

Originalarbeiten

Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit Kfz-emittierter Platingruppenelemente (PGE) für die aquatische Fauna unter besonderer Berücksichtigung von Palladium

Bernd Sures, Frankie Thielen und Sonja Zimmermann

Zoologisches Institut I, Ökologie-Parasitologie, Geb. 07.01, Universität Karlsruhe, Kornblumenstrasse 13, D-76128 Karlsruhe

Korrespondenzautor: Dr. Bernd Sures; e-mail: Bernd.Sures@bio-geo.uni-karlsruhe.de

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2002.03.006>

Zusammenfassung. Die Aufnahme und Anreicherung der Kfz-bürtigen Platingruppenelemente (PGE) Pt, Pd und Rh durch aquatische Tiere wurde an Dreikantmuscheln, Aalen und Barben untersucht. Hierzu wurden die Testorganismen in Wasser mit Straßenstaub einer stark befahrenen Straße oder mit zerriebenen Autokatalysatormaterial über mehrere Wochen exponiert und anschließend Leber und Niere der Fische sowie das Weichgewebe der Muscheln analysiert. Im Rahmen dieser Studien konnte nachgewiesen werden, dass alle drei Edelmetalle durch Fische wie durch Muscheln aufgenommen und angereichert werden. Für Pd fand sich die höchste Bioverfügbarkeit, gefolgt von Pt und Rh. Das Ausmaß der Aufnahme von Pd durch *Dreissena polymorpha* war ca. 5fach höher als von Pb und 6fach niedriger verglichen mit dem essenziellen Element Cu. In Anbetracht der steigenden Emission von Pd sollte ein Umweltmonitoring die Verbreitung von Pd in der Umwelt klären.

Schlagwörter: ACSV (Adsorptive Voltammetrie); *Anguilla anguilla*; *Barbus barbus*; Bioakkumulation, PGE; Bioverfügbarkeit, PGE; *Dreissena polymorpha*; ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma); Katalysatormetalle; Palladium; PGE, kfz-bürtig; Platin; Platingruppenelemente (PGE); Platinmetalle; Rhodium; TXRF (Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse)

Abstract. Investigations on the Bioavailability of Traffic-Related Platinum Group Elements (PGE) to the Aquatic Fauna with Special Consideration Being Given to Palladium

The uptake and accumulation of the traffic-related platinum group elements (PGE) Pt, Pd and Rh by the aquatic fauna was investigated. Zebra mussels, eels and barbels were maintained in water containing either road dust or ground catalytic converter material. Following the exposure, samples of fish liver and kidney, as well as the soft tissues of the mussels, were analysed. Our results revealed that all three catalytic noble metals were accumulated by aquatic organisms. The highest bioavailability was found for Pd, followed by Pt and Rh. The concentration factor of Pd for *Dreissena polymorpha* was 5 times higher compared with Pb and only 6 times lower than the essential element Cu. With regard to the increasing emission of Pd the level of this metal has to be monitored very carefully in the environment.

Keywords: ACSV (Adsorptive Voltammetrie); *Anguilla anguilla*; automobile catalytic metals; *Barbus barbus*; bioaccumulation, PGE; bioavailability, PGE; *Dreissena polymorpha*; ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry); palladium; platinum; platinum group elements (PGE); PGE, traffic-related; platinum group metals; rhodium; TXRF (total reflection x-ray fluorescence analysis)

Einleitung

Die Platingruppenelemente (PGE) Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rh) werden mit dem Ziel, die Emissionen an Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden zu verringern, als katalytisch wirksame Metalle in Autoabgaskatalysatoren eingesetzt. Diese Abgasreinigung ist jedoch mit der Emission der Katalysatormetalle verbunden. Experimentelle Studien zum Austrag von Platin aus Kfz-Katalysatoren ergaben Emissionsraten von 9–124 ng/km für Dreiwegekatalysatoren des Monolithyps (Artelt et al. 2000). Helmers und Kümmerer (1999) schätzten für das Jahr 1996 in Deutschland eine verkehrsbedingte Pt-Gesamtemission von ca. 100 kg. Der Eintrag der Katalysatormetalle in die Umwelt ist mittlerweile auch durch Freilanduntersuchungen an Straßenstäuben, Böden (z.B. Eckhardt et al. 2000, Hutchinson et al. 2000, Messerschmidt et al. 2000) und Pflan-

zen (z.B. Dietl et al. 2000, Helmers und Mergel 1997) nachgewiesen.

Neben dem Eintrag in die terrestrische Umwelt gelangen die PGE mit dem Wind und dem Abflusswasser der Straßen auch in aquatische Ökosysteme, wo sie sich im Sediment anreichern (Rauch und Morrison 1999). Freilanduntersuchungen an Gewässersedimenten im Stadtbereich von Göteborg (Schweden) ergaben z.B. Pt-Gehalte bis zu 2,2 ng/g (Wei und Morrison 1994). In Sedimentkernen eines Versickerbeckens an der Bundesautobahn A3 wurden PGE-Gehalte von bis zu 208 µg/kg Pt, 49 µg/kg Rh und 35 µg/kg Pd gemessen (Golwer und Zereini 1998). Zereini et al. (1997) analysierten Wasserproben aus der Entwässerungsanlage der Bundesautobahn A5 und fanden darin 15–78 ng/l Platin. Untersuchungen an Straßenabflusswässern einer mit 16.000 Kfz/Tag befahrenen Straße zeigten sogar Pt-Gehalte von bis zu 1,1 µg/l (Laschka

