

Schwerpunktthema: Platin in Umweltkompartimenten (siehe UWSF 3/97, S. 147 ff)

Im Rahmen dieses Schwerpunktthemas erscheint in UWSF 5/97 der folgende Beitrag:

- Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden

Autoren: Marijan Cubelic, Richard Pecoroni, Jörg Schäfer, Jörg-Detlef Eckhardt, Zsolt Berner, Doris Stüben, Institut für Petrographie und Geochemie (IPG), Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe

Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser

Emission von Platingruppenelementen (PGE) aus Kfz-Abgaskatalysatoren*

¹Fathi Zereini, ²Friedrich Alt, ¹Kai Rankenburg, ¹Jörg-Magnus Beyer, ³Sabine Artelt

¹Institut für Mineralogie der J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Georg-Voigt-Str. 16 D-60054 Frankfurt

²Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Bunsen-Kirchhoff Str. 11, D-4139 Dortmund

³Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, Nikolai-Fuchs-Str. 1, D-30625 Hannover

Korrespondenzautor: Fathi Zereini

*Prof. Dr. Hans Urban zum 60. Geburtstag gewidmet

Zusammenfassung

Erhöhte Platin-, Rhodium- und Palladium-Konzentrationen in Umweltproben aus der Umgebung von Straßen weisen auf Kraftfahrzeuge mit Abgaskatalysator als Emissionsquelle hin. Der Studie zufolge emittieren pro Katalysator ca. 270 ng/km Platin, wobei die Emission der Platinmetalle überwiegend in partikulärer Form durch mechanischen Abrieb des Katalysatormaterials erfolgt. Die Analyse verschiedener Umweltkompartimente verweist auf die geringe Löslichkeit von Platin und Rhodium unter atmosphärischen Bedingungen.

Die ermittelten Daten sollen dazu dienen, weitere Konzentrationsveränderungen dieser Elemente zu verfolgen und gleichzeitig die Auswirkungen von Platinmetall-Emissionen auf die Umwelt kurz- und langfristig einzuschätzen.

Schlagwörter: Boden; Kfz-Abgaskatalysatoren; Platinmetall-Emissionen; Schlamm; Staub; Straßenkehrgut; Wasser

Abstract

The Distribution of the Platinum Group Elements (PGE) in the Environmental Compartments of Soil, Mud, Roadside Dust, Road Sweepings and Water:

Emission of the Platinum Group Elements (PGE) from Motor Vehicle Catalytic Converters

The growing use of catalytic converters for exhaust control in automobiles leads to increasing emissions of platinum-group elements (PGE) into the environment. Measurements of soil, mud, dust and sweepings along roadsides were undertaken at

the Institute of Geochemistry to quantify these emissions of platinum, rhodium and palladium.

When compared to normal geochemical background values, the results reveal elevated PGE concentrations in the vicinity of roads, especially for platinum. An observed positive correlation between the amounts of PGE and the density of traffic provides an indication for the source as stemming from the mechanical abrasion of the materials in catalytic converters. The analysis of various environmental compartments reveals a slight solubility of platinum and rhodium under atmospheric conditions.

The data thus obtained will serve to help in monitoring the future developments and as an aid for assessing the long and short-term effects of platinum emissions on the environment.

Keywords: Dust, road sweepings; motor vehicle exhaust catalysts; mud; platinum emission; soil

1 Einleitung

Zu den Platingruppenelementen (PGE) gehören die Metalle Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium und Osmium. Ihren Gehalt in der Erdkruste gibt WEDEPOHL (1995) mit 0.4 µg/kg für Pt und Pd, für Ru 0.1 µg/kg, für Rh 0.06 µg/kg und 0.05 µg/kg für Os und Ir an. Seit Einführung des Kfz-Abgaskatalysators, mit dem seit den achtziger Jahren Kraftfahrzeuge in der Bundesrepublik ausgestattet wurden, sind diese Metalle Gegenstand des öffentlichen Interesses.

So werden im "Drei-Wege-Katalysator" mit Lambdasonde Autoabgase zu mehr als 90 % von Schadstoffen (Stickstoffoxide, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen) gereinigt. Dennoch kam es zu einer kontroversen Diskussion über mögliche Nachteile dieser Technologie auf die Umwelt.

Im Abgaskatalysator werden die Elemente Platin, Palladium und Rhodium verwendet, wobei Platin im Pt-Rh-Katalysator mit dem Verhältnis 5 : 1 bei ca. 1.5 g/l Hubraum mengenmäßig dominiert. Seit 1993 bietet die Industrie als Alternative zum klassischen Pt-Rh-Katalysator einen Drei-Wege-Katalysator auf der Basis von Palladium und Rhodium an, dessen Pd/Rh-Verhältnis 5 : 1 bei ca. 2 g/l Hubraum beträgt.

BÄRTSCH & SCHLATTER (1988) und ROSNER & HERTEL (1986) stellten in einer Literaturstudie alle verfügbaren Daten in bezug auf Pt-Emissionen aus Abgaskatalysatoren und ihre ökologischen Konsequenzen zusammen. In Prüfstandversuchen wurde festgestellt, daß durch mechanische Beanspruchung des Katalysatormaterials, d.h. durch Temperaturerhöhung und Erschütterungen, Platin freigesetzt wird (KÖNIG et al. 1992). SCHLÖGL et al. (1987) konnten in den partikulären Emissionen neben metallischem Platin auch die Existenz kleiner Anteile von Platin in vierwertiger Form, wahrscheinlich oxidisch, nachweisen. Fahrzeuge mit Drei-Wege-Katalysator emittieren pro Katalysator ca. 2 bis 78 ng/km Platin (KÖNIG et al. 1992; INACKER & MALESSA 1991). Nach KNOBLOCH (1993) liegt die Emissionsrate von Platin bei Stadtzyklusbetrieb um den Faktor zwei bis drei höher als bei Betrieb mit konstanter Geschwindigkeit.

