

Verhalten von Zink in der Umwelt

- Essenzialität und Bioverfügbarkeit von Zink



Einführung

Zink ist ein lebenswichtiges Spurenelement von “außerordentlicher Bedeutung für Menschen, Tiere und Pflanzen” [1] und wird von den Vereinten Nationen als “lebenserhaltendes Wirtschaftsgut” [2] bezeichnet.

Wegen seiner einzigartigen Eigenschaften wird Zink in einem breiten Spektrum von Konsumgütern sowie in Infrastruktur-, Agrar- und Industrieprodukten eingesetzt. Zinkanwendungen begegnen uns täglich in unserem Lebens- und Arbeitsumfeld. Was aber noch wichtiger ist: Zink ist ein lebensnotwendig es Spurenelement, das in Gestein, Wasser und Boden natürlich vorkommt. Es hat eine entscheidende Bedeutung für die Gesundheit und die Entwicklung aller Lebewesen. Zink ist maßgeblich an der Zellteilung, der Proteinsynthese und am Wachstum beteiligt. Außerdem ist eine ausreichende Zinkversorgung eine notwendige Voraussetzung für ein intaktes Immunsystem.

Zwei Milliarden Menschen, hauptsächlich in Entwicklungsländern, leiden an Zinkmangel und den damit verbundenen Gesundheitsproblemen. Kinder unter fünf Jahren sind besonders gefährdet. Der krankheitsbedingte Tod von schätzungsweise 450.000 Kindern pro Jahr könnte durch eine ausreichende Zinkversorgung verhindert werden.

Die Wirkung von Zink in der Umwelt kann deshalb - ebenso wie die aller anderen lebenswichtigen Spurenelemente - nicht auf dieselbe Weise betrachtet werden wie die Wirkung synthetisch hergestellter chemischer Verbindungen. Um zu einer brauchbaren Einschätzung der Wirkung von Zink in der Umwelt zu gelangen, darf nur der Teil des Zinks berücksichtigt werden, der bioverfügbar ist. „Bioverfügbar“ ist der Anteil des Zinks, der in einer Form vorliegt, die von den Organismen aufgenommen werden kann. Die Bioverfügbarkeit wird durch komplexe Interaktionen eines Stoffes mit seiner Umwelt bestimmt und hängt stark von den spezifischen Bedingungen dieser Umwelt ab.

Die vielfältigen Wechselwirkungen beschrieben, die zwischen Zink und seiner Umgebung (Wasser, Boden, Gestein) stattfinden und die eine entscheidende Rolle bei der Beurteilung der Wirkungen von Zink in der Umwelt spielen.

Natürliches Vorkommen

In der Häufigkeit des Vorkommens der El emente in der Erdkruste steht Zink an 24. Stelle. Zink war bereits bei der Entstehung der Erdoberfläche vorhanden. Alles Leben auf der Erde hat sich in der Gegenwart von Zink entwickelt.

Die Konzentration von Zink in der Natur ohne den zusätzlichen Einfluss menschlicher Aktivitäten wird als “natürliche Hintergrundkonzentration” bezeichnet. Die natürlichen Hintergrundkonzentrationen in Oberflächen-wasser, Boden und Gestein schwanken in einem breiten Konzentrationsbereich. Hintergrundkonzentrationen von Zink in Boden und

Gestein reichen von 10 bis 300 Milligramm pro Kilogramm; die Konzentration von Zink in Flüssen schwankt zwischen weniger als 10 Mikrogramm pro Liter und mehr als 200 Mikrogramm. Sie hängt unter anderem vom Zinkgehalt des Bodens oder des Gesteins ab, dem der Fluss entspringt oder den er durchfließt.

