

## Schwerpunktthema III: Angewandte Ökologie

## Cobalt in terrestrischen Systemen

## – Verteilung, Austrag, Wirkungen

Funktion des Bodens, Wechselwirkung Boden-Pflanze, Verteilung in der Pflanze

R. Schnabel<sup>1</sup>, Monika Hubald, Petra Hofmann

Dr. R. Schnabel, Dr. M. Hubald, Dr. P. Hofmann, Forschungsstelle für chemische Toxikologie, Permoserstraße 15, D-O-7050 Leipzig

**Zusammenfassung.** Der Eintrag, die Verteilung, der Austrag und die Wirkungen von Cobalt in terrestrischen Ökosystemen werden dargestellt. Die Funktion des Bodens als Akkumulationsmedium, die Wechselwirkung zwischen Boden und Pflanze sowie die Verteilung von Cobalt in der Pflanze werden diskutiert. An einem Beispiel wird die Stoffbilanzierung als Methode der Bewertung der ökologischen Relevanz eines Stoffes dargestellt.

## 1 Einleitung

Cobalt ist eines der Elemente, die bislang in der ökotoxikologischen Forschung relativ wenig Beachtung gefunden haben. Das ist sowohl durch seine relativ geringe Produktionsmenge (zwischen 30 000 und 35 000 t/a [1, 39] als auch durch die Tatsache bedingt, daß seine Verbindungen nicht zu denen mit extremer Toxizität gehören (→ Tabelle 1).

Tabelle 1: Akute Toxizität von Cobaltverbindungen (nach [67])

Verbindung		LD 50 p.o. (mg/kg)		
		Ratte	Maus	Meerschweinchen
Cobaltacetat	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		503	
	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		708	
Cobaltcarbonyl	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	754	378	
Cobaltchlorit	$\text{CoCl}_2$	80	80	55
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	766		
Cobaltnitrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	434		
Cobaltnitroprussid		147	74	
Cobalt(II)-oxid	$\text{CoO}$	202		
Cobaltsulfat	$\text{CoSO}_4$	424		

<sup>1</sup> Korrespondenz: Dr. Rolf Schnabel, z. Zt. Emil-Schubert-Straße 18, D-O-7024 Leipzig

Andererseits ist Cobalt, ein für Mensch und Tier als essentiell erkanntes Element [83], in der Umwelt weit verbreitet. Es ist in der Natur mit Nickel und Arsen vergesellschaftet und tritt als Umweltbelastung vor allem bei der Stahlveredlung, der Herstellung von Legierungen und in der Wolframcarbid-Hartmetallindustrie auf. In Form des feinverteilten Metallpulvers, des Oxids und des Sulfids gilt es als carcinogen [39]. Respiratorische Effekte beim Menschen wurden bei Konzentrationen zwischen 0,1 und 2 mg/m<sup>3</sup> berichtet. Allerdings ist sein Anteil an der anthropogenen Luftverschmutzung mit 750 t/a (USA [1]) relativ gering und territorial begrenzt. Zu beachten ist, daß <sup>60</sup>Co mit einer Halbwertszeit von 5,1 Jahren von Atomkraftwerken emittiert [48] sowie bei Kernwaffentests frei werden kann.

## 2 Cobalt in der Umwelt

Die mittlere tägliche Aufnahme von Cobalt durch den Menschen wird auf 140 bis 900 µg geschätzt [12, 39]. Dabei kommt der Aufnahme mit der Nahrung die größte Bedeutung zu (→ Tabelle 2).

Tabelle 2: Geschätzte tägliche Aufnahme von Cobalt beim Menschen (nach [12])

Herkunft	Menge (µg/70 kg)	resorbierter Anteil (%)
Luft	0,02 – 0,06	20
Rauch	ca. 0,05	20
Trinkwasser	8 – 20	–
Nahrung	150 – 900	50 (20 – 95)

Aus ökochemischer Sicht heißt das, daß in terrestrischen Systemen die Pfade

Boden → Pflanze (→ Nahrungskette)  
bzw.  
Boden → Untergrund → Grundwasser

besondere Bedeutung für die Bewertung haben. Für die Beschreibung des Verhaltens von Cobalt in terrestrischen Systemen müssen vor allem die in Abb. 1 aufgeführten Vorgänge beachtet werden (→ Abb. 1).

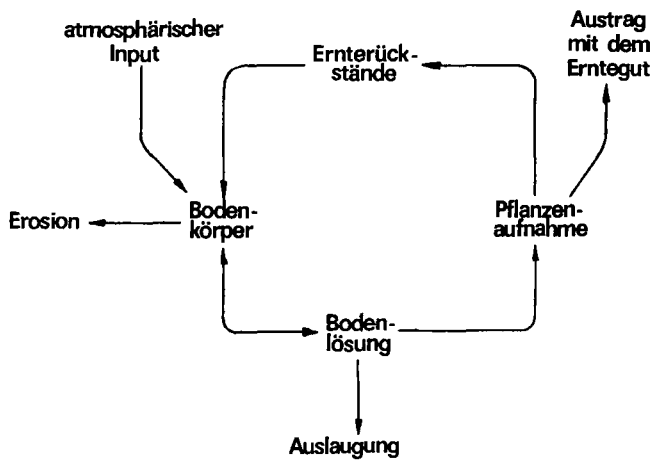


Abb. 1: Vorgänge, die für das Verhalten von Cobalt in terrestrischen Systemen von Bedeutung sind (verändert nach [66])

2.1 Atmosphärischer Input

Die Cobaltfracht, die jährlich durch die Atmosphäre transportiert wird, zeigt Tabelle 3 (→ Tabelle 3). Dabei erreicht die auf anthropogenen Aktivitäten beruhende Cobaltfracht mehr als ein Drittel der natürlichen. Die anthropogen bewirkte Gasfracht ist im Verhältnis zur Staubfracht gering. Untersuchungen in den USA zeigten, daß ca. 98 % des Cobalt in festen Rückständen der Kohleverbrennung gebunden bleiben [57].

Tabelle 3: Jährliche atmosphärische Cobaltfracht (nach [44])

Art	Menge (t/Jahr)
kontinentale Staubfracht	4000
vulkanische Staubfracht	3000
vulkanische Gasfracht	4
industrielle Partikelemission	2400
Fracht der fossilen Brennstoffe	2000

Die atmosphärische Fracht unterliegt einer sehr heterogenen Verteilung, bevor sie als Feucht- oder Trockendeposition das für die vorliegende Betrachtung zentrale Umweltmedium Boden erreicht. Das zeigt sich in den unterschiedlichen Größen des atmosphärischen Input (→ Tabelle 4). Die jährliche Zufuhr auf diesem Wege beträgt, bezogen auf

Tabelle 4: Atmosphärischer Cobaltinput in verschiedenen Gebieten der Erde

Gebiet	atmosphärischer Input (mg/m <sup>2</sup> · a)	Literatur
Antarktis	< 0,0001	[76]
NW-Canada	0,003	[76]
N-Norwegen	0,004	[76]
Sowjetunion	0,023 – 1,0	[40], [29]
N-Amerika	0,02 – 3,6	[76]
Europa	0,03 – 5,8	[76]
Solling (BRD)	< 0,89 – 2,0	[80], [48]
Indien	1,8 – 5,04	[46]
Spanien	3,34 – 9,01	[64], [65]
davon Regen	2,29 – 3,21	

die oberste Bodenschicht (bis ca. 15 cm Tiefe), zwischen 0,00016 % des Bodengesamtgehaltes für unbeeinflusste und 0,2 % für ausgesprochene Industriegebiete [1, 29, 37, 64, 65, 76].