Erste Hinweise auf das Vorhandensein von Platin, Rhodium und Palladium in Bodenproben in der Umgebung stark befahrener Straßen zeigen die Untersuchungen von URBAN et al. (1991), ZIENTEK (1992) und ZEREINI et al. (1993, 1994a). Die Konzentrationen von Pt, Rh und Pd sind dem zufolge anthropogener Herkunft und stehen im Zusammenhang mit Emissionen aus Kfz-Abgaskatalysatoren. Ebenso lassen Untersuchungen von Straßenstäuben einen Anstieg der Pt-Gehalte erkennen (HODGE & STALLARD 1986; ALI et al. 1993; WEI & MORRISON 1994). Bei der Untersuchung von Klärschlammasche fanden HELMERS et al. (1994) einen kontinuierlichen Anstieg der Pt-Konzentrationen nach 1987, die sie auf Emissionen aus Kfz-Abgaskatalysatoren zurückführen.

Im Rahmen des interdisziplinären Forschungsprojekts "Ökologische Zukunftsforschung" der Hessischen Landesregierung wird das geochemische Verhalten von PGE-Emissionen anthropogener Herkunft in der Biosphäre untersucht. Ziel der Untersuchungen ist es, die Platinmetall-Emissionen, die im wesentlichen in Prüfstandversuchen ermittelt wurden, unter realen Verkehrsbedingungen abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurden Boden-, Schlamm-, Straßenstaub-, Straßenkehrgut- und Wasserproben aus Entwässerungsanlagen von Straßen auf ihre PGE-Konzentrationen untersucht.

2 Probenahme und Analytik

Um die derzeitige PGE-Konzentration und ihre räumliche Verteilung in Böden zu erfassen, wurden entlang folgender Autobahnstrecken systematisch Proben genommen:

- Frankfurt-Wiesbaden (A66)
- Frankfurt-Darmstadt-Mannheim (A5, A6, A67)

Die Probenahme erfolgte einerseits im Verlauf der Autobahn direkt am Autobahnrand unterhalb der Distanzschutzplanke (bis zu 1 m Entfernung) und andererseits in Querprofilen rechtwinklig zur Autobahn. Bei allen Proben umfaßt die Entnahmetiefe jeweils die oberen Bereiche des Bodens (bis 4 cm). Zusätzlich wurden an ausgewählten Stellen Bohrstockproben entnommen.

Zu den insgesamt 250 Proben gehören neben Bodenproben auch Straßenkehrgut- und Straßenstaubproben aus dem Stadtgebiet Frankfurt am Main und der A5 und A67, Schlammproben aus Absetzbecken der Autobahn A8 und A3 sowie Wasserproben aus Entwässerungsanlagen der A3 und A5.

Die PGE-Bestimmung erfolgte in Boden-, Straßenkehrgut- und Schlammproben innerhalb der Kornfraktion < 2 mm mittels Graphitrohr-AAS (5100 PC der Fa. Perkin-Elmer) nach Voranreicherung mit der Nickelsulfid-Dokimasie (ZEREINI et al. 1994b, 1994c; URBAN et al. 1995). Neben der Dokimasie wurden auch andere Verfahren wie ICP-MS und Voltammetrie (MESSERSCHMIDT et al. 1992) bei der geringen Einwaage von Staubproben und bei Wasserproben eingesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 PGE-Konzentration in Bodenproben

Da die Kenntnis des geogenen Hintergrunds der PGE-Konzentration in Böden für eine Beurteilung von PGE-Einträgen aus Abgaskatalysatoren in die Umwelt von großem Interesse ist, wurde versucht, ihre Konzentration in relativ unbelasteten Böden zu bestimmen. Hierzu boten sich weit entfernt vom Straßeneinfluß liegende Stellen im Frankfurter Stadtwald an und die im Bau befindliche Teilstrecke der A6 bei Schlüchtern. Darüber hinaus wurde das Winter-Streumaterial analysiert, um auch hier einer eventuellen Ursache für die relative PGE-Erhöhung im Umfeld von Straßen nachzugehen.

Bei beiden Entnahmelokalitäten ergab die Analyse der Proben (26 Proben) Pt-Konzentrationen von durchschnittlich 0.9 µg/kg bei einer Variationsbreite von 0.6 bis 1.6 µg/kg, während der Rest der Platingruppenelemente nach der angewandten Methode nicht nachzuweisen waren. Diese Ergebnisse stimmen mit Messungen in Proben von neuen Erdaufschüttungen an verschiedenen Baustellen der A66 überein. Auch im Winterstreumaterial waren PGE-Konzentrationen im meßbaren Bereich des Analysenverfahrens nicht

vorhanden. Demnach kann ein geogener Untergrundwert von ca. 1 µg/kg Platin für "unbelastete" Böden angenommen werden. Dieser Wert ist im Vergleich zur Pt-Konzentration in der Erdkruste (0.4 µg/kg) nach WEDEPOHL (1995) um das Zweifache höher.

In einem Teil der Bodenproben von der A66 sind von den Platingruppenelementen Platin, Palladium und Rhodium in meßbaren Konzentrationen vorhanden, wohingegen Iridium und Ruthenium mit dem angewandten Verfahren nicht

nachgewiesen werden konnten (→ *Tabelle 1*). Den Daten ist zu entnehmen, daß an dieser Autobahnstrecke von den Platingruppenelementen das Platin dominiert. Ausgehend von einem durchschnittlichen geogenen Untergrundwert von ca. 1 µg/kg für Platin, weisen diese Zahlen im Durchschnitt eine zehnfache Anreicherung aus. Damit bestand bereits im Jahr 1990, also ca. 4 Jahre nach Einführung des Drei-Wege-Katalysators, eine anomale Pt-Konzentration entlang der untersuchten Autobahn.

