

- [19] D. KNOPPIK; H. SELINGER; A. ZIEGLER-JÖNS: Differences between the flag leaf of a spring wheat cultivar (*Triticum aestivum* cv. Arkas) with respect to the CO<sub>2</sub> response of assimilation, respiration, and stomatal conductance. *Physiol. Plant.* **68**, 451 – 457 (1986)
- [20] S. von CAEMMERER; G. D. FARQUHAR: Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves. *Planta* **153**, 376 – 387 (1981)
- [21] T. D. SHARKEY; I. KATSU; G. D. FARQUHAR; I. R. COWAN: A direct confirmation of the standard method of estimating intercellular partial pressure of CO<sub>2</sub>. *Plant. Physiol.* **69**, 657 – 659 (1982)
- [22] G. D. FARQUHAR; S. von CAEMMERER; J. A. BERRY: A biochemical model of photosynthetic CO<sub>2</sub> assimilation in leaves of C<sub>3</sub> species. *Planta* **149**, 78 – 90 (1980)
- [23] G. D. FARQUHAR; S. von CAEMMERER: Modelling of photosynthetic response to environmental conditions. In: *Encyclopedia of plant physiology*, **12B** (O. L. LANGE; P. S. NOBEL; C. B. OSMOND; H. ZIEGLER, Hrsg.) 549 – 587, Springer, Berlin 1982
- [24] A. ZIEGLER-JÖNS: Gas exchange of ears of cereals in response to carbon dioxide and light, II. Occurrence of a C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> intermediate type of photosynthesis. *Planta* **178**, 164 (1989)
- [25] J. S. GAFFNEY; R. FAJER; G. J. SENUM: An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate production: Use of heavy lipid solvents. *Atmos. Environ.* **18**, 215 – 218 (1984)
- [26] E. J. PELL; E. BRENNAN: Changes in respiration, photosynthesis, adenosine-5'-triphosphate, and total adenylate content of ozonated pinto bean foliage as they relate to symptom expression. *Plant Physiol.* **51**, 378 – 381 (1973)
- [27] M. C. BALL; G. D. FARQUHAR: Photosynthetic and stomatal responses of the Grey Mangrove, *Avicennia marina*, to transient salinity conditions. *Plant Physiol.* **74**, 7 – 11 (1984)
- [28] H. G. JONES: Partitioning stomatal and nonstomatal limitations to photosynthesis. *Plant Cell Environ.* **8**, 95 – 104 (1985)
- [29] K. BARTON; D. KNOPPIK: Einfluß von verschiedenen Ozonkonzentrationen und Expositionsverläufen auf Photosynthese und stomatale Regulationsfähigkeit von Sommer-Weizen. *VDLUFA-Schriftenreihe* **32**, 141 – 146 (1990)
- [30] T. FISEL; A. SCHEINOST: Gaswechselformen zur Untersuchung des Einflusses von Ozon auf Sommerweizen. Diplomarbeit, TU München-Weihenstephan 1988

Eingegangen: 27. Juli 1993  
Akzeptiert: 19. Januar 1994

## Platin in Klärschlammasche und an Gräsern

Eckard Helmers, Norbert Mergel, Reinhold Barchet

Dr. E. Helmers, N. Mergel, Dr. R. Barchet, Chemisches Institut im Amt für Umweltschutz, Staffenbergstr. 81, D-70184 Stuttgart

Korrespondenzautor: Dr. E. Helmers

**Zusammenfassung.** Platin- und Bleigehalte wurden in Gräsern aus Autobahnnahe gemessen. Platin konnte außerdem in Proben von Klärschlammasche retrospektiv bis zum Jahr 1972 bestimmt werden. Der nach 1987 gefundene Anstieg ließ sich auf Pt-Emissionen aus KFZ-Abgaskatalysatoren zurückführen. Die Größenordnung der Emissionsrate von Katalysator-Fahrzeugen konnte aus dem Vergleich mit Blei abgeschätzt werden.

### Abstract.

**Platinum in Ash from Sewage Sludge Incinerators and in Grass**  
Concentrations of platinum and lead were measured in common grass sampled near the Autobahn. Additionally, platinum was determined in spot checks of ash from sewage sludge incinerators to 1972. The increase in Pt levels since 1987 was traced back to releases from automobile catalytic converters. The emission rate of a car equipped with a catalytic converter has been estimated by comparison with Pb.

