

Thallium-Aufnahme aus Zementofenstäuben in Gefäßversuchen mit Grünraps, Buschbohnen und Weidelgras

H. MAKRIDIS¹⁾ und A. AMBERGER²⁾

Eingegangen am 22. 5. 1989 / 8. 1. 1990

Einleitung

Unter den gesundheitsgefährdenden Schwermetallen, die durch Immissionen auf landwirtschaftlich genutzte Böden gelangen, gewinnt Thallium (Tl) neuerdings an Bedeutung. Quellen der Umweltkontamination sind unter anderem Bergbauindustrie, Hüttenwerke, Sinteranlagen, Schwefelsäurefabriken, Anlagen zu Nichteisenmetallgewinnung und Aluminiumschmelzhütten (PIELOW, 1979). Insbesondere Zementwerke emittieren Thallium, da im Produktionsprozeß thalliumhaltige Zuschlagstoffe eingesetzt werden.

Nach SCHOER und NAGEL (1980) sowie SCHOLL und METZGER (1982) wird Thallium im Boden fast nicht verlagert; das durch Immission zugeführte Thallium reichert sich demnach im Oberboden an. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Pflanzenverfügbarkeit von Thallium und damit die Frage der Kontamination landwirtschaftlicher Produkte von großem Interesse.

Die Aufnahme von Thallium durch die Pflanze wird nicht nur durch artspezifische Eigenschaften bestimmt, sondern hängt auch von bestimmten Bodenfaktoren ab, wie z. B. Ton-, Humusgehalt und Kationenaustauschkapazität (KICK et al., 1981; CRÖSSMANN, 1984). Der pH-Wert ist ferner ein wichtiger mobilitätsbestimmender Parameter (CRÖSSMANN, 1984).

In den vorliegenden Untersuchungen sollte geprüft werden, in welchem Maße verschiedenen Böden zugesetztes Thallium aus Zementofenstäuben von Pflanzen aufgenommen werden kann und wie der pH-Wert des Bodens die Tl-Aufnahmen beeinflusst. Außerdem sollte versucht werden, maximal tolerierbare Tl-Konzentrationen im Boden im Hinblick auf die Produktion von Lebensmitteln zu ermitteln.

Methodik

Versuchsböden:

Boden I: sandig-schluffiger Lehm, pH 5,6

Boden II: sandig-schluffiger Lehm, pH 6,2

Zementofenstaub:

Der Versuch wurde mit Zementofenstaub durchgeführt, der 236 mg Tl/kg TS sowie 41,7 % basisch wirksame Bestandteile, berechnet als CaO, enthielt.

Versuchspflanzen:	Sorte:
Grünraps	Kroka
Buschbohnen	Marona
Weidelgras, 2 Schnitte	Perma

¹⁾ Dr. H. MAKRIDIS, Pigassu 11, GR-41335 Larissa, Griechenland

²⁾ Prof. Dr. A. AMBERGER, Lehrstuhl für Pflanzenernährung der TU-München, D-8050 Freising-Weihenstephan

Tab. 1
Kenndaten der Versuchsböden
Characteristics of experimental soils

	Boden	
	I	II
Ton	18	17
Schluff (-63 μ)	55	55
Sand	27	28

pH _(CaCl₂)	5.6	6.2

CAL-P ₂ O ₅	10	16
	mg/100 g B.	
CAL-K ₂ O	16	28

org. Substanz	3.2	3.7

Tl-(HNO ₃ -Aufschluß)	0.42	0.37
	mg/kg TS	

Sorptions nach Mehlich		
KAK	12.9	14.9
Na	0.02	0.1
K	0.5	0.9
	mval/100 g B.	
Ca	8.4	12.0
Mg	1.8	1.9
Summe Na + K + Mg + Ca	10.7	14.9

Basensättigung	82.9	100.0
	%	

Versuchsanstellung

Boden I: 6,34 kg/MITSCHERLICH-Gefäß

Boden II: 6,51 kg/MITSCHERLICH-Gefäß

Grunddüngung:

Einheitlich für alle Gefäße; P als Dicalciumphosphat zum Boden gemischt.

Boden I: 1,5 g P₂O₅/Gefäß }
 Boden II: 1,0 g P₂O₅/Gefäß } nach Auflaufen der Pflanzen N-, K-Düngung optimal.

Versuchsdüngung: Tl-Steigerung in Form von Zementofenstaub.