Tabelle 1: Durchschnitt und Variationsbreite der PGE-Konzentrationen in Bodenproben (µg/kg; * nicht nachzuweisen)

Bodenproben	Zeitraum der Probenentnahme	Anzahl der Proben	Platin	Palladium	Rhodium
Autobahn Wiesbaden-Frankfurt A66	Oktober 1990-März 1991	71	10(1-87)	2(1-27)	1(1-9)
Autobahn Frankfurt-Mannheim A67	August-Oktober 1994	69	72(7-167)	6(1-47)	18(3-107)
Stadtwald/Frankfurt	Juni 1994	10	1(1-2)	*	*

Die Analyse der Bodenproben, die im Zeitraum August bis Oktober 1994 entlang der A67 Frankfurt-Mannheim entnommen wurden, ergab Platinkonzentrationen, die schon durchschnittlich um das ca. Siebzigfache höher liegen als der geogene Wert. Diese Erhöhung ist auf die Zunahme von Kraftfahrzeugen mit Abgaskatalysator zurückzuführen, da bei der ersten Untersuchung im Jahr 1990 nur ca. 10 % der zugelassenen Kraftfahrzeuge mit Katalysator ausgerüstet waren, während ihre Zahl im Jahr 1994 auf ca. 35 % gestiegen war. Für diese Annahme spricht die relativ vergleichbare Verkehrsmenge auf beiden Autobahnen (A66: 80 000 bis 120 000 Kfz/24h; A67: 60 000 bis 130 000 Kfz/24h; Zählungsstand 1993/94) und die Ähnlichkeit der untersuchten Böden, die terrestrische Kulturosole (s. Bodenkundliche Kartieranleitung von 1994).

Abbildung 1 ist zu entnehmen, daß an der A67 Platin dominiert, gefolgt von Rhodium und Palladium. Eine ähnliche Tendenz besteht an der A66. Die Verteilungskurven oben genannter Elemente entlang der A67 verlaufen überwiegend sprunghaft und verweisen auf eine inhomogene Verteilung der Elemente. Als Ursache kommen mehrere Faktoren in Betracht:

- unterschiedliche Verkehrsmengen zwischen den verschiedenen Autobahn-Anschlußstellen
- klimatisch bedingte An- oder Abreicherung der emittierten Partikel (Regenwasser, Wind)
- die Geländemorphologie (Gefälle, Steigung, Wald, Wiese).

Ferner ist abzulesen, daß entlang der Strecke bei steigendem Platingehalt auch die Rh-Konzentration zunimmt. Es liegt eine signifikante Korrelation mit einer Aussagekraft von 99 % zwischen Platin und Rhodium vor. Dieses Korre-

lationsverhalten deutet daraufhin, daß der überwiegende Teil der PGE-Emissionen durch mechanische Beanspruchung des Katalysatormaterials als Abrieb in die Atmosphäre gelangt.

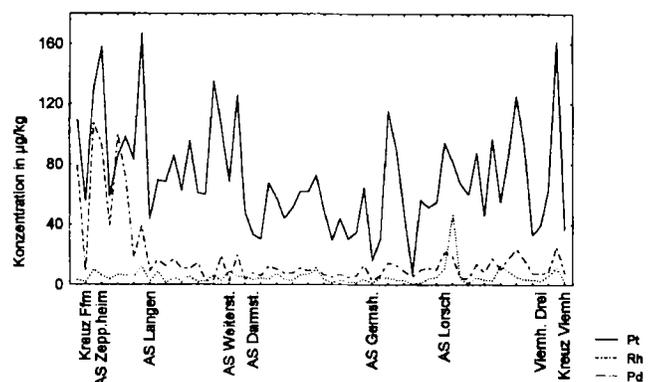


Abb. 1: Verteilung von Platin, Palladium und Rhodium in Bodenproben entlang der Autobahnstrecke A67 Frankfurt - Mannheim

Um Aufschluß über die Verteilung der Platingruppenelemente in Böden zu gewinnen, wurden an der A66 und A67 Proben in Querprofilen rechtwinklig zur Autobahn und Bohrstockproben von 1 m Tiefe entnommen. Es zeigte sich, daß das von Abgas-Katalysatoren ausgestoßene platinhaltige partikuläre Material zu 90 % im Bereich von einem Meter vom Straßenrand direkt an der Oberfläche des Bodens (Bodentiefe bis ca. 4 cm) deponiert wird, wobei die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe abnehmen und ab 20 cm Tiefe mit dem angewandten Analysenverfahren nicht

mehr nachzuweisen sind. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, daß die emittierten Platinmetalle im Boden, wenn überhaupt, eine sehr geringe Löslichkeit haben. Diesbezüglich zeigen experimentelle Arbeiten von ZEREINI et al. (in Arbeit) eine relativ geringe Löslichkeit von Pt und Rh aus Abgaskatalysator-Material in Böden in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Löslichkeit beider Elemente im pH-Bereich zwischen 5 und 7 liegt zwischen 0.02 und 0.05 % bezogen auf die gesamte Elementmenge im Katalysator. Analog dazu berichten ALT et al. (1993) über eine relativ geringe Löslichkeit von Platin in wäßrigen Lösungen von Straßenstaub gegenüber Landstaub. FREIESLEBEN et al. (1993) führten Untersuchungen über die Auflösung von Palladium- und Platinpulver in wäßrigen Lösungen biogener Stoffe durch, denen zufolge Adenosintriphosphat am stärksten lösend auf fein verteiltes Platin wirkt.

In den Querprofilen nehmen sowohl an der A66 als auch an der A67 die Pt-, Rh- und Pd-Gehalte mit zunehmender Distanz vom Autobahnrand ab (\rightarrow Abb. 2 und 3) und sind nach maximal 50 m mit dem angewandten Verfahren nicht mehr meßbar.