In der Natur befindet sich Zink ständig im Kreislauf

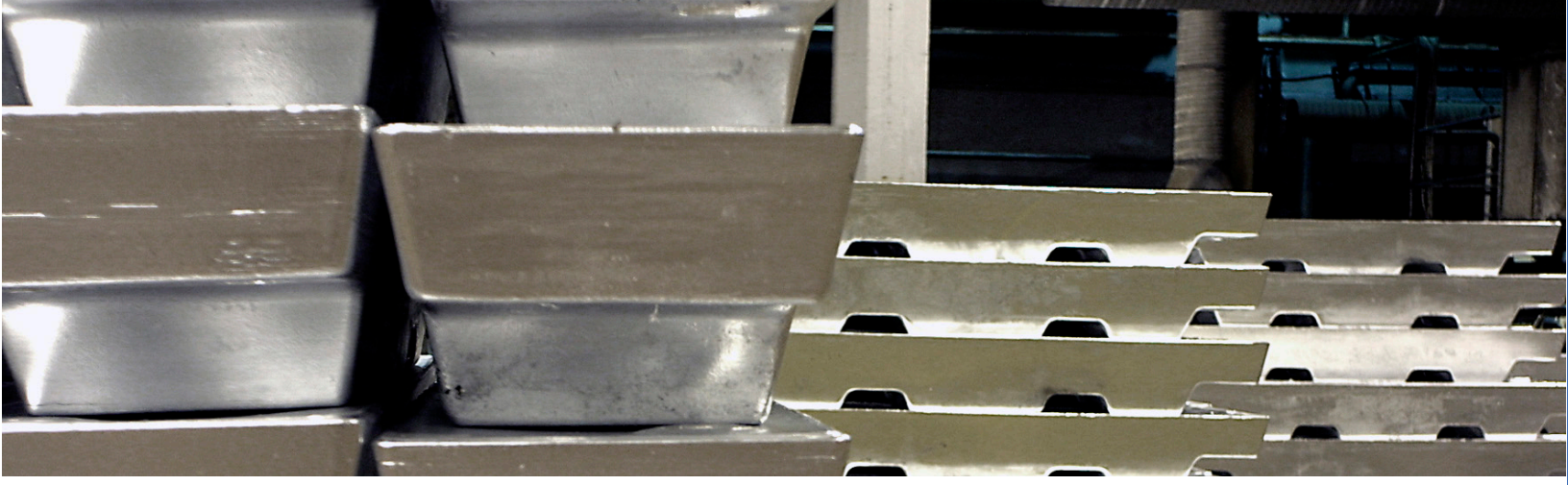
Aufgrund natürlicher Erosionsprozesse wird ein kleiner Teil des Zinks in Boden, Gestein und Sediment ständig durch die Umwelt bewegt und transportiert. Regen, Schnee, Eis, Sonnenwärme und Wind lassen zinkhaltige Felsen und Böden erodieren. Wind und Wasser tragen winzige Zinkmengen in Seen, Flüsse und das Meer ein, wo es sich im Sediment sammelt oder weitertransportiert wird. Naturereignisse wie Vulkanausbrüche, Waldbrände, Sandstürme und Gischt tragen gleichfalls zur ständigen Bewegung des Zinks durch die Natur bei. Man schätzt, dass diese natürlichen Zinkemissionen sich jährlich auf 5,9 Millionen Tonnen belaufen.[3]

Die menschlichen Aktivitäten tragen nicht zur Veränderung der auf der Erde vorhandenen Gesamtzinkmenge bei. Aber Bergbau, Güterproduktion und die Nutzung von Zink führen dazu, dass es durch Emissionen in die Atmosphäre, in Boden und Wasser zu Umverteilungen von Zink kommen kann. Diese werden als anthropogene Emissionen bezeichnet. Sie machen nur einen Bruchteil des gesamten Kreislaufs des Zinks durch Erosion, Gischt, Vulkanausbrüche usw. aus. [4]

Zu den potenziellen Quellen für anthropogene Zinkemissionen gehören: die Produktion von Zink und die Verarbeitung zu Produkten; Emissionen aus Kraftwerken, Haushalten und aus Industriequellen, die keinen Bezug zur Zinkindustrie haben, sowie bestimmte Zinkanwendungen, bei denen Korrosion oder Abrieb zu geringen, dispersiv verteilten Zinkeinträgen in die Umwelt führen können.

