

Band 1

**Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppenelemente
in die straßenbegleitenden Flächen – Analytik und
Abschätzung der Folgen für die straßennahen Ökosysteme
und den Menschen
– Literaturstudie –**

Bericht zum Projekt 99 656

von

Stephan Herpertz

Karl Moritz

1 Einleitung

Wie alle anthropogenen Fremdstoffquellen zeigt auch der Straßenverkehr aufgrund der Einführung neuer Werkstoffe sowie neuer Technologien ein sich zeitlich änderndes Emissionsverhalten. Zu den „neuen“ in die nähere Umgebung der Straße eingebrachten Fremdstoffen gehören infolge des Einsatzes von Katalysatoren in Kraftfahrzeugen zur Reduzierung unerwünschter gasförmiger Emissionen (Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid) die Platingruppenelemente (PGE). Außer der genannten Hauptzielrichtung des Katalysators (Reduzierung der NO_x , KW, CO) ergeben sich durch seinen Einsatz und die Notwendigkeit der Verwendung bleifreien Benzins die aus Umweltsicht erfreulichen Effekte der Reduzierung der Blei-, Dioxin- und PAK-Emissionen. Der Straßenverkehr stellt eine bedeutende Quelle dieser PGE dar. Als weitere PGE-Quellen sind vor allem die Edelmetall verarbeitende Industrie sowie Krankenhäuser zu nennen. Auf die beiden letztgenannten Einträge wird aber im Rahmen dieser Untersuchung nur am Rande eingegangen.

PGE besitzen jedoch einige aus humantoxikologischer Sicht kritisch zu bewertende Eigenschaften. Beim regelmäßigen Umgang mit Platinverbindungen treten bei rund der Hälfte der exponierten Personen allergische Reaktionen (Platinosen) von Hautreizungen bis zu asthmaähnlichen Erstickungsanfällen auf. Außerdem wurden Anzeichen für kanzerogene Wirkungen von PGE gefunden bzw. vermutet. Deshalb werden Einträge von PGE in die Umwelt von der Fachöffentlichkeit zunehmend beobachtet. Erste umfangreichere Untersuchungsergebnisse liegen vor. Allerdings wird der Zugang zu dieser Fachliteratur meist durch das Fehlen spezieller Fachkenntnisse seitens der Entscheidungsträger in den Straßenbauverwaltungen erheblich erschwert. Daher ist eine verständliche Zusammenfassung der Fachliteratur zu diesem Themenbereich von grundsätzlicher Bedeutung, um so auf entsprechende Änderungen der vorhandenen gesetzlichen Regelwerke frühzeitig reagieren bzw. beurteilen zu können, inwieweit im Hinblick auf dieses Problemfeld Handlungsbedarf besteht.

Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen wurde daher eine Literaturanalyse mit dem Thema „Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppenelemente (PGE) in straßenbegleitende Flächen – Analytik und Ab-

schätzung der Folgen auf die straßennahen Ökosysteme und den Menschen“ durchgeführt, die den aktuellen Wissenstand sowie Defizite auf diesem Forschungsfeld aufzeigen soll. Die hier vorgestellte Literaturanalyse stellt in verständlicher und gestraffter Form die bisher zu diesem Thema in der Fachliteratur beschriebenen Ergebnisse externer und BAST-eigener Forschungsvorhaben dar und bewertet diese hinsichtlich der Konsequenzen für den Straßenbetriebsdienst sowie in Bezug auf die zu erwartenden direkten und indirekten Folgen dieser Einträge für den Menschen. Zugleich soll dieses Projekt als Grundlage für ggf. nachfolgende experimentelle Arbeiten dienen.

Auch in einer vereinfachenden Darstellung ist die Verwendung von Fachtermini oft unabdingbar. Sie erschweren jedoch oftmals das Verständnis des Textes. Entsprechende in den Text eingebundene notwendige Erläuterungen stören oftmals den Textfluss und erschweren damit ebenfalls das Verständnis des Textes. Deshalb werden die verwendeten Fachtermini bei ihrem ersten Auftreten im Text in grau hinterlegten Kästen erläutert. Diese Vorgehensweise soll dazu beitragen, auch für „Nicht-Fachleute“ einen leichten Zugang zu dem Problemfeld zu schaffen.

2 Ziel der Untersuchung und Vorgehen

Als wesentliches Ziel dieses Projektes sollten im Rahmen einer Literaturanalyse in verständlicher Form die Einträge der verkehrsbedingten PGE-Emissionen in die straßenbegleitenden Grünflächen beschrieben, die Auswirkungen auf die Vegetation beurteilt sowie mögliche Folgen für den Menschen dargestellt werden. Dafür wurde zunächst in den Datenbanken UFODAT des Umweltbundesamtes sowie TRANSPORT der OECD recherchiert und die Literatur im Hinblick auf die

- umweltrelevanten Stoffeigenschaften der PGE,
- Emissionsraten der verkehrsbedingten Quellen (Katalysatoren),
- Nachweisverfahren (kurze Übersicht),
- Immissionen in die straßenbegleitenden Grünflächen,
- die Wirkung der PGE in der Umwelt
- sowie die von diesen Stoffen ausgehende mögliche Gefährdung des Menschen

ausgewertet. Dabei fanden im Rahmen dieser Untersuchung nur die drei in Katalysatoren eingesetzten PGE Rhodium (Rh), Palladium (Pd) sowie Platin (Pt) Beachtung. Darüber hinaus werden auf der Grundlage eigener Untersuchungen Abschätzungen über die Höhe der Einträge durchgeführt und, soweit dies möglich und sinnvoll ist, mit den Abschätzungen aus fremden Untersuchungen verglichen. Daran anschließend werden die Ergebnisse hinsichtlich der betriebsdienstlichen Praxis diskutiert sowie Forschungsdefizite aufgezeigt.

3 Eigenschaften, Verwendung und Analytik der Platingruppenelemente

3.1 Eigenschaften und Verwendung der Platingruppenelemente

Die sechs Platingruppenelemente (PGE) Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) gehören zusammen mit den drei Münzmetallen Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) zu der Gruppe der Edelmetalle. Die mittleren geogenen Gehalte an PGE in der Erdkruste sind sehr gering. In GREENWOOD (GREENWOOD und EARNSHAW 1988) werden für Platin Gehalte von 0,01 µg/kg bzw. für Palladium von 0,015 µg/kg angegeben. In Lagerstätten finden sich jedoch um mehrere Größenordnungen höhere Gehalte an PGE, sodass nur dort ein wirtschaftlicher Abbau der Metalle möglich wird. In ABTHOFF (ABTHOFF, ZAHN et al. 1994) werden die weltweiten Vorkommen von Platin mit 30.000 Mg und die von Palladium mit 20.000 Mg angegeben.

Die PGE weisen neben den typischen metallischen Eigenschaften, wie der elektrischen Leitfähigkeit des Festkörpers, der sehr hohen Dichte und dem metallischen Glanz, eine vergleichsweise hohe chemische Resistenz sowie ein hohes Redox-Potenzial auf. Zum Beispiel lassen sich Palladium und Platin ebenso wie Gold und im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen nicht in verdünnten Mineralsäuren wie Salz- oder Salpetersäure lösen, wohl aber in Königswasser (einer Mischung aus drei Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure) bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, wobei sich so genannte Platin- oder Palladiumchlor-Komplexe bilden (Struktur in Bild 1). Diese Komplexe besitzen aus öko- und

humantoxikologischer Sicht die größte Bedeutung. Dagegen ist bei PGE – wie bei allen Metallen – die Neigung, Moleküle zu bilden, im Gegensatz zum Kohlenstoff wenig ausgeprägt.

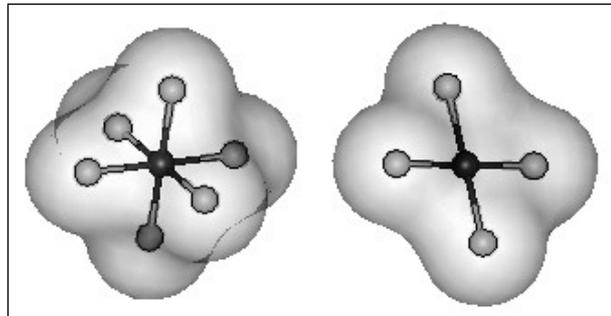


Bild 1: Modell eines sechsfach koordinierten PGE-Komplexes am Beispiel des Hexachloroplatinats $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (Oktaeder – links) und eines vierfach koordinierten PGE-Komplexes am Beispiel des Tetrachloroplatinats $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (quadratisch planar – rechts). Das Platinzentralatom ist dunkelgrau gefärbt; die Chlorid-Liganden sind hellgrau eingefärbt. Die graue Hülle entspricht der räumlichen Ausdehnung der Komplexe

Moleküle sind Verknüpfungen von Atomen, die i. d. R. als Einzelteilchen im Normalzustand nicht stabil sind. Die Verknüpfung wird über die äußeren Elektronen der Atome vermittelt. Die Moleküle bilden somit die kleinste Struktureinheit einer Verbindung. Die Verbindung ist wiederum eine „Ansammlung“ von Molekülen einer Art. Die Maßeinheit zur Bestimmung der Anzahl der Moleküle ist das Mol. Die Stoffeigenschaften werden durch die Art und Weise der Verknüpfung bestimmt. Die Moleküle eines Stoffes sind im Raum relativ frei beweglich und wechselwirken vergleichsweise geringfügig untereinander. Diese Eigenschaft unterscheidet die Molekülanisammlungen grundlegend von Festkörpern. Die Art und Anzahl der ein Molekül aufbauenden Atome werden in einer verkürzten Schreibweise wie folgt dargestellt: Die Atomspezies (Elemente) werden durch ein Buchstabensymbol wiedergegeben, wobei diese Kürzel im Periodensystem der Elemente zu finden sind; die Anzahl der Atome einer Spezies wird durch eine tiefgestellte Zahl dargestellt; auf die Eins als Indexzahl wird verzichtet.

Komplexe sind wie die Moleküle kleinste Struktureinheiten, aus denen chemische Verbindungen bestehen. Komplexe sind unter vorgegebenen Bedingungen (Umgebungstemperatur, Umgebungsdruck) in der betrachteten Phase (Gas oder Lösung) aus an sich auch einzeln beständigen Untereinheiten (Ionen oder Molekülen) zusam-

mengesetzt, wobei meist ein Zentralteilchen, i. d. R. ein Metallkation, von so genannten Liganden (Nichtmetallmoleküle z. B. NO_3^- , Cl^- oder NH_3 sowie organische Verbindungen, z. B. Huminsäuren) umgeben wird. Die Art und Anzahl der Liganden sowie die räumliche Lage der Liganden und Zentralteilchen sind für jeden Komplex charakteristisch und prägt dessen chemische Eigenschaften. Platin als Zentralteilchen wird meist von vier bzw. sechs Liganden umgeben. Palladium wird dagegen meist von zwei bis vier Teilchen umgeben, und in Rhodium-Komplexen ist darüber hinaus auch die Koordinationszahl drei anzutreffen. Komplexe können ebenso wie Moleküle eine positive oder negative Ladung tragen.

Redox-Potenzial: Die meisten chemischen Reaktionen müssen als Umgruppierung von Verknüpfungen zwischen Atomen und Molekülen und damit als Verschiebung von Ladungsträgern (Elektronen) aufgefasst werden. Als Maß für die Triebkraft dieser Verschiebung zwischen zwei Reaktionspartnern (Molekülen oder Komplexen) kann in Lösung die elektrische Spannung (Potential-Differenz), die sich zwischen diesen aufbaut, herangezogen und auch gemessen werden. Diese Spannungsdifferenz wird als Redox-Potenzial bezeichnet. Die Kenntnis des Redox-Potenzials erlaubt eine Vorhersage über den Ablauf von Reaktionen. Als Bezugssystem wird die (formale) „Verknüpfung“ von zwei Wasserstoffionen mit Hilfe von zwei Elektronen zu einem Wasserstoffmolekül gewählt und dessen Potenzial gleich null gesetzt. Ein positives Redox-Potenzial bedeutet, dass dieser Stoff leicht Elektronen aufnehmen kann; dieser Vorgang wird als Reduktion bezeichnet. Ein negatives Redox-Potenzial bedeutet demzufolge, dass der Reaktionspartner Elektronen leichter abgibt; diesen Vorgang bezeichnet man als Oxidation. Reduktion und Oxidation können niemals unabhängig voneinander ablaufen: M. a. W., eine Oxidation tritt immer neben einer Reduktion auf; ein solches Reaktionspaar wird als Redox-Reaktion bezeichnet.

Darüber hinaus sind die PGE auch physikalisch sehr beständig. Dies äußert sich beispielsweise in den hohen Schmelz- und Siedepunkten. In Tabelle 1 werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der durch verkehrsbedingte Quellen eingetragenen PGE Platin, Palladium und Rhodium sowie von Eisen einander gegenübergestellt.

| Element | Symbol | Schmelzpunkt [°C] | bevorzugte Oxidationsstufen (Wertigkeit) | Dichte (20 °C) in g/cm ³ | molare Masse in [g/mol] |
|-----------|--------|-------------------|--|-------------------------------------|-------------------------|
| Platin | Pt | 1.769 | +2 +4 | 7,87 | 195,09 |
| Palladium | Pd | 1.552 | +2 +4 | 12,39 | 106,40 |
| Rhodium | Rh | 1.960 | +1 +3 | 11,99 | 102,91 |
| Eisen | Fe | 1.535 | +2 +3 | 21,41 | 55,85 |

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften der PGE im Vergleich zu Eisen. Quellen: SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994, HOLLEMAN und WIBERG 1985, GREENWOOD und EARNSHAW 1988

Besonders hervorzuheben sind die katalytischen Eigenschaften der PGE. Diese Eigenschaften werden nicht nur bei der Reinigung von Abgasen ausgenutzt, sondern auch in der chemischen Industrie verwendet. Außerdem wird Platin in der Schmuckindustrie verwendet. Palladium findet Anwendung in der Elektroindustrie als Material für Elektroden und Kontakte sowie in der Zahnmedizin. Die wesentlichen industriellen Anwendungen sowie die zeitliche Entwicklung des Bedarfs für die PGE Palladium und Platin werden in Bild 2 dargestellt.

Katalytische Eigenschaften bzw. Katalysator: Katalysatoren sind Stoffe, die chemische Reaktionen bei vorgegebenen Parametern initiieren bzw. beschleunigen können, ohne jedoch selbst während der Reaktion „verbraucht“ zu werden. Dies bedeutet, dass der Katalysator am Ende eines Reaktionsdurchlaufes wieder für eine neue Umsetzung bereitsteht. Demzufolge genügen sehr geringe Mengen eines Katalysators, um auch große Mengen von Stoffen umsetzen zu können. In Abgaskatalysatoren für Kraftfahrzeuge werden z. B. nur 2-5 g katalytisch aktive Substanzen eingesetzt.

3.2 Analytik der Platingruppenelemente

Da genormte Verfahren für die Analytik von PGE bisher fehlen, und für den Fall, dass die Straßenaufsichtsbauverwaltungen in ihrem Zuständigkeitsbereich die „Belastung“ der straßenbegleitenden Grünflächen durch PGE bestimmen lassen möchten, sind für eine kosten sparende Auftragsvergabe die Bewertung der Angebote sowie zur Gewährleistung aussagekräftiger Ergebnisse bei den Entscheidungsträgern grundlegende Kenntnisse über

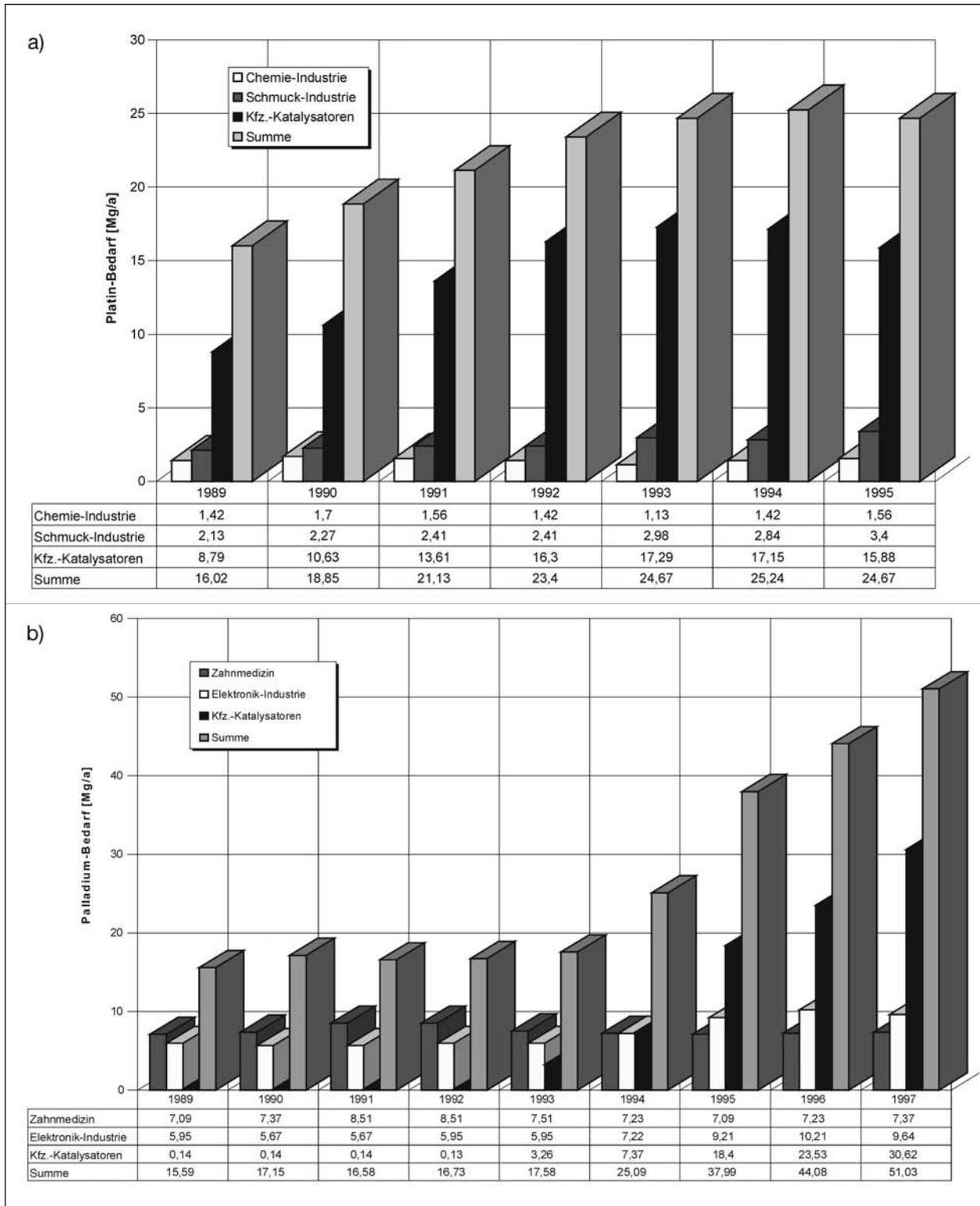


Bild 2a und 2b: Anwendungsbereiche und zeitliche Entwicklung des Bedarfs von Platin a.) und Palladium b.)
 Quelle: KAISER, SCHWARZ et al. 1998 und darin zitierte Literatur

die Art und die Grenzen der für diese Aufgabenstellung anzuwendenden analytischen Verfahren erforderlich. Jedoch ist eine umfassende Darstellung der analytischen Verfahren zum Nachweis von PGE in einer Literaturarbeit, wie sie hier vorliegt,

wenig sinnvoll, da eine solche Darstellung aufgrund des erforderlichen Umfangs und der Darstellung der notwendigen Grundlagen das Verständnis und die Lesbarkeit des Textes erheblich erschweren würde. Hierzu sei auf die anschaulichen und ver-

ständlichen Darstellungen von BÖCKER (BÖCKER 1997 a, BÖCKER 1997 b) zu diesen Themen verwiesen. Dennoch soll auf einige grundlegende Bemerkungen zu diesem Themenbereich nicht verzichtet werden.

Der Probenahme sowie den hierfür verwendeten Gerätschaften und Transportgefäßen kommt eine besondere Bedeutung zu. Daher sollte die eigentliche Probenahme möglichst von fachkundigem Personal der mit der Analyse der Proben beauftragten Institution ausgeführt werden.

PGE kommen in den Umweltmedien, auch wenn sie infolge von Emissionen angereichert wurden, nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Beispielsweise finden sich in straßennahen Böden Gehalte von bis zu 250 µg Platin/kg Trockensubstanz (TS) und im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen Gehalte von 1-9 µg Platin/kg TS. Die Folge ist, dass die chemisch-analytischen Routineverfahren nicht über hinreichend tiefe Nachweisgrenzen verfügen, um diese PGE-Gehalte bestimmen zu können. Daher mussten für die Abtrennung, die Anreicherung sowie den Nachweis dieser Elemente zunächst neue analytische Methoden(-Kombinationen) entwickelt und validiert werden. Zum besseren Verständnis für die Größenordnungen der Gehalts- und Konzentrationsangaben, in denen die PGE vorliegen, sowie des Leistungsvermögens der modernen Analytik in diesem Bereich dient die Tabelle 2.

Bei der Entwicklung von Verfahren konnte man auf die Erfahrungen der Edelmetall verarbeitenden Industrie zurückgreifen, sodass in vergleichsweise kurzer Zeit nachweisstarke Methoden zur Verfügung standen. Die folgenden Methoden werden überwiegend in der PGE-Analytik eingesetzt:

- die Nickeldikomase zur Anreicherung der PGE in Verbindung mit beispielsweise der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (Graphitrohr-AAS) als Nachweismethode (ZEREINI und URBAN 1999),
- Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (BEGEROW, J. und D. L. 1999) sowie die
- voltammetrische Bestimmung von PGE (HOPPSTOCK und ALT 1999).