2.2 Verlagerung in den Untergrund und Erosion

Über die Verlagerung von Cobalt in den Untergrund ist wenig bekannt. Versteht man darunter den Output aus einem terrestrischen Ökosystem durch Bestimmung der Konzentration im Sickerwasser unterhalb der Wurzelzone, so ergeben sich für Buchenbestände Frachten von 6 bis 7,1 mg/m<sup>2</sup> · Jahr und für Fichtenbestände (geringerer Boden-pH-Wert) von 37 bis 42 mg/m<sup>2</sup> · Jahr [48, 80]. Das entspricht einer Verminderung des Vorrates im Mineralbestand von jährlich ca. 0,1 % unter Buchen und ca. 0,36 % unter Fichten. Diese Zahlen entsprechen den Werten für die Verteilung zwischen Bodenlösung und Boden [20] bzw. Wasser und Sediment [18].

Der Output über die Erosion ist schwieriger zu bestimmen. Untersuchungen von KOVDA [40] über die Abflüsse aus Ackerlandschaften ergaben für die Jahre 1977 bis 1984 die in Tabelle 5 beschriebenen Größenordnungen (→ Tabelle 5).

Tabelle 5: Abflüsse aus Ackerlandschaften nach [40] (Angaben in mg/m<sup>2</sup> · Jahr):

Art des Abflusses	Größe
Wassererosion	0,55 – 1,43
technologische Erosion	1,12 – 4,23
ionischer Abfluß mit Oberflächenwasser	0,25 – 0,42
maximal möglicher Abfluß	6,08

2.3 Austrag mit dem Erntegut

Die Cobaltmenge, die jährlich durch Entnahme von Biomasse (Erntegut) einem terrestrischen System entzogen wird, beträgt im Falle annualer Kulturpflanzen zwischen 0,014 und 0,9 mg/m<sup>2</sup> · Jahr [17, 24, 25, 65, 76]. Die Differenzen zwischen den einzelnen Kulturen sind sehr groß (→ Tabelle 6) und wesentlich vom genutzten Pflanzenteil und den Bodenparametern abhängig.

Tabelle 6: Entzug von Cobalt aus dem Boden mit dem Erntegut

Pflanzenart	Menge (mg/m <sup>2</sup> · Jahr)	Literatur
<i>Spinacia oleracea</i>	0,014	[76]
<i>Lycopersicon esculentum</i>	0,02	[76]
<i>Triticum aestivum</i>	0,036	[76]
<i>Solanum tuberosum</i>	0,11	[76]
<i>Solanum tuberosum</i>	0,06 – 0,71	[40]

Mehrjährige Pflanzen akkumulieren Cobalt in der Bestandsbiomasse (oberirdische Teile) zu 19 bis 20 mg/m<sup>2</sup> · Jahr [48]. Davon wird jährlich ein bestimmter Teil durch abgestorbene Pflanzenteile (Streu) in den Kreislauf zurückgeführt. Dieser Anteil beträgt für Buchenbestände ca. 0,34 mg/m<sup>2</sup> · Jahr und für Fichtenbestände 0,40 mg/m<sup>2</sup> · Jahr [48] oder 1,8 bzw. 2 %. Die Zufuhr von Cobalt zum Boden mit den Pflanzenresten wird für ein Grasland von 2 t/ha Ertrag mit 0,02 mg/m<sup>2</sup> · Jahr angegeben [76]. Das

entspricht einer Konzentrationsveränderung der obersten 5-cm-Bodenschicht von + 0,003 %. Die durch Düngung zugeführte Cobaltmenge für Ackerlandschaften liegt bei 0,3 bis 0,6 mg/m<sup>2</sup> · Jahr [40]. Das entspricht einem Anteil von 0,004 bis 0,008 % des Bodenvorrates an Cobalt (bis 20 cm Tiefe).

### 3 Cobaltgehalt im Boden

Das zentrale Medium in terrestrischen Ökosystemen ist der Boden. Er enthält normalerweise ca. 8 mg Co/kg Trockensubstanz bei einer Spanne von 1 bis 40 mg/kg [8, 16, 22, 56, 57, 69, 72, 75, 85]. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Aussagen für verschiedene Substanzen, der Charakterisierung des Übergangs von Substanzen zwischen Boden und Pflanze und des direkten Zugriffs zur Bodenlösungschemie [70] wurden alle Konzentrationsangaben im weiteren in

$$pCo = - \lg [Co]$$

(eingesetzt in Mol/kg bzw. bei Flüssigkeiten in Mol/l) angegeben. Die Normalgehalte im Boden sind demzufolge

$$pCo = 3,867 (4,770 - 3,168).$$

#### 3.1 Kontaminationsquellen für den Boden

Untersuchungen an unbelasteten Böden ergaben, daß seit Beginn des Untersuchungszeitraumes (um 1856) keine signifikante Veränderung des Cobaltgehaltes registriert werden konnte [35]. Ein Vergleich der Cobaltkonzentrationen in ausgewählten Feststoffen (→ Abb. 2) mit den Bodennormalwerten zeigt, daß Anreicherungen im Boden außer durch Verwitterung cobaltreicher Ausgangsgesteine durch Klärschlammasbringung sowie durch Immissionen von Kraftwerksaschen, Aschen aus Müllverbrennungsanlagen und Stäuben im Lee von Mülldeponien möglich sind. Die Nutzung von landwirtschaftlichen Abprodukten und Gewässersedimenten führt im allgemeinen nicht, die Verwendung von Mineraldüngern nur in Ausnahmefällen zu erhöhten Bodenkonzentrationen. Deutliche Konzentrationserhöhungen können Stäube aus metallverarbeitenden Betrieben bringen [32].

Über flüssige Medien zugeführte Cobaltkonzentrationen werden durch Sorption im Boden modifiziert. Die Sorption ist deutlich vom pH-Wert des Mediums abhängig (→ Abb. 4). Generell kann auf diesem Wege zugeführtes Cobalt zu Anreicherungen führen. Als problematisch erscheinen hierbei Deponiesickerwässer und Industrieabwässer, deren Konzentrationen z.T. deutlich über dem üblicherweise in Bodenlösungen anzutreffenden Bereich liegen (→ Abb. 3).

#### 3.2 Verteilung von Cobalt im Boden

Für Cobalt wurden bei Versuchen mit verschiedenen Böden bei unterschiedlichen pH-Werten effektive Diffusionskoeffizienten zwischen  $80 \cdot 10^{-14}$  und  $190 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s ermittelt [81]. Die Zugabe eines Komplexbildners erhöht den effektiven Diffusionskoeffizienten etwa auf das Zehnfache.

