

3.1.9 Vanadium (allgemeine Hinweise)

Vanadium gehört zu den häufigeren Spurenelementen und kommt in der obersten Erdkruste mit einem Gehalt von durchschnittlich 90 µg/g vor (RÖSLER & LANGE 1975). Wichtige Minerale sind Vanadinit (Vanadin-Bleierz, $Pb_5[Cl/(VO_4)_3]$) und das Uranerz Carnotit $K_2[(UO_2)_2/V_2O_8]3H_2O$). Viele Eisenerze enthalten bis maximal 1% Vanadium, oft mit Titan vergesellschaftet. Aus diesem Grund fällt Vanadium bei der Eisen- und Titangewinnung an (BOWEN 1979). Normale Böden mit Gehalten von 100 µg/g V können in Gebieten mit hoher Flugaschenbelastung bis zu 400 µg/g V enthalten (ZIEMACKI et al. 1989). Flugaschen weisen Gehalte von 27-1260 µg/g Vanadium auf (MÄKINEN 1983). Sehr vanadiumreich sind Kohlen mit durchschnittlich 30 µg/g sowie Erdöl mit durchschnittlich 50 µg/g (HAMILTON 1979; ADRIANO 1992). Je nach geologischer und geografischer Ausgangssituation kommt es zu starken Gehaltsunterschieden. Rohöl aus Venezuela, Angola, Kalifornien und Iran kann bis zu 1400 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 Bereich von 0,001-10 µg/g V 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 an fossilen Energieträgern werden im Winter höhere Vanadiumgehalte in der Atmosphäre gemessen als im Sommer (STREIT 1991). Nicht zu ver-

nachlässigen ist der Einfluß von Bodenerosion (BYERRUM 1991). In der Luft abgelegener Gebiete finden sich Gehalte von 0,001-3 ng/m³, in urbanen Bereichen 7-200 ng/m³ und in industriellen Gebieten 10-70 µg/m³ (ZIEMACKI et al. 1989). SIEWERS & ROOSTAI (1990) ermittelten im Harz von November 1987 - Dezember 1989 Gesamtdepositionen (naß und trocken) von 16 µg/m² · d im Fichtenaltbestand und von 4,3 µg/m² · d im benachbarten Freiland.

Vanadium in Moosen:

Vanadium zeigt großflächig erhöhte Werte in Bereichen des Ruhrgebiets, Niedersachsens, Baden-Württembergs sowie in Sachsen und Brandenburg. Die höchsten Werte liegen im Umfeld des Raffineriestandortes Schwedt/Oder (s. Nickel, Kupfer), im Bereich Peine und Nordenham (Niedersachsen, Wesermündung) und am Oberlauf der Lahn (Hessen, NW Marburg). Auch der Schwarzwald und die Region Stuttgart heben sich von der Umgebung ab. Geringere Werte zeigen Bayern, Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz (Abb. 30b). Die Vanadiumwerte in Moosen in Deutschland variieren von 0,35 µg/g bis 22 µg/g V mit einem Median von 1,7 µg/g V. Das 98 Perzentil liegt bei 5,5 µg/g V.

Tab. 14 enthält die Zusammenfassung der Vanadiumwerte in Moosen in den Ländern.

Nach Abb. 31 zeigen Hamburg, Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen die höchsten Abweichungen vom Median für Vanadiumgehalte in Deutschland. Demgegenüber liegen die Mediane in Hessen, Rheinland-Pfalz und Bayern deutlich unter dem Gesamtmedian Deutschlands. Grundsätzlich haben sich die in 1990/91 gefundenen Bereiche mit erhöhten Vanadiumgehalten 1995/96

deutlich verringert. Vor allem in weiten Bereichen Ostdeutschlands zeigt sich diese Entwicklung

Abb. 30 a : Vanadium-Gehalte in Moosen Moos - Monitoring 1990/91 (korrigiert)