Eine Übersicht über die bisher verwendeten Verfahren gibt die Tabelle 3.

| Gehaltsbereich | | anschauliche Bedeutung | Beispiele |
|------------------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|
| 1 ppm (pars per million) | 1 mg/kg 10 ⁻³ g/kg | 1 Tippfehler auf 500 Seiten mit jeweils 2.000 Anschlägen | MKW, SM |
| 1 ppb (pars per billion) | 1 µg/kg 10 ⁻⁶ g/kg | 6 Einwohner von den 6 Milliarden Einwohnern der Erde | PGE im Boden |
| 1 ppt (pars per trillion) | 1 ng/kg 10 ⁻⁹ g/kg | 1 Roggenkorn in einem 20 km langen Güterzug mit 100.000 Tonnen Weizen | Dioxine im Boden |
| 1 ppq (pars per quadrillion) | 1 pg/kg 10 ⁻¹² g/kg | ca. 0,15 mm auf der Strecke zwischen der Erde und Sonne (ca. 148 Mio. km) | Dioxine in menschlichen Organen |

Tab. 2: Gegenüberstellung verschiedener Konzentrations- und Gehaltsangaben umweltrelevanter Fremdstoffgruppen. SM – Schwermetalle; MKW – Mineralölkohlenwasserstoffe

| Methode | Nachweisgrenze | Quelle |
|---|--|---|
| HR-ICP-MS Hoch auflösende Plasma-Massenspektrometrie (Erläuterung siehe Text) | Pt: 0,06 ng/l, Pd: < 10 ng/l | BERGEROW, J.; TURFELD, M.; M.; DUNEMANN, L. (1997): FRESENIUS J. Anal Chem 359: 427 SCHRAMMEL, P. (1998): personal communication |
| DPCSV- Differenzielle kathodische Puls-Voltammetrie (Rh, Pt) | Pt: 21 µg/l, Rh: 5,6 µg/l | LEON, C.; H., OSTAPZUK, P.; HOPPSTOCK, K. (1997): Anal Chimica Acta 356; 99 |
| Differenzielle anodisch Puls-Voltammetrie (Pd) | Pd: 50 ng/l | GEORGIEVA, M.; PIHLAR, B. (1997): Fresenius J Anal Chem 357: 874 |
| HPLC Hochdruckflüssigkeitschromatografie | Pt: 0,2 mg/l Rh: 0,2 mg/l Pd: 0,1 mg/l als 8-Hydroxyquinolinat-Komplex | ALIMARIN, I. P.; BASOVA, E. M. MALYKHIN, A. Y.; BOLSHOVA, T. A. (1990): Talanta 5:489 |
| HPLC-ICP-MS Hochdruckflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der ICP-Massenspektrometrie | Pt: 4 µg/l | KLÜPPEL, D. (1997): presented at: 4 th Noble Metals Forum, Siegen |
| SFE-SPE-HPLC HPLC mit superkritischen Fluiden gekoppelt mit einer Festphasenextraktion | Rh: 1 mg/kg Pd: 1 mg/kg | WENCLAWIAK, B. W.; HEES, T.; ZÖLLER, E. C.; KABUS, H. P. (1997): Fresenius J Chem 358:471 |
| SPE-GF AAS Festphasenextraktion mit anschließendem Einsatz einer Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie | Pd: 10 ng/l | SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1996): Anal Chim Acta 328:1 |
| SPE-HPLC Festphasenextraktion als vorbereitende Methode kombiniert mit der Hochdruckflüssigkeitschromatografie | Rh: 0,6 µg/l | WENCLAWIAK, B. W.; HEES, T. (1998): Talanta (im Druck) |
| Nickelsulfide Docimasy gekoppelt mit GF-AAS, ICP-MS (Erläuterungen siehe Text) | Pt: 0,4 µg/kg, Rh: 0,1 µg/kg, Pd: 0,4 µg/kg | CUBELIC, M.; PECORONI, R.; SCHÄFER, J.; ECKHARDT, J. D.; BERNER, Z.; STÜBEN, D. (1997): UWSF – Z Umweltchem Ökotox 9:249 |

Tab. 3: Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener in der Analytik der PGE eingesetzten Methoden
Quelle: HELMERS 1998. Die hier genannten Quellen werden im Literaturverzeichnis nicht mehr gesondert aufgeführt, insofern sie nicht im Text zitiert werden

4 Die Emissionsquelle – der Katalysator

Platingruppenelemente werden durch verschiedene anthropogene Quellen in die Umwelt abgegeben. Als PGE-Quellen wurden im Wesentlichen Klinikabwässer (z. B. KÜMMERER 1999), die Edelmetall verarbeitende Industrie (ZEREINI, DIRKSEN et al. 1998) und (DIRKSEN, ZEREINI et al. 1999) erkannt. So wurden in Abwässern von Großkliniken beispielsweise nach HELMERS (HELMERS 1997) 110-176 ng Platin/l gefunden. Die Hauptemissionsquelle ist jedoch der Straßenverkehr. Die verkehrsbedingten Emissionen von PGE bestehen im Wesentlichen aus dem durch das Abgas bedingten Abrieb des Katalysatormaterials. LUSTIG (LUSTIG 1997) schätzt, dass sich seit der Einführung des Katalysators die Platingehalte in Proben aus straßennahen Standorten alle 2 bis 3 Jahre verdoppeln. In verschiedenen Arbeiten wurden auch andere verkehrsbedingte Fremdstoffquellen wie Bremsbeläge (ALT et al. 1997) diskutiert. Wie jedoch neuere Untersuchungen (HELMERS 1997) zeigten, sind die aus diesen Quellen resultierenden Einträge vernachlässigbar. Der Katalysator und seine Bedeutung als Fremdstoffquelle werden daher im Folgenden ausführlich beschrieben. Diese Beschreibung basiert auf der zurzeit der Berichtslegung verfügbaren und gesichteten Literatur. Aktuelle Entwicklungen der Katalysatortechnik ändern allerdings nicht die grundlegende Arbeitsweise und die Art der Emissionen. Daran anschließend werden die Emissionen und die sie beeinflussenden Größen dargestellt.

4.1 Der Katalysator und seine Wirkungsweise

4.1.1 Aufbau des Katalysators und Verfahrenstypen

Ein Katalysator muss, als nachgeschaltetes Verfahren („End-of-Pipe-Technology“), die limitierten Schadstoffe (CO, HC, NO_x) aus dem Abgas von Kraftfahrzeugmotoren möglichst vollständig entfernen. Dieses Ziel wird durch die Verwendung der PGE Platin, Rhodium sowie Palladium erreicht. Dabei müssen die Abgase mit einer möglichst großen katalytischen Oberfläche in Kontakt kommen, damit eine wirksame Reduzierung der unerwünschten Abgaskomponenten erfolgen kann. Diese physikalisch-chemischen bzw. konstruktiven

Vorgaben können durch zwei Bauweisen umgesetzt werden (DOMESLE 1996),

- den vormals überwiegend in Nordamerika im Fahrzeugbau eingesetzten Schüttgut-Katalysator (Das Schüttgut besteht hier aus Aluminiumoxid (Al₂O₃)-Kügelchen mit einem Durchmesser von 2-3 mm, die mit PGE imprägniert werden. Dieses Schüttgut wird zwischen Siebplatten in den Katalysator (Abgaskonverter) eingebaut.)
- und den vorwiegend in Europa und gegenwärtig auch in den USA im Fahrzeugbau verwendeten Katalysator in monolithischer Bauweise. Dieser Bautyp wird aufgrund seiner Bedeutung näher beschrieben.

Die Abmessungen des Monolithen sind frei wählbar (i. d. R. Längen zwischen 5-20 cm), ebenso wie die Stirnfläche variabel gestaltet werden kann. Der Monolith wird beispielsweise durch Keramikfaserplatten schwingend gelagert in ein Metallgehäuse eingebaut. Diese gesamte Baugruppe wird als Abgaskonverter oder kurz als Konverter bezeichnet.

Das wabenartige Trägermaterial des Monolithen, dessen Kanäle parallel zum Abgasstrom verlaufen, besteht überwiegend aus einer Keramik (Cordierit), die einen geringen Temperatur-Ausdehnungs-Koeffizienten besitzt; es werden aber auch hochtemperaturfeste Metallegierungen eingesetzt. In den Wänden der Kanäle befinden sich die quadratischen Zellen (Zellweite 1 mm; Wandstärke zwischen den Zellen 150 µm, Zelldichte 62 Z/cm²). Diese Struktur führt zu einer deutlichen Vergrößerung der wirksamen Oberfläche. Auf dieses Trägermaterial ist eine Zwischenschicht aufgetragen, der so genannte „washcoat“, die aus temperaturstabilen Oxiden besteht, die je nach Funktionstyp des Katalysators bzw. Abgasreinigungsverfahrens ausgewählt werden. Ggf. werden in der Zwischenschicht auch so genannte Promotoren eingesetzt. In dem oberen Bereich der Zwischenschicht befinden sich die katalytisch wirksamen PGE (zum Aufbau eines Katalysators vergleiche auch Bild 3; zur Zusammensetzung der Zwischenschicht siehe auch Tabelle 4). Platin und Rhodium werden meist im Verhältnis 5:1 in die Zwischenschicht eingebaut. Dies ist für die nachfolgende Darstellung von besonderer Bedeutung.

In fabrikneuen Katalysatoren werden Platinteilchen mit einem Durchmesser von 1-5 nm gefunden (1 nm entspricht 10⁻⁹ m). Während der Betriebs-

phase lagern sich jedoch diese Teilchen zu Teilchen mit einem Durchmesser von 10-40 nm zusammen, was aufgrund der Verminderung der katalytisch wirksamen Oberfläche zu Wirkungsgradverlusten führt. Dieser Vorgang wird als Alterung des Katalysators bezeichnet und hat einen deutlichen Einfluss auf die PGE-Emissionsraten (Kapitel 4.3).

Gegenwärtig werden drei Hauptverfahren zur Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren eingesetzt:

- Der Oxidationskatalysator ist dadurch gekennzeichnet, dass dem Abgas vor dem Eintritt in den Konverter Sekundärluft beigemischt wird, sodass Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) mit einem hohen Wirkungsgrad zu Wasser und Kohlendioxid (CO₂) umgesetzt werden. Dieses Verfahren wird überwiegend zur

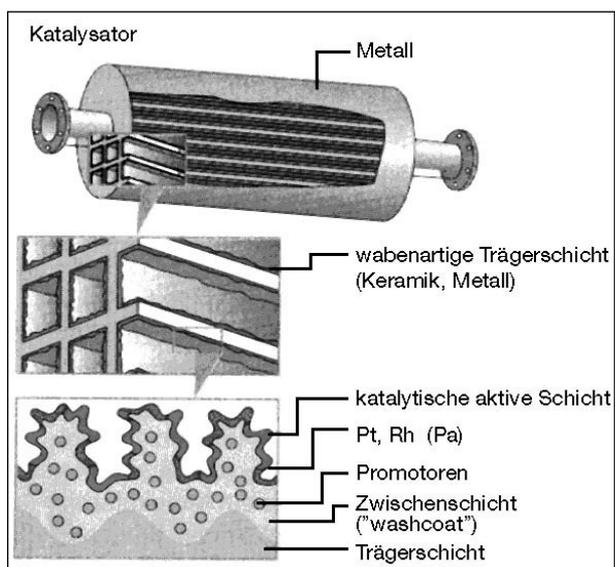


Bild 3: Aufbau eines Abgaskonverters am Beispiel des Drei-Wege-Katalysators (vereinfachte Darstellung); Erläuterungen im Text

Quelle: REICHEL et al. 1997

| Stoff | Herkömmliche Drei-Wege-Katalysatoren [g/l Hubraum] | Neue Drei-Wege-Katalysatoren [g/l Hubraum] |
|---|--|--|
| Platin (Pt) | 0,5 – 2,0 | 0 – 0,3 |
| Palladium (Pd) | 0 | 1,5 – 5 |
| Rhodium (Rh) | 0,1 – 0,4 | 0,1 – 0,4 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | 90 – 160 | 90 – 160 |
| Ceroxid (CeO ₂) | 30 – 80 | 30 – 80 |
| Zirkonoxid (ZrO ₂) | 0 – 20 | 10 – 50 |

Tab. 4: Zusammensetzung der Beschichtung („washcoat“) in Drei-Wege-Katalysatoren
Quelle: DOMESLE 1996

Reinigung von Abgasen aus Dieselmotoren verwendet. Stickoxide (NO_x) und Schwefeldioxid (SO₂) können allerdings hierdurch nicht aus dem Abgas entfernt werden.

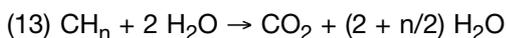
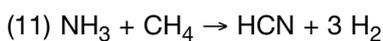
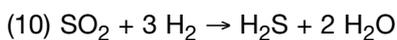
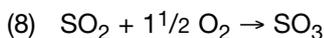
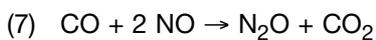
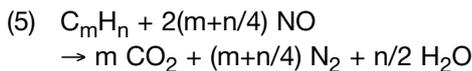
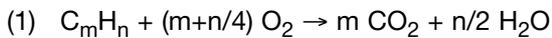
- In dem Doppelbett-Verfahren wird dem oben beschriebenen Oxidationskatalysator ein Reduktionskatalysator vorgeschaltet. Der Reduktionskatalysator überführt die NO_x in Stickstoff (N₂), sodass mit Hilfe dieses Verfahrens im Vergleich zu dem Oxidationskatalysator zusätzlich die NO_x weitgehend aus dem Abgas entfernt werden können. Darüber hinaus arbeitet dieses Verfahren in einem weiten Luft-Kraftstoff-Verhältnis, d. h., dass sowohl magere Kraftstoff-Luft-Gemische (im Verbrennungsgemisch ist ein Luftüberschuss vorhanden) als auch fette Kraftstoff-Luft-Gemische die Funktionsweise des Abgaskonverters nicht beeinträchtigen. Eine Regelung der Zusammensetzung des Kraftstoff-Luft-Gemisches innerhalb weiter Grenzen ist nicht nötig.
- Als Standardverfahren zur Reinigung von Verbrennungsmotorabgasen wird der Drei-Wege-Katalysator eingesetzt. Dieses Verfahren erlaubt die gleichzeitige Entfernung von CO, HC und NO_x mit einem einzigen Katalysatortyp. Allerdings muss in diesem Abgasreinigungsverfahren eine aufwändige Steuerung eingesetzt werden, da dieser Abgaskonvertertyp nur in einem sehr engen Fenster für das Kraftstoff-Luft-Gemisch von ca. 1 arbeitet (λ -Wert \approx 1). Die Steuerung der Gemischzusammensetzung wird mit Hilfe einer λ -Sonde erreicht, sodass man in diesem Zusammenhang auch von einem geregelten Drei-Wege-Katalysator spricht. Eine Darstellung der Funktionsweise der λ -Sonde findet sich z. B. in ESCHNAUER (ESCHNAUER 1999). Der geregelte Drei-Wege-Katalysator besitzt den höchsten Wirkungsgrad hinsichtlich der Entfernung unerwünschter Stoffe aus dem Abgas und stellt somit die effektivste Möglichkeit zur Reinigung der Abgase dar.

4.1.2 Die Abgasreinigung

Auf der Katalysatoroberfläche des Drei-Wege-Katalysators läuft eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen ab. Diese werden nachfolgend kurz beschrieben.

Nach GIFHORN (GIFHORN und MEYER-PITROFF 1998) und DOMESLE (DOMESLE 1996) werden die

unerwünschten Abgaskomponenten im Katalysator gemäß den chemischen Reaktionen (1) – (13) wie folgt umgesetzt:



Die Reaktionen (1), (5), (13) sind maßgebend für die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe (unverbrannte MKW und flüchtige KW (VOC = volatile organic compound) zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O); die umweltrelevanten Stickoxide (NO_x) werden nach (4) – (6) aus dem Abgas entfernt, wobei als Produkt das umweltneutrale Stickstoff-Gas (N₂) entsteht. Die Entfernung des toxischen Kohlenmonoxids (CO) erfolgt gemäß den Reaktionsgleichungen (2), (4), (7), (12). Neben diesen erwünschten Reaktionen laufen im Besonderen auf der Oberfläche des Drei-Wege-Katalysators Nebenreaktionen ab, durch die teilweise überaus toxische Substanzen wie die Blausäure (HCN – Reaktionen (9) und (11)), und Schwefelwasserstoff (H₂S) (Reaktion (10)) – wenn auch in Spuren – gebildet werden. Darüber hinaus wird infolge der Reaktion (8) das Gas Schwefeltrioxid (SO₃) gebildet, das in der Atmosphäre mit Wasser zu Schwefelsäure (H₂SO₄) weiter reagiert, einer wesentlichen Komponente des sauren Regens (STUMM 1994). Eine Beschreibung der Betriebsbedingungen, unter denen H₂S auf dem Katalysator gebildet wird, findet sich beispielsweise bei ABTHOFF (ABTHOFF, ZAHN et al. 1994).

Als Nebenprodukt während der Umsetzung der Stickoxide auf dem Katalysator fällt Lachgas (N₂O) an, eine Verbindung, die ebenfalls zu dem durch anthropogene Quellen bedingten Treibhauseffekt

beiträgt (HOUGHTON 1997). Mit Abgaskonvertern ausgestattete Fahrzeuge weisen demzufolge eine um den Faktor 5-10 höhere N₂O-Emission auf als Fahrzeuge ohne einen Katalysator (GIFHORN und MEYER-PITROFF 1998). Daher werden, wie Schätzungen zeigen, 3-7 % der gesamten anthropogenen N₂O-Emissionen infolge des Einsatzes des Katalysators in die Atmosphäre eingetragen. Über die Mengen der anderen unerwünschten gasförmigen Emissionen, die infolge des Einsatzes des Katalysators in die Umwelt eingetragen werden, wurden in der Literatur keine Angaben gefunden.

4.2 PGE-Emissionen – Art der Austräge und Quellenstärken

Die in Abgaskonvertern verwendeten PGE werden, wie in vielen Untersuchungen (s. beispielsweise INACKER et al. (INACKER und MALESSA 1996)) gezeigt werden konnte, nahezu ausschließlich als Partikel emittiert. Die Emissionen der Schüttgut-Katalysatoren können nach ROSNER (ROSNER und MERGET 1999) zu 1-1,9 µg/km abgeschätzt werden und weisen damit bezüglich der PGE um eine bis zu zwei Größenordnungen höhere Emissionen auf als der Katalysator in monolithischer Bauweise (s. KÖNIG et al. (KÖNIG, HERTEL et al. 1992)).

Zur Messung der Emissionen von PGE werden Untersuchungen auf Rollenprüfständen durchgeführt. Auf eine genauere Beschreibung der Messanordnung wird an dieser Stelle verzichtet, da die Durchführung derartiger Versuche aus der Sicht der Straßenunterhaltung sowie der dort zur Untersuchung anstehenden Materialien von geringer Bedeutung ist. Dennoch werden aufgrund ihrer Bedeutung für den toxikologischen Teilaspekt dieser Untersuchung wesentliche Ergebnisse der Untersuchungen auf Rollenprüfständen dargestellt.

ARTELT et al. (ARTELT, KÖNIG et al. 1999) zogen insgesamt 400 Partikelproben aus dem Abgasstrom von mit geregelter Drei-Wege-Katalysator ausgerüsteten Motoren. Die Analyse der Proben ergab, dass je nach Motortyp, den gewählten Betriebsbedingungen des Motors oder dem Katalysatoralter im Abgasstrom Platinkonzentrationen von 7-123 ng/m³ (arithmetische Mittelwerte) zu finden sind (Tabelle 5).

Die Partikelfractionen mit einem Durchmesser von >10,2 µm dominieren dabei in allen Fällen die Plattingesamtemissionen (Tabelle 6). Die Platinemissio-

| Betriebsbedingung (Fahrzyklus) | Motortyp | Katalysatoralter | Konzentration im Abgas | | Emissionsfaktor**) |
|-----------------------------------|-------------|-------------------|--|---|--------------------------|
| | | | 16-84 Perzentile (ng/m ³) | Arithmet. Mittel (ng/m ³)* | Arith. Mittel (ng/km) |
| US 72 | 1,8 L | Neu | 11 bis 44 | 28 | 37 |
| | | Mittel*** | 25 bis 134 | 83 | 108 |
| | | | (1) 38 bis 152 | (1) 96 | (1) 125 |
| | | | (2) 13 bis 31 | (2) 22 | (2) 29 |
| | | Alt | 6 bis 33 | 20 | 26 |
| 80 km/h | 1,8 l | Neu | 3 bis 24 | 15 | 12 |
| | | Mittel | 4 bis 34 | 21 | 17 |
| | | Alt | 3 bis 17 | 11 | 9 |
| US72-EUDC | 1,8 L | Neu | 7 bis 34 | 16 | 19 |
| | | Mittel | 8 bis 60 | 36 | 43 |
| | | Alt | 10 bis 24 | 17 | 20 |
| 130 km/h | 1,8 L | Neu | 41 bis 135 | 89 | 90 |
| | | Mittel | 27 bis 203 | 123 | 124 |
| | | Alt | 7 bis 28 | 18 | 18 |
| US72 | 1,4 L | Gering | 4 bis 11 | 7 | 9 |
| 140 km/h | 1,4 L | Gering | 10 bis 34 | 23 | 22 |
| Gesamt (alle Tests) | 1,4 u.1,8 L | Alle Altersstufen | 7 bis 72 | 44 | k. A. |

Anmerkungen:
k. A. keine Angaben; *): Arithmetisches Mittel der Log-Normalverteilung, berechnet als Integral der Häufigkeiten gewichtet mit den entsprechenden Emissionskonzentrationen; **): Berechnet aus dem arithmetischen Mittel der Platinkonzentration, dem Abgasvolumen von 11,86 m³ pro Liter Benzin und dem durchschnittlichen Benzinverbrauch (in l/100 km) von 11 (US72), 7 (80 km/h(1)), 10 (US72-EUDC), 8,5 (130 km/h(1)) und 8 (140 km/h (1)); ***): (1) Erster Testlauf mit acht Katalysatoren von vier Herstellern, (2) zweiter Testlauf mit zwei Katalysatoren von zwei Herstellern nach Abschluss aller Versuchsreihen

Tab. 5: Platinemissionen aus Abgaskonvertern von Kraftfahrzeugmotoren unter Berücksichtigung verschiedener Betriebsbedingungen und Alterungsgrade des Katalysators
Quelle: ARTELT, KÖNIG et al. 1999

| Motortyp | Katalysatoralter | Betriebszustand (Fahrzyklus) | Partikeldurchmesser in µm | | |
|---------------|------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------|--------|
| | | | > 10,2 | 3,14 bis 10,2 | < 3,14 |
| Passat (1,8L) | Neu | US72 | 66,6 | 18,6 | 14,8 |
| | Mittel | US72 | 70,7 | 15,9 | 13,4 |
| | Alt | US72 | 50,9 | 23,2 | 25,9 |
| Corsa (1,4 L) | Gering | US72 | 53,7 | 25,4 | 20,9 |
| Passat (1,8L) | Neu | 80 km/h | 66,6 | 19,3 | 14,1 |
| | Mittel | 80 km/h | 69,1 | 18,5 | 12,4 |
| | Alt | 80 km/h | 73,9 | 13,6 | 12,5 |
| Passat (1,8L) | Neu | US72-EUDC | 62,4 | 26,9 | 10,7 |
| | Mittel | US72-EUDC | 48,6 | 26,9 | 24,5 |
| | Alt | US72-EUDC | 67 | 13,4 | 19,6 |
| Passat (1,8L) | Neu | 130 km/h | 66,9 | 19,1 | 14 |
| | Mittel | 130 km/h | 70,6 | 17,5 | 11,9 |
| | Alt | 130 km/h | 65,4 | 11,3 | 23,3 |
| Corsa (1,4 L) | Gering | 140 km/h | 42,8 | 21,3 | 35,9 |

Tab. 6: Prozentualer Anteil der platinhaltigen Partikelfraktionen an den Gesamtemissionen (Mittelwerte)
Quelle: ARTELT, KÖNIG et al. 1999

nen korrelieren darüber hinaus, wie die Experimente von KÖNIG et al. (KÖNIG, HERTEL et al. 1992)

sowie die Berechnungen von HELMERS (HELMERS 1997) zeigen, positiv mit der Fahrge-

schwindigkeit der Fahrzeuge, da mit steigender Fahrgeschwindigkeit aufgrund der höheren Motorlast die Temperatur im Abgaskonverter zunimmt. Dadurch ist die Zwischenschicht einer erhöhten thermischen Belastung ausgesetzt. Diese führt dann zu einem erhöhten Abrieb auf der Oberfläche des Monolithen.

