

### 3.2 9 Vanadium (V)

- **Eigenschaften**

Vanadium (Ordnungszahl 23, rel. Atommasse 50,9) ist ein stahlgraues, hartes, leitfähiges Metall mit einer Dichte von  $6,12 \text{ g/cm}^3$  und leicht legierbar mit Eisen und anderen Metallen. Vanadium ist für manche Organismen essentiell, z.B. für Warmblüter (Ratten, Hühner) oder auch in manchen Bakterien in Form eines Vanadium-Nitrogenase-Komplexes (STREIT 1991; BYERRUM 1991).

- **Vorkommen, Produktion, Emission**

Vanadium gehört zu den häufigeren Spurenelementen und kommt in der obersten Erdkruste in einer Konzentration von durchschnittlich  $150 \text{ µg/g}$  vor (ZIEMACKI et al. 1989). Die wichtigsten Mineralien sind Vanadinit (Vanadin-Bleierz,  $\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{VO}_4)_3]$ ) und das Uranerz Carnotit  $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2 \text{V}_2\text{O}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Viele Eisenerze enthalten Spuren bis maximal 1% Vanadium, oft mit Titan vergesellschaftet. Aus diesem Grund fällt es bei der Eisen- und Titangewinnung an (BOWEN 1979).

Normale Böden mit durchschnittlichen Konzentrationen von  $100 \text{ µg/g}$  können in Gebieten mit hoher Flugaschenbelastung bis zu  $400 \text{ µg/g}$  enthalten (ZIEMACKI et al. 1989). Flugasche kann Konzentrationen von  $27\text{-}1260 \text{ µg/g}$  Vanadium enthalten (MÄKINEN 1983). Sehr vanadiumreich sind Kohlen mit durchschnittlich  $30 \text{ µg/g}$  und insbesondere Erdöl mit durchschnittlich  $50 \text{ µg/g}$  (HAMILTON 1979; ADRIANO 1986). Je nach geologischer und geografischer Ausgangssituation kommt es zu starken Konzentrationsschwankungen. Rohöl aus Venezuela, Angola, Kalifornien und Iran kann bis zu  $1400 \text{ µg/g}$  Vanadium aufweisen. Rohöl aus Indonesien, Lybien und West-Afrika enthält praktisch kein Vanadium (STREIT 1991; BYERRUM 1991). Vanadium wird u.a. aus Destillationsrückständen von Ölraffinerien oder aus Ruß und Flugaschen von Ölfeuerungsanlagen (bis zu 50% Vanadiumgehalt) gewonnen (BROWNING 1961).

Für Pflanzen gibt MARKERT (1992) einen mittleren Konzentrationsbereich von  $0,001\text{-}10 \text{ µg/g}$  an.