Versuchsglieder	mg Tl/kg Boden-TS (Boden +Staub-Tl)	
	I	II
Ko1 Kontrolle o. Staub, o. "Kalkausgleich"	0.42	0.37
Ko2 Kontrolle o. Staub, m. "Kalkausgleich" entspr. VG Ze6 (2 g CaO als CaCO ₃)	0.42	0.37
Ze3 1.27 g Staub = 0.30 mg Tl/Gef.	0.47	0.42
Ze4 2.54 g Staub = 0.60 mg Tl/Gef.	0.51	0.46
Ze5 3.85 g Staub = 0.91 mg Tl/Gef.	0.56	0.51
Ze6 5.00 g Staub = 1.18 mg Tl/Gef.	0.61	0.55
Ze7 7.70 g Staub = 1.82 mg Tl/Gef.	0.71	0.65
Ze8 12.70 g Staub = 3.00 mg Tl/Gef.	0.89	0.83

Der geprüfte Konzentrationsbereich lag somit zwischen 0,4 mg und 0,9 mg Tl/kg Boden (Boden + Staub-Tl) bzw. zwischen 0,05 mg und 0,5 mg Tl/kg Boden über den Staub zugeführt.

Die Versuchsdüngung (Thallium und „Kalkausgleich“) wurde zum gesamten Boden gemischt.

Tl-Bestimmung

in Pflanzen: photometrisch mit Brillantgrün nach Aufschluß mit konz. HNO₃ (SCHOLL, 1981);

im Boden: photometrisch mit Brillantgrün nach Abrauchen mit konz. H₂SO₄ und anschließendem Aufschluß mit konz. HNO₃ (SCHOLL, 1981).

Ergebnisse

Erträge

Die Erträge lagen in beiden Böden auf annähernd gleichem Niveau; lediglich Grünraps erzielte auf Boden I ein etwas besseres Wachstum.

Weder die Ausgleichskalkung (Ko2) noch die Zufuhr von Zementofenstaub bewirkten größere Ertragsunterschiede von Grünraps, Buschbohnen und Weidelgras (Tab. 2). Ein Rückgang der Erträge war nur auf Boden II (pH 6,2) nach der höchsten Applikationsmenge von Zementofenstaub deutlich.

Thallium-Gehalte und -Entzüge der Pflanzen

Die Tl-Gehalte der angebauten Pflanzen nahmen einheitlich mit steigendem Tl-Angebot (als Zementofenstaub) zu. Auf Boden I (sandig-schluffiger Lehm, pH 5,6) wurden allgemein etwas höhere Tl-Gehalte und -Entzüge ermittelt als auf Boden II (sandig-schluffiger Lehm, pH 6,2).

Tab. 2

Pflanzenerträge (Fruchtfolge) in Abhängigkeit vom Thallium-Gehalt des Bodens (Zufuhr von Zementstaub).
 Ko1 = Kontrolle ohne „Kalkausgleich“; Ko2 = Kontrolle mit „Kalkausgleich“ (2,0 g CaO/Gef) entsprechend der basischen Wirksamkeit von 5,0 g Zementstaub;
 Ze3 bis Ze8 = applizierte Menge Zementstaub

Crop yields (in a crop sequence) as dependent on Thallium content of soil (addition of cement factory dust).
 Ko1 = control without lime; Ko2 = control with lime (2,0 g CaO/pot) equivalent to basic effectiveness of 5,0 g dust; Ze3 to Ze8 = applied amount of dust

VG	Ko1	Ko2	Ze3	Ze4	Ze5	Ze6	Ze7	Ze8
Boden I (pH 5,6)	0,42	0,42	0,47	mg Tl/kg Boden-TS 0,51	0,56	0,61	0,71	0,89
				Erträge g TS/Gef.				GD st
Pflanzenart								
Grünraps	34,1	35,5	33,7	33,1	34,6	34,4	34,5	34,9
Buschbohnen	32,8	35,4	33,5	33,9	34,1	34,2	35,3	33,6
Weidelgras 1	28,7	29,0	28,0	29,0	27,4	28,6	28,8	29,5
Weidelgras 2	19,9	20,3	20,8	21,3	19,8	21,1	20,3	20,1
Summe Fruchtfolge	115,5	120,2	116,0	117,3	115,9	118,3	118,9	118,1
								6,7
Boden II (pH 6,2)	0,37	0,37	0,42	mg Tl/kg Boden-TS 0,46	0,51	0,55	0,65	0,83
				Erträge g TS/Gef.				
Pflanzenart								
Grünraps	30,4	30,6	31,4	30,9	33,1	30,8	30,4	29,2
Buschbohnen	34,3	34,9	33,7	33,6	33,9	35,2	34,2	32,7
Weidelgras 1	32,0	31,0	30,6	30,2	29,7	28,6	31,2	30,4
Weidelgras 2	21,7	22,9	22,0	23,6	21,3	20,4	21,5	20,8
Summe Fruchtfolge	118,4	119,4	117,4	118,3	118,0	115,0	117,3	113,1
								4,2