In HELMERS et al. (HELMERS und KÜMMERER 1999) werden die folgenden Emissionsraten für Platin angegeben:

- Bundesautobahnen: 0,65 µg/Kfz-km
- Bundes- und Landesstraßen: 0,18 µg/Kfz-km
- Kreisstraßen, innerörtliche Straßen: 0,065 µg/Kfz-km

Als ein weiterer bedeutender Faktor beeinflusst das Betriebsverhalten des Motors die PGE-Emissionen eines Fahrzeuges wesentlich. Fehlfunktionen des Motors führen nach HELMERS (HELMERS 1997) im Vergleich zu der Emissionsrate während des Normalbetriebs zu einer um den Faktor 100 höheren Platinemissionsrate.

Die jährlichen Gesamtemissionen von Platin werden durch die Anzahl der Fahrzeuge bestimmt, die mit Abgaskonvertern ausgerüstet sind. Wie Schätzungen von HELMERS (HELMERS und KÜMMERER 1999) zeigen, führt die ständig zunehmende Anzahl von Fahrzeugen zu einer drastischen Erhöhung der verkehrsbedingten Platinemissionen von 100 kg/a im Jahr 1990 auf 2.100 kg/a im Jahr 2018. Für die beiden anderen in Abgaskonvertern eingesetzten PGE, Palladium und Rhodium, fehlen bisher entsprechende Daten. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund des festen Verhältnisses, in dem Platin und Rhodium in die Abgaskonverter eingebaut werden (s. Kapitel 4.1), die verkehrsbedingten Rhodiumemissionen von ca. 20 kg/a (1990) auf 400 kg/a (2018) ansteigen werden. Für Palladium ist der Umfang der Datenbasis zu gering, als dass eine Abschätzung der zeitlichen Entwicklung der Emissionen möglich wäre.

5 Transport und Immissionen

In der bisherigen Darstellung wurde davon ausgegangen, dass die im Straßenseitenraum gemessenen PGE-Gehalte nahezu ausschließlich auf die PGE-Emissionen infolge des Einsatzes von Abgaskonvertern zurückgeführt werden können. Diese Annahme wird jedoch durch nahezu alle nachfol-

gend dargestellten Untersuchungsergebnisse bestätigt.

5.1 Gehalte an PGE im Luftstaub und Straßenabfluss, Deposition

Der Eintrag von verkehrsbedingten PGE-Emissionen in die straßennahen Flächen erfolgt überwiegend über zwei Pfade:

- den kontinuierlichen, aber in seiner Intensität schwankenden Eintrag von PGE über den Luftpfad und
- den diskontinuierlichen Eintrag von PGE durch Oberflächenabflüsse nach Niederschlagsereignissen.

Beide Haupteintragspfade werden durch den kurzen Abstand zwischen Emissionsquelle und Immissionsort geprägt.

ALT et al. (ALT, BAMBAUER et al. 1993) bestimmten zwischen Oktober 1991 und November 1992 in einer Zeitreihenmessung die Konzentrationen von Platin in der Außenluft, die Plattingehalte im Luftstaub (Bild 4) sowie den Anteil des „löslichen“ Platins (Plattingehalte an Partikeln mit einem Durchmesser von $< 0,45 \mu\text{m}$). Die Probenahme erfolgte in einer Höhe von 1,5 m auf dem Gelände des Institutes in Dortmund. Die Autoren fanden Gehalte von 0,6-130 µg/kg TS im Luftstaub und 0,02-5,1 pg/m³ Platin in der Außenluft, wobei die Messwerte der Luftstaubproben insgesamt eine auffallend breite Streuung über zwei Größenordnungen aufwiesen. Eine Anreicherung von Platin in einer bestimmten Kornfraktion konnte nicht beobachtet werden. Der Anteil an „löslichem“ Platin betrug 30-43 % am Gesamtgehalt im Luftstaub. Darüber hinaus wurden Einzelproben von Tunnelstäuben untersucht. Im Vergleich zu den Luftstaubproben betrug der Anteil von Platin in der löslichen Fraktion der Tunnelstäube nur 2,5-6,9 %. In dieser Arbeit fehlen jedoch Angaben zum Gesamtgehalt von Platin in Tunnelstäuben.

Für Palladium liegen zu den oben beschriebenen vergleichbare Untersuchungen vor. SCHUSTER et al. (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) entnahmen zwischen dem 25.3.1996 und dem 3.2.1997 an der A 8 an der Stadtgrenze von Stuttgart Luft- und Luftstaubproben sowie Proben von Tunnelstäuben von Straßentunneln aus dem Stadtgebiet von Stuttgart. Auch diese Staubproben wiesen eine sehr breite Streuung auf; Einzelproben diffe-

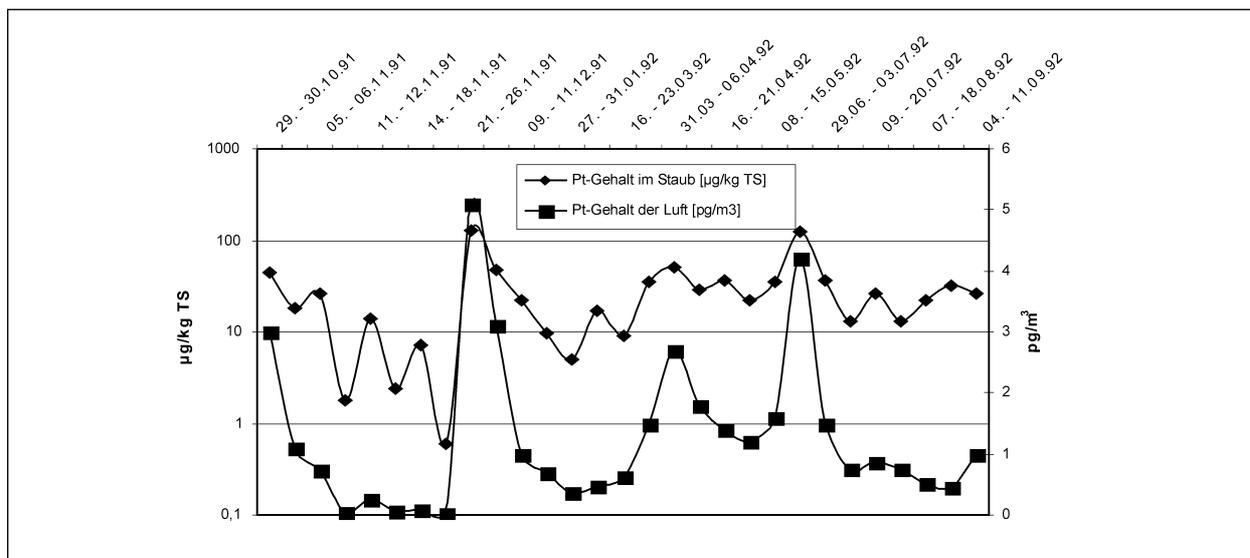


Bild 4: Zeitliche Ganglinie für die Platingehalte in der Luft und im Luftstaub. Die Konzentrationen (Luft) in pg/m^3 und die Gehalte im Staub in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz werden in einer logarithmischen Skalierung angegeben. Erläuterungen im Text
Quelle: ALT, BAMBAUER et al. 1993

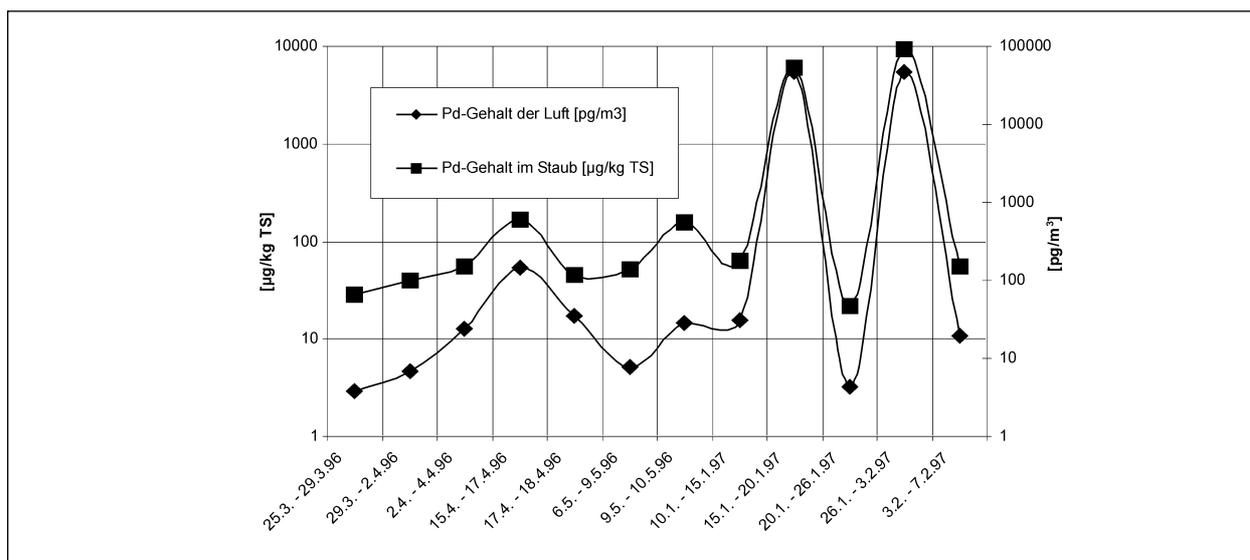


Bild 5: Zeitliche Ganglinie für die Palladiumgehalte in der Luft und im Luftstaub. Die Darstellungsform entspricht weitgehend der aus Bild 4. Erläuterungen im Text
Quelle: SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999

rierten dabei um den Faktor 10.000, wobei Palladiumgehalte von bis zu $93 \text{ mg}/\text{kg}$ Luftstaub gemessen wurden (Bild 5). Die Autoren führten sowohl die breite Streuung der Messwerte als auch die hohen Einzelmesswerte auf den partikulären Charakter der Palladiumemissionen zurück. Eine Korrelation der Ergebnisse mit vorangegangenen Niederschlagsereignissen konnten die Autoren nicht beobachten.

In Tunnelstaubproben von 1994 fanden SCHUSTER et al. (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) Palladiumgehalte von $13,48$ bis $21,84 \mu\text{g}/\text{kg}$, in den

Proben von 1997/98 fanden sich hingegen Gehalte von $47,72$ bis $100,45 \mu\text{g}/\text{kg}$. Die Autoren führen diese deutliche Zunahme der Messwerte nicht allein auf die rasche Zunahme der Verkehrsdichte zurück, sondern auch auf den zunehmenden Einsatz von Palladium in den Abgaskonvertern der Kraftfahrzeuge.

LASCHKA et al. (LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996) untersuchten die Platingehalte im Straßenabfluss der Königsallee in Bayreuth mit einer Verkehrsbelastung von $16.000 \text{ Kfz}/\text{d}$. Das Einzugsgebiet der Probenahmestelle betrug ca. 35 m^2 . Insgesamt

wurden 18 Abwasserproben aus 6 verschiedenen Regenereignissen beprobt. In den Abflussproben fanden sich Werte von 8,2-1.120 ng Platin/l. Darüber hinaus konnte im Vergleich zu der bleihaltigen Partikelfraktion mit einem Durchmesser von > 12 µm ein noch deutlicher ausgeprägter Spülstoß (First-Flush-Effekt) beobachtet werden (Bild 6). Das Abspülverhalten von Platin ist nach Ansicht der Autoren vergleichbar mit dem Abspülverhalten von Schwebstoffen und korreliert zudem gut mit dem Oberflächenabfluss (Bild 7). Die Abschätzungen der Autoren aus diesen Ergebnissen ergaben Fahrbahndepositionsraten für Platin (trockene Deposition) von ca. 14 ng/m² Straßendeckschicht und Tag.

In Ergänzung zu der Untersuchung von WÄBER et al. (WÄBER, PEICHL et al.) (siehe Kapitel 5.4) ermittelten LASCHKA et al. (LASCHKA et al. 1999) an denselben Standorten die Gesamtdeposition von Platin gemäß der VDI-Richtlinie 1972 und bestimmten die Gesamtdeposition im Einflussbereich von Straßen im Stadtgebiet von München mit einer Verkehrsbelastung von 110.000 Kfz/d zu 20 ng Platin/m²d. Dagegen wurden in städtischen Randlagen Depositionsraten zwischen 0,6 bis zu 1,2 ng Platin/m²d bestimmt.

5.2 Einträge in straßennahe Böden

Die Einträge von PGE in straßennahe Böden und Bankette sind vergleichsweise gut untersucht.

BEYER et al. (BEYER, ZEREINI et al. 1999) untersuchten zeit- und ortsgleich entnommene Staub- und Bodenproben von Banketten (Entnahmetiefe 0-2 cm) am Frankfurter Kreuz (BAB A 3/A 5) und verglichen diese im Hinblick auf die Platingehalte. Die Straßenstäube wiesen Platingehalte zwischen 100 bis 600 µg/kg TS auf, wohingegen in den Banketten Platingehalte zwischen 30 und 170 µg/kg TS gemessen wurden (Bild 9). Darüber hinaus wurde mit Hilfe der Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) die Korngrößenverteilung der Staubpartikel durch Auszählen definierter Bildausschnitte untersucht.

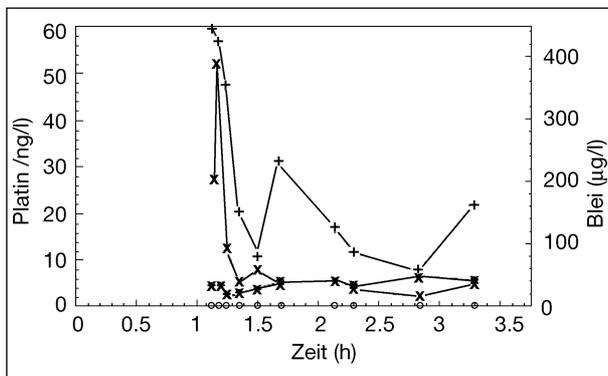


Bild 6: Abspülverhalten von Platin (x) im Vergleich zu Blei unterschiedlicher Fraktionen (+ Bleipartikel > 12µm; * Bleipartikel 0,45-12 µm; ° Blei gelöst)
Quelle: LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996

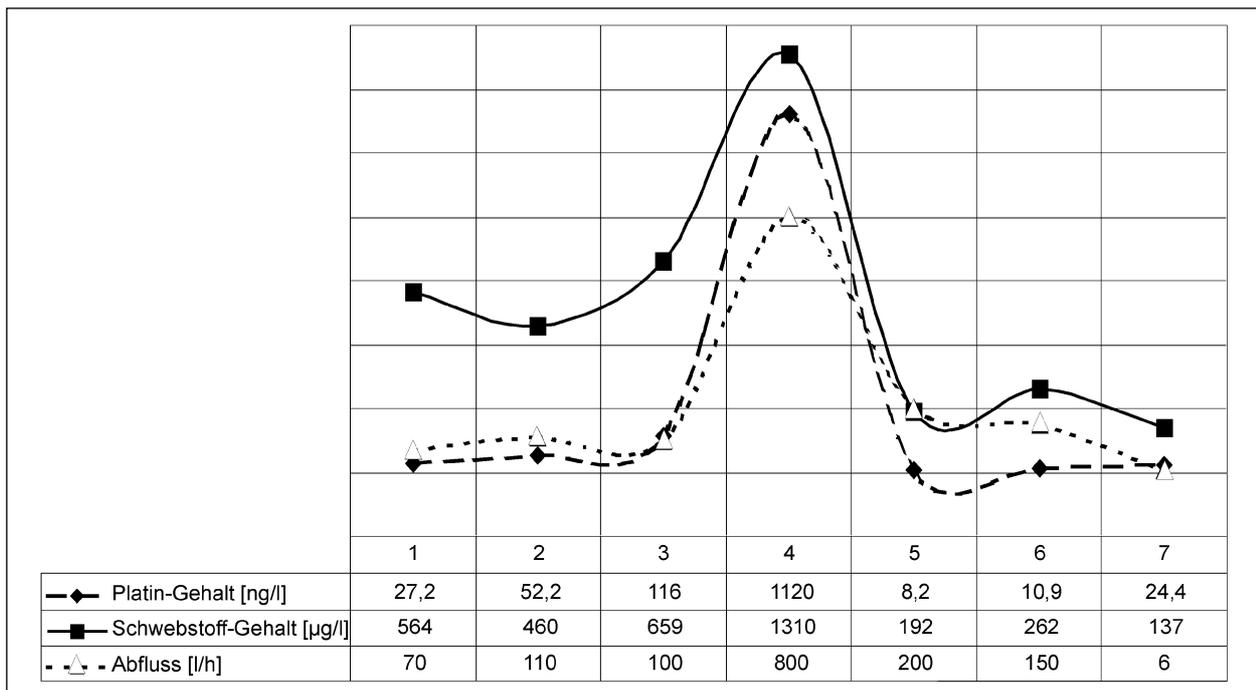


Bild 7: Vergleich von Platin- und Schwebstoffgehalt sowie den zugehörigen Abflüssen in verschiedenen Proben
Quelle: LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996

Die Straßenstaubpartikel wiesen gegenüber den platinhaltigen Partikeln im Abgasstrom eine deutliche Verschiebung zu größeren Teilchendurchmessern auf (Häufigkeitsmaximum bei 10-25 μm – Bild 8).

RANKENBURG und ZEREINI (RANKENBURG und ZEREINI 1999) beprobten 1994/95 straßennahe Böden eines 62 km langen Autobahnabschnittes zwischen Frankfurt und Mannheim (BAB A 5, A 67, A 6) und bestimmten die Gehalte von Platin, Palladium sowie Rhodium. Aufgrund der vorherrschenden Westwinde wurden lediglich an der Ostseite der Autobahn Bodenproben entnommen, da hier die höheren Gehalte an PGE erwartet werden konnten. Die Verteilung der PGE wurde sowohl in Tiefen- als auch in Querprofilen bestimmt. Die Verkehrsbelastung auf diesem Teilstück schwankte zwischen 59.000 Pkw/d auf dem Teilstück Gernsheim – Lorsch und 152.000 Pkw/d am Frankfurter Kreuz.

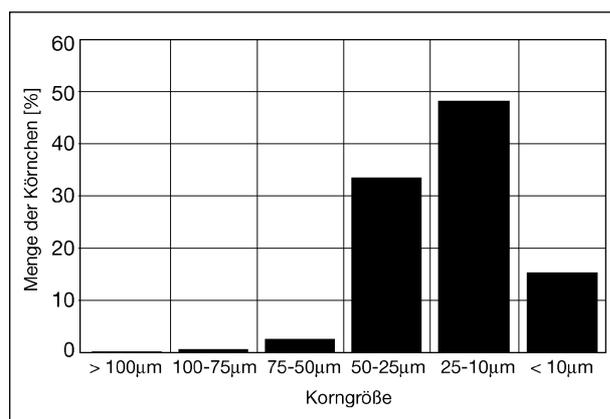


Bild 8: Korngrößenverteilung von platinhaltigen Straßenstäuben

Quelle: BEYER, ZEREINI et al. 1999

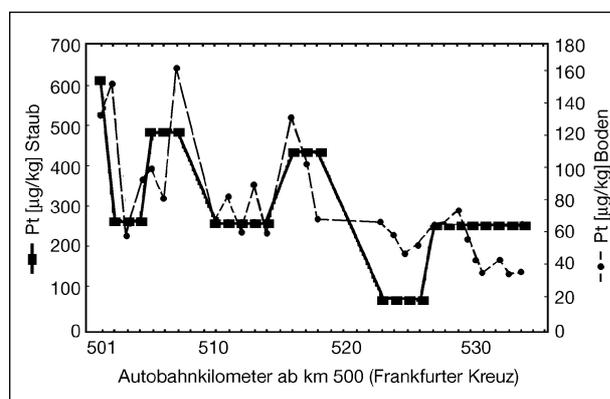


Bild 9: Vergleich der Platingehalte von Straßenstäuben und Bodenproben. Erläuterungen im Text

Quelle: BEYER, ZEREINI et al. 1999

Die Aufnahme der Quer- und Tiefenprofile zeigt, dass verkehrsbedingte PGE-Immissionen bis zu einer Tiefe von 12 cm und einem Fahrbahnabstand von 8 m nachzuweisen waren (Bild 10).

CUBELIC et al. (CUBELIC, PECERONI et al. 1997) untersuchten an drei straßennahen Standorten (Stuttgart-Vaihingen – A 8; Walldorf – A 6; Freiburg – B 31A) Böden auf PGE, wobei neben Quer- und Tiefenprofilen auch der Einfluss der Hauptwindrichtung ermittelt wurde. Darüber hinaus wurden Straßenstäube beprobt.

In den Straßenstäuben (d. h. auf der Fahrbahnoberfläche deponierten Stäuben) variierten die Platingehalte zwischen 47,3 und 198,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS, die Rhodiumgehalte zwischen 7,8 und 30,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS und die Palladiumgehalte zwischen 3,9 und 11,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS. In den Oberböden (Entnahmetiefe der Proben 0-2 cm) wurden Platingehalte von bis zu 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS gefunden. Die Aufnahme der Querprofile zeigte eine deutliche Abhängigkeit der PGE-Gehalte im Oberboden von der Hauptwindrichtung (Bild 11). Eine signifikante Abhängigkeit der PGE-Gehalte von der Verkehrsbelastung konnte nicht nachgewiesen werden. Zur Klärung der Querverteilung, also des lateralen Transportes, müssen nach Ansicht der Autoren andere Effekte herangezogen werden. Hier sind insbesondere die Stauhäufigkeit am Probenahmeort sowie Barriere- und Auskämmeffekte zu berücksichtigen. Als Barriere- und Auskämmeffekt wird in diesem Zusammenhang das Filtern von partikulären Emissionen aus der Atmosphäre durch Hindernisse wie beispielsweise Lärmschutzwälle oder Aufwuchs infolge der trägen Masse der Partikel bezeichnet. Die Autoren fanden in den Tiefenprofilen keine asymptotische Abnahme der PGE-Gehalte, sondern bereits ab 5 cm Tiefe eine Störung dieser Funktion (Bild 10). Darüber hinaus lagen die Gehalte an Platin und Rhodium in den Böden in einem konstanten Verhältnis von 6:1 vor. Dieses Verhältnis entspricht in etwa dem Verhältnis der beiden PGE, das in der Zwischenschicht der Abgaskonverter zu finden ist (Pt/Rh = 5:1). Die geringfügige Verschiebung führen die Autoren auf den Einsatz moderner Abgaskonverter zurück. In diesen Abgaskonvertern wird zunehmend Platin durch Palladium substituiert bzw. Palladium zusätzlich eingebaut.