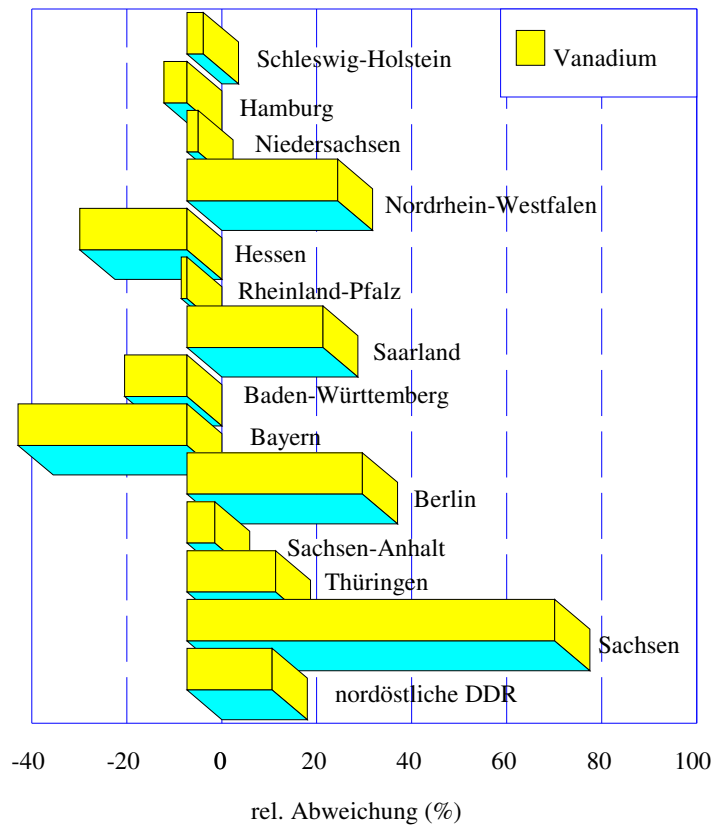
Zu Vanadium-Emissionen kommt es vor allem durch Ölraffinerien, sowie anderen Öl- und Kohlefeuerungsanlagen (NRIAGU & PACYNA 1988; ADRIANO 1986). Weitere Emissionsquellen sind die Stahlproduktion, Zementwerke sowie Zweitakt- und Dieselmotoren. Aufgrund des hohen Anteils in fossilen Energieträgern werden im Winter höhere Vanadiumkonzentrationen in der Atmosphäre gemessen als im Sommer (STREIT 1991). Nicht zu vernachlässigen ist der Einfluß von Bodenerosion (BYERRUM 1991).

In der Luft abgelegener Gebieten finden sich Konzentrationsbereiche von 0,001-3 ng/m<sup>3</sup>, in urbanen Bereichen durchschnittlich 7-200 ng/m<sup>3</sup> und in industriellen Gebieten 10-70 µg/m<sup>3</sup> (ZIEMACKI et al. 1989). SIEWERS & ROOSTAI (1990) ermittelten im Harz von November 1987 - Dezember 1989 Gesamtdepositionen (naß und trocken) für Vanadium von 16 µg/m<sup>2</sup> \* d im Fichtenaltbestand und von 4,3 µg/m<sup>2</sup> \* d im benachbarten Freiland.