Global betrachtet ist der Einfluss des natürlichen Zinkkreislaufs auf die Umwelt viel bedeutsamer als der von menschlichen Aktivitäten herrührende. Auf lokaler Ebene können jedoch anthropogene Emissionen unter besonderen Bedingungen höher liegen.

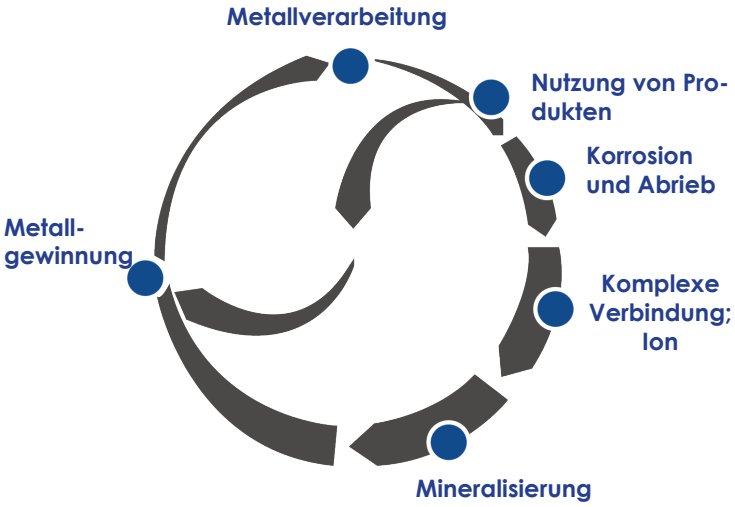




Der Umweltkreislauf von Zink

Das aus natürlichen und anthropogenen Quellen in die Umwelt abgegebene Zink folgt einem Zyklus (Abb. 1), bei dem Zink aus mineralischen Erzvorkommen durch Extraktions- und Raffinationsprozesse von seinem mineralischen Zustand (meist Sphalerit oder Zinkblende: Zinksulfid (ZnS)) in den metallischen Zustand umgewandelt wird. Der größte Teil dieses Metalls wird über einen langen Zeitraum hinweg in stabilen Metallanwendungen eingesetzt. Am Ende der Nutzungszeit wird Zink wiederverwertet und recycelt. Metallisches Zink, das der Witterung ausgesetzt wird, kann korrodieren, was zu einer langsamen Abgabe kleiner Zinkmengen an die Umwelt führt.[5]

Abbildung1: Der Zinkkreislauf



Metallisches Zink wird auch zu Zinkverbindungen verarbeitet (z.B. Zinkoxid, Zinkchlorid, Zinkphosphat), die ein breites Anwendungsspektrum haben. Diese Anwendungen können ebenfalls in geringem Umfang zu diffusen, anthropogenen Zinkemissionen führen. So wird Zinkoxid beispielsweise in Kosmetika und Medikamenten verwendet. Durch die tägliche Körperpflege sowie durch menschliche Ausscheidungen gelangt ein Teil des Zinks zurück in die Umwelt.

Während der Produktions- und Nutzungsphase von Zink können sich Zinkverbindungen mit unterschiedlicher Löslichkeit bilden und in die Umwelt abgegeben werden. Die emittierten Mengen hat die Zinkindustrie in den vergangenen Jahrzehnten durch technische Innovationen und Umweltschutzmaßnahmen stark reduziert.

Neben diesen mit menschlicher Aktivität verbundenen Emissionen gibt es auch den natürlichen Zinkkreislauf, der durch natürliche Verwitterungs- und Erosionsprozesse zustande kommt. Durch den natürlichen Zinkkreislauf und anthropogene Emissionen wird eine Vielfalt von Zinkverbindungen in der Umwelt mobilisiert.