et al. 1996). Im Vergleich dazu liegt die Pt-Grundbelastung des Regenwassers unter 0,2 ng/l (vgl. Alt et al. 1997). Eine wesentliche Voraussetzung für die Einschätzung der Umweltrelevanz dieser Edelmetalle ist neben der bloßen Anwesenheit dieser Metalle in der abiotischen Umwelt die Klärung der Bioverfügbarkeit für Flora und Fauna. Während an terrestrischen Pflanzen bereits erste Expositionsversuche mit Straßenstaub durchgeführt wurden (Schäfer et al. 1998, Lustig und Schramel 2000), bezogen sich bisherige Untersuchungen zur PGE-Aufnahme durch Tiere überwiegend auf lösliche Pt-Verbindungen. In Bezug auf die aquatische Fauna nehmen z.B. Oligochaeten (Veltz et al. 1994), Wasserasseln (Rauch und Morrison 1999) und Zebraquarzen (Jouhaud et al. 1999) Pt nach Exposition mit löslichen Pt-Salzen auf. Demgegenüber liegen zur Bioverfügbarkeit von kfz-emittiertem Pt in aquatischen Ökosystemen bisher nur relativ wenige Ergebnisse vor (Rauch und Morrison 1999, Sures et al. 2001, 2002). Zusätzlich sind neben Pt auch Pd und Rh in den Katalysatoren enthalten, zu deren Bioverfügbarkeit für die Fauna bisher ebenfalls fast nichts bekannt ist. Ziel der vorliegenden Studie ist es daher, die Aufnahme und Anreicherung kfz-bürtiger PGE durch aquatische Tiere zu untersuchen. Da neuerdings die Katalysatorindustrie zunehmend Pt durch Pd ersetzt, wird Pd verstärkt emittiert obwohl bisher kaum Daten zum Umweltverhalten dieses Edelmetalls vorliegen. Daher soll die Frage der Bioverfügbarkeit von Pd besondere Beachtung finden.

1 Material und Methoden

1.1 Expositionsversuche

Europäische Aale (*Anguilla anguilla*), Barben (*Barbus barbus*) und Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) wurden in Wasser mit Straßenstaub einer stark befahrenen Straße oder zerriebenem Katalysatormaterial exponiert (Tab. 1). Die Expositionskonzentrationen wurden unter Berücksichtigung der sehr geringen Löslichkeit der Katalysatormetalle in Wasser gewählt (vgl. Zereini et al. 1997). Während der Exposition wurden in regelmäßigen Zeitabständen Temperatur, Leitfähigkeit (LF) und pH-Wert des Halterungswassers bestimmt (Tab. 1).

1.1.1 Fische

Der Aal ist eine sehr weitverbreitete, anpassungsfähige Fischart, die selbst in stark belasteten Gewässern vorkommt und sich als Testorganismus für Untersuchungen zur Bioakkumulation von Schwermetallen gut eignet (Gunkel 1994, Zimmermann et al. 1999a,b). Die für diese Arbeit verwendeten Aale stammten aus der Weser. Sie wurden mit Reusen von einem Berufsfischer nahe Nienburg gefangen und lebend nach Karlsruhe transportiert.

Die Barbe ist eine in ganz Europa verbreitete Fischart und ist der typische Leitfisch für das Epipotamal (Barbenregion) eines Fließgewässers (Gunkel 1994). Im Gegensatz zu Aalen reagieren Barben deutlich empfindlicher auf Gewässerunreinigungen. Die Barben wurden mit einem Elektrofischgerät aus der Donau nahe Budapest gefangen, anschließend zu einem nahe gelegenen Labor transportiert und dort exponiert.

Die Exposition der jeweiligen Fische erfolgte in belüfteten 100 l Aquarien ohne Bodengrund in Leitungswasser (Tab. 1). Als Metallquelle wurde zerriebenes Material eines ungebrauchten Autoabgaskatalysators (Partikelgröße $\leq 10 \mu\text{m}$) eingesetzt. Das Expositionswasser wurde mit Aquariumpumpen ohne Filtermaterial beständig umgewälzt. Der Pumpenbetrieb und die Belüftung sorgten für eine gleichmäßige Durchmischung des Wasserkörpers, so dass ein Großteil des eingesetzten Katalysatormaterials suspendiert vorlag. Nach Ablauf der Expositionszeiten (Tab. 1) wurden die Fische getötet, Gewebeproben von Leber und Niere entnommen (Zimmermann et al. 1999a,b) und bis zur Probenaufbereitung bei -20°C gelagert.

1.1.2 *Dreissena polymorpha*

Durch ihre hohe Filtrationsrate kann die Dreikantmuschel verschiedene Schwermetalle in hohen Konzentrationen anreichern (Sures et al. 1997, 1999a), weshalb sie auch als Akkumulationsindikator für Schwermetallkontaminationen in der aquatischen Umwelt eingesetzt wird (Reeders et al. 1993, Sträb et al. 1995). Die im Experiment verwendeten Muscheln stammten aus dem Mondsee, Österreich. Die Halterung der Muscheln erfolgte in belüfteten 10 l Aquari-

Tabelle 1: Übersicht über die Versuchsgruppen und Angabe der Wasserparameter ($\bar{x} \pm \text{SD}$)

Organismus	Exposition ¹	Dauer [w]	Temp. [°C]	LF [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH-Wert
<i>D. polymorpha</i>	–	26	11,5 \pm 0,5	753 \pm 165	8,2 \pm 0,3
<i>D. polymorpha</i>	Sediment	26	8,3 \pm 0,8	691 \pm 127	8,4 \pm 0,2
<i>A. anguilla</i>	–	6	18,3 \pm 1,2	632 \pm 16	8,5 \pm 0,0
<i>A. anguilla</i>	Kat 1	6	18,0 \pm 0,7	624 \pm 17	8,4 \pm 0,0
<i>A. anguilla</i>	Kat 2	6	17,9 \pm 0,7	618 \pm 12	8,6 \pm 0,0
<i>B. barbus</i>	–	4	12,9 \pm 3,5	2570 \pm 52	8,0 \pm 0,2
<i>B. barbus</i>	Kat 2	4	12,6 \pm 3,4	2570 \pm 41	8,2 \pm 0,3

