9	28.55 28.01	24.8 24.4 24.6	AR 0,28 AR 0,25	ohne IC Statistische Auswertung: p n NAP m sR VCR sr VCr	24.7 24.0 23.8	mit IC Statistische Auswertung: p n NAP m sR VCR sr VCr	
Gehalt nach Cr(III)-Aufstockung mg/kg									
Mittelwert mg/kg		19.70	28.28	24.40			24.17		
Standardabweichung		2.12	0.38	0.28			0.49		
Nachweisgrenze mg/kg		0.4		0.15	0.2				
Bestimmungsgrenze mg/kg		1.0	0.05		0.9				
Kommentare Nachweis-/Bestimmungsgrenze:									
Blindwertme-		abgeschätzt	abgeschätzt	abgeschätzt	DIN 32645				
thode, 10					(20 ml)				
		ml							