

# Verbleib von Platingruppen- elementen in der Umwelt

Literaturstudie und Ergebnisse von  
ersten Untersuchungen im Rahmen der  
Umweltprobenbank des Bundes

45	46	78
Rh	Pd	Pt

Fraunhofer IME  
im Auftrag des  
Umweltbundesamtes

Januar 2004





**Fraunhofer** Institut  
Molekularbiologie und  
Angewandte Oekologie

## Literaturstudie und Ergebnisse von ersten Untersuchungen im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes

### Verbleib von Platingruppenelementen in der Umwelt

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und  
Angewandte Oekologie (Fraunhofer IME)

Abteilung Umweltprobenbank und  
Elementanalytik

**Institutsleitung**

Prof. Dr. Rainer Fischer

**Stellvertretung und Bereichsleitung**

**Angewandte Oekologie**

Prof. Dr. Andreas Schäffer

**Projektleitung**

Dr. Heinz Rüdel

**Projektbearbeitung**

Dr. Stephan Reher

**Auftraggeber**

Umweltbundesamt

FG IV 2.2

13581 Berlin

Schmallenberg, Januar 2004

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Natürliches Vorkommen und Verwendung von PGE</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Konzentrationen und Verbreitung von PGE in der Umwelt</b>	<b>7</b>
3.1	Quellen und Einträge von PGE	7
3.2	Kfz-emittierte PGE-haltige Partikel	7
3.3	Emission nicht-Kfz-bürtiger PGE-Spezies	12
<b>4</b>	<b>Aufnahme und Wirkung von PGE</b>	<b>13</b>
4.1	Aufnahme von PGE in Pflanzen	14
4.2	Bioakkumulation von PGE in aquatischen Organismen	15
4.3	Bioakkumulation von PGE im menschlichen Organismus	16
4.4	Toxizität von PGE	18
<b>5</b>	<b>Charakterisierung von PGE-Spezies</b>	<b>19</b>
5.1	Charakterisierung der von Automobilkatalysatoren emittierten PGE-Partikel	19
5.2	Chemische Charakterisierung von PGE-Spezies	20
<b>6</b>	<b>Analysenstrategien für PGE</b>	<b>20</b>
6.1	Analysenverfahren	21
6.2	Anreicherungs- und Separationsverfahren	22
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>24</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>26</b>
<b>9</b>	<b>Anhang: Pt-Bestimmung in Fichtentrieben</b>	<b>33</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Platinemissionen von Kraftfahrzeugen (1996).....	7
Tabelle 3.2:	PGE-Konzentrationen in verschiedenen Umweltmatrizes .....	9
Tabelle 3.3:	Auflösungsraten von Pt-Mohr und Pt-Tunnelstaub durch natürliche Komplexbildner.....	11
Tabelle 3.4:	Pt-Konzentration in Entwässerungsbecken entlang verschiedener Autobahnen .....	12
Tabelle 3.5:	In der chemischen Industrie eingesetzte Verfahren mit PGE-haltigen Katalysatoren .....	12
Tabelle 3.6:	Platinemissionen von Hospitälern (1996).....	13
Tabelle 4.1:	PGE-Konzentration in den für die Untersuchungen eingesetzten Böden .....	14
Tabelle 4.2:	PGE-Konzentrationen in Haaren und Nägeln einer schwedischen Testgruppe .....	16
Tabelle 4.3:	PGE-Konzentration im Morgenurin von Schulkindern .....	16
Tabelle 4.4:	PGE-Konzentration im Urin von Erwachsenen.....	17
Tabelle 4.5:	Pt- und Pd-Gehalte in Humanblut .....	17
Tabelle 4.6:	Platinkonzentrationen in Proben aus der Humanprobenbank .....	18
Tabelle 5.1:	PGE-Gesamtkonzentrationen in Straßenkehrgut in Abhängigkeit von der Korngröße .....	20
Tabelle 6.1:	Spektrale Interferenzen von PGE.....	21
Tabelle 6.2:	Wiederfindungsrate von PGE in Standardproben .....	23
Tabelle 9.1:	Aufschlussbedingungen .....	33
Tabelle 9.2:	Messparameter Voltammetrie .....	33
Tabelle 9.3:	Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 1993 .....	34
Tabelle 9.4:	Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 1998 .....	34
Tabelle 9.5:	Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 1999 .....	35
Tabelle 9.6:	Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 2000 .....	35
Tabelle 9.7:	Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 2001 .....	36

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1:	Strukturformeln von cis-Platin und Carboplatin .....	13
----------------	--	----

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BAB	Bundesautobahn
BG	Bestimmungsgrenze
CE	Kapillarelektrophorese
DEBT	N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff
DNA	Desoxyribonukleinsäure (desoxyribonucleic acid)
ET-AAS	Elektrothermale AAS (Graphitrohr-AAS)
HPA	Hochdruckverascher (high pressure asher)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie
Kfz	Kraftfahrzeug
KG	Körpergewicht
LD <sub>50</sub>	Letale Dosis, bei der 50 Prozent der einer Wirkung ausgesetzten Individuen sterben
NAA	Neutronenaktivierungsanalytik
NiSDom	Nickelsulfid-Dokimasie
Pd	Palladium
PGE	Platingruppenelemente (Pd, Pt, Rh)
Pt	Platin
Rh	Rhodium
SF-ICP-MS	Sektorfeld-ICP-MS
TG	Trockengewicht
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank

## 1 Einleitung

Mit dem verstärkten Einsatz von Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen (Kfz) seit den 1980er Jahren ist ein Eintrag der Katalysator-Metalle aus der Gruppe der Platinelemente (Platingruppenelemente [PGE]; dazu gehören insbesondere Pt, Pd und Rh) in die Umwelt verbunden. Vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebene Untersuchungen von Staubproben ergaben im Raum Frankfurt/Main und Offenbach in den Jahren 1988-1998 Konzentrationen von 47-1038 ng/g Pt und 3-65 ng/g Rh im Staub [ZEREINI *et al.*, 2001]. Im Straßenkehrgut der Bundesautobahn A5 konnten folgende maximale PGE-Gehalte ermittelt werden: 477 ng/g Pt, 85 ng/g Rh und 53 ng/g Pd [CLAUS *et al.*, 1999]. In experimentellen Studien wurde nachgewiesen, dass die Emissionsrate von Dreiwegekatalysatoren des Monolithtyps zwischen 9-124 ng/km beträgt [ARTELT *et al.*, 1999].

Die Kfz-emittierten PGE-haltigen Partikel werden mit dem Wind und über den Wasserpfad in der Umwelt verbreitet und treten somit in Kontakt mit der Biosphäre. Bislang gibt es kaum Informationen zum Verbleib sowie zu Bioverfügbarkeit und möglicher Bioakkumulation der eingetragenen PGE. Von großer Bedeutung ist auch die Untersuchung der unterschiedlichen Spezies der PGE, da sich je nach vorhandener Spezies unterschiedliche Wirkungen und damit Risiken für Organismen, die damit in Kontakt kommen, ergeben.

Die vorliegende Literaturstudie gibt einen Überblick über die recherchierten Informationen zu Vorkommen, Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation, Bioabbau, Gesamtanalytik und Speziesanalytik der PGE, zeigt geeignete Analysenstrategien für PGE und PGE-Spezies auf und gibt Hinweise auf Möglichkeiten zur Nutzung der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) zur Untersuchung der retrospektiven und aktuellen Belastung von Biotaprobenn mit PGE.

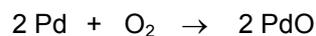
## 2 Natürliches Vorkommen und Verwendung von PGE

Die PGE kommen in der Natur nur sehr selten vor. **Platin** steht nach Gold an 76. Stelle der Elementhäufigkeit ( $5 \times 10^{-7}\%$ ). Platin findet sich in der Natur als Gemisch fünf stabiler Isotope und eines sehr langlebigen radioaktiven Isotops: Pt-190 (0,01% -Halbwertszeit  $6 \times 10^{11}$  Jahre), Pt-192 (0,79%), Pt-194 (32,9%), Pt-195 (33,8%), Pt-196 (25,3%) und Pt-198 (7,2%). Natürliches Platin kommt meist zusammen mit anderen Platinmetallen gediegen vor. Reines Platin kristallisiert nach dem kubischen Kristallsystem. Außerdem existieren einige Platinminerale wie Sperrylith (Platinarsenid) oder Geversit (Platinsulfid). Die wichtigsten Vorkommen finden sich im Merensky Reef in der Republik Südafrika, sowie in Sudbury/Kanada, im Ural und in Stillwater/USA. Das Edelmetall ist an der Luft gegen Wasser und nichtoxidierende Säuren beständig. Bei starkem Erhitzen bilden sich geringe Mengen an Platinoxid ( $\text{PtO}_2$ ), das sich verflüchtigt. Mit Salzsäure, rauchender Salpetersäure, Flusssäure und Perchlorsäure reagiert es ab  $100^\circ\text{C}$ , mit Schwefelsäure ab  $300^\circ\text{C}$  und mit Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriumcyanid ab  $400^\circ\text{C}$ . In Königswasser löst es sich unter Bildung von Hexachloroplatin(IV)-säure, die aus einer wässrigen Lösung in Form von gelben Kristallen auskristallisiert. Von Fluor und Brom wird es bereits bei Zimmertemperatur und von Chlor ab  $250^\circ\text{C}$  angegriffen, wobei die entsprechenden Salze entstehen. Bei höheren Temperaturen kann es mit anderen Metallen legiert werden.

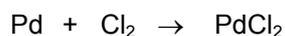
Platin wird in vielen industriellen Prozessen eingesetzt. Feinmaschige Platinnetze, "Platinschwamm" oder feinverteiltes Pulver dienen im Labor und in der chemischen Industrie zur Herstellung von Katalysatoren. Diese ermöglichen die Salpetersäureherstellung, die Ammoniaksynthese und zahlreiche andere Prozesse. Beim Dreiwegekatalysator ist Platin ein wichtiger Bestandteil zur Umwandlung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden in Autoabgasen in Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff. Große Mengen an Platin werden auch zur Herstellung von elektrischen Schaltkontakten, Heizleitern oder Thermoelementen verarbeitet. Aufgrund seiner hohen Schmelztemperatur und Korrosionsbeständigkeit wird es zum Einsatz in medizinischen und

technischen Geräten verwendet (z.B. Schalen, Tiegel, Drähte oder Bleche). Eichmaße wie das Urmeter oder das Urkilogramm bestehen aus einer Legierung von 90% Platin und 10% Iridium. Schmuckplatin ist eine Legierung aus 96% Platin und 4% Kupfer, vereinzelt auch 90% Platin und 10% Palladium. In der Medizin werden Platinverbindungen (z.B. „cis-Platin“, „Carboplatin“) als Antitumormittel eingesetzt. Im Jahr werden weltweit ca. 100 t Platin gefördert und verarbeitet [GREENWOOD & EARNSHAW, 1988; JANDER & BLASIUS, 1985; REMMER, 1991].

**Palladium** steht in der Elementhäufigkeit mit einem Anteil von  $1,1 \times 10^{-6}\%$  an 72. Stelle. Es ist damit noch etwas häufiger als Gold und Platin. Das Element tritt in der Natur fast immer zusammen mit Platin auf, allerdings nur in geringen Mengen (näheres siehe unter Platin). Gelegentlich kommt es auch in gediegener Form zusammen mit den Platinerzen vor. Palladium ist ein silberweiß glänzendes Metall, das etwas härter als Platin ist, sich aber sehr gut schmieden und wie Gold zu dünnen Folien auswalzen lässt. Palladium kann sehr große Mengen Wasserstoff absorbieren. Bei Raumtemperatur vermag kompaktes Palladium bis zum 380-fachen seines Volumens an Wasserstoff aufzunehmen, Palladiumschwamm bis zum 850-fachen und fein verteiltes, schwarzes Palladiumpulver (auch Palladiummohr genannt) das 1.200-fache. Letzteres kann in wässriger Suspension sogar das 12.000-fache Volumen an Wasserstoff absorbieren. Die dabei entstehenden Metallhydride eignen sich in besonderem Maße zur Herstellung von Wasserstoffspeichern z.B. in Wasserstoffautos. Beim Erwärmen auf 40-50°C entweicht der Wasserstoff und liegt dann in einer besonders reaktionsfähigen Form vor. Erhitzte Palladiumbleche sind für Wasserstoff durchlässig und dienen daher auch zur Reinigung von Wasserstoff. Von allen PGE ist Palladium das unedelste und reaktionsfähigste Metall. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Metall nicht an, wohl aber heiße, konzentrierte Salpetersäure. Dabei bildet sich gelbbraunes Palladiumnitrat. Beim Erhitzen bildet sich schwarzes Palladium(II)-oxid:



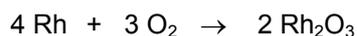
Diese Reaktion kann auch schon langsam an der Luft stattfinden. Mit Chlor reagiert es bei 500°C zu Palladium(II)-chlorid:



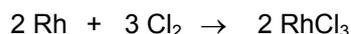
Eine Reaktion findet auch mit Schwefel, Phosphor, Selen, Tellur, Arsen, und anderen Nichtmetallen unter Bildung der entsprechenden Salze statt. Wenn Palladium mit Silber legiert wird, kann das Anlaufen des Silbers durch sulfidhaltige Luft verhindert werden. Palladium ist in fein verteilter Form, z.B. auf Aktivkohle oder Kieselsäure, ein wichtiger Katalysator für chemische Reaktionen, u.a. auch im Autoabgaskatalysator. Weißgold ist eine Gold-Palladium-Legierung mit einem Goldanteil von ca. 60-80%. Die Legierung wird häufig in Ringen und Schmuckstücken verwendet. Palladium wird auch als Legierungsbestandteil in Zahngold eingesetzt (zahnkassenärztliche Regelverordnung seit 1986). Außerdem dient es in Brennstoffzellen als Elektrodenmaterial und kann zukünftig in Wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen als Speichermaterial für Wasserstoff genutzt werden [GREENWOOD & EARNSHAW, 1988; JANDER & BLASIUS, 1985; REMMER, 1991].

**Rhodium** steht in der Elementhäufigkeit mit einem Anteil von  $1 \times 10^{-7}\%$  an 80. Stelle und damit zwischen Rhenium und Iridium. Das Element tritt fast immer zusammen mit Platin auf, allerdings nur in sehr geringen Mengen. Rhodium ist ein silberweiß glänzendes Metall, das härter als Gold, Silber oder Platin, aber nicht ganz so hart wie Iridium ist. Es lässt sich gut dehnen und hämmern. Es sind zwei Modifikationen bekannt. Bei hohen Temperaturen geht das kubisch raumzentrierte alpha-Rhodium in kubisch flächenzentriertes beta-Rhodium über. Rhodium liegt nur als Mono-Isotop Rh-103 vor. Rhodium ist nach Iridium das beständigste Platinmetall. Kompaktes Rhodium ist gegen alle Säuren, einschließlich Königswasser, beständig. Nur in fein verteilter Form löst es sich in Königswasser.

