

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Abkürzungen</b>                                                                                      | <b>VI</b> |
| <b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>                                                                | <b>1</b>  |
| 1.1 <b>Biologische Wirksamkeit von Schwermetallen</b>                                                   | <b>1</b>  |
| 1.2 <b>Biologische Schutzmechanismen zur Abwehr von Schädigungen durch Schwermetalle</b>                | <b>4</b>  |
| 1.2.1 <b>Metallothioneine (MT)</b>                                                                      | <b>5</b>  |
| 1.2.2 <b>Phytochelatine (PC)</b>                                                                        | <b>6</b>  |
| 1.3 <b>Vanadium - ein ubiquitäres Element</b>                                                           | <b>7</b>  |
| 1.3.1 <b>Vorkommen des Vanadiums</b>                                                                    | <b>8</b>  |
| 1.3.2 <b>Chemie des Vanadiums</b>                                                                       | <b>9</b>  |
| 1.3.3 <b>Biologische Bedeutung des Vanadiums</b>                                                        | <b>12</b> |
| 1.3.4 <b>Toxikologie des Vanadiums</b>                                                                  | <b>13</b> |
| 1.4 <b>Aufgabenstellung</b>                                                                             | <b>14</b> |
| 1.5 <b>Methodik zur Untersuchung von Vanadium in Böden und Pflanzen</b>                                 | <b>15</b> |
| <b>2 Beurteilung von Vanadiumgehalten in Böden</b>                                                      | <b>18</b> |
| 2.1 <b>Bodenbelastung in der Bundesrepublik Deutschland</b>                                             | <b>18</b> |
| 2.2 <b>Bodenextraktionen</b>                                                                            | <b>23</b> |
| 2.2.1 <b>Einstufige Bodenextraktionen mittels Calciumchlorid- und Ammoniumnitratlösung</b>              | <b>23</b> |
| 2.2.2 <b>Einstufige Extraktion von Vanadium aus Sauerlandböden</b>                                      | <b>25</b> |
| 2.2.3 <b>Sequentielle Bodenextraktionen</b>                                                             | <b>26</b> |
| 2.2.4 <b>Sequentielle Extraktion von Vanadium aus Sauerlandböden</b>                                    | <b>28</b> |
| 2.2.5 <b>Sequentielle Extraktion von Vanadium aus ausgewählten Böden der Bundesrepublik Deutschland</b> | <b>30</b> |

|            |                                                                                                |           |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3</b>   | <b>Abschätzung des Gefährdungspotentials von Vanadium in Böden</b>                             | <b>33</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Auswahl der Dotierungskomponenten<br/>und Durchführung der Bodendotierung</b>               | <b>35</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Analyse der Versuchsböden mittels Bodenextraktion</b>                                       | <b>36</b> |
| 3.2.1      | Sequentielle Bodenextraktion der Versuchsböden<br>unmittelbar nach deren Dotierung             | 36        |
| 3.2.2      | Sequentielle Bodenextraktion der Versuchsböden<br>nach Ablauf von zwei Jahren                  | 39        |
| 3.2.3      | Bestimmung der Wertigkeitsstufe(n) des in den Pflanzböden<br>vorliegenden Vanadiums            | 41        |
| <b>3.3</b> | <b>Durchführung der Gefäßpflanzversuche</b>                                                    | <b>43</b> |
| 3.3.1      | Einfluss von Vanadiumgaben auf die Graspflanzen                                                | 44        |
| 3.3.2      | Korrelation der Boden- und Pflanzenanalysen                                                    | 52        |
| 3.3.3      | Einfluss von Vanadiumgaben auf die Aufnahme anderer Metalle                                    | 56        |
| 3.3.3.1    | Calcium                                                                                        | 58        |
| 3.3.3.2    | Eisen                                                                                          | 61        |
| 3.3.3.3    | Kupfer                                                                                         | 63        |
| 3.3.3.4    | Mangan                                                                                         | 64        |
| <b>4</b>   | <b>Versuche zur Bestimmung der Bindungsform<br/>von Vanadium in Gerste</b>                     | <b>69</b> |
| 4.1        | Vorbereitende Untersuchungen zur Aufzucht von Gerste<br>in Hydrokulturtechnik                  | 69        |
| 4.2        | Aufnahmewege von Wasser und Salzen in Pflanzen                                                 | 72        |
| 4.3        | Fraktionierung vanadiumbindender Substanzen aus Gerste                                         | 74        |
| 4.4        | Veränderungen der SEC-Fraktionierungsmuster<br>im zeitlichen Verlauf des Aufwuchses von Gerste | 79        |
| 4.5        | Bestimmung der Wertigkeitsstufe(n) des in den<br>Pflanzenextrakten vorliegenden Vanadiums      | 81        |
| <b>5</b>   | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                            | <b>86</b> |