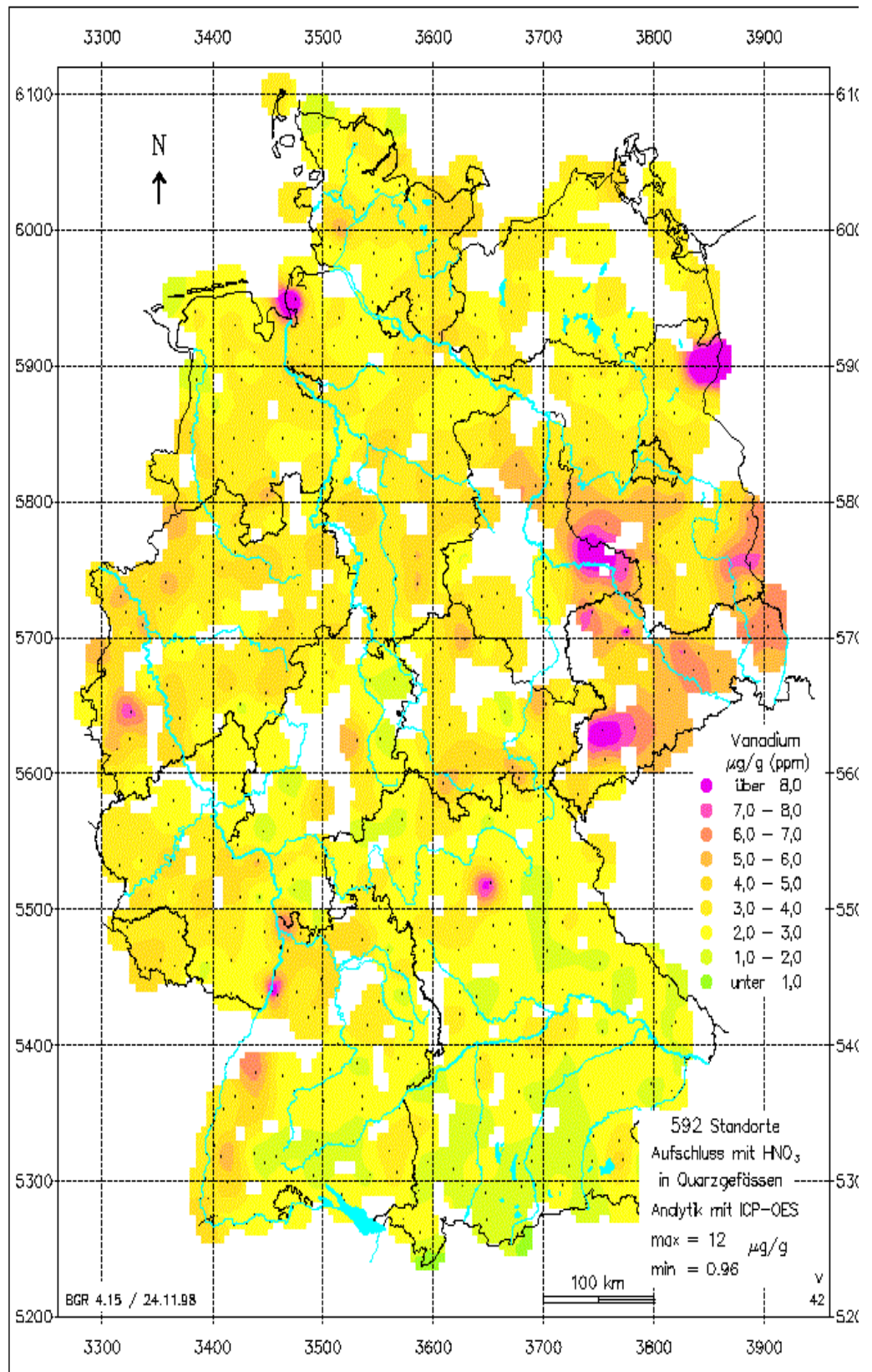
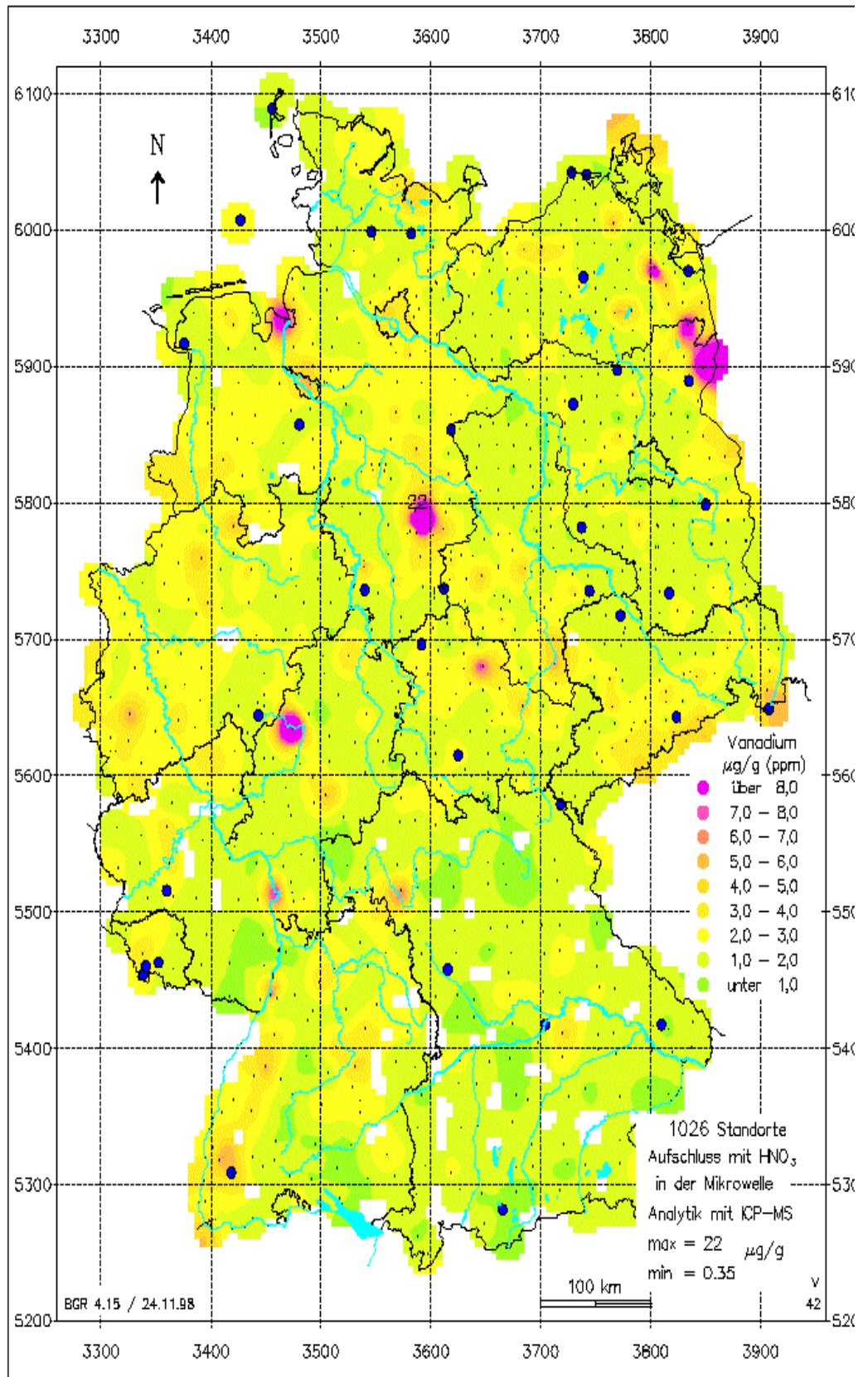


Abb. 30 b : Vanadium-Gehalte in Moosen

Moos – Monitoring 1995/96



● UBA Standorte : Luft-Messnetz und Umweltprobenbank

UBA F+E 10802087/

besonders ausgeprägt. Eine Ausnahme stellt der Umgebungsbereich von Schwedt/Oder dar. Hier wurden in 1990/91 und 1995/96 sehr hohe Vanadiumgehalte festgestellt. Gegenüber einem maximalen Wert von 12 µg/g V in 1990/91 im Bereich der Wesermündung wurden 1995/96 10 µg/g V nachgewiesen. In der Umgebung von Peine/Ilse wurde 1995/96 ein Maximum von 22 µg/g V festgestellt. An dieser Stelle gab es 1990/91 keine Probe (Abb. 30a).