Zur Verarbeitung kann es in Cyanid- oder Sodaschmelzen aufgeschlossen werden. Oberhalb von 600°C bei Rotglut reagiert es mit reinem Sauerstoff zu Rhodium(III)-oxid:



Mit Chlor bildet sich Rhodium(III)-chlorid:



Wird Rhodium geschmolzen, löst es Sauerstoff, der beim Erstarren wieder abgegeben wird. Rhodiumverbindungen sind meistens rote bis dunkelrot-schwarze Salze, die im Wasser nicht löslich sind. Der Großteil des Rhodiums dient zur Herstellung des Platin-Rhodium-Katalysators für die Salpetersäuregewinnung nach dem Ostwald-Verfahren. Rhodium-Katalysatoren finden auch in Autokatalysatoren Verwendung. Aufgrund seines hohen Reflexionsvermögens und seiner chemischen Beständigkeit wird das Edelmetall zum galvanischen Rhodinieren von Spiegeln, z.B. für Zahnarztspiegel, OP-Leuchten oder Spiegelteleskope, verwendet. Gelegentlich werden auch Uhrengehäuse, Schmuck oder Füllfederhalter rhodiniert. Auch Ringe aus Weißgold erhalten meistens einen galvanischen Überzug aus Rhodium [GREENWOOD & EARNSHAW, 1988; JANDER & BLASIVUS, 1985; REMMER, 1991].

### 3 Konzentrationen und Verbreitung von PGE in der Umwelt

#### 3.1 Quellen und Einträge von PGE

Aufgrund ihrer Seltenheit und Inertheit gelangen PGE aus natürlichen Vorkommen nur in sehr geringen Mengen in die Umwelt. Anders sieht es mit verarbeiteten PGE aus. Besonders durch den Einsatz von Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen (Kfz) ergibt sich ein hohes Emissionspotential. Weitere potentielle Quellen sind z.B. Industrieanlagen, in denen PGE-haltige Katalysatoren eingesetzt werden, sowie Krankenhäuser, die Zytostatika verwenden.

#### 3.2 Kfz-emittierte PGE-haltige Partikel

Die Platinemissionen aus dem Straßenverkehr für Deutschland, Österreich und die Niederlande sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt (aus KÜMMERER *et al.*, 1999). Für das Jahr 1996 wurden für Deutschland Emissionsraten an Platin von 187,2 kg gegenüber 124,8 kg in 1994 errechnet [KÜMMERER, 1999].

**Tabelle 3.1: Platinemissionen von Kraftfahrzeugen (1996)**

	D	A	NL
Anzahl Fahrzeuge mit Katalysator	19.200.000	1.607.699	3.307.300
Emission [ $\mu\text{g}/\text{km}$ ]	0,65	0,50	0,50
Gesamtemission [kg]	187,2	11,55	22,46

D: Deutschland, A: Österreich, NL: Niederlande; verändert nach KÜMMERER *et al.* (1999)

PGE-Immissionen wurden in Straßensedimenten und straßennahen Böden in verschiedenen Staaten nachgewiesen [ALT *et al.*, 1997; ZEREINI *et al.*, 1997; HEES *et al.*, 1998; SCHÄFER *et al.*, 1999; HIGNEY *et al.*, 2002; SCHRAMEL *et al.*, 2000; JARVIS *et al.*, 2001].

PGE aus dem Straßenverkehr (sowie aus Krankenhäusern und anderen Quellen) können direkt oder indirekt über Kläranlagen in Gewässer gelangen. Erste Daten für aus dem Straßenverkehr stammende Belastungen liegen vor. So wurden im Regenabfluss von einer mit 16.000 Fahrzeugen/Tag befahrenen Bayreuther Straße Platinkonzentrationen bis 1,1  $\mu\text{g}/\text{L}$  (Median 15  $\text{ng}/\text{L}$ ) gemessen [LASCHKA *et al.*, 1996]. In Straßenabflüssen in Göteborg (Schweden) wurden Pt-Konzentrationen bis 13,6  $\text{ng}/\text{L}$  ermittelt [MORRISON & WEI, 1993].

Mit dem Wind und über den Wasserpfad werden die Kfz-emittierten PGE-haltigen Partikel in der Umwelt verbreitet und treten in Kontakt mit der Biosphäre.

An stark befahrenen Straßen lassen sich z.B. in Gräsern erhöhte Pt-Gehalte nachweisen [HEES *et al.*, 1998; HELMERS & MERGEL, 1997; LASCHKA *et al.*, 1999]. In Weidelgras liegen die Pt-Konzentrationen an stark frequentierten Straßen (70.000-110.000 Kfz/Tag) um den Faktor 25 höher als an Straßen in unbelasteten ländlichen Gebieten [LASCHKA *et al.*, 1999].

Für den Zeitraum von 1992 bis 1995 konnte eine Verdoppelung der Pt-Konzentration in Grasproben von Straßenrändern festgestellt werden. Im gleichen Zeitraum hat sich der Anteil der Fahrzeuge mit Katalysator am Gesamtfahrzeugbestand auf etwa 60 % erhöht [HELMERS & MERGEL, 1997].

ELY *et al.* (2001) konnten auch in den USA an einer vielbefahrenen Straße hohe Konzentrationen an PGE nachweisen. Sie untersuchten Bodenaufschlüsse nach Kationenaustausch mittels ICP-MS unter Verwendung eines Ultraschallzerstäubers [ELY *et al.*, 1999]. Untersuchungen von straßennahen Böden ergaben Pt-Gehalte von 64-73 ng/g, Pd-Gehalte von 18-31 ng/g und Rh-Gehalte von 3-7 ng/g. Alle Pt- und die meisten Pd- und Rh-Gehalte waren statistisch signifikant erhöht gegenüber den lokalen Hintergrundwerten. Die PGE-Gehalte zeigten auch positive Korrelationen zu Gehalten verkehrstypischer Schwermetalle wie Ni, Cu, Zn und Pb. Die Autoren meinen in Anbetracht der hohen PGE-Gehalte sogar, dass ein Recycling dieser Elemente aus Straßenrandböden wirtschaftlich durchgeführt werden könnte.

In einer aktuellen Studie von WHITELEY UND MURRAY (2003), wurden in australischem Straßenstaub und in Boden von Straßenrändern Pt-Gehalte von 31-420 ng/g, Pd-Gehalte von 13-400 ng/g und Rh-Gehalte von 3-91 ng/g bestimmt. Die Autoren konnten keine positive Korrelation zwischen den PGE-Gehalten und Blei feststellen, es wurde aber eine positive Korrelation zwischen den PGE-Gehalten und Ce, Cu und Y gefunden. Es wurde kein Zusammenhang zwischen dem Verkehrsaufkommen und den PGE-Gehalten sichtbar. Einen größeren Einfluss auf die Höhe der PGE-Konzentrationen sehen die Autoren im Fahrstil („stop and go“ oder kontinuierlicher Verkehrsfluss), in der Topographie, in der Straßendrainage und eventuellen Klimaeinflüssen (z. B. Niederschlagsmenge, Wind).

In einer Untersuchung von DJINGOVA *et al.* (2003) wurden die Konzentrationen von Platingruppen-elementen (Pt, Pd, Rh, Ru und Ir) sowie weiteren Elementen (Ce, La, Nd, Pb und Zr) in verschiedenen Pflanzen von Straßenrändern sowie in Straßenstaub untersucht. Für die Pflanzenproben aus dem Jahr 1999 wurden mittlere Gehalte von 4-30 ng/g Pt (siehe Tabelle 3.2), 0,1-3,1 ng/g Pd und 1,1-7,0 ng/g Rh gefunden. Die höchsten Konzentrationen wurden in Löwenzahn (*Taraxacum officinale*) nachgewiesen, der nach Ansicht der Autoren die Belastung am besten abbildet. Die Analysenergebnisse zeigten insgesamt eine starke Korrelation zwischen allen untersuchten Elementen (z.B. Korrelation Pt/Pb: Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,9346$ ,  $p < 0,01$ ). Das Verhältnis von Pt/Rh war relativ konstant (1,8-4, ähnlich wie im untersuchten Straßenstaub), während das Verhältnis Pt/Pd je nach Pflanze zwischen 5-45 lag.

HOPPSTOCK (2001) und LUSTIG *et al.* (1997b) haben Pt-Gehalte aus Untersuchungen verschiedener Umweltmatrices zusammengestellt. Die Daten sind, ergänzt um weitere Quellen, in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

**Tabelle 3.2: PGE-Konzentrationen in verschiedenen Umweltmatrizes**

Material	Pt-Gehalt	Kommentar	Literatur
<b>Pflanzenproben</b>			
Holunderblätter	800-2500 pg/g	Autobahn, direkt an der Fahrbahn	[HOPPSTOCK, 2001]
Pappelblätter	40 pg/g	Unbelastet (Anden, Chile)	[HOPPSTOCK, 2001]
Fichtentriebe	100-550 pg/g	Unbelastet	[LEÓN <i>et al.</i> , 1997]
Kartoffel	100 pg/g	Geschält	[ALT <i>et al.</i> , 1997]
Salat	2100 pg/g		[HOPPSTOCK & ALT, 1999]
Rosenkohl	250 pg/g	Anbaufläche 100 m von der Autobahn entfernt	[HOPPSTOCK, 2001]
Gras	0,1-0,3 ng/g	verkehrsfern	[ANGERER & SCHALLER, 1994]
Gras	0,8-3 ng/g	verkehrsnah	[LUSTIG <i>et al.</i> , 1997b]
Löwenzahn ( <i>Taraxacum officinale</i> )	30 ± 1 ng/g	verkehrsnah (BAB 1)	[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
Löwenzahn ( <i>Taraxacum officinale</i> )	11,5 ± 0,8 ng/g	verkehrsnah (BAB 61)	[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
Löwenzahn ( <i>Taraxacum officinale</i> )	6,4 ± 0,4 ng/g	verkehrsnah (Bundesstraße 262)	[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
Spitzwegerich ( <i>Plantago lanceolata</i> )	10,1 ± 0,5 ng/g	verkehrsnah (BAB 1)	[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
Spitzwegerich ( <i>Plantago lanceolata</i> )	5,8 ± 0,4 ng/g	verkehrsnah (BAB 61)	[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
Spitzwegerich ( <i>Plantago lanceolata</i> )	4,0 ± 0,3 ng/g	verkehrsnah (Bundesstraße 262)	[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
Welsches Weidelgras ( <i>Lolium multiflorum</i> )	4,6 ± 0,3 ng/g	verkehrsnah (BAB 1)	[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
<b>Luftproben</b>			
Luftstaub	5-130 ng/g		[ALT <i>et al.</i> , 1993]
Straßenstaub	60-250 ng/g		[SCHRAMMEL <i>et al.</i> , 1995]
Straßenstaub	135-303 ng/g		[DJINGOVA <i>et al.</i> , 2003]
Luftaerosole	0,3-30 pg/m <sup>3</sup>		[SCHIERL & FRUHMANN, 1996]
<b>Wasserproben</b>			
Straßenablauf	2-52 ng/L		[LUSTIG <i>et al.</i> , 1997b]
Trinkwasser	0,1 ng/L		[HOPPSTOCK, 2001]
Regenwasser	0,2-0,08 ng/L		[HOPPSTOCK, 2001]
Meerwasser	0,3-2,4 ng/L		[HOPPSTOCK, 2001]
Elbewasser 1991	≤ 0,2-0,8 ng/L	Gelöste Fraktion	[HOPPSTOCK, 2001]
Elbewasser 1995	0,8-7 ng/L	Ungelöste Fraktion	[HOPPSTOCK, 2001]

Im Rahmen der begleitenden Forschung zur UPB wurden vom Forschungszentrum Jülich einige UPB-Proben auf PGE untersucht [UMWELTBUNDESAMT, 2001]. Hierbei wurden Pt und Rh in 12 ausgewählten Proben bestimmt. In Fichtentrieben aus dem Saarländischen Verdichtungsraum war ein Anstieg der Pt-Konzentration von ca. 50 pg/g TG im Jahr 1987 bis auf über 400 pg/g TG im Jahr 1995 zu beobachten. Im Jahr 1997 lag der Gehalt allerdings wieder niedriger (ca. 120 pg/g TG). Da die verkehrsbedingten Platinemissionen im wesentlichen staubförmig deponiert werden, ist dies nach Angabe der Autoren eventuell auf die meteorologischen Bedingungen vor und während der Probenahme zurückzuführen. Weitere Informationen zu den aktuellen Wetterbedingungen in den

verschiedenen Jahren wurden aber nicht aufgeführt [UMWELTBUNDESAMT, 2001]. In Pappelblättern aus dem selben Probenahmegebiet wurde ebenfalls von 1991 auf 1997 ein Anstieg der Pt-Gehalte beobachtet (1991: < 10 pg/g TG; 1997: 270 pg/g TG). In Proben aus der Saar (Rehlingen 1997) wurden folgende Pt-Gehalte bestimmt: ca. 60 pg/g TG in Brassenmuskulatur; ca. 260 pg/g TG in Brassenleber; ca. 170 pg/g TG in Dreikantmuscheln. Rhodium konnte 1997 nur in den Dreikantmuschelhomogenaten mit Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze von 50 pg/g nachgewiesen werden.

In Fortführung der beschriebenen Arbeiten wurde im Jahr 2003 im Rahmen der begleitenden Forschung zur UPB eine Reihe von Fichtentrieb-Jahreshomogenaten aus dem Saarländischen Verdichtungsraum (Warndt) retrospektiv auf Platin untersucht. Details zu Messmethode und Ergebnissen sind im Anhang dargestellt. Insgesamt ergibt sich bei den Pt-Konzentrationen ein Trend zu höheren Konzentrationen. Im Vergleich mit früheren Untersuchungen [UMWELTBUNDESAMT 2001] weisen die hier untersuchten Proben vergleichbare Pt-Gehalte wie zwischen 1987 und 1993 sowie 1997 auf. Allerdings lag keiner der Werte so hoch wie dort für 1995 berichtet (ca. 400 pg/g TG). Eine Bewertung der jetzt vorliegenden Werte ist nur schwer möglich. Durch die Wichtigkeit der Fragestellung erscheinen weitere Untersuchungen dringend notwendig. Sinnvoll erscheint auch eine Einbeziehung anderer Matrixgruppen der UPB.

In einer europaweiten Studie haben Gomez et al. [2002] Staub und Pflanzenproben auf PGE untersucht. Die Gehalte in den Städten lagen jeweils signifikant höher als in ländlichen Gebieten. In der Luft wurden Pt-Gehalte von 4-18 pg/m<sup>3</sup> und Rh-Gehalte von 0,3-3 pg/m<sup>3</sup> gefunden.

Neben dem Eintrag in die terrestrische Umwelt gelangen PGE auch mit dem Regenabflusswasser in aquatische Ökosysteme, wo sie sich im Sediment anreichern. In Gewässersediment im Stadtbereich von Göteborg ergaben sich Pt-Gehalte bis zu 2,2 ng/g [WEI & MORRISON, 1994]. In einem Versickerungsbecken der Autobahn A3 in der Nähe von Frankfurt/Main wurden in Sedimentkernen PGE-Gehalte von bis zu 208 ng/g Pt, 49 ng/g Rh und 35 ng/g Pd gefunden [GOLWER & ZEREINI, 1998b]. Für die hiervon möglicherweise ausgehende Gefährdung aquatischer Systeme ist die Löslichkeit, und damit die Bioverfügbarkeit der PGE, ein entscheidender Faktor.