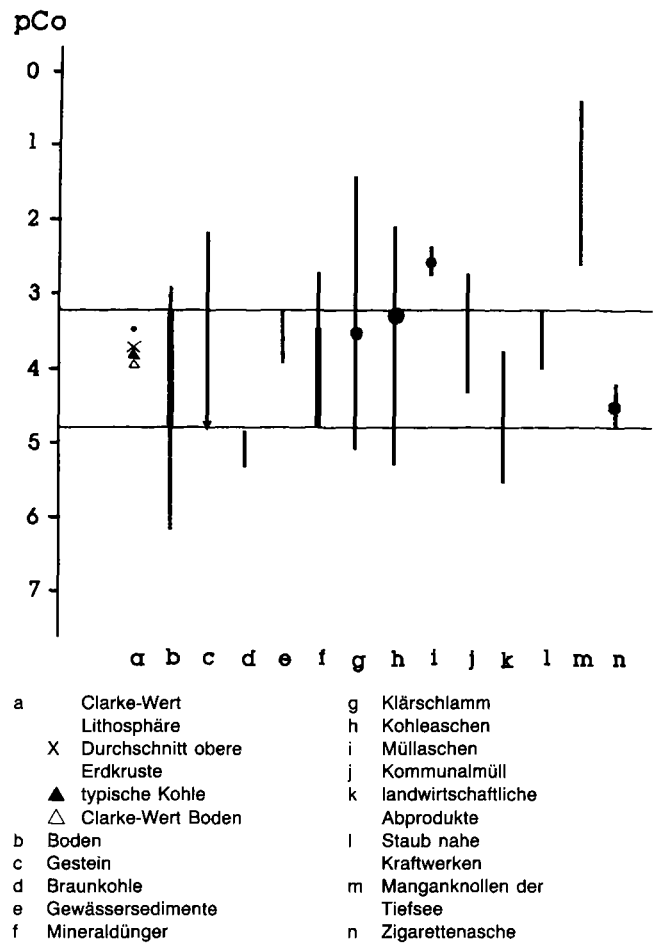


Abb. 2: Cobaltkonzentrationen in ausgewählten Feststoffen

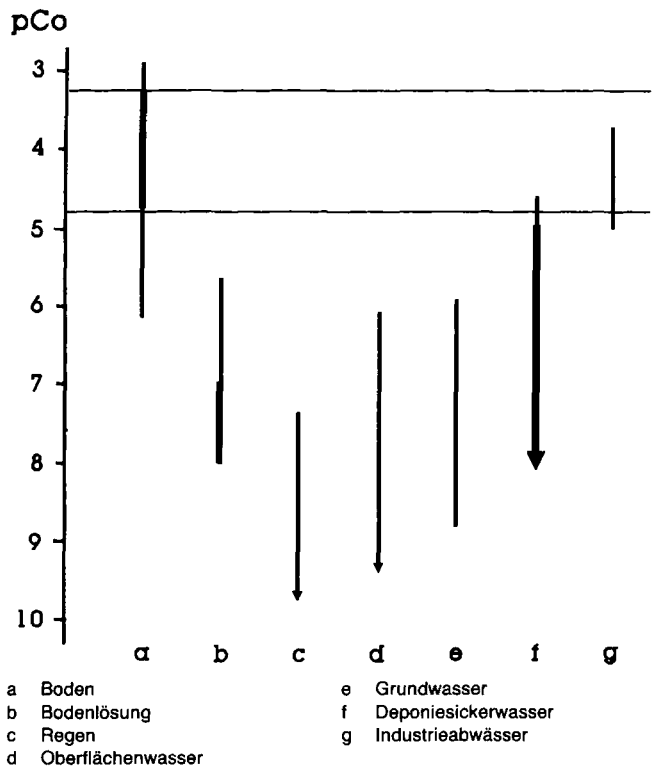


Abb. 3: Cobaltkonzentrationen in ausgewählten Flüssigkeiten

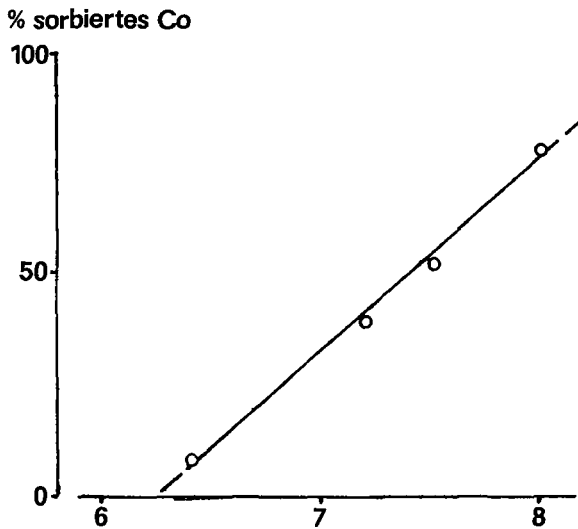
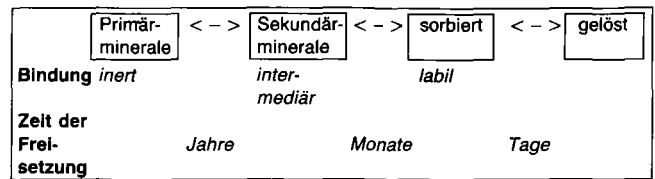


Abb. 4: Abhängigkeit der spezifischen Adsorption von Cobalt an Goethit vom pH-Wert

Ein Vergleich der Verteilung von Cobalt in 84 in der Literatur beschriebenen Bodenprofilen [9 – 11, 13 – 15, 21, 24, 25, 30, 31, 33, 34, 43, 54, 60, 61, 63, 68, 74, 75] zeigte keine ausgeprägten Anreicherungstendenzen in einer bestimmten Bodenschicht, wie das von anderen Schwermetallen, z.B. Blei, in den Oberflächenschichten [77] bekannt ist. Einige typische Verteilungen im Bodenprofil zeigt Abb. 5 (→ Abb. 5).

Cobalt kommt in Böden hauptsächlich im Kristallgitter von Magnesium-Eisen-Mineralen vor. Die Verwitterung dieser Minerale verläuft in wenig durchlässigen Böden schneller als unter guten Durchlässigkeitsbedingungen und führt zur Freisetzung von  $Co^{++}$ , welches größtenteils als Austausch- oder Organo-Mineral-Komplex gebunden wird [79]. Für die Weitergabe des Cobalts in die *Nahrungskette* (Pflanzenverfügbarkeit) bzw. dessen Abwanderung in den *Untergrund* ist diese Bindungsform entscheidend. Bei dieser Einschätzung wird von der Abfolge



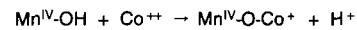
ausgegangen [87].

Deutliche Anreicherungen gegenüber dem umgebenden Boden sind von verschiedenen Autoren in Eisen-Mangan-Konkretionen, die vor allem in den B-Horizonten der Böden zu finden sind, festgestellt worden [14, 15]. Die Anreicherungsfaktoren ( $[Co]_{Konkr.} / [Co]_{Boden}$ ) liegen dabei zwischen 4,2 und 34,2. Ein Beispiel zeigt Abb. 6 (→ Abb. 6).

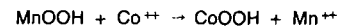
Das Ion  $Co^{++}$  gilt in der Komplexbildung als mittelhartes Ion, vergleichbar mit  $Ni^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$  und  $Zn^{++}$  [4]. Wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien (→ Tabelle 7) kann Cobalt (ebenso wie andere Schwermetalle) in den Aufbau des Gitters der Eisen-Mangan-Konkretionen einbezogen werden. In stark verwitterten australischen Böden wurden im Durchschnitt ca. 80 % des Gesamtgehaltes mit Manganoxiden vergesellschaftet gefunden [79]. Es ist bekannt, daß Manganoxide ein ungewöhnlich hohes Selektionsvermögen bezüglich der Chemisorption von Metallen besitzen [50].

Im Falle des Cobalt spielen folgende Prozesse eine Rolle:

- direkte (pH-wertabhängige) Sorption an der Oxidoberfläche



- Elektronentransfer zwischen sorbiertem Cobalt und dem Oxid



- Mitfällung bei der Oxidation infolge der strukturellen Ersetzbarkeit von  $Mn^{3+}$  und  $Co^{3+}$ .