Nach Abb. 32 ist aus dem Medianvergleich zwischen 1990/91 und 1995/96 in den Ländern erkennbar, daß es generell zu starken Rückgängen der Mediane für Vanadium gekommen ist. In Hamburg wurde eine geringe Zunahme festgestellt. Insgesamt hat sich der Median für Vanadium in Deutschland 1995/96 gegenüber 1990/91 (korrigiert) um 45% verringert (s. Kap. 3.3).

Tab. 14: **Vanadium-Gehalte in Moosen** in den Ländern und in Deutschland .
Gehalte in µg/g TS (ppm) als Median, arithmetischer Mittelwert, Maximum und Minimum.
Moosarten: *Pleurozium schreberi* (Ps), *Scleropodium purum* (Sp), *Hypnum cupressiforme* (Hc), *Hylocomium splendens* (H.s.) und sonstige Arten.

Länder	Arten	n	Median	Mittelwert	Maximum	Minimum
Schleswig-Holstein	Ps	11	1.97	2.08	3.11	1.53
	Sp	18	1.76	1.74	2.80	0.73
	Hc	13	2.41	2.65	5.20	1.19
	sonstige	4	1.46	1.76	3.14	0.99
	Gesamt	46	1.96	2.08		
Hamburg	Ps	4	3.19	3.52	4.87	2.84
Niedersachsen	Ps	84	2.23	2.29	4.72	0.69
	Sp	27	1.65	2.09	5.75	0.64
	Hc	6	3.09	3.46	5.91	1.59
	sonstige	9	4.01	7.19	21.6	1.26
	Gesamt	126	2.23	2.65		
Nordrhein-Westfalen	Ps	33	2.19	2.22	3.76	0.89
	Sp	46	1.97	2.09	5.66	0.84
	Hc	4	4.67	4.47	5.19	3.33
	Hs	1	1.91	1.91		
	Gesamt	84	2.10	2.20		
Hessen	Ps	23	1.40	2.02	13.2	0.76
	Sp	21	1.39	1.62	5.20	0.72
	Hc	7	1.83	2.02	2.52	1.68
	sonstige	1	8.65	8.65		
	Gesamt	52	1.50	1.99		
Rheinland-Pfalz	Ps	18	1.40	1.61	2.86	0.82
	Sp	9	1.09	1.65	3.38	0.65
	Hc	2	1.94	1.94	2.60	1.28
	sonstige	2	3.02	3.02	3.96	2.08
	Gesamt	31	1.41	1.74		
Baden-Württemberg	Ps	4	0.89	1.33	2.94	0.58
	Sp	1	2.29	2.29		
	Hc	69	1.91	2.22	7.33	0.58
	Gesamt	74	1.86	2.16		

Tab 14: (Fortsetzung) **Vanadium-Gehalte in Moosen.**

Länder	Arten	n	Median	Mittelwert	Maximum	Minimum
Bayern	Ps	80	1.33	1.40	4.16	0.47
	Sp	30	1.21	1.37	2.92	0.52
	Hc	5	1.94	2.54	6.41	0.95
	Hs	4	1.04	1.13	1.57	0.86
	Gesamt	119	1.30	1.40		
Saarland	Ps	3	1.94	1.97	2.42	0.10
	Sp	4	2.07	2.41	4.09	1.41
	Gesamt	7	1.90	2.20		
Berlin	Sp	3	1.56	1.54	1.86	1.21
Brandenburg	Ps	75	1.82	2.13	11.2	0.35
	Sp	42	1.46	1.64	3.07	0.55
	Hc	7	2.08	2.23	3.22	1.51
	sonstige	2	7.80	7.81	11.4	4.21
	Gesamt	126	1.76	2.06		
Mecklenburg-Vorpommern	Ps	24	1.60	1.82	3.98	1.04
	Sp	71	1.44	1.50	3.35	0.69
	Hc	12	3.24	3.44	5.51	1.24
	Hs	5	4.61	5.75	12.1	2.09
	sonstige	1	4.82	4.82		
	Gesamt	113	1.54	2.00		
Sachsen	Ps	40	1.73	1.83	3.85	0.81
	Sp	11	1.34	1.43	2.59	0.78
	Hc	22	3.10	2.88	5.14	1.27
	sonstige	7	4.27	4.00	5.71	2.11
	Gesamt	80	1.82	2.25		
Sachsen - Anhalt	Ps	38	1.28	1.46	3.39	0.67
	Sp	27	1.71	1.78	3.15	0.88
	Hc	3	2.37	2.93	4.74	1.70
	sonstige	18	2.35	2.77	5.27	1.66
	Gesamt	86	1.70	1.90		
Thüringen	Ps	27	1.68	1.80	2.68	0.71
	Sp	16	1.55	1.56	2.32	0.68
	Hc	24	2.15	2.26	4.04	1.15
	sonstige	8	2.42	3.26	8.29	1.10
	Gesamt	75	1.90	2.10		
Deutschland	Gesamt	1026	1.74	2.07	21.6	0.35