¹ Sediment: 100 g/l Straßenstaub vom Durlacher Tor (Karlsruhe), Metall-Konzentration in Tabelle 2; Kat: 200 mg/l zerriebenes Katalysatormaterial, mit folgenden PGE-Konzentrationen: Kat 1: 4980 $\mu\text{g}/\text{g}$ Pd, 360 $\mu\text{g}/\text{g}$ Pt, 360 $\mu\text{g}/\text{g}$ Rh und Kat 2: 2660 $\mu\text{g}/\text{g}$ Pd, 2410 $\mu\text{g}/\text{g}$ Pt, 610 $\mu\text{g}/\text{g}$ Rh; diese eingesetzten Mengen entsprechen bei einer Löslichkeit von 0,004% für Pd (Sures und Zimmermann unpubliziert) und einer Löslichkeit von 0,03% für Pt & Rh (vgl. Zereini et al. 1997, Sures und Zimmermann 2001) folgenden, berechneten Wasserkonzentrationen: Kat 1: 40 ng/l Pd, 22 ng/l Pt, 22 ng/l Rh und Kat 2: 21 ng/l Pd, 145 ng/l Pt, 37 ng/l Rh

en in einer Kühlkammer bei ca. 8–12°C. Dem Wasser wurde Straßenstaub einer vielbefahrenen Straße in Karlsruhe zugegeben (1 kg Staub/10 l Wasser). Das verwendete Straßensediment wurde zuvor mit einem Besen zusammengefegt, getrocknet und gesiebt (Korngröße < 2mm). Nach 6monatiger Exposition wurden die Muscheln zur Entleerung des Darms für 2 Tage in Leitungswasser überführt. Danach erfolgte die Präparation des Weichgewebes mit anschließender Gefriertrocknung (Details in Sures et al. 2002).

1.2 Probenvorbereitung und Analytik

1.2.1 Bestimmung von Pt und Rh mittels Sektorfeld-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (SF-ICP-MS)

Die Leber- und Nierenproben der Aale wurden mittels Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht. Hierzu wurde maximal 300 mg Frischsubstanz mit 1,3 ml HNO₃ (65%, suprapur, Merck) und 2,5 ml H₂O₂ (30%, suprapur, Merck) aufgeschlossen und die Aufschlusslösung mit bidestilliertem Wasser auf ein Volumen von 5 ml gebracht (Details in Zimmermann et al. 2001). Vor der Messung wurde die Probelösung 1 : 4 mit bidestilliertem Wasser verdünnt und dann am ICP-MS (Axiom, VG Elemental) analysiert. Die Messung von ¹⁰³Rh erfolgte im hochauflösenden Modus ($m/\Delta m \approx 9000$), während für die Detektion von ¹⁹⁴Pt und ¹⁹⁵Pt eine Auflösung von $m/\Delta m \approx 400$ gewählt wurde. Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels Standardaddition. Die analytische Nachweisgrenze (NWG_{BW}) berechnete sich als dreifache Standardabweichung der Messwerte von Blindaufschlusslösungen, die aus Aufschlüssen ohne die Zugabe von Probe-substanz resultieren (NWG_{BW}: Pt = 0,7 ng/l, Rh = 0,2 ng/l).

1.2.2 Bestimmung von Pt und Rh mittels adsorptiver Voltammetrie (ACSV)

Da die adsorptive Voltammetrie eine vollständig mineralisierte, möglichst nitratfreie Messlösung verlangt, wurde bis zu 0,4 g gefriergetrocknetes Muschelweichgewebe bzw. 0,6 g frisches Barbengewebe mittels Hochdruckaufschluss (HPA) mit einem Gemisch aus 4 ml HNO₃ (65%, subboiled) und 0,5 ml HCl (12 M, suprapur, Merck) in Lösung gebracht und anschließend die in der Aufschlusslösung verbleibende Salpetersäure abgeraucht. Die voltammetrische Bestimmung von Pt bzw. Rh erfolgte nach Alt et al. (1994, 2000; vgl. auch Zimmermann et al. 2001).

1.2.3 Bestimmung von Pd

Die Pd-Bestimmung in den Fisch- und Muschelgeweben wurde entsprechend des Verbundverfahrens von Messerschmidt et al. (2000) durchgeführt (vgl. Sures et al. 2001). Dafür wurden die Gewebeproben mittels HPA aufgeschlossen und anschließend das Pd in der Aufschlusslösung nach reduktiver Fällung selektiv in Quecksilber angereichert. Der dabei gebildete Hg-Tropfen wurde auf einen Quarzträger überführt. Nach Abdampfen des Hg konnte das auf dem Träger verbliebene Pd mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF) bestimmt werden.

1.2.4 Analyse der Metallgehalte im Straßenstaub

Aliquote des für die Exposition der Muscheln verwendeten Straßensediments wurden mittels HPA aufgeschlossen. Anschließend erfolgte mittels ACSV und TXRF die Analyse der Gehalte von Pt, Rh und Pd (Kap. 1.2.2, 1.2.3). Zu Vergleichszwecken wurden verschiedene 'klassische' Kfz-emittierte Elemente (Cu, Pb, Sb, Sn und Zn) ohne vorherigen Aufschluss direkt mittels TXRF (vgl. Kramar 1997) analysiert.

1.2.5 Analyse von Cu, Pb, Sb, Sn und Zn mittels ICP-MS in den Muscheln

Von dem gefriergetrockneten Weichgewebe der Muscheln wurden 80 bis 100 mg Probe mit 1,8 ml Salpetersäure (65%, suprapur, Merck) in einem Mikrowellenofen (CEM) aufgeschlossen (vgl. Sures et al. 1995) und mit bidestilliertem Wasser auf 2 ml aufgefüllt. Nach der Verdünnung von 1 ml dieser Aufschlusslösung mit 4 ml bidestilliertem Wasser konnten mittels Quadrupol-ICP-MS (PQ ExCell, VG Elemental) die Metallgehalte analysiert werden. Die Kalibrierung der Elementbestimmung erfolgte mit neun unterschiedlich konzentrierten Lösungen (1–100 ng/ml, bzw. 1–1.000 ng/l für die in höheren Konzentrationen vorkommenden Elemente), die durch Verdünnen mit bidestilliertem Wasser aus einer Mehrelementstandardlösung (ICP Mehrelementstandardlösung IV, Merck) hergestellt wurden.