Für die Oberflächensorption an Bodenbestandteilen werden folgende Affinitätsreihen angegeben [50]:

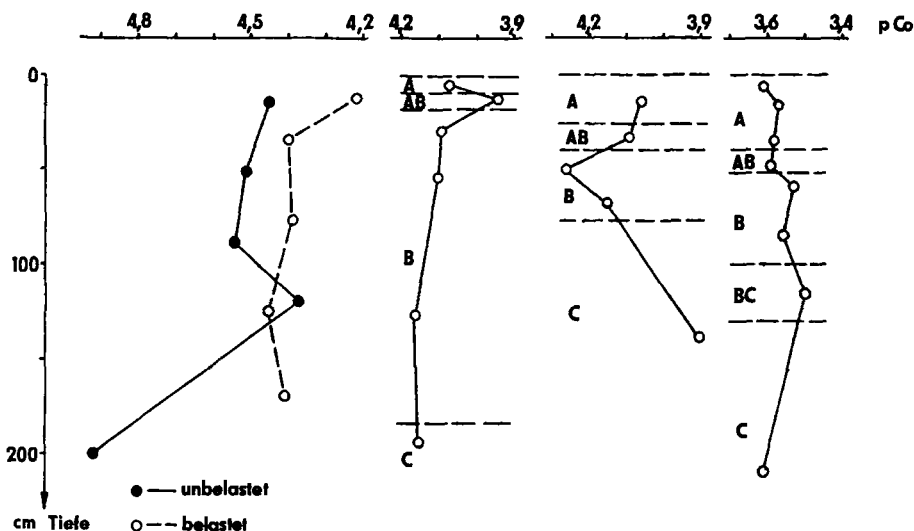


Abb. 5: Typische Verteilung von Cobalt im Bodenprofil

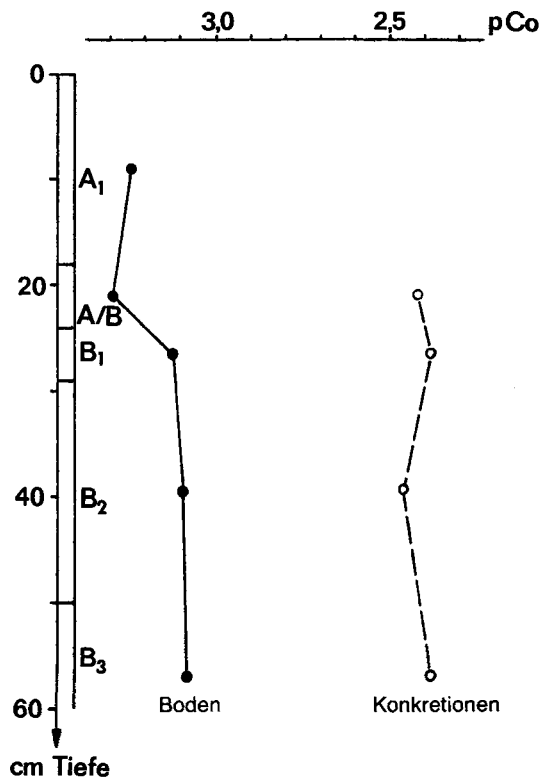


Abb. 6: Cobaltkonzentrationen in Eisen-Mangan-Konkretionen im Vergleich zu denen des umgebenden Bodens (verändert nach [15])

Tabelle 7: Ionenradien verschiedener Spurenelemente im Vergleich zu Cobalt (in pm)

Element	Me (II)	Me (III)	Me (IV)
Co	72	63	
Fe	74	64	
Mn	80	66	60
Cu	72		
Zn	74		
Cr		63	

- amorphe Eisenhydroxide  
 $Pb^{++} > Cu^{++} > Zn^{++} > Ni^{++} > Cd^{++} > Co^{++} > Sr^{++} > Mg^{++}$
- Aluminiumhydroxide  
 $Cu^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} < Ni^{++} > Co^{++} > Cd^{++} > Mg^{++} > Sr^{++}$
- Silanolgruppen  
 $Pb^{++} > Cu^{++} > Co^{++} > Zn^{++} > Ni^{++} = Cd^{++} > Sr^{++} > Mg^{++}$

Auch die Ergebnisse von ANDERSSON [6] lassen sich durch eine mit der Ähnlichkeit der Ionenradien und die gleiche Koordinationszahl verbundene analoge spezifische Sorption erklären. Er fand eine Korrelation der Verteilung im Boden mit dem Tongehalt.

3.3 Wechselwirkung zwischen Boden und Bodenlösung

Zwischen fester und gelöster Phase im Boden bestehen vielfältige Wechselwirkungen, die sich durch einen Massen-

transfer ausdrücken. Ausgangspunkt sind dabei die zur Bodenbildung führenden *Verwitterungsprozesse*. Wesentlichen Einfluß haben die Protonen- (pH-Wert) und die Elektronenaktivität (Redoxpotential). Beide Größen bilden die Rahmenparameter, welche die durch Niederschlag/Auflösung, Sorption/Desorption und Ionenaustauschvorgänge bestimmte Löslichkeit beeinflussen [47]. Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH-Wert ist in Abb. 7 dargestellt (→ Abb. 7). Bereits bei pH = 6 geht Cobalt in die unlösliche Hydroxidform und bei entsprechend hohem Redoxpotential in den wenig pflanzenverfügbaren dreiwertigen Zustand über [24].

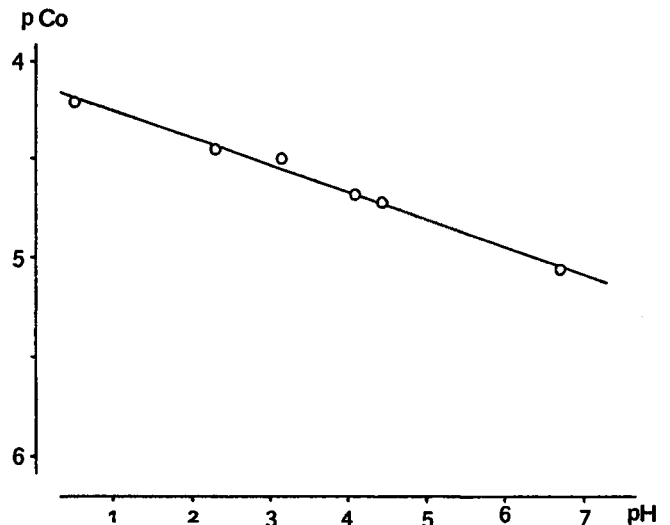


Abb. 7: Löslichkeit von Cobalt aus einem Flußsediment in Abhängigkeit vom pH-Wert (verändert nach [82])

Qualität und Quantität der in der Bodenlösung vorliegenden Cobaltspecies hängen im wesentlichen von folgenden Größen ab [36]:

- Art der Minerale (primäre, sekundäre), die den Boden bilden, und deren Verteilung (Inhomogenitäten),
- Art der Bindung an Tone bzw. Huminstoffe (Austauschbarkeit),
- Adsorption an Eisen-, Aluminium- und Manganhydroxide oder Oxidhydrate,
- feste Komplexe einschließlich Einschlüsse in Huminstoffe,
- biologische Rückstände, deren Abbauprodukte, Stoffwechselprodukte, Wurzelexsudate (Siderophore) u.ä.

Sie wurden von PETUKHOVA und SHIMKO [58] an einem Rasenpodsol bei unterschiedlichen Nutzungsformen untersucht (→ Tabelle 8).