DIRKSEN et al. (DIRKSEN, ZEREINI et al. 1999) untersuchten straßennahe Böden an der A 3 (Verkehrsbelastung: 70.000 – 72.000 Kfz/d) sowie an der A 45 (Verkehrsbelastung: 25.500 – 42.500

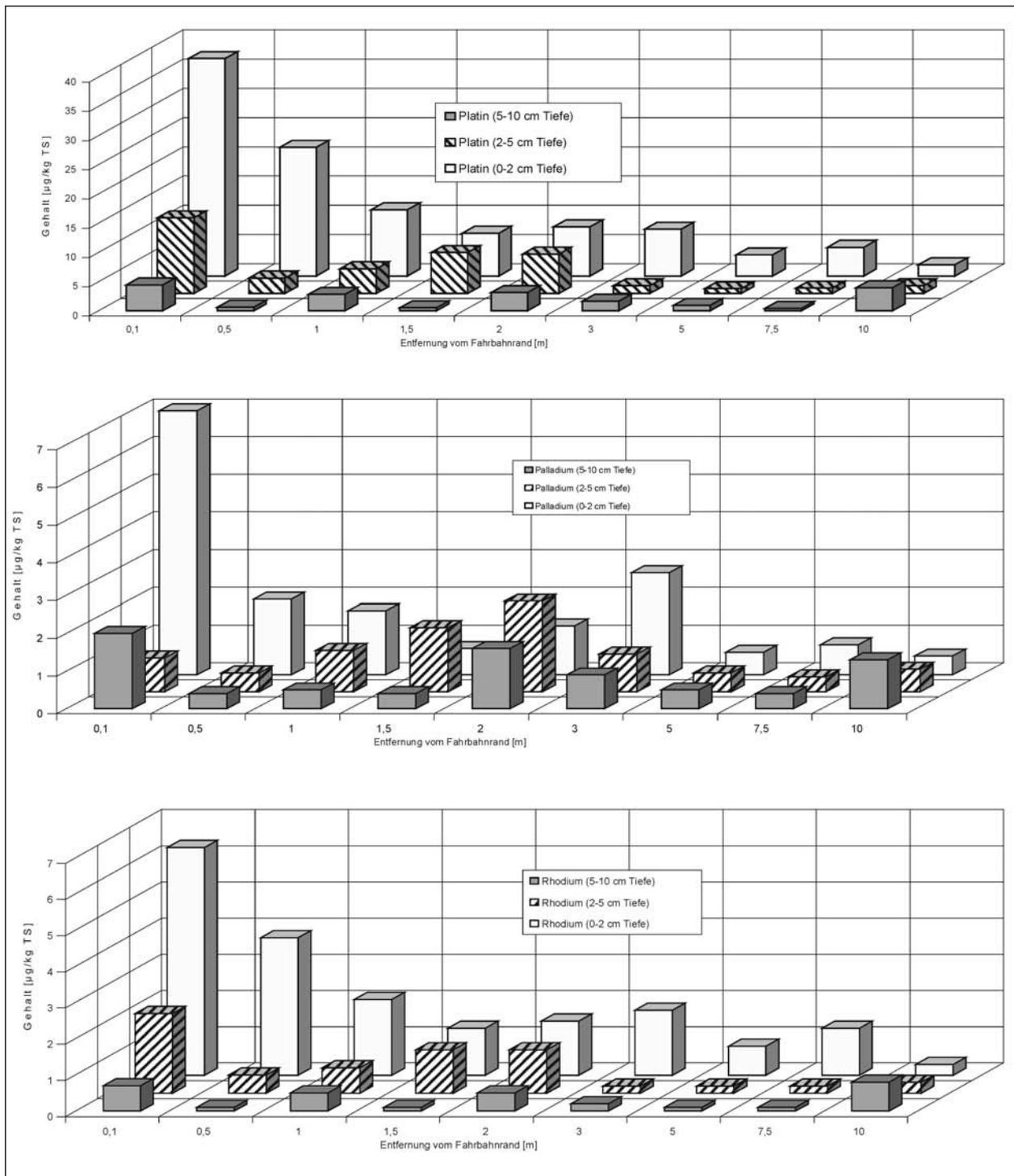


Bild 10: Quer- und Tiefenprofile der PGE Platin, Palladium und Rhodium im straßennahen Boden der A 6 bei Walldorf
Quelle: CUBELIC, PECERONI et al. 1997

Kfz/d). Darüber hinaus wurden auch straßennahe Böden im Einflussbereich Edelmetall verarbeitender Industriestandorte beprobt (B 8 und B 43). In Übereinstimmung mit den genannten Arbeiten wurden auch in dieser Untersuchung für die PGE Platin, Palladium und Rhodium stark streuende Messwerte entlang der untersuchten Autobahnabschnitte gefunden. Das Verhältnis zwischen Platin- und

Rhodiumgehalten im Boden betrug hier ca. 5,5/1. Auf den beiden straßennahen Probenmestellen in der Nähe von Industriestandorten fanden sich vergleichsweise hohe Gehalte aller in Abgaskonvertern eingesetzten PGE, obwohl die Probenmestandorte an Bundesstraßen lagen, die im Vergleich zu Bundesautobahnen i. d. R. eine deutlich geringere Verkehrsbelastung aufweisen. Darüber

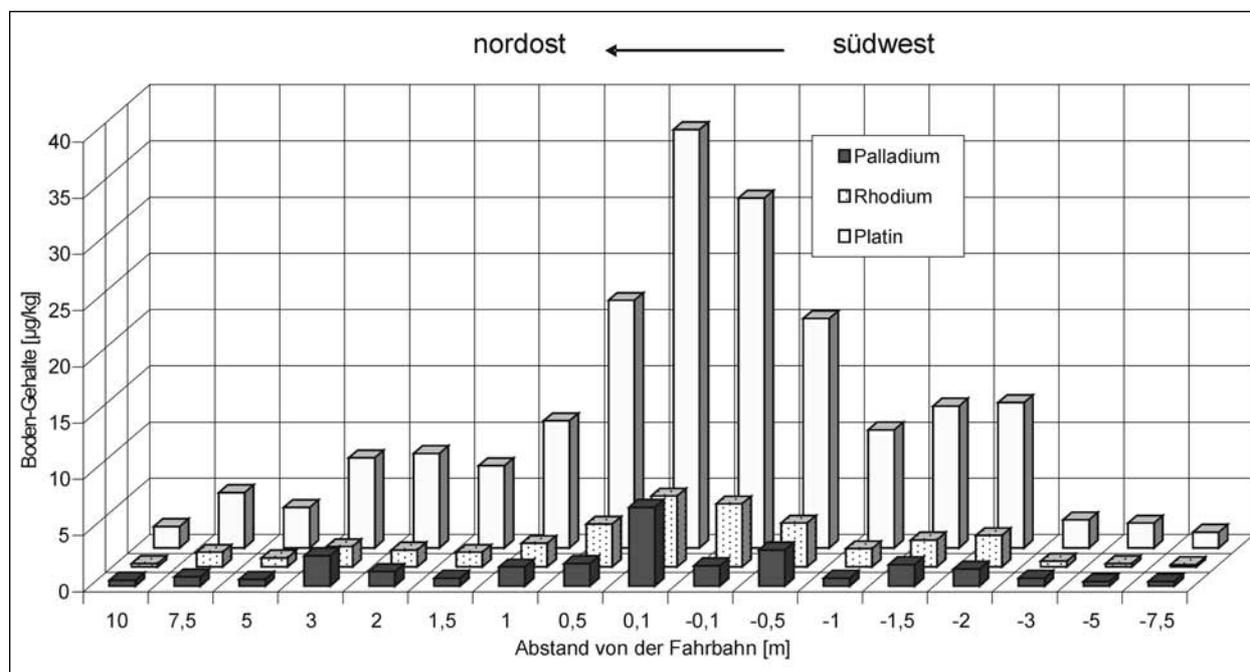


Bild 11: Einfluss der Hauptwindrichtung auf die Bodenanteile von Palladium, Rhodium sowie Platin am Standort Walldorf (Entnahmetiefe 2 cm). Die auf der Südwestseite der Autobahn gelegenen Beprobungspunkte sind mit einem negativen Vorzeichen versehen
Quelle: CUBELIC, PECERONI et al. 1997

hinaus konnten auch Ruthenium und Iridium nachgewiesen werden. Diese PGE werden bisher nicht in Abgaskonvertern eingesetzt. Infolgedessen ist davon auszugehen, dass die PGE-Gehalte auf diesen Probenahmestandorten durch Emissionen aus dem Edelmetall verarbeitenden Gewerbe deutlich beeinflusst werden.

FARAGO et al. (FARAGO 1996) führten in südlichen Teilen von London Untersuchungen mit dem Ziel durch, die Belastungen von Straßenstaub und straßennahen Böden mit Platin zu erfassen. In den Bodenproben fanden sich Platiningehalte zwischen 0,6 und 7,99 µg/kg TS und in den Straßenstaubproben Gehalte zwischen 0,35 und 32,7 µg/kg TS. Auch hier war eine breite Streuung der Messwerte zu beobachten, wobei die Gehalte in den Staubproben in weiteren Grenzen streuten als die Gehalte in den Bodenproben.

In Übereinstimmung mit den beschriebenen Untersuchungen fanden auch HEINRICH et al. (HEINRICH, SCHMIDT et al. 1996) in Böden an der A 3 (Wiesbadener Kreuz) mit der Entfernung vom Straßenrand annähernd exponentiell abnehmende Gehalte an Platin (bis 330 µg/kg), Palladium (bis 6,6 µg/kg) sowie Rhodium (bis 7,5 µg/kg). Die Autoren konnten jedoch kein festes Verhältnis zwischen den Gehalten von Platin und Rhodium in den Böden nachweisen.

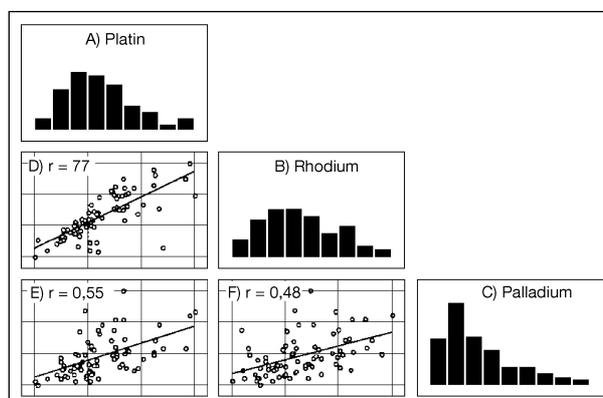


Bild 12: Häufigkeitsverteilung der Messwerte sowie Korrelation Kfz-bürtiger PGE
Quelle: RANKENBURG und ZEREINI 1999

Sowohl DIRKSEN (DIRKSEN, ZEREINI et al. 1999) als auch RANKENBURG und ZEREINI (RANKENBURG und ZEREINI 1999) stellten fest, dass eine signifikante Korrelation zwischen den Kfz-bürtigen PGE Platin und Rhodium besteht. Die Korrelationskoeffizienten zwischen Palladium und Platin bzw. Palladium und Rhodium fallen demgegenüber deutlich geringer aus (Bild 12). Die Autoren stellen fest, dass alle Korrelationskoeffizienten auf dem 95%-Niveau signifikant sind.

PUCHELT et al. (PUCHELT, ECKERHARDT et al. 1995) untersuchten im Auftrag des LFU Baden-Württemberg die verkehrsbedingten PGE-Einträge

(Platin, Palladium sowie Rhodium) auf einer landeseigenen Bodendauerbeobachtungsfläche an der BAB A 5 bei Forst zwischen Bruchsal und Kronau (Verkehrsbelastung 93.000 Kfz/d – Stand 1992) sowie nördlich der BAB-Auffahrt Pforzheim-Ost an der A 8 (Verkehrsbelastung 90.000 Kfz/d – Stand 1990). Darüber hinaus wurden Proben aus der Grasauflage sowie aus dem Straßensediment entnommen. Die Autoren ermittelten auf der Probenahmestelle Forst in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den beschriebenen Untersuchungen einen steilen Abfall der PGE-Gehalte im Boden (Beprobungstiefe: 0-10 cm) innerhalb der ersten fünf Meter neben der Fahrbahn. Eine weitere signifikante Abnahme der PGE-Gehalte konnte mit zunehmender Entfernung nicht mehr beobachtet werden. Jedoch waren verkehrsbedingte Einträge von PGE bis in eine Entfernung von 14 m nachzuweisen. Für Platin wurden die höchsten Werte zu 18 µg/kg TS bestimmt, für Palladium wurden Werte bis zu 4 µg/kg TS gefunden und für Rhodium Werte von bis zu 2,5 µg/kg TS. Die in der Grasauflage bestimmten Werte für Platin lagen um eine Größenordnung (Faktor 10) oberhalb der in den darunter liegenden Böden ermittelten Werte. Die Rhodiumwerte in der Auflage waren sogar um den Faktor 45 höher als die entsprechenden Bodengehalte; für

Palladium wurde jedoch nur ein Faktor von 2 ermittelt.

5.3 PGE-Gehalte in Sedimenten von Entwässerungsbecken an Bundesautobahnen und in Klärschlämmen

Platin kann in zunehmendem Umfang auch in Klärschlämmen nachgewiesen werden, wobei Klärschlämme von Großstädten Gehalte von bis zu 150 µg/kg aufweisen können (s. beispielsweise LUSTIG et al. (LUSTIG, SCHIERL et al. 1997) sowie HELMERS et al. (HELMERS, MERGEL et al. 1994)). Diese Einträge sollten zum einen über die Entwässerung innerörtlicher sowie außerörtlicher Straßen in die Kläranlagen gelangen. Zum anderen sind die erheblichen PGE-Emissionen in Abwässern aus Einrichtungen des Gesundheitswesens (Platin aus Klinikabwässern sowie Palladium aus Abwässern von Zahnarztpraxen und Zahnkliniken) für die Klärschlammbelastung mit PGE verantwortlich HEES et al. (HEES, WENCLAWIAK et al. 1998).

Von GOLWER (GOLWER und ZEREINI 1998) sowie ZEREINI und GOLWER (ZEREINI und GOLWER 1999) wurden die Sedimentkerne eines Entwässerungsbeckens an der A 3 auf PGE untersucht. Die-

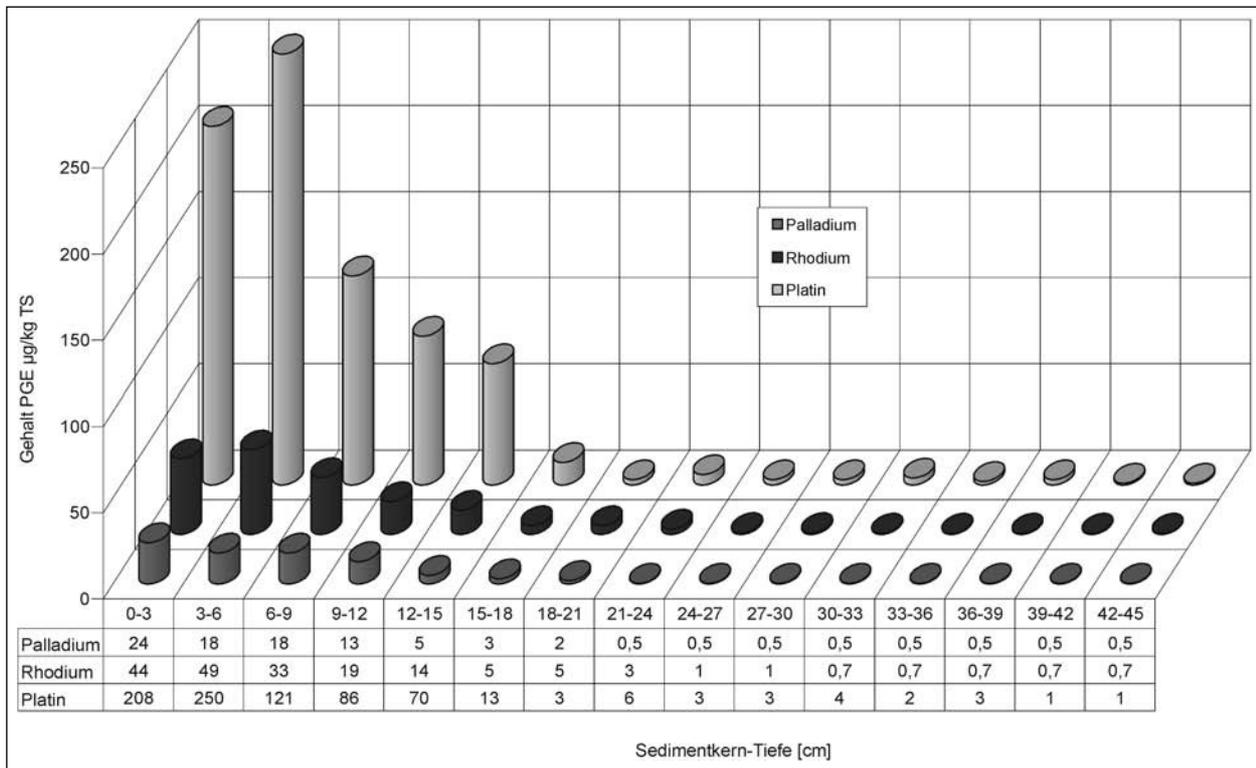


Bild 13: Gehalte verschiedener PGE im Sedimentkern im unmittelbaren Bereich des Zulaufes eines Entwässerungsbeckens in Abhängigkeit von den Sedimentkern-Tiefenstufen
Quelle: ZEREINI und GOLWER 1999

ses Becken entwässert neben einem 3 km langen Autobahnabschnitt auch einen 8.600 m² großen Parkplatz sowie einen 2,4 km langen Abschnitt der nahe gelegenen B 43. Die Tiefenprofile der Sedimentkerne liefern Hinweise über die zeitliche Entwicklung des über Niederschläge verfrachteten Anteils verkehrsbedingter PGE-Emissionen, da jeder Tiefenstufe des Sedimentkernes ein bestimmter Zeitraum der diesen Teil des Kerns bildenden Sedimentationsvorgänge zugeordnet werden kann (Bild 13).

Die Ergebnisse zeigten, dass erst seit dem Jahr 1989 – dies entspricht in diesem Fall einer Sedimentkerntiefe von > 15 cm – eine deutliche Zunahme der PGE-Einträge in das Entwässerungsbecken zu verzeichnen ist. Vor diesem Zeitpunkt waren die Gehalte an Platin sehr gering und lagen für Palladium und Rhodium unterhalb der Nachweisgrenze des für diese Untersuchung verwendeten analytischen Verfahrens. Dies bedeutet, dass PGE-Einträge erst fünf Jahre nach der Einführung des Katalysators in größeren Mengen in Medien nachgewiesen werden konnten, die keiner direkten PGE-Emission ausgesetzt waren.

5.4 PGE-Immissionen in den pflanzlichen Aufwuchs auf straßennahen Böden

In den bisher abgeschlossenen Untersuchungen wurden zur Bestimmung der PGE in pflanzlichen Materialien überwiegend Grasproben aus dem Intensiv-Pflegebereich an Bundesautobahnen herangezogen.

HELMERS und MERGEL (HELMERS, MERGEL et al. 1994) ermittelten 1992 in einer Untersuchung Platingehalte in Gräsern aus dem Intensivpflegebereich an der A 8 (Probenahmestandort südlich von Stuttgart; Verkehrsbelastung 60.000 Kfz/d). Die Ergebnisse zeigten, dass die Platingehalte auf den Pflanzen nur wenig von Niederschlagsereignissen beeinflusst werden. Darüber hinaus entnahmen die Autoren auch Grasproben in unterschiedlichen Abständen vom Fahrbahnrand und fanden auch hier in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bodenproben eine signifikante Abnahme der Platingehalte mit der Entfernung. Die Gehalte von Platin in den straßennahen Gräsern reduzierten sich bereits in 1 m Entfernung vom Fahrbahnrand um den Faktor 2.

In einer nachfolgenden Untersuchung bestimmten die genannten Autoren (HELMERS und MERGEL 1997) bis 1995 Platin in ungewaschenen Grasproben aus dem genannten BAB-Abschnitt und fanden einen kontinuierlichen Anstieg der Platingehalte von 2,94 µg/kg TS (1992) auf 7,71 µg/kg TS (1995). Die Entnahme dieser Proben erfolgte in einem Abstand von 0,2 m vom Fahrbahnrand. Auf Palladium und Rhodium wurden die Grasproben nicht untersucht.

WÄBER et al. (WÄBER, PEICHL et al.) exponierten 1992 und 1993 an neun Standorten im Bereich von Hauptverkehrsstraßen im Stadtgebiet von München Weidelgras-Kulturen, die im Wesentlichen gemäß den Vorgaben der VDI-Richtlinie 3792 Blatt 1 angezogen wurden (siehe dazu auch PEICHL et al. (PEICHL, WÄBER et al. 1994), in 1,8 m Höhe und bestimmten aus den Mischproben jeder Expositionsserie die Platingehalte als Mittelwerte. Die Expositionszeit jeder Einzelkultur der Expositionsserie betrug 14 Tage. Die Autoren fanden Platingehalte zwischen 0,2 und 2,9 µg/kg TS. Die Werte korrelierten signifikant mit den Aluminium- sowie Bleigehalten in den Weidelgrasproben. Eine Abhängigkeit der Platingehalte von der Verkehrsbelastung ist nicht zu erkennen. Auch in dieser Untersuchung wurden Palladium und Rhodium als Parameter nicht in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

In der bereits beschriebenen Untersuchung von PUCHELT et al. (PUCHELT, ECKERHARDT et al. 1995) (s. Kapitel 5.2) wurden zusätzlich Grasproben aus dem straßennahen Bereich (Entfernung der Beprobungspunkte von der Fahrbahn: 0,1-6 m) auf die PGE Platin, Palladium sowie Rhodium untersucht. Auf der Untersuchungsfläche an der A 8 konnte im Gegensatz zu den dort entnommenen Bodenproben keine Abnahme der PGE-Gehalte mit zunehmender Entfernung beobachtet werden.