Sobald Zink mobilisiert ist, geht es Wechselwirkungen mit Wasser, Sediment und Boden ein. Letztendlich bestimmt die Verteilung des Zinks durch umweltdynamische Prozesse auf diese Kompartimente den endgültigen Verbleib des Zinks, d.h. in welcher Form das Metall schließlich in der Umwelt vorliegt. Die Mehrheit des Zinks wird hierbei zu einer stabilen chemischen Form zurückkehren, dies ist meist Zinksulfid (ZnS), aus dem es ursprünglich durch Bergbau gewonnen wurde. Diese „Mineralisierung“ zurück zur stabilen chemischen Form schließt den “natürlichen Zinkkreislauf.”

In diesen „ursprünglichen“ Verbindungen hat das darin enthaltene Zink eine sehr geringe Löslichkeit und kann von Organismen kaum aufgenommen werden (geringe “Bioverfügbarkeit”). Wenn man nun vermutete Risiken durch das Vorhandensein von Zink in der Umwelt bewerten möchte, so liegt der Fokus weniger auf den stabilen ‘Anfangs-’ und ‘End-’Phasen, sondern eher auf den komplexen Interaktionen zwischen gelöstem Zink und den verschiedenen Umweltkompartimenten, in denen Zink für die Aufnahme durch Organismen ‘bioverfügbar’ ist.

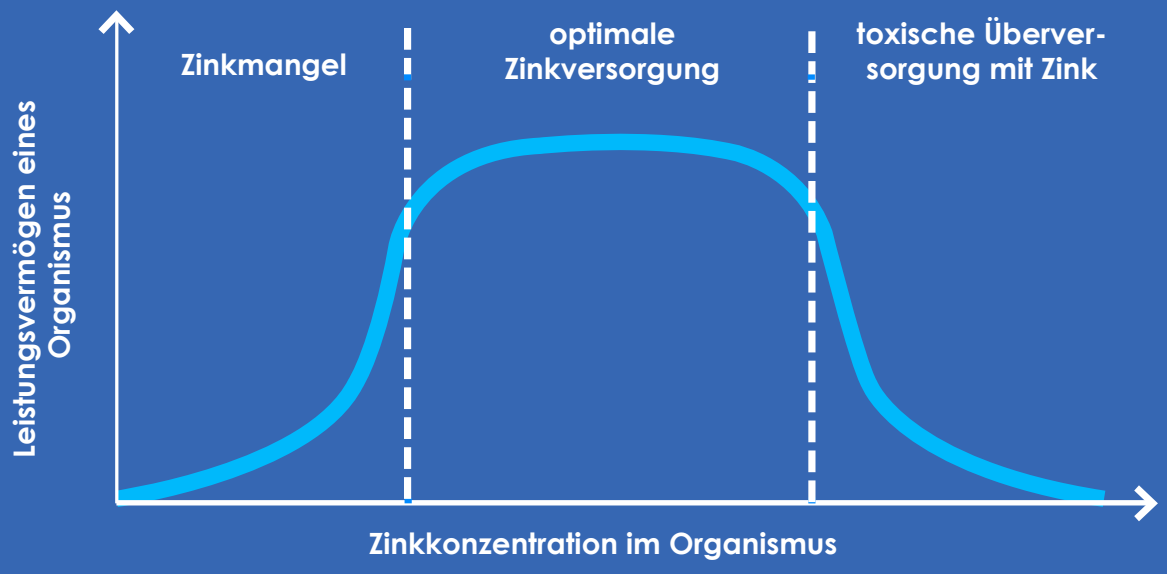
Die umweltbezogene Risikobewertung konzentriert sich auf die Beurteilung der bioverfügbaren Fraktion in der Umwelt und damit nur auf einen kleinen Teil der gesamten Zinkmenge, die sich im globalen Kreislauf bewegt.

Wirkung von Zink in der Umwelt

Der Umwelteinfluss von Zink – und aller essenziellen, das heißt lebenswichtigen Elemente – kann nicht auf dieselbe Weise bewertet werden wie der von synthetischen, also künstlich vom Menschen hergestellten chemischen Verbindungen. Zink kommt natürlich in der Umwelt vor und es ist unmöglich, es aus dieser zu entfernen. Das Erreichen eines solchen Ziels würde letztlich auf Grund der Essenzialität von Zink sogar zu schädlichen Auswirkungen auf das gesamte Ökosystem führen. Mit anderen Worten, ‘weniger’ ist in diesem Fall nicht ‘besser’.