Tabelle 8: Anteil der einzelnen Bindungsformen am Gesamtgehalt an Cobalt im Boden (%) in einem Rasenpodsol unterschiedlicher Nutzung

Bindungsform	Wald	Acker	Garten
carbonatgebunden	12,85	10,55	7,74
organisch gebunden	24,90	13,30	8,67
leicht löslich silikatgebunden	43,37	59,18	27,86
schwerlöslich	18,88	16,97	55,73

#### 4 Biologische Wirkung von Cobalt in terrestrischen Systemen

Cobalt ist kein essentieller Nährstoff für höhere Pflanzen [24], wird aber als essentiell für Tiere (Wiederkäuer) definiert [41]. Pflanzenkonzentrationen unter  $pCo$  6,168 bis 5,925 können bei Tieren zu Ernährungsdefiziten führen. Als wesentlicher Bestandteil des Vitamin  $B_{12}$  ist Cobalt essentiell für alle stickstoffbindenden Mikroorganismen (z.B. Knöllchenbakterien der Leguminosen) [24, 79, 87]. Es wird für die Methioninsynthese und die Isomerisierung von Methyl/Malonyl-Coenzym A [59] benötigt. Höhere Konzentrationen sind für Bakterien toxisch [86]. Die Bioakkumulation von Cobalt durch Mikroorganismen erfolgt durch

- intrazelluläre Akkumulation (*Saccharomyces cerevisiae*, *Neurospora crassa*), wobei das Cobalt durch aktive Transportsysteme ins Zellinnere gelangt;
- extrazelluläre Akkumulation (*Selenastrum capricornutum*), bei der durch anionische Moleküle bzw. funktionelle Gruppen der Zellwand eine Bindung an der Zelloberfläche erfolgt (bis 1 % der Trockenmasse).

Die extrazelluläre Anreicherung durch Stoffwechselprodukte der Zelle (Sulfid, Schwefelwasserstoff, Polysaccharide) spielt bei Cobalt keine Rolle [84].

In Oberflächengewässern hemmt bereits eine Konzentration von  $pCo = 2,770$  (100 mg Co/l) die Nitrifikation vollständig [7]. Einen Überblick über **Enzymhemmungen durch Cobalt** im Boden gibt Tabelle 9 ( $\rightarrow$  Tabelle 9).

Tabelle 9: Hemmung von Enzymen im Boden durch Cobalt

Enzym	Hemmung (%)	Konzentration	
		( $\mu$ m/g)	pCo
Arylsulfatase	-	11	1,959
Amidase	6	5	2,301
saure Phosphatase	5	25	1,602
alkalische Phosphatase	11	25	1,602
Urease	14	50	1,301

Cobalt verursacht bei Flechten keine Absorptionsminderung und keine spektrale Shift der Chlorophyll-Peaks, wie das bei anderen Schwermetallen (Cu, Hg, Ag) beobachtet wurde [62].

Die Rolle des Cobalt in höheren Pflanzen ist noch weitgehend unklar. Die Menge des für die Stickstoff-Fixierung nötigen Cobalts ist extrem gering und kann durch den natürlichen Gehalt der Samen abgedeckt werden. Zum Beispiel variieren die Cobaltgehalte der Samen von *Lupinus angustifolius* zwischen 6 und 730 ng/g Trockenmasse ( $pCo = 6,992 - 4,907$ ). Nur Pflanzen aus Samen mit weniger als 30 ng/g ( $pCo < 6,293$ ) sind stark auf das im Boden enthaltene Cobalt angewiesen [45]. Folglich sind die Cobaltdefizite sehr selten.

Cobalttoxizität ist ebenfalls eine seltene Erscheinung [87]. Sie äußert sich in einer diffusen Gelbfärbung der Blätter, einem gedrungenen Wuchs und einer dunklen Verfärbung der Wurzeln. Überschüssiges Cobalt vermindert den Calciumgehalt der Wurzeln [19].

#### 5 Aufnahme in höhere Pflanzen

Zuverlässige Werte für die Abschätzung der Cobaltverfügbarkeit im Boden erhält man durch die Extraktion mit 2,5%iger Essigsäure [79], wobei die extrahierbaren Anteile für normale Ackerböden von  $pCo = 6,071 - 4,469$  reichen. Dabei werden Defizite bei  $pCo > 5,372$  indiziert und Konzentrationen ab  $pCo = 5,226$  erscheinen als ausreichend. Der extrahierbare Anteil beträgt zwischen 4,5 und 5 % des Gesamtgehalten [3]. Untersuchungen an finnischen Böden zeigten dagegen, daß der mit einem Extraktionsmittel, bestehend aus 0,5 M Ammoniumacetat, 0,5 M Essigsäure und 0,02 M  $Na_2EDTA$  (pH 4,65) extrahierbare (pflanzenverfügbare) Cobaltanteil nur mäßig mit dem Boden-pH-Wert korreliert [23]. Die Aufnahme von Cobalt in die Wurzel erfolgt aus der Bodenlösung bzw. deren Modifikation in der unmittelbaren Umgebung der Wurzel, der Rhizosphäre. Eine Boden-Pflanze-Barriere wurde bislang nicht festgestellt [55, 85]. Das vor allem im Gefolge der Sorptions-/Desorptionsvorgänge eingestellte Lösungs-gleichgewicht in der Bodenlösung kann in der Rhizosphäre wesentlich verändert sein. Einen Überblick über die wichtigsten Vorgänge in der Rhizosphäre enthält [78]. Cobalt ist auf allen Böden mit hohem Kalk- und Humusgehalt wenig pflanzenverfügbar [24], so daß als Folge einer intensiven Kalkdüngung (Erhöhung des pH-Wertes) Grünlandpflanzen mit zu wenig Cobalt für eine normale Tierernährung produziert werden [79].

Pflanzen nehmen Cobalt hauptsächlich in zweiwertiger Form aus dem Boden auf (Analogie zum Eisen) [24]. Die Pflanzenverfügbarkeit von Cobalt reduziert sich durch Sorption an Manganoxidoberflächen [79] und korreliert mit dem Mangan- und dem Tongehalt des Bodens negativ [26].

Eigene Untersuchungen zur Quantifizierung der Cobalttoxizität wurden mit Hilfe von folgenden Testmethoden durchgeführt [71]:

- Lemnaceentest
- Wurzellängentest
- Ganzpflanzentest.

Beim Lemnaceentest wurde *Lemna gibba* (Stamm G1) axenisch in 50 ml Nährlösung nach KANDELER [38] mit Cobaltgehalten zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$  Mol/l (zugegeben als  $CoCl_2$  bzw.  $CoSO_4$ ) unter Dauerlicht in 100-ml-Erlenmeyerkolben bei 27 °C kultiviert. Überimpft wurden je zwei Sprosse pro Versuchsgefäß. Ausgewertet wurde die Anzahl der lebenden Sprosse nach 14 Tagen bezogen auf die Kontrolle.

Im Wurzellängentest wurden jeweils 15 vorgekeimte Samen gleichmäßig auf der durchbrochenen Glasplatte eines speziell für diese Versuche entwickelten Testgefäßes ( $\rightarrow$  Abb. 8) verteilt. Diese Platte wird auf das Vorratsgefäß mit der zu testenden Lösung so aufgesetzt, daß der Kontakt der Samen zur Flüssigkeit gewährleistet ist. Ermittelt wird das Längenwachstum der Primärwurzel von *Zea mays* in Abhängigkeit von der Cobaltkonzentration in der getesteten Lösung. Die Auswertung erfolgte nach 10 Tagen.

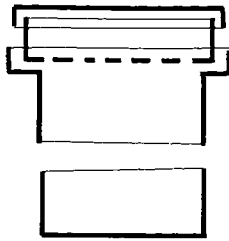


Abb. 8: Schema des neu entwickelten Versuchsgefäßes für den Wurzellängentest

Beim **Ganzpflanzentest** wurde Cobalt als Chlorid bzw. Sulfat einem Testboden zugemischt. Nach 24 Stunden Standzeit wurden 24 Stunden in Wasser vorgekeimte Samen der Testpflanze (*Zea mays*) eingesät. Zur Anzucht und Kultivierung wurde ein klimatisierter Raum benutzt. Nach 20 Tagen erfolgte die Auswertung von Sproßzahl, Sproßlänge und Trockenmasse.