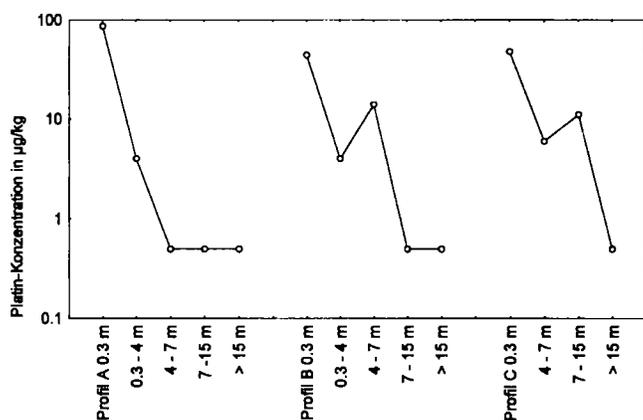


Abb. 2: Platin-Konzentration in Boden-Querprofilen an der Autobahn A66 Frankfurt - Wiesbaden

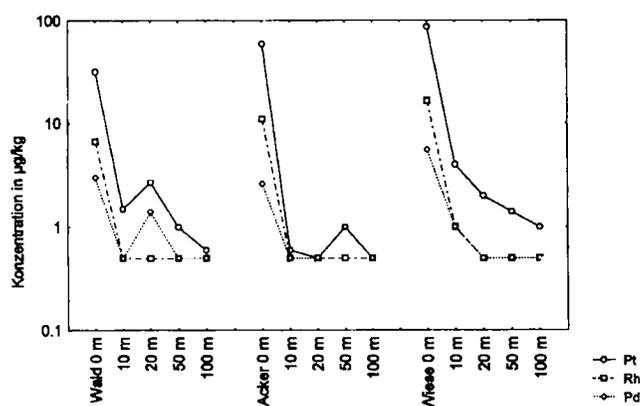


Abb. 3: Konzentration und Verteilung von Pt, Pd und Rh in Boden-Querprofilen an der Autobahn A67 Frankfurt - Mannheim

In den Profilen, die parallel zum Autobahnrand der A67 in drei verschiedenen Bepflanzungsgebieten (Wald, Acker, Wiese) entnommen wurden, treten die höchsten Platingehalte unabhängig von der Profillage direkt unter der Distanzschutzplanke auf, wobei das Wiesenprofil erwartungsgemäß die weiteste laterale Erstreckung aufweist.

3.2 Platingruppenelemente in Schlammproben aus Absetzbecken

Einen weiteren Hinweis auf die Emission und das Verhalten von Platinmetallen erbrachte die Analyse von Schlammproben, die im Februar 1993 aus drei Absetzbecken der A8 im Saarland bei Heinitz, Friedrichsthal und am Autobahndreieck Friedrichsthal entnommen wurden. In diesen Absetzbecken sammeln sich die Abflüsse der Autobahn, wobei der Einzugsbereich eines Beckens ca. 2 km beträgt. Darüber hinaus wurde am Autobahn-Mittelstreifen der A5 in Höhe des Nordwestkreuzes Frankfurt bei Autobahnkilometer 489.2 bis 492.4 jeder einzelne Ablauf-Unterteil beprobt. Diese Ablauf-Unterteile werden von der Autobahnmeisterei im Vierwochen-Rhythmus und nach Bedarf entleert. Jede von den insgesamt 24 Schlammproben repräsentiert den Inhalt eines Ablauf-Unterteils.

In ihnen treten von den Platingruppenelementen Platin und Rhodium in meßbaren Konzentrationen auf, während die Gehalte von Palladium, Iridium und Ruthenium weit unter von 2 µg/kg liegen. Einige Proben weisen jedoch bis zu 50 µg/kg Palladium auf (\rightarrow Tabelle 2).

Die Platin- und Rhodium-Konzentrationen weichen sowohl innerhalb desselben Absetzbeckens als auch in den verschiedenen Lokalisationen stark voneinander ab. Die höchsten Konzentrationen wurden in den Proben aus den Ablauf-Unterteilen von der A5 mit einem Durchschnittswert von 195 µg für Pt und 37 µg/kg Rh ermittelt.

Analog zu den Bodenproben gilt auch hier, daß mit steigendem Platin-Gehalt der Rhodium-Gehalt zunimmt. Platin korreliert mit Rhodium ($r = 0.93$) mit einer Aussagekraft von 99 %, (\rightarrow Abb. 4). Dieses Korrelationsverhalten steht in Einklang mit der Tatsache, daß der Abgaskatalysator beide Elemente enthält und auf diesen als Emissionsquelle hinweist. Aus der Mehrheit der Analysendaten errechnet sich ein Platin/Rhodium-Verhältnis von ca. 5 zu 1, was dem Verhältnis beider Elemente im Drei-Wege-Katalysator gleichkommt. Das spricht dafür, daß die Platinmetall-Emissionen hauptsächlich in Form feiner Partikel erfolgt, bedingt durch mechanischen Abrieb des Katalysatormaterials. Sowohl das Korrelationsverhalten von Platin und Rhodium sowie ihr Verhältnis zueinander läßt darauf schließen, daß sie beim Transport durch Regenwasser und bei ihrer Deposition in den Absetzbecken über eine relativ geringe Löslichkeit verfügen.

Aus einem ungestörten Versickerbecken in der Nähe der A3 ca. 400 m südlich von Autobahn-km 173.5 wurde im

Tabelle 2: Durchschnitt und Variationsbreite der Platin- und Rhodiumgehalte (in $\mu\text{g}/\text{kg}$) in schlammproben

Lokalitäten	Zeitraum der Probenentnahme	Anzahl der Proben	Platin	Rhodium
Heinitz	Februar 1993	2	39(27-51)	9(6-12)
Friedrichsthal	Februar 1993	2	15(10-20)	3(1-5)
Dreieck Friedrichsthal	Februar 1993	2	19(15-23)	4(3-4)
Mittelstreifen A5	September 1994	24	195(30-451)	37(7-73)

Mai 1995 ein Bohrkern von 62 cm Länge und einem Durchmesser von 10 cm gezogen. Er wurde umgehend eingefroren und danach vom Liegenden (unten) zum Hangenden (oben) im Abstand von ca. 5 cm in 12 Scheiben geschnitten.