### 1 Einleitung

Mit der Einführung der katalytischen Abgasreinigung für KFZ in Deutschland im Jahre 1984 entstand eine Diskussion über die Auswirkungen von Platinemissionen auf die Umwelt. Der Abgaskatalysator auf der Basis von Platin und weiteren Platinmetallen hatte sich zuvor seit mehr als zehn Jahren bereits in den USA bewährt und dort der toxikologischen Diskussion standgehalten [1]. Aufgrund differierender Bauweise (Schüttgut-/monolitische Katalysatoren) und eines anderen Fahrverhaltens in Deutschland (höhere Geschwindigkeiten) ist es aber möglich, daß sich die Emissionsraten unterscheiden.

Eine chronische Toxizität von Platin wurde bei Beschäftigten von platinverarbeitenden Betrieben beobachtet [1, 2]. Platin gilt als Allergen [2], wenn auch die Allergisierungspotenz von Platin aus Abgas-Katalysatoren vergleichsweise gering zu sein scheint [1].

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchung von Pflanzenmaterial aus der Nähe der Autobahn ist es, die Auswirkungen der Pt-Emissionen aus Abgaskatalysatoren auf die *belebte* Umwelt näherungsweise abzuschätzen. Während sich im Boden Schwermetalle über Jahre hinweg anreichern können [3], zeigen regenerierbare Pflanzenorgane die aktuelle Belastungssituation auf. Monitoring von Pflanzenmaterial gibt Auskunft über lokale oder überregionale Belastung mit Luftschadstoffen. Die Anreicherung von Metallen in Kulturpflanzen kann über Lebensmittel zu einer Belastung der Konsumenten führen [4]. Der Resorptionsgrad von Schwermetallen beträgt bei der Nahrung etwa 10 – 20 %, bei der Aufnahme über die Lunge dagegen etwa 50 % [5], wobei selbst metallisches Pt bioverfügbar ist [6].

Die Erfassung zeitlicher Trends bei Spurenmetallpegeln ist sowohl für den Analytiker als auch für den Toxikologen von besonderem Interesse. Es liegen jedoch keine älteren vergleichbaren Daten über Plattingehalte von Pflanzen vor.

Schwermetallemissionen aus dem KFZ-Verkehr werden überwiegend im Straßenbereich oder in dessen Nähe partikulär trocken abgelagert. Durch den Regen kommt es anschließend zu einem Weitertransport [7], wobei die Abwässer in das Kanalisationsnetz gelangen [8].

Die Abwässer der Stadt Stuttgart einschließlich des Regenwassers sammeln sich zum größten Teil im Hauptklärwerk Stuttgart-Mühlhausen. Eine Elimination der Schwermetalle erfolgt hier mit hohem Wirkungsgrad durch Anreicherung im Klärschlamm. Die sich anschließende Verbrennung des organischen Anteils läßt Klärschlammmasche zurück. Stichproben hiervon sind seit dem Jahr 1972 archiviert; in ihnen konnte bereits der Rückgang von Blei aus KFZ-Emissionen gut verfolgt werden (eigene unveröffentlichte Daten). Eine Analyse der Platingehalte sollte auch hier Trends aufzeigen.

## 2 Probenahme

### 1. Gräser

Die Probenahme wurde an der A 8 an der südlichen Stadtgrenze Stuttgarts (nördliche Straßenseite) auf einem ebenen Gelände durchgeführt. Zur Gewährleistung möglichst hoher Platinpegel in den Proben wurde diese stark befahrene Autobahn mit ca. 60 000 Fahrzeugen pro Tag (1992) ausgewählt. Am Ort der Probennahme war keine Leitplanke vorhanden.

Die Probennahme fand bis in 10 m Entfernung von der Autobahn auf einer unkultivierten Fläche und darüber hinaus auf einer Streuobstwiese statt. Unter Verwendung von Handschuhen aus Polyethylen (PE) wurden Sprosse der Gramineengattungen *Agropyron*, *Festuca*, *Lolium* und *Poa* (obere Sproßachse mit Blättern) aus dem jeweiligen Entfernungshorizont zu einer Probe vereinigt. Die Proben wurden direkt anschließend gefriergetrocknet. Der Wassergehalt lag zwischen 48,1 und 62,9 %. Die angegebenen Metallgehalte beziehen sich auf Trockengewichte.