Aus allen Biotests wurden die Hemmkonzentrationen (Inhibition concentration IC)  $IC_0$ ,  $IC_{10}$ ,  $IC_{50}$  und  $IC_{100}$  ermittelt (→ *Tabelle 10*). Die angegebenen IC-Werte für den Lemnaceentest korrelieren mit den von LIEBERT [42] gefundenen Konzentrationen.

Cobalt reichert sich in den Wurzeln an und kommt in bedeutend geringeren Mengen in den oberirdischen Teilen der Pflanzen vor [24]. Nach der Aufnahme von Cobalt aus der Rhizosphäre kann in der Wurzel eine Modifikation erfolgen, die den weiteren Transport begünstigt. Eine Speicherung in der Wurzel ist ebenfalls möglich und schließt die Exkretionsfähigkeit ein. Im Xylem erfolgt der Transport, dem Transpirationsstrom folgend, stets in Richtung der Assimilationsorgane, während im Phloem zumindestens zu bestimmten entwicklungsbedingten Zeiten eine gegenläufige Transportrichtung (zu vegetativen Speicher- bzw. Überwinterungsorganen) möglich ist [17]. Die Beobachtung, daß sich der Cobaltgehalt der vegetativen Teile am Ende der Wachstumszeit verringert, während sich der der reproduktiven Organe erhöht [24], ist ein Indiz dafür.

Tabelle 10: Mit biologischen Testverfahren ermittelte Hemmkonzentrationen für verschiedenen Cobaltverbindungen (Angaben in pCo)

		Lemnaceentest	Wurzellängentest	Ganzpflanzentest	
		<i>Lemna gibba</i>	<i>Zea mays</i>	<i>Zea mays</i>	
		Pflanzenzahl	Wurzellänge	Sproßlänge	Trockenmasse/Sproß
Chlorid	$IC_0$	5,223	6,296	3,075	3,288
	$IC_{10}$	5,106	5,899	2,965	3,160
	$IC_{50}$	4,635	4,314	2,526	2,650
	$IC_{100}$	4,046	2,332	1,977	2,012
Sulfat	$IC_0$	6,261	–	2,972	2,845
	$IC_{10}$	6,062	–	2,841	2,668
	$IC_{50}$	5,263	–	2,316	1,957
	$IC_{100}$	4,265	–	1,660	1,069

Versuche mit  $^{58}Co$  zeigten in Bohnen die in Abb. 9 dargestellte Verteilung (→ *Abb. 9*).

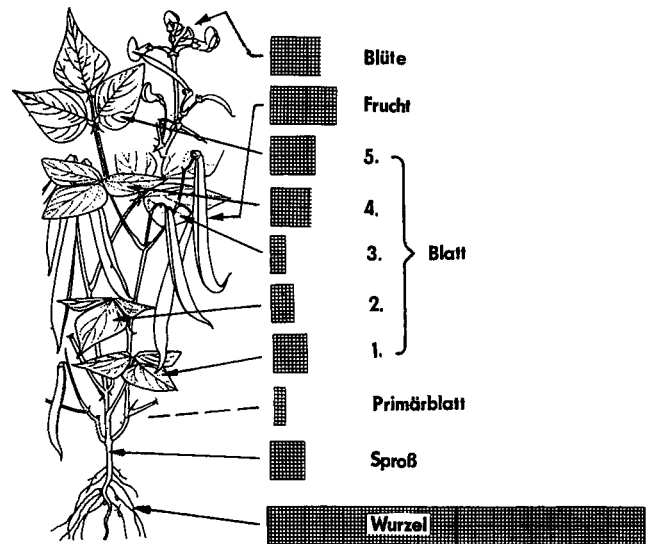


Abb. 9: Verteilung von  $^{58}Co$  in Bohnenpflanzen (Nährlösung, 6 Wochen alt), verändert nach [23]

Die Anreicherung erfolgt außer in der Wurzel in den oberen Blättern, den Blüten bzw. in den Speicherorganen und spricht somit für einen Transport in die jeweils aktivsten Zentren der Pflanze. In ausdauernden Beständen (Fichten- und Buchenaltbestände) kommt es zu einer annähernden Gleichverteilung des Cobalt, wahrscheinlich bedingt durch periodische Umverteilungen und Poolbildungen im Rahmen der jahreszeitlichen Entwicklungszyklen [31, 49].

Geht man davon aus, daß die Primärverteilung des Cobalt der Richtung

Boden → Wurzel → Sproß → Blatt → (Frucht) → Samen

folgt und vernachlässigt die oben angeführte mögliche Rückverteilung über den Phloemtransport, sollten zwischen den Cobaltkonzentrationen innerhalb der einzelnen Verteilungsschritte mathematisch nachvollziehbare Korrelationen bestehen. Wir haben durch Auswertung von Literaturdaten [2, 5, 18, 21, 28, 51–53, 73] sowie durch eigene Untersuchungen die in *Tabelle 11* zusammengefaßten Gleichungen und Korrelationskoeffizienten erhalten (→ *Tabelle 11*).

In *Abb. 10* wird die Verteilungsabfolge in der Pflanze in Abhängigkeit von der Bodenbelastung graphisch dargestellt (→ *Abb. 10*). Es zeigt sich, daß bei Normalwerten des Bodens auch die für Pflanzen beschriebenen Normalwerte erreicht werden. Außerdem ist zu erkennen, daß die Pflanze auch bei Bodenkonzentrationen unter den Normalwerten in der Lage ist, Normalkonzentrationen aufrecht zu erhalten. Erhöhte Bodenkonzentrationen bedingen auch erhöhte Konzentrationen in der Pflanze.

Erhöhte Cobaltgehalte in der Pflanze sind negativ mit den Kalium- und Calciumgehalten und positiv mit den Eisen- und Mangangehalten korreliert. Versuche zeigten, daß die

Tabelle 11: Mathematische Abhängigkeiten bei der Verteilung von Cobalt zwischen Boden und Pflanze bzw. innerhalb der Pflanze

Verteilungsschritt	Gleichung	Korrelationskoeffizient
Boden (S) → Wurzel (R)	$pCo_R = 1,043 + 1,019 pCo_S$	0,968 (*)
Wurzel (R) → Sproß (Sp)	$pCo_{Sp} = 2,555 + 0,530 pCo_R$	0,555 (-)
Sproß (Sp) → Blatt (Le)	$pCo_{Le} = 1,290 + 0,714 pCo_{Sp}$	0,842 (*)
Wurzel (R) → Blatt (Le)	$pCo_{Le} = 2,146 + 0,469 pCo_R$	0,885 (*)
Blatt (Le) → Samen (Se)	$pCo_{Se} = 0,934 + 0,884 pCo_{Le}$	0,928 (*)

\* hoch signifikant  
- nicht signifikant (zu wenig verfügbare Werte)

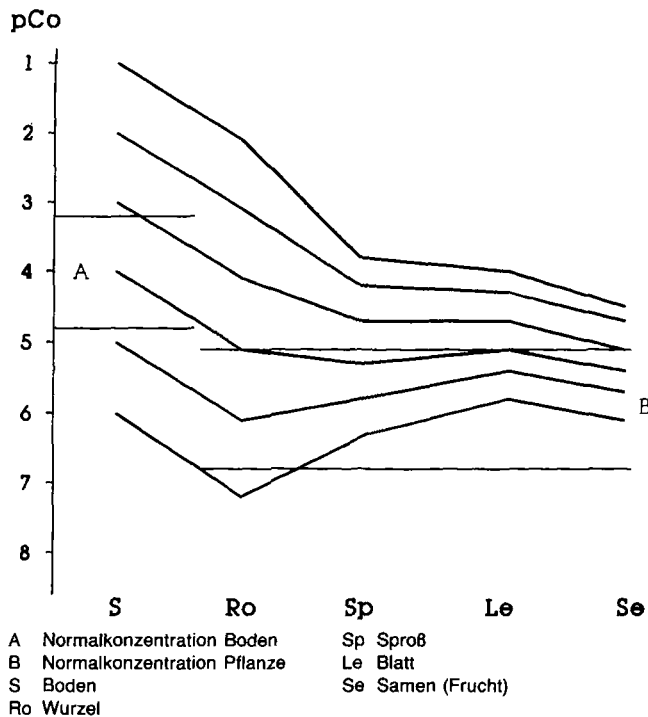


Abb. 10: Verteilung von Cobalt innerhalb der Pflanze in Abhängigkeit von der Bodenkonzentration

Signifikanz der Korrelationen von der Zugabeform des Cobalts zum Boden abhängt. Die Zugabe als Chlorid macht vor allem die positiv korrelierte parallele Erhöhung der Eisen- und Mangangehalte deutlich, während die Zugabe als Sulfat die negativ korrelierte Verminderung der Kalium- bzw. Calciumgehalte verdeutlicht (→ Tabelle 12).

