

Texte 20/01

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

- Bodenschutz -

Forschungsbericht 298 73 247
UBA-FB 000119

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

Dr. Heinz Rüdel, Dr. Wolfram Hammel, Dr. Andrea Wenzel

Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg

Kurzfassung

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 Oxidation von Chrom(III) zu Chromat zu verhindern. Über- schüssiges Sulfit sowie reduzierende Stoffe werden anschließend mit Hypochlorit oxidiert. Der Hypochlorit-Überschuss wird durch Zugabe von Natriumchlorid nach An- säuern 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 Literaturoauswertung 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 Aussagen über das Potenzial zur Chrom(VI)-Neubildung im Boden durch Oxidation von in den Boden eingetragenem 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 Ausfallen 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 Sulfit-/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 Sulfit-/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 Bestim-

mungsgrenze 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: 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 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-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (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.

Summary

Distribution and effects of chromium(VI) in soils with different chromium loadings

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. The protocol, which is published as German standard DIN 19734, had been developed in an earlier project on the basis of a procedure used for (waste) water analyses (German standard DEV D24). For extraction of the soluble or exchangeable chromium(VI) the soil is shaken with phosphate-buffered aluminium sulfate solution. Oxidizing compounds in the soil extract are reduced by addition of sulfite in order to prevent an oxidation of chromium(III) to chromate. The sulfite surplus as well as reducing materials are then oxidized with hypochlorite. After addition of sodium chloride and acid the hypochlorite surplus is transformed to chlorine, which is blown out. In the resulting solution chromium(VI) is determined by oxidation of 1,5-diphenylcarbazide, whereby the reaction products 1,5-diphenylcarbazone and chromium(III) form a red-violet coloured complex. Measuring parameter is the photometrical absorption at 550 nm. With this method chromium(VI) contents in soils of approx. 0.4 - 200 mg/kg can be quantified (e.g. by adjustment of the extract volume used for the colour reaction).

In order to evaluate the DIN 19734 with regard to other methods used for the chromium(VI) quantification, a literature search was performed. Generally, it can be differentiated between methods for the determination of the soluble chromate in soils and procedures applied to quantify total chromium(VI) in a soil. The DIN 19734 pertains to the first group, while the E.P.A. method 3060A, which is commonly applied in the USA, belongs to the latter. In the US method, extractions are performed under extreme conditions (alkaline pH, approx. 95°C). The literature search revealed that the removal of oxidizing or reducing materials by means of sulfite/hypochlorite is described in no other procedure. Similar to the DIN 19734, the final determination step is performed photometrically in most procedures described in the literature. Alternative procedures are either selective for one chromium species (as the conversion with diphenylcarbazide), or a separation of the two species is conducted first. Thus, unspecific procedures are predominantly used by coupling with chromatographical separations. Regarding the interpretation of the results of chromium(VI) analyses and the evaluation of possible ecotoxicological effects, procedures for the determination of the soluble and thus bioavailable chromium(VI) in the

soil as the DIN 19734 seem to be more appropriate.

For further validation of the results determined according to DIN 19734 factors possibly influencing the chromium(VI) concentration were checked. Thus, the effects of different soil moistures and of the soil drying process on the result according to DIN 19734 were investigated. The experiments revealed that the kind of soil pre-treatment did not have a decisive influence on the determined chromium(VI) concentrations. The chromium(VI) concentrations in the dried soils were comparable with those determined for the wet soil samples.

In further experiments it could be demonstrated that the presence of manganese(IV)oxide may cause an oxidation of chromium(III) (however, this only applies for freshly added chromium(III), and not for chromium(III) adsorbed/sequestered in the soil). This corresponds to similar findings described in the literature and confirms that fortification experiments with chromium(III) solutions are appropriate to supplement the determination of the chromium(VI) content. By this means predictions are possible on the potential for a de novo chromium(VI) formation in the soil by oxidation of introduced chromium(III).