Nach der Trocknung wurde das Gras mechanisch zerkleinert. Während dieser teilweisen Homogenisierung verblieben die Proben zur Minimierung von Kontamination in PE-Beuteln. Aus den Sammelproben für die einzelnen Entfernungshorizonte wurden für die Analytik Teilmengen entnommen. Die angegebene Standardabweichung ( $\rightarrow$  Tabelle 1) folgt aus der verbliebenen Inhomogenität der Sammelprobe.

Tabelle 1: Platin in Grasproben aus der Nähe der Autobahn (bezogen auf Trockengewichte)

Entfernung [m] von der Autobahn	Pt [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	
	nach Trockenperiode	nach Regenperiode
0,2	$2,94 \pm 0,85$ (n = 5)	$1,93 \pm 0,42$ (n = 5)
1,5	$1,12 \pm 0,39$ (n = 4)	$1,18 \pm 0,33$ (n = 2)
5	$0,96 \pm 0,21$ (n = 4)	
10	$0,90 \pm 0,37$ (n = 4)	
30	$0,29 \pm 0,17$ (n = 4) <sup>a</sup>	
50	$0,23 \pm 0,12$ (n = 4) <sup>a</sup>	
100	$0,18 \pm 0,06$ (n = 4) <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> Einschließlich jeweils zwei Proben  $< 0,15 \mu\text{g}/\text{kg}$ , die rechnerisch mit  $0,15 \mu\text{g}/\text{kg}$  bewertet wurden

Die Probenahme erfolgte am 31. 07. 1992 nach einer längeren Trockenperiode. Zum Vergleich wurden die ersten beiden Entfernungshorizonte nach mehrtägigem starken Regen am 08. 09. 1992 erneut beprobt.

### 2. Klärschlammmasche

Der durchschnittliche Abwasserzulauf im Hauptklärwerk Stuttgart-Mühlhausen beträgt bei Trockenwetter  $220\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ . Nach mechanischer Vorklärung resultieren aus der Schlammfäulung mit einer durchschnittlichen Reaktionsdauer von 15 Tagen ca. 46 t Trockenmasse täglich. Die biologische Stufe erzeugt täglich ca. 23 t Überschussschlamm (Trockenmasse), das mittlere Schlammalter beträgt hier 8 – 10 Tage. Trotz verschiedener technischer Maßnahmen haben sich die anfallenden Mengen zwischen 1974 und 1992 nicht entscheidend geändert.

Faulschlamm und Überschussschlamm durchlaufen zunächst chargenweise einen Schwefelkieselsäureindicker und anschließend kontinuierlich eine Zentrifuge, jeweils unter Einsatz von kationischen organischen Entwässerungshilfen. Nach thermischer Trocknung auf 50 % Trockenmasse wird das Schlammgemisch in einem Wirbelschichtofen bei etwa  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  verbrannt. Es entstehen täglich ca. 35 t staubförmige Asche, die ein Elektrofilter aus dem Rauchgas abscheidet. Eine Stichprobe der Asche entspricht verfahrensbedingt einer Mischprobe der Ausgangsschlämme über einen Zeitraum von mindestens 10 Tagen, da sowohl die Schlammfäulung als auch die Belebungsstufe als total durchmischte Reaktoren betrachtet werden können.

Von einigen Jahren sind keine Proben erhalten ( $\rightarrow$  Abb. 2), von anderen Jahren (1974, 1984, 1986 – 89, 1991) dagegen mehrere, die vor der Analyse vereinigt wurden.

### 3 Analytik

Die Analytik erfolgte mit Hilfe der voltammetrischen Formazon-Methode. Dieses nachweisstarke Verfahren, das Platingehalte indirekt über einen katalytischen Wasserstoffstrom erfaßt, wird andernorts ausführlich beschrieben [9, 10]. Abweichend hiervon wurde der Aufschluß der Gras- und Ascheproben mit einem Büchi-Digestor 445 im Salzbad bei  $220 - 360 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung von Quarzkolben durchgeführt. Weil die verwendete adsorptive Methode durch organische Restsubstanz gestört wird, ist ein aufwendiger Aufschluß unter Verwendung von Salpetersäure, Perchlorsäure und Schwefelsäure unter anschließendem Abdestillieren mit Salzsäure erforderlich.