Auch im Rahmen einer BAST-eigenen Untersuchung (HERPERTZ und KRIEGER 1999) wurden 1994 21 Grasproben aus den Intensivpflegebereichen an BAB u. a. auf die Gehalte an Platin überprüft, wobei Gehalte von 1,6 µg Platin/kg TS bis zu 6,4 µg Platin/kg TS gefunden wurden (Ausreißermesswerte wurden hierbei nicht berücksichtigt). Der arithmetische Mittelwert betrug 3,4 µg Platin/kg TS. Eine signifikante Korrelation der Verkehrsbelastung mit den Platingehalten der Grasproben war nicht zu erkennen.

SCHUSTER et al. (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) untersuchten neben Luftstäuben im Rahmen

eines Biomonitoring an einer Probenahmestelle auch Gras im straßennahen Bereich an der A 8 auf Palladium und führten mit diesem Material Mehrfachbestimmungen durch. Im Abstand von 0,2 m wurden Palladiumgehalte von 1,31 µg/kg TS gefunden; im Abstand von 0,5 m Gehalte von 0,7 µg/kg TS. Im Abstand von 1 m vom Fahrbahnrand war das Palladium nicht mehr nachzuweisen.

5.5 Übersicht der Ergebnisse

In Tabelle 7 wird ein zusammenfassender Überblick über die bisher durchgeführten Forschungsarbeiten zu in diesem Kapitel dargestellten Themenkomplex sowie deren Ergebnissen gegeben.

| Matrix | Quelle | Pt | Rh | Pd | Einheit | Bemerkungen |
|---|---|--------------|------------|-------------|---------|---|
| Gras *) | | | | | | |
| | HEES, T.: Dissertation Universität Siegen (1998) | 17,0 – 95,6 | 2,5 – 14,9 | | µg/kg | Probenahme Januar 1998 an einer BAB bei Siegen |
| | HERPERTZ (1999) Vortrag auf dem Straßenbetriebsdienst-Kolloquium in Darmstadt | 3,2 | | | µg/kg | 21 Einzelproben von verschiedenen BAB-Abschnitten im LV Reinland; Probenahme 1994 |
| | HELMERS, E.; N. MERGEL (1997): UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (3), 147-148 | 3,4 – 7,7 | | < 0,5 | µg/kg | Probenahme im Oktober 1995 an BAB |
| | SCHÄFER, J.; J.-D. ECKHARDT, H. PUCHELT (1995): Texte und Berichte zum Bodenschutz 2/95: Landesanstalt für Bodenschutz Baden-Württemberg | 5 | | 0,6 | µg/kg | Probenahme im Juni 1995 |
| | VERSTRAETE, D. (1996): Ergebnispräsentation auf dem 3. Edelmetall-Forum in München | 1,4 – 1,7 | | | µg/kg | |
| wässrige Matrices | | | | | | |
| Klinikabwässer | KÜMMERER, K.; HELMERS, E. (1997): Sci. Tot. Environ. (193) | bis zu 3.000 | | | ng/l | |
| Trinkwasser | LASCHKA, D.; NACHTWEY, (1993): Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Ergebnisbericht | < 0,1 | | | ng/l | Trinkwasser für die Stadt München |
| Grundwasser | LASCHKA, D.; NACHTWEY, (1993): Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Ergebnisbericht | 3-38 | | | ng/l | |
| Seewasser | BERTIN, K. K.; KOIDE, M.; GOLDBERG, E. D. (1993): Marine Chem. 42, 199 | 0,1 | 0,03-0,1 | 0,02 | ng/l | |
| Regenwasser | LASCHKA, D.; NACHTWEY, (1993): Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Ergebnisbericht | 1,4 – 75 | | | ng/l | Regenwasser aus der Stadt München |
| Regenwasser | HELMERS, E.; SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1997): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 5 (1), 44-50 | < 5 | | < 5 | ng/l | Probenahme in Stuttgart im Juli 1996 |
| Boden **) | | | | | | |
| fahrbahnnahe | CLAUS (London 1997): Ergebnispräsentation auf dem 4. Edelmetall-Forum in Siegen | 21 – 196 | 4 – 37 | 1 – 9 | µg/kg | |
| fahrbahnnahe | ZEREINI, F.; F. ALT; K. RANKENBURG; J.-M. BEYER; S. ARTELT (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (4), 193-200 | arith. M. 4 | | arith. M. 5 | µg/kg | Probenahme 1990-1994 |
| fahrbahnnahe | CUBELIC, M.; PERCORN, R., SCHÄFER, J.; ECKHARDT, J.-D.; BERNER, Z.; STÜBEN, D. (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (5), 249-258 | bis zu 253 | bis zu 40 | bis zu 19 | µg/kg | Probenahme im Sommer 1995, Entnahmetiefe 0-2 cm |
| fahrbahnnahe | HEINRICH, E.; SCHMIDT, G.; K.-L. KRATZ (1996): Fres. J. Anal. Chem. 354: 883-885 | 330 | | 6,6 | µg/kg | genaueres Datum nicht angegeben |
| fahrbahnnahe | ZEREINI, F.; ZIENTEK, H. URBAN (1993): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 5 (3), 130-134 | arith. M. 10 | | arith. M. 2 | µg/kg | genaueres Datum nicht angegeben |
| Staub | | | | | | |
| urbaner atmosphärischer Staub | ALT, F.; BAMBAUER, A.; HOPPSTOCK, K.; MERGELER, B., MESSERSCHMIDT, G.; TÖLG, G. (1993): Fresenius J. Anal. Chem., 346, 693 | 34 | | | µg/kg | Stadt Dortmund |
| atmosphärischer Staub | SCHWARZER, M. (1998): Persönliche Mitteilungen | | | 50 – 590 | µg/kg | |
| Tunnelstaub | HELMERS, E.; SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1997): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 5 (1), 44-50 | 170 | | 20 | µg/kg | siehe Tabelle 2 erstellt 1994 in (München) |
| fahrbahnnahe | ZEREINI, F.; F. ALT; Y. YE, H. URBAN (1994): Ber. Dt. Min. Ges. 1 (Europ. J. Mineralogy 6), 318 | 105 | | 2495 | µg/kg | genaueres Datum nicht angegeben |
| fahrbahnnahe | SCHÄFER, J.; J.-D. ECKHARDT, H. PUCHELT (1995): Texte und Berichte zum Bodenschutz 2/95: Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg | 310 | | 10 | µg/kg | Probenahme Juni 1995 |
| urbaner Straßenstaub | ZEREINI, F.; F. ALT; Y. YE, H. URBAN (1994): Ber. Dt. Min. Ges. 1 (Europ. J. Mineralogy 6), 318 | 99 | | 601 | µg/kg | |
| urbaner Straßenstaub | ZEREINI, F.; F. ALT; K. RANKENBURG; J. M. BEYER; S. ARTELT (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9(4), 193-200 | arith. M. 51 | 1 – 26 | arith. M. 5 | µg/kg | |
| urbaner Straßenstaub | CUBELIC, M.; PERCORN, R., SCHÄFER, J.; ECKHARDT, J.-D.; BERNER, Z.; STÜBEN, D. (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (5), 249-258 | bis zu 198 | bis zu 31 | | | Probenahme entlang einer Autobahn |
| *) Die Grasprobenentnahme erfolgte fahrbahnnahe aus dem Intensivpflegebereich straßenbegleitender Grünflächen | | | | | | |
| **) Die Bodenproben wurden ausnahmslos im Bankettbereich an Bundesautobahnen entnommen | | | | | | |

Tab. 7: Übersicht über die PGE-Einträge in verschiedenen Umweltmedien sowie bedeutende PGE-Quellen. Diese Übersicht basiert auf Zusammenstellungen von HEES (HEES, WENCLAWIAK et al. 1998) sowie HELMERS (HELMERS, SCHWARZER et al. 1998). Darüber hinaus werden Daten aus BAST-eigenen Untersuchungen verwendet

| Matrix | Quelle | Pt | Rh | Pd | Einheit | Bemerkungen |
|---|---|-------------------|-----|-------------------|--------------------|---|
| Straßenstaub | HODGE, V. F.; STALLARD, M. O., (1986): Environ.Sci. Techn. 20(10): 1058-1060 | arith. M. 360 | | arith. M. 150 | µg/kg | Probenahme Feb. 1993 |
| Schlamm/Sedimente | | | | | | |
| Klärschlamm- asche | HELMERS, E.; SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1998): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 5 (1), 44-50 | arith. M. 220 | | arith. M. 240- | µg/kg | siehe Text und Diagramm 1 |
| Klärschlamm | LOTTERMOSE, B. G. (1994): Intern. J. Environ. Studies 46, 167-171 | arith. M. 35 | 5 | arith. M 260 | µg/kg | Klärschlamm von 31 deutschen Städten |
| Sedimente aus Entwässerungs- becken | ZEREINI, F.; H. URBAN (1994): Platingruppenelemente (PGE) in Schlamm- und Abwasser- proben aus Absetzbecken der Autobahnen A 8 und A 66. In: Geowissenschaften und Umwelt (Ed. J. Mtschullat, G. Müller), Springer-Verlag, Berlin | 39,5 | | < 1 | µg/kg | Datum nicht genau angegeben |
| Sedimente aus Entwässerungs- becken | ZEREINI, F.; F. ALT; K. RANKENBURG; J.-M. BEYER; S. ARTELT (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (4), 193-200 | < 2 | | < 6 | µg/kg | Probenahme Feb. 1993 |
| Flusssedimente | LASCHKA, D. (1997): Ergebnispräsentation auf dem 4. Edelmetall-Forum in Siegen | 0,4-10 | | | ng/l | |
| Treibstoffe | | | | | | |
| Otto-Kraftstoff | SCHWARZER, M. (1998): Persönliche Mitteilungen | | | < 3,4 | ng/l | |
| Diesel- und Otto-Kraftstoffe | HELMERS, E. (1997): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. (4), 100 | 0,5-5 | | | | |
| Autoabgase | | | | | | |
| | LÜDKE, C.; E. HOFFMANN; J. SKOLE; S. ARTELT (1996): Fres. J. Anal. Chem. 355: 261-263 | 120 | | 0,3 | ng/m ³ | moderner 3-Wege- Pt-Katalysator |
| | HILL; R. F.; W. J. MAYER (1977): TEEE Transactions on nuclear science 24 (6), 2549-2554 | 700 | | 480 | ng/mg ³ | ehemaliger U.S.- Pd/Pt-Kugel- Katalysator |
| Geologischer Hintergrund | | | | | | |
| Kontinentale Kruste | WEDEPOHL, K. H. (1995): The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59 (7): 1217-1232 | 0,4 | 0,6 | 0,4 | µg/kg | |
| Platinerze | Referenz-Material (nicht näher bezeichnet) | 3,74 +/- 0,045 | | 1,53 +/- 0,032 | mg/kg | |
| | Referenz-Material SARM 7 | 3,75 +/- 0,56 | | 1,2 +/- 0,2 | mg/kg | |

Tab. 7: Fortsetzung

6 Umweltauswirkungen und toxi- kologische Wirkung der PGE

Die toxikologischen Eigenschaften beschreiben im eigentlichen Sinne immer eine Wechselwirkung zwischen dem Stoff und dem Zielorganismus und können demzufolge nur in Abhängigkeit von dem zu untersuchenden Organismus oder der Organismengruppe beschrieben werden. Daher sind Bewertungen, wie beispielsweise die folgende Formulierung: „... der höchst toxische Stoff wird durch den Straßenverkehr im verstärkten Maß freigesetzt ...“, zumindest fragwürdig.

Da die Schädigung eines oder mehrerer Organismen immer auch zu direkten und indirekten, meist erst langfristig erkennbaren Folgeschäden für die Biozönose oder das großräumige Ökosystem führt, in der dieser Organismus eingebunden ist, sind diese Wirkungen in den meisten Fällen nur sehr schwer vorherzusagen.

Darüber hinaus hängt die Wirkung eines Stoffes nach MARQUADT et al. (MARQUARDT und SCHÄFFER 1994) von folgenden Parametern ab:

- dem Kontaminationspfad (Art und Weise der Aufnahme),

- der Dosis (die pro Zeiteinheit aufgenommene (molare) Masse eines Stoffes),
- der Dauer der Exposition des Organismus in Bezug auf den zu betrachtenden Stoff,
- der Häufigkeit der Exposition
- sowie den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stoffes.

Als ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt muss berücksichtigt werden, dass im Besonderen die Gesamtgehalte der Metalle, für die in gesetzlichen Regelwerken Grenzwerte festgelegt sind, nicht dem toxikologisch wirksamen Gehalt entsprechen. In der Regel wirken nur ganz bestimmte charakteristische Bindungsformen der Metalle (Spezies) auf den Organismus. Die Konzentration oder der Gehalt dieser Spezies am Immissionsort ist jedoch empfindlich von der Matrix abhängig, die am Immissionsort vorliegt. Daher besteht neben dem im Zuge der Grenzwertfindung formal festgelegten Sicherheitsabstand zwischen dem Grenzwert und der möglichen toxikologischen Wirkung des Stoffes ein zusätzlicher, allerdings nur schwer zu bestimmender Sicherheitsabstand. Dieser Sicherheitsabstand führt am Immissionsort zu einer weite-

ren Risikoverminderung des von diesem Stoff ausgehenden „realen“ Gefährdungspotenzials.

Darüber hinaus ist auch zu berücksichtigen, dass verschiedene, zeitgleich auf einen Organismus einwirkende Stoffe entweder eine gegenüber der Summe der Einzelwirkungen erhöhte Wirkung aufweisen (synergetische Wirkung), oder aber sie kompensieren sich in ihrer Wirkung (antagonistische Effekte). Über diese Wechselwirkungen liegen derzeit nur unzureichende Kenntnisse vor.

Zudem macht der beschriebene Sachverhalt deutlich, dass die Wirkung von Einträgen des zu betrachtenden Stoffes auf/in die Organismen, die zuerst mit diesem Stoff in Kontakt kommen, von besonderer Bedeutung ist, da hier am ehesten mit einer zu beobachteten Wirkung zu rechnen ist. Diese Organismen oder Biozosen bilden gleichsam eine Art Wirkindikator für die zu untersuchenden Stoffe. Im Hinblick auf die verkehrsbedingten PGE-Einträge kommt diese „Aufgabe“ den straßennahen Grünflächen zu.

6.1 Auswirkungen der PGE auf straßennahe Ökosysteme

Nur wenige Publikationen beschäftigen sich mit den Auswirkungen des Eintrags von PGE auf die betroffenen Ökosysteme. Dies mag zum einen daran liegen, dass erst in neuerer Zeit Analyseverfahren zur Verfügung stehen, die hinreichend große Nachweisstärke besitzen, sodass die PGE in biologischen Matrices quantitativ nachgewiesen werden können. Zum anderen sind die Einträge der PGE an sich erst in neuerer Zeit in verstärktem Maße aufgetreten.

6.1.1 Boden-Pflanze-Transfer

Damit überhaupt eine Wirkung der PGE auf Pflanzen beobachtet werden kann, muss zunächst eine Aufnahme durch die Pflanzen erfolgen können. Hierfür sind im Wesentlichen zwei Transportmechanismen verantwortlich:

- die Aufnahme über die Spaltöffnungen der Blätter (Stomata),
- die Aufnahme über die Wurzelhaare.

Der erste Weg ist grundsätzlich gasförmigen Stoffen vorbehalten, die dann zusammen mit den Nährstoffen Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Sauerstoff (O₂) in die Pflanze aufgenommen werden können. Über

den zweiten Weg werden die in der Bodenlösung vorliegenden Nährstoffe in die Pflanzen aufgenommen, zusammen mit den löslichen Anteilen der Stoffe, die Schädwirkungen auf die Pflanzen ausüben können. Da die PGE im Wesentlichen als Partikel emittiert werden (s. Kapitel 4.2), kommt für diese Stoffgruppe ausschließlich der zweite Aufnahmepfad in Betracht. In diesem Zusammenhang muss die Frage geklärt werden, inwieweit die aus Abgaskonvertern emittierten PGE im Boden in eine lösliche Form überführt werden können.

LUSTIG et al. (LUSTIG, ZANG et al. 1997) bestimmten in Modellversuchen, in denen tonige, humusreiche Böden u. a. mit fein verteiltem (hochdisperssem) Platin (Platin-Schwarz) sowie Tunnelstäuben als Realprobe beaufschlagt wurden, die löslichen Anteile von Platin nach definierten Inkubationszeiten. Die Autoren zeigen, dass lediglich 0,01-0,3 % des beaufschlagten Platin-Schwarz in eine lösliche Form überführt wurden. Nach einer Inkubationszeit von sieben Tagen war der Maximalwert für die Löslichkeit erreicht. Der Anteil des löslichen Platins in den Tunnelstäuben betrug ca. 0,7-7,1 %. Das Maximum der Löslichkeit wurde nach 14 Tagen erreicht. Ein Einfluss von Mikroorganismen auf die veränderte Löslichkeit konnte nicht nachgewiesen werden. Rhodium und Palladium wurden in der genannten Untersuchung nicht berücksichtigt.

NACHTIGALL et al. (NACHTIGALL, KOCK et al. 1996) synthetisierten und charakterisierten eine platinhaltige Modellsubstanz, die in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften in etwa den partikulären PGE-Emissionen aus Abgaskonvertern entsprach, und untersuchten die Lösungseigenschaften dieser Substanz in Abhängigkeit von der Partikelgröße sowie von dem eingesetzten Lösungsmittel. Sie fanden zum einen, dass die Löslichkeit des Platins mit zunehmender Größe der Trägerpartikel abnahm. Zum anderen konnten die Autoren zeigen, dass die maximale Löslichkeit von Platin in der Modellsubstanz bei Verwendung einer 1,5%-wässrigen Natriumchloridlösung erreicht wurde. Höhere Natriumchloridkonzentrationen führten zu einem Abfall der Löslichkeit des Platins.

Auch ZEREINI et al. (ZEREINI, SKERSTRUPP et al. 1997) sowie ZEREINI (ZEREINI 1997) führten Untersuchungen zum Einfluss von Chlorid auf das Lösungsverhalten der PGE Platin sowie Rhodium durch. Dieses Szenario ist aus der Sicht des Betriebsdienstes insofern von Bedeutung, als gerade

im Winter durch den Einsatz von Taustoffen im Straßenabfluss erhöhte Chloridkonzentrationen auftreten. Darüber hinaus bilden die PGE mit Chlorid stabile lösliche Komplexe (s. Kapitel 3.1 und Bild 1). Die Autoren verwendeten für diese Experimente als Modellsubstanz eine Mischung aus einem fein gemahlten Abgaskonverter und einem Waldboden.

Modellsubstanz, Modellversuch: Eine zentrale Aufgabe der Ökosystem-Forschung besteht in der Untersuchung der Wechselwirkungen von Stoffen mit der Umwelt. In Feldversuchen sind jedoch nicht alle Einflussgrößen bestimmbar und im Labor können Wechselwirkungen des Stoffes mit dem System nicht in allen Einzelheiten nachgebildet werden. Daher greift man oftmals auf so genannte Modellsubstanzen zurück, die in ihren Eigenschaften dem zu untersuchenden Stoff möglichst nahe kommen, oder aber man entwickelt Modellversuche, in denen ein Laborsystem zur Anwendung kommt, welches nur die charakteristischen Eigenschaften des Ökosystem aufweist, die näher untersucht werden sollen. Die Ergebnisse aus diesen Modelluntersuchungen lassen dann Rückschlüsse auf die „wahren“ Wechselwirkungen zu.

Die Konzentrationen von Platin und Rhodium in dieser Modellsubstanz wurden so gewählt, dass sie in etwa den Konzentrationen entsprachen, wie sie in straßennahen Böden gefunden wurden. Darüber hinaus wurden auch Lösungsversuche mit „realem“ Regenwasser durchgeführt. Die Autoren fanden nach einer 3-monatigen Exposition mit Regenwasser nur eine geringe Abhängigkeit der Löslichkeit des Platins und Rhodiums vom Natriumchloridgehalt und eine maximale Löslichkeit des Rhodiums von 1 % sowie eine Löslichkeit von 0,35-0,5 % für das Platin. Für einen pH-Wert von 1 wurde die höchste Löslichkeit der PGE beobachtet. Mit zunehmendem pH-Wert nahm die Löslichkeit der untersuchten PGE um den Faktor 10 ab. Oberhalb eines pH-Wertes von 3 war kein weiterer Abfall der Löslichkeit zu beobachten. Vergleichbare Ergebnisse fanden sie auch im Hinblick auf die Löslichkeit der PGE in einem Ansatz, dem Waldboden zugegeben wurde. Die relative Löslichkeit der PGE im zuvor beschriebenen Regenwasseransatz ist allerdings auf Grund des Retentionsvermögens des Bodens deutlich erhöht. Auch die Zugabe von Natriumchlorid in unterschiedlichen Konzentrationen von 0 mg bis zu 1.000 mg zu dem Waldbodenansatz führte zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Platin und Rhodium, wobei der löslichkeitsstei-

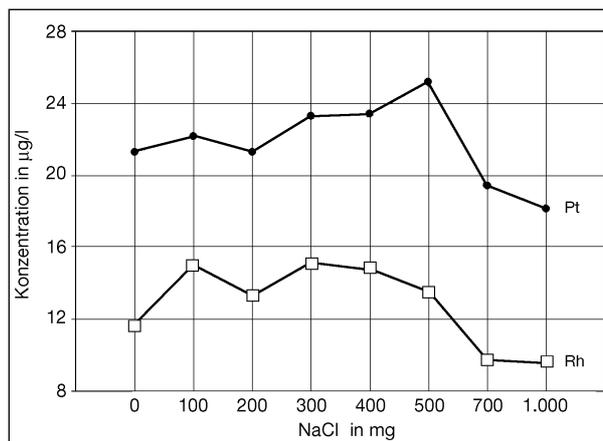


Bild 14: Modellversuch zur Löslichkeit von Platin und Rhodium in Böden unter Einfluss von Natriumchlorid; Ansatz: 100 g Boden, 200 ml Regenwasser sowie 10 g Katalysatormaterial; pH 6,5
Quelle: ZEREINI 1997

gernde Effekt von Natriumchlorid auf die Metalle abhängig war von der zugegebenen Menge. Die absolute Löslichkeit von Platin ist jedoch deutlich größer als die von Rhodium (s. Bild 14).

ECKHARDT und SCHÄFER (ECKHARDT und SCHÄFER 1999) untersuchten die Pflanzenverfügbarkeit von Platin, Palladium sowie Rhodium und verglichen diese mit der Pflanzenverfügbarkeit anderer Schwermetalle, indem verschiedene Pflanzen (Brennnessel – *Urtica Dioica*, Büschelkraut – *Phacelia*, Spinat – *Spinacia oleracea* sowie Kresse – *Lepidium*) sowohl auf Referenzböden als auch auf straßennahen Böden angezogen und zuvor die Gehalte der Metalle in den Böden bestimmt wurden. Danach bestimmten sie die Metallgehalte in den Pflanzen.