Für essenzielle Elemente sind die Umweltauswirkungen komplexer als bei nichtessenziellen Stoffen. Dies liegt an der natürlichen Fähigkeit eines Organismus zur Regulierung (Aufnahme und Ausscheidung) und Einhaltung eines bestimmten Gleichgewichtszustands. Die Organismen haben im Laufe der Evolution Mechanismen entwickelt, mit denen sie ihren Bedarf unabhängig von der äußeren Konzentration decken können. Sie regeln die Konzentration lebenswichtiger Elemente auf ein konstantes inneres Niveau. Dies bedeutet, dass nur in Umweltbereichen, die Zink in sehr hohen Konzentrationen aufweisen, und in solchen mit sehr niedrigen Konzentrationen, unerwünschte Effekte auftreten können. Der Bereich zwischen dem Minimum und dem Maximum wird oft als das optimale Fenster der Essenzialität oder auch als „Wohlfühlkurve“ bezeichnet (Abbildung 2).[6]

Abbildung 2: Jeder Organismus hat einen optimalen Konzentrationsbereich, innerhalb dessen er seinen inneren Zinkspiegel regulieren kann, so dass sein Bedarf an lebenswichtigem Zink gedeckt wird.





Der Umwelteinfluss von Zink – und aller essenziellen, natürlich vorkommenden Elemente – kann nicht auf dieselbe Weise bewertet werden wie der synthetisch hergestellter, chemischer Verbindungen.

Bioverfügbarkeit von Zink

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich die Risikobewertung für Metalle maßgeblich verändert. Sie schließt nun Konzepte der Bioverfügbarkeit ein. Als „bioverfügbar" bezeichnet man den Teil eines Metalls, der auch tatsächlich von Organismen aufgenommen und verarbeitet werden kann. Bei Zink ist dies üblicherweise das nicht-komplexierte, freie Ion (Zn^{2+}). Da Zink jedoch immer mit den verschiedenen Bestandteilen von Wasser, Boden und Sediment in Wechselwirkung tritt, ist es in vielen unterschiedlichen Formen (Komplexen anzutreffen (Abbildung 3). Nur ein kleinerer Anteil liegt als bioverfügbares Zn^{2+} Ion vor. Und nur dieser Teil darf bei der Risikobewertung berücksichtigt werden.

In Wasser wurden Zinkkonzentrationen bislang auf Basis der gesamten oder der gelösten Fraktion betrachtet. Als gelöst gelten dabei alle Komplexe, die einen 0,45-Mikrometer-Filter passieren. Aber selbst nach einer Filterung im mikroskopischen Bereich enthält die gelöste Fraktion neben dem freien Ion noch viele weitere, nicht bioverfügbare Zinkkomplexe. Der bioverfügbare Anteil hängt von den Umgebungsbedingungen ab:

Ein Anstieg des pH-Werts, der Alkalinität oder der Menge an natürlichen organischen Bestandteilen kann beispielsweise dazu führen, dass die Bioverfügbarkeit von Zink durch weitere Komplexierung verringert wird. In ähnlicher Weise kann die Bioverfügbarkeit von Zink auch durch Konkurrenz zu anderen positiv geladenen Ionen (Kalzium, Magnesium, Natrium usw.) sinken.

Die Abschätzung des bioverfügbaren Anteils von Zink in Sedimenten und Böden erfolgt grundsätzlich nach einem ähnlichen Prinzip wie für das Kompartiment Wasser. Jedoch sind hierbei zusätzliche Rahmenbedingungen zu berücksichtigen: In Sedimenten neigt Zink zur Komplexbildung mit Eisen- und Manganoxiden (Mineralen) oder mit organischen Stoffen. In anaeroben Sedimenten reagiert Zink mit Sulfiden.[7]

In Böden wird Zink stark an Mineralphasen gebunden (Adsorption an Oxide, Kieselsäure, Karbonat, Lehmpartikel) sowie an organische

Stoffe. Die Neigung zur Adsorption scheint mit steigendem pH-Wert zuzunehmen.[8] Zusammenfassend kann man feststellen, dass Zink in Sedimenten und Böden bevorzugt Komplexe bildet, wodurch seine Bioverfügbarkeit und damit auch seine potenzielle Toxizität für Organismen abnimmt.