Der Blindwert des Grundelektrolyten lag bei 1 – 3 pg, der Aufschlußblindwert erreichte  $14,6 \pm 6,1 \text{ pg}$  ( $x \pm s$ , n = 20). Die Nachweisgrenze für die Grasanalytik wurde mit

$$x \geq x_{\text{blank}} + 3s_{\text{blank}}$$

berechnet. Bei einer Einwaage von 150 – 250 mg ergibt sich eine Nachweisgrenze von  $0,22 - 0,13 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Die Wiederfindung wurde durch Aufstockung von unbelasteten Grasproben getestet und betrug bei einem Soll-Gehalt von  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$   $112 \pm 7 \%$ .

Für die voltammetrischen Messungen wurde der Elektrodenstand VA 663 mit Polarecord E 506/VA Controller E 608 der Firma Metrohm verwendet.

Die Analytik der Grasproben fand innerhalb von vier Monaten nach der Probennahme statt. Um Kontamination zu vermeiden, wurden Klärschlammproben erst nach Abschluß der Grasanalytik untersucht.

Die Einwaagen betrug zur Gewährleistung von Repräsentativität zwischen 60 und 120 mg. Mit Hilfe der Grundelektrolyten erfolgte anschließend eine bis zu 300fache Verdünnung.

Generell wurden Chemikalien mit dem höchsten verfügbaren Reinheitsgrad (suprapur® bzw. p.a.) sowie Wasser aus einer 18M $\Omega$ -Anlage verwendet. Die Analytik erfordert durch den komplizierten Aufschluß einen relativ hohen Zeitaufwand. Platingehalte von Klärschlamm- und Umweltproben konnten deshalb nur stichprobenartig erfaßt werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 1. Gräser

Die ermittelten Platingehalte von Gräsern sind in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Entfernung zur Fahrbahn aufgetragen. In mehr als 10 m Entfernung lagen die Konzentrationen bereits teilweise unter der Nachweisgrenze von 0,15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $\rightarrow$  Tabelle 1).

Am Ort des höchsten Eintrags ist die Variabilität der gefundenen Werte naturgemäß am ausgeprägtesten: in 20 cm Entfernung von der Fahrbahn wurden 1,93 – 3,98  $\mu\text{g}$  Pt je kg Gras gefunden ( $\rightarrow$  Tabelle 1).

Die Grasproben wurden vor der Trocknung nicht gewaschen. Einerseits sollte eine Kontamination der Proben vermieden werden, andererseits wird beispielsweise an der Autobahn geerntetes Getreide auch nicht besonderen Reinigungsprozessen unterzogen.

In einer sehr differenzierten Untersuchung wurde über die Verteilung von *Blei* an und in Blättern von Gras aus der Nähe einer Autobahn berichtet [11]. Hierbei zeigte sich, daß ein Anteil von 65 % des Gesamtbleigehaltes auf der Blattoberfläche lokalisiert war. Hiervon waren wiederum 43 % mit Wasser abwaschbar [11], wobei es sich um einen mechanischen Prozeß handeln könnte.

Nur ein geringer Anteil (2,5 bis 6,9 %) von *Platin* in Staubproben aus verkehrsbedingten Quellen wird von salzsaurer Lösung aufgenommen [12], ist also löslich.

Während die erste Probenahme nach einer mehrwöchigen Trockenperiode durchgeführt wurde, zeigte eine zweite Beprobung nach mehrtägiger Regentätigkeit am gleichen Standort einen Rückgang von 34 % in unmittelbarer Nähe der Fahrbahn. In 1,5 m Entfernung war bereits kein wesentlicher Unterschied mehr feststellbar ( $\rightarrow$  Abb. 1).

Zwei Aussagen scheinen möglich: Erstens kommt es durch Regentätigkeit zu einer *mechanischen* Reinigung der Blätter, die bei dicken Staubschichten am effektivsten ist. Zweitens sollte ein wesentlicher Teil des in den Grasproben gefundenen Platins äußerlich anhaftend sein.