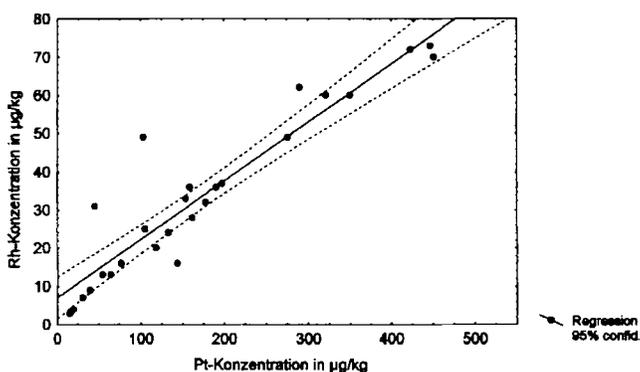


Abb. 4: Korrelation zwischen Platin und Rhodium in Schlammproben ($r = 0.99$)

Seit Mai 1973 sind Teile eines 3 km langen Autobahnabschnitts an dieses Becken angeschlossen (GOLWER & SCHNEIDER 1983). Wenn man davon ausgeht, daß die gelieferte Fracht seit Inbetriebnahme des Beckens bis heute mit der gleichen Geschwindigkeit sedimentiert wurde, ergibt sich für jede Probe (= 1 Scheibe) ein Sedimentationszeitraum von ca. 2 Jahren. Die vorläufigen Ergebnisse zeigen einen relativ konstanten Platin- Rhodium- und Palladiumgehalt in den Proben aus dem Zeitraum von 1973 bis 1989 (\rightarrow Abb. 5). Nach 1989 steigt der Gehalt und erreicht ein Maximum von 93 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Platin im Jahr 1993 bei einem durchschnittlichen Pt/Rh-Verhältnis von 4,6 : 1.

3.3 Platin- und Blei-Konzentrationen in Wasserproben

Die Frage der Löslichkeit von Platin unter atmosphärischen Bedingungen ist im Hinblick auf die Bioverfügbarkeit dieses Elements von maßgeblicher Bedeutung. Anhaltspunkte hierfür liefern Wasserproben aus verschiedenen Straßen-Entwässerungsanlagen.

Um die löslichen Platinanteile zu bestimmen, wurden die

Proben vor der Analyse zentrifugiert und über einen Teflonfilter (Porendurchmesser 0.2 μm) abfiltriert. Da das Analysenverfahren die Zerstörung der organischen Anteile erfordert, wurden die Wasserproben mittels Hochdruckaufschluß (320 $^{\circ}\text{C}$, 130 bar) mit Salpetersäure aufgeschlossen. Anschließend wurden die Proben aufgrund der zu erwartenden niedrigen Gehalte mittels adsorptiver Voltammetrie nach dem Verfahren von MESSERSCHMIDT et al. (1992) auf ihre Platin-Gehalte untersucht.

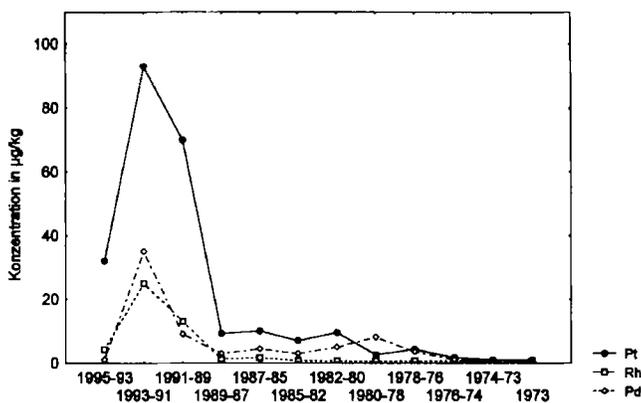


Abb. 5: Konzentration und Verteilung von Pt, Pd und Rh im Bohrkern aus einem Autobahn-Versickerbecken (A3)

Die Analyseergebnisse belegen, daß in den Wasserproben, deren pH-Werte zwischen 5.8 und 6.7 liegen, Platin in löslicher Form in nur sehr geringen Konzentrationen vorhanden ist. Im Vergleich zu Blei - als straßenspezifisches Schwermetall - ist die Löslichkeit durchschnittlich um den Faktor von ca. 39 geringer (\rightarrow Tabelle 3, Seite 198). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Bohrstockproben von der A66 und A67 und verweist auf die geringe Löslichkeit von Platin unter atmosphärischen Bedingungen. Beispielsweise liegt nach LASCHKA & NACHTWEY (1993) der Pt-Gehalt im Trinkwasser der Stadt München unter 0.1 ng/l, während er im Grundwasser zwischen 3 und 38 ng/l und im Regenwasser zwischen 1.4 und 74.5 ng/l variiert. Im Wasser der Ostsee stellten MESSERSCHMIDT et al. (1992b) einen Pt-Gehalt von 2.2 ng/l fest.

Tabelle 3: Konzentration von Platin und Blei in Wasserproben aus verschiedenen Entwässerungsanlagen der A5 und A3

Lokalitäten	pH-Wert	Platinng/Voltammetrie	Bleiµg/IICP-MS
A5(Akm:471.03)	6,4	78	3,1
A5(Akm:471.075)	5,8	15	0,4
A5(Akm:472.875)W.Seite	6,7	32	0,7
A5(Akm:472.875)S.Seite	6,4	28	1,1
A3(Akm:173.5)	6,2	10	0,9

3.4 Platingruppenelemente im Straßenkehrgut

Die Sammlung der Kehrgutproben erfolgte durch die städtische Straßenreinigung mit speziellen Kehrmaschinen im März 1993 an einem einzigen Tag in drei verschiedenen Stadtteilen Frankfurts mit unterschiedlicher Verkehrsmenge. Im Stadtteil N1 arbeiten ca. 30 000 Beschäftigte und die Verkehrsmenge beträgt täglich ca. 31 000 Kfz. Die Stadtteile S2 und G3 sind Wohngebiete mit niedriger Verkehrsmenge. Der Abstand zur letzten Kehrung lag für alle drei Stadtteile nach Aussagen der Straßenreinigung bei ca. 6 Wochen. Ferner wurden im selben Zeitraum Sammelproben von Kehrgut aus zwei Straßen im Stadtgebiet Frankfurt mit unterschiedlicher Geschwindigkeitsbegrenzung (50 und 70 km) und Verkehrsmenge (15 000 und 30 000 Kfz/24h) unter besonderer Berücksichtigung der Bereiche von Straßenkreuzungen und Verkehrsampeln entnommen.