Die Autoren fanden zunächst, dass die Gehalte der Metalle in den Pflanzen von der Bodenart geprägt werden. Darüber hinaus sind die Transferkoeffizienten auch von der Pflanzenart selbst abhängig. Wie in Bild 15 zu erkennen ist, zeigen die Pflanzen im Hinblick auf die Metallaufnahme ein zum Teil gegensätzliches Transferverhalten. Im Besonderen fällt auf, dass die Transferkoeffizienten der PGE eher in den Bereichen der Transferkoeffizienten der meist in einer löslichen Form emittierten Metalle Kupfer, Zink sowie Cadmium und um ca. eine Größenordnung über dem Transferkoeffizienten des in partikulärer Form eingetragenen Bleis liegen, obwohl die PGE in partikulärer Form eingebracht wurden und zudem ein hohes Redox-Potenzial besitzen, sodass sie sich gegenüber chemischen Umwandlungen als weitestgehend inert zeigen müssten.

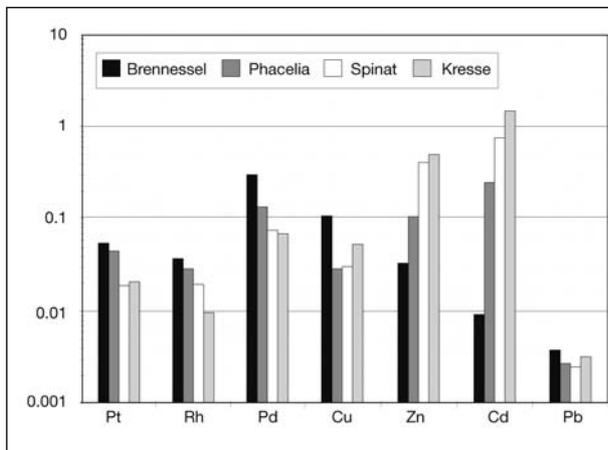


Bild 15: Transferkoeffizienten verschiedener Metalle für unterschiedliche Pflanzenarten, die auf Banketttböden angezogen wurden
Quelle: ECKHARDT und SCHÄFER 1999. Man beachte die logarithmische Darstellung

SKERSTUPP und URBAN (SKERSTUPP und URBAN 1999) berichteten über die Ergebnisse von Modellversuchen, in denen sie untersuchten, inwieweit PGE-Partikel aus Abgaskonvertern durch Huminsäuren, die als organische Komponente in allen Oberböden vorkommen, in lösliche Spezies überführt werden können. Dazu brachten sie das katalytische Material eines Platin-Palladium-Rhodium-Katalysators in feindisperser Form mit einer wässrigen Huminsäurelösung in Kontakt (Inkubationszeit insgesamt 8 Tage) und untersuchten die Veränderungen auf der Oberfläche des eingesetzten Materials. Sie fanden, dass nur noch 13 % des ursprünglich vorhandenen Platins auf der Oberfläche nachzuweisen waren. Dieses Platin lag zudem noch in einer chemisch veränderten Form als Platin(IV)oxid vor (Wechsel der Wertigkeit des Platins von 0 nach IV). Palladium und Rhodium konnten mit dieser Messanordnung auf dem Ausgangsmaterial nicht detektiert werden. Zudem war der Rhodiumnachweis nach der Inkubation nicht möglich. Das Palladium lag überwiegend als Palladium(0) in elementarer Form vor. Darüber hinaus konnten die Autoren in der Huminsäurelösung nach der Inkubation im Vergleich zu den Platinkonzentrationen höhere Palladiumkonzentrationen finden, obwohl der Platingehalt im Ausgangsmaterial deutlich über dem Gehalt des Palladiums lag. Aufgrund dieser Ergebnisse können nach Ansicht der Autoren die in Oberböden vorkommenden Huminsäuren chemische Veränderungen des Platins verursacht haben sowie für das Herauslösen des Palladiums aus dem Katalysatormaterial verantwortlich sein, wobei dem Trägermaterial (Al_2O_3) eine Reaktion-vermit-

telnde Wirkung zugeschrieben wird. Diese Ergebnisse würden daher auch die hohen Transferfaktoren für das Palladium erklären können.

6.1.2 Wirkung der PGE auf Pflanzen

Zu diesem Themenkomplex wurden bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht. Im Besonderen sind hier die Arbeiten von BALLACH sowie BALLACH und WITTIG (BALLACH und WITTIG 1996, BALLACH 1999) zu nennen. Die Autoren untersuchten die Anreicherung und Aufnahme sowie die Toxikologie löslicher Platinsalze (Platintetrachlorid – PtCl_4) auf Pflanzen am Beispiel von Pappelsprösslingen. Bei der nachfolgenden Darstellung ist zu berücksichtigen, dass bei den durchgeführten Modellversuchen im Vergleich zu den bisher tatsächlich gemessenen Plattingehalten im Straßenabfluss (s. Kapitel 5.1) eine um den Faktor 10^3 höhere Konzentration in der Nährlösung vorgelegt wurde (die Behandlung der Sprösslinge erfolgte mit einer Nährlösung, die $34,8 \mu\text{g}$ Platinsalz/l Nährlösung enthielt). Nach einer Expositionsdauer von sechs Wochen bestimmten die Autoren einen Anreicherungsfaktor des Platins von ca. 6.600 auf dem Wurzelsystem der Sprösslinge in Bezug auf die Gehalte in der Nährlösung, wobei die für die Wasseraufnahme entscheidenden Feinwurzeln im Vergleich zu den Haltewurzeln eine um den Faktor vier höhere Anreicherung zeigten. Darüber hinaus beobachteten die Autoren, dass Platin das Blei von der Oberfläche der Wurzeln verdrängt hatte. Allerdings konnten die Autoren zeigen, dass die Affinität des löslichen Platins zu Bodenpartikeln im Vergleich zu Feinwurzeln deutlich erhöht ist. In den beschriebenen Modellversuchen konnten nach BALLACH (BALLACH und WITTIG 1996) die folgenden Wirkungen auf Pflanzen beobachtet werden:

- reduziertes Blattwachstum sowie
- gleichzeitige Vergrößerung der Wurzelbiomasse.

Diese Reaktionen sind typische Kennzeichen für Pflanzen mit einem gestörten Wasserhaushalt (Wasserstress). In den beschriebenen Modellversuchen muss der Wasserstress auf Behandlung der Sprösslinge mit platinhaltiger Nährlösung zurückgeführt werden. Jedoch weisen die Autoren darauf hin, dass unter realen Bedingungen für die Pflanzen an Straßen andere Faktoren wie beispielsweise die fortschreitende Bodenverdichtung und die Bodenversiegelung eher zu einem Wasserstress

führen. Den Einträgen von Platin kommt zurzeit dagegen nur eine untergeordnete Bedeutung als Wasserstress auslösender Faktor zu.

Darüber hinaus kann Platin – wie von KLÜPPEL et al. aufgrund der von ihnen durchgeführten Untersuchungen vermutet wurde (KLUEPPEL, JAKUBOWSKI et al. 1999) – an schwefelhaltige Proteine in Pflanzen gebunden und so dem Stoffwechselgeschehen in den pflanzlichen Zellen entzogen werden. Dieser Entgiftungsmechanismus wurde schon für andere Schwermetalle wie Cadmium beschrieben (BRUNOLD, RÜEGSEGGER et al. 1996).

Aufgrund von Expositionsversuchen mit *Welschem Weidelgras*, welches mit durch einen Abgaskonverter gereinigtem Motorenabgas beaufschlagt wurde, zeigte ARTELT (ARTELT 1996), dass u. a. platinhaltiges Autoabgas zu Wachstumsverminderung bei diesen Pflanzen führen kann.

Ergebnisse über die Wirkung von Palladium und Rhodium auf Pflanzen liegen bisher nicht vor.

6.2 Aufnahme und Wirkung von PGE in Tieren sowie dem Menschen

Die Aufnahme der PGE aus den Umweltmedien Boden und Atmosphäre in den menschlichen Körper kann grundsätzlich über zwei Wege erfolgen. Die PGE können zum einen aus dem Boden über Pflanzen, die als Nahrungsmittel dienen, in den menschlichen Körper gelangen. Zum anderen können die PGE inhalativ aufgenommen werden. Wie die bisher dargestellten Ergebnisse zeigen, wäre eine Aufnahme von verkehrsbedingten PGE-Emissionen über die Nahrung ausschließlich dann zu erwarten, wenn Ackerflächen unmittelbar am Fahrbahnrand von Straßen mit hoher Verkehrsbelastung lägen. Daher wird der Mensch den verkehrsbedingten PGE-Emissionen im Wesentlichen über den letztgenannten Aufnahmepfad ausgesetzt.

6.2.1 Exposition

ROSNER und MERGET (ROSNER und MERGET 1999) schätzten ab, inwieweit durch inhalative Aufnahme verkehrsbürtiger Platinpartikel eine Gefährdung für Menschen ausgeht. Diesen Abschätzungen legten sie die Ausbreitungsmodelle nach INGALLS und GRABE (INGALLS und GRABE zitiert in (ROSNER und MERGET 1999)) sowie die Emissionsfaktoren aus Motorstandversuchen zugrunde. Für Bundesautobahnen errechneten die Autoren

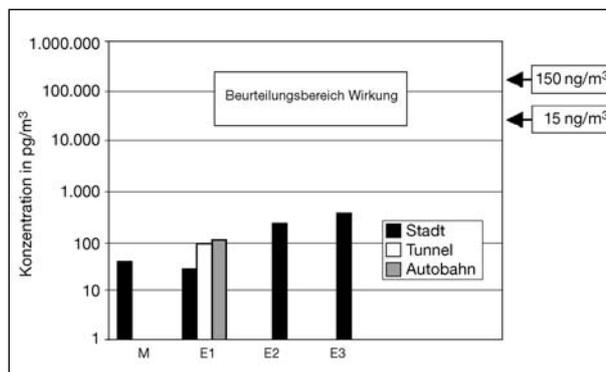


Bild 16: Platinkonzentration in der Umgebungsluft von Straßen und Nebenbauwerken sowie deren Abstand zu dem Beurteilungsbereich für eine mögliche Sensibilisierung von Menschen durch Platin; man beachte den logarithmischen Maßstab; M – Ausbreitungsrechnung mit Hilfe von Messwerten; E1 – Ausbreitungsrechnung mit Hilfe von Emissionsfaktoren aus Motorstandversuchen; E2 und E3 – Ausbreitungsmodelle auf Grundlage eines Emissionsfaktors von 270 ng/km bzw. eines Emissionsfaktors von 50 ng/km
Quelle: ROSNER und MERGET 1999 und darin zitierte Literatur

mit Emissionsfaktoren von 140 ng/km und einer Verkehrsbelastung von 28.000 Kfz/d Luftstaubkonzentrationen von 51 pg/m³. Für eine Verkehrsbelastung von 200.000 Kfz/d („worse-case-Szenario“) errechneten sie eine Luftstaubkonzentration von 112 pg/m³. Diese Ergebnisse verglichen sie mit den Ergebnissen von Ausbreitungsrechnungen auf Grundlage von Daten anderer Autoren (s. Bild 16). Die Autoren geben an, dass diese Werte gut vergleichbar seien mit den an Autobahnen gemessenen Werten (Platingehalte von bis zu 308 µg/kg TS). Der Vergleich der gemessenen bzw. berechneten Umgebungsluftkonzentrationen von Platin mit dem zzt. gültigen Beurteilungsbereich zeigt, dass ein Abstand von zwei Größenordnungen zwischen zu erwartenden sensibilisierenden Wirkungen von Platin auf Menschen und den Umgebungsluftkonzentrationen von Platin an Straßen zu finden ist.

Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass die verschiedenen Kornfraktionen des Luftstaubes in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser in unterschiedlichen Stellen des Atmungssystems deponiert werden (s. Bild 17). Partikel, die im oberen Bereich des Atmungssystem abgelagert werden, können meist durch Auswurf (Husten) wieder entfernt werden. Lediglich Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 10 µm verbleiben in dem tief liegenden, fein verästelten Bronchialsystem oder in den Lungenalveolen und können dort eine toxische Wirkung hervorrufen.

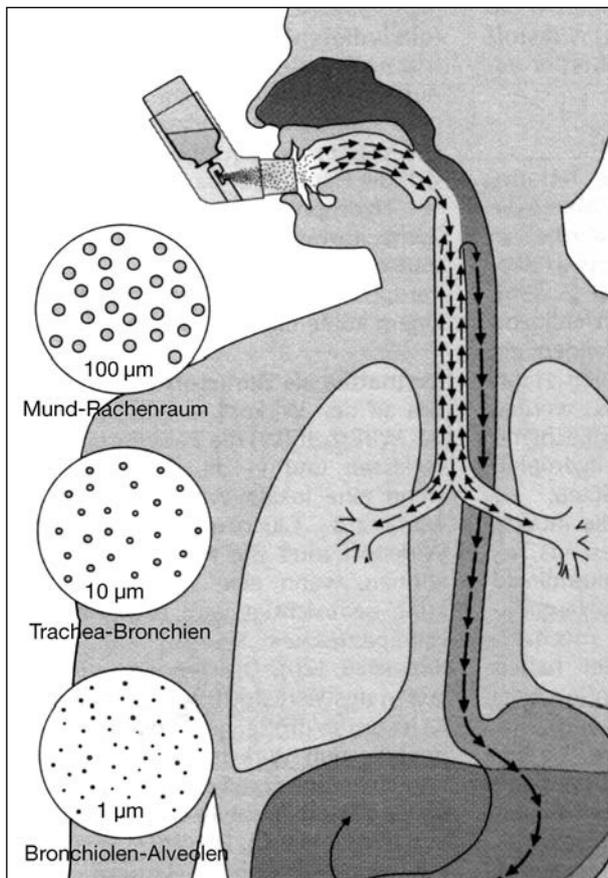


Bild 17: Verbleib von Aerosolpartikeln im Atmungssystem in Abhängigkeit von dem Partikeldurchmesser
Quelle: LÜLLMANN, MOHR et al. 1996

| Substanz | MAK-Wert in mg/m ³ (bezogen auf das Metall) |
|------------------------------|---|
| Rhodium (metallischer Staub) | 0,1 |
| Rhodium-Verbindungen | 0,001 |
| Platin (metallischer Staub) | 1,0 |
| Platin-Verbindungen | 0,002 |

Tab. 8: MAK-Werte für humantoxikologisch relevante PGE
Quelle: SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994

Entsprechende Untersuchungen zu Palladium und Rhodium liegen zurzeit nicht vor.

Für relevante PGE-Verbindungen werden von SCHÄFER (SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994) die in Tabelle 8 genannten MAK-Werte angegeben.

Hierzu ist jedoch anzumerken, dass nach Angaben von ROSNER und MERGET (ROSNER und MERGET 1999) aufgrund von neueren Erkenntnissen die MAK-Werte von Platin und seinen Verbindungen ausgesetzt wurden.

6.2.2 Verteilung und toxikologische Wirkungen der PGE

Quantitative Daten über die akute Toxizität von PGE und deren Verbindungen bei Menschen liegen nicht vor, jedoch sind Daten über die toxische Wirkung von PGE-Verbindungen bei Nagetieren verfügbar. Diese Tiergattung reagiert vergleichsweise empfindlich auf die Gabe von PGE-Verbindungen, was durch den Vergleich ausgewählter toxikologischer Daten der PGE mit denen von Arsen gezeigt wird (Tabelle 9). Die akute toxische Wirkung von PGE und deren Verbindungen auf den Menschen wird hingegen – mit Ausnahme der Stäube – eher als gering eingestuft.

Im Tierversuch werden als Folgen der akuten Vergiftung meist Nierenschäden beobachtet. Für Rhodiumverbindungen werden darüber hinaus als Folgen einer akuten Vergiftung auch Wirkungen auf das Zentralnervensystem diskutiert.

Die chronische Toxizität von PGE auf den Menschen wird durch zwei Wirkungen geprägt:

- Platin, Platinverbindungen, Palladium und seine Verbindungen – im Besonderen die Chloridhaltigen Komplexe – können bei sensibilisierten Personen allergische Reaktionen hervorrufen.
- Für Platinverbindungen mit quadratisch-planarer Struktur (s. Bild 1) sowie für Rhodiumchloride wird eine kanzerogene Wirkung diskutiert.

Als Folgen einer chronischen Intoxikation mit PEG treten bei Menschen u. a. Hautekzeme, Rhinitis (Nasenschleimhautentzündung), Entzündungen des oberen und unteren Rachenraums sowie Bronchialasthma auf. Rhodiumtrichlorid (RhCl_3) sowie Dichloro-diamino-Platin (kurz cis-Platin – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) wurden als kanzerogen wirkende Substanzen identifiziert. RhCl_3 verursacht nach einer Gabe über das Trinkwasser in einer Konzentration von 5 mg/l bei Mäusen Lymphoma-Leukämie-Tumore. Cis-Platin, das eine ähnliche Struktur wie Tetrachloroplatinat $[\text{PtCl}_4]$ besitzt, induziert ebenfalls bei Mäusen Lungenadenome und Hautpapillome (SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994, REICHEL 1997). Dieser Befund ist insofern von Bedeutung, als die Verbindung als ein sehr wirksames Cytostatikum in der Therapie von Hoden-, Eierstock- sowie Gehirntumoren eingesetzt wird. Da bei der Anwendung von Cis-Platin in der Tumorthherapie mit erheblichen Nebenwirkungen gerechnet werden muss, ist sein therapeutischer Anwendungsbereich begrenzt.

| Verbindung | Tierspezies | LD ₅₀ -Wert* (mg Metall/ kg Körpergewicht) |
|-------------------------|-------------------|--|
| Rhodiumtrichlorid | Ratte (i. p.) | 138 |
| Palladiumdichlorid | Kaninchen (i. v.) | 11 |
| Platindichlorid | Kaninchen (i. v.) | 17 |
| Dichlorodiaminoplatin | Ratte (i. p.) | 8 |
| Arsen als Arsenat (III) | Kaninchen (i. v.) | 4 |

*) LD₅₀-Wert: Die Dosis nach deren Verabreichung 50 % der Versuchstiere sterben. (i. v.): Intravenöse Verabreichung (entspricht einer Verabreichung direkt in den Blutkreislauf; (i. p.): intraperitoneale Verabreichung (Verabreichung über das Bauchfell)

Tab. 9: Toxikologische Parameter von PGE, die in Abgaskatalysatoren verwendet werden (Auswahl) und Arsen (III) als Vergleich
Quelle: SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994

EDER und KIRCHGEßNER (EDER und KIRCHGEßNER 1996) untersuchten die Dosis-Wirkungsbeziehung von mit der Nahrung zugeführten Platinverbindungen und metallischem Platin auf wachsende, gravide sowie laktierende Ratten. Sie zeigten, dass die Verteilung des Platins wesentlich von der zugeführten Platin-Spezies abhängt. Die höchste Resorption sowie die höchste Konzentration in den einzelnen Organen der Ratten wies Platin(IV)-Chlorid auf, gefolgt von Platin(II)-Chlorid und metallischem Platin. Die Autoren zeigten darüber hinaus, dass selbst Platindosen von bis zu 50 mg/kg Körpergewicht zu keiner nennenswerten Beeinträchtigung der Stoffwechselfunktionen der Ratten führten.

SCHÄFER (SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994) stellte die Verteilung von PGE im Menschen dar. Danach verbleiben ca. 50 % der inhalativ aufgenommenen Menge von Platin und Rhodium im Lungengewebe. Die restliche Menge wird langsam resorbiert und im Körper verteilt. Palladium wird demgegenüber zum weitaus größten Teil in der Lunge deponiert, ohne dass eine weitere Resorption beobachtet werden kann. Nach einer intravenösen Gabe werden Nierenschäden infolge einer akuten Intoxikation beschrieben.

Das größte toxikologische Gefährdungspotenzial geht von dem in der Tumorthherapie eingesetzten cis-Platin-Komplex (cis-Dichloro-diamino-Platin) aus. Die LD₅₀-Dosis (Tod der Hälfte der Versuchstiere) von Ratten beträgt ca. 8 mg/(kg Körpergewicht). Diese vergleichsweise hohe Toxizität wirkt auch als begrenzender Faktor für den Einsatz dieser Verbindung in der Tumorthherapie. Für Rhodiumsalze wird neben der akuten nierenschädigen-

den Wirkung auch eine neurotoxische Wirkung im Besonderen im Zentralnervensystem beschrieben. Darüber hinaus können Chloro-Platin-Komplex, Palladium in metallischer Form sowie lösliche Palladiumsalze neben diesen akuten Wirkungen allergische Reaktionen hervorrufen.

7 Diskussion

Die Diskussion der oben dargestellten Ergebnisse wird sich im Wesentlichen auf die folgenden Punkte konzentrieren:

- Wie sind die Ergebnisse der bisher gemessenen Emissionen und Immissionen zu beurteilen?
- Welche Folgen sind ggf. durch Maßnahmen des Straßenbetriebsdienstes auf die Gehalte von PGE in den straßennahen Ökosystemen zu erwarten?
- Besteht ein akutes gesundheitliches Risiko für das im Rahmen der Straßenunterhaltung eingesetzte Personal und die Bevölkerung im Allgemeinen?

Die ursprünglich im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchende Frage, inwieweit Verfrachtungen der PGE in tiefere Bodenschichten oder das Grundwasser möglich sind, ist gerade im Hinblick auf den Boden- und Grundwasserschutz von besonderer Bedeutung. Jedoch liegen gegenwärtig hierzu in der recherchierten Literatur keinerlei Daten vor, so dass diese Frage nicht diskutiert werden kann.

7.1 Emissionen und Immissionen

Ein wesentliches Ziel der Emissions- und Immissionsüberwachung ist – neben der Bestandsaufnahme gegenwärtig vorhandener „Belastungen“ – die Vorhersage der Entwicklung der Fremdstoffeinträge sowie daraus resultierend eine Risikoabschätzung der Folgen dieser Einträge.

Ogleich PGE-Einträge in die Umwelt zunehmend Beachtung finden und demzufolge immer häufiger zum Gegenstand von Untersuchungen werden, weisen die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse insgesamt erhebliche Lücken auf, sodass eine fundierte und gesicherte Beurteilung der mittel- und langfristig auftretenden Folgen dieser Einträge nicht möglich ist. Dieses folgt unmittelbar aus der den meisten Untersuchungen zu Grunde liegenden stichprobenartigen Entnahme der Proben. Jedoch

lässt zumindest die vergleichsweise umfangreiche Datenbasis für Platin eine Bestandsaufnahme und erste Schlussfolgerungen über die weitere Entwicklung zu. Demgegenüber sind für Rhodium und Palladium nur sehr wenige Datensätze verfügbar.

