

Programm Lebensgrundlage Umwelt
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Zwischenbericht anlässlich des
Statusseminars des BWPLUS am 28.2. und 1.3.2001 im
Forschungszentrum Karlsruhe

**Aufnahme und Anreicherung KFZ-bürtiger Platingruppenelemente
durch Fische, ihre Endoparasiten und Muscheln**

Bernd Sures, Sonja Zimmermann: Zoologisches Institut I, Ökologie-Parasitologie, Universität
Karlsruhe, Kornblumenstr. 13, 76128 Karlsruhe

Förderkennzeichen: BWB 99013

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des
Landes Baden-Württemberg gefördert

Aufnahme und Anreicherung KFZ-bürtiger Platingruppenelemente durch Fische, ihre Endoparasiten und Muscheln

Förderkennzeichen (BWB 99013)

Bernd Sures, Sonja Zimmermann: Zoologisches Institut I, Ökologie-Parasitologie, Universität Karlsruhe, Kornblumenstr. 13, 76128 Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Aufnahme und Anreicherung der KFZ-bürtigen Platingruppenelemente (PGE) Pt, Pd und Rh durch aquatische Tiere wurde an Dreikantmuscheln sowie an Aalen und Barben einschließlich ihrer Darmparasiten untersucht. Hierzu wurden die Testorganismen in Wasser mit Straßenstaub einer stark befahrenen Straße oder mit Autokatalysatormaterial über mehrere Wochen exponiert. Im Rahmen dieses Projektes konnte erstmalig nachgewiesen werden, daß alle drei Metalle durch aquatische Organismen aufgenommen und angereichert werden. Dabei fand sich für Pd die höchste Bioverfügbarkeit, gefolgt von Pt und Rh. Weiterhin geht aus unseren Untersuchungen hervor, daß natürliche Wasserinhaltsstoffe die Aufnahme der PGE durch die Muscheln erhöhen. Nachweisbare PGE-Konzentrationen in den nicht exponierten Kontrollmuscheln, die dem Freiland entnommen wurden, zeigen die zunehmende Bedeutung dieser Metallemissionen für die Biosphäre.

Summary

The uptake and accumulation of the traffic related platinum group elements (PGE) Pt, Pd and Rh by the aquatic fauna was investigated. Zebra mussels as well as eel and barbel, both infected with intestinal parasites, were maintained in water containing either road dust or ground catalytic converter material. These exposure studies revealed that all three catalyst emitted metals were accumulated by aquatic organisms. The highest bioavailability was found for Pd followed by Pt and Rh. Presence of humic substances in the water enhances the uptake of metals by the mussels. Interestingly, also some of the unexposed animals contained PGE concentrations above the detection limit. This demonstrates the increasing relevance of traffic related metals for the biosphere.