Die für die verschiedenen Konzentrationen der jeweiligen Elemente angegebenen Zählraten wurden graphisch gegen die Elementkonzentrationen aufgetragen. Anschließend Regressionsanalysen zeigten für alle untersuchten Elemente Regressionskoeffizienten $r \geq 0,999$. Aus den Steigungen der Kalibriergeraden wurden anschließend die Eigengehalte der Messlösungen berechnet. Da aufgrund des nur sehr begrenzt vorhandenen Probenmaterials auf eine Kalibrierung nach der Standardadditionsmethode verzichtet werden mußte, wurde die Richtigkeit des Mess- und Kalibrierverfahrens mit Hilfe des Standardreferenzmaterials DORM 2 für 4 der 5 gemessenen Elemente verifiziert.

2 Ergebnisse

2.1 Aufnahme der PGE durch Fische

Nach 6wöchiger Exposition der Aale in Wasser mit zerriebenen Katalysatormaterial zeigten die Pt- und Rh-Gehalte in der Niere und der Leber der Fische keine signifikanten Unterschiede (U-Test, $p > 0,05$) zur Kontrolle (Abb. 1 und 2). Im Gegensatz dazu übertrafen die Pd-Werte (Abb. 3) beider Organe mit über 100 ng/g (FS) sehr deutlich diejenigen der Kontrolle (< 0,5 ng/g). Anders sehen die Ergebnisse der Barben-Exposition aus: während die Gehalte aller drei Edelmetalle in den Kontrollfischen etwa denen der Kontroll-Aale entsprachen, reicherten die exponierten Tiere Pt, Rh und Pd in starkem Maße an. Obwohl das Katalysatormaterial 'Kat 1' nur etwa 14fach mehr Pd als Pt enthielt, waren die Pd-Gehalte verglichen mit den Pt-Werten in der Aalnieren mehr als 1000fach und in der Leber etwa 700fach höher (Abb. 1 und 3). Zusammenfassend zeigt sich somit, dass von allen

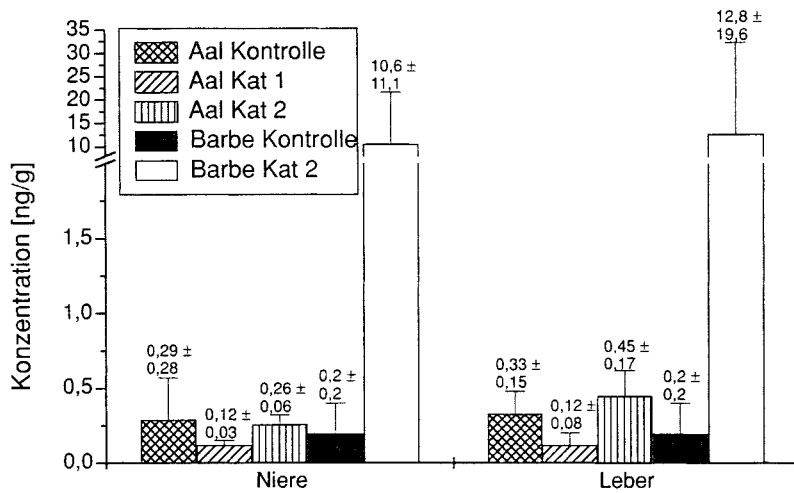


Abb. 1: Pt-Gehalte bezogen auf die Frischsubstanz (FS) in Niere und Leber von Aalen und Barben nach Exposition mit Katalysatormaterial (vgl. Tab. 1)

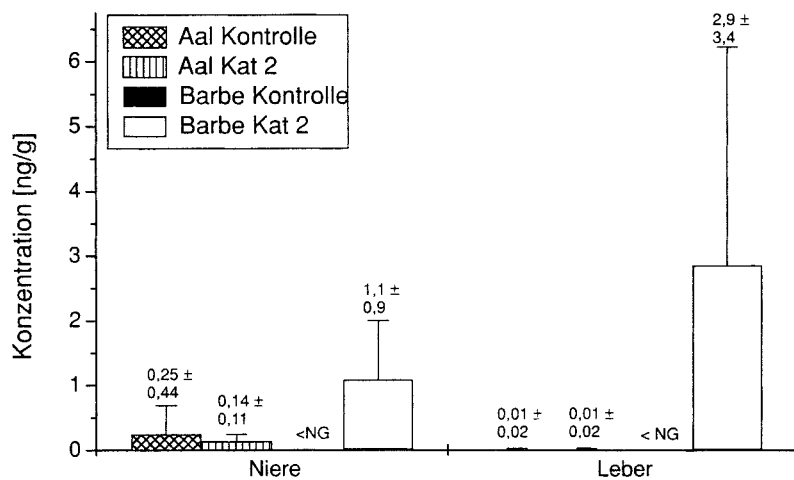


Abb. 2: Rh-Gehalte bezogen auf die Frischsubstanz (FS) in Niere und Leber von Aalen und Barben nach Exposition mit Katalysatormaterial (vgl. Tab. 1); <NG: die Nachweisgrenze lag bei 0,1 ng/g