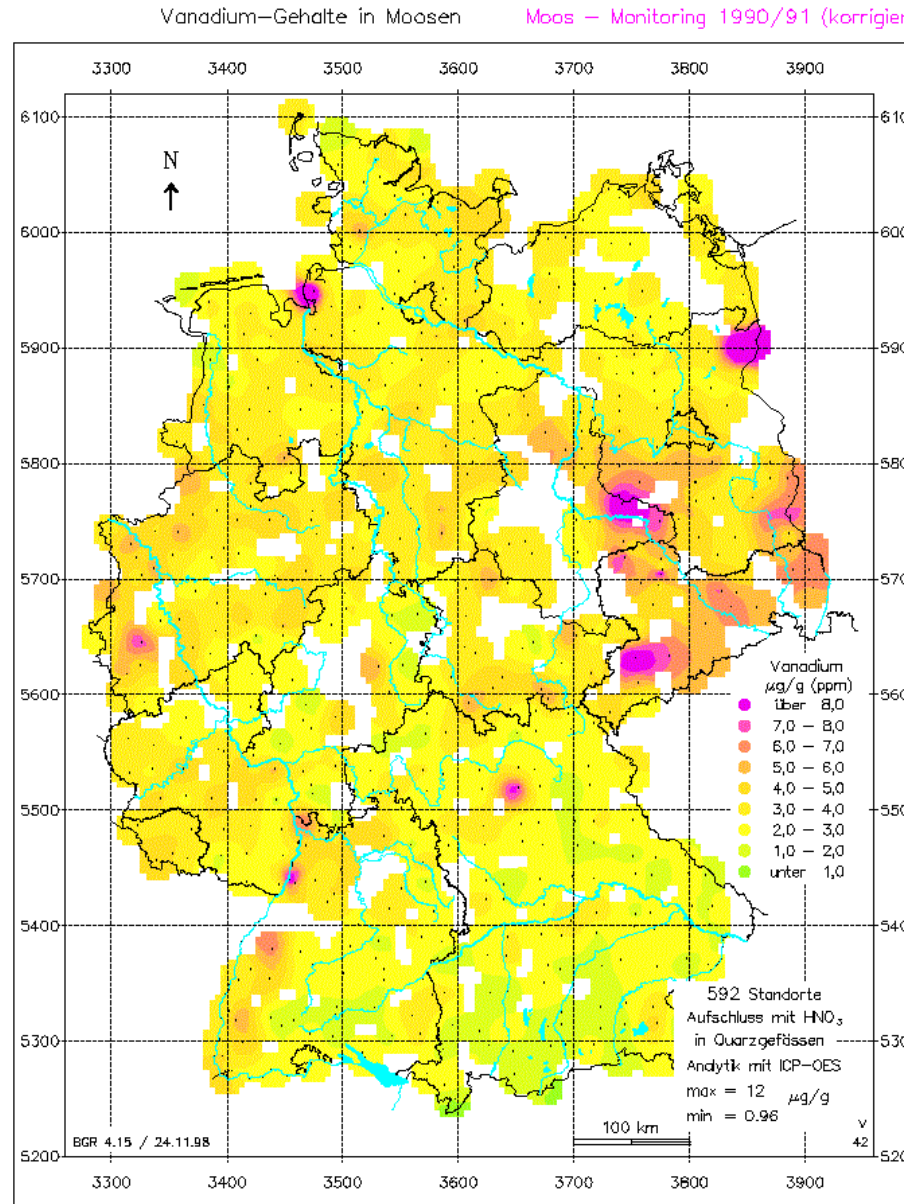
- **Ergebnisbeschreibung**

Die Verteilungsmuster von Vanadium sind in vielen Fällen mit Nickel vergleichbar und zeigen erhöhte Werte im Ruhrgebiet, in Bereichen Baden-Württembergs und in weiten Teilen Sachsens und Brandenburgs. Lokale Maxima konnten in der Umgebung von Karlsruhe (drei Ö raffinerien)/Mannheim, im Bereich Köln/Aachen und im Norden von Nürnberg/Erlangen festgestellt werden. Der letztere Wert ist vorerst nicht plausibel und wird als bodenbürtig eingestuft. Der hohe Vanadiumwert in Niedersachsen (Wurster Heide) ist vermutlich nach LUFA Oldenburg (Mitteilung Dr. Reepmeyer) geogen bedingt, da der Probenentnahmeort erhebliche Vorkommen an Rutil und Ilmenit aufweist.

Die höchsten Werte zeigen die Raffineriestandorte bei Schwedt. Diese hohen Vanadiumkonzentrationen sind offensichtlich auf die Verarbeitung von vanadiumreichem Rohöl aus der GUS zurückzuführen. Die generell erhöhten Konzentrationen in Sachsen und Brandenburg werden vermutlich durch die Braunkohleverbrennung und Metallindustrien entlang der Grenze zu Polen und der Tschechischen Republik bestimmt. Geringere Werte wurden in südlichen Bereichen der Bundesrepublik Deutschland gemessen. Wie Abb. 11 erkennen läßt, ist in Sachsen die höchste relative Abweichung (ca. 80%) gegenüber dem Median für Vanadiumkonzentrationen in der Bundesrepublik Deutschland zu verzeichnen. Weitere erhöhte relative Abweichungen zeigen Nordrhein-Westfalen, Berlin und das Saarland. Alle Vanadiumwerte des unkorrigierten Datensatzes reichen von 0,50 µg/g - 13,7 µg/g mit einem Median von 2,9 µg/g.



**Abb. 10:** Mittlere relative Abweichung (%) der Mediane für Vanadiumkonzentrationen in Moosen in den Ländern gegenüber dem Median für Vanadiumkonzentrationen (2,9 µg/g TS) in Moosen in der Bundesrepublik Deutschland.