16000 Kraftfahrzeugen ausgesetzt sind. Im Vergleich dazu sind die Gehalte im Kehrgut aus reinen Wohngebieten (Raum S.2 und G.3) relativ niedrig (→ Tabelle 4).

Die hohen Gehalte im Raum N.1 sind vermutlich nicht nur auf die Verkehrsmenge, sondern auf die ständigen Staus vor den Verkehrsampeln in diesem Bereich zurückzuführen, denn das Kehrgut aus Bereichen von Straßenkreuzungen und direkt vor Verkehrsampeln enthält die vergleichsweise höchsten Platin-Konzentrationen. KNOBLOCH (1993) verweist darauf, daß im Prüfstandversuch die Emissionsrate von Platin bei Stadtzyklusbetrieb um den Faktor zwei bis drei höher ist als bei Betrieb mit konstanter Geschwindigkeit.

In den einzelnen Siebfraktionen des Kehrguts ist die Platin-Konzentration unterschiedlich verteilt, erreicht jedoch ihren höchsten Wert in der Feinstfraktion (< 0.025 mm) (→ Abb. 6), was ebenso für Rhodium und Palladium gilt.

Tabelle 4: Durchschnitt und Variationsbreite der Platin- und Rhodiumgehalte (in µg/kg) in Kehrgutproben aus dem Stadtgebiet Frankfurt am Main

Lokalitäten	Zeitraumder Probenentnahme	Anzahl der Proben	Platin	Rhodium
Gewerbegebiet N.1	März 1993	3	35(6-67)	17(10-26)
Wohngebiet S.2	März 1993	3	11(4-23)	2(1-5)
Wohngebiet G.3	März 1993	3	8(6-9)	2(1-2)
Lyoner Straße (50km; 15000Kfz/24h)	März 1993	6	42(15-82)	8(4-19)
Uferstraße (70km; 30000Kfz/24h)	März 1993	6	67(27-117)	12(7-18)

Die Meßergebnisse belegen auch hier die Dominanz von Platin gegenüber Rhodium und Palladium in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Boden- und Schlammproben und bestätigen die Annahme, daß der Abgaskatalysator die Quelle für die erhöhten PGE-Gehalte in der Umwelt darstellt. Die höchsten Pt- und Rh-Gehalte befinden sich im Kehrgut aus Stadtteil N.1, wo zwei sich kreuzende Hauptstraßen einer täglichen Belastung von etwa 17000 und

3.5 Platin-Konzentration in Straßenstaubproben und Spinnweben

Einen abschließenden Hinweis auf die Emission aus Abgaskatalysatoren liefern die Untersuchungen von Straßenstaubproben, in denen Platin, Blei und Cer am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover nach HPA-Aufschluß (KNOBLOCH 1993) mittels ICP-MS nachge-

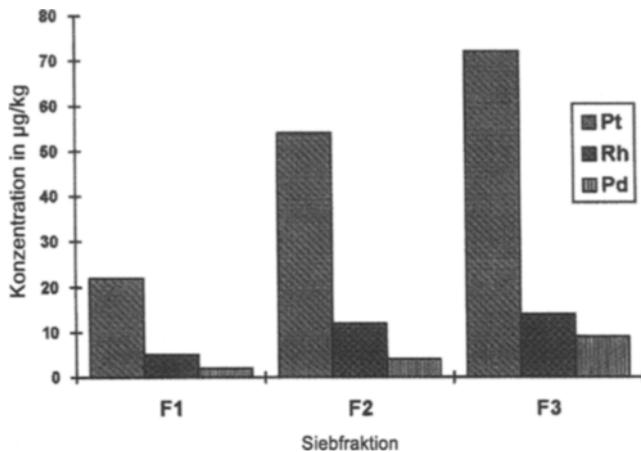


Abb. 6: Konzentration und Verteilung von Pt, Rh und Pd in drei Siebfractionen des Straßenkehrguts. (F1: > 0.63 mm; F2: 0.63 - 0.025 mm; F3: < 0.025 mm)

wiesen wurden. Das Metall Cer ist stets ein Bestandteil des Abgaskatalysators.

Die Stäube wurden von August bis Oktober 1994 im Bankettbereich der A5-A67 vom Frankfurter Kreuz bis zur Ausfahrt Gernsheim und im innerstädtischen Bereich Frankfurts (Straßen, Straßentunnel, Parkhäuser) von verschiedenen Trägern wie Pflanzenblätter, Schutzplanken, Mauervorsprünge usw. gesammelt.

Im Durchschnitt treten die höchsten Platin-Gehalte in

Autobahnstäuben auf, die von den Stadtgebiets- über die Parkhaus- bis zu den Tunnelstäuben abnehmen. Eine ähnliche Tendenz gilt für den Blei-Gehalt, nur das Element Cer bildet eine Ausnahme. Seine höchste Konzentration befindet sich in den Stäuben aus dem Stadtgebiet (→ Tabelle 5). In der Gesamtheit der Staubproben liegt im Durchschnitt eine 4951-fache Konzentrationserhöhung von Blei zu Platin vor.