Grünraps erreichte mit großem Abstand die höchsten Tl-Gehalte vor *Buschbohnen* und *Weidelgras* (Tab. 3). Bereits die niedrigste Tl-Zufuhr von 0,5 mg/kg TS zu Boden I (Ze3 = 0,47 mg Tl/kg TS Boden, davon 0,42 mg bodeneigenes Tl) bewirkte einen erheblichen Anstieg des Tl-Gehaltes. Dies entspricht ca. 20 % der insgesamt über den Zementofenstaub verabreichten Mengen. Eine weitere Erhöhung des Tl-Angebotes bis zu 0,9 mg/kg TS Boden führte zu einem Anstieg der Tl-Gehalte bis zu 17,6 mg/kg TS bzw. des Tl-Entzuges bis zu 631,5 µg Tl/Gefäß. Die Tl-Entzüge von *Grünraps* (Tab. 4) lagen auf Boden II deutlich unter denen von Boden I.

Ab Versuchsglied Ze5 (Boden I 0,56 mg und II 0,51 mg Gesamt-Tl/kg Boden-TS) stiegen auch die Tl-Gehalte der *Buschbohnen* auf beiden Böden gesichert an; sie waren aber im Vergleich zu *Grünraps* erheblich niedriger. Selbst in der höchsten Tl-Stufe erreichten *Buschbohnen* nur in etwa gleichhohe Tl-Gehalte wie *Grünraps* in der Kontrolle. Während *Grünraps* aus Boden I bis zu 614 µg Tl/Gefäß entzog, nahmen die *Buschbohnen* kaum 10 µg Tl/Gefäß auf.

Die Tl-Gehalte von *Weidelgras* lagen auf ähnlichem Niveau wie die der *Buschbohnen*: im 2. Aufwuchs wurden einheitlich niedrigere Tl-Aufnahmen festgestellt.

Im geprüften Konzentrationsbereich von 0,37 mg bis 0,89 mg Tl/kg Boden (bzw. 0,05 mg bis 0,50 mg Tl/kg Boden über zugeführten Zementofenstaub) bestand eine positive lineare Beziehung zwischen Tl-Angebot und Tl-Gehalten bzw. Tl-Aufnahme (Abb. 1a bis 1d).

Das über Zementofenstaub dem Boden zugeführte Thallium erwies sich als gut pflanzenverfügbar, insbesondere zur Erstfrucht *Grünraps*, die auch ein besonders hohes Aufnahmevermögen für Thallium besitzt. Über eine Fruchtfolge hinweg wurden auf mittlerer Tl-Stufe (Ze5) etwa 19 % (Boden I) bzw. 14 % (Boden II), bei hoher Tl-Gabe etwa 21 % bzw. 13 % des über den Staub zugeführten Thalliums von den Pflanzen aufgenommen.

Diskussion

In unseren Versuchen hatte die Zufuhr von Zementofenstaub zum Boden keinen nennenswerten Einfluß auf die Erträge von *Grünraps*, *Buschbohnen* und *Weidelgras*, bewirkte jedoch eine unterschiedlich starke Anreicherung von Thallium in den Pflanzen.

Grünraps zeigte eine besondere Fähigkeit zur Tl-Aufnahme. Bereits die geringe Zufuhr von 0,05 mg Tl/kg Boden bei einem Gesamt-Tl-Gehalt von 0,47 mg/kg Boden TS führte zu einer Erhöhung der Tl-Konzentration im Pflanzenmaterial. Dagegen stiegen die Tl-Gehalte von *Buschbohnen* und *Weidelgras* erst ab einer Tl-Zufuhr von 0,15 mg Tl/kg Boden (Gesamt-Tl-Gehalt 0,56 mg/kg Boden TS).

Die eingangs gestellte Frage, ab welchen Tl-Gehalten im Boden mit einer Erhöhung der Tl-Belastung der Pflanzen zu rechnen sei, kann demnach nur für die jeweils untersuchte Frucht beantwortet werden.