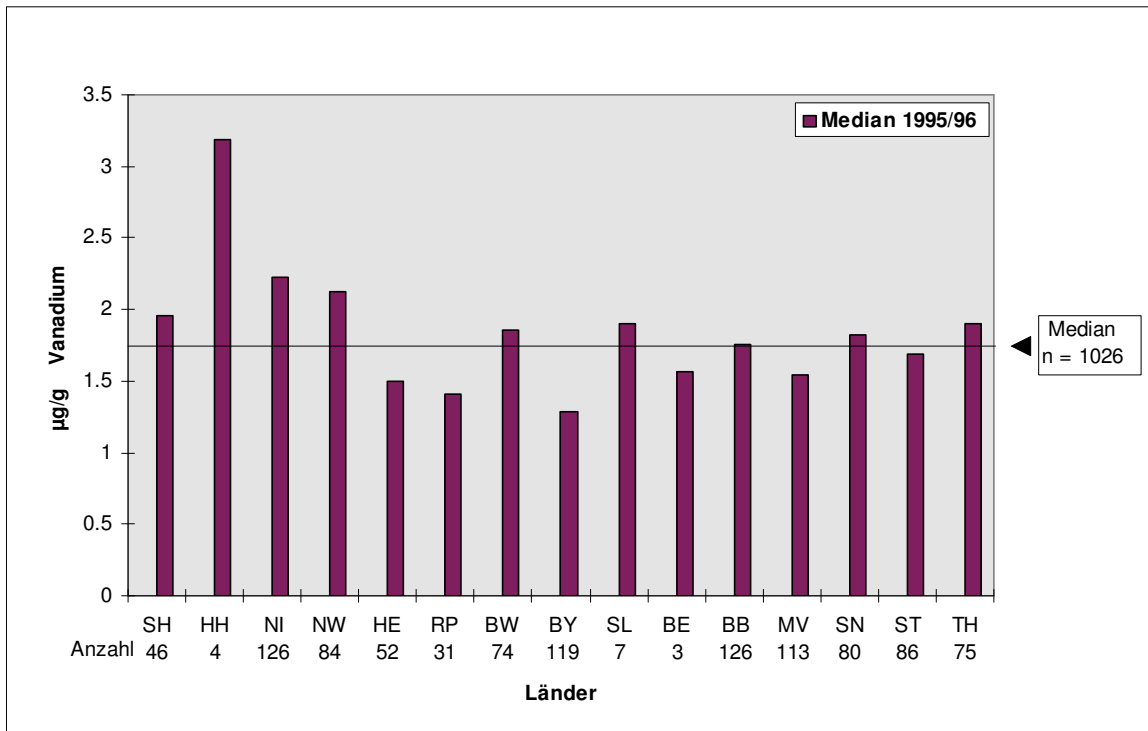


Abb. 31: Mediane (µg/g) für Vanadium (V) in den Ländern und in Deutschland.

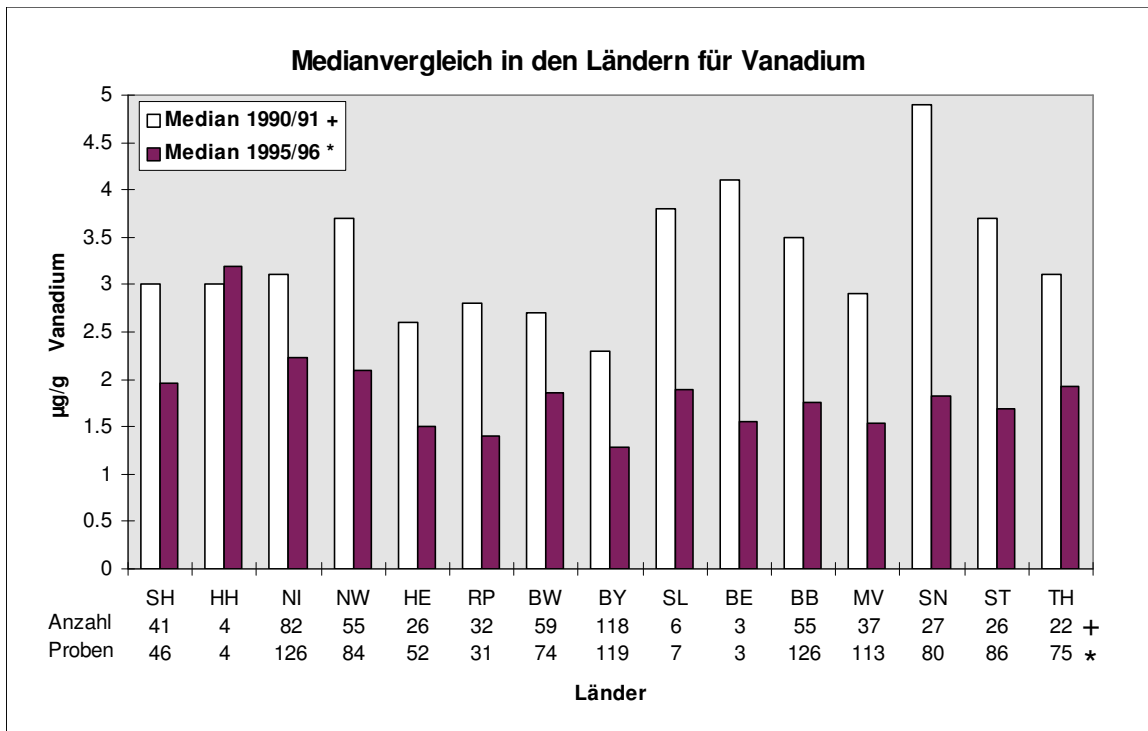


Abb. 32: Mediane (µg/g) für Vanadium und die Anzahl der Proben aus 1990/91 (+) und 1995/96 (*) in den Ländern.