|            |                                                                                    |           |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6</b>   | <b>Chemikalien und Geräte</b>                                                      | <b>90</b> |
| <b>6.1</b> | <b>Chemikalien</b>                                                                 | <b>90</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Geräte</b>                                                                      | <b>90</b> |
| 6.2.1      | Aufschlussapparaturen                                                              | 90        |
| 6.2.1.1    | Konventionelle nasschemische Druckaufschlüsse                                      | 90        |
| 6.2.1.2    | Mikrowellenunterstützte nasschemische Druckaufschlüsse                             | 91        |
| 6.2.2      | Flammen-AAS                                                                        | 91        |
| 6.2.3      | Graphitrohr-AAS                                                                    | 91        |
| 6.2.4      | UV / VIS-Spektrometer                                                              | 92        |
| 6.2.5      | Gefriertrocknungsanlage                                                            | 92        |
| 6.2.6      | Größenausschlusschromatographie (SEC)                                              | 92        |
| 6.2.7      | Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)                                        | 93        |
| 6.2.8      | pH- / mV-Meter                                                                     | 94        |
| 6.2.9      | Reinstwasseranlage                                                                 | 94        |
| 6.2.10     | Elektronenparamagnetische Resonanz (EPR)                                           | 95        |
| <b>7</b>   | <b>Experimenteller Teil</b>                                                        | <b>96</b> |
| <b>7.1</b> | <b>Bestimmung von Metallgehalten</b>                                               | <b>96</b> |
| 7.1.1      | Probennahme und Probenvorbereitung                                                 | 96        |
| 7.1.1.1    | Bodenprobennahme                                                                   | 96        |
| 7.1.1.2    | Probenvorbereitung für Bodenproben                                                 | 96        |
| 7.1.1.3    | Probenvorbereitung für Pflanzenproben                                              | 96        |
| 7.1.1.4    | Probenvorbereitung für Fraktionen aus der<br>Größenausschlusschromatographie (SEC) | 97        |
| 7.1.2      | Aufschlussmethoden                                                                 | 97        |
| 7.1.2.1    | Bodenproben mit konventionellem<br>nasschemischen Druckaufschluss                  | 97        |
| 7.1.2.2    | Bodenproben mit mikrowellenunterstütztem<br>nasschemischen Druckaufschluss         | 98        |
| 7.1.2.3    | Aufschluss von Pflanzenmaterial                                                    | 98        |
| 7.1.3      | Bestimmung von Vanadiumgehalten mit Zeeman-AAS                                     | 99        |
| 7.1.4      | Bestimmung von Gehalten anderer Metalle                                            | 101       |
| 7.1.4.1    | Bleibestimmung                                                                     | 102       |
| 7.1.4.2    | Cadmiumbestimmung                                                                  | 102       |
| 7.1.4.3    | Calciumbestimmung                                                                  | 103       |
| 7.1.4.4    | Chrombestimmung                                                                    | 103       |