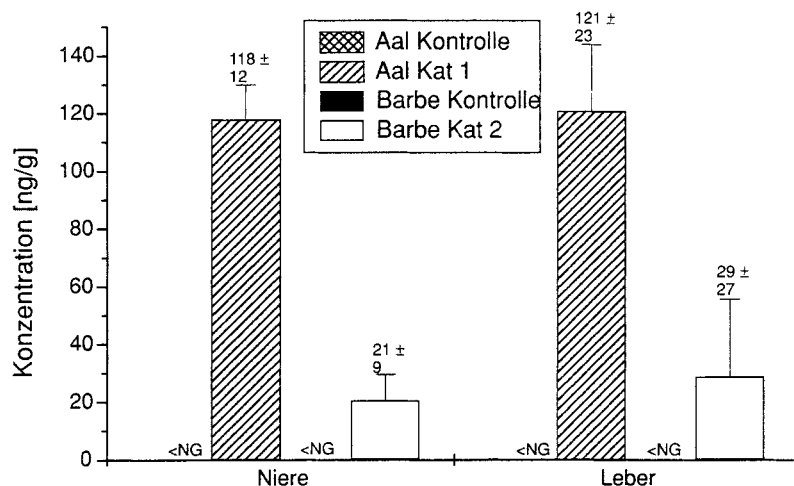


Abb. 3: Pd-Gehalte bezogen auf die Frischsubstanz (FS) in Niere und Leber von Aalen und Barben nach Exposition mit Katalysatormaterial (vgl. Tab. 1); <NG: die Nachweisgrenze lag bei 0,5 ng/g

drei untersuchten PGE Pd am stärksten in den Lebern und Nieren der Fische akkumuliert wird.

2.2 Metallanreicherungen in den Muscheln

Der für die Muschelexposition eingesetzte Straßenaub zeigte die höchsten Konzentrationen für Zn, gefolgt von Cu (Tab. 2), demgegenüber fanden sich die niedrigsten Gehalte für die Platingruppenelemente. Die Metallkonzentrationen im Weichgewebe von *D. polymorpha* nach 26wöchiger Exposition mit Straßenaub sind in den **Abbildungen 4** und **5** dargestellt. Die exponierten Muscheln wiesen gegenüber den Kontrolltieren signifikant höhere PGE-Gehalte auf (Abb. 4). Trotz der im Straßenaub relativ niedrigen Pd-Gehalte (Tab. 2), wurden die höchsten PGE-Gehalte im Muschelgewebe für Pd nachgewiesen, gefolgt von Pt und Rh. Die nicht exponierten Kontrollmuscheln wiesen sowohl für Pt als auch für Pd Metallgehalte oberhalb der Nachweisgrenzen auf. Zusätzlich hat die Exposition der Muscheln mit Straßenaub aber auch zu der Aufnahme verschiedener anderer Metalle geführt. Alle untersuchten Metalle fanden sich in den exponierten Muscheln in signifikant höheren Konzentrationen als in den Kontrolltieren (Abb. 5). Für die essenziellen Metalle Zn und Cu lagen entsprechend der Metallgehalte im Straßenaub auch im Muschelgewebe die höchsten Konzentrationen vor. Gegenüber der Kontrolle fand sich in den exponierten Muscheln die stärkste Akkumulation für Pt (30fach) und die niedrigste für Pb (2fach). Um nun aber die tatsächlichen Konzentrationsfaktoren der Metalle für die Muscheln zu berechnen, bietet es sich an, die Metallgehalte der Kontrollmuscheln von denen der exponierten Tiere abziehen und diese Differenz durch die eingesetzten Metallkonzentrationen, die ursprünglich im Straßenaub vorlagen, zu dividieren (vgl. Tab. 2). Die so errechneten Konzentrationsfaktoren sind am höchsten für Zn und Cu, gefolgt von Pd und Sb. Die niedrigsten Werte liegen für Sn, Rh und Pt vor. Dieser Vergleich zeigt, dass von den untersuchten Edelmetallen Pd die höchste Bioverfügbarkeit aufweist, die beispielsweise ca. 5fach höher ist als die von Pb.

3 Diskussion

Die Expositionen mit Katalysatormaterial als auch mit Straßenaub führten zur Aufnahme und Anreicherung der Platingruppenelemente in den entsprechenden Tieren. Die Ergebnisse weisen somit eindeutig die Bioverfügbarkeit dieser Edelmetalle für die aquatische Fauna nach

Tabelle 2: Expositionsversuch mit *Dreissena polymorpha*: Metallgehalte im Straßenstaub ($\bar{x} \pm SD$), Metallaufnahme und Konzentrationsfaktoren

Element	Metallgehalt im Straßenstaub [$\mu\text{g/g}$]	Metallaufnahme durch <i>D. polymorpha</i> [$\mu\text{g/g TS}$] ¹	Konzentrationsfaktor ²
Pt	0,244 \pm 0,044	1,57 \cdot 10 ⁻³	0,006
Rh	0,026 \pm 0,006	0,11 \cdot 10 ⁻³	0,004
Pd	0,029 \pm 0,001	2,32 \cdot 10 ⁻³	0,080
Cu	101 \pm 20	51	0,499
Pb	53 \pm 3	0,92	0,017
Sb	14,6 \pm 3,5	0,45	0,031
Sn	7,7 \pm 1,7	0,03	0,004
Zn	275 \pm 23	255	0,927

¹ Differenz aus den Metallgehalten der exponierten Muscheln und den Kontrolltieren (bezogen auf die Trockensubstanz, TS)