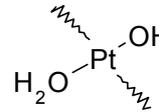
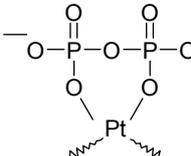
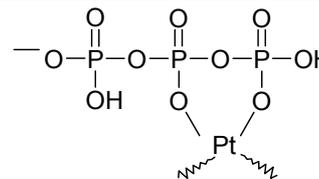
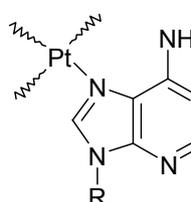
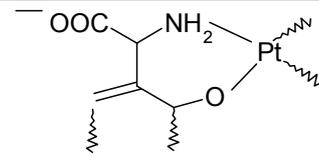
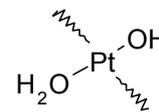
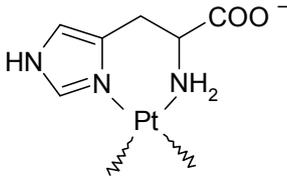
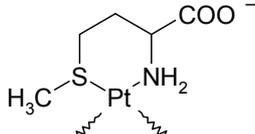
Die Kontamination mit PGE bleibt nicht nur auf den unmittelbaren Straßenbereich beschränkt, sondern wird z.B. mit dem Wind und dem Abflusswasser der Straßen auch in angrenzende Umweltkompartimente eingetragen. So wurden PGE in aquatischen Ökosystemen nachgewiesen [RAUCH & MORRISON, 1999] und eine Anreicherung im Gewässersediment beobachtet [GOLWER & ZEREINI, 1998a]. Anhand von Freilanduntersuchungen an terrestrischen Pflanzen, insbesondere Gräsern, lassen sich erhöhte Pt-Gehalte auch in der Nähe von stark befahrenen Straßen nachweisen [HEES *et al.*, 1998; HELMERS & MERGEL, 1997; LASCHKA *et al.*, 1999], für Pd zeichnet sich eine vergleichbare Tendenz ab [SCHUSTER *et al.*, 1999]. Selbst in Eis aus Grönland lassen sich PGE seit Mitte der neunziger Jahre in Konzentrationen nachweisen, die höher sind als die in 7.000 Jahre alten Vergleichsproben [BARBANTE *et al.*, 2001].

Weitere Untersuchungen haben belegt, dass biogene Substanzen, wie z.B. Huminstoffe, die Löslichkeit von PGE erhöhen können [WOOD *et al.*, 1994; LUSTIG *et al.*, 1998].

LUSTIG *et al.* (1998) haben in ihren Untersuchungen den Vergleich zwischen Tunnelstaub und Pt-Mohr (feines Platinpulver) als Pt-Quelle durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich das Pt aus der Realprobe Tunnelstaub wesentlich besser auflöst als Pt-Mohr. Dieser Effekt lässt sich vermutlich durch die unterschiedliche Partikelgröße erklären (Pt-Mohr: ca. 20 µm-Partikel; Pt-Tunnelstaub: ca. 5-20 nm große Pt-Partikel auf der Oberfläche von 0,1-20 µm großen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln; [NACHTIGALL *et al.*, 1996]). Nach 60 Tagen Wirkzeit fiel der Unterschied noch deutlicher aus, wobei in beiden Fällen L-Methionin-Lösungen am meisten Pt lösten: Pt-Mohr - 0,95 %; Pt-Tunnelstaub - 27,6 % [LUSTIG *et al.*, 1998].

In Tabelle 3.3 sind die Auflösungsraten nach 30 Tagen dargestellt.

**Tabelle 3.3: Auflösungsraten von Pt-Mohr und Pt-Tunnelstaub durch natürliche Komplexbildner**

Komplexbildner	Relevante funktionelle Gruppen	Menge aufgelösten Platins (in % der Gesamtmenge)
Keiner (Blindwert) PH = 6		Pt-Mohr: $0,05 \pm < 0,01$ Pt-Tunnelstaub: $1,7 \pm 0,22$
Pyrophosphat PH = 6		Pt-Mohr: $0,01 \pm < 0,01$ Pt-Tunnelstaub: $7,7 \pm 0,38$
Triphosphat PH = 6		Pt-Mohr: $0,02 \pm < 0,01$ Pt-Tunnelstaub: $13 \pm 4,2$
Adenosin pH = 6		Pt-Mohr: $0,06 \pm 0,01$ Pt-Tunnelstaub: $1,8 \pm 0,11$
Huminsäurefraktion Na-Salz pH = 6		Pt-Mohr: $0,12 \pm 0,01$ Pt-Tunnelstaub: $4,2 \pm 2,0$
Blindwert pH = 9		Pt-Mohr: $0,14 \pm 0,04$ Pt-Tunnelstaub: $2,3 \pm 0,09$
L-Histidin pH = 9		Pt-Mohr: $0,06 \pm 0,01$ Pt-Tunnelstaub: $1,8 \pm 0,23$
L-Methionin pH = 9		Pt-Mohr: $0,79 \pm 0,21$ Pt-Tunnelstaub: $2,7 \pm 0,52$

Verändert nach LUSTIG *et al.* (1998)

 freie Valenz

In von ZEREINI *et al.*, (1997) analysierten Wasserproben aus Entwässerungsbecken an den Bundesautobahnen A5 und A3 wurden 10-78 ng/L Pt gefunden. In Tabelle 3.4 sind die einzelnen Werte aufgeführt.

**Tabelle 3.4:** *Pt-Konzentration in Entwässerungsbecken entlang verschiedener Autobahnen*

Ort	pH-Wert	Pt [ng/L]
A5 (km 471,3)	6,4	78
A5 (km 471,075)	5,8	15
A5 (km 472,875 – Westseite)	6,7	32
A5 (km 472,875 – Südseite)	6,4	28
A3 (km 173,5)	6,2	10

Verändert nach ZEREINI *et al.* (1997)

LASCHKA *et al.* [1996] konnten im Regenabfluss einer stark befahrenen Stadtstraße (16.000 Kfz/d, Königsallee in Bayreuth) sogar einen Höchstwert von 1,12 µg/L messen. Die Grundbelastung von Regenwasser liegt unter 0,2 ng/L [ALT *et al.*, 1997].

### 3.3 Emission nicht-Kfz-bürtiger PGE-Spezies

PGE können nicht nur von Krafffahrzeugen emittiert werden. Als weitere potentielle Quellen kommen auch industrielle katalytische Prozesse in Betracht. Hier wären z.B. die Benzinraffination, das Ostwaldverfahren (Oxidation von Ammoniak – Salpetersäureherstellung) und der Wacker-Prozeß (Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd) zu nennen. Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über wichtige Verfahren der chemischen Industrie, bei denen PGE-haltige Katalysatoren beteiligt sind.

**Tabelle 3.5:** *In der chemischen Industrie eingesetzte Verfahren mit PGE-haltigen Katalysatoren*

Grundmetall	Zuschlagsmetalle	Prozess
Pt	5-20 % Rh	Oxidation von Ammoniak
Pt	Ge, Sn, In, Ga	Hydrocracking von Alkanen
Pt	Sn, Re	Aromatisierung von Alkanen
Pt	Pb, Cu	Aromatisierung von Alkanen
Pt, Pd, Ir	Au	Methanol zu Formaldehyd
Pd	Sn, Zn, Pb	Selektive Hydrierung von Alkinen zu Alkenen
Pd	Ni, Rh, Ag	Alkan Dehydrierung
Homogene Katalyse: PdCl <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>		Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd

Verändert nach REMER (1992)

Obwohl Katalysatoren an sich nicht verbraucht werden, ist auch hier mit Verlusten, vorwiegend durch mechanische und thermische Belastungen, zu rechnen. Daten zu PGE-Gehalten in Industrieabwässern, -abluft und -stäuben liegen allerdings nicht vor.

Als weitere Platinemittenten kommen Krankenhäuser in Frage [KÜMMERER & HELMERS, 1997]. In deren Abwässern findet sich Platin in Ausscheidungen von Patienten, die mit platinhaltigen Zytostatika wie z.B. cis-Platin und Carboplatin (Abbildung 3.1) behandelt wurden [ALLWOOD & WRIGHT, 1993]. Seit der Entdeckung der zytostatischen Aktivität von Platinverbindungen vor etwa 35 Jahren durch Rosenberg *et al.* [1965 und 1967] wurden die Verbindungen immer wichtiger für die Behandlung von Blasenkrebs [NOGUEIRA-MARCH *et al.*, 1985; AKAZA, 2002; RUBBEN & OTTO, 2001], Krebs der Ovarien [JEYAKUMAR *et al.*, 2001; MANOLITSAS *et al.*, 2001] und in letzter Zeit für die Behandlung von Krebs an Hals und

Kopf [KUWAHARA *et al.*, 2000; AL-SARRAF *et al.*, 1997; MIGUEL *et al.*, 1995; KERBER *et al.*, 1998]. Für die Behandlung von Prostatakrebs wird Pd-103 verwendet [BLASKO *et al.*, 2000; DATTOLI *et al.*, 1996].



**Abbildung 3.1: Strukturformeln von cis-Platin und Carboplatin**

Nach der Verabreichung der Zytostatika wird das Platin von den Patienten wieder ausgeschieden und gelangt so ins kommunale Abwasser. In einer Kurzzeit-Studie von 1999 wurden die Emissionsraten für verschiedene europäische Krankenhäuser berechnet (Tabelle 3.6). Das Platin im Abwasser stammte aus den Ausscheidungen von Patienten, die mit cis-Platin und Carboplatin behandelt worden waren.

**Tabelle 3.6: Platinemissionen von Hospitälern (1996)**

	D	A	NL
Hospitalbetten (geschätzt)	645.000	77.500	60.000
Pt-Emission pro Bett und Jahr	130,4 mg	58,7 mg	22,3 mg
Gesamte Hospitalemissionen	84,1 kg	4,6 kg	1,3 kg

D: Deutschland, A: Österreich, NL: Niederlande; verändert nach KÜMMERER *et al.* (1999)

LASCHKA & NACHTWEY (1997) haben den Eintrag von Pt in kommunale Kläranlagen für die Stadt München bestimmt. Ca. 10 % der Pt-Einträge konnten Krankenhausabwässern zugeordnet werden.

Im Vergleich zu den Emissionen des Straßenverkehrs nehmen sich damit die Krankenhausemissionen eher gering aus. Es ist aber zu beachten, dass Platin hier vermutlich in Form löslicher Verbindungen emittiert wird. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit, Mobilität und Sorption sowie Toxizität gegenüber aquatischen Organismen im Vergleich zu den Platinverbindungen, die aus Fahrzeugemissionen stammen [KÜMMERER *et al.*, 1999]. Eine Speziesanalytik der Krankenhausabwässer fand in der zitierten Studie allerdings nicht statt, so dass unklar ist, ob die Pt-Zytostatika unmetabolisiert (und somit aktiv) oder metabolisiert emittiert werden. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, insbesondere auch zum weiteren Transformationsverhalten in der Umwelt.

#### 4 Aufnahme und Wirkung von PGE

Bei der Diskussion der Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation der PGE ist zwischen den verschiedenen Eintragspfaden und Eintragsformen zu unterscheiden. Bei dem Eintrag von PGE aus Krankenhaus- und Industrieabwässern handelt es sich vermutlich schon um gelöste Verbindungen der PGE, bei Kfz-Emissionen handelt es sich dagegen vorwiegend um an Partikel gebundene PGE.

#### 4.1 Aufnahme von PGE in Pflanzen

Bei unter Laborbedingungen durchgeführten Untersuchungen zum Aufnahmeverhalten von PGE durch Pflanzen wird meist Straßenstaub als PGE-Quelle eingesetzt [LUSTIG *et al.*, 1997a, SCHÄFER *et al.*, 1998].

In der Untersuchung von SCHÄFER *et al.* (1998) wurden vier verschiedene Pflanzen, zwei Nutzpflanzen sowie zwei ubiquitär verbreitete Pflanzen, verwendet: Spinat (*Spinacia oleracea L.*), Kresse (*Lepidium sativum L.*), Brennessel (*Urtica dioica L.*) und Büschelblume (*Phacelia tanacetifolia*). Als Böden wurden zwei kontaminierte Substrate sowie zwei unkontaminierte zur Kontrolle benutzt. In Tabelle 4.1 sind die mittels Nickelsulfid-Dokimasie und nachfolgender ICP-MS-Messung bestimmten PGE-Konzentrationen in den verschiedenen Böden zusammengefasst.

**Tabelle 4.1:** PGE-Konzentration in den für die Untersuchungen eingesetzten Böden [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

	Pt	Rh	Pd
Boden A (belastet)	141	23	6,5
Boden B (belastet)	175	27	5,7
Boden C (unbelastet)	3	0,4	< 0,4
Boden D (unbelastet)	4	0,6	< 0,4

Verändert nach SCHÄFER *et al.* (1998)

In dieser Studie [SCHÄFER *et al.* 1998] wurde ein messbarer Transfer von PGE aus den kontaminierten Böden in die Pflanzen festgestellt, wobei die Transferkoeffizienten (Definition nach SAUERBECK, 1989) folgende Reihenfolge hatten:  $\text{Pd} > \text{Pt} \geq \text{Rh}$ . Die in den verschiedenen Pflanzen (Trockengewicht) gefundenen PGE-Konzentrationen reichten bis  $8,6 \mu\text{g}/\text{kg}$  Pt,  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  Rh und  $1,9 \mu\text{g}/\text{kg}$  Pd. Die Konzentrationen in den auf den Kontrollböden gewachsenen Pflanzen lagen unterhalb der Nachweisgrenzen der PGE.

LUSTIG *et al.* (1997a) verwendeten in ihrem Experiment fünf verschiedene Nutzpflanzensorten: Zwiebel (*Allium cepa L.*), Rettich (*Raphanus sativus L.*), Kartoffel (*Solanum tuberosum L.*), Mais (*Zea Mays L.*) und Ackerbohne (*Vicia faba L.*). In diesen Versuchen wurde Tunnelstaub aus Österreich [SCHRAMMEL *et al.*, 1995] eingesetzt sowie Böden aus Neufahrn, Eching. Untersucht wurde aber nur Pt. Die Konzentration im Staub betrug  $67,9 \mu\text{g}/\text{kg}$  Pt ( $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ -Aufschluss – ICP-MS; [SCHRAMMEL *et al.*, 1995]). Ein genereller Transfer von Pt in die Pflanzen konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Bei den Zwiebeln wurden ca.  $0,4 \mu\text{g}/\text{kg}$  Pt in den Kontrollpflanzen wie auch in den Versuchspflanzen, die auf kontaminiertem Material gewachsen waren, gefunden. Der auf belastetem Boden gewachsene Rettich enthielt  $0,74 \mu\text{g}/\text{kg}$  Pt, während der Kontrollrettich die gleiche Pt-Konzentration wie die Zwiebeln aufwies. Bei der Kartoffel wurden ebenfalls keine Unterschiede zwischen Kontrolle und Versuchspflanzen festgestellt. Im Kontrollansatz für Mais lag die Pt-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze, im Versuchsansatz zwischen  $0,67$  und  $0,94 \mu\text{g}/\text{kg}$  Pt. In Ackerbohnen ließ sich kein Unterschied feststellen.

Ob nun das unterschiedliche Verhalten der PGE-Aufnahme von der Art der Pflanze abhängt oder von den unterschiedlich belasteten Wachstumssubstraten (Tunnelstaub bzw. Straßenrandmaterial), lässt sich bislang nicht beurteilen. Weitere Untersuchungen mit beiden Materialien und gleichen Pflanzen würden hier Klärung bringen.