3.1.10 Zink (allgemeine Hinweise)

Wichtige Zink-Mineralien für die Produktion sind Zinkblende (ZnS), Zinkit (ZnO), Zinksulfat (ZnSO_4) und Zinkspat (oder Galmei, ZnCO_3). Zink kommt in der oberen Erdkruste mit einem Gehalt von durchschnittlich $83 \mu\text{g/g}$ vor (RÖSLER & LANGE 1975). Böden weisen je nach geologischem Untergrund $3\text{-}300 \mu\text{g/g}$ Zink auf, wobei in der Umgebung von Zinkhütten bis zu $50.000 \mu\text{g/g}$ festgestellt wurden (STREIT 1991). Für Pflanzen beschreibt MARKERT (1992) Gehalte von $15\text{-}150 \mu\text{g/g}$ Zn. Der Zinkgehalt für ein mittelbelastetes Moos (*Polytrichum commune*) in Zentraleuropa wird auf $40 \mu\text{g/g}$ geschätzt (MARKERT 1991).

Die Hauptemissionsquellen von Zink sind auf die Produktion und Veredelung von Zink, andere Buntmetallindustrien und Kohlekraftwerke zurückzuführen. Es wird weiterhin vermutet, daß über den Reifenabrieb und die Kraftstoffverbrennung erhebliche Mengen an Zink in die Atmosphäre gelangen (NRIAGU & PACYNA 1988; OHNSORGE & WILHELM 1991). Gemäß VALENTA et al. (1986) betragen die Naßdepositionsraten in Deutschland in ländlichen Gebieten durchschnittlich $10\text{-}70 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$, in urbanen Gebieten $20\text{-}90 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ und in industrialisierten Arealen $200 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ bis $> 500 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$.

SIEWERS & ROOSTAI (1990) ermittelten im Harz von November 1987 - Dezember 1989 Gesamtdositionen (naß und trocken) von $210 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ im Fichtenaltbestand und von $53 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ im benachbarten Freiland.

Zink in Moosen:

Die höchsten Zinkgehalte wurden weiträumig in Nordrhein-Westfalen (Ruhrgebiet) und im Süden von Sachsen ermittelt. Diese Bereiche sind metallverarbeitenden Industriezweigen, insbesondere der Buntmetallurgie zuzuordnen.

Weiträumige Areale mit erhöhten Gehalten liegen in den neuen Ländern. Lokal erhöhte Gehalte wurden im Saarland und im Bereich Nordenham an der Wesermündung gemessen. Der maximale Wert von $251 \mu\text{g/g}$ wurde im Westharz bestimmt. Generell zeigt das Umfeld des Harzes hohe Zinkwerte. Ein ähnliches Verteilungsmuster zeigt das Element Cadmium (s. Kap. 3.1.2). Großflächig geringere Werte verzeichnen Schleswig-Holstein sowie in Teilbereichen Baden-Württemberg und Bayern (Abb. 33b). Die Zinkwerte in Moosen in Deutschland reichen von $14,2 \mu\text{g/g}$ bis $251 \mu\text{g/g}$ mit einem Median von $54 \mu\text{g/g}$. Das 98. Perzentil liegt bei $125 \mu\text{g/g}$ Zn.

Tab. 15 enthält die Zusammenfassung der Zinkgehalte in Moosen in den Ländern.

Nach Abb. 34 wurden in Nordrhein-Westfalen, Saarland und Berlin die höchsten Abweichungen vom Median aller Zinkwerte in Deutschland festgestellt. Im Gegensatz dazu liegen die Mediane in Schleswig-Holstein, Baden-Württemberg, Bayern und Thüringen deutlich unter dem Median für Zink in Deutschland.

Vielfach konnten 1995/96 Gebiete mit hohen Zinkwerten ermittelt werden, in denen auch 1990/91 erhöhte Gehalte festgestellt wurden. Oftmals wurden jedoch in 1995/96 höhere oder auch niedrigere Gehalte ermittelt. So zeigen sich in Sachsen, bei Nordenham und im Ruhrgebiet gegenüber 1990/91 neue Zinkanomalien, auch infolge neuer, zusätzlicher Probenstandorte. Gegenüber einem maximalen Wert von $251 \mu\text{g/g}$ Zn im Harz für 1995/96 wurde 1990/91 ein Maximum von $323 \mu\text{g/g}$ in Hessen ermittelt (Abb. 33a). Dieser Wert konnte 1995/96 nicht bestätigt werden.

Nach Abb. 35 zeigt sich grundsätzlich im Medianvergleich zwischen 1990/91 und 1995/96, daß in den Ländern die Mediane für Zink zugenommen

Abb. 33 a : Zink-Gehalte in Moosen

Moos - Monitoring 1990/91 (korrigiert)