Erschwert wird die Angabe von Tl-Grenzwerten im Boden außerdem durch die Tatsache, daß natives Thallium offensichtlich eine geringere Verfügbarkeit zeigt als zugeführtes Thallium in Form von Zementofenstaub. So führt ein nativer Tl-Gehalt von 0,42 mg Tl/kg Boden TS zu einer Tl-Aufnahme von *Grünraps* von 7,5 µg/Gefäß (Tab. 4, Boden I), dagegen ein durch Tl-Zufuhr erreichter Gesamtgehalt im Boden von 0,42 mg Tl/kg (Boden II) zu einer Aufnahme von 35,2 µg Tl/Gefäß. Als tolerierbare Höchstgrenze für Thallium im Boden wird zur Zeit ein Gehalt von 1 mg/kg TS angesehen. In Nahrungs- und Futtermitteln wird ein oberer Wert von 0,25 mg Tl/kg Frischsubstanz (\approx 2,5 mg Tl/kg TS) diskutiert. Aufgrund unserer Ergebnisse mit *Grünraps* kann jedoch bei einem Tl-Gehalt von 1 mg/kg Boden, insbesondere, wenn er durch Kontamination hervorgerufen wurde, ein Überschreiten der zulässigen Grenzkonzentration in Futtermitteln nicht ausgeschlossen werden. Deshalb erscheint dieser Grenzwert im Boden als relativ hoch angesetzt.

Tab. 3

Thallium-Gehalte verschiedener Pflanzen (Fruchtfolge) in Abhängigkeit vom Thallium-Gehalt der Böden (Zufuhr durch Zementofenstaub).
*Ko1 = Kontrolle ohne „Kalkausgleich“; Ko2 = Kontrolle mit „Kalkausgleich“ (2,0 g CaO/Ccf) entsprechend der basischen Wirksamkeit von 5,0 g Zementofenstaub;
 Ze3 bis Ze8 = applizierte Menge Zementofenstaub*

Thallium concentrations of various plants (in a crop sequence) as dependent on Thallium content of soil (addition of cement factory dust).
Ko1 = control without lime; Ko2 = control with lime (2,0 g CaO/ha) equivalent to basic effectiveness of 5,0 g dust; Ze3 to Ze8 = applied amount of dust

VG	Ko1	Ko2	Ze3	Ze4	Ze5	Ze6	Ze7	Ze8
Boden I	0.42	0.42	0.47	0.51	0.56	0.61	0.71	0.89
	mg Tl/kg Boden-TS							
Pflanzenart	Gehalte mg Tl/kg TS							
Grünraps	0.30	0.21	1.61	3.01	4.65	6.17	10.54	17.58
Buschbohnen	0.06	0.06	0.08	0.09	0.10	0.14	0.20	0.27
Weidelgras 1	0.04	0.04	0.08	0.11	0.17	0.22	0.31	0.46
Weidelgras 2	0.02	0.02	0.03	0.04	0.09	0.10	0.13	0.26
Boden II	0.37	0.37	0.42	0.46	0.51	0.55	0.65	0.83
	mg Tl/kg Boden-TS							
Pflanzenart	Gehalte mg Tl/kg TS							
Grünraps	0.10	0.11	1.12	2.25	3.61	4.52	7.28	12.98
Buschbohnen	0.04	0.04	0.04	0.06	0.08	0.09	0.12	0.19
Weidelgras 1	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05	0.06	0.11	0.21
Weidelgras 2	0.02	0.02	0.02	0.04	0.05	0.06	0.11	0.16

Tab. 4

Thallium-Entzüge verschiedener Pflanzen (Fruchfolge) in Abhängigkeit vom Thallium-Gehalt der Böden (Zufuhr durch Zementofenstaub):
Ko1 = Kontrolle ohne „Kalkausgleich“; Ko2 = Kontrolle mit „Kalkausgleich“ (2,0 g CaO/Gef.) entsprechend der basischen Wirksamkeit von 5,0 g Zementofenstaub;
Ze3 bis Ze8 = applizierte Menge Zementofenstaub

Thallium uptake of various plants (in a crop sequence) as dependent on Thallium content of soil (addition of cement factory dust).
Ko1 = control without lime, Ko2 = control with lime (2.0 g CaO/pot) equivalent to basic effectness of 5.0 g dust; Ze3 to Ze8 = applied amount of dust