In einer aktuellen Untersuchung von DJINGOVA *et al.* (2003) wurden Transferfaktoren für Platin in einem Feldversuch bestimmt. Für zwei unterschiedliche Böden wurden mit  $0,004$ - $0,008$  relativ niedrige Werte gefunden. Eingesetzt wurde eine Lösung eines Platinsalzes.

## 4.2 Bioakkumulation von PGE in aquatischen Organismen

Expositionsversuche im aquatischen Milieu wurden Mitte der 1990er Jahre mit löslichen Pt-, Rh- und Pd-Salzen durchgeführt. In der Wasserhyazinthe *Eichhornia crassipes* wurden die stärksten Metallanreicherungen in den Wurzeln festgestellt [FARAGO & PARSONS, 1994]. Nach Exposition mit  $H_2PtCl_6$  reicherte der Oligochaet *Lumbriculus variegatus* Pt an [VELTZ *et al.*, 1994].

Systematische Expositionsuntersuchungen mit Straßenstaub wurden z.B. an folgenden aquatischen Organismen durchgeführt: Aal (*Anguilla anguilla*) [SURES *et al.*, 2001], Wasserassel (*Asellus aquaticus*) [MOLDOVAN *et al.*, 2001], Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) [SURES & ZIMMERMANN, 2002; SURES & ZIMMERMANN, 2001; ZIMMERMANN *et al.*, 2002], Barben (*Barbus barbus*) und deren Darmparasiten (*Pomphorhynchus laevis*) [SURES & ZIMMERMANN, 2002; SURES & ZIMMERMANN, 2001]. In allen Studien konnte gezeigt werden, dass PGE von den Organismen aufgenommen wurden.

Im Studienansatz von SURES & ZIMMERMANN (2002; 2001) wurden neben der Exposition von Straßenstaub in Leitungswasser auch Versuche mit huminstoffreichem Wasser durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, dass Pd und Rh aus huminstoffreichem Wasser von den Muscheln besser aufgenommen werden als aus Leitungswasser (Steigerung um ca. 50 %). Für die Muscheln, die Barben und deren Parasiten konnte gezeigt werden, dass Pd deutlich stärker akkumuliert als Pt und Rh. Diese höhere Anreicherung von Pd deckt sich mit Untersuchungen von SCHÄFER *et al.* (1998) an verschiedenen Gemüsepflanzen, wo ein Boden-Pflanze-Transfer festgestellt wurde, der in der Reihenfolge  $Pd > Pt \geq Rh$  ansteigt. Dabei zeigte Pd sogar einen höheren Transfer als Cu und Zn [SCHÄFER *et al.*, 1998]. Die relativ hohe Bioakkumulation von Pd ist vor allem aufgrund der sich ändernden Edelmetallmischungsverhältnisse in den Autokatalysatoren von Bedeutung. Der jetzige Hauptbestandteil Pt wird zunehmend durch Pd substituiert, so dass mit einer ansteigenden Pd-Emission zu rechnen ist. Leider besteht, bedingt durch die schwierige Analytik, ein Mangel an Daten über die Pd-Belastung der Umwelt.

Bei den Untersuchungen der Barben mit ihren Darmparasiten lagen die PGE-Gehalte der Parasiten in allen Versuchsansätzen höher als im Wirtsgewebe [SURES & ZIMMERMANN, 2002; SURES & ZIMMERMANN, 2001]. Barben nehmen als Süßwasserfische nur wenig Wasser direkt auf, so dass Schwermetalle fast ausschließlich über die Kiemen in den Organismus gelangen [HOFER & LACKNER, 1995]. Somit gelangen die PGE vorwiegend über den Fischkörper in die Darmparasiten. Hierbei spielen vermutlich Gallensäuren eine große Rolle, da sie Metallionen komplexieren [FEROCI *et al.*, 1996] und damit ihre Resorption steigern können [SURES & SIDDALL, 1999].

In von MOLDOVAN *et al.* (2001) durchgeführten Untersuchungen an Wasserasseln wurden sowohl lösliche PGE-Verbindungen als auch Katalysatormaterial und Straßenstaub als Expositionsquelle eingesetzt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Bioakkumulation zeitabhängig ist. Je länger die Einwirkzeit, desto höher war die aufgenommene Menge an PGE. Leider war die höchste Expositionsdauer nur 96 h, so dass die Realität nur mäßig befriedigend simuliert wurde. Der Einsatz von unterschiedlich belastetem Umweltmaterial zeigte, dass bei höheren PGE-Gehalten eine höhere Bioakkumulation stattfindet.

Bei der Untersuchung von Aalen [SURES *et al.*, 2001] wurden die Lebern und die Nieren nach vierwöchiger Exposition mit Straßenstaub auf Pd untersucht. In den Nieren der Aale lag der Pd-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze (0,10 ng/g). In den Lebern konnte ein Pd-Gehalt von  $0,18 \pm 0,05$  ng/g bestimmt werden. In den nicht exponierten Kontrollaalen lag die Pd-Konzentration in der Leber unterhalb der Nachweisgrenze. Somit konnte auch hier eine Bioakkumulation an Pd nachgewiesen werden.

Grundsätzlich lässt sich aus den benannten Studien schließen, dass PGE aus Kfz-emittierten Katalysatorpartikeln in tierischen und pflanzlichen Organismen bioakkumuliert werden können. Da

PGE-Kontaminationen mittlerweile nicht nur in verkehrsreichen Regionen nachweisbar sind, sondern die Verteilung bereits einen globalen Charakter erreicht hat (belegt u.a. durch ihr Auftreten in Grönlandeis-Proben [BARBANTE *et al.*, 2001]), sind weitere Laborversuche sowie Monitoring-Studien zur Untersuchung der Anreicherung in Organismen notwendig.

### 4.3 Bioakkumulation von PGE im menschlichen Organismus

In verschiedenen Studien wurde der Gehalt von PGE in Humanproben bestimmt. Untersucht wurden Blut, Haare, Nägel und Urin [RODUSHKIN & AXELSSON, 2000a; BEGEROW *et al.*, 1997b; BEGEROW *et al.*, 1997c; KRACHLER *et al.*, 1998; CAROLI *et al.*, 2001; RODUSHKIN & AXELSSON, 2000b; HOPPSTOCK, 2001]. In einer umfangreichen Studie aus Schweden [RODUSHKIN & AXELSSON, 2000b] wurde der Gehalt von PGE in Fingernägeln und Haaren von Männern (42 %) und Frauen (58 %) aus zwei mittelgroßen Städten untersucht. Die Altersspanne reichte von 1-76 Jahren, wobei keine berufliche Belastung vorlag. Es wurden äußerst geringe Konzentrationen von PGE in den Haaren und den Nägeln festgestellt (siehe Tabelle 4.2).

**Tabelle 4.2: PGE-Konzentrationen in Haaren und Nägeln einer schwedischen Testgruppe [ng/g]**

	Haare			Nägel		
	Mittelwert	Median	Spanne	Mittelwert	Median	Spanne
Pd	0,32	0,06	< 0,06-2,1	2,1	0,6	< 0,06-9,8
Pt	0,15	0,08	0,2-0,61	0,31	0,14	0,02-1,1
Rh	0,021	0,01	< 0,01-0,04	0,097	0,01	< 0,01-0,089

Verändert nach RODUSHKIN & AXELSSON (2000b)

Der Pt-Gehalt in Haaren ist offenbar geschlechtsspezifisch. Nach der genannten Untersuchung konnte in den Haaren weiblicher Probanden mehr Pt (Mittelwert 0,17 ng/g) nachgewiesen werden als in denen männlicher Versuchsteilnehmer (Mittelwert 0,08 ng/g). Ein Grund könnte die häufigere Verwendung von Schmuck sein, da in der gleichen Studie auch höhere Belastungen an Au und Ag bei den weiblichen Testpersonen festgestellt werden konnten. Interessant sind die deutlich höheren Pd-Werte im Vergleich zum Pt. Diese Tendenz deckt sich mit den Anreicherungs-/Transferfaktoren, die in Pflanzen und tierischen Organismen beobachtet wurden [SCHÄFER *et al.*, 1998; SURES & ZIMMERMANN, 2002; SURES & ZIMMERMANN, 2001; ZIMMERMANN *et al.*, 2002; SURES *et al.*, 2002]. Es wird vermutet, dass wie im tierischen auch im menschlichen Organismus Pd am leichtesten akkumuliert wird.

In einer italienischen Studie [CAROLI *et al.*, 2001] wurde der Morgenurin 6-10-jähriger Schulkinder aus Rom auf PGE untersucht. Auch hier konnten geringe Konzentrationen an PGE nachgewiesen werden (Tabelle 4.3).

**Tabelle 4.3: PGE-Konzentration im Morgenurin von Schulkindern [ng/L]**

	Mittelwert	Median	Spanne
Pd	9,6	8,8	0,1-28,9
Pt	1,1	0,9	< BG-9,5
Rh	10,5	8,9	1,4-38,6

Verändert nach CAROLI *et al.* (2001); BG - Bestimmungsgrenze

Auch in dieser Untersuchung wurden im Vergleich zu Pt sehr hohe Pd-Gehalte gefunden. Überraschend sind die hohen Rh-Konzentrationen. Die Autoren vermuten, dass möglicherweise das gesamte Rh sofort über das Harnwegsystem ausgeschieden und damit nicht angereichert wird.

BEGEROW *et al.* untersuchten Urinproben von Erwachsenen auf PGE (10 Versuchsteilnehmer: Analyse mit ET-AAS [BEGEROW *et al.*, 1997a]; 21 Versuchsteilnehmer: Analyse mit SF-ICP-MS [BEGEROW *et al.*, 1997b]). Die Versuchspersonen waren beruflich nicht belastet. In allen Fällen konnten Pt und Pd nachgewiesen werden (Rh wurde nicht analysiert). In Tabelle 4.4 sind die Daten zusammengefasst.

**Tabelle 4.4: PGE-Konzentration im Urin von Erwachsenen [ng/L]**

	ET-AAS [BEGEROW <i>et al.</i> , 1997a]		SF-ICP-MS [BEGEROW <i>et al.</i> , 1997b]	
	Mittelwert	Spanne	Mittelwert	Spanne
Pd	38,7	< 20-80	140,3	32,7-219,7
Pt	< BG	---	1,8	0,48-7,7

BG - Bestimmungsgrenze

Bei der ET-AAS-Methode liegen alle Pt-Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze, so dass kein Vergleich mit der Pd-Konzentration möglich ist. Bei der SF-ICP-MS-Methode ergibt sich wieder das gleiche Bild mit höheren Pd- als Pt-Konzentrationen. Werden die Werte mit den Schulkinderuntersuchungen verglichen [CAROLI *et al.*, 2001], so zeigen sich für die Erwachsenen höhere Werte. Ob dies nun an einer längeren Expositionszeit (höheres Lebensalter) oder an einer höheren allgemeinen Aufnahme liegt, lässt sich zur Zeit nicht beurteilen.

HOPPSTOCK [2001] fand in Blutplasma Pt-Gehalte von < 0,8-6,9 pg/g (unbelastete Personen) bzw. 9,5 –180 pg/g (beruflich belastet). Im Urin derselben Gruppe wurden 0,5-14 pg/g Pt (unbelastet) bzw. 2,1-2900 pg/g Pt (beruflich belastet) nachgewiesen.

In einer weiteren Studie wurden von BEGEROW *et al.* [1997c] auch venöses Blut untersucht. Es standen 7 nicht beruflich belastete Probanden zur Verfügung. Auch hier konnten geringe PGE-Konzentrationen in den Proben nachgewiesen werden (siehe Tabelle 4.5).

**Tabelle 4.5: Pt- und Pd-Gehalte in Humanblut [ng/L]**

	Mittelwert	Spanne
Pd	50,7	32-78
Pt	0,9	0,3-1,3

Verändert nach BEGEROW *et al.* (1997c)

Wie in den Urin- und Nagel- bzw. Haarproben ergibt sich wieder das gleiche Bild, dass die Pd- höher als die Pt-Gehalte sind. Verglichen mit den Konzentrationen im Urin sind die Pd- und Pt-Gehalte im Blut im allgemeinen niedriger.

Im Rahmen des Umweltprobenbank-Programms wurden von der Humanprobenbank Münster Urin, Vollblut, Kopfhair, Schamhaar sowie Plasma von erwachsenen Probanden auf Platin untersucht [GÜNSEL 2003]. Es handelt sich um Probenmaterial aus dem Jahr 2002. In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 4.6:** *Platinkonzentrationen in Proben aus der Humanprobenbank; Mediane (obere Zeile) sowie Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung (untere Zeile), Jahrgang 2002*

Probenahmeort	Urin Pt [ng/L]	Vollblut Pt [ng/L]	Plasma Pt [ng/L]	Kopfhaar Pt [ng/g]	Schamhaar Pt [ng/g]
Münster (n = 96-113)	2,0 5,3 $\pm$ 12,9	1,4 2,3 $\pm$ 2,8	1,7 2,2 $\pm$ 3,1	0,11 0,16 $\pm$ 0,16	0,12 0,25 $\pm$ 0,54
Greifswald (n = 95-122)	2,1 5,0 $\pm$ 7,8	1,4 19 $\pm$ 170	1,6 2,3 $\pm$ 3,3	0,12 0,23 $\pm$ 0,44	0,15 0,46 $\pm$ 1,18
Halle / Saale (n = 99-122)	1,6 6,1 $\pm$ 24,0	1,5 2,1 $\pm$ 2,0	1,6 2,6 $\pm$ 4,2	0,07 0,24 $\pm$ 0,76	0,12 0,31 $\pm$ 0,61
Ulm (n = 97-117)	2,1 4,3 $\pm$ 8,2	1,6 2,1 $\pm$ 2,0	1,6 2,4 $\pm$ 3,5	0,10 0,15 $\pm$ 0,14	0,12 0,30 $\pm$ 0,79

Die Belastungen der Probanden der vier Probenahmestandorte sind ähnlich. Für Greifswald fällt der relativ hohe Pt-Mittelwert des Vollbluts auf, der sich bei der Untersuchung des Plasmas nicht bestätigt (Erhöhung des Mittelwerts, vermutlich durch eine einzelne sehr hoch belastete Probe). Beim Median zeigen sich keine Unterschiede in den Pt-Gehalten zwischen Vollblut und Plasma.

Verglichen mit den oben diskutierten Literaturdaten zeigt sich, dass die Pt-Belastungen der Haare und des Urins in der selben Größenordnung liegen wie in anderen Studien (Urin: Mittelwert 1,8 ng/L Pt [BEGEROW *et al.*, 1997b]; Haare: Median 0,08 ng/g [RODUSHKIN & AXELSSON, 2000b]). Die Gehalte im Blut liegen allerdings höher als in einer früheren Untersuchung (Blut: Mittelwert 0,9 ng/L Pt [BEGEROW *et al.*, 1997c]). Es ist unklar, ob die Belastung durch den vermehrten Einsatz von Abgaskatalysatoren im Straßenverkehr herrührt oder ob die Probanden aus den hier untersuchten Regionen generell stärker belastet sind.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass auch in der Humanpopulation eine Belastung mit PGE vorliegt. Bisher sind Untersuchungen nur an Probanden vorgenommen worden, in deren Umfeld Automobilkatalysatoren eingesetzt wurden. Damit eine Aussage getroffen werden kann, ob es sich um eine PGE-Grundbelastung handelt oder ob die Belastung tatsächlich vorwiegend aus verkehrsbedingten Emissionen stammt, sollten Untersuchungen an Populationsgruppen vorgenommen werden, die nicht in einem industriellen Umfeld leben. Eine solche Untersuchung könnte als retrospektive Studie mit Material aus der Humanprobenbank der UPB durchgeführt werden, da hier Material zur Verfügung steht, das seit Beginn der Einführung des Automobilkatalysators in Deutschland gesammelt wurde. Dabei sollten dann neben Platin- insbesondere auch Palladium-Konzentrationen mit erfasst werden.