² Quotient aus Metallaufnahme und Metallgehalt des Straßenstaubs

(vgl. auch Sures et al. 2002). Die Löslichkeit der PGE aus Katalysatormaterial wird für Pt und Rh mit 0,02–0,05% und für Pd mit 0,004% angegeben (Zereini et al. 1997, Sures und Zimmermann unpubliziert), während Versuche mit Straßenstaub und simuliertem Regenwasser bei einem pH Wert von 3 folgende Löslichkeiten ergaben: Pt: 0,48%, Rh: 1,21%, Pd: 35,4% (Jarvis et al. 2001). Auch Claus et al. (1999) postulierten anhand von Sedimentuntersuchungen, dass Pd in aquatischen Biotopen stärker chemisch mobil ist als Pt und Rh und daher in größerem Maße in die Biosphäre eintritt. Die Sonderstellung von Pd zeigt sich zudem im Muschelexperiment an der Bioverfügbarkeit dieses Edelmetalls im Vergleich zu den anderen Metallen. Darüber hinaus konnte kürzlich in Expositionsstudien nachgewiesen werden, dass auch Aale Kfz-bürtiges Pd aufnehmen, wenn sie in staubhaltigem Wasser gehalten werden (Sures et al. 2001). Diese starke Aufnahme von Pd im Vergleich zu den beiden anderen Kfz-emittierten PGE ist zuvor auch schon im Rahmen experimenteller Studien für Pflanzen gezeigt worden (Schäfer et al. 1998). Die Ergebnisse der Fischexpositionen mit Katalysatormaterial bestätigen die unterschiedliche Bioverfügbarkeit der drei Metalle. Dabei ist die Verteilung von Pt, Pd und Rh im Fisch vergleichbar mit derjenigen anderer Schwermetalle wie z.B. Pb und Cd (Sures et al. 1999a,b, Zimmermann et al. 1999a). Es ist jedoch unklar, in welcher Form die Metalle aufgenommen werden. Im zerriebenen Katalysatormaterial liegen die Metalle an Partikel gebunden, in elementarer Form vor (Palacios et al. 2000), dennoch nehmen die Fische die PGE auf. Die Literaturrecherche zeigt, dass die Schwermetallaufnahme bei Fischen sowohl über die Kiemen als auch über die Nahrung stattfindet (Hofer und Lackner 1995). Somit könnte in

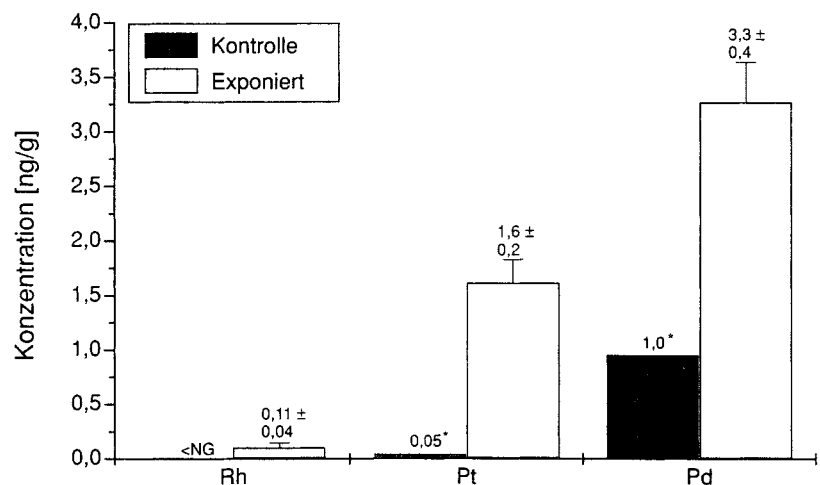


Abb. 4: PGE-Gehalte bezogen auf die Trockensubstanz (TS) im Weichgewebe von *Dreissena polymorpha* nach 26wöchiger Exposition mit Straßenstaub; <NG: die Nachweisgrenze lag bei 0,1 ng/g. * Es kann keine SD angegeben werden, da lediglich in einer Probe Gehalte über der NG detektiert wurden

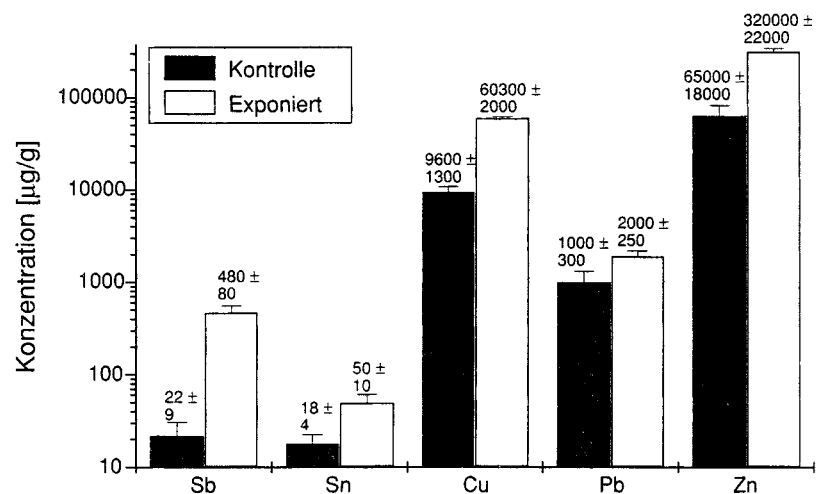


Abb. 5: Logarithmische Darstellung der Elementgehalte bezogen auf die Trockensubstanz (TS) im Weichgewebe von *Dreissena polymorpha* nach 26wöchiger Exposition mit Straßenstaub