1 Einleitung

Die Platingruppenelemente (PGE) Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rh) werden mit dem Ziel die Emissionen an Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden zu verringern, als katalytisch wirksame Metalle in Autoabgaskatalysatoren eingesetzt. Diese Abgasreinigung ist jedoch mit dem Eintrag der Katalysatormetalle in die Umwelt verbunden. Dies zeigen sowohl Motorstandversuche (z.B. ARTELT et al., 2000) als auch Freilanduntersuchungen an Straßenstäuben, Böden (z.B. ECKHARDT et al., 2000; HUTCHINSON et al., 2000; MESSERSCHMIDT et al., 2000) und Pflanzen (z.B. DIETL et al., 2000; HELMERS & MERGEL, 1997). Neben dem Eintrag in die terrestrische Umwelt gelangen die PGE mit dem Wind und dem Abflußwasser der Straßen auch in aquatische Ökosysteme, wo sie sich im Sediment anreichern (GOLWER & ZEREINI, 1998; RAUCH & MORRISON, 1999). Eine wesentliche Voraussetzung für die Einschätzung der Umweltrelevanz dieser Edelmetalle ist die Klärung der Bioverfügbarkeit für Flora und Fauna. Während an terrestrischen Pflanzen bereits erste Expositionsversuche mit Straßenstaub (SCHÄFER et al., 1998; LUSTIG & SCHRAMMEL, 2000) durchgeführt wurden, bezogen sich bisherige Untersuchungen zur PGE-Aufnahme durch Tiere überwiegend auf lösliche Pt-Verbindungen. In Bezug auf die aquatische Fauna nehmen z.B. Oligochaeten (VELTZ et al., 1994), Wasserasseln (RAUCH & MORRISON, 1999) und Zebraquärlinge (JOUHAUD et al., 1999) Pt nach Exposition mit löslichen Pt-Salzen auf. Demgegenüber liegen zur Bioverfügbarkeit von KFZ-emittiertem Pt in aquatischen Ökosystemen bisher nur Ergebnisse vor, die im Rahmen dieses Projektes erzielt wurden (SURES & ZIMMERMANN, 2000; SURES et al., 2001). Zusätzlich sind neben Pt auch Pd und Rh in den Katalysatoren enthalten, zu deren Bioverfügbarkeit für die Fauna bisher ebenfalls fast nichts bekannt ist. Neuerdings ersetzt die Katalysatorindustrie zunehmend Pt durch Pd, weshalb Pd verstärkt in den Vordergrund umweltanalytischer Untersuchungen treten wird. Eine kürzlich entwickelte Analysemethode (MESSERSCHMIDT et al., 2000) ermöglicht die zuverlässige Bestimmung von Pd in Umweltproben im ng/kg-Bereich (SURES et al., 2001).

Ziel des vorliegenden Projektes ist es, die Aufnahme und Anreicherung KFZ-bürtiger PGE durch aquatische Tiere zu untersuchen. Hierzu wurden Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und Fische eingesetzt, die sich für Untersuchungen zur Bioakkumulation von Schwermetallen gut eignen (SURES et al., 1999a; ZIMMERMANN et al., 1999a). Da Fische unter natürlichen Bedingungen mit einer Vielzahl von Parasiten befallen sind (SURES et al., 1999b), von denen sich ihrerseits speziell intestinale Würmer als effektive Akkumulationsindikatoren erwiesen haben (SURES et al., 1999a), wurden auch die Darmparasiten der Fische auf eine Anreicherung der Edelmetalle untersucht. Neben dem Wirt-Parasit-System Aal (*Anguilla anguilla*) - *Paratenuisentis ambiguus* wurden Barben (*Barbus barbus*), die mit *Pomphorhynchus laevis* infiziert waren, exponiert und anschließend die PGE-Anreicherung in verschiedenen Fischgeweben und den Würmern untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Expositionsversuche

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über einige der durchgeführten Expositionsversuche. Während der Exposition wurden in regelmäßigen Zeitabständen Wasserproben entnommen und Temperatur, Leitfähigkeit (LF) und pH-Wert des Hälterungswassers bestimmt (siehe Tab. 1). Da biogene Wasserinhaltsstoffe wie z.B. Huminstoffe die Löslichkeit der PGE im Wasser erhöhen können (BOWLES et al., 1995) und sich dies wiederum auf die Bioverfügbarkeit auswirken kann, wurden neben den Versuchsansätzen mit Leitungswasser auch einige Parallelansätze mit huminstoffreichem Wasser angesetzt. Parallel zu den Ansätzen mit Straßenstaub und zerriebenen Katalysatormaterial werden zur Zeit vergleichbare Expositionen mit löslichen PGE-Salzen durchgeführt.