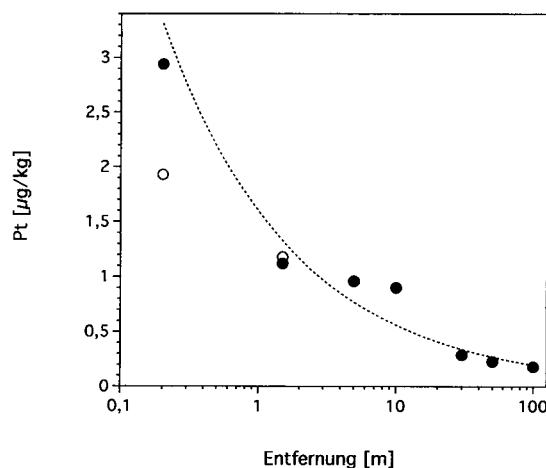


Abb. 1: Verteilung von Platin in Grasproben in Abhängigkeit von der Entfernung zur Autobahn nach Trockenperiode (●) bzw. Regenperiode (○)

Es konnte gezeigt werden, daß eine Anreicherung von Platin in verschiedenen Kulturpflanzen stattfindet [13]. Nährlösungen und Erdkulturen mit Platingehalten im ppm-Bereich hatten wiederum Platingehalte von Pflanzenorganen im ppm-Bereich zur Folge [13].

Die Platingehalte in Bodenproben aus der Nähe der Autobahn betragen etwa 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . [7]. Insofern kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil der in den Grasproben gemessenen Metallgehalte über die Wurzeln aufgenommen wurde.

Bleianalysen an den gleichen Proben zeigen ein sehr ähnliches Verhalten: Lediglich direkt an der Autobahn ist eine Anreicherung nach dem Regen zu beobachten. Insgesamt erreichen die Bleigehalte jedoch ein mehr als 1000fach höheres Niveau ( $\rightarrow$  Abb. 3). Die Korrelation zwischen Pt und Pb in den Pflanzenproben erweist sich mit  $r = 0,989$  als hochsignifikant ( $\rightarrow$  Abb. 3). Hieraus wäre zu folgern, daß die Quellen nach Art und Ort identisch sind; es sollte sich in beiden Fällen nicht nur allgemein um den Verkehr, sondern speziell um KFZ-Abgase handeln.

Die Platinbestimmung in Gräsern gibt Auskunft über das aktuelle Belastungsniveau, weil in jeder Vegetationsperiode eine Neubildung stattfindet. Eine Anreicherung kann maximal über wenige Monate hinweg stattgefunden haben. Insofern bieten die vorgelegten Daten die Möglichkeit, den Effekt der zunehmenden Verbreitung von Abgaskatalysatoren in Zukunft in dieser Matrix zu verfolgen.

### 2. Klärschlamm- und Regenwasser

Die Ergebnisse der Platinanalytik in Klärschlamm- und Regenwasser sind in Abb. 2 dargestellt.

Da es sich bis auf eine Ausnahme (1992: Wochenmischprobe) um Tagesmischproben handelt, die nur in unregelmäßigem Abstand archiviert wurden, sind die Einzelergebnisse lediglich begrenzt repräsentativ. Der Eintrag von Schadstoffen in die Kläranlage schwankt mit den meteorologischen Bedingungen: Bei Trockenperioden können zum Beispiel KFZ-

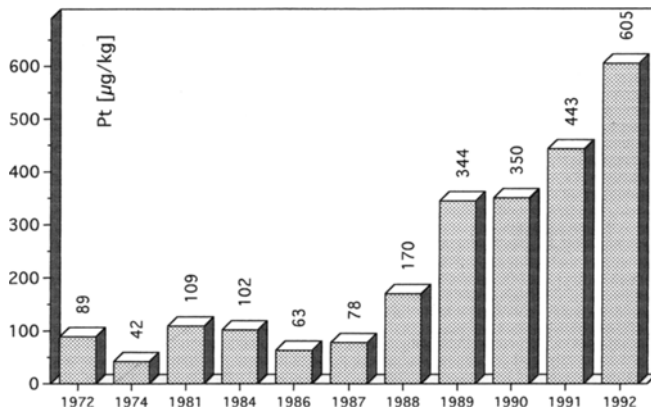


Abb. 2: Platingehalte in Klärschlamm-Asche aus dem Hauptklärwerk der Stadt Stuttgart (1972 – 1992)

Emissionen über längere Zeit im Straßenbereich angereichert werden, um anschließend schubartig mit dem Regen abtransportiert zu werden.

Die Schwankungen der Einzelwerte sollten sich trotzdem in Grenzen halten: Untersuchungen von Einzelproben zeigen eine geringe Variabilität (1974: 37 und 47 µg/kg), die jedoch nach 1987 zunimmt (1988: 100, 113 und 297 µg/kg). Durch das breite Verweilzeitenspektrum der Klärschlämme in der Anlage mit einem Flächenschwerpunkt von mindestens 10 Tagen wird eine Abpufferung von Einzelereignissen erreicht. Die Verweilzeit des Klärschlammes im Wirbelschichtofen ist demgegenüber zu vernachlässigen.