Tabelle 12: Korrelationskoeffizienten der Gehalte an wichtigen Spurenelementen innerhalb der Pflanze (*Zea mays*) bei Erhöhung der Cobaltgehalte

Zugabeform	Zink	Eisen	Mangan	Calcium	Kalium
Chlorid	-0,078	+0,925	+0,915	-0,694	-0,682
Sulfat	-0,604	+0,475	+0,068	-0,622	-0,776

### 6 Cobaltbilanz

Eine wesentliche Aussage bei der Beurteilung von Cobalt in terrestrischen Ökosystemen ist neben der Verteilung in den einzelnen Ökosystembestandteilen und dem Stofffluß die Abschätzung des Trends der Konzentrationsentwicklung. Deshalb soll hier versucht werden, aus den von uns ermittelten Daten und den oben bereits zitierten Literaturwerten eine (noch recht formale) Bilanz für ein Wirtschaftsgrasland-Ökosystem abzuleiten (→ Abb. 11).

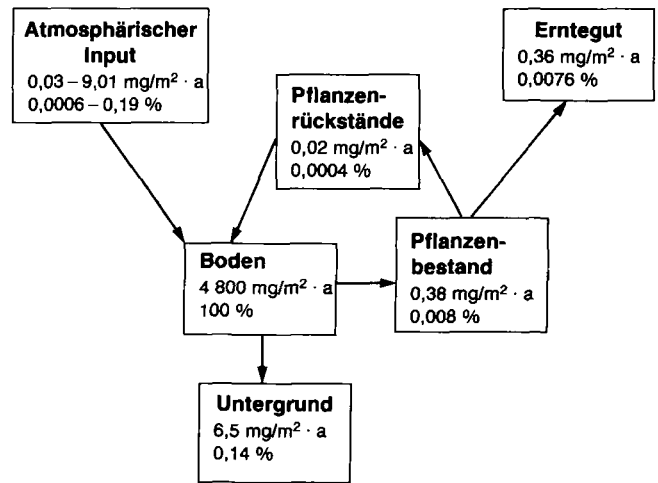


Abb. 11: Cobaltbilanz für ein Wirtschaftsgrünland mit einer Produktivität von 2 t/ha

Das Ergebnis zeigt, daß die Cobaltbilanz in etwa ausgeglichen ist und auch der für Industriegebiete ermittelte hohe Input die Bilanz nicht wesentlich verändert ( $\Delta = +/- 0,05\%$  des Bodenpools). Die ausgleichende Wirkung des Bodens als Senke wird deutlich sichtbar.

### 7 Literatur

- [1] D. C. ADRIANO; S. W. GETTIER; J. SHANU; A. L. PAGE; R. L. CHANEY: Proc. 5<sup>th</sup> Int. Trace Elem. Symp., Jena 1986, pp. 224 – 236
- [2] S. B. AIDID: Toxicol. Environ. Chem. 18, 197 – 203 (1988)
- [3] A. J. ALLER; L. DEBAN: Sci. Total Environ. 79, 253 – 270 (1989)
- [4] O. ANDERSEN: Environ. Health Perspect. 54, 249 – 266 (1984)
- [5] A. ANDERSSON; K. O. NILSSON: Swedish J. Agric. Res. 6, 151 – 159 (1976)
- [6] A. ANDERSSON: Swedish J. Agric. Res. 7, 79 – 83 (1977)
- [7] H. BABICH; G. STOTZKY: Environ. Res. 36, 111 – 137 (1987)
- [8] D. E. BAKER; J. K. BUCK: Proc. Mine Drain. Reclam. Conf. 1988, Vol.2, pp. 246 – 256
- [9] C. BINI; M. DALL'AGLIO; R. GRAGNANI; V. PAPAGNI: Rend. Soc. Italiana Miner. Petrolog. 38, 803 – 816 (1982)
- [10] C. BINI; O. FERRETTI; E. GHIARA; R. GRAGNANI: Rend. Soc. Italiana Miner. Petrolog. 39, 281 – 296 (1984)
- [11] C. BINI; E. GHIARA; R. GRAGNANI: Rend. Soc. Italiana Miner. Petrolog. 39, 555 – 566 (1984)
- [12] F. W. BONNER; D. V. PARKE in E. MERIAN: Metalle in der Umwelt, Weinheim S. 195 – 207 (1984)