|            |                                                                                |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.1.4.5    | Eisenbestimmung                                                                | 104        |
| 7.1.4.6    | Kupferbestimmung                                                               | 104        |
| 7.1.4.7    | Manganbestimmung                                                               | 105        |
| 7.1.4.8    | Nickelbestimmung                                                               | 106        |
| 7.1.4.9    | Zinkbestimmung                                                                 | 106        |
| <b>7.2</b> | <b>Bestimmung von Bodenparametern</b>                                          | <b>107</b> |
| 7.2.1      | Bestimmung des pH-Wertes von Böden                                             | 107        |
| 7.2.2      | Bestimmung des Redoxpotentials von Böden                                       | 107        |
| 7.2.3      | Bestimmung des Carbonatgehaltes in Böden                                       | 108        |
| 7.2.4      | Bodenextraktion mit Calciumchloridlösung                                       | 108        |
| 7.2.5      | Bodenextraktion mit Na <sub>2</sub> EDTA-Lösung                                | 109        |
| 7.2.6      | Sequentielle Bodenextraktion                                                   | 109        |
| 7.2.6.1    | Fraktion 1: Mobile Schwermetalle                                               | 109        |
| 7.2.6.2    | Fraktion 2: Leicht nachlieferbare Schwermetalle                                | 110        |
| 7.2.6.3    | Fraktion 3: An Manganoxide gebundene Schwermetalle                             | 110        |
| 7.2.6.4    | Fraktion 4: An organische Substanzen gebundene Schwermetalle                   | 111        |
| 7.2.6.5    | Fraktion 5: An schlecht kristalline Eisenoxide gebundene Schwermetalle         | 112        |
| 7.2.6.6    | Fraktion 6: An kristalline Eisenoxide gebundene Schwermetalle                  | 112        |
| 7.2.6.7    | Fraktion 7: Residual gebundene Schwermetalle                                   | 113        |
| <b>7.3</b> | <b>Durchführung von Gefäßpflanzversuchen</b>                                   | <b>113</b> |
| 7.3.1      | Auswahl und Vorbereitung des Bodens                                            | 113        |
| 7.3.2      | Bepflanzung der Versuchsgefäße mit „Welschem Weidelgras“                       | 115        |
| 7.3.3      | Nährstoffversorgung der Gefäßpflanzen                                          | 117        |
| <b>7.4</b> | <b>Durchführung von Hydrokulturpflanzversuchen</b>                             | <b>117</b> |
| 7.4.1      | Anzucht von Gerstenpflanzen unter Hydrokulturbedingungen                       | 117        |
| 7.4.2      | Auswirkungen unterschiedlicher Vanadiumkonzentrationen auf die Gerstenpflanzen | 120        |
| 7.4.3      | Bestimmung der Bindungsstelle(n) des Vanadiums in Gerstenpflanzen              | 121        |
| <b>7.5</b> | <b>Extraktion und Trennung vanadiumbindender Substanzen aus Gerste</b>         | <b>121</b> |
| 7.5.1      | Herstellung einer präparativen SEC-Trennsäule                                  | 121        |
| 7.5.2      | Herstellung von Pflanzenextrakten aus frisch geerntetem Pflanzenmaterial       | 122        |
| 7.5.3      | Auftrennung der Pflanzenextrakte                                               | 123        |
| 7.5.3.1    | Kalibrierung der SEC-Säule                                                     | 123        |
| 7.5.3.2    | Pflanzenextraktauftrennung                                                     | 125        |

|         |                                                                                                               |               |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 7.5.4   | Bestimmung der Wertigkeitsstufe(n) des in den Pflanzenextrakten vorliegenden Vanadiums unter Einsatz der HPLC | 127           |
| 7.5.4.1 | Methodenparameter für die HPLC                                                                                | 127           |
| 7.5.4.2 | Kalibrierung der HPLC                                                                                         | 127           |
| 7.5.4.3 | Probenvorbereitung zur Speziesanalytik mittels HPLC                                                           | 129           |
| 7.5.4.4 | Speziesanalytik per HPLC                                                                                      | 129           |
| 7.6     | <b>Vanadiumanreicherung und Matrixabtrennung mit modifiziertem Kieselgel</b>                                  | <b>130</b>    |
| 8       | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                                   | <b>131</b>    |
| 9       | <b>Anhang</b>                                                                                                 | <b>A - 1</b>  |
| 9.1     | <b>Analysenergebnisse der zertifizierten Referenzböden</b>                                                    | <b>A - 1</b>  |
| 9.2     | <b>Schwermetallgehalte des für die Gefäßpflanzversuche verwendeten Bodens aus Lößlehm</b>                     | <b>A - 2</b>  |
| 9.3     | <b>Vanadiumgehalte der dotierten Böden für die Gefäßpflanzversuche</b>                                        | <b>A - 3</b>  |
| 9.4     | <b>Messwerte der Versuchspflanze „Welsches Weidelgras“</b>                                                    | <b>A - 4</b>  |
| 9.4.1   | Schwermetallgehalte des für die Gefäßpflanzversuche verwendeten Saatgutes des „Welschen Weidelgrases“         | A - 4         |
| 9.4.2   | Grasausbeuten der Gefäßpflanzversuche                                                                         | A - 5         |
| 9.4.3   | Metallgehalte der geernteten Gräser                                                                           | A - 6         |
| 9.4.3.1 | Metallgehalte der 1. Grasernte                                                                                | A - 6         |
| 9.4.3.2 | Metallgehalte der 2. Grasernte                                                                                | A - 7         |
| 9.4.3.3 | Metallgehalte der 3. Grasernte                                                                                | A - 8         |
| 9.4.3.4 | Metallgehalte der 4. Grasernte                                                                                | A - 9         |
| 9.5     | <b>Messwerte der Vanadium-Extraktionsexperimente</b>                                                          | <b>A - 10</b> |
| 9.5.1   | Vanadiumgehalte der CaCl <sub>2</sub> - und NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -Eluate                           | A - 10        |
| 9.5.2   | Redoxpotentiale und pH-Werte der extrahierten Böden                                                           | A - 11        |
| 9.6     | <b>Vanadiumgehalte ausgewählter Böden</b>                                                                     | <b>A - 12</b> |