**Tab. 22:** Vanadiumkonzentrationen in Moosproben in den einzelnen Ländern. Es sind die Konzentrationen als Median, arithmetischer Mittelwert, Maximum und Minimum in  $\mu\text{g/g}$  TS für die entnommenen Moosarten aufgeführt (unkorrigierter Datensatz). Moosarten: *Pleurozium schreberi* (P.s.), *Scleropodium purum* (S.p.), *Hypnum cupressiforme* (H.c.), *Hylocomium splendens* (H.s.).

Land	Moosarten	n	Minimum ( $\mu\text{g/g}$ )	Maximum ( $\mu\text{g/g}$ )	Median ( $\mu\text{g/g}$ )	Mittelwert ( $\mu\text{g/g}$ )
Schleswig-Holstein	P.s.	19	1,2	5,0	2,6	2,8
	S.p.	10	1,9	3,5	3,0	2,7
	H.c.	12	1,3	6,0	3,4	3,6
	<b>Gesamt</b>	<b>41</b>			<b>3,0</b>	<b>3,0</b>
Hamburg	P.s.	4	2,1	3,2	2,8	2,7
	<b>Gesamt</b>	<b>4</b>			<b>2,8</b>	<b>2,7</b>
Niedersachsen	P.s.	72	1,4	13,7	3,0	3,3
	S.p.	6	1,3	3,5	2,5	2,4
	H.c.	4	2,5	4,3	2,6	3,0
	<b>Gesamt</b>	<b>82</b>			<b>3,0</b>	<b>3,2</b>
Nordrhein-Westfalen	P.s.	30	1,4	6,1	3,8	3,9
	S.p.	20	2,0	8,2	3,4	3,7
	H.c.	4	3,7	4,7	4,1	4,1
	H.s.	1	3,0	3,0	3,0	3,0
	<b>Gesamt</b>	<b>55</b>			<b>3,8</b>	<b>3,8</b>
Hessen	P.s.	11	1,7	5,5	2,2	2,5
	S.p.	12	0,8	4,5	1,8	2,0
	H.c.	2	3,6	4,3	4,0	4,0
	H.s.	1	1,1	1,1	1,1	1,1
	<b>Gesamt</b>	<b>26</b>			<b>2,2</b>	<b>2,5</b>
Rheinland-Pfalz	P.s.	26	2,0	5,2	2,8	3,0
	S.p.	6	1,5	5,2	3,5	3,3
	<b>Gesamt</b>	<b>32</b>			<b>2,9</b>	<b>3,0</b>
Saarland	P.s.	4	3,0	3,8	3,7	3,5
	S.p.	2	3,9	4,7	4,3	4,3
	<b>Gesamt</b>	<b>6</b>			<b>3,7</b>	<b>3,8</b>
Baden-Württemberg	P.s.	7	1,5	5,1	3,7	3,5
	S.p.	2	1,4	12,0	6,7	6,7
	H.c.	49	1,3	7,8	2,5	2,9
	H.s.	1	1,0	1,0	1,0	1,0
	<b>Gesamt</b>	<b>59</b>			<b>2,5</b>	<b>3,1</b>
Bayern	P.s.	98	0,5	4,5	1,9	2,0
	S.p.	17	0,6	9,6	2,0	2,3
	H.c.	2	2,3	2,6	2,4	2,4
	H.s.	1	2,1	2,1	2,1	2,1
	<b>Gesamt</b>	<b>118</b>			<b>1,9</b>	<b>2,0</b>
Berlin	P.s.	3	3,9	4,0	4,0	4,0
	<b>Gesamt</b>	<b>3</b>			<b>4,0</b>	<b>4,0</b>
Sachsen-Anhalt	P.s.	6	2,3	5,0	3,1	3,2
	S.p.	6	1,7	3,9	3,1	3,0
	<b>Gesamt</b>	<b>12</b>			<b>3,1</b>	<b>3,1</b>
Thüringen	P.s.	10	2,1	6,1	3,8	4,0
	S.p.	11	1,4	5,4	3,0	3,2
	H.c.	1	6,2	6,2	6,2	6,2
	<b>Gesamt</b>	<b>22</b>			<b>3,4</b>	<b>3,7</b>
Sachsen	P.s.	9	3,9	7,8	5,4	5,7
	S.p.	7	2,3	11,5	4,9	5,0
	<b>Gesamt</b>	<b>16</b>			<b>5,1</b>	<b>5,4</b>
nordöstl. DDR	P.s.	117	1,5	13,6	3,4	4,2
	<b>Gesamt</b>	<b>117</b>			<b>3,4</b>	<b>4,2</b>