#### 4.4 Toxizität von PGE

Durch die vermehrte Freisetzung von PGE in die Umwelt wird auch der Mensch belastet. Es findet nicht nur eine direkte Belastung mit emittierten Partikeln statt, sondern es ist auch eine Belastung über die Nahrungskette möglich. Die Beurteilung einer möglichen Gefährdung erfolgt auf Basis der Analyse der aufgenommenen PGE-Spezies.

Gefährdungen durch PGE sind schon seit langem aus der Arbeitsmedizin bekannt. Platinsalzallergien wurden bereits im Jahre 1911 beschrieben [KARASEK & KARASEK, 1911]. Das Allergenpotential ist allerdings auf halogenierte Platinverbindungen beschränkt und nimmt mit der Zahl der Halogenliganden zu [CLEARE *et al.*, 1976]. Hinweise auf ein allergenes Potential liegen auch für Rhodium vor

[BEDELLO *et al.*, 1987; DE LA CUADRA & GRAU MASSANES, 1991]. Die Datenlage ist aber nicht befriedigend.

Eine Sensibilisierung auf Pd scheint nach heutiger Datenlage in der Regel mit einer Sensibilisierung auf Nickel einher zu gehen. Möglich ist, dass eine Kreuzreaktion mit nach Nickel-Sensibilisierung aktivierten T-Lymphozyten auftritt [MOULON *et al.*, 1995]. Das Bundesgesundheitsamt empfahl 1992, als Vorsichtsmaßnahme auf Palladium-Kupfer-haltige Dentallegierungen zu verzichten [ZINKE, 1992].

Zur Bestimmung des toxikologischen Potentials von PGE-Partikeln wurden Experimente zur Adduktbildung mit DNA durchgeführt [HARTWIG *et al.*, 2002]. Anhand von Metallpulvern konnte gezeigt werden, dass es eine dosisabhängige Pt- bzw. Pd-Bindung an die DNA ergibt. Darüber hinaus ist die Adduktbildung zeitabhängig. Eine längere Inkubationszeit ergibt eine größere Adduktzahl. Diese ersten Ergebnisse lassen auf eine Bioverfügbarkeit unter physiologischen Bedingungen schließen. Eine Bewertung ist aber erst möglich, wenn weiterführende Untersuchungen zur Zytotoxizität, Phagozytose und Genotoxizität vorliegen.

Akute toxische Wirkungen von PGE-Verbindungen korrelieren mit deren Wasserlöslichkeit. Die toxischsten Vertreter der Pt-Verbindungen sind Komplexverbindungen wie Chloroplatinate und Amine mit LD<sub>50</sub>-Werten im Bereich von 20-200 mg/kg Körpergewicht (KG) bei peroraler Verabreichung an Ratten. PtO<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub> haben sehr geringe Akuttoxizitäten (LD<sub>50</sub> > 2 g/kg KG peroral bei Ratten). Elementarer Platinstaub ist ebenfalls akut wenig toxisch. Palladiumsalze zeigen generell eine geringe Akuttoxizität (LD<sub>50</sub> > 1 g/kg KG peroral bei Ratten) [GEBEL, 1999].

## **5 Charakterisierung von PGE-Spezies**

In diesem Kapitel sollen zwei unterschiedliche Aspekte der Spezierung betrachtet werden. Zum Einen wird dargestellt, welche unterschiedlichen „physikalischen“ Spezies von Automobilkatalysatoren emittiert werden. Weiterhin werden die klassischen chemischen Spezies diskutiert.

### **5.1 Charakterisierung der von Automobilkatalysatoren emittierten PGE-Partikel**

In Motorstandversuchen wurde von ARTELT *et al.* (1999) die Partikelverteilung der Emission an Pt bestimmt. Bei neuen Katalysatoren lag der Anteil der inhalierbaren Fraktion (> 10,2 µm) zwischen 62-67 % (Mittelwert 66 %). Die nächsthäufigere Fraktion war die bronchialgängige Fraktion (3,14-10,2 µm) mit 19-27 % (Mittelwert 21 %). Der Anteil der alveolengängigen Fraktion (< 3,14 µm) lag bei 11-15 % (Mittelwert 14 %).

In Siebfraktionen von Straßenkehrgut wurden mit abnehmender Korngröße höhere PGE-Gesamtkonzentrationen gefunden [STÜBEN *et al.*, 2002]. In Tabelle 5.1 ist eine Auflistung der Analyse von Kehrgut aus dem Wattkopftunnel (Karlsruhe) aufgeführt.

**Tabelle 5.1:** *PGE-Gesamtkonzentrationen in Straßenkehrgut in Abhängigkeit von der Korngröße [µg/kg]*

Korngrößenfraktion	Rh	Pd	Pt
2-0,63 mm	2,1	1,8	8,1
0,63-0,2 mm	1,9	0,7	9,7
0,2-0,063 mm	5,1	2,4	24,6
< 0,063 mm	8,9	7,4	41,3

Verändert nach STÜBEN *et al.* (2002)

## 5.2 Chemische Charakterisierung von PGE-Spezies

Für die Untersuchung der PGE-Speziation ist der Einsatz von Kopplungstechniken notwendig. Als erster Schritt muss eine Extraktion aus dem Probenmaterial erfolgen, ohne dass sich die Spezies ändern. Danach sollte eine Auftrennung mit anschließender elementselektiver Detektion erfolgen. Für die Auftrennung sind HPLC-Methoden [ALT *et al.*, 1998; CAIRNS *et al.*, 1996; WEBER *et al.*, 1998; KLUEPPEL *et al.*, 1998] sowie Kapillarelektrophorese-Techniken [ALT *et al.*, 1998; TIMERBAEV *et al.*, 2002] besonders gut geeignet, weil sie mit der ICP-MS als elementselektivem Detektor gekoppelt werden können.

Mittels Kapillarelektrophorese konnten Komplexe von PGE mit verschiedenen Liganden untersucht werden. TIMERBAEV *et al.* (2002) listen hierzu in einem Übersichtsartikel eine Vielzahl von Literaturzitaten auf, die sich mit der Problematik von Anti-Tumor-Agenzien und ihren Metaboliten befassen. Ziel der umfangreichen Arbeit war die Untersuchung des Transformationsverhaltens der eingesetzten Präparate im Patienten.

Ein großes Problem bei allen Untersuchungen ist das Fehlen geeigneter Referenzmaterialien. Eine genaue Bestimmung der Struktur der Spezies ist nur schwer möglich. Die Charakterisierung der Spezies bezieht sich im allgemeinen immer auf eine Fraktion < 10 kDa [WEBER *et al.*, 1998; KLUEPPEL *et al.*, 1998]. Hier sind spezifische Untersuchungen mit speziellen massenspektrometrischen Techniken zur Strukturaufklärung notwendig.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass noch ein großer Forschungsbedarf bei der PGE-Spezies-Analytik besteht. So ist bislang nicht bekannt, wie und woran genau die PGE in z.B. pflanzlichen oder tierischen Organismen binden.

## 6 Analysenstrategien für PGE

Quantitative PGE-Bestimmungen sind mit einer Fülle verschiedener Analysemethoden möglich. Nachweisstarke Methoden sind z.B. die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [DAI *et al.*, 2001; SCHWARZER *et al.*, 2000], ICP-MS [RODUSHKIN & AXELSSON, 2000a; MOTELICA-HEINO *et al.*, 2001], Voltammetrie [LEÓN *et al.*, 1997; LAUER, 2000; GELEVERT *et al.*, 2001] oder AAS [BEGEROW *et al.*, 1997a; DI & DAVEY, 1995; VOULLAMOZ-LORENZ *et al.*, 2001]. Bedingt durch eine oft schwierige Matrixsituation, kann die Nachweisstärke der Verfahren nicht immer ausgenutzt werden. In vielen Fällen ist somit eine selektive Probenanreicherung notwendig. Für die Bestimmung von PGE-Spezies müssen die betreffenden Spezies dann zunächst voneinander getrennt und anschließend elementselektiv detektiert werden. Übersichten zur Analytik sind z.B. bei BAREFOOT (1999), RAO & REDDI (2000) sowie PERRY *et al.* (1995) zu finden.

## 6.1 Analysenverfahren

Grundsätzlich eignet sich die ICP-MS gut, um Elemente im Spurenbereich zu bestimmen. Bei den PGE sind bei Quadrupol-Geräten aber einige spektrale Interferenzen sehr störend. So sind beim Pd alle Isotope betroffen. In Tabelle 6.1 wird ein Überblick über diese Problematik gegeben.

**Tabelle 6.1: Spektrale Interferenzen von PGE**

Isotop	Interferenz	Minimale Auflösung m/Δm
<sup>104</sup> Pd	<sup>40</sup> Ar <sup>64</sup> Zn	8.500
	<sup>38</sup> Ar <sup>66</sup> Zn	6.200
	<sup>36</sup> Ar <sup>68</sup> Zn	9.000
	<sup>40</sup> Ar <sup>64</sup> Ni	7.900
	<sup>88</sup> Sr <sup>16</sup> O	33.500
	<sup>87</sup> Rb <sup>17</sup> O	22.100
	<sup>208</sup> Pb <sup>+</sup>	1.200
	<sup>104</sup> Ru	54.700
<sup>105</sup> Pd	<sup>40</sup> Ar <sup>65</sup> Cu	7.300
	<sup>36</sup> Ar <sup>69</sup> Ga	92.000
	<sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O	27.600
	<sup>88</sup> Sr <sup>17</sup> O	1.000.000
	<sup>87</sup> Sr <sup>18</sup> O	30.900
	<sup>87</sup> Rb <sup>18</sup> O	28.400
<sup>106</sup> Pd	<sup>40</sup> Ar <sup>66</sup> Zn	7.200
	<sup>38</sup> Ar <sup>68</sup> Zn	6.800
	<sup>36</sup> Ar <sup>70</sup> Ge	9.300
	<sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O	26.500
	<sup>88</sup> Sr <sup>18</sup> O	70.600
	<sup>89</sup> Y <sup>17</sup> O	58.800
	<sup>106</sup> Cd	27.900
<sup>108</sup> Pd	<sup>38</sup> Ar <sup>70</sup> Ge	8.600
	<sup>36</sup> Ar <sup>72</sup> Ge	7.300
	<sup>40</sup> Ar <sup>68</sup> Zn	6.500
	<sup>92</sup> Zr <sup>16</sup> O	540.000
	<sup>91</sup> Zr <sup>17</sup> O	216.000
	<sup>92</sup> Mo <sup>16</sup> O	40.000
	<sup>108</sup> Cd	1.080.000
<sup>110</sup> Pd	<sup>40</sup> Ar <sup>70</sup> Ge	6.000
	<sup>38</sup> Ar <sup>72</sup> Ge	5.300
	<sup>36</sup> Ar <sup>74</sup> Ge	7.000
	<sup>40</sup> Ar <sup>70</sup> Zn	6.300
	<sup>36</sup> Ar <sup>74</sup> Se	7.300
	<sup>94</sup> Mo <sup>16</sup> O	366.000
	<sup>92</sup> Zr <sup>18</sup> O	78.500
	<sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O	26.800
	<sup>110</sup> Cd	52.300
<sup>194</sup> Pt	<sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O	8.100
<sup>195</sup> Pt	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O	8.200
<sup>103</sup> Rh	<sup>40</sup> Ar <sup>63</sup> Cu	8.040
	<sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O	147.000

Verändert nach KRACHLER *et al.* (1998)

Mit einem hochauflösenden Sektorfeld-ICP-MS können die meisten Interferenzen ausgeschaltet werden. Nachteilig kann sich aber die Verringerung der Nachweisstärke auswirken. In Tabelle 6.1 sind die Minima der Auflösung für die einzelnen Interferenzen aufgeführt. Eine weitere Möglichkeit einige Interferenzen zu minimieren, ist die Abtrennung der entsprechenden Elemente vor der Messung. Auf diese Verfahren wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Durchschnittliche Nachweisgrenzen in der ICP-MS liegen für Pt bei 0,24 ng/L [BEGEROW *et al.*, 1997a], für Pd bei 0,17 ng/L [BEGEROW *et al.*, 1997a] und für Rh bei 0,05 ng/g [BECKER *et al.*, 2000].

Bei den AAS-Methoden bietet sich die ET-AAS zur Bestimmung von PGE an. Im Vergleich zur ICP-MS sind aber die Nachweisgrenzen wesentlich höher. In der Literatur werden für Pt Nachweisgrenzen von 13-51 ng/L [BEGEROW *et al.*, 1997a; SCHUSTER & SCHWARZER, 1996] und für Pd von 70 ng/L [BEGEROW *et al.*, 1997a] genannt. Sie liegen somit ca. um das 100-fache höher als bei der ICP-MS [BEGEROW *et al.*, 1997a]. Die ET-AAS kommt nur in Frage, wenn höhere Konzentration an PGE vorliegen oder eine Probenanreicherung durchgeführt wird.

Die Voltammetrie ist eine sehr gute Methode, um Pt im Spurenbereich zu quantifizieren. In der Literatur werden Nachweisgrenzen von 0,2-0,6 ng/L [LASCHKA *et al.*, 1996; WEI & MORRISON, 1994; MESSERSCHMIDT *et al.*, 1992] angegeben. Hiermit liegt die Voltammetrie im gleichen Bereich wie die ICP-MS, aber ohne die Nachteile, die durch Interferenzen bei der ICP-MS bestehen. Für Pd ist die Nachweisgrenze bei voltammetrischen Verfahren nicht so gut wie für Pt. Schwierigkeiten bereiten vor allem Begleitelemente (z.B. Ag, Zn, Bi [LAUER, 2000]), die im Überschuss vorliegen. Realistische Nachweisgrenzen liegen bei 0,3 µg/L, wobei ein 100-facher Überschuss an Pt nicht stört, Rh darf allerdings nur im 2,5-fachen Überschuss vorliegen [LAUER, 2000]. Rh ist ein PGE, welches voltammetrisch nicht gut zu quantifizieren ist. Die Literatur nennt Werte von 33 ng/kg [HELMERS & MERGEL, 1998] bzw. 0,1 µg/L [ENSAFI & ZAREI, 1998] als Nachweisgrenze. Im Vergleich zu ICP-MS sind die Nachweisgrenzen somit ca. um den Faktor 100 höher.

Die NAA [DAI *et al.*, 2001; SCHWARZER *et al.*, 2000] ist zwar ein nachweisstarkes Verfahren zur PGE-Bestimmung, bedingt aber einen hohen technischen Aufwand und ist nicht interferenzfrei. Da sie nur in Speziallabors durchgeführt werden kann, soll sie hier nicht weiter behandelt werden.