Um der Frage nachzugehen, inwieweit die Pt-Konzentration von der Beprobungshöhe abhängig ist, wurden Staubproben an einer zweispurigen Straße im Stadtgebiet in zwei unterschiedlichen Ebenen (< 1.5 m und > 1.5 m) von den genannten Trägern entnommen. Ermittelt wurde eine Konzentrationserhöhung von Platin in Stäuben aus dem Sammelbereich < 1.5 m (415 µg/kg) gegenüber dem Niveau von > 1.5 m (138 µg/kg). Diese Tendenz ist sowohl in Staubproben aus Parkhäusern als auch in Tunnelstäuben zu beobachten. Diejenigen Staubproben, die in 20 bis 30 cm Höhe gesammelt wurden, weisen jedoch die höchsten Platinkonzentrationen auf.

Neben Staubproben waren auch Spinnweben Gegenstand der Untersuchung. Nach RACHOLD et al. (1992) sind Spinnweben natürliche Feinstaubsammler, die ohne apparativen Aufwand optimale Möglichkeiten zur Sammlung von Luftstäuben bieten. Sie wurden im März 1993 entlang der Autobahn Frankfurt-Wiesbaden A66 (Verkehrsmenge: ca. 120 000 Kfz/24h) und von der Uferstraße in Frankfurt (Verkehrsmenge: ca. 30 000 Kfz/24h) gesammelt. In beiden Fällen wurden auf einer Strecke von ca. 1 km die dort befindli-

Tabelle 5: Durchschnitt und Variationsbreite der Pt-, Ce- und Pb-Konzentrationen in Straßenstäuben verschiedener Lokalitäten

Lokalitäten	Platinµg/kg	Cemg/kg	Bleimg/kg
AutobahnA67;A5(N8)	308(72-610)	33(23-63)	1457(630-2415)
Stadtgebiet/Frankfurt(N10)	257(37-714)	50(26-92)	1337(172-3345)
Parkhausstäube/Frankfurt(N8)	189(105-271)	30(11-42)	1205(106-6160)
Tunnelstäube/Frankfurt(N2)	141(133-148)	45(18-71)	947(908-985)

chen Sträucher hinter der Distanzschutzplanke (bis zu 2 m Entfernung) bis zu einer Höhe von 1.5 m beprobt. Die Analyse der Spinnweben erfolgte mittels adsorptiver Voltammetrie nach dem Verfahren von MESSERSCHMIDT et al. (1992). Sie ergab eine Platin-Konzentration von 55 µg/kg bei den Spinnweben von der A66, während die aus dem Stadtgebiet eine nur vergleichsweise geringe Konzentration von 7 µg/kg enthielten.

4 Schlußfolgerungen

Die Untersuchungsergebnisse zeigen:

1. Die erhöhten Platinmetall-Konzentrationen in unmittelbarer Umgebung der untersuchten Straßen weisen eindeutig auf mit Abgaskatalysatoren ausgerüstete Kraftfahrzeuge als Emissionsquelle hin. Das Platin/Rhodium-Verhältnis variiert im überwiegenden Teil der un-

tersuchten Proben zwischen 4 : 1 bis 5.3 : 1, was dem Verhältnis beider Elemente im Drei-Wege-Katalysator annähernd entspricht.

- Die Verteilung der Elemente Platin, Palladium und Rhodium entspricht der allgemein bekannten Verteilungsgrenze der durch Kfz-Emissionen bedingten Schwermetallbelastung in der Umgebung stark befahrener Straßen. Die bisherigen Ergebnisse zeigen bereits heute eine anomale Pt-Konzentration in eben diesem Bereich. So ist die Platin-Konzentration entlang der Autobahn Frankfurt-Mannheim bereits durchschnittlich um den Faktor ca. 70 höher, als dies auf der Grundlage des ermittelten geogenen Hintergrundwerts (ca. 1 µg/kg) nach zu erwarten wäre.
- Die Erfassung spezifischer Begleitelemente in Straßenstäuben wie das Metall Cer sowie das Korrelationsverhalten von Platin und Rhodium, als auch ihr Ver-

hältnis untereinander in den Umweltkompartimenten bestätigen die Vermutung, daß durch mechanischen Abrieb des Katalysatormaterials Platinmetalle, gebunden an Partikel unterschiedlicher Größe des Trägermaterials, in die Atmosphäre ausgestoßen werden. Da das Mengenverhältnis der in den Umweltkompartimenten auftretenden Metalle, demjenigen im Drei-Wege-Katalysator relativ gleichkommt, erfahren die emittierten Partikel nach ihrer Ablagerung offensichtlich keine nennenswerte chemische Umwandlung.

Für diese Annahme sprechen die Ergebnisse der Wasserproben, die auf eine sehr geringe Löslichkeit von Platin im Wasser unter atmosphärischen Bedingungen hinweisen. Die Ergebnisse der Bohrstockproben bestätigen dies ebenfalls, da Platin nur in den oberen 20 cm in meßbaren Konzentrationen vorhanden ist.

4. Da zur Zeit der Probenahme (Jahresmitte 1994) nur 35 % der 34 Millionen in Deutschland zugelassenen Kraftfahrzeuge mit Abgaskatalysatoren ausgerüstet waren, ist bei steigender Tendenz in naher Zukunft mit einem Anstieg der Platinmetall-Emissionsrate zu rechnen. Das Analyseergebnis des Bohrkerns aus dem Versickerbecken der A3 vermittelt einen Ausblick auf den zu erwartenden Anstieg der PGE-Konzentration. Wahrscheinlicher ist jedoch ein Anstieg von Palladium gegenüber Platin aufgrund der Neuentwicklung eines palladiumhaltigen Drei-Wege-Katalysator auf der Basis von Palladium und Rhodium. Bei einer durchschnittlichen Belastung von 72 µg/kg Platin, das in einer Distanz von etwa 1 m links und rechts der A67 Frankfurt - Mannheim in einer Bodentiefe von 4 cm verteilt ist, errechnet sich pro Kfz-Abgaskatalysator eine Emissionsrate von ca. 270 ng/km. Diese Platinemission ist weit höher als die im Prüfstandversuch ermittelte Emissionsrate von 2 - 78 ng/km Pt.