### 3.2.10 Zink (Zn)

- **Eigenschaften**

Zink (Ordnungszahl 30, rel. Atommasse 65,4) ist ein bläulich-weißes, weiches Metall mit einer Dichte von 7,14 g/cm<sup>3</sup>. Mit der einzigen Oxidationsstufe von +2 zeigt Zink ein starkes Reaktionsvermögen mit sauren, alkalischen und anorganischen Verbindungen. Aufgrund seiner amphoteren Eigenschaft bildet es eine Vielzahl von Salzen wie z.B. Chlorate, Carbonate, Sulfate, Nitrate. Zink ist als Bestandteil vieler Enzyme essentiell für alle Organismenarten (STREIT 1991).

- **Vorkommen, Produktion, Emission**

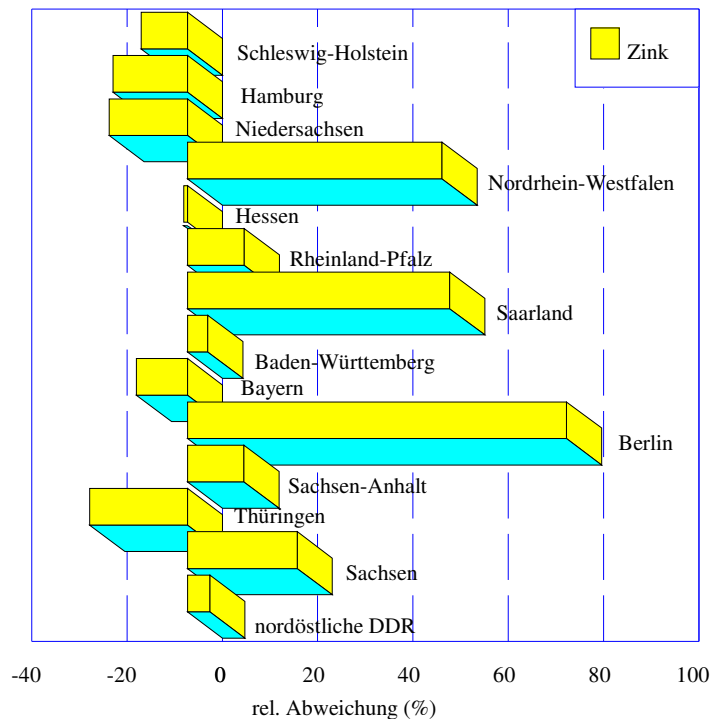
Die wichtigsten Zinkminerale für die Produktion sind Zinkblende (ZnS), Zinkit (ZnO), Zinksulfat (ZnSO<sub>4</sub>) und Zinkspat (oder Galmei, ZnCO<sub>3</sub>). Zink kommt in der oberen Erdkruste mit einer Konzentration von durchschnittlich 70 µg/g vor (OHNSORGE & WILHELM 1991). Böden weisen je nach geologischem Ursprung durchschnittlich 3-300µg/g Zink auf, wobei in der Umgebung von Zinkhütten bis zu 50.000 µg/g gemessen wurden (STREIT 1993). Für Pflanzen beschreibt MARKERT (1992) mittlere Konzentrationen von 15-150 µg/g. Der Zinkkonzentration für ein mittelbelastetes Moos (*Polytrichum commune*) in Zentraleuropa wird auf 40 µg/g geschätzt (MARKERT 1991).