der vorliegenden Arbeit ein wesentlicher Teil der partikulären Metalle über den Magen-Darm-Trakt resorbiert worden sein. Wenn auch die Resorptionsmechanismen (die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind) der PGE unklar bleiben, so zeigen auch die Fischexpositionen die stärkste Aufnahme für Pd. Diese relativ hohe Verfügbarkeit von Pd für die Biosphäre ist vor allem aufgrund sich ändernder Edelmetallmischungsverhältnisse in den Autokatalysatoren von großer Bedeutung. Während bisher größtenteils Pt als katalytisch aktive Substanz in den Autoabgaskatalysatoren enthalten war, wird in neueren Katalysatoren verstärkt Pd verarbeitet (Claus et al. 1999, Helmers 2000, Barbante et al. 2001). Der weltweite Verbrauch von Pd hat sich von 1995 bis 1998 nahezu verdoppelt und lag 1998 bei ca. 190 t pro Jahr (Barbante et al. 2001). Im gleichen Zeitraum hat sich aber der Verbrauch von Pd für die Katalysatorindustrie verfünffacht. Im Jahr 1998 wurden mit ca. 130 t mehr als die Hälfte der Weltförderung von Pd für die Katalysatorherstellung benötigt (Barbante et al. 2001). Die Weltförderung von Pt stieg ebenfalls in den letzten Jahren, jedoch stagniert der Bedarf für die Katalysatorindustrie und erreicht momentan lediglich ein Drittel des Gesamtverbrauchs (Barbante et al. 2001). Der weltweite Verbrauch von Rh spielt im Vergleich zu den beiden anderen Metallen mit jährlich 15 t lediglich eine untergeordnete Rolle, wenn auch fast das gesamte abgebaute Rh in die Katalysatorindustrie eingeht (Barbante et al. 2001). Aufgrund dieses stark steigenden Pd-Verbrauchs finden sich in den letzten Jahren sehr stark steigende Pd Gehalte in den innerstädtischen Straßenstäuben (Tilch et al. 2000, Jarvis et al. 2001, Hutchinson et al. 2000). Selbst in Bohrproben aus Grönlandeis lässt sich mittlerweile ein Anstieg der Pd Konzentrationen nachweisen, während beispielsweise die Gehalte an Pb in den letzten Jahren stark fallend sind (Barbante et al. 1999). Obwohl die steigenden Pd-Konzentrationen in Grönlandeis wahrscheinlich keine direkte Folge von Autoabgasemissionen sind, demonstriert dieses Beispiel die steigende Verbreitung und Bedeutung dieses Edelmetalls. Somit könnte sich die Bleidiskussion der 70iger Jahre in ähnlicher Form mit Pd wiederholen. Um die Bedeutung der Pd Emissionen für die Biosphäre erfassen zu können, ist ein verstärktes Umweltmonitoring dieses Metalls dringend notwendig.

Danksagung. Unser Dank gilt den Herren J. Messerschmidt, A. von Bohlen und Dr. F. Alt vom Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die Ermöglichung der Voltammetrie und der TXRF-Analysen. Die massenspektrometrischen Messungen (SF-ICP-MS) wurden uns dankenswerter Weise durch Frau Prof. Dr. D. Stüben sowie durch die Herren Dr. Z.A. Berner, Dr. J.-D. Eckhardt und C.M. Menzel, Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe ermöglicht. Dr. U. Kramar (Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe) führte die TXRF-Messungen des Straßenstaubes durch. Weiterhin sei den Herren Dr. R. Pawlak, Engelhard Technologies GmbH, Nienburg/Weser und Dr. R. Domesle, Degussa AG, Hanau, für die freundliche Überlassung von zerriebenen Katalysatormaterial für die Expositionsversuche gedankt. Bei der praktischen Durchführung half Frau C. Sonntag (Zoologie I, Universität Karlsruhe) sowie Herr Dr. F. Baska (Department of Pathology and Veterinary Forensic Medicine, Szent István University, Budapest, Ungarn). Die vorliegende Studie wurde durch Mittel des Landes Baden-Württemberg (BWPLUS) finanziell unterstützt (BWB 99013).

Literatur

- Alt F, Messerschmidt J, Fleischer M, Schaller KH (1994): Platinum. In: Angerer J, Schaller KH (eds): Analysis of hazardous substances in biological materials. Vol. 4 VCH Weinheim Germany, 187-205
- Alt F, Eschnauer HR, Mergler B, Messerschmidt J, Tölg G (1997): A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius J Anal Chem* 357, 1013-1019
- Alt F, Messerschmidt J, Angerer J, Gündel J, Meyer A, Schramel P (2000): Rhodium. In: Angerer J, Schaller KH (Hrsg): Analysen in biologischem Material. B. 2, WILEY-VCH Weinheim, 273-286
- Artelt S, Levsen K, König HP, Rosner G (2000): Engine test bench experiments to determine platinum emissions from three-way catalytic converters. In: Zereini F, Alt F (eds): Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Springer-Verlag Berlin, 33-44
- Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, van de Velde K, Ferrari C, Veyseyre A, Boutron CF, Scarponi G, Cescon P (1999): Determination of Rh, Pd, and Pt in polar and alpine snow and ice by double-focussing ICP-MS with microconcentric nebulization. *Anal Chem* 71, 4125-4133
- Barbante C, Veyseyre A, Ferrari C, van de Velde K, Morel C, Capodaglio G, Cescon P, Scarponi G, Boutron CF (2001): Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for Platinum, Palladium and Rhodium. *Environ Sci Technol* 35, 835-839
- Claus T, Zereini F, Urban H (1999): Verteilung und Konzentration von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien entlang der Bundesautobahn A 5 (Akm 459-Akm 524). In: Zereini F, Alt F (Hrsg): Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. Springer-Verlag, Berlin, 147-159
- Dietl C, Laschka D, Wäber M, Peichl L (2000): Biomonitoring of platinum immissions from motor vehicles. In: Zereini F, Alt F (eds): Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Springer-Verlag Berlin, 65-71
- Eckhardt JD, Schäfer J, Puchelt H, Stüben D (2000): Environmental PGE contamination in Southwest Germany. In: Zereini F, Alt F (eds): Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Springer-Verlag Berlin, 47-55
- Golwer A, Zereini F (1998): Einflüsse des Straßenverkehrs auf rezente Sedimente - Langzeituntersuchungen an einem Versickerbecken bei Frankfurt am Main. *Geol Jb Hessen* 126, 47-70
- Gunkel G (1994): Bioindikation in aquatischen Ökosystemen. Fischer Verlag, Jena
- Helmers E (2000): PGE emissions of automobile catalysts - identifying their track in the environment. A challenge to analytical strategy and assessment. In: Zereini F, Alt F (eds): Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Springer-Verlag Berlin, 133-144
- Helmers E, Kümmerer K (1999): Anthropogenic platinum fluxes: quantification of sources and sinks, and outlook. *ESPR-Environ Sci Pollut Res* 6, 29-36
- Helmers E, Mergel N (1997): Platin in belasteten Gräsern: Anstieg der Emissionen aus PKW-Abgaskatalysatoren. Erster Trend aus direkten Umweltmessungen (1992-1995). *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* 9, 147-148