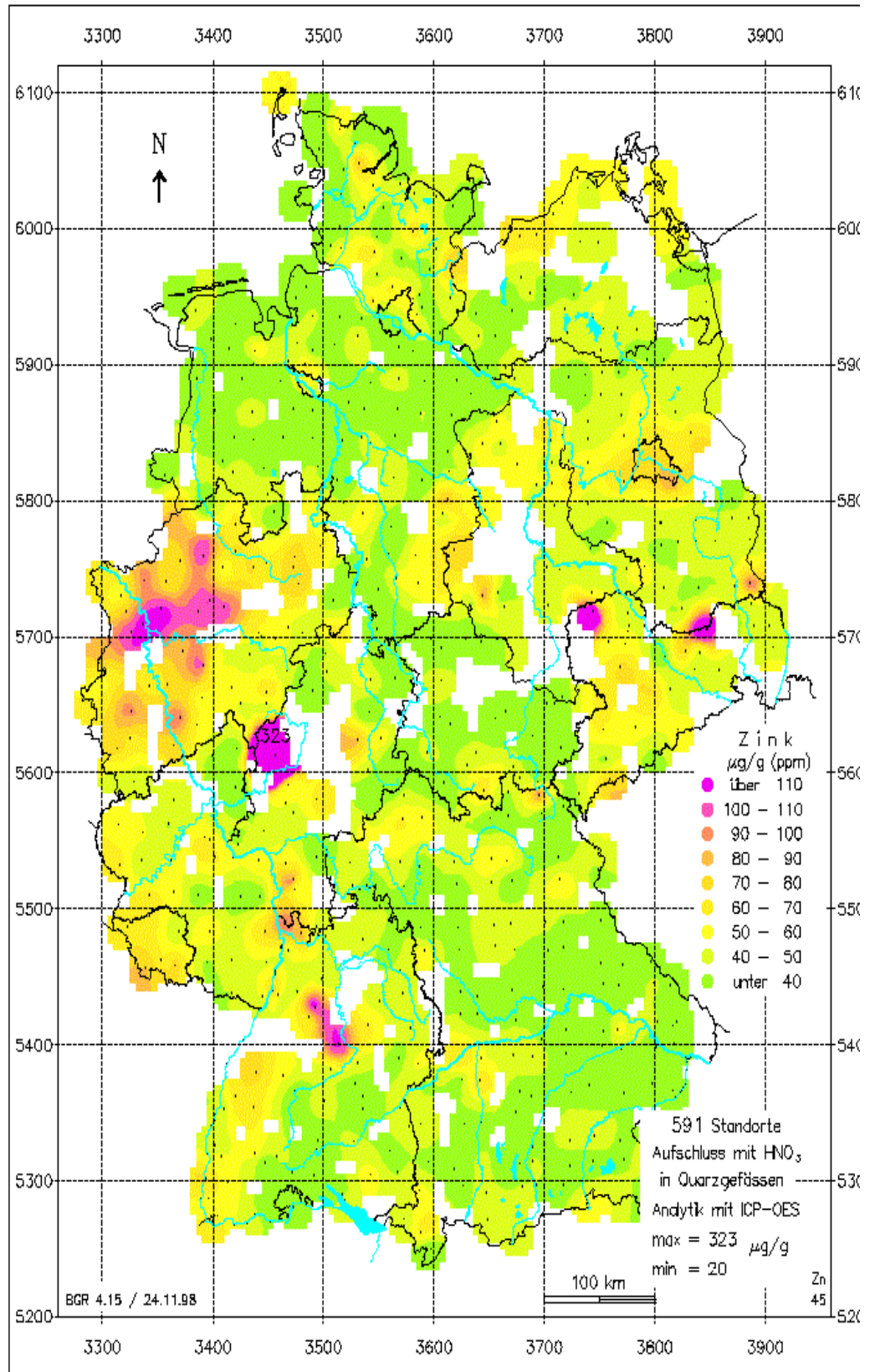
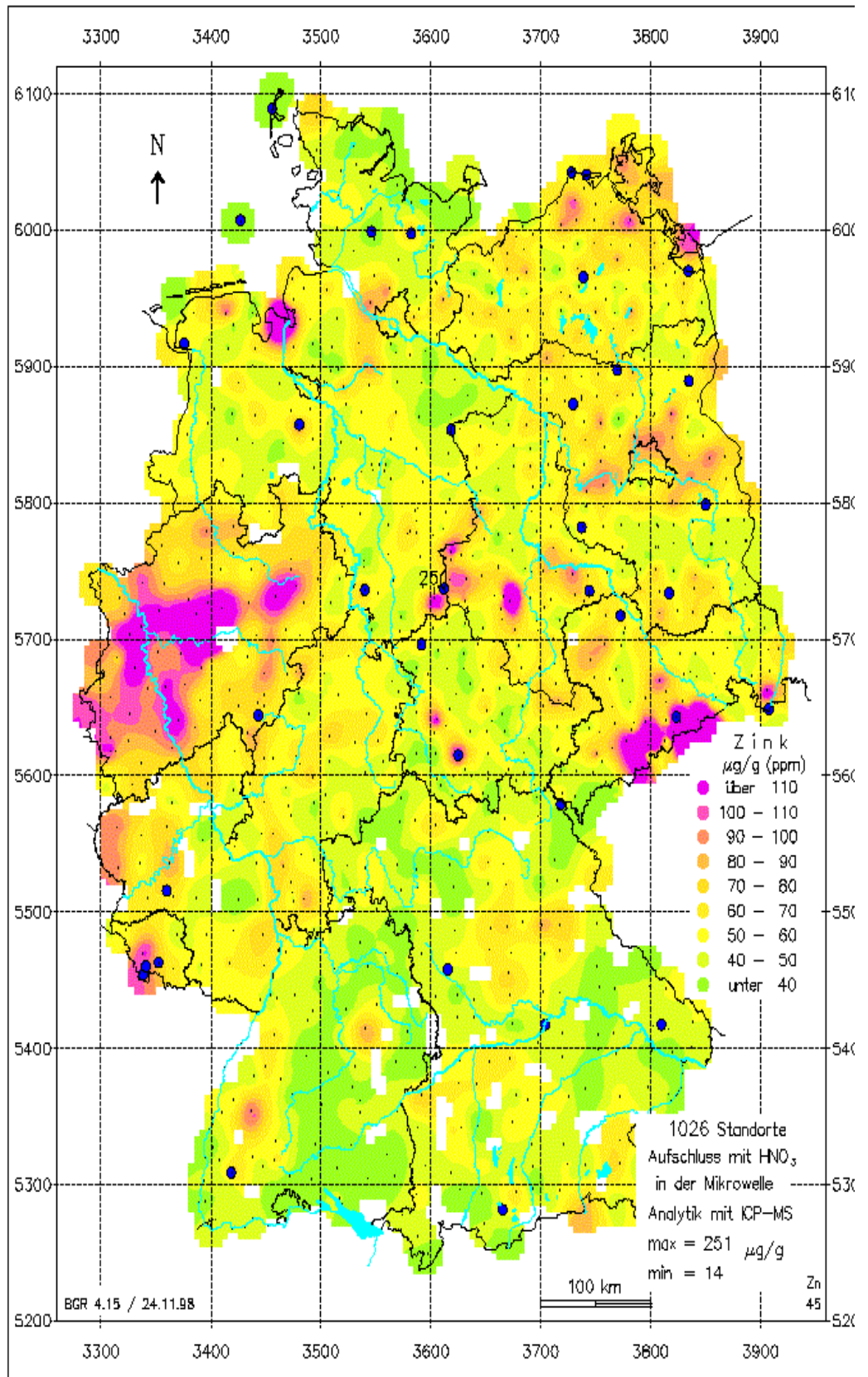