Die Hauptemissionsquellen von Zink sind Staubemissionen aus der Produktion und Veredelung von Zink, anderen Buntmetallindustrien und Kohlekraftwerken. Es wird weiterhin vermutet, daß über den Reifenabrieb und die Kraftstoffverbrennung von Kraftfahrzeugen erhebliche Mengen an Zink in die Atmosphäre gelangen (NRIAGU & PACYNA 1988; OHNSORGE & WILHELM 1991).

Gemäß VALENTA et al. (1986) schwanken die Naßdepositionsraten in der Bundesrepublik Deutschland in ländlichen Gebieten durchschnittlich von 10-70 µg/m<sup>2</sup> \* d, in urbanen Gebieten von 20-90 µg/m<sup>2</sup> \* d und in industrialisierten Arealen von 200 µg/m<sup>2</sup> \* d bis > 500 µg/m<sup>2</sup> \* d. SIEWERS & ROOSTAI (1990) ermittelten im Harz von November 1987 - Dezember 1989 Gesamtdepositionen (naß und trocken) für Zink von 210 µg/m<sup>2</sup> \* d im Fichtenaltbestand und von 53 µg/m<sup>2</sup> \* d im benachbarten Freiland.

## • Ergebnisbeschreibung

Die höchsten Zinkkonzentrationen wurden in weiträumigen Bereichen des Ruhrgebiets mit starker Konzentrierung an Zink-, Kupfer- und Eisenverhüttungsbetrieben gemessen. Partiiell hohe Gehalte zeigen lokale Industriestandorte in Sachsen und Brandenburg sowie die dicht besiedelten und industrialisierten Bereiche um Stuttgart, Berlin und der Rhein-Main/Rhein-Neckarregion. Die maximale Konzentration liegt im Bereich von Herborn/Dreisbach (Hessen). Dieser Wert von 396  $\mu\text{g/g}$  wird nach Überprüfung möglicher Einflußfaktoren als nicht plausibel eingestuft. Großflächig geringere Werte verzeichnen Niedersachsen, Bayern und Thüringen. Wie aus Abb. 12 zu erkennen ist, zeigen die Länder Nordrhein-Westfalen, Saarland und Berlin die höchsten relativen Abweichungen vom Median der Zinkkonzentrationen in der Bundesrepublik Deutschland. Die Zinkwerte des unkorrigierten Datensatzes reichen insgesamt von 23,7  $\mu\text{g/g}$  bis 396  $\mu\text{g/g}$  mit einem Median von 50,6  $\mu\text{g/g}$ .



**Abb. 11:** Mittlere relative Abweichung (%) der Mediane für Zinkkonzentrationen in Moosen in den Ländern gegenüber dem Median für Zinkkonzentrationen (50,6  $\mu\text{g/g}$  TS) in Moosen in der Bundesrepublik Deutschland.

**Tab. 23:** Zinkkonzentrationen in Moosproben in den einzelnen Ländern. Es sind die Konzentrationen als Median, arithmetischer Mittelwert, Maximum und Minimum in  $\mu\text{g/g}$  TS für die entnommenen Moosarten aufgeführt (unkorrigierter Datensatz). Moosarten: *Pleurozium schreberi* (P.s.), *Scleropodium purum* (S.p.), *Hypnum cupressiforme* (H.c.), *Hylocomium splendens* (H.s.).