Tab. 1: Übersicht über die Versuchsgruppen und Angabe der Wasserparameter ($\bar{X} \pm SD$)

Gruppe	Organismus	Medium ¹	Exposition ²	Dauer [w]	Temp. [°C]	LF [µS/cm]	pH-Wert
DKoLW	<i>D. polymorpha</i>	LW	-	26	11,5 ± 0,5	753 ± 165	8,2 ± 0,3
DSSLW	<i>D. polymorpha</i>	LW	SSD	26	8,3 ± 0,8	691 ± 127	8,4 ± 0,2
DKoHW	<i>D. polymorpha</i>	HW	-	26	8,0 ± 0,6	552 ± 234	8,1 ± 0,2
DSSHW	<i>D. polymorpha</i>	HW	SSD	26	8,7 ± 1,0	329 ± 37	8,4 ± 0,2
AKo	<i>A. anguilla</i> & <i>P. ambiguus</i>	LW	-	6	18,3 ± 1,2	632 ± 16	8,5 ± 0,0
AKatE	<i>A. anguilla</i> & <i>P. ambiguus</i>	LW	Kat E	6	18,0 ± 0,7	624 ± 17	8,4 ± 0,0
AKatD	<i>A. anguilla</i> & <i>P. ambiguus</i>	LW	Kat D	6	17,9 ± 0,7	618 ± 12	8,6 ± 0,0
BKo	<i>B. barbuis</i> & <i>P. laevis</i>	LW	-	4	12,9 ± 3,5	2570 ± 52	8,0 ± 0,2
BKatD	<i>B. barbuis</i> & <i>P. laevis</i>	LW	Kat D	4	12,6 ± 3,4	2570 ± 41	8,2 ± 0,3

¹: LW: Exposition in Leitungswasser des Karlsruher Trinkwasserversorgungsnetzes, HW: Exposition in huminstoffreichem Wasser aus dem Abfluß des Hohlohsees, Nordschwarzwald

²: SSD: 100 g/l Straßensediment vom Durlacher Tor (Karlsruhe), entspricht einer berechneten PGE-Konzentration von 24,4 µg/l Pt, 2,9 µg/l Pd, 2,6 µg/l Rh; Kat: 200 mg/l geriebenes Katalysatormaterial, entspricht einer berechneten PGE-Konzentration: Engelhard-Katalysator (E): 996 µg/l Pd, 72 µg/l Pt, 72 µg/l Rh und Degussa-Katalysator-Mischung (D): 236 µg/l Pd, 236 µg/l Pt, 94 µg/l Rh

Die Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) stammten aus dem Mondsee (Österreich). Nach der Exposition wurden die Muscheln zur Entleerung des Darms für 3 Tage in unkontaminiertes Wasser überführt. Nach erfolgter Präparation des Weichgewebes wurde das Muschelfleisch gefriergetrocknet und bis zur Aufbereitung bei Raumtemperatur gelagert.

Für die Exposition der Aale (*Anguilla anguilla*) wurden Freilandtiere aus der Weser verwendet, die mit dem Acanthocephalen *Paratenuisentis ambiguus* infiziert waren. Die Exposition erfolgte in belüfteten 100 l Aquarien mit Innenfiltern, so daß für eine gleichmäßige Durchmischung des Wasserkörpers gesorgt war. Nach Ablauf der Expositionszeit wurden die Aale getötet und Gewebeproben von Muskulatur, Darm, Leber und Niere sowie die Darmparasiten entnommen (ZIMMERMANN et al., 1999b). Die Lagerung der Proben erfolgte bis zur Aufbereitung bei -20°C.

Die Barben (*Barbus barbus*) stammten aus der Donau in der Nähe von Budapest (Ungarn) und waren mit dem Acanthocephalen *Pomphorhynchus laevis* infiziert. Die Exposition der Barben erfolgte ausschließlich mit Katalysatormaterial in Leitungswasser. Ansonsten entsprachen die Versuchsbedingungen denen der Aal-Exposition.