## 6.2 Anreicherungs- und Separationsverfahren

Ein klassisches Anreicherungsverfahren für PGE, das gleichzeitig auch einen Aufschluss bewirkt, ist die Nickelsulfid-Dokimasie (NiSDom). Die NiSDom wurde zuerst 1971 von ROBERT *et al.* (1971) entwickelt. Das Grundprinzip ist die Anreicherung der PGE aus einer abkühlenden Schmelze in einer Metallphase bzw. metallsulfidischen Phase. Seit der Entwicklung der NiSDom wurde die Methode in bezug auf Flussmittel, Kollektor und Schmelztemperatur von zahlreichen Anwendern modifiziert [z.B. LI *et al.*, 1998; JUVONEN *et al.*, 2002; URBAN *et al.*, 1995; CUBELIC *et al.*, 1997]. Als Proben wurden hierbei überwiegend geologische Materialien eingesetzt.

ZEREINI & URBAN (1999) haben eine Modifikation der NiSDom allgemein auf Umweltmaterialien angewendet. Hierbei wird das Probenmaterial (Boden, Schlamm, Kehr gut) zuerst bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend auf die Fraktion < 2 mm gesiebt, um die groben Bestandteile (Gesteine und Unrat) abzutrennen, und danach in einer Achatmühle fein gemahlen. Von der so homogenisierten Substanz werden 50 g in einen Quarztiegel eingewogen und 2 Stunden bei 640°C geglüht. Die eigentliche NiSDom besteht dann aus zwei Schritten:

1. Das Probengut wird mit der Flussmittelmischung (60 g Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 30 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 g CaF<sub>2</sub>, 10 g Quarzsand) und dem PGE-Sammler (17 g Ni-Pulver und 12 g S, Korngröße < 44 nm) in Schamotte-Tiegeln bei 1160°C 60 min geschmolzen. Beim Abkühlen trennt sich die Schmelze in eine silikatische Schlacke und den sich am Boden absetzenden Nickelsulfidregulus, in dem sich die PGE quantitativ sammeln.

2. Das gebildete Nickelsulfidregulus wird nun mit 400 mL konz. HCl behandelt. Der Rückstand enthält die PGE, welche auf einem Teflonfilter gesammelt werden und anschließend in einer Mischung aus 30 mL konzentrierter HCl und 15 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Lösung gebracht werden.

Die Wiederfindungsrate des von ZEREINI & URBAN (1999) verwendeten Verfahrens wurden mittels zertifizierter Standardsubstanzen (SARM7, CHR-Pt, TDB-1, UMT-1; WGB-1, WMG-1, WPR-1) ermittelt.

Wie aus Tabelle 6.2 ersichtlich, liegen die Ergebnisse, außer für Pd in den Standards CHR-Pt, UNT-1, WGB-1 und WPR-1 in einem akzeptablen Rahmen.

**Tabelle 6.2: Wiederfindungsrate von PGE in Standardproben [%]**

Standard	Pt	Pd	Rh
SARM7	99,7	95,4	99,2
CHR-Pt	92,1	63,5	91,5
TDB-1	91,4	94,6	-
UNT-1	97,7	122,6	105,3
WGB-1	95,1	167,0	-
WMG-1	122,0	119,4	119,2
WPR-1	100,0	136,2	122,4

Nach ZEREINI & URBAN (1999); *kursiv*: Wiederfindung außerhalb 80-120 %; - keine Daten.

Für Pt und Rh ist das angewandte Verfahren gut brauchbar, während für die Anwendung bei Pd Zweifel angebracht sind. Generelle Nachteile der NiSDom sind die große benötigte Probenmenge, die Verwendung von festen Reagenzien mit unter Umständen hohen Blindwerten und die Durchführung in einem offenen System. Gänzlich ungeeignet ist die NiSDom für eine Anreicherung von wässrigen Proben. Für biologische Materialien liegen bislang noch keine Daten vor. Vorteil der Methode ist die gute Abtrennung der Matrix, das Vorliegen einer leichtlöslichen Probenform und die Anreicherung der PGE im Nickelsulfid-Regulus. Die Entwicklung der NiSDom als Mikro- oder Halbmikroverfahren würde das Einsatzgebiet erweitern. Dies gilt besonders für Proben aus Umweltkompartimenten, die häufig nur in geringen Mengen vorliegen. Für die benötigten Reagenzien sind als Reinheitsanforderung die Maßstäbe der Halbleiterindustrie anzusetzen.

Die Abtrennung der PGE von störenden Elementen wird hauptsächlich durch Anionenaustausch [REHKÄMPER & HALLIDAY, 1997; MÜLLER & HEUMANN, 2000; KOVACHEVA & DJINGOVA, 2002] durchgeführt. Hierzu werden die aufgeschlossenen Proben auf das Ionenaustauschermaterial aufgebracht und danach eine stufenweise Elution durchgeführt. Zuerst werden mit verdünnten Säuren (HNO<sub>3</sub> und HCl) z.B. Zn, Cd, Ag, Ru eluiert, die die PGE-Analytik stören könnten. Die PGE werden zum Schluss mit hochkonzentrierter HNO<sub>3</sub> von der Säule eluiert. Wird die anschließende Analyse mittels Isotopenverdünnungs-ICP-MS [MÜLLER & HEUMANN, 2000] durchgeführt, so kann durch Zugabe von Spike-Isotopen vor Beginn der gesamten Probenvorbereitung die Güte der Wiederfindung überprüft werden.

Für Pd gibt es außer dem Ionenaustausch noch ein anderes selektives Abtrennungsverfahren [SCHUSTER & SCHWARZER, 1996; KÖNIG *et al.*, 1985; PATEL *et al.*, 2000; BOCH *et al.*, 2002]. Der Komplexbildner N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff (DEBT) bildet mit Pd(II) einen stabilen Komplex. Durch Extraktion mit einem Lösungsmittel lässt sich eine Abtrennung von störenden Begleitstoffen erreichen. Eine von SCHUSTER & SCHWARZER (1996) beschriebene Verfahrensvariante koppelt den Anreicherungsschritt direkt mit der Bestimmung des Pd mittels ET-AAS. Nachweisgrenzen bis zu 13 ng/L lassen sich so erreichen. Die Abtrennung des Pd mit dem Komplexbildner DEBT ist damit ein für die Spurenanalytik geeignetes Verfahren.

Auf Grundlage der recherchierten Literatur ist festzustellen, dass für die Analytik von PGE-Spuren genügend leistungsfähige Methoden zur Verfügung stehen. Die Sektorfeld-ICP-MS ist grundsätzlich gut geeignet, alle PGE zu analysieren, und es treten - bedingt durch ihre hohe Auflösung - nur wenig Interferenzprobleme auf. Allerdings kann es Probleme mit einer zu niedrigen Empfindlichkeit bei höheren Auflösungen geben. Der Einsatz der Quadrupol-ICP-MS bedingt immer eine vorherige Abtrennung von Störelementen durch Ionenaustausch. Da diese Verfahren gut etabliert sind, lassen sich PGE auch mit der Quadrupol-ICP-MS sicher quantifizieren. Der große Vorteil besteht in der weiten Verbreitung der Geräte und den relativ niedrigen Kosten. Die Voltammetrie eignet sich ebenfalls zur Pt-Analytik. Da sie ein preiswertes Verfahren ist, sollte die Voltammetrie eigentlich die Methode der Wahl für Pt sein. Rh und Pd lassen sich mit der Voltammetrie nur in etwas höheren Konzentrationsbereichen gut nachweisen. Auch die AAS eignet sich nur für Proben mit höheren PGE-Gehalten. Da die Geräte aber in vielen Labors verfügbar sind, wird sie für diese Anwendung häufiger eingesetzt.

## **7 Zusammenfassung**

Seit der Einführung des Automobilkatalysators ist ein vermehrter Eintrag von PGE in die Umwelt zu beobachten. Das Vorkommen von PGE lässt sich selbst in Grönlandeis nachweisen. Für das Jahr 1996 wurde beispielsweise für Pt eine Gesamtemission von 187 kg geschätzt. In verschiedenen Umweltkompartimenten (Boden, Wasser, Pflanze) sind PGE nachweisbar. Neuere systematische Untersuchungen zum Verhalten der PGE in der Umwelt sind nur in rudimentären Ansätzen vorhanden. Ein größeres Programm wird im Rahmen der Baden-Württembergischen Initiative „Programm Lebensgrundlage und ihre Sicherung“ durchgeführt. Untersucht werden Barben und Muscheln, die PGE-Quellen (belastetes Straßenkehrgut und zerkleinertes Katalysatormaterial) ausgesetzt werden. Erste Ergebnisse zeigen, dass die Organismen PGE aufnehmen und anreichern. Die im gleichen Projekt durchgeführten toxikologischen Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Es zeichnet sich aber deutlich ab, dass eine Interaktion zwischen PGE und DNA nachweisbar ist. Durch die pragmatische Arbeitsweise und interdisziplinäre Bearbeitung sind weitere aufschlussreiche Ergebnisse aus den laufenden Projekten zu erwarten.

Für den Bereich der pflanzlichen Organismen sind bisher nur wenige Studien durchgeführt worden. In Autobahnrandbewuchs lässt sich deutlich ein erhöhter PGE-Gehalt feststellen. In Laborexperimenten zeigte sich, dass ein Transfer von im Boden vorhandenen PGE in Pflanzen stattfindet, wobei eine eindeutige Mobilitätsreihenfolge von  $Pd > Pt \geq Rh$  erkennbar ist. Für den Untersuchungskomplex Pflanze erscheint es sinnvoll, dass das Aufnahmeverhalten mehrjähriger Arten charakterisiert wird. Hier bieten sich Untersuchungen im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes an.

Untersuchungen zur Akkumulation von PGE im menschlichen Organismus lassen vermuten, dass vor allem in Gebieten mit starkem Straßenverkehr eine erhöhte Aufnahme stattfindet. Hier erscheint es notwendig, als weiteres Kollektiv Erwachsene mit einzubeziehen. Weitere Untersuchungen im Rahmen der Humanprobenbank können hier erste Erkenntnisse bringen.

Als gravierendes Problem ist die Emission von PGE in Krankenhausabwässern anzusehen. Auf diesem Pfad emittierte PGE liegen vermutlich schon in gelöster Form vor und können somit leichter in der Umwelt reagieren. Es scheint dringend geboten, zu dieser Problematik vertiefende Untersuchungen vorzunehmen. Vor allem sollte geklärt werden, inwieweit bei den emittierten Spezies eine Transformation stattfindet.

Grundsätzliche Fragen werden aufgeworfen, wenn es um die Spezies der PGE in der Umwelt geht. Genaue Charakterisierungen sind bisher noch nicht erfolgt. Analytische Kopplungstechniken (z.B. Kapillarelektrophorese/ICP-MS, HPLC/ICP-MS) stehen aber prinzipiell zur Beantwortung dieser Fragestellung zur Verfügung.

Leistungsfähige Verfahren zur PGE-Gesamtanalytik sind bereits etabliert. In vielen Fällen scheint die Anwendung der Isotopenverdünnungs-ICP-MS eine geeignete Strategie zu sein, wobei für Pt mit der Voltammetrie aber auch ein weiteres leistungsfähiges Verfahren zur Verfügung steht. Grundsätzlich ist immer eine Matrixabtrennung empfehlenswert, die dann auch mit einer Analytanreicherung einher gehen kann.

Die allgemeine Aussage dieser Literaturstudie ist, dass eine mögliche Gefährdung durch die PGE-Emission belegt werden kann und somit eine systematische Beobachtung im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes sinnvoll erscheint. Da die Anfangsphase der Routineprobenahme der Umweltprobenbank im Zeitraum der Einführung der Automobilkatalysatoren liegt, kann durch eine retrospektive Analytik verfolgt werden, wie sich die Belastung in den letzten 10 Jahren sowohl in Ballungsräumen als auch in weniger stark belasteten Regionen verändert hat.

## 8 Literaturverzeichnis

- AKAZA H. (2002):  
Developing therapies for advanced bladder cancer. *Expert. Opin. Investig. Drugs* 11(1), S. 109-115.
- ALLWOOD M.; WRIGHT, P. (1993):  
The Cytotoxic Handbook. Radcliffe Medical Press Oxford.
- AL-SARRAF, M; PAJAK, T. F.; BYHARDT, R. W.; BEITLER, J. J.; SALTER, M. M.; COOPER, J. S. (1997):  
Postoperative radiotherapy with concurrent cisplatin appears to improve locoregional control of advanced, resectable head and neck cancers: RTOG 88-24. *International Journal of Radiation Oncology* 37(4), S. 777-782.
- ALT, F.; BAMBAUER, A.; HOPPSTOCK, K.; MERGLER, B. (1993):  
Platinum traces in airborne particulate matter – Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, S. 693-696.
- ALT, F.; ESCHNAUER, H. R.; MERGLER, B.; MESSERSCHMIDT, J.; TÖLG, G. (1997):  
A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, S. 1013-1019.
- ALT, F.; MESSERSCHMIDT, J.; WEBER, G. (1998):  
Investigation of low molecular weight platinum species in grass. *Anal. Chim. Acta* 459, 65-70.
- ANGERER, J.; SCHALLER, K. H. (ED.) (1994):  
Analysis of Hazardous Substances in biological Materials. Vol. 4, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.
- ARTELT, S.; KÖNIG, H.-P.; LEVSEN, K.; ROSNER, G. (1999):  
Quantitative Motorstand-Reihenuntersuchungen zur Bestimmung der Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.): Emissionen von Platinmetallen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 117-128.
- BARBANTE, C.; VEYSSEYRE, A.; FERRARI, C; VAN DE VELDE, K.; MOREL, C.; CAPODAGLIO, G.; CESCO, P.; SCARONI, P.; BOUTRON, C. (2001):  
Greenland Snow Evidence of Large Scale Atmospheric Contamination for Platinum, Palladium, and Rhodium. *Environ. Sci. Technol.* 35, S. 835-839.
- BAREFOOT, R.R. (1999):  
Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends Anal. Chem.* 18, S. 702-707.
- BECKER, J. S.; BELLIS, D.; STATON, I.; MCLEOD, C. W.; DOMBOVARI, J.; BECKER, J. S. (2000):  
Determination of trace elements including platinum in tree bark by ICP mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, S. 490-495.
- BEDELLO, P. G.; GOITRE, M.; RONCAROLO, G.; BUNDINO, S.; CANE D. (1987):  
Contact dermatitis to rhodium. *Contact Dermatitis* 17, S. 111-112.
- BEGEROW, J.; TURFELD, M.; DUNEMANN, L. (1997a):  
Determination of physiological noble metals in human urine using liquid-liquid extraction and Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 440, S. 277-283.
- BEGEROW, J.; TURFELD, M.; DUNEMANN, L. (1997b):  
Determination of physiological palladium and platinum levels in urine using double focusing magnetic sector field ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 359, S. 427-429.
- BEGEROW, J.; TURFELD, M.; DUNEMANN, L. (1997c):  
Determination of Physiological Palladium, Platinum, Iridium and Gold Levels in Human Blood Using Double Focusing Magnetic Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, S. 1095-1098.
- BLASKO, J. C.; GRIMM, P. D.; SYLVESTER, J. E.; BADIOZAMANI, K. R.; HOAK, D.; CAVANAGH, W. (2000):  
Palladium-103 brachytherapy for prostate carcinoma. *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.* 46(4), S. 839-850.
- BOCH, K.; SCHUSTER, M.; RISSE, G.; SCHWARZER, M. (2002):  
Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust. *Anal. Chim. Acta* 459, 257-265.
- CAIRNS, W. R. L.; EBDON, L.; HILL, S. J. (1996):  
A high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma-mass spectrometry interface employing desolvation for speciation studies of platinum in chemotherapy drugs. *Fresenius J. Anal. Chem.* 355, S. 202-208.