Die gefundenen Platinpegel in Klärschlamm-Asche setzen sich additiv aus verschiedenen Quellen zusammen: geogener Hintergrund, Verkehr und weitere anthropogene Einträge. Der Platingehalt in der Erdkruste liegt im Mittel bei 5 – 13 µg/kg [14]. Als anthropogene Einträge kommen neben industriellen beispielsweise auch Abwässer von Krankenhäusern in Frage, in denen Platinverbindungen zur Tumortherapie eingesetzt werden. Eigene Untersuchungen offenbarten jedoch keine Konzentrationen oberhalb 200 ng/l; in der Hälfte der analysierten Proben (n = 14) lag der Platingehalt unter der Nachweisgrenze von 10 ng/l.

Die untersuchten Ascheproben aus dem Zeitraum von 1972 bis 1987 weisen einen relativ konstanten Platinpegel von durchschnittlich 81 µg/kg auf (→ Abb. 2). Nach 1987 ist dagegen eine Zunahme von etwa 100 µg/kg pro Jahr zu beobachten; entsprechend einem Anstieg der Jahresfracht um 1,3 kg Pt/Jahr.

1984 wurde in der damaligen BRD die Katalysatortechnik für KFZ mit Ottomotoren eingeführt. Der Verbreitungsgrad stieg bundesweit von 2 % (1987) auf ca. 40 % (1993) in diesem Fahrzeugbereich an.

Der vermutete Zusammenhang zwischen Pt-Emissionen aus KFZ-Abgaskatalysatoren und den beobachteten erhöhten Pt-Pegeln in Klärschlamm-Asche wird durch folgende Kalkulation unterstützt:

Die Jahresfahrleistung von KFZ betrug für den Bereich der Stadt Stuttgart im Jahr 1988  $3,32 \cdot 10^9$  km [15], wobei sich

die Kilometerleistung im Laufe der 80er Jahre nur geringfügig verändert hat und deshalb hier auch für das Jahr 1992 zugrunde gelegt wird. Über 40 % der PKW in der Stadt Stuttgart waren 1992 mit einem Katalysator ausgestattet. Die Pt-Emissionen von Kat-Fahrzeugen werden zumeist mit 1 – 2 µg/km [1, 13, 16] angegeben. Hieraus resultiert ein Gesamtaustrag von 1,3 – 2,6 kg Pt für den Bereich der Stadt Stuttgart im Jahr 1992. Der für das Jahr 1992 ermittelte Pt-Gehalt in Klärschlamm-Asche von 605 µg/kg, von dem der Hintergrundwert von 81 µg/kg abgezogen wird, erlaubt die Extrapolation auf eine Überschussfracht von 6,8 kg Pt für das Jahr 1992.

Über den Gesamt-Eliminationsgrad für Pt im Klärprozeß liegen noch keine Zahlen vor. Die Elimination für die Schwermetalle Cd, Cr, Cu, Pb und Zn betrug im Stuttgarter Hauptklärwerk im Zeitraum 1985 – 1988 jedoch über 90 %; für Hg wurden 74 % und für Ni 52 % Gesamt-Elimination gemessen.

## 5 Schlußfolgerungen

Das Verteilungsprofil von Platin in Pflanzenmaterial aus der Nähe der Autobahn zeigt mit besonderer Deutlichkeit, daß Platin im Straßenbereich emittiert und entweder dort oder in unmittelbarer Nähe deponiert wird.

Gefördert durch eine geringe Mobilität von Platin im Boden [7] wird ein erheblicher Teil des deponierten platinhaltigen partikulären Materials mit dem Regenwasser abtransportiert. Dieser Mechanismus, der besonders für stark versiegelte städtische Bereiche relevant ist, könnte zu der nachgewiesenen Anreicherung und Fixierung von Platin in Klärschlamm-Asche führen.

Im Urin von Beschäftigten aus der Platin-verarbeitenden Industrie konnten Platingehalte von 680 ng/l gegenüber einem Normalwert von 3,5 ng/l festgestellt werden [10]. Die eingatmeten Platingehalte der Luft lagen hierbei tw. über dem MAK-Wert von 2 µg/m<sup>3</sup>. Demgegenüber wird die Platin-konzentration in KFZ-Abgasen mit 3,3 – 39 ng/m<sup>3</sup> angegeben [12]. Aerosolgebundene Platinfrachten können in städtischen Gebieten 0,02 – 5,1 pg/m<sup>3</sup> betragen [12].