Danksagung

Danken möchten wir an dieser Stelle Herrn NACHTWEY von der Bayerischen Landesanstalt für Wasserforschung in München für die Analyse der Wasserproben, Frau KRAPP vom Institut für Geochemie der Universität Frankfurt für ihren steten Einsatz bei der Durchführung der PGE-Analytik und Herrn Prof. Dr. GOLWER vom Hessischen Landesamt für Bodenforschung in Wiesbaden für seine wertvollen Hinweise. Ferner danken wir der Hessischen Landesregierung für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens.

Frau HEINRICH von der Ecomed Verlagsgesellschaft sei gedankt für die Textkorrektur und technische Darstellung dieser Arbeit.

5 Literatur

- ALT, F.; A. BAMBAUER; K. HOPSTOCK; B. MERGLER; G. TÖLG: Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 693-696 (1993)
- BÄRTSCH, A.; C. SCHLATTER: Platinemissionen aus Automobil-Katalysatoren. Schriftenreihe Umweltschutz (Bern). **95**, 1-57 (1988)
- Bodenkundliche Kartieranleitung: E Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung, 4. Aufl. 392 S, Hannover (1994)
- FREIESLEBEN, D.; B. WAGNER; H. HARTL; W. BECK; M. HOLLSTEIN; F. LUX: Auflösung von Palladium- und Platinpulver durch biogene Stoffe. *Z. Naturforsch.* **48b**, 847-848 (1993)
- GOLWER, A.; W. SCHNEIDER: Untersuchungen über die Belastung der unterirdischen Wassers mit anorganischen toxischen Spurstoffen im Gebiet von Straßen. *Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik.* **391** (1983)
- HELMERS, E.; N. MERGEL; R. BARCHET: Platin in Klärschlammasche und an Gräsern. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **6** (3) 130-134 (1994)
- HODGE, V.; M. STALLARD: Platinum and Palladium in Roadside Dust. *Environ. Sci. Technol.* **20**, No. 10, 1058-1060 (1986)
- INACKER, O.; R. MALESSA: Experimentalstudie zum Austrag von Platin aus Automobilabgaskatalysatoren. *Naturwiss.u. Med. Institut an der Univ. Tübingen in Reutlingen* (1991)
- KNOBLOCH, S.: Bestimmung von Platin in katalysiertem Autoabgas mittels ICP-MS. Dissertation Fachbereich Chemie, Universität Hannover, 110 S (1993)
- KÖNIG, H. P.; R.F. HERTEL; W. KOCH; G. ROSNER: Determination of platinum emissions from a three-way catalyst-equipped gasoline engine. *Atmos. Environ.* **26A** (5), 741-745 (1992)
- LASCHKA, D.; M. NACHTWEY: Untersuchungen zum Eintrag von Platin aus Kfz-Katalysatoren in die Umwelt. Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Ergebnisbericht (1993)
- MESSERSCHMIDT, J.; F. ALT; G. TÖLG; J. ANGERER; K.H. SCHALLER: Adsorptive voltammetric procedure for the determination of platinum baseline levels in human body fluids. *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 391-394 (1992)
- RACHOLD, V.; H. HEINRICH; H.-J. BRUMSACK: Spinnweben: Natürlichen Fänger atmosphärisch transportierter Feinstäube. *Naturwissenschaften* **79**, 175-178 (1992)
- ROSNER, G.; R. HERTEL: Gefährdungspotential von Platinemissionen aus Automobilabgas-Katalysatoren. *Staub, Reinhaltung der Luft.* **46**, 281-285 (1986)
- SCHLÖGL, R.; G. INDLKOFER; P. OELHAFEN: Mikropartikelemissionen von Verbrennungsmotoren mit Abgasreinigung; Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in der Umweltanalytik. *Angew. Chem.* **99**, 312-322 (1987)
- URBAN, H.; F. ZEREINI; CH. ZIENTEK: Bodenbelastung durch Platingruppenelemente entlang der Autobahnstrecke A66 Frankfurt/Wiesbaden. *Vereinigung von Freunden und Förderern der J.W. Goethe-Universität Frankfurt (M)*, Jahresbericht 1991, 22-23 (1991)
- URBAN, H.; F. ZEREINI; B. SKERSTUPP; M. TARKIAN: The determination of Platinumgroup-elements (PGE) by Nickel Sulphide Fire-Assay: Coexisting PGE-Phases in the Nickel Sulphide Button. *Fresenius J. Anal. Chem.* **352**, 537-543 (1995)
- WEDEPOHL, K. H.: The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **59**, No. 7, 1217-1232 (1995)
- WEI, C.; G.M. MORRISON: Platinum in road dusts and urban river sediments. *Sci. Total Environ.* **146/147**, 169-174 (1994)
- ZEREINI, F.; C. ZIENTEK; H. URBAN: Konzentration und Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in Böden: Platinmetall-Emission durch Abrieb des Abgaskatalysatormaterials. *UWSF - Z. Umweltchem.Ökotox.* **5** (3) 130-134 (1993)
- ZEREINI, F.; Y. YE; H. URBAN: Untersuchungen zur anthropogenen Kontamination der Umwelt mit Platingruppenelementen (PGE) - "Platinmetall-Emission". *Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen* **78**, 50 (1994a)
- ZEREINI, F.; H. URBAN; H.-M. LÜSCHOW: Zur Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) in geologischen Proben mittels Graphitrohr-AAS nach der Nickelsulfid-Dokimasie.- *Erzmetall* **47**, 45-52 (1994b)
- ZEREINI, F.; B. SKERSTUPP; H. URBAN: A Comparison between the Use of Sodium and Lithium Tetraborate in Platinum-Group Elements Determination by Nickel Sulphide Fire-Assay. *Geostandards Newsletter* **18**, 105-109 (1994c)
- ZIENTEK, C.: Zur Verteilung der Platingruppenelemente (PGE) in Böden entlang der Autobahn A66 Frankfurt-Wiesbaden. *Universität Frankfurt, Diplomarbeit*, 91 S, (1992)