Die Bioverfügbarkeit von Zink hängt stark von komplexen Wechselwirkungen mit der Umwelt und den dort herrschenden Bedingungen ab. Um die vielen Interaktionen zwischen Zink und den Umweltbedingungen zu verstehen, wurden Modelle entwickelt, mit deren Hilfe standortspezifische Gegebenheiten berücksichtigt und der jeweils bioverfügbare Anteil von Zink berechnet werden kann. Eines der Modelle, mit denen man den bioverfügbaren Anteil von Zink berechnen kann, ist beispielsweise das Biomet Modell, das unter http://bio-met.net/ frei genutzt werden kann. Umweltqualitätsstandards für Zink werden heute normalerweise nicht mehr in einem einzigen Wert ausgedrückt, sondern sie variieren in Abhängigkeit von den lokalen Rahmenbedingungen wie z.B. der Wasserhärte oder Menge organischer Bestandteile.

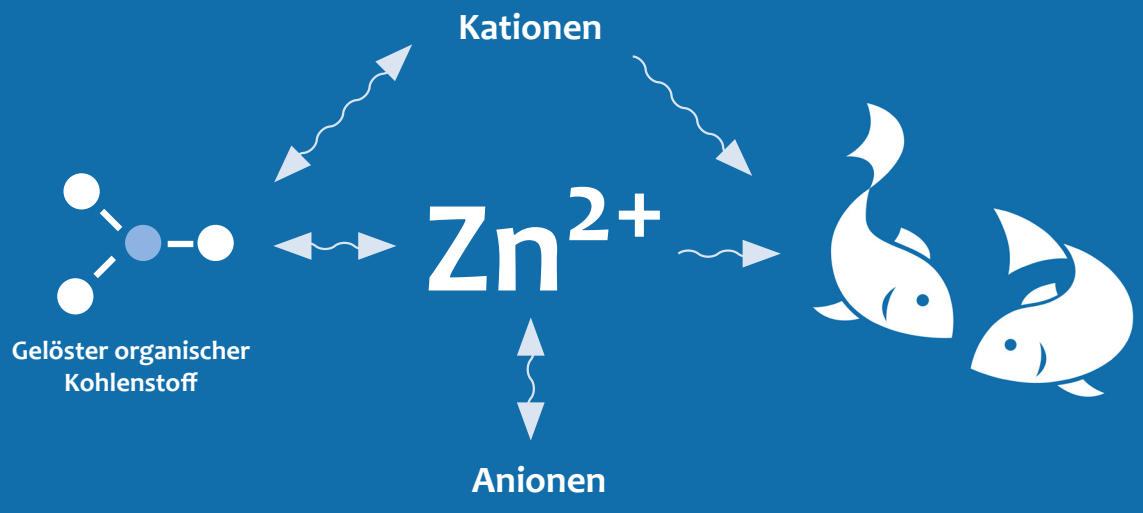
Risikomanagement

Ziel eines jeden Risikomanagements im Umweltbereich ist es, sicherzustellen, dass Umweltqualitätsstandards eingehalten bzw. unterschritten werden. Zinkkonzentrationen in der Umwelt rühren nicht nur von der Zinkproduktion und der Verwendung von Zink in Produkten her, sondern auch aus natürlichen Quellen wie dem natürlichen Zinkgehalt in Boden und Gestein (natürliche Hintergrundkonzentration) sowie aus anderen industriellen Quellen, bei denen Zink als natürliches Element in den Rohmaterialien vorkommt und z.B. bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe emittiert wird.