Somit dürfte es selbst mit dem modernen analytischen Instrumentarium schwierig werden, eine Erhöhung des Platinpegels in Körperflüssigkeiten allein aufgrund der Inhalation von KFZ-Abgasen derzeit nachzuweisen.

Eine entscheidende Rolle für die Beurteilung der Auswirkungen von Pt-Emissionen aus KFZ spielt die genaue Kenntnis der Emissionsraten. Aus Bodenuntersuchungen resultierte eine Belastung von 120 g Pt je km Autobahn für den Bereich von 20 m Nähe und 0,2 m Tiefe [7]. Dieser Wert kann größenordnungsmäßig nachvollzogen werden, wenn eine Emissionsrate von 2 µg Pt/km je Fahrzeug zugrunde gelegt wird.

Die Angabe von 1 – 2 µg Pt/km ergibt sich aus der Mehrzahl der (älteren) Literaturstellen [1, 13, 16], während neuerdings deutlich niedrigere Emissionsraten von 2 – 78 ng Pt/km ermittelt wurden [17, 18]. Als Folge dieser niedrigen Werte wurden auch Reifen- und Fahrbahnabrieb als Pt-Quellen diskutiert [6].

Hier sind jedoch zwei Einschränkungen zu machen: Zum einen wurde festgestellt, daß die Emissionsrate bei nicht idealer Motorfunktion (z.B. Zündaussetzer) um bis zu zwei Größenordnungen über den angegebenen Werten liegen kann [17]. Da es in Deutschland bisher keine routinemäßige technische Überprüfung von älteren Katalysatoren gab, ist eine Fehlfunktion bei einem erheblichen Teil des Wagenparks möglich.

Weiterhin basieren die angegebenen niedrigen Emissionsraten auf einer simulierten maximalen Geschwindigkeit von 140 km/h [18], während auf deutschen Autobahnen regelmäßig schneller gefahren wird. Wegen des damit zusammenhängenden Anstiegs der Katalysatortemperatur auf über 800 °C wäre ebenfalls mit einer höheren Emissionsrate zu rechnen.

Das Verhältnis von Platin- und Bleigehalten in Staubproben aus Straßennähe läßt sich bei Kenntnis der Emissionsraten beider Metalle gut nachvollziehen [16].

Aus unseren Untersuchungen ergibt sich eine hohe Korrelation zwischen Pt und Pb im Pflanzenmaterial ( $\rightarrow$  Abb. 3) mit einem Verhältnis Pb/Pt von 2 418 (1 552 – 3 189). Bei gegebenem Verhältnis Pb/Pt und bekannter Pb-Emissionsrate kann eine Pt-Emissionsrate berechnet werden [16]. Hierbei sind folgende begründete Annahmen zu machen: (A) die Zahl der mit Bleibenzin (0,15 g Pb/l) betriebenen KFZ und Katalysator-KFZ sei 1992 etwa gleich; (B) der Benzinverbrauch betrage 10 l/100 km; (C) 100 % des im Benzin enthaltenen Bleis würde emittiert; (D) das Ausbreitungsverhalten von Pb- und Pt-haltigen Aerosolen sei vergleichbar. Die Emissionsrate von Pt ergibt sich aus dem Quotienten  $15\,000\ \mu\text{g Pb}\cdot\text{km}^{-1}/2\,418$ . Es resultiert ein Wert von 6,2 (4,7 – 9,7)  $\mu\text{g Pt}/\text{km}$ .

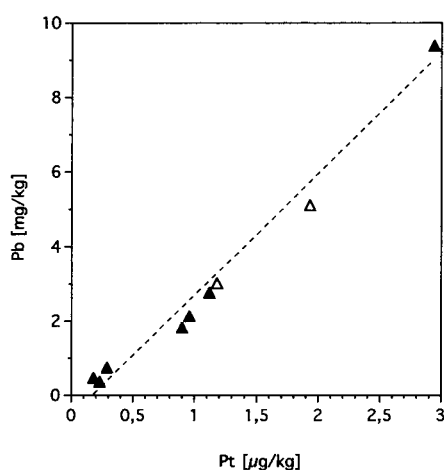


Abb. 3: Korrelation von Platin- und Bleigehalten in Grasproben aus der Nähe der Autobahn nach Trockenperiode (▲) bzw. Regenperiode (Δ)

Bemerkenswert ist, daß mit dieser höheren Emissionsrate die Rückführung des seit 1987 gefundenen überschüssigen Platin in Klärschlammmasche auf den Einfluß von Abgas-Katalysatoren zusätzlich unterstützt wird.