Land	Moosarten	n	Minimum ( $\mu\text{g/g}$ )	Maximum ( $\mu\text{g/g}$ )	Median ( $\mu\text{g/g}$ )	Mittelwert ( $\mu\text{g/g}$ )
Schleswig-Holstein	P.s.	19	24,2	77,3	42,7	47,5
	S.p.	10	37,4	92,9	66,2	66,4
	H.c.	12	26,7	75,0	42,5	47,2
	<b>Gesamt</b>	<b>41</b>			<b>45,7</b>	<b>52,0</b>
Hamburg	P.s.	4	31,5	59,1	42,7	44,0
	<b>Gesamt</b>	<b>4</b>			<b>42,7</b>	<b>44,0</b>
Niedersachsen	P.s.	72	27,2	74,4	42,3	43,4
	S.p.	6	36,3	98,0	41,9	53,6
	H.c.	4	36,1	65,9	51,2	51,2
	<b>Gesamt</b>	<b>82</b>			<b>42,3</b>	<b>44,5</b>
Nordrhein-Westfalen	P.s.	30	49,2	130,0	72,4	75,5
	S.p.	20	51,1	142,0	84,9	92,5
	H.c.	4	69,6	134,0	83,8	99,3
	H.s.	1	41,8	41,8	41,8	41,8
	<b>Gesamt</b>	<b>55</b>			<b>77,7</b>	<b>83,2</b>
Hessen	P.s.	11	28,2	396,0	48,2	85,8
	S.p.	12	32,0	68,9	50,0	50,9
	H.c.	2	43,9	71,9	57,9	57,9
	H.s.	1	66,0	66,0	66,0	66,0
	<b>Gesamt</b>	<b>26</b>			<b>50,2</b>	<b>68,2</b>
Rheinland-Pfalz	P.s.	26	37,4	81,3	56,1	56,7
	S.p.	6	37,6	78,8	63,6	59,5
	<b>Gesamt</b>	<b>32</b>			<b>56,7</b>	<b>57,2</b>
Saarland	P.s.	4	47,2	85,0	78,5	72,3
	S.p.	2	70,7	95,1	82,9	82,9
	<b>Gesamt</b>	<b>6</b>			<b>78,5</b>	<b>75,8</b>
Baden-Württemberg	P.s.	7	39,9	142,0	56,7	68,3
	S.p.	2	42,6	89,5	66,1	66,1
	H.c.	49	29,5	135,0	50,5	57,1
	H.s.	1	48,2	48,2	48,2	48,2
	<b>Gesamt</b>	<b>59</b>			<b>52,8</b>	<b>58,6</b>
Bayern	P.s.	98	27,4	114,0	43,7	45,4
	S.p.	17	40,1	81,1	55,5	57,3
	H.c.	2	41,2	45,9	43,6	43,6
	H.s.	1	56,0	56,0	56,0	56,0
	<b>Gesamt</b>	<b>118</b>			<b>45,2</b>	<b>47,1</b>
Berlin	P.s.	3	81,2	111,0	90,9	94,4
	<b>Gesamt</b>	<b>3</b>			<b>90,9</b>	<b>94,4</b>
Sachsen-Anhalt	P.s.	6	40,5	73,6	50,6	52,7
	S.p.	6	49,0	110,0	56,6	69,5
	<b>Gesamt</b>	<b>12</b>			<b>56,6</b>	<b>61,6</b>
Thüringen	P.s.	10	23,7	55,3	38,4	39,2
	S.p.	11	30,1	77,3	38,3	46,9
	H.c.	1	46,8	46,8	46,8	46,8
	<b>Gesamt</b>	<b>22</b>			<b>40,2</b>	<b>43,3</b>
Sachsen	P.s.	9	37,6	67,2	47,3	52,1
	S.p.	7	55,7	90,5	70,0	72,7
	<b>Gesamt</b>	<b>16</b>			<b>62,3</b>	<b>61,1</b>
nordöstl. DDR	P.s.	117	36,4	168,0	53,0	57,3
	<b>Gesamt</b>	<b>117</b>			<b>53,0</b>	<b>57,3</b>



Zink-Gehalte in Moosen

Moos - Monitoring 1990/91 (korrigiert)