Abb. 33 b : Zink-Gehalte in Moosen

Moos – Monitoring 1995/96



● UBA Standorte : Luft-Messnetz und Umweltprobenbank

UBA F+E 10802087/

haben. Geringere Mediane in 1995/96 zeigen nur Baden-Württemberg und Berlin. Insgesamt hat der Median für Zink in Deutschland 1995/96

gegenüber 1990/91 (korrigiert) um 25% zugenommen (s. Kap. 3.3).

Tab. 15: **Zink-Gehalte in Moosen** in den Ländern und in Deutschland.

Gehalte in $\mu\text{g/g}$ TS (ppm) als Median, arithmetischer Mittelwert, Maximum und Minimum.

Moosarten: *Pleurozium schreberi* (Ps), *Scleropodium purum* (Sp), *Hypnum cupressiforme* (Hc), *Hylocomium splendens* (H.s.) und sonstige Arten.

Länder	Arten	n	Median	Mittelwert	Maximum	Minimum
Schleswig-Holstein	Ps	11	40.6	44.9	92.7	23.4
	Sp	18	51.2	53.0	84.9	29.7
	Hc	13	41.9	45.8	98.9	32.1
	sonstige	4	44.7	48.5	74.9	29.8
	Gesamt	42	44.7	48.6		
Hamburg	Ps	4	57.6	57.8	70.2	45.7
Niedersachsen	Ps	84	48.9	52.4	251	24.8
	Sp	27	53.0	60.2	123	37.7
	Hc	6	52.8	54.0	66.8	47.4
	sonstige	9	59.3	75.3	198	43.0
	Gesamt	126	51.6	55.8		
Nordrhein-Westfalen	Ps	33	71.9	72.4	110	47.8
	Sp	46	93.3	99.2	219	53.0
	Hc	4	80.0	83.3	119	53.9
	Hs	1	39.8	39.8	39.8	39.8
	Gesamt	84	80.6	87.2		
Hessen	Ps	23	55.7	53.5	80.9	34.2
	Sp	21	58.2	60.8	81.6	47.0
	Hc	7	47.6	53.8	91.3	36.4
	sonstige	1	78.4	78.4	78.4	78.4
	Gesamt	52	56.1	56.9		
Rheinland-Pfalz	Ps	18	51.0	54.4	95.9	28.0
	Sp	9	69.3	68.2	92.8	38.4
	Hc	2	61.8	61.8	68.1	55.4
	sonstige	2	54.4	54.4	62.8	45.9
	Gesamt	31	55.0	58.9		
Baden-Württemberg	Ps	4	48.3	48.3	53.6	43.0
	Sp	1	45.0	45.0	45.0	45.0
	Hc	69	40.1	42.8	101	21.8
	Gesamt	74	40.8	43.1		
Bayern	Ps	80	45.2	48.2	84.5	26.4
	Sp	30	49.3	50.3	74.3	29.8
	Hc	5	32.1	41.9	84.3	18.4
	Hs	4	31.0	37.6	63.1	25.1
	Gesamt	119	45.4	48.1		

Tab. 15: (Fortsetzung) **Zink-Gehalte in Moosen.**

Länder	Arten	n	Median	Mittelwert	Maximum	Minimum
Saarland	Ps	3	52.7	54.8	69.7	42.1
	Sp	4	86.9	87.6	112	64.6
	Gesamt	7	69.7	73.6		
Berlin	Sp	3	73.7	71.0	78.0	61.4
Brandenburg	Ps	75	51.7	55.6	102	17.0
	Sp	42	71.9	71.8	101	34.7
	Hc	7	53.2	52.7	61.6	40.6
	sonstige	2	71.7	71.7	77.5	65.8
	Gesamt	126	59.1	61.1		
Mecklenburg- Vorpommern	Ps	24	45.2	46.7	69.2	30.0
	Sp	71	66.9	68.3	113	42.0
	Hc	12	50.1	56.1	108	34.2
	Hs	5	72.2	68.5	85.0	48.1
	sonstige	1	54.1	54.1		
Gesamt	113	61.2	62.3			
Sachsen	Ps	40	47.9	49.2	67.1	34.2
	Sp	11	71.5	71.3	91.5	54.0
	Hc	22	59.5	72.9	174	39.2
	sonstige	7	139	162	245	108
Gesamt	80	55.7	68.7			
Sachsen - Anhalt	Ps	38	52.9	55.9	106	37.8
	Sp	27	69.2	71.7	125	42.1
	Hc	3	66.3	60.3	76.7	38.0
	sonstige	18	58.3	70.8	214	24.9
Gesamt	86	57.2	63.5			
Thüringen	Ps	27	46.6	48.3	103	14.2
	Sp	16	56.5	58.0	76.9	40.5
	Hc	24	43.5	44.5	74.6	27.7
	sonstige	8	64.6	80.6	163	36.3
Gesamt	75	48.1	51.9			
Deutschland	Gesamt	1026	53.7	59.3	251	14.2