- CAROLI, S.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B.; KRACHLER, M.; FORASTIERE, F.; SACERDOTE, M. T.; MALLONE, S. (2001):  
Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children. *Spectrochim. Acta Part B* 56, S. 1241-1248.
- 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. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) *Emissionen von Platinmetallen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 147-159.
- CLEARE, M. J.; HUGHES, E. G.; JACOBY, B.; PEPYS, J. (1976):  
Immediate (type I) allergic responses to platinum compounds. *Clin. Allergy* 6, S. 109-117.
- CUBELIC, M.; PECORONI, R.; SCHÄFER, J.; ECKARDT, J. D.; BERNER, Z.; STÜBEN, D. (1997):  
Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 9, S. 249-258.
- DAI, X.; KOEBERL, C.; FRÖSCHL, H. (2001):  
Determination of platinum group in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration. *Anal. Chim. Acta* 436, S. 79-85.
- DATTOLI, M.; WALLNER, K.; SORACE, R.; KOVAL, J.; CASH, J.; ACOSTA, R.; BROWN, C.; ETHERIDGE, J.; BINDER, M.; BRUNELLE, R.; KIRWAN, N.; SANCHEZ, S.; STEIN, D.; WASSERMANN, S. (1996):  
<sup>103</sup>Pd brachytherapy and external beam irradiation for clinically localized, high-risk prostatic carcinoma. *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.* 35(5), S. 875-879.
- DE LA CUADRA, J.; GRAU MASSANES, M. (1991):  
Occupational dermatitis from rhodium and cobalt. *Contact Dermatitis* 25, S. 182-184.
- DI, P.; DAVEY, D. E. (1995):  
On-line preconcentration and separation of palladium, platinum and iridium using amino pyridine resin with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 42(5), S. 685-692.
- DJINGOVA, R.; KOVACHEVA, P.; WAGNER, G.; MARKERT, B. (2003):  
Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Sci. Total Environ* 308, S. 235-246.
- ELY, J. C.; NEAL, C. R.; KULPA, C. F.; SCHNEEGURT, M. A.; SEIDLER, J. A.; JAIN, J. C. (2001):  
Implications of Platinum-Group Element Accumulation along U.S. Roads from Catalytic-Converter Attrition. *Environ. Sci. Technol.* 35, S. 3816-3822.
- ELY, J. C.; NEAL, C. R.; O'NEILL JR., J. A.; JAIN, J. C. (1999):  
Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS). *Chem. Geol.* 157, S. 219-234.
- ENSAFI, A. A.; ZAREI, K. (1998):  
Highly selective catalytic determination of ultra trace amounts of rhodium by linear sweep voltammetry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 361, S. 103-105.
- FARAGO, M. E.; PARSONS, P.J. (1994):  
The effects of various platinum metal species on the water plant *Eichornia crassipes* (MART.) Soms. *Chem. Spec. Bioavail.* 6, S. 1-12.
- FEROCI, G.; FINI, A.; FAZIO, G.; ZUMAN, P. (1996):  
Effect of divalent transition metal ions on the aggregation of trihydroxy bile salts. *J. Colloid Interface Sci.* 178, S. 339-347.
- GEBEL, T. (1999):  
Toxikologisches Gefährdungspotential der Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) *Emissionen von Platinmetallen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 191-203.
- GELEVERT, T.; MESSERSCHMIDT, J.; MEINARDI, M. T.; ALT, F.; GIETEMA, J. A.; FRANKE, J. P.; SLEIJFER, D. T.; UGES, D. R. (2001):  
Adsorptive voltammetry to determine platinum levels in plasma from testicular cancer patients treated with cisplatin. *Therap. Drug Monit.* 23(2), S. 169-173.
- GOLWER, A.; ZEREINI, F. (1998a):  
Einflüsse des Straßenverkehrs auf rezente Sedimente – Langzeituntersuchungen an einem Versickerbecken bei Frankfurt am Main. *Geol. Jb. Hessen* 126, S. 47-70.

- GOLWER, A.; ZEREINI, F. (1998b):  
Anreicherung anorganischer Stoffe in Sedimenten eines Versickerbeckens der Bundesautobahn A 3 bei Frankfurt am Main. Straße + Autobahn 4, S. 189-199.
- GÓMEZ, B.; PALACIOS, M. A.; GÓMEZ, M.; SANCHEZ, J. L.; MORRISON, G.; RAUCH, S.; MCLEOD, C.; MA, R.; CAROLI, S.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B.; SCHRAMMEL, P.; ZISCHKA, M.; PETERSON, C.; WASS, U (2002):  
Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Sci. Total Environ.* 299, S. 1-19.
- GREENWOOD N. N.; EARNSHAW A. (1988):  
Die Chemie der Elemente. Wiley/VCH, Weinheim.
- GÜNSEL, A.K. (2003):  
Platinergebnisse von 2002 mit HR-ICP-MS. Umweltprobenbank des Bundes, Humanprobenbank, Münster (A. K. Günzel, unveröffentlichte Daten).
- HARTWIG, A.; ZELLER, A.; SCHWERDTLE, T.; MENZEL, C.; STÜBEN, D. (2002):  
Spezies der Kfz-emittierten Platingruppenelement (PGE) und ihre toxikologische Wirkung (Teil B). Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BW-PLUS am 26.2. und 27.2.2002 im Forschungszentrum Karlsruhe, (<http://bwplus.fzk.de/berichte/Zber/2002/Zberbw20012.pdf>).
- HEES, T.; WENCLAWIAK, B. W.; LUSTIG, S.; SCHRAMMEL, P.; SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M.; VERSTRAETE, D.; DAMS, R.; HELMERS, E. (1998):  
Distribution of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) in Environmental and Clinical Matrices: composition, Analytical Techniques and Scientific Outlook. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5, S. 105-11.
- 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, S. 147-148.
- HELMERS, E.; MERGEL, N. (1998):  
Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, S. 522-528.
- HIGNEY, E.; OLIVE, A. B.; MACKENZIE, A. B.; PULFORD, I. D. (2002):  
Isotope dilution ICP-MS analysis of platinum in road dusts from west central Scotland. *Applied Geochemistry* 17, S. 1123-1129.
- HOFER, R.; LACKNER, R. (1995):  
Fischtoxikologie. Fischer Verlag Jena Stuttgart.
- HOPPSTOCK, K. (2001):  
Platingruppenelemente in der Umwelt. *Nachr. Chem. Tech.* 49(11), S. 1305-1309.
- HOPPSTOCK, K.; ALT, F. (1999):  
Voltammetrische Bestimmung von Platin und Rhodium in Umweltkompartimenten und biologischen Materialien. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) Emissionen von Platinmetallen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999, S. 15-25.
- JANDER, G.; BLASIUS, E. (1985):  
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Hirzel Wissenschaftl. Verlagsges. Stuttgart.
- JARVIS, K. E.; PARRY, S. J.; PIPER, J. M. (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, S. 1031-1036.
- JEYAKUMAR, A.; CHALAS, E.; HINDENBURG, A. (2001):  
Sustained complete remission in a patient with platinum-resistant ovarian yolk sac tumor. *Gynecologic Oncology* 82(3), S. 578-580.
- JUVONEN, R.; LAKOMAA, T.; SOIKKELI, L. (2002):  
Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. *Talanta* 58, S. 595-603.
- KARASEK, S. R.; KARASEK, M. (1911):  
The use of platinum paper. Report of the Illinois State Commission of Occupational Diseases to His Excellency Governor Charles S. Deneen, Warner Printing Company, Chicago 1911, S. 97-104.
- KERBER, C. W.; WONG, W. H.; HOWELL, S. B.; HANCHETT, K.; ROBBINS, K. T. (1998):  
An organ-preserving selective arterial chemotherapy strategy for head and neck cancer. *Am. J. Neuroradiol.* 19(5), S. 935-941.

- KLUEPPEL, D.; JAKUBOWSKI, N.; MESSERSCHMIDT, J.; STUEWER, D.; KLOCKOW, D. (1998):  
Speciation of platinum metabolites in plants by size-exclusion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 13, S. 255-262.
- KÖNIG, K. H.; SCHUSTER, M.; STEINBRECH, B.; SCHNEEWEIS, G.; SCHLODDER, R. (1985):  
N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe als selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen. *Fresenius J. Anal. Chem.* 321, S. 457-460.
- KOVACHEVA, P.; DJINGOVA, R. (2002):  
Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 464, S. 7-13.
- KRACHLER, M.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; IRGOLIC, K. J.; FORASTIERE, F.; CAROLI, S. (1998):  
Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 363, S. 1-10.
- KÜMMERER, K. (1999):  
Relevanz von Platinemissionen durch Krankenhäuser. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) Emissionen von Platinmetallen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999, S. 191-203.
- KÜMMERER, K.; HELMERS, E. (1997):  
Hospital effluents as a source for platinum in the environment. *Sci. Total Environ.* 193, S. 179-184.
- KÜMMERER, K.; HELMERS, E.; HUBNER, P.; MASCART, G.; MILANDRI, M.; REINTHALER, F.; ZWAKENBERG, M. (1999):  
European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Sci. Total Environ.* 255, S. 155-165.
- KUWAHARA, D.; TSUTSUMI, K.; KOBAYASHI, T.; HASUNUMA, T.; NISHIOKA, K. (2000):  
Caspase-9 regulates cisplatin-induced apoptosis in human head and neck squamous cell carcinoma cells. *Cancer Letters* 148(1), S. 65-71.
- LASCHKA, D.; NACHTWEY, M. (1997):  
Platinum in municipal sewage treatment plants. *Chemosphere* 34, S. 1803-1812.
- LASCHKA, D.; STRIEBEL T.; DAUB, J.; NACHTWEY, M. (1996):  
Platin in Regenabfluß einer Straße. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 8, S. 124-129.
- LASCHKA, D.; NACHTWEY, M. WÄBER, M.; DIETL, C.; PEICHL, L. (1999):  
Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Immissionen. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) Emissionen von Platinmetallen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 181-189.
- LAUER, M. (2000):  
Voltammetrische Verfahren zur Bestimmung von Palladiumspuren. Papierflieger Verlag Clausthal-Zellerfeld.
- LEÓN, C.; EMONS, H.; OSTAPCZUK, P.; HOPPSTOCK, K. (1997):  
Simultaneous ultratrace determination of platinum and rhodium by cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 356, S. 99-104.
- LI, C.; CHAI, C.; MAO, X.; OUYANG, H. (1998):  
Chemical speciation study of platinum group elements in geological samples by stepwise dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 374, S. 93-98.
- LUSTIG, S.; ZANG, S.; MICHALKE, B.; SCHRAMMEL, P.; BECK, W. (1997a):  
Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium interference. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, S. 1157-1163.
- LUSTIG, S.; SCHIERL, R.; ALT, F.; HELMERS, E.; KÜMMERER, K. (1997b):  
Deposition, Verteilung sowie Bedeutung für den Menschen und sein Nahrungsnetz: Stand und Forschungsbedarf. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 9, S. 149-152.
- LUSTIG, S.; ZANG, S.; BECK, W.; SCHRAMMEL, P. (1998):  
Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. *Microchim. Acta* 129, S. 189-194.
- MANOLITSAS, T. P.; WAIN, G. V.; WILLIAMS, K. E.; FREIDLANDER, M.; HACKER, N. F. (2001):  
Multimodality therapy for patients with clinical Stage I and II malignant mixed Müllerian tumors of the uterus. *Cancer* 91(8), S. 1437-1443.
- MESSERSCHMIDT, J.; ALT, F.; TÖLG, G.; ANGERER, J.; SCHALLER, K. H. (1992):  
Adsorptive voltammetric procedure for the determination of platinum baseline levels in human body fluids. *Fresenius J. Anal. Chem.* 343, S. 391-394.

- MIGUEL, A.; DOMÍNGUEZ, J. J.; ILLARRAMENDI, E. M.; TEJEDOR, M.; DOMÍNGUEZ, S.; DUEÑAS, M.; VILLAFRANCA, E.; ELCARTE, F.; SANTIAGO, M.; VALERDI, J. (1995):  
Split hyperfractionated accelerated radiation therapy and concomitant cisplatin for locally advanced head and neck carcinomas: a preliminary report. *International Journal of Radiation Oncology* 33(3), S. 675-682.
- MOLDOVAN, M.; RAUCH, S.; GÓMEZ, M.; PALACIOS, M. A.; MORRISON, G. M. (2001):  
Bioaccumulation of Palladium, Platinum and Rhodium from Urban Particulates and Sediments by the Freshwater Isopod *Asellus Aquaticus*. *Wat. Res.* 35(17), S. 4175-4183.
- MORRISON, G. M.; WEI CH. (1993):  
Urban Platinum. In: Marselek J. und Temo K. C. (Hrsg.) *Proc. 6th Int. Conf. On Urban Strom Drainage Vol 1*, S. 652-657.
- MOTELICA-HEINO, M.; RAUCH, S., MORRISON, G. M.; DONARD, O. F. X. (2001):  
Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS. *Anal. Chim. Acta* 436, 233-244.
- MOULON, C.; VOLLMER, J.; WELTZIEN, H. U. (1995):  
Characterization of processing requirements and metal cross-reactivities in T cell clones from patients with allergic contact dermatitis to nickel. *Eur. J. Immunol.* 25, S. 3308-3315.
- MÜLLER, M.; HEUMANN, K. G. (2000):  
Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, S. 109-115.
- NACHTIGALL, D.; KOCK, H.; ARTELT, S.; LEVSEN, K.; WÜNSCH, G.; RÜHLE, T.; SCHLÖGL, R. (1996):  
Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, S. 742-746.
- NOGUEIRA-MARCH, J. L.; OJEA, A.; JAMARDO, D.; DÍEZ, E.; FIGUEIREDO, L. (1985):  
Evaluation of the effectiveness of cisplatin in the treatment of disseminated cancer of the prostate. *Archivos Espanoles de Urologia* 38(1), S. 28-34.
- PATEL, K. S.; SHARMA, P. C.; HOFFMANN, P. (2000):  
Graphite furnace- atomic absorption spectrophotometric determination of palladium in soil. *Fresenius J. Anal. Chem.* 367, S. 738-741.
- PERRY, B. J.; BAREFOOT, R.R.; VAN LOON, J. C. (1995):  
Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum group elements and gold. *Trends Anal. Chem.* 14, S. 388-397.
- RAO, C. R. M.; REDDI, G. S. (2000):  
Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends Anal. Chem.* 19, S. 565-586.
- RAUCH, S.; MORRISON, G. M. (1999):  
Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. *Sci. Total Environ.* 235, S. 261-268.
- REHKÄMPER, M.; HALLIDAY, A. N. (1997):  
Development and application of new ion-exchange techniques for the separation of the platinum group and other siderophile elements from geological samples. *Talanta* 44, S. 663-672.
- REMER, H. (1992):  
Platinum Group Metals and Compounds. In: Elvers, B. (Edit.); Hawkins, S. (Edit.) und Schulz, G. (Edit.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry*. Volume A21, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1992, S. 114.
- REMMER, H. (1991):  
Platinum group metals. In: Merian E. (Ed.) *Metals and their compounds in the environment*, VCH Weinheim.
- ROBERT, R. V. D.; VAN WYK E.; PALMER, R. (1971):  
Concentration of the noble metals by a fireassay technique using nickel-sulfide as the collector. *NIM-Rep No 1371*, S. 1-16.
- RODUSHKIN, I.; AXELSSON, A. D. (2000a):  
Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part I. Analytical methodology. *Sci. Total Environ.* 250, S. 83-100.
- RODUSHKIN, I.; AXELSSON, A. D. (2000b):  
Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden. *Sci. Total Environ.* 262, S. 21-36.