VG	Ko1	Ko2	Ze3	Ze4	Ze5	Ze6	Ze7	Ze8
Boden I	0.42	0.42	0.47	0.51	0.56	0.61	0.71	0.89
				mg Tl/kg Boden-TS				GD ₅₀
Pflanzentart				Entzüge µg Tl/Gef.				
Grünraps	10.2	7.5	54.3	99.7	160.8	212.0	363.7	613.5
Buschbohnen	2.0	2.1	2.7	3.1	3.4	4.8	7.0	9.1
Heidelgras 1	1.2	1.1	2.2	3.1	4.6	6.3	8.9	13.6
Heidelgras 2	0.4	0.4	0.6	0.8	1.8	2.1	2.6	5.2
Boden II	0.37	0.37	0.42	0.46	0.51	0.55	0.65	0.83
				mg Tl/kg Boden-TS				
Pflanzentart				Entzüge µg Tl/Gef.				
Grünraps	3.0	3.3	35.2	69.6	119.3	139.2	221.5	378.4
Buschbohnen	1.3	1.4	1.3	2.0	2.7	3.2	4.1	6.2
Heidelgras 1	0.6	0.6	0.6	0.9	1.5	1.7	3.4	6.4
Heidelgras 2	0.4	0.5	0.5	0.9	1.1	1.3	2.4	3.3

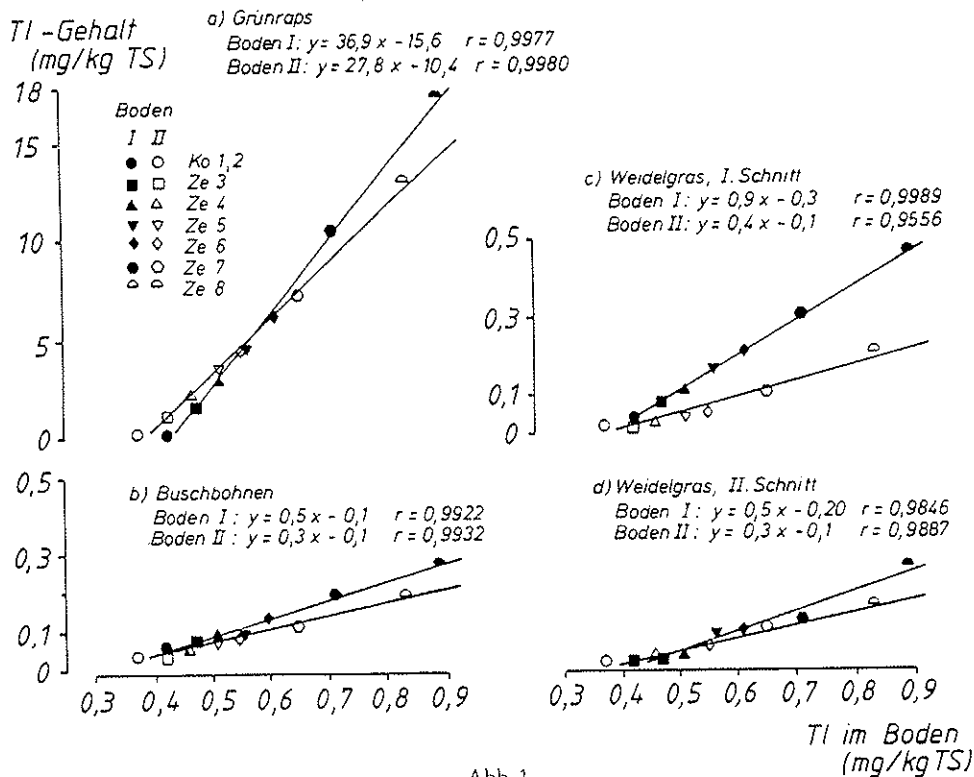


Abb. 1

Thallium-Gehalte der Pflanzen in Abhängigkeit vom Thallium-Gehalt (Böden + Staub) des Bodens
 Thallium concentrations in plants as dependent on Thallium content of soil (native + dust)

Der Einfluß des pH-Werts auf die Tl-Mobilität äußert sich deutlich in der unterschiedlichen Verfügbarkeit auf den beiden Böden: auf dem sauren Boden (Boden I, pH 5,6) wird mehr Thallium von der Pflanze aufgenommen (18 % bis 21 % des zugeführten Thallium in der Summe aller 3 Früchte) als auf dem schwach sauren Boden (Boden II, pH 6,2) (12 % bis 14 %).