2.2 Probenvorbereitung und Analytik

2.2.1 Bestimmung von Pt und Rh mittels HR-ICP-MS

Wasser

Je 20 ml Hälterungswasser wurden über einen Cellulose-Nitrat Filter (Porengröße 0,45 µm, Sartorius) filtriert, mit 20 µl HNO₃ (65 %, suprapur, Merck) angesäuert und bis zur Messung bei Raumtemperatur gelagert. Die Wasserproben wurden unverdünnt am ICP-MS (Axiom, VG Elemental) analysiert. Die Messung von ¹⁰³Rh erfolgte im hochauflösenden Modus ($m/\Delta m \approx 9000$), während für die Detektion von ¹⁹⁴Pt, ¹⁹⁵Pt bzw. ¹⁹⁶Pt eine Auflösung von $m/\Delta m \approx 400$ gewählt wurde. Zur Ermittlung der Pt-Konzentration wurden die Ergebnisse der 3 Pt-Isotope gemittelt. Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels Standardaddition. Die Nachweisgrenze berechnete sich als dreifache Standardabweichung des Reagenzienblindwertes, der sich durch wiederholte Messungen von bidestilliertem Wasser ergab (NWG: Pt = 0,9 ng/l, Rh = 0,4 ng/l).

Aalgewebe

Die verschiedenen Gewebeproben wurden mittels Mikrowellenaufschluß in Lösung gebracht. Hierzu wurde maximal 300 mg Frischsubstanz mit 1,3 ml HNO₃ (65%, suprapur, Merck) und 2,5 ml H₂O₂ (30%, suprapur, Merck) aufgeschlossen und die Aufschlußlösung mit bidestilliertem Wasser auf ein Volumen von 5 ml gebracht (ZIMMERMANN et al., in press). Vor der ICP-MS Messung wurde die Probelösung 1:4 mit bidestilliertem Wasser verdünnt. Die Pt- und Rh-Detektion erfolgte entsprechend der Bestimmung der Wasserproben. Für die Pt-Quantifizierung wurden aufgrund spektraler Interferenzen bei ¹⁹⁶Pt nur die Isotope ¹⁹⁴Pt und ¹⁹⁵Pt herangezogen.

Auch hier kam die Methode der Standardaddition zum Einsatz. Die analytische Nachweisgrenze (NWG_{BW}) berechnete sich als dreifache Standardabweichung der Meßwerte von Blindaufschlußlösungen, die aus Aufschlüssen ohne die Zugabe von Probesubstanz resultieren (NWG_{BW} : Pt = 0,7 ng/l, Rh = 0,2 ng/l).

2.2.2 Bestimmung von Pt und Rh mittels adsorptiver Voltammetrie

Da die adsorptive Voltammetrie eine vollständig mineralisierte, möglichst nitratfreie Meßlösung verlangt, wurde bis zu 0,4 g gefriergetrocknetes Muschelweichgewebe bzw. 0,6 g frisches Barbengewebe mittels Hochdruckaufschluß (HPA) mit einem Gemisch aus 4 ml HNO_3 (65%, subboiled) und 0,5 ml HCl (12 M, suprapur, Merck) in Lösung gebracht und anschließend die in der Aufschlußlösung verbleibende Salpetersäure abgeraucht. Die voltammetrische Bestimmung von Pt bzw. Rh erfolgte nach ALT et al. (1994 & 2000).

2.2.3 Bestimmung von Pd

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

3 Ergebnisse

3.1 Löslichkeit KFZ-bürtiger PGE in Wasser

Die Analyse des Hälterungswassers aus der Muschelexposition mit Straßenstaub zeigte, daß sich Pt aus dem Straßensediment löst (Tab. 2). Die Löslichkeit betrug 0,02-0,05 %. Auch die Löslichkeit von Pt aus dem Katalysatormaterial lag mit 0,03 % in diesem Bereich. Die mittlere Pt-Konzentration im Hälterungswasser des „AKatD“-Ansatzes zeigte mit 60 ± 14 ng/l einen deutlichen Anstieg gegenüber der Kontrolle ($1,5 \pm 0,4$ ng/l). Im Gegensatz dazu konnte weder

bei der Exposition mit Straßenstaub noch mit Katalysatormaterial eine Zunahme der Rh-Konzentration im Hälterungswasser gegenüber der Kontrolle festgestellt werden.