- ROSENBERG, B.; VAN CAMP, L.; KRIGAS, T (1965):  
Inhibition of cell division in *Escherichia coli* by electrolysis products from a platinum electrode. *Nature* (London) 205, S. 698-699.
- ROSENBERG, B.; RENSHAW, E.; VAN CAMP, L.; HARTWICK, J.; DROBNIK, J. (1967):  
Platinum-induced filamentous growth in *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.* 93, S. 716-721.
- RUBBEN H.; OTTO T. (2001):  
Lokal fortgeschrittenes oder metastasiertes Harnblasenkarzinom - Aktuelle Aspekte in der Therapie. *Der Urologe A* 40(6), S. 464-467.
- SAUERBECK, D. (1989):  
Der Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. In: Behrens D. (Hrsg.) und Wiesner J. (Hrsg.) Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden, Frankfurt/Main: Dechema-Fachgespräche, S. 281-316.
- SCHÄFER, J.; HANNKER, D.; ECKHARDT, J.-D.; STÜBEN, D. (1998):  
Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Sci. Total Environ.* 215, S. 59-67.
- SCHÄFER, J.; BERNER, Z. A.; ECKHARDT, J.-D.; STÜBEN, D. (1999):  
Time-dependent increase of traffic-emitted platinum group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environ. Sci. Technol.* 33, S. 3166-3170.
- SCHIERL, R.; FRUHMANN, G. (1996):  
Airborne platinum concentrations in Munich city buses. *Sci. Total Environ.* 182, S. 21-23.
- SCHRAMMEL, P.; WENDLER, I.; LUSTIG, S. (1995):  
Capability of ICP-MS (pneumatic nebulization and ETV) für Pt-analysis in different matrices at ecologically relevant concentrations. *Fresenius J. Anal. Chem.* 353, S. 115-118.
- SCHRAMMEL, P.; ZISCHKA, M.; MUNTAU, H.; STOJANIK, B.; DAMS, R.; GÓMEZ, M.; QUEVAUVILLER, PH. (2000):  
Collaborative evaluation of the analytical state-of-the-art of platinum, palladium and rhodium determinations in road dust. *J. Environ. Monit.* 2, S. 443-446.
- SCHUSTER, M.; SCHWARZER, M (1996):  
Selective determination of palladium on-line column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 328, S. 1-11.
- SCHUSTER, M.; SCHWARZER, M.; RISSE, G. (1999):  
Bestimmung von Palladium in Umweltkompartimenten. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) Emissionen von Platinmetallen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 55-66.
- SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M.; VON HENTIG, R. (2000):  
Determination of palladium in gasoline by neutron activation analysis and automated column extraction. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, S. 240-243.
- STÜBEN, D.; MENZEL, C. M.; ECKHARD, J. D.; ZELLER, A.; HARTWIG, A. (2002):  
Spezies der Kfz-emittierten Platingruppenelement (PGE) und ihre toxikologische Wirkung (Teil A). Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BW-PLUS am 26.2. und 27.2.2002 im Forschungszentrum Karlsruhe, (<http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2002/ZBerbw20011.pdf>).
- SURES, B.; SIDDALL, R. (1999):  
*Pomphorhynchus laevis*: the intestinal acanthocephalan as a lead sink for its fish host, chub (*Leuciscus cephalus*). *Exp. Parasitol.* 93, S. 66-72.
- SURES, B.; ZIMMERMANN, S. (2001):  
Aufnahme und Anreicherung KFZ-bürtiger Platingruppenelemente durch Fische, ihre Endoparasiten und Muscheln. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BW-PLUS am 28.2. und 1.3.2001 im Forschungszentrum Karlsruhe (<http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2001/ZBerbw99013.pdf>).
- SURES, B.; ZIMMERMANN, S. (2002):  
Welche Bedeutung haben Platingruppenelemente im Vergleich zu anderen Kfz-emittierten Schwermetallen? Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BW-PLUS am 26. und 27. Februar 2002 im Forschungszentrum Karlsruhe (<http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2002/ZBerbw99013.pdf>).
- 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, S. 341-345.
- SURES, B.; THIELEN, F.; ZIMMERMANN, S. (2002):  
Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit Kfz-emittierter Platingruppenelemente (PGE) für die aquatische Fauna unter besonderer Berücksichtigung von Palladium. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 14, S. 30-36.

- TIMERBAEV, A. R.; KÜNG, A.; KEPPLER, B. K. (2002):  
Capillary electrophoresis of platinum-group elements Analytical, Speciation and biochemical studies. J. Chromatography A 945, S. 25-44.
- UMWELTBUNDESAMT (2001):  
Umweltprobenbank des Bundes, Ausgabe 2001, Ergebnisse aus den Jahren 1998 und 1999 (Entwurf). Umweltbundesamt, Berlin, August 2001, S. 545-547.
- URBAN, H.; ZEREINI, F.; SKERSTUPP, B.; TARKIAN, M. (1995):  
The determination of platinum-group elements (PGE) by nickel sulfide fire-assay: Coexisting PGE-phases in the nickel sulfide. Fresenius J. Anal. Chem. 352, S. 537-543.
- VELTZ, I.; ARSAC, F.; BOUILLOT, J.; COLLERY, P.; HABETS, F.; LECHENAULT, H.; PAICHELER, J.; VERNET, G. (1994):  
Ecotoxicological study of platinum using an experimental food chain. Preliminary results. In: Collery, P.; Poirier, L. A.; Littlefield, N. A. und Etienne, J. C. (Hrsg.) Metal Ions in Biology and Medicine, John Libbey, Eurotext, Paris 1994, S. 241-245.
- VOUILLAMOZ-LORENZ, S.; BAUER, J.; LEJEUNE, F.; DECOSTERD, L. A. (2001):  
Validation of an AAS method for the determination of platinum in biological fluids from patients receiving the oral platinum derivate JM216. J. Pharm. Biomed. Anal. 25, S. 465-475.
- WEBER, G.; ALT, F.; MESSERSCHMIDT, J. (1998):  
Characterization of low-molecular-weight metal species in plant extracts by using HPLC with pulsed amperometric detection and cyclic voltammetry. Fresenius J. Anal. Chem. 362, S. 209-214.
- WEI, C.; MORRISON, G. M. (1994):  
Platinum in road dusts and urban river sediments. Sci. Total Environ. 146/147, S. 169-174.
- WHITELEY, J. D.; MURRAY, F. (2003):  
Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd, and Rh) concentrations in road dust and roadside soils from Perth, Western Australia. Sci. Total Environ., Article in Press available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- WOOD, S. A.; TAIT, C. D.; VLASSOPOULOS, D.; JANECKY, D. R. (1994):  
Solubility and spectroscopic studies of the interaction of palladium with simple carboxylic acids and fulvic acid at low temperature. Geochim. Cosmochim. Acta 58, S. 625-637.
- ZEREINI, F.; URBAN, H. (1999):  
Anwendung der Nickelsulfid-Dokimasie zur Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) in Umweltmaterialien mittels Graphitrohr-AAS. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) Emissionen von Platinmetallen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999, S. 97-104.
- ZEREINI, F.; ALT, F.; RANKENBURG, K.; BEYER, J.-M.; ARTELT, S. (1997):  
Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9, S. 193-200.
- ZEREINI, F.; WISEMAN, C.; ALT, F.; MESSERSCHMIDT, J.; MÜLLER, J.; URBAN, H. (2001):  
Platinum and Rhodium Concentrations in Airborne Particulate Matter in Germany from 1988 to 1998. Environ. Sci. Technol. 35, S. 1996-2000.
- ZIMMERMANN, S.; ALT, F.; MESSERSCHMIDT, J.; VON BOHLEN, A.; TARASCHEWSKI, H.; SURES, B. (2002):  
Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust. Environ. Toxicol. Chem. 21, S. 2713-2718.
- ZINKE, T. (1992):  
Palladium-Basis-Legierungen. Bundesgesundheitsblatt 11/92, S. 579-581.

## 9 Anhang: Pt-Bestimmung in Fichtentrieben

Vom Fraunhofer IME wurden einige Fichtentriebproben aus dem Probenahmegebiet Saarländischer Verdichtungsraum (Warndt) auf Pt untersucht. Die Proben wurden in einer Mikrowelle (Mars 5 CEM) aufgeschlossen und mittels Voltammetrie die Pt-Konzentration bestimmt. In Tabelle 9.1 sind die Aufschlussbedingungen aufgeführt.

**Tabelle 9.1: Aufschlussbedingungen**

Probeneinwaagen	ca. 200 mg gefriergetrocknetes Material
Aufschlussäuren Fa Merck (Qualität ultrapur)	3 ml HNO <sub>3</sub> (65 %) + 1 ml HCL (30 %)
Aufschlussstemperatur / Haltezeit	240 °C / 40 min

Die Aufschlusslösungen sind aufgrund ihres Nitratgehaltes nicht direkt für die voltammetrische Analyse geeignet. Das Nitrat muss eliminiert werden. Hierzu werden der Lösung einige µl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt. Die Lösung wird in eine Bodenschale überführt und auf einer Heizplatte bei ca. 180-200 °C auf wenige µl eingengt. Dann werden vorsichtig 150 µl HCl zugegeben und die Lösung weiter erhitzt. Es erfolgt eine spontane Entwicklung nitroser Gase. Die Lösung wird wieder eingengt und weitere 50 µl HCl portionsweise zugegeben, bis bei der HCl-Zugabe keine nitrosen Gase mehr entstehen. Nach dem Abkühlen wird die Lösung 3 h mit UV-Licht (UV-Aufschlussgerät Firma Maaßen) bestrahlt und danach mit Reinstwasser auf ein definiertes Volumen (25 ml) aufgefüllt. Untersuchungen mit Standardlösungen haben ergeben, dass während der Aufarbeitungsschritte keine Verluste an Pt auftreten.

Die Bestimmung der Pt-Konzentration erfolgt mit dem Metrohm-System: Processor VA 746 mit Messstand VA 747 und Autosampler 695. Die Messbedingungen sind in Tabelle 9.2 aufgeführt und lehnen sich an die Metrohm-Applikationsvorschrift VA Application Note No. V-71 an.

**Tabelle 9.2: Messparameter Voltammetrie**

Grundelektrolyt: Lösung aus 40 mL Reinstwasser, 25 µl Formalinlösung (30 %), 1 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %) vermischen und nach dem Abkühlen mit 1,5 ml 0,1 mol/L Hydrazinsulfatlösung mischen, dann mit Reinstwasser auf 50 ml auffüllen. Diese Lösung muss täglich frisch hergestellt werden.	1,5 ml
Hilfselektrode	Glaskohlenstoff
Referenzelektrode	Ag/AgCl/KCl (3 mol/L)
Entlüftungszeit	180 s
Anreicherungs potenzial	-0,650 V
Anreicherungszeit	60 s
Entlüftungszeit	180 s
Modus	DP AdSV an HDME
Menge Probenlösung	10 ml

Es wurden Fichtentriebhomogenate aus dem Probenahmegebiet Saarländischer Verdichtungsraum (Warndt) folgender Jahrgänge untersucht: 1993, 1998, 1999, 2000 und 2001. Die Kurzbezeichnung bezieht sich immer auf eigenständige Proben (Aufschlüsse), nicht auf Aliquote.

In den Tabellen 9.3 bis 9.7 sind die einzelnen Ergebnisse aufgeführt.

**Tabelle 9.3: Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 1993 [pg/g]**

UPB - Code	Kurzbezeichnung	Pt pg/g
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 s	114
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 t	28,0
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 u	62,6
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 v	99,0
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 w	94,0
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 x	109
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 y	51,1
0110/0/0393/02201/0/001	03K0049 z	89,9
	<b>Mittelwert</b>	<b>81,0</b>
	Anzahl	8
	StdAbw	30,4
	RSD %	37,6
	Min	28,0
	Max	114
	Median	91,9

**Tabelle 9.4: Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 1998 [pg/g]**

UPB - Code	Kurzbezeichnung	Pt pg/g
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 a	42,9
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 b	177
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 c	128
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 d	31,7
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 m	65,0
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 n	162
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 o	N326
0110/0/0398/02201/0/001	03K0052 p	170
	<b>Mittelwert</b>	<b>111</b>
	Anzahl	7
	StdAbw	63,0
	RSD %	56,7
	Min	31,7
	Max	170
	Median	128

Tabelle 9.5:

**Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 1999 [pg/g]**

UPB - Code	Kurzbezeichnung	Pt pg/g
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 a	104
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 b	112
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 c	N91,2
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 d	110
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 e	N54,2
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 f	114
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 g	N71,5
0110/0/0398/02201/0/001	03K0053 h	N115
	<b>Mittelwert</b>	<b>110</b>
	Anzahl	4
	StdAbw	5
	RSD %	4,1
	Min	104
	Max	114
	Median	111

Tabelle 9.6:

**Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 2000 [pg/g]**

UPB - Code	Kurzbezeichnung	Pt pg/g
0110/0/0301/02201/0/197	01K0380 r	119
0110/0/0301/02201/0/197	01K0380 s	93,1
0110/0/0301/02201/0/197	01K0380 t	142
0110/0/0301/02201/0/197	01K0380 u	106
0110/0/0301/02201/0/197	01K0380 v	N17,1
0110/0/0301/02201/0/197	01K0380 w	N63,7
0110/0/0301/02201/0/197	01K0381 i	N217
	<b>Mittelwert</b>	<b>115</b>
	Anzahl	4
	StdAbw	20,9
	RSD %	18,2
	Min	93,1
	Max	142
	Median	113

**Tabelle 9.7: Platinkonzentration in Fichtentrieben: Warndt, Jahrgang 2001 [pg/g]**

UPB - Code	Kurzbezeichnung	Pt pg/g
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 i	151
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 j	201
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 k	144
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 l	76,1
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 m	110
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 n	188
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 o	97,6
0110/0/0301/02201/0/197	03K0435 p	74,0
	<b>Mittelwert</b>	<b>130</b>
	Anzahl	8
	StdAbw	48,7
	RSD %	37,4
	Min	74,0
	Max	201
	Median	127

Die erhaltenen Ergebnisse wurden auf Ausreißer geprüft (Test nach Nalimov) und Ausreißer mit einem N gekennzeichnet.

Auffällig bei den erhaltenen Werten sind die hohen Standardabweichungen. Diese sind aber nicht durch eine mögliche Inhomogenität des Untersuchungsmaterial bedingt, sondern durch einen nicht vollständigen Aufschluss. Nachuntersuchungen an einer einzelnen Probe mit Aufschluss in einem Hochdruckmikrowellensystem haben homogenere Werte ergeben. Leider stand dieses System dem Fraunhofer IME bislang nicht zur Verfügung. Es wird empfohlen, die gesamte Untersuchungsreihe mit diesem Mikrowellensystem zu wiederholen.