- Hofer R, Lackner R (1995): Fischtoxikologie. Fischer Verlag, Jena, Stuttgart
- Hutchinson EJ, Farago ME, Simpson PR (2000): Changes in platinum concentrations in soils and dusts from UK cities. In: Zereini F, Alt F (eds): Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Springer-Verlag Berlin, 57-64
- Jarvis KE, Parry SJ, Piper JM (2001): Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environ Sci Technol* 35, 1031-1036
- Jouhaud R, Biagianni-Risbourg S, Arsac F, Vernet G (1999): Effets du platine chez *Brachydanio rerio* (Téléostéen, Cyprinidé). I. Toxicité aiguë: bioaccumulation et histopathologie intestinales. *J Appl Ichthyol* 15, 41-48
- Kramar U (1997): Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence. *J Geochem Expol* 58, 73-80
- Laschka D, Striebel T, Daub J, Nachtwey M (1996): Platin im Regenabfluss einer Straße. *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* 8, 124-129
- Lustig S, Schramel P (2000): Platinum bioaccumulation in plants and overview of the situation for palladium and rhodium. In: Zereini F, Alt F (eds): Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Springer-Verlag Berlin, 95-104
- Messerschmidt J, von Bohlen A, Alt F, Klockenkämper R (2000): Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *Analyst* 125, 397-399
- Palacois MA, Gómez MM, Moldovan M, Morrison G, Rauch S, McLeod C, Ma R, Laserna J, Lucena P, Caroli S, Alimonti A, Petrucci F, Bocca B, Schramel P, Lustig S, Zischka M, Wass U, Stenbom B, Luna M, Saenz JC, Santamaría J, Torrens JM (2000): Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Sci Total Environ* 257, 1-15
- Rauch S, Morrison GM (1999): Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. *Sci Total Environ* 235, 261-268
- Reeders HH, bij de Vaata A, Noordhuis R (1993): Potential of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) for water quality management. In: Nalepa TF, Schloesser DW (eds): Zebra mussels: biology, impacts and control. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 439-452
- Schäfer J, Hannker D, Eckhardt JD, Stüben D (1998): Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Sci Total Environ* 215, 59-67
- Stäb JA, Frenay M, Freriks IL, Brinkman UAT, Cofino WP (1995): Survey of nine organotin compounds in the Netherlands using the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) as biomonitor. *Environ Toxicol Chem* 14, 2023-2032
- Sures B, Zimmermann S (2001): Aufnahme und Anreicherung KFZ-bürtiger Platingruppenelemente durch Fische, ihre Endoparasiten und Muscheln. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars von BW-PLUS (Forschungszentrum Karlsruhe). <http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2001/ZBerbwb99013.pdf>
- Sures B, Siddall R, Taraschewski H (1999b): Parasites as accumulation indicators of heavy metal pollution. *Parasitol Today* 15, 16-21
- Sures B, Taraschewski H, Haug C (1995): Determination of trace metals (Cd, Pb) in fish by electrothermal atomic absorption spectrometry after microwave digestion. *Anal Chim Acta* 311, 395-399
- Sures B, Taraschewski H, Rydlo M (1997): Intestinal fish parasites as heavy metal bioindicators: a comparison between *Acanthocephalus lucii* (Palaeacanthocephala) and the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*. *Bull Environ Contam Toxicol* 59, 14-21
- Sures B, Steiner W, Rydlo M, Taraschewski H (1999a): Concentrations of 17 elements in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*), in different tissues of perch (*Perca fluviatilis*), and in perch intestinal parasites (*Acanthocephalus lucii*) from the subalpine lake Mondsee (Austria). *Environ Toxicol Chem* 18, 2574-2579
- Sures B, Zimmermann S, Messerschmidt J, von Bohlen A (2002): Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on Palladium. *Ecotoxicology* (in press)
- Sures B, Zimmermann S, Messerschmidt J, von Bohlen A, Alt F (2001): First report on the uptake of automobile catalyst emitted Palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. *Environ Pollut* 113, 341-345
- Tilch J, Schuster M, Schwarzer M, (2000): Determination of palladium in airborne particulate matter in a German city. *Fresenius J Anal Chem* 367, 450-453
- Veltz I, Arsac F, Bouillot J, Collery P, Habets F, Lechenault H, Paicheler JC, Vernet G (1994): Ecotoxicological study of platinum using an experimental food chain. Preliminary results. In: Collery P, Poirier LA, Littlefield NA, Etienne JC (eds): Metal Ions in Biology and Medicine. John Libbey, Eurotext, Paris, 241-245
- Wei C, Morrison G (1994): Platinum in road dusts and urban river sediments. *Sci Total Environ* 146/147, 169-174
- Zereini F, Skerstupp B, Alt F, Helmers E, Urban H (1997): Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Sci Total Environ* 206, 137-146
- Zimmermann S, Sures B, Taraschewski H (1999a): Experimental studies on lead accumulation in the eel specific endoparasites *Anguillicola crassus* (Nematoda) and *Paratenuisentis ambiguus* (Acanthocephala) as compared with their host, *Anguilla anguilla*. *Arch Environ Contam Toxicol* 37, 190-195
- Zimmermann S, Sures B, Taraschewski H (1999b): Schwermetallanreicherung bei parasitischen Würmern in Abhängigkeit von verschiedenen Umweltfaktoren – ein Beitrag zum Einsatz von Endoparasiten als Bioindikatoren für den aquatischen Lebensraum. In: Oehlmann J, Markert B (Hrsg): Ökotoxikologie – ökosystemare Ansätze und Methoden. ecomed Verlag, Landsberg, 335-340
- Zimmermann S, Menzel CM, Berner Z, Eckhardt JD, Stüben D, Alt F, Messerschmidt J, Taraschewski H, Sures B (2001): Trace analysis of platinum in biological samples: a comparison between sector field ICP-MS and adsorptive cathodic stripping voltammetry following different digestion procedures. *Anal Chim Acta* 439, 203-209

Eingegangen: 21. 11. 2001
 Akzeptiert: 04. 02. 2002
 OnlineFirst: 12. 03. 2002