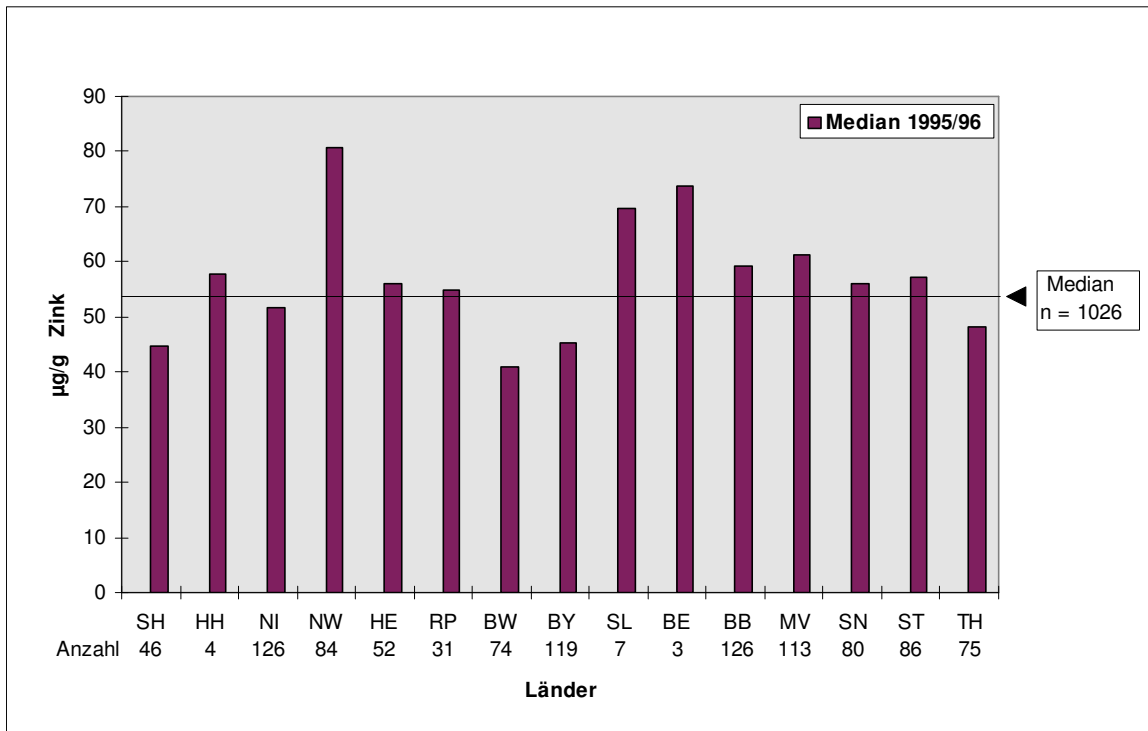


Abb. 34: **Mediane (µg/g) für Zink (Zn)** in den Ländern und in Deutschland.

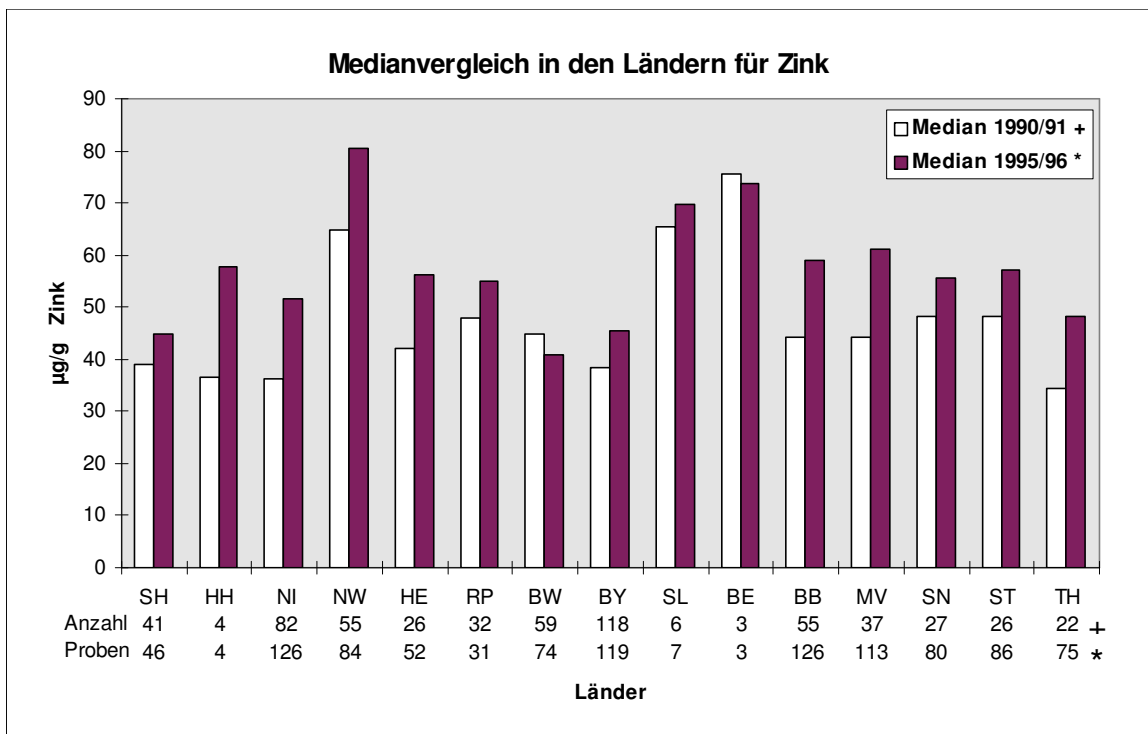


Abb. 35: **Mediane (µg/g) für Zink** und die Anzahl der Proben aus 1990/91 (+) und 1995/96 (*) in den Ländern.