Die Risikobewertung für Zink, die die EU im Rahmen der Altstoffverordnung in 2008 abgeschlossen hat, ergab selbst bei Einsatz des gewählten, konservativen Bewertungsmodells, dass die derzeitigen Anwendungen von Zink und Zinkverbindungen für sich genommen nicht zu Überschreitungen der Umweltqualitätsstandards in Europa für Zink in Gewässern führen. In der regionalen Betrachtung wurden für Böden keine durch Zink verursachten Risiken festgestellt.[9], [10] Darüber hinaus wurde festgestellt, dass bei der Festlegung von Umweltqualitätsnormen für Zink zukünftig die Bioverfügbarkeit berücksichtigt werden soll.

Im Lauf der letzten Jahrzehnte wurden zusätzlich Zinkemissionen aus Zinkherstellungs- und Verarbeitungsanlagen durch Verfahrensverbesserungen und den Einsatz effizienter Techniken zur Emissionsminderung stark reduziert.

Abbildung 3. Chemische und biologische Wechselwirkungen, die die Bioverfügbarkeit von Zink im Wasser beeinflussen





Schlussfolgerungen

Für eine Umwelt-Risikobewertung von Zink ist ein wissenschaftlich basierter Ansatz, der die Bioverfügbarkeit berücksichtigt, unbedingt erforderlich. Nur so kann man dem natürlichen Vorkommen von Zink einerseits und seiner Bedeutung als lebenswichtiges Spurenelement für Menschen, Tiere und Pflanzen andererseits gerecht werden. Nur über die Bioverfügbarkeit kann die Vielzahl der Wechselwirkungen von Zink mit seiner Umgebung und damit seine Wirkung auf die darin lebenden Organismen angemessen abgebildet werden.

Verteilung, Transport und Auswirkungen (Bioverfügbarkeit) von Zink in Wasser, Sediment und Boden hängen weitgehend von standortspezifischen chemischen und physikalischen Eigenheiten der jeweiligen Umgebung ab. Weitere Einflussfaktoren sind z.B. Alter, Größe oder Expositionsvorgeschichte der untersuchten Organismen. Eine Umweltrisikobewertung von Zink muss diese Faktoren berücksichtigen, um aussagekräftig zu sein.

In Studien, in denen der aktuelle Wissensstand zum Verhalten von Zink in der Umwelt berücksichtigt wurde, wird festgestellt, dass die modernen Zinkanwendungen nur vernachlässigbare Mengen an bioverfügbarem Zink an die Umwelt abgeben und deshalb auch nur ein geringes Potenzial für Umweltbelastungen haben. [11]

“Die Gesamtkonzentration eines lebenswichtigen Spurenelements wie Zink allein ist kein Maß für seine Bioverfügbarkeit oder seine Toxizität.”

- International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Health Criteria for Zinc



Fallstudie: Zum Verständnis der Quellen für Zinkkonzentrationen und Zinkkreisläufe im Flussbecken des Rheins

Wenn Messungen darauf hinweisen, dass Umweltqualitätsstandards an bestimmten Standorten nicht eingehalten werden, werden von den Aufsichtsbehörden Risikominderungsstrategien für diese Standorte entwickelt. Immer wieder zeigt sich jedoch, dass dabei aktuelle wissenschaftliche Erkenntnisse zur Risikobewertung von Metallen wie z.B. Bioverfügbarkeitsmodelle nicht angewendet werden. Dadurch werden ungerechtfertigt vermeintliche Risiken identifiziert, die voreilig offensichtlichen Zinkanwendern wie Verzinkungsbetrieben oder dem Einsatz von Zinkblech im Baubereich zugeschrieben werden.