Darüber hinaus bleibt für die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen festzustellen, dass aufgrund der breiten Streuung der Messwerte für eine bestimmte Matrix (z. B. für Böden) die Ergebnisse nicht miteinander verglichen werden dürfen. Als Ursachen hierfür sind zu nennen:

- Die Untersuchungen wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten an verschiedenen Orten durchgeführt.
- Den Untersuchungen liegen oftmals unterschiedliche Messverfahren und dadurch bedingt verschiedene Probenaufbereitungsverfahren zu Grunde.

Trotz dieser Einschränkungen sind jedoch einige wichtige Erkenntnisse hervorzuheben:

- Aus dem Einsatz von PGE in Katalysatoren resultieren neben PGE-Emissionen auch die indirekte Emissionen von Lachgas (N_2O) und Schwefelwasserstoff (H_2S) durch Motorabgase. Das N_2O trägt mit ca. 4 % zur Verstärkung des Treibhauseffektes bei (WOKAUN 1999). Demnach würde eine Erhöhung der N_2O -Gesamtemission um 10 % infolge des Einsatzes des Katalysators in Kraftfahrzeugen den Treibhauseffekt um 0,4 % verstärken, da zugleich prinzipbedingt die Emissionen von Kohlenstoffdioxid (CO_2) nicht reduziert werden (siehe Kapitel 4). H_2S wirkt auf Menschen ab einer Konzentration von 710 mg/m^3 (entspricht 500 ppm) tödlich (EYER 1994). Darüber hinaus reichert sich dieses Gas aufgrund seines im Vergleich zu Luft höheren spezifischen Gewichtes in Bodennähe an. Die H_2S -Emissionen durch Fahrzeuge, die mit Katalysatoren ausgerüstet sind, werden maßgeblich durch den Schwefelgehalt der Kraftstoffe bestimmt. Obwohl keine Daten über die Höhe der H_2S -Emissionen verfügbar sind, ist nicht davon auszugehen, dass diese Emissionen ein kritisches Niveau erreichen. Diese Annahme kann damit begründet werden, dass H_2S durch den Luftsauerstoff leicht zu Schwefelsäure (H_2SO_4) oxidiert und so aus der Atmosphäre entfernt wird.
- Wie die Arbeiten von ARTELT (ARTELT, KÖNIG et al. 1999), KÖNIG (KÖNIG, HERTEL et al.

1992) und HELMERS (HELMERS 1997) zeigen, werden die PGE-Emissionen wesentlich durch die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Fahrzeuges, den Betriebszustand des Motors sowie die Gesamtzahl der Fahrzeuge bestimmt, die mit Katalysatoren ausgerüstet sind. Sowohl die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Fahrzeuges auf dem zu untersuchenden Streckenabschnitt als auch der Betriebszustand des Motors beeinflussen die spezifische Emission. Demzufolge spiegeln die bisher aus Motorstandversuchen ermittelten spezifischen Emissionen für Platin eher idealisierte Bedingungen wider, da mit Hilfe dieses Verfahrens zum einen keine Geschwindigkeiten von $> 130 \text{ km/h}$ simuliert wurden. Zum anderen können in Motorstandversuche keine zufällig auftretenden Fehlfunktionen des Motors integriert werden. Dies hat zur Folge, dass sowohl die auf diesen Ergebnissen beruhenden Abschätzungen für Platineinträge in die Umwelt als auch die davon abgeleiteten Abschätzungen für die Rhodiumeinträge nach oben korrigiert werden müssten.

- Wie die im Kapitel 4.3 dargestellten Untersuchungen zeigen, wurde der überwiegende Anteil der PGE als sedimentationsfähige Partikel (d. h. Partikel mit einem Durchmesser von $> 10 \mu\text{m}$) emittiert, sodass der überwiegende Anteil der verkehrsbedingten PGE-Emissionen in den straßennahen Flächen deponiert werden wird. Ein Ferntransport dieser Emissionen ist eher unwahrscheinlich.
- Die in der Untersuchungen von Luftstaubproben an der A 8 (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) gefundenen Streuungen der Messwerte um den Faktor 10.000 und die hohen Einzelwerte belegen den partikulären Charakter von Palladiumemissionen. Denn nur in Größe und Anzahl variierende Abriebpartikel aus Abgas-konvertern können zu solchen Ergebnissen führen. Die Untersuchungen von Luftstaubproben durch ALT et al. (ALT, BAMBAUER et al. 1993) zeigen ein analoges Bild für die Platinemissionen auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen von LASCHKA (LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996) zeigen zudem, dass auf der Fahrbahndeckschicht deponiertes Platin an Partikel mit einem Durchmesser von $> 12 \mu\text{m}$ gebunden ist. Diese Ergebnisse werden durch die Raster-Elektronen-mikroskopischen Untersuchungen von Straßenstäuben (BEYER, ZEREINI et al. 1999) bestätigt.

7.2 Die Folgen der betriebsdienstlichen Tätigkeit für die Verteilung von PGE

Die Verteilung der in die straßenbegleitenden Grünflächen eingetragenen Stoffe wird zwangsläufig durch die Pflegearbeiten des Straßenbetriebsdienstes in diesen Flächen beeinflusst. Die unten dargestellten Thesen ergeben sich direkt aus der Art der Durchführung der Pflegearbeiten sowie den physikalisch-chemischen Eigenschaften der PGE. Die folgenden Tätigkeiten können sich i. A. direkt auf die Fremdstoffgehalte im Pflegebereich straßenbegleitender Grünflächen auswirken:

- die zweimal im Jahr jeweils im Frühling und Sommer während der Vegetationsperiode stattfindende Mahd,
- der jeweils alle 4 – 8 Jahre durchgeführte Gehölzschnitt,
- die Schälung der Straßenbankette (alle 8 – 20 Jahre),
- straßennahe Bodenbewegungen infolge von Umbau-, Erweiterungs- und Instandhaltungs- und baulichen Unterhaltungsmaßnahmen.

Wird der anfallende und mit Fremdstoffen kontaminierte Grasschnitt im Extensivpflegebereich abgelagert und dort verrottet (Flächenkompostierung), wird zusätzlich schätzungsweise die halbe Jahresfracht der in den Intensivpflegebereichen eingetragenen PGE in den Extensivpflegebereichen deponiert. Während der Verrottung tritt ein Gewichtsverlust der organischen Matrix (Mahd) ein, da ein Teil der Matrix zu CO_2 und Wasser abgebaut wird und der Wasseranteil der Matrix als Silagewasser austritt. Infolgedessen werden die PGE ebenso wie alle anderen schwerlöslichen Metalle dort angereichert, da die PGE grundsätzlich nicht abgebaut werden können. Jedoch können die PGE während des Ab- und Umbaus der sie umgebenden Matrix in andere Bindungsformen (Spezies) überführt werden. Damit kann u. U. eine Zunahme der Mobilität einhergehen. KLÜPPEL et al. (KLÜPPEL, JAKUBOWSKI et al. 1999) haben zu diesem Themenkomplex erste Untersuchungen durchgeführt.

Werden nach dem Gehölzschnitt kontaminierte Holzhackschnitzel (HHS) in den Extensivpflegebereich der straßenbegleitenden Grünflächen verblasen, anstatt gesammelt und zu einer Deponie transportiert zu werden, führen diese HHS im Extensivpflegebereich zu einer zusätzlichen „Belas-

tung“ mit PGE. Da über die Kontamination der Gehölze mit PGE keinerlei Daten vorliegen, ist eine Abschätzung nur schwer durchzuführen. Jedoch ist es aufgrund vorliegender Daten über die Einträge anderer verkehrsbedingter, partikulär emittierter Stoffe (HERPERTZ und KRIEGER 1999) nahe liegend anzunehmen, dass die Gehölze weitaus weniger mit PGE kontaminiert sind als die Mahd oder das Bankettschälgut aus den straßennahen Böden.

Wird beim Schälen der Bankette das Schälgut nicht wie üblich zur Deponie gefahren, sondern im Straßenseitenraum „verschleudert“, werden zusammen mit den übrigen Fremdstoffen auch PGE in den Straßenseitenraum verfrachtet.

Grundsätzlich führen die genannten Pflege Techniken zu einer Verlagerung der PGE vom unmittelbaren Straßenrand in den etwas entfernteren Bereich der Straßenböschungen; diese Verlagerung ist jedoch auf das straßeneigene Grundstück beschränkt. Über die Größe der bei den drei Pflege Techniken verfrachteten Fremdstoffmengen ist nichts bekannt, da keine zielgerichteten Untersuchungen vorliegen. Tendenziell dürfte diese Art der Verfrachtung gegenüber der Verlagerung auf dem Wasser- bzw. Luftpfade relativ gering sein, da die genannten Pflege Techniken selten praktiziert werden. Insbesondere dürfte durch Bankettschälgut, das wie Böden generell höhere PGE-Gehalte aufweist als Grasschnitt und Holzhackschnitzel, nur eine sehr geringe Verfrachtung erfolgen, da das Verschleudern – wenn überhaupt – sehr selten praktiziert wird und die Bankette in der Regel nur in sehr großen Zeitabständen gepflegt werden müsse.

7.3 Das von PGE ausgehende Gefährdungspotenzial

Die in Kapitel 6 dargestellten Untersuchungen lassen die folgenden Beurteilungen zu:

Aufgrund der hohen Affinität von Platin zu Feinwurzeln (BALLACH 1999) und der hohen Transferfaktoren für den Übergang Boden/Pflanze (ECKHARDT und SCHÄFER 1999) können grundsätzlich hohe Einträge von Platin in die Pflanzen auf den straßenbegleitenden Grünflächen erwartet werden. Jedoch wurden bei Pflanzen Stresssymptome erst bei Konzentrationen von Platin in Nährlösungen beobachtet, die schätzungsweise um den Faktor 1.000 über der Konzentrationen liegen, die für das Bodenwasser in straßennahen Böden zu erwarten

sind (BALLACH 1999). Die geringen Konzentrationen des Platins im Bodenwasser können – wie Modellversuche zeigten – darauf zurückgeführt werden, dass maximal 7 % des Platins in löslichen Spezies vorliegen (LUSTIG, ZANG et al. 1997).

Nagetiere reagieren sehr empfindlich auf die Applikation von PGE. Kaninchen sind häufig im straßen nahen Bereich anzutreffen und eignen sich daher für eine Abschätzung des Gefährdungspotenzials der PGE. Die LD₅₀-Dosis für ein 2 kg schweres Kaninchen ergibt sich gemäß Tabelle 9 zu 34 mg Platin(-metall). Bei einem mittleren Gehalt von 3,2 µg/kg Trockensubstanz im Grasschnitt des Intensivpflegebereiches von Autobahnen (HERPERTZ und KRIEGER 1999) müsste einem Kaninchen das Platinextrakt von ca. 105 Mg frischer Mahd aus straßenbegleitenden Grünflächen intravenös appliziert werden, und zwar in Form giftigen Platindichlorides (PtCl₂), damit der Tod des Tieres mit 50-prozentiger Wahrscheinlichkeit eintritt. Dies lässt erkennen, dass für diese Tiere von den Platineinträgen keine Gefahr ausgeht. Die Auswirkungen der PGE-Einträge auf die übrige Fauna kann nicht beurteilt werden, da hierzu keine Daten vorliegen.

Eine Gefährdung des Menschen durch verkehrsbedingte Platineinträge ist, wie die in Kapitel 6 dargestellten Untersuchungen zeigen, zum gegenwärtigen Zeitpunkt nahezu ausgeschlossen. Allerdings ist es ungewiss, wie sich diesbezüglich die weiter steigenden PGE-Einträge auswirken werden. Eine Beurteilung des von Palladium und Rhodium ausgehenden Gefährdungspotenzials ist aufgrund der lückenhaften Datenbasis nicht möglich.

8 Schlussfolgerungen

8.1 Der Einsatz des Katalysators aus dem Blickwinkel einer auf Nachhaltigkeit ausgelegten Entwicklung

Als Folgen des Einsatzes von PGE-haltigen Abgaskonvertern sind nicht allein die PGE-Emissionen zu nennen. Darüber hinaus werden weitere verkehrsbedingte gasförmige Emissionen freigesetzt. Hier sind in erster Linie Lachgas (N₂O) sowie Schwefelwasserstoff (H₂S) zu nennen. Daneben fallen bei der Gewinnung und Verarbeitung von PGE weitere Fremdstoffemissionen an (dieser Themenkomplex war jedoch nicht Gegenstand der hier vorliegenden Arbeit). Der Abgaskonverter stellt demnach aus der Sicht des nachhaltigen Umweltschutzes keine op-

timale Lösung zur Reduzierung der verkehrsbedingten Abgasemissionen dar.

Die mittel- bis langfristige Substitution der bisher verwendeten Kraftstoffe auf Basis fossiler Energieträger durch Wasserstoff (H₂) in Verbindung mit dem System Brennstoffzelle/Elektromotor als Antrieb würde nicht nur die Emission der Treibhausgase reduzieren. Ein Verzicht auf den Abgaskonverter als Reinigungstechnologie wäre dadurch ebenso möglich. Durch diese „Maßnahme“ würde, neben der Vermeidung der Emissionen aus dem Abgaskonverter, die Bildung der mutmaßlich bzw. erwiesenermaßen als toxisch wirkende Stoffe erkannten chemischen Verbindungen, wie Dioxine, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Kohlenwasserstoffe und Stickoxide (NO_x), deutlich reduziert bzw. verhindert werden können. Die betriebliche Straßenunterhaltung würde ebenfalls von der Substitution der bisher verwendeten Kraftstoffe profitieren. Die Entsorgung der anfallenden Reststoffe wäre aufgrund der geringeren Kontamination mit umweltrelevanten Stoffen weniger problematisch durchzuführen. Darüber hinaus wäre ein Verzicht auf Entwässerungseinrichtungen möglich, die der Vorreinigung des Oberflächenabflusses dienen (Abscheider und Absetzbecken). Damit ließen sich die Unterhaltungs- und Betriebskosten für diese Bauwerke reduzieren.

Daher sind Entwicklungen der Automobilindustrie zu begrüßen, die das Ziel haben, Fahrzeuge mit Brennstoffzellen-Antrieben zu verwirklichen.

8.2 Die Einführung von Grenzwerten für PGE

Die Arbeiten des Straßenbetriebsdienst werden in erheblichem Umfang von umweltrechtlichen Auflagen geprägt, da im Rahmen dieser Arbeiten erhebliche Stoffströme zur Verwertung oder Beseitigung anfallen. Die Einführung neuer bzw. die Verschärfung existierender Bestimmungen führt oft zu einer zunehmenden Belastung der Budgets.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass zzt. die Einführung von PGE-Grenzwerten für Böden oder organische Reststoffe wie die Mahd oder die Holzhackschnitzel nicht sinnvoll ist, da gegenwärtig eine Gefährdung durch PGE für die straßenbegleitenden Ökosysteme und den Menschen wenig wahrscheinlich ist. Dieser Schluss folgt unmittelbar aus den geringen Einträgen der PGE, die zudem noch in wenig löslichen metalli-

schen Spezies vorliegen. Jedoch ist die Datenbasis insgesamt noch zu lückenhaft, als dass eine endgültige Beurteilung gegeben werden könnte. Die zu erwartenden Zunahme von PGE-Einträgen aus dem Straßenverkehr lässt auch zukünftig eine Überwachung dieser Einträge in die Umwelt ratsam erscheinen.

8.3 Weiterführende Forschung

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass Forschungsbedarf bezüglich der Verteilung und Wirkungen der PGE in der Umwelt besteht. Während für Platin vergleichsweise viele Daten vorliegen, sind für Palladium und Rhodium nur wenig Daten verfügbar. Allerdings sind die meisten der zu untersuchenden Fragestellungen dem Bereich der Grundlagenforschung zuzuordnen. Im Einzelnen sind die folgenden grundlegenden Fragestellungen von Interesse:

- Werden die PGE während des atmosphärischen Transportes und während der Bodenpassage umgewandelt?
- Welche Auswirkungen haben PGE-Einträge auf die Qualität des Grundwassers?
- Welche PGE-Spezies sind für toxische Wirkungen auf Pflanzen und Tieren verantwortlich?
- Welche Folgen haben Wechselwirkungen der PGE mit anderen Stoffen oder untereinander für Organismen?

Die Beobachtung von verkehrsbedingten Stoffeinträgen in das straßennahe Umfeld im Allgemeinen und der PGE im Besonderen ist dagegen auch von praktischer Bedeutung für die betriebliche Straßenunterhaltung. Die so gewonnenen Daten dienen als Grundlage zur Diskussion und Festlegung von Grenzwerten; sie dienen darüber hinaus auch der Abschätzung des Gefährdungspotenzials, welches von der untersuchten Stoffgruppe ausgeht. Stichproben sind jedoch aufgrund ihrer beschränkten Aussagekraft (s. Kap. 7) nur in geringem Maße für diese Aufgaben heranzuziehen. Wesentlich aussagekräftiger sind die Messungen der PGE-Gehalte im Rahmen von Zeitreihen auf Dauermessstellen. Diese Messungen wurden bisher für Platin und Palladium über eine vergleichsweise kurze Zeit von ca. einem Jahr jeweils an verschiedenen Orten durchgeführt. Um die Einträge der PGE kostengünstig zu erfassen und aussagekräftige

Daten zu erhalten, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden:

- Eine quellennahe Messung von PGE im Luftstaub oder/und auf standardisierten Pflanzkulturen (d. h. Messung unmittelbar am Straßenrand) muss gewährleistet sein.
- Das Vorhandensein einer Messstelle zur Ermittlung der Verkehrsbelastung in unmittelbarer Nähe der Dauermessstelle ermöglicht die Bestimmung der Einträge in Abhängigkeit von der Verkehrsbelastung.
- Die Messstelle sollte mit einer Wetterstation zur Erfassung der meteorologischen Randbedingungen kombiniert werden.
- Durch die Einrichtung der Messstelle in der Nähe der mit der Untersuchung beauftragten Institution und/oder durch den Rückgriff auf bereits vorhandenen Messeinrichtungen können Kosten reduziert werden.

Dauermessstellen bieten darüber hinaus gegenüber den auf Stichprobenentnahmen basierenden Untersuchungen den Vorteil, dass die das Ergebnis beeinflussenden Randbedingungen größtenteils erfasst werden können und damit vergleichbare Daten erhalten werden. Eine Dauermessstelle, die die genannten Bedingungen erfüllt, könnte mit relativ geringem Aufwand in die bereits von der Bundesanstalt für Straßenwesen an der A 4 in der Höhe der Ausfahrt Bensberg betriebene Messstelle zur Abgasuntersuchung integriert werden.

9 Zusammenfassung

Der Abgaskonverter, Katalysator oder kurz „Kat“ genannt, stellt das zzt. effektivste Verfahren zur Reinigung der Abgase von mineralölbetriebenen Kraftfahrzeugmotoren dar. Die angewendete Technik führt zu einem erhöhten Stoffumsatz der in den Abgaskonvertern als Katalysator eingesetzten Metalle der Platingruppe. Das Vorhaben, unerwünschte gasförmige Emissionen (Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe) zu verringern bzw. zu vermeiden, führt somit unmittelbar zu einer neuen Quelle von für den Straßenseitenraum fremden Stoffen.

Die Platingruppenelemente (PGE) gehören zu den Schwermetallen, die infolge einer zellphysiologischen Unverträglichkeit mehr oder weniger toxisch sind. Bei regelmäßigem Umgang können allergi-

sche Reaktionen (Reizungen der Haut oder der Schleimhäute, Schnupfen, asthmatische Anfälle) auftreten. Außerdem wurden Anzeichen für kanzerogene Wirkungen von PGE gefunden. Einträge von PGE in die Umweltmedien werden deshalb zunehmend beobachtet und untersucht.

Das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen hat daher eine Literaturanalyse mit dem Thema „Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppenelemente (PGE) in straßenbegleitende Flächen – Analytik und Abschätzung der Folgen auf die straßennahen Ökosysteme und den Menschen“ in Auftrag gegeben, die den aktuellen Wissensstand auf diesem Forschungsfeld aufzeigen soll. Wesentliches Ziel dieser Arbeit war es,

- die Einträge verkehrsbedingter PGE-Emissionen in die straßenbegleitenden Grünflächen zu beschreiben,
- ihre Auswirkungen auf die Vegetation zu beurteilen sowie
- mögliche Folgen für den Menschen darzustellen.

Der Katalysator

Abgaskonverter sollen als nachgeschaltetes Verfahren toxische und andere umweltrelevante Fremdstoffe aus dem Abgas von Kraftfahrzeugmotoren (Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe) entfernen. Dieses Ziel wird durch die Verwendung der PGE Platin, Rhodium sowie Palladium als Katalysatoren erreicht. Dabei müssen die Abgase mit einer möglichst großen katalytisch wirksamen Oberfläche in Kontakt kommen, um eine wirksame Reduzierung der Schadstoffe zu erzielen. Überwiegend werden Konverter in monolithischer Bauweise verwendet. Als Standardverfahren wird der geregelte Drei-Wege-Katalysator eingesetzt, der in einem sehr engen Fenster des Kraftstoff-Luft-Gemisches von ca. 1 (λ -Wert \approx 1) arbeiten muss. Dieses Verfahren besitzt den höchsten Wirkungsgrad hinsichtlich der Entfernung unerwünschter Stoffe aus dem Abgas. Die Aussagen dieses Berichtes basieren auf der verfügbaren und gesichteten Literatur. Aktuelle Entwicklungen ändern nicht die grundlegende Arbeitsweise und die Art der Emissionen eines Katalysators. Eher ist davon auszugehen, dass die Höhe der Emissionsraten gesenkt wird.

Auf der Katalysatoroberfläche des Drei-Wege-Katalysators läuft eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen ab. Kohlenwasserstoffe (unverbrannte

MKW und flüchtige KW) werden zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) umgesetzt. Stickoxide (NO_x) werden ebenso wie das toxische Kohlenmonoxid (CO) entfernt. Allerdings laufen auch Nebenreaktionen ab, durch die teilweise – wenn auch in Spuren – toxische Substanzen wie Blausäure (HCN) und Schwefelwasserstoff (H_2S) gebildet werden. Außerdem entsteht Schwefeltrioxid (SO_3), das in der Atmosphäre mit Wasser zu Schwefelsäure (H_2SO_4) reagiert. Als Nebenprodukt der Umsetzung der Stickoxide fällt Lachgas (N_2O) an, eine Verbindung, die (geringfügig) zum Treibhauseffekt beiträgt.

Eigenschaften von PGE

Die sechs Platingruppenelemente (PGE) Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) gehören zusammen mit den drei Münzmetallen Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) zu der Gruppe der Edelmetalle. Ihr Vorkommen in der Erdkruste ist sehr gering. Das weltweite Vorkommen von Platin wird mit 30.000 Mg und das von Palladium mit 20.000 Mg abgeschätzt. PGE weisen neben den typischen metallischen Eigenschaften wie der Festkörpereigenschaft, der sehr hohen Dichte, dem metallischen Glanz und der elektrischen Leitfähigkeit eine vergleichsweise hohe chemische Resistenz auf. Darüber hinaus sind die PGE auch physikalisch sehr beständig. Besonders hervorzuheben sind die katalytischen Eigenschaften der PGE.