- [13] J. BOROWIEC; J. MAGIERSKI; R. TURSKI: *Pol. J. Soil Sci.* 15, 103–109 (1982)
- [14] A. BRASHNAROVA; S. MIRCHEV: *Pochvozn. Agrokhim.* 17, 2, 99–107 (1982)
- [15] D. M. BUDHIA; E. J. B. CUTLER; J. E. FERGUSSON; A. W. SHEAT: *Proc. 2<sup>nd</sup> N.Z. Semin. Trace Elem. Health*, pp. 55–62 (1979)
- [16] D. A. CATALDO; R. E. WILDUNG: *Environ. Health Perspect.* 27, 149–159 (1978)
- [17] D. A. CATALDO; R. E. WILDUNG: *Sci. Total Environ.* 28, 159–168 (1983)
- [18] D. S. CHERRY; R. K. GUTHRIE: *Sci. Total Environ.* 13, 27–31 (1979)
- [19] R. B. CLARK; P. A. PIER; D. KNUDSEN; J. W. MARANVILLE: *J. Plant Nutr.* 3, 357–374 (1981)
- [20] A. COTTENIE; L. KIEKENS: *Korresp. Abwasser* 28, 206–210 (1981)
- [21] S. DAMGARD-LARSEN; K. E. LARSEN; P. SOENDERGARD KLAUSEN: *Tidsskr. Planteavl.* 83, 349–386 (1979)
- [22] J. L. DOMINGO: *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 108, 105–132 (1989)
- [23] T. J. D'SKOUZA; K. B. MISTRY, *in*: *Isotopes and radiation in research on soil-plant relationships*, Wien, pp. 407–425 (1979)
- [24] N. EL-BASSAM: *Kali-Briefe* 14, 255–272 (1978)
- [25] N. EL-BASSAM; A. THORMAN: *Compost Sci.* 20, 6, 30–35 (1979)
- [26] G. A. FLEMING: *J. Life Sci.* 4, 9–25 (1982)
- [27] E. A. FORBES; A. M. POSNER; J. P. QUIRK: *J. Soil Sci.* 27, 154–166 (1976)
- [28] O. V. GAMBI; R. GABBRIELLI; L. PANCARO: *Acta Oecol. Oecol. Plant.* 3, 291–306 (1982)
- [29] S. P. GOLENETSKIJ; T. N. ZHIGALOVSKAYA; S. I. GOLENETSKAYA: *Pochvovedenie* 2, 41–48 (1981)
- [30] H. HEINRICHS; R. MAYER: *J. Environ. Qual.* 6, 402–407 (1977)
- [31] H. HEINRICHS; R. MAYER: *J. Environ. Qual.* 9, 111–118 (1980)
- [32] T. C. HUTCHINSON; L. M. WHITBY, *in* D. D. HEMPHILL (Ed.): *Trace substances in environmental health*, Columbia 1974, pp. 179–189
- [33] V. B. IL'IN: *Pochvovedenie* 11, 87–94 (1987)
- [34] V. B. IL'IN: *Pochvovedenie* 7, 124–132 (1988)
- [35] K. C. JONES; C. J. SYMON; A. E. JOHNSTON: *Sci. Total Environ.* 61, 131–144 (1987)
- [36] C. JUSTE: *Sci. Sol* 21, 2, 109–122 (1983)
- [37] A. KABATA-PENDIAS; M. PIOTROWSKA: *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Trace Elem. Symp.*, Jena, pp. 369–375 (1983)
- [38] R. KANDELER: *Z. Pflanzenphysiol.* 61, 20 (1969)
- [39] G. KAZANTZIS: *Environ. Health Perspect.* 40, 143–161 (1981)
- [40] V. A. KOVDA; V. P. UCHVATOV: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 302, 1, 211–214 (1988)
- [41] J. KUBOTA; *in*: *Applied environmental geochemistry*, London, pp. 103–122 (1983)
- [42] H.-P. LIEBERT; I. SCHWEITZER: *Arbeitstag. Mengen- Spurenelem.*, Leipzig, pp. 248–253 (1990)
- [43] P. LIGOCKI; T. OLSZEWSKI; K. SLOWIK: *Fruit Sci. Rep.* 15, 27–34 (1988)
- [44] U. LIPPOLD; S. STOTTMEISTER: *Gesundh. Umwelt* 3, 6, 2–99 (1987)
- [45] J. F. LONERAGAN: *Progr. Bot.* 44, 92–102 (1982)
- [46] T. N. MAHADEVAN; V. MEENAKSHY; U. C. MISHRA: *Sci. Total Environ.* 48, 213–221 (1986)
- [47] S. V. MATTIGOD; A. L. PAGE, *in*: *Applied environmental geochemistry*, London, pp. 355–394 (1983)
- [48] R. MAYER; H. HEINRICHS: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 143, 232–246 (1980)
- [49] R. MAYER; H. HEINRICHS: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 144, 637–646 (1981)
- [50] M. B. MCBRIDE: *Adv. Soil Sci.* 10, 1–56 (1989)
- [51] V. MEJSTRÍK; J. SVÁCHA: *Sci. Total Environ.* 72, 57–67 (1988)
- [52] C. J. MILES; M. L. TREHY; R. A. YOST: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 41, 838–843 (1988)
- [53] H. D. MOHR: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 143, 129–139 (1980)
- [54] K.-H. MÜLLER: *Naturwiss.* 66, 108–109 (1979)
- [55] N. N.: *Manual EpS 6-EP 84-1* (1984)
- [56] A. L. PAGE: *Report EPA-670/2-74-005* (1974)
- [57] A. L. PAGE; A. A. ELSEEWI; I. R. STRAUGHAN: *Residue Rev.* 71, 83–120 (1979)
- [58] N. N. PETUKHOVA; G. A. SHIMKO: *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 26, 928–931 (1982)
- [59] E. PINA-GARZA, *in* S. FRENK (Ed.): *Oligoelementos en medicine*, 7–10 (1984)
- [60] I. G. POBEDINTSEVA; T. M. DIANOVA: *Pochvovedenie* 10, 37–47 (1988)
- [61] N. A. PROTASOVA; M. T. KOPAEVA: *Pochvovedenie* 1, 29–37 (1985)
- [62] K. J. PUCKETT; M. A. S. BURTON, *in* N. W. LEPP (Ed.): *Effect of heavy metal pollution on plants*, London, Vol. 2, pp. 213–238 (1978)
- [63] V. P. OGOLEVA; R. P. GRACHEVA: *Pochvovedenie* 4, pp. 118–123 (1986)
- [64] F. ROMERO; C. ELEJALDE; I. GRACIA; J. M. DIAZ: *An. Edafol. Agrobiol.* 45, 1455–1468 (1986)
- [65] R. ROMERO; C. ELEJALDE; I. GRACIA; J. M. DIAZ: *Toxicol. Environ. Chem.* 14, 297–306 (1987)
- [66] J. A. RYAN; R. M. BELL; J. M. DAVIDSON; G. A. O'CONNOR: *Chemosphere* 17, 2299–2323 (1988)
- [67] N. I. SAX; R. J. LEWIS (Eds.): *Dangerous properties of industrial materials*, 7<sup>th</sup> Ed., New York (1989)
- [68] F. SCHLICHTING; A. M. ELGALA: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 138, 563–571 (1975)
- [69] R. SCHNABEL: *Cienc. Suelo* 1, 2, 25–13 (1983)
- [70] R. SCHNABEL; C. BUNKE: *Arbeitstag. Mengen- Spurenelem.*, Leipzig, pp. 263–270 (1986)
- [71] R. SCHNABEL u.a.: *in* Vorbereitung
- [72] N. SENESI; M. POLEMIO: *Fertil. Res.* 2, 289–302 (1981)
- [73] M. I. SHEPPARD; D. H. THIBAUT; S. C. SHEPPARD: *Water Air Soil Pollut.* 26, 85–94 (1985)
- [74] YA. A. SIDAROVICH; ZH. A. RUPASAVA; YA. R. BUSKO: *Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Bial. Navuk* 4, 3–5 (1985)
- [75] W. E. SOPPER; S. N. KERR; E. M. SEAKER; W. F. POUNDS; D. T. MURRAY: *Proc. Symp. Surface Mining Hydrol. Sedimentol. Reclam.*, Lexington, pp. 283–290 (1981)
- [76] G. SPOSITO; A. L. PAGE, *in* H. SIGEL: *Metal ions in biological systems*, New York, pp. 287–332 (1984)
- [77] J. TAUCHNITZ; R. SCHNABEL; W. MAHRLA; G. KIESEL; H. HENNIG: *Z. ges. Hyg.* 28, 533–536 (1982)
- [78] J. TAUCHNITZ; R. SCHNABEL; G. KIESEL; D. REHOREK; G. KNOBLOCH; H. HENNIG: *Z. ges. Hyg.* 28, 718–724 (1982)
- [79] I. THORNTON; J. S. WEBB *in* K. BLAXTER (Ed.): *Food chains in human nutrition*, Barking, pp. 273–315 (1979)
- [80] B. ULRICH: *Forst-Holzwirt* 36, 525–532 (1981)
- [81] T. VARRÓ; J. GELENCSE: *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 79, 179–183 (1983)
- [82] M. VERLOO; A. COTTENIE: *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent* 50, 47–53 (1985)
- [83] D. J. VERSTEEG; R. L. GRANEY; J. P. GIESY: *ASTM Spec. Tech. Publ. No. 971*, 289–306 (1988)
- [84] B. VOLAND; T. HOPPE: *Arbeitstag. Mengen-Spurenchem.*, Leipzig, pp. 102–107 (1989)
- [85] M. D. WEBBER; A. KLOKE; J. C. TJELL, *in* P. L'HERMITE (Eds.): *Processing and use of sewage sludge*, Dordrecht, pp. 371–386 (1984)
- [86] K.-H. WEEGE; B. THRIENE: *Arbeitstag. Mengen- Spurenelem.*, Leipzig, pp. 94–101 (1989)
- [87] T. S. WEST: *Bunseki Kaaku* 30, S103–S115 (1981)