Tab. 2: Pt-Gehalte im Hälterungswasser der Muschelexposition mit Straßenstaub

Gruppe	Pt [ng/l]	
	1. Woche	26. Woche
D KoLW	< NWG ¹	< NWG
D SSLW	8	12
D KoHW	1	< NWG
D SSHW	8	4

¹: NWG = 0,9 ng/l

3.2 Aufnahme der PGE durch Muscheln

Die Elementgehalte im Weichgewebe von *D. polymorpha* nach 26wöchiger Exposition mit Straßenstaub sind in Abbildung 1 dargestellt. Sowohl im Leitungswasser als auch im huminstoffreichen Moorwasser wiesen die exponierten Muscheln gegenüber den Kontrolltieren deutlich höhere PGE-Gehalte auf. Trotz der im Straßenstaub relativ niedrigen Pd-Gehalte, wurden die höchsten Elementgehalte im Muschelgewebe für Pd nachgewiesen, gefolgt von Pt und Rh. Für alle drei PGE fanden sich die höchsten Konzentrationen in den exponierten Muscheln aus dem Moorwasser. Somit liegt ein Einfluß des Hälterungswassers auf die Metallaufnahme vor. Die nicht exponierten Kontrollmuscheln wiesen sowohl für Pt als auch für Pd Metallgehalte oberhalb der Nachweisgrenzen auf.

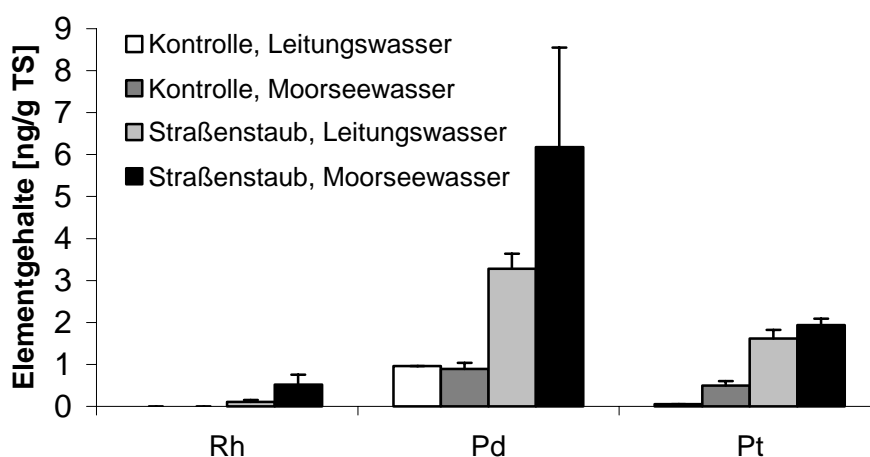


Abb. 1: PGE-Gehalte im Weichgewebe von *Dreissena polymorpha* nach 26wöchiger Exposition mit Straßenstaub (Gehalte im Straßenstaub: Rh: 26 ng/g, Pd: 29 ng/g, Pt: 244 ng/g)

3.3 Aufnahme der PGE durch Fische und ihre Endoparasiten

Nach 6wöchiger Exposition der Aale in Wasser mit zerriebenem Katalysatormaterial zeigten die Rh- und Pt-Gehalte in der Niere und der Leber der Fische keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle (vgl. Abb. 2). Im Gegensatz dazu übertrafen die Pd-Werte beider Organe aus dem „AKatE“-Ansatz mit über 100 ng/g (FG) sehr deutlich diejenigen der Kontrolle (< 0,5 ng/g).