Insgesamt gesehen führt also bereits eine geringe Tl-Zufuhr in Form von Zementofenstaub (0,05 mg bis 0,15 mg Tl/kg Boden TS je nach Pflanze) zu einer gesicherten Erhöhung der Tl-Gehalte der Pflanzensubstanz und demnach zu einer zusätzlichen Tl-Belastung.

Zusammenfassung

In Gefäßversuchen wurde die Wirkung von Tl-Zufuhr in Form von Zementofenstäuben zu 2 Böden mit unterschiedlichen pH-Werten (5,6 und 6,2) auf die Tl-Aufnahme einer Fruchtfolge (Grünrap – Buschbohnen – Weidelgras) ermittelt.

Zwischen Tl-Angebot und Tl-Gehalten bzw. Tl-Aufnahme der untersuchten Pflanzen besteht eine positive lineare Beziehung. Dabei zeigte Grünrap ein wesentlich höheres Aufnahmevermögen für Thallium als Weidelgras und Buschbohnen.

Das über den Zementofenstaub zugeführte Thallium erwies sich als besser pflanzenverfügbar als natives Thallium. Bereits ab einer Zufuhr von 0,05 mg Tl/kg Boden TS (= Ge-

samtgehalt im Boden von 0,47 mg Tl/kg) stieg der Tl-Gehalt von Grünraps deutlich. Für Weidelgras und Buschbohnen war dies der Fall nach einer Gabe von 0,15 mg Tl/kg Boden TS (Gesamtgehalt im Boden 0,56 mg Tl/kg).

Die Verfügbarkeit des zugeführten Thallium war im sauren Bereich (pH 5,6) besser (18 % bis 21 % wurden aufgenommen) als im schwach sauren (pH 6,2, 12 % bis 14 %).

Danksagung

Wir danken Frau Dr. Christine Amann für die Überarbeitung des Manuskriptes.

Summary

MAKRIDIS, H. und AMBERGER, A.: *Thallium-Aufnahme aus Zementofenstäuben in Gefäßversuchen mit Grünraps, Buschbohnen und Weidelgras (Uptake of Thallium from cement factory dust in pot trials with green rape, bush beans and rye grass).*

Landwirtsch. Forsch. 42, 1989

In pot trials, the effect of addition of Thallium in form of cement factory dust to two soils differing in pH (5.6 and 6.2) on uptake of Thallium by plants in a crop sequence (green rape – bush beans – rye grass) was investigated.

Between Thallium supply and Thallium concentrations or Thallium uptake by the plants a positive linear relationship was observed. Green rape showed a higher capacity for Thallium uptake than rye grass or bush beans.

Thallium supplied by cement factory dust was more plant available than native Thallium. Addition of only 0.05 mg Tl/kg soil dry matter (= total soil concentration of 0.47 mg Tl/kg) increased Thallium concentration of green rape significantly. For rye grass and bush beans this was the case after addition of 0.15 mg Tl/kg soil dry matter (= total soil content 0.56 mg Tl/kg).

The availability of added Thallium was higher in the more acid soil (pH 5.6, with 18 % to 21 % taken up by plants) than in the weakly acid soil (pH 6.2, 12 % to 14 %).

Literatur

- CRÖSSMANN, G., 1984: Thallium – eine neue Umweltkontaminante? *Angew. Bot.* 58, 3–10
- KICK, H., BURGER, H. und SOMMER, K., 1981: Vegetationsversuche zur Aufnahme von Beryllium und Thallium durch Sommergerste und Raps. *Landwirtsch. Forsch.* 34, 186–190
- PIELOW, E., 1979: Umweltschäden durch Thallium in der Umgebung eines Zementwerkes. *Umwelt* 5, 394–396
- SCHOER, J. und NAGEL, U., 1980: Thallium in Pflanzen und Böden: Untersuchungen im südlichen Rhein-Neckar-Kreis. *Naturwiss.* 67 (5), 261–262
- SCHOLL, W., 1981: Bestimmung von Thallium in verschiedenen anorganischen und organischen Matrices – ein einfaches photometrisches Routineverfahren mit Brillantgrün. *Landwirtsch. Forsch.* 34, 275–286
- SCHOLL, W. und METZGER, F., 1982: Erhebungen über die Thalliumbelastung von Nutzpflanzen auf kontaminierten Böden im Raum Lengerich. *Landwirtsch. Forsch.* 35, 216–223