## Danksagung

Den Herren F. ALT und J. MESSERSCHMIDT (ISAS Dortmund) sei für die freundliche Bereitschaft zur methodischen Einweisung gedankt. Wir danken außerdem Herrn K. WIPPLER für die Überlassung der Klärschlammmasche-Proben und für die Angaben zum Klärprozeß sowie Herrn HOFFMANN für verkehrstatistische Daten.

## 6 Literatur

- [1] ROSNER, G.; R. F. HERTEL: Gefährdungspotential von Platinemissionen aus Automobilabgas-Katalysatoren. Staub Reinh. Luft 46 (6), 281 – 285 (1986)
- [2] RENNER, H.; G. SCHMUCKLER: Platinum-group metals. In: Metals and their compounds in the environment (E. MERIAN, Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 1135 – 1152 (1991)
- [3] PUCHELT, H.; U. KRAMAR; G. L. CUMMING; D. KRISTIC; T. NÖLTNER; M. SCHÖTTLE; V. SCHWEIKLE: Anthropogenic Pb contamination of soils, southwest Germany. Applied Geochem. Suppl. Issue No. 2, 71 – 73 (1993)
- [4] HAPKE, H.-J.: Metal accumulation in the food chain and the load of feed and food. In: Metals and their compounds in the environment (E. MERIAN, Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 469 – 480 (1991)
- [5] HEINTZ, A.; G. REINHARDT: Chemie und Umwelt. Vieweg, Braunschweig (1991)
- [6] ALT, F.; J. MESSERSCHMIDT: Edelmetallemissionen durch Katalysatoren – Beitrag der Analytischen Chemie zur Abschätzung des Gefahrenpotentials. In: Akute und chronische Toxizität (Hrsg.: K. DÖRNER), Wiss. Verlagsges. Stuttgart (1993)
- [7] ZEREINI, F.; C. ZIENTEK; H. URBAN: Konzentration und Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in Böden. Z. Umweltchem. Ökotox. 5 (3), 130 – 134 (1993)
- [8] MUSCHACK, W.: Straßenoberflächenwasser – eine diffuse Quelle der Gewässerbelastung. Vom Wasser 72, 267 – 282 (1989)
- [9] HOPSTOCK, K.; F. ALT; K. CAMMAN; G. WEBER: Determination of platinum in biotic and environmental materials, Part II: a sensitive voltammetric method. Fres. Z. Anal. Chem. 335, 813 – 816 (1989)
- [10] 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. Fres. Z. Anal. Chem. 343, 391 – 394 (1992)
- [11] SCHWEDT, G.; G. JAHNS: Analysenschema zur Untersuchung der Bleiverteilung in und auf kontaminierten Pflanzen. Fres. Z. Anal. Chem. 328, 85 – 88 (1987)
- [12] 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. Fres. Z. Anal. Chem. 346, 693 – 696 (1993)
- [13] TÜV – Technischer Überwachungsverein Südwest e.V.: Wirkungen von Platin auf Pflanzen; Abschlußbericht VdTÜV FV Nr. 299 (1990)
- [14] PUCHELT, H.: Environmental inorganic geochemistry of the continental crust. In: The handbook of environmental chemistry (O. HUTZINGER, Ed.), Vol. 1 Part F (1992)
- [15] Ministerium für Umwelt des Landes Baden-Württemberg: Luftreinhaltplan Großraum Stuttgart 1991, S. 108
- [16] HODGE, V. F.; M. O. STALLARD: Platinum and Palladium in Roadside dust. Environ. Sci. Technol. 20 (10), 1058 – 1060 (1986)
- [17] INACKER, O.; R. MALESSA: Experimentalstudie zum Austrag von Platin aus Automobilabgaskatalysatoren. Naturwiss. u. Med. Institut an der Univ. Tübingen in Reutlingen (1991)
- [18] 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)

Eingangen: 30. August 1993  
Akzeptiert: 04. Oktober 1993