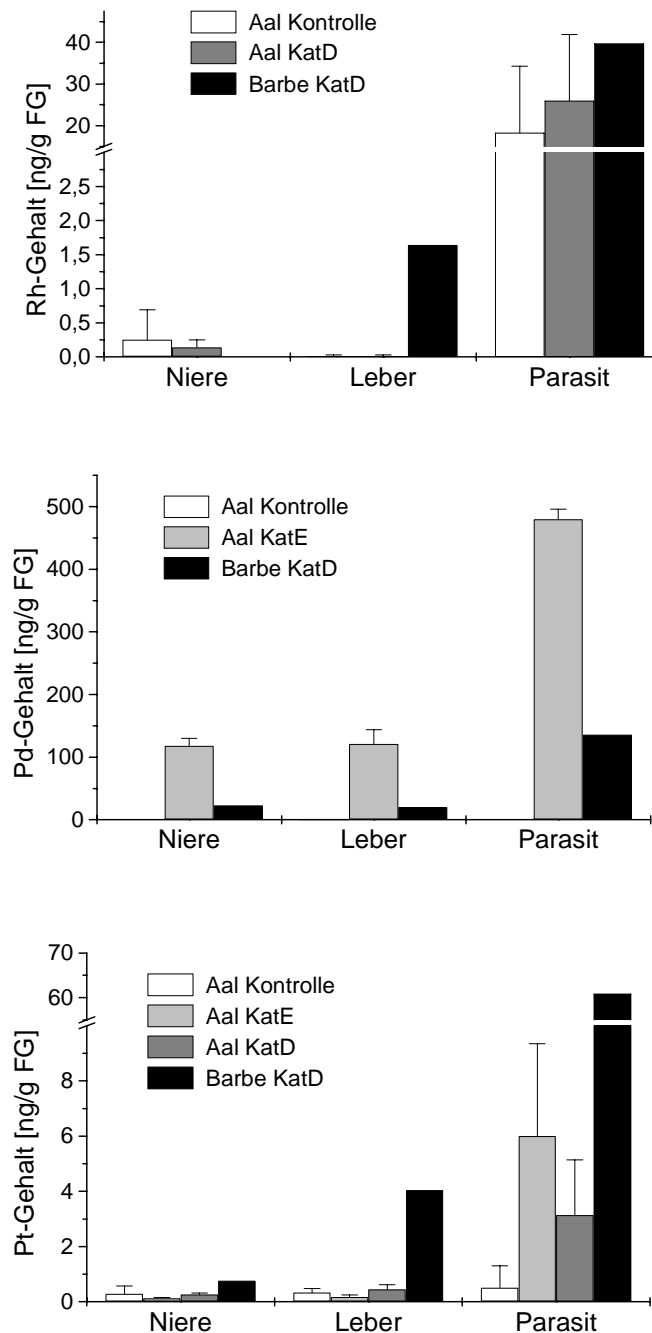


Abb. 2: PGE-Gehalte in Niere und Leber des Aals bzw. der Barbe und deren Darmparasiten *P. ambiguus* bzw. *P. laevis* nach Exposition mit Katalysatormaterial (vgl. Tab. 1). Da bei der Barbenexposition bisher nur jeweils eine Stichprobe von Niere, Leber und Parasit analysiert wurde, können z.Z. noch keine Standardabweichungen angegeben werden.

Bei allen untersuchten Aalen wurden in den Darmparasiten, verglichen mit den verschiedenen Wirtsgeweben, die höchsten PGE-Konzentrationen nachgewiesen (Abb. 2). In Muskulatur und Darmwand konnte keines der drei PGE nachgewiesen werden. Somit ergab sich nach steigenden PGE-Konzentrationen geordnet, folgende Metallverteilung im Wirt-Parasit-System: Muskel, Darm < Niere, Leber < Parasiten. Der Aalparasit *P. ambiguus* wies etwa 50fach höhere Pt-Gehalte auf als das Wasser. Erste Ergebnisse der Exposition von Barben, die mit *P. laevis* infiziert waren, bestätigen sowohl die Metallverteilung als auch das hohe Anreicherungsvermögen der Acanthocephalen für alle drei Platinmetalle (Abb. 2). Obwohl das Katalysatormaterial „KatE“ nur etwa 14fach mehr Pd als Pt enthielt, waren die Pd-Gehalte verglichen mit den Pt-Werten in der Aalnieren mehr als 1000fach, in der Leber etwa 700fach und in den Parasiten etwa um Faktor 80 höher (Abb. 2). Im Gegensatz dazu fand sich bei der Barbenexposition das Pt/Rh-Verhältnis von 2,5 des „KatD“-Materials exakt in der Fischleber und annähernd auch in *P. laevis* wieder.