Analytik

Genormte Verfahren für die Analytik von PGE fehlen bisher. Es existiert jedoch eine Reihe verschiedener Analyseverfahren, die in der Lage sind, auch die sehr geringen Mengen zumindest der PGE Platin, Rhodium und Palladium zu bestimmen und zu quantifizieren. Überwiegend werden folgenden Verfahren eingesetzt:

- die Nickeldikomasie in Verbindung mit beispielsweise der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie,
- die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS),
- die voltammetrische Bestimmung.

Eine umfassende Darstellung der analytischen Verfahren zum Nachweis von PGE findet sich in BÖCKER (BÖCKER 1997 a, BÖCKER 1997 b).

Art und Menge der PGE-Emissionen

Die in Abgaskonvertern verwendeten PGE werden nahezu ausschließlich als Partikel emittiert. Zum Bestimmen der Emissionen von PGE werden Versuche auf Rollenprüfständen durchgeführt. Untersuchungen an geregelten Drei-Wege-Katalysatoren ergaben, dass je nach Motortyp, den gewählten Betriebsbedingungen und dem Katalysatoralter im Abgasstrom mittlere Platinkonzentrationen von 7-123 ng/m³ zu finden sind.

Partikelfractionen mit einem Durchmesser von > 10,2 µm dominieren die Platingesamtemissionen. Die Platinemissionen korrelieren dabei auf Grund erhöhter thermischer Belastung und einer dadurch bedingten erhöhten Abriebs auf der Oberfläche des Monolithen positiv mit der Fahrgeschwindigkeit. Aus den Versuchen können folgende Emissionsraten für Platin abgeleitet werden:

- Bundesautobahnen: 0,65 µg/Kfz-km
- Bundes- und Landesstraßen: 0,18 µg/Kfz-km
- Kreisstraßen, innerörtliche Straßen: 0,065 µg/Kfz-km

Fehlfunktionen des Motors können im Vergleich zum Normalbetrieb zu einer um den Faktor 100 höheren Platinemissionsrate führen.

Die jährlichen Gesamtemissionen von Platin werden von HELMERS (HELMERS und KÜMMERER 1999) für das Jahr 1990 mit 100 kg/a, für das Jahr 2018 mit 2.100 kg/a abgeschätzt. Auf Grund des festen Einbauverhältnisses Platin/Rhodium von ca. 5/1 bei der Produktion von Konvertern ergibt sich entsprechend eine Rhodiumemission von ca. 20 kg/a für 1990 und 400 kg/a für 2018.

Transport und Immissionen

Verkehrsbedingte PGE-Emissionen werden über zwei Pfade in die straßennahen Flächen eingetragen:

- den kontinuierlichen, in seiner Intensität schwankenden Luftpfad,
- den diskontinuierlichen Weg durch Oberflächenabflüsse nach Niederschlagsereignissen.

Beide Eintragungspfade werden durch den kurzen Abstand zwischen Emissionsquelle und Immissionsort geprägt.

Da PGE nahezu unlöslich sind, kumulieren die von den Konvertern emittierten Metalle (Größenordnung im Bereich von ppt = ng/m³ Abgas) in den untersuchten Umweltmedien. So werden bereits im Luftstaub Konzentrationen im ppb-Bereich (µg/kg) festgestellt. Die im Grasschnitt aus dem Intensivpflegebereich und in den Banketten von Autobahnen festgestellten Gehalte liegen um 1-2 Zehnerpotenzen höher. Eine weitere Anreicherung insbesondere in Böden und Banketten ist zu erwarten. Auch in Sedimenten von Entwässerungs- bzw. Regenrückhaltebecken wurden Platingehalte in der Größenordnung von ppb gefunden. Die Anreicherung von Platin in Oberböden nimmt mit zunehmendem Abstand von Straßenrand allerdings sehr schnell ab. Vermutlich auf Grund der schlechten Löslichkeit von PGE wurden in untersuchten Straßenabwässern auch nur Gehalte im Bereich von ppt gefunden.

Umweltauswirkungen

PGE können von Pflanzen entweder über die Spaltöffnungen der Blätter (Stomata) oder über die Wurzelhaare aufgenommen werden. Da PGE im Wesentlichen als Partikel und nicht gasförmig emittiert werden, kommt ausschließlich der zweite Aufnahmepfad in Betracht. In Untersuchungen wurde festgestellt, dass insbesondere im Boden vorhandene Huminsäuren, aber auch das auf Bundesfernstraßen als Taustoff eingesetzte Natriumchlorid (NaCl) die Löslichkeit von Platin-, Palladium- und Rhodiumpartikeln begünstigen.

In Modellversuchen wurden an Pflanzen Anlagerungen von Platinsalzen an den Feinwurzeln festgestellt. Als Reaktion auf diese Anlagerungen kommt es zu den bei einem gestörten Wasserhaushalt (Wasserstress) üblichen Schadsymptomen wie

- reduziertes Blattwachstum,
- gleichzeitige Vergrößerung der Wurzelbiomasse und
- Wachstumsverminderung.

Dabei ist zu beachten, dass bei den Modellversuchen die Nährlösungen im Vergleich zu den im Straßenabfluss gemessenen Platingehalten eine um den Faktor 10³ höhere Konzentration aufwiesen.

Ergebnisse über die Wirkung von Palladium und Rhodium auf Pflanzen liegen bisher nicht vor.

Aufnahme von PGE durch Tiere und Menschen

Die chronische Toxizität von PGE auf den Menschen wird durch zwei Wirkungen geprägt:

- Platin, Platinverbindungen, Palladium und seine Verbindungen – im Besonderen die chloridhaltigen Komplexe – können bei sensibilisierten Personen allergische Reaktionen hervorrufen.
- Für Platinverbindungen mit quadratisch-planarer Struktur sowie für Rhodiumchloride wird eine kanzerogene Wirkung diskutiert.

Als Folgen einer chronischen Intoxikation mit PEG treten bei Menschen u. a. Hautekzeme, Rhinitis (Nasenschleimhautentzündung), Entzündungen des oberen und unteren Rachenraums sowie Bronchialasthma auf. Rhodiumtrichlorid sowie Dichlorodiamino-Platin (Cis-Platin) wurden als kanzerogen wirkende Substanzen identifiziert. Cis-Platin wird allerdings auch in der Tumorthherapie (Hoden-, Eierstock- sowie Gehirntumore) eingesetzt.

PGE können von Tieren und Menschen entweder über die Nahrungskette oder inhalativ aufgenommen werden. Verkehrsbedingte PGE-Emissionen gelangen im Wesentlichen über die Atmung in den Körper. Der Vergleich von gemessenen bzw. berechneten Umgebungsluftkonzentrationen von Platin mit dem zzt. gültigen Beurteilungsbereich zeigt, dass die Umgebungsluftkonzentrationen von Platin an Straßen um zwei Größenordnungen kleiner sind als diejenigen, bei denen sensibilisierende Wirkungen von Platin auf Menschen zu erwarten sind. Entsprechende Untersuchungen zu Palladium und Rhodium liegen nicht vor.

Im Tierversuch wurde gezeigt, dass selbst Platindosen von bis zu 50 mg/kg Körpergewicht zu keiner nennenswerten Beeinträchtigung der Stoffwechselfunktionen von Ratten führt. Das größte toxikologische Gefährdungspotenzial geht von dem in der Tumorthherapie eingesetzten cis-Platinkomplex aus.

Diskussion

Zur Frage der Verfrachtung von PGE in tiefere Bodenschichten oder das Grundwasser liegen in der recherchierten Literatur keine Daten vor. Auch eine fundierte und gesicherte Beurteilung der mittel- und langfristigen Folgen dieser Einträge ist nicht möglich. Die vergleichsweise umfangreiche Datenbasis für Platin erlaubt jedoch eine Bestandsauf-

nahme und erste Schlussfolgerungen über die weitere Entwicklung.

Der überwiegende Anteil der PGE wird als sedimentationsfähige Partikel (d. h. Partikel mit einem Durchmesser von $> 10 \mu\text{m}$) emittiert. Es ist davon auszugehen, dass diese Partikel in den straßennahen Flächen deponiert werden. Hochrechnungen der Depositionsmengen von Platin im Intensivpflegebereich des deutschen Fernstraßennetzes kommen auf Werte von ca. 13 kg bis 55,2 kg für das Jahr 1994.

Die in die straßenbegleitenden Grünflächen eingebrachten Stoffe werden durch die Pflegearbeiten des Straßenbetriebsdienstes (Mäharbeiten, Gehölzschnitt, Bankettschälarbeiten) z. T. verlagert: Der kontaminierte Grasschnitt wird häufig im Extensivpflegebereich deponiert, kontaminierte Holzhackschnitzel werden in den Extensivpflegebereich verblasen. Im Falle einer flächigen Verteilung des Bankettschälgutes im Extensivpflegebereich werden PGE auch dorthin verfrachtet. Doch auch diese mögliche Kumulierung von PGE wird in absehbarer Zeit nicht zu Schäden bei dort wachsenden Pflanzen führen. Stresssymptome an Pflanzen wurden erst bei Konzentrationen von Platin in Nährlösungen beobachtet, die um den Faktor 10^3 über der Konzentration liegen, die für das Bodenwasser in straßennahen Böden zu erwarten ist.

Nagetiere reagieren sehr empfindlich auf PGE. Kaninchen sind häufig im straßennahen Bereich anzutreffen und eignen sich daher für eine Abschätzung des Gefährdungspotenzials. Die LD_{50} -Dosis für ein 2 kg schweres Kaninchen ergibt sich aus Versuchen zu 24.888,5 μg Platin (als $[\text{PtCl}_2]$). Demnach müsste einem Kaninchen das Platinextrakt von ca. 39 t frischer Mahd aus straßenbegleitenden Grünflächen intravenös appliziert werden, damit der Tod des Tieres mit 50-prozentiger Wahrscheinlichkeit eintritt.

Eine Gefährdung des Menschen durch verkehrsbedingte Platineinträge ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nahezu ausgeschlossen.

Folgerungen

PGE-haltige Abgaskonverter reinigen nicht nur Motorabgase. Aus ihrem Einsatz resultiert neben PGE-Emissionen auch die indirekte Emission von Lachgas (N_2O), Blausäure (HCN) und Schwefelwasserstoff (H_2S). N_2O trägt zur Verstärkung des Treibhauseffektes bei, HCN und H_2S wirken auf Men-

schen toxisch. Daneben fallen bei der Gewinnung und Verarbeitung von PGE weitere Fremdstoffemissionen an. Der Abgaskonverter stellt aus der Sicht des Umweltschutzes zwar eine geeignete Lösung zur Reduzierung der verkehrsbedingten Abgasemissionen dar, seine erwünschten Effekte werden jedoch mit Nachteilen erkauft. Die mittel- bis langfristige Substitution der bisher verwendeten Kraftstoffe auf Basis fossiler Energieträger durch Wasserstoff in Verbindung mit dem System Brennstoffzelle/Elektromotor als Antrieb könnte ein umweltgerechterer Lösungsansatz sein.

Die Arbeiten des Straßenbetriebsdienstes werden in erheblichem Umfang von umweltrechtlichen Auflagen geprägt. Die Einführung neuer bzw. die Verschärfung existierender Bestimmungen führt oft zu zusätzlichen Ausgaben. Aus der Literaturanalyse sind keine Hinweise zu entnehmen, dass durch eine Festlegung angemessener Grenzwerte für PGE für Böden oder organische Reststoffe mit zusätzlichen Ausgaben zu rechnen ist.

Die vorliegende Untersuchung offenbart einen erheblichen Forschungsbedarf bezüglich der Verteilung und der Wirkungen der PGE in der Umwelt. Dabei kommt der Beobachtung verkehrsbedingter PGE-Emissionen erhebliche praktische Bedeutung zu. Aussagekräftig wären vor allem Messungen im Rahmen von Zeitreihen an Dauermessstellen.

10 Literatur

- ABTHOFF, J., W. ZAHN et al. (1994): „Serieneinsatz von Palladium in Drei-Wege-Katalysatoren mit hoher Leistungsfähigkeit.“ *MTZ – Motor-technische Zeitschrift* 55: 292-297
- ALT, F. et al. (1997): „A contribution to the ecology and enology of platinum.“ *Fresenius J. Anal. Chem.* 357: 1013-1019
- ALT, F., A. BAMBAUER et al. (1993): „Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum.“ *Fresenius J Anal. Chem.* (346): 693-696
- ARTELT, S. (1996): Untersuchungen zur Frage des Gefährdungspotenzials von Katalysator-bürtigen Edelmetall – Emissionen (VPT 05). Edelmetall-Emissionen Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projekträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“
- ARTELT, S., H.-P. KÖNIG et al. (1999): Quantitative Motorstand-Reihenuntersuchungen zur Bestimmung der Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 117-128
- BALLACH, H.-J. (1999): Automobilverkehr und Störungen im Wasserhaushalt von Pflanzen. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 217-228
- BALLACH, H.-J. und R. WITTIG (1996): „Reciprocal effects of platinum and lead on the water household of popular cuttings.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 3 (1): 3-9
- BEGEROW, J. und D. L. (1999): Anwendung der Sektorfeld-ICP-MS zur Bestimmung der Hintergrundgehalte der Bevölkerung mit Platinmetallen. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 3-14
- BEYER, J.-M., F. ZEREINI et al. (1999): Platinkonzentrationen in Staubproben aus Frankfurt am Main und Umgebung. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 131-145
- BÖCKER, J. (1997 a): Chromatografie – Instrumentelle Analytik mit Chromatografie und Kapillarelektrophorese. Würzburg, Vogel-Verlag
- BÖCKER, J. (1997 b): Spektroskopie. Würzburg, Vogel-Verlag
- BRUNOLD, C., A. RÜEGSEGGGER et al. (1996): Stress bei Pflanzen. Bern-Stuttgart-Wien, Verlag Paul Haupt
- CUBELIC, M., R. PECERONI et al. (1997): „Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallmissionen in Böden.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 9 (5): 249-258
- DINTER, S. und K. MORITZ (1987): Untersuchung zur Schnittgutbeseitigung. Bergisch Gladbach, BAST: 1-28
- DIRKSEN, F., F. ZEREINI et al. (1999): PGE-Konzentrationen in Böden entlang der Autobahn

- A 45 und A 3 im Vergleich zu Böden im Einflussbereich der Edelmetall verarbeitenden Industrie in Hanau. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 161-169
- DOMESLE, R. (1996): Katalytische Reinigung von Kraftfahrzeug-Abgasen. Edelmetall-Emissionen Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projektträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“
- ECKHARDT, J.-D. und J. SCHÄFER (1999): Pflanzenverfügbarkeit, Boden-Pflanze-Transfer. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 229-238
- EDER, K. und M. KIRCHGEßNER (1996): Metabolische Dosis-Wirkungsbeziehung verschiedener Pt-Verbindungen bei wachsenden, graviden und lactierenden Ratten (VPT 04). Edelmetall-Emissionen, Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projektträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“
- ESCHNAUER, H. R. (1999): Schadstoff-Verminderung in Kfz-Abgasen durch Regelung des Kraftstoff-Gemisches mit der Lambda-Abgas-Sonde. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 107-116
- EYER, P. (1994): Gasförmige Verbindungen. Lehrbuch der Toxikologie. H. MARQUARDT und S. G. SCHÄFER. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag. 1: 550-570
- FARAGO, M. E. (1996): „Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom.“ *Fresenius J Anal Chem* 354: 660-663
- GIFHORN, A. und R. MEYER-PITROFF (1998): „Einfluss Abgas-spezifischer Parameter auf die N₂O-Bildung am Pd/Rh-Katalysator.“ *MTZ motortechnische Zeitschrift* 59 (6): 378-383
- GOLWER, A. und F. ZEREINI (1998): „Anreicherung anorganischer Stoffe in Sedimenten eines Versickerungsbeckens der Bundesautobahn A 3 bei Frankfurt am Main.“ *Straße und Autobahn* (4): 189-199
- GREENWOOD, N. N. und A. EARNSHAW (1988): *Chemie der Elemente*. Weinheim, VCH – Verlag Chemie
- HEES, T., B. WENCLAWIAK et al. (1998): „Distribution of PGE in environmental and clinical matrices.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5 (2): 105-111
- HEINRICH, E., G. SCHMIDT et al. (1996): „Determination of Platin-Group-Elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of dicomasy and INAA.“ *Fresenius J Anal Chem* 354: 883-885
- HELMERS, E. (1997): „Platinum emission rate of automobiles with catalytic converters.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 4 (2): 100-103
- HELMERS, E. und K. KÜMMERER (1999): „Anthropogenic platinum fluxes: quantification of sources and sinks, and outlook.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 6 (1): 29-36
- HELMERS, E. und N. MERGEL (1997): „Platin in belasteten Gräsern – Anstieg der Emissionen aus PKW-Abgaskatalysatoren.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 9 (3): 147-148
- HELMERS, E., N. MERGEL et al. (1994): „Platin in Klärschlammasche und an Gräsern.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 6 (3): 130-134
- HELMERS, E., M. SCHWARZER et al. (1998): „Comparison of palladium and platinum in environmental matrices: palladium pollution by automobile emissions?“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5 (1): 44-50
- HERPERTZ, S. und B. KRIEGER (1999): Untersuchungen zur Schnittgut-Verwertung Teil IV. Bergisch Gladbach, Bundesanstalt für Straßenwesen
- ELSENHANS, A. F. und E. WIBERG (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, Walter de GRUYTER
- HOUGHTON, J. (1997): *Globale Erwärmung*. Berlin, Springer
- INACKER, O. und R. MALESSA (1996): Experimental-Studie zum Austrag von Platin aus Automobil-Abgaskatalysatoren (VPT 03). Edelmetall-Emissionen, Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projektträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“

- KAISER, T., W. SCHWARZ et al. (1998): Platingruppenelemente. Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotenzials. L. Verlag. Berlin: 1-31
- KLÜPPEL, D., N. JAKUBOWSKI et al. (1999): Platin-Speziation in pflanzlichen Material mittels HPLC-ICP-MS. Emissionen von Platinmetallen-Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer
- KÖNIG, H. P., R. F. HERTEL et al. (1992): „Determination of Platinum Emissions from a Three-Way-Catalyst-Equipped Gasoline Engine.“ *Atmospheric Environment* 26A (5): 741-745
- KÜMMERER, K. (1999): Relevanz von Platinemissionen durch Krankenhäuser. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 191-203
- LASCHKA, D. et al. (1999): Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Immissionen. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 181-189
- LASCHKA, D., T. STRIEBEL et al. (1996): „Platin im Regenabfluss einer Straße.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 8 (3): 124-129
- LÜLLMANN, H., K. MOHR et al. (1996): Taschenatlas der Pharmakologie. Stuttgart, Thieme-Verlag
- LUSTIG, S. (1997): Platinum in Environment – Car-Catalyst Emitted Platinum: Transformation Behaviour in Soil and Accumulation in Plants (Speciation Investigations). Dissertation an der Univ. München, Herbert Utz Verlag Wissenschaft
- LUSTIG, S., R. SCHIERL et al. (1997): „Platin in Umweltkompartimenten: Deposition, Verteilung sowie Bedeutung für den Menschen und sein Arbeitsnetz – Stand und Forschungsbedarf.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 9 (3): 149-152
- LUSTIG, S., S. ZANG et al. (1997): „Influence of micro-organisms on the dissolution of metallic platinum emitted by automobile catalytic converters.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 4 (3): 141-145
- MARQUARDT, H. und S. G. SCHÄFER (1994): Grundzüge der Toxikologie. Lehrbuch der Toxikologie. H. MARQUARDT und S. G. SCHÄFER. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag. 1: 1-4
- NACHTIGALL, D., H. KOCK et al. (1996): „Platinum solubility of a substance designed as a model for emission of automobile catalytic converters.“ *Fresenius J Anal Chem* (354): 742-746
- PEICHL, L., M. WÄBER et al. (1994): „Schwermetallmonitoring mit der Standardisierten Graskultur im Untersuchungsgebiet München – Kfz-Verkehr als Antimonquelle?“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 6 (2): 63-69
- PUCHELT, H., J.-D. ECKERHARDT et al. (1995): Texte und Berichte zum Bodenschutz – Einträge von Platingruppenelementen (PGE) aus Kfz-Abgas-Katalysatoren in straßennahe Böden. Karlsruhe, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: 15
- RANKENBURG, K. und F. ZEREINI (1999): Verteilung und Konzentration von Platingruppenelementen (PGE) im Boden entlang der Autobahn Frankfurt-Mannheim. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 205-214
- REICHEL, F.-X. (1997): Taschenatlas der Toxikologie. Stuttgart, Thieme-Verlag
- ROSNER, G. und R. MERGET (1999): Abschätzung des Gesundheitsrisikos von Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 293-313
- SCHÄFER, S. G., B. ELSENHANS et al. (1994): Metalle. Grundzüge der Toxikologie. H. MARQUARDT und S. G. SCHÄFER. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag. 1: 504-549
- SCHUSTER, M., M. SCHWARZER et al. (1999): Bestimmung von Palladium in Umweltkompartimenten. Emissionen von Platinmetallen-Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 55-66
- SKERSTUPP, B. und H. URBAN (1999): Zur Löslichkeit und Speziesumwandlung von Platin aus Abgaskatalysatoren durch Huminsäuren. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 249-258

- STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie – eine Einführung in die Chemie der wässrigen Lösungen. Stuttgart, Teubner Verlag
- WÄBER, M., L. PEICHL et al. Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Emissionen im Untersuchungsgebiet München mit dem Verfahren der standardisierten Graskultur. München, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz und Wasserforschung: 1-13
- WOKAUN, A. (1999): Erneuerbare Energien. Stuttgart, Teubner-Verlag
- ZEREINI, F. (1997): Zur Analytik der Platingruppenelemente (PGE) und ihrer geochemischen Verteilungsprozesse in ausgewählten Sedimentgesteinen und anthropogen beeinflussten Umweltkompartimenten Westdeutschlands. Aachen, Shaker Verlag
- ZEREINI, F., F. DIRKSEN et al. (1998): „Sources of Anthropogenic Platinum-Group Elements (PEG): Automotive Catalysts versus PGE-Processing Industries.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5 (4): 223-230
- ZEREINI, F. und A. GOLWER (1999): Geochemisches Verhalten von Platinmetallen aus Autoabgaskatalysatoren in Sedimenten und im Wasser aus einem Versickerbecken. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 259-266
- ZEREINI, F., B. SKERSTRUPP et al. (1997): „Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations.“ *The Science of the Total Environment* (206): 137-146
- ZEREINI, F. und H. URBAN (1999): Anwendung der Nickelsulfid-Dokimasie zur Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) in Umweltmaterialien mittels Graphitrohr-AAS. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 97-104