Um ein Verständnis dafür zu entwickeln, ob und in welchem Maße heutige Zinkprodukte und Emissionsquellen zu Umweltbelastungen in städtischen Wassereinzugsgebieten beitragen, haben Wissenschaftler der Universität Osnabrück in Deutschland die Situation im Rhein ausführlich untersucht. Von 2006-2009 wurden Zinkfrachten aus verschiedenen Emissionsquellen einschließlich solcher natürlichen (z.B. geologischen) und anthropogenen (z.B. Zinkbetrieben bzw. –anwendungen) Ursprungs in Einzugsgebieten des Rheins identifiziert und quantifiziert. Dabei kam das GREATER (Geo-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers)-Modell zum Einsatz. GREATER erlaubt die regionale Expositionsbewertung für europäische Flüsse.

In der Studie wurde nachgewiesen, dass die heutigen Anwendungen von Zink in den untersuchten Regionen nicht zu Wasserqualitätsproblemen beitragen und dass Überschreitungen des Umweltqualitätsstandards (EQS) vor allem das Ergebnis natürlicher Hintergrundkonzentrationen und historischer Bergbauaktivitäten sind. Dagegen ergab die Studie, dass die heutigen Industriebetriebe und Zinkanwendungen nur in vernachlässigbarem Umfang zu Zinkemissionen im Rhein beitragen. [11]





Quellenverzeichnis

1. Hambidge, K. M. und Krebs, N. F. (2007). “Zinc Deficiency: A Special Challenge”. J. Nutr. 137 (4): 1101–5.

2. UN COMMISSION ON LIFE-SAVING COMMODITIES FOR WOMEN AND CHILDREN Commissioners‟ Report September 2012 (http://www.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/Final%20UN%20Commission%20Report_14sept2012.pdf)

3. Richardson GM. (2001). Critical Review on Natural Global and Regional Emissions of Six Trace Metals to the Atmosphere. Final Report Submitted to International Lead Zinc Research Organization (ILZRO), International Copper Association (ICA), and Nickel Producers Environmental Research Association (NiPERA).

4. Klee RJ, Graedel TE. (2004). Elemental Cycles: A Status Report on Human or Natural Dominance. Annual Review of Environmental Resources 29:69–107.

5. Odnevall Wallinder I, Bertling S, Leygraf C. (2004). Environmental interaction of copper and zinc released from building materials as a result of atmospheric corrosion. Metall 58:717-720.

6. Rainbow PS, Dallinger R. (1993). “Metal uptake, regulation, and excretion in freshwater invertebrates.” In: Dallinger R, Rainbow PS (eds.), Metals in invertebrates, SETAC publication, Lewis Publishers, S. 119-131.

7. Di Toro DM, McGrath JA, Hansen DJ, Berry WJ, Paquin PR, Mathew R, Wu KB, Santore RC. (2005). “Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: Methodology and initial application.” Environmental Toxicology and Chemistry 24:2410-2427.

8. Smolders E, McGrath SP, Lombi E, Karman CC, Bernhard R, Cools D, Van Den Brande K, Van Os B, Walrave N. (2003). “Comparison of toxicity of zinc for soil microbial processes between laboratory-contaminated and polluted field soils.” Environmental Toxicology and Chemistry 22:2592-2598.

9. “ZINC METAL Part I – Environment CAS-No.: 7440-66-6 EINECS-No.: 231-175-3 RISK ASSESSMENT Final report, May 2008”, European Commission, Joint Research Centre, ISBN 978-92-79-17540-4.

10. IP.A. Van Sprang et al: “Environmental risk assessment of zinc in European freshwaters: A critical appraisal”, Science of the Total Environment 407 (2009) 5373–5391.

11. Hueffmeyer N, Klasmeier J, Matthies M. (2009). Geo-referenced modeling of zinc concentrations in the Ruhr river basin (Germany) using the model GREAT-ER. Science of the Total Environment 407: 2296-2305.

Initiative Zink Service GmbH

Hansaallee 203 · 40549 Düsseldorf

Telefon: 02 11/941906-75
E-Mail: info@zink.de

In co-operation with the

International Zinc Association: Brussels • Delhi • Durham • Johannesburg • Lima • Shanghai
Tel: +32 2 776 00 70 Fax: +32 2 776 00 89 Email: contact@zinc.org

Für weitergehende Informationen besuchen Sie bitte: www.zinc.org/environment