In a further work package alternatives to the photometric determination according to DIN 19734 were checked (ICP atomic emission spectrometry, ion chromatography). The results of the ICP method apparently were a function of the soil characteristics. In some cases higher concentrations compared to the DIN 19734 were detected (possibly caused by extraction of chromium(III)-humic acid complexes), while other results were lower (possibly due to the reduction of chromium(VI) and precipitation of chromium(III) after the necessary addition of acid). With the ICP spectroscopic determination no distinction between chromium(III) and chromium(VI) in the soil extract is possible. On the other hand, the application of an ion chromatographic method seems promising, because it allows the selective detection of chromate after separation on an anion exchange column.

Additionally, investigations were performed in order to characterize the stability of chromium(VI) in different soils. On the one hand this was a prerequisite for a scheduled interlaboratory comparison test (identification of suitable test soils as material for the interlaboratory test). On the other hand the chromium(VI) behaviour after fortification of non-contaminated soils with chromium(VI) should be characterized with respect to the subsequently performed ecotoxicological tests. The chromium contaminated soils, which had been selected for the interlaboratory test, showed no significant variation of the chromium(VI) concentration during a period of several months (with refrigerated storage or after storage at ambient temperature for the dried soils). The soils were therefore sufficiently stable for the interlaboratory test. In

contrast to this behaviour, the chromium(VI) concentration in the soils spiked for the biological tests decreased considerably under the test conditions (high soil moisture, temperature approx. 20°C). At a concentration level of 20 mg/kg the decrease was approx. 90 % within 20 days.

An interlaboratory test with 15 laboratories, conducted in the course of the project, principally revealed the reproducibility of the DIN 19734 method (the coefficient of variation of the reproducibility standard deviation was 7 % with test soil 2, at a concentration level of approx. 25 mg/kg). However, with low chromium(VI) concentrations quantification problems occurred (coefficient of variation of the reproducibility standard deviation 63 % with test soil 1, at a concentration level of approx. 0.5 mg/kg). The interlaboratory test further revealed that the results for both soils were comparable to the results of the DIN 19734 method when analysed with a modification of the method (omission of the sulfite/hypochlorite treatment). The coefficients of variation of the reproducibility standard deviations were lower or similar compared with the original method (13 % with test soil 1, and 5 % with test soil 2). It is therefore suggested to incorporate this modification into the DIN 19734. The sulfite/hypochlorite treatment should be performed optionally in cases where the fortification experiments with chromium(VI) or chromium(III) yield inconsistent results.

In order to check the DIN 19734 with environmental samples, potentially chromium contaminated sites were investigated and sampled. The soil samples were analysed for the content of total chromium in the aqua regia extracts and chromium(VI) according to DIN 19734. Further parameters, which may give information on potential variations of the chromium species distribution in the soil, were the contents of iron, manganese and organic carbon as well as the pH value and the oxidation/reduction potential. The results of the analyses 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, although partly high total chromium contents were determined in the soils. The relative chromium(VI) content (referring to total chromium in the aqua regia extract) was within the range of < 0.1 - 7 % (higher values particularly in lower soil horizons; one extreme value with 58 % for a waste material). Measurements of the pH values and the oxidation/reduction potentials of the soils proved to be suitable for estimating whether in individual soils the determined chromium species distribution potentially can be changed by reducing or oxidizing constituents of the soil matrix.

In a subproject it was tested whether or not a chromium contamination via the air path was detectable for soils, which were situated near chromium-loaded sites. However, for the sites examined in this project such an effect could not be proven.

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. In the tests a clear dose effect relationship was detected. 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 (<i>Brassica rapa</i>)	EC50 for growth inhibition after 14 d	5 and 3 mg/kg
Oats (<i>Avena sativa</i>)	EC50 for growth inhibition after 14 d	36 and 35 mg/kg
Earthworms (<i>Eisenia fetida</i>)	LC50 for mortality after 14 d	5 and 15 mg/kg
Micro-organisms	EC50 for ammonium oxidase activity (4 h; after 14 days incubation 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 and Contaminated Sites 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.