4 Diskussion und Ausblick

Die Löslichkeit des Pt aus dem Straßenstaub bzw. Katalysatormaterial von 0,02-0,05 % stimmt mit Ergebnissen aus vergleichbaren Untersuchungen überein (ZEREINI et al., 1997; SURES & ZIMMERMANN, 2000). In der Literatur wird für die Löslichkeit von Rh aus Autoabgaskatalysatormaterial bei einem pH von 5-8 ein Wert von 0,05 % angegeben (ZEREINI et al., 1997). In den Expositionsversuchen mit Straßenstaub und Katalysatormaterial konnte wahrscheinlich aufgrund der niedrigen Expositionskonzentrationen jedoch keine Erhöhung des Rh-Gehalts im Hälterungswasser gegenüber der Kontrolle festgestellt werden. Bezüglich der Löslichkeit von KFZ-emittiertem Pd liegen bisher keine Literaturangaben vor. CLAUS et al. (1999) postulierten anhand von Sedimentuntersuchungen, daß Pd in aquatischen Biotopen stärker chemisch mobil ist als Pt und Rh und daher in größerem Maße in die Biosphäre eintritt.

Die Bioverfügbarkeit von Pd aus dem Straßenstaub wurde bereits im Rahmen dieses Projektes an Aalen demonstriert (SURES & ZIMMERMANN, 2000; SURES et al., 2001). Weiterführend konnte nun auch die Aufnahme von Pt, Rh und Pd aus dem Straßenstaub in Muscheln nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich unter Berücksichtigung der Metallgehalte im Straßenstaub für Pd die höchste Bioverfügbarkeit, gefolgt von Pt und Rh. Weiterhin geht aus unseren Untersuchungen hervor, daß die Aufnahme der PGE in die Muscheln durch natürliche Wasserinhaltsstoffe erhöht wird. Der Einfluß von biogenen Stoffen auf die Bioverfügbarkeit der PGE sollte daher bei der Übertragung von Ergebnissen aus Laborstudien auf Freilandverhältnisse berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse der Fischexpositionen mit Katalysatormaterial bestätigen die unterschiedliche Bioverfügbarkeit der drei Metalle. Bezogen auf die Expositionskonzentration der PGE im Wasser (in ungelöster Form als Katalysatormaterial), wurde wiederum Pd am stärksten aufgenommen. Diese relativ hohe Verfügbarkeit von Pd für die Biosphäre (siehe auch SCHÄFER et al., 1998) ist vor allem aufgrund sich ändernder Edelmetallmischungsverhältnisse in den Autokatalysatoren von großer Bedeutung. Während bisher Pt den Hauptanteil in diesen Mischungen ausmachte, wird nun zunehmend Pt durch Pd substituiert. Somit sind steigende Pd-Emissionen zu erwarten. Die bisherigen PGE-Emissionen haben aber offensichtlich schon für einen derartigen Anstieg der bioverfügbaren Metallgehalte geführt, daß Pd und Pt in den als Kontrolle dienenden Muscheln nachgewiesen werden konnten. Die Muscheln stammten aus dem Mondsee in Österreich, dessen Ufer von vielbefahrenen Landstraßen und Autobahnen gesäumt sind. In einer zurückliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Autobahn anhand von Blei in Muscheln und Barschen bereits nachgewiesen (SURES et al., 1997). In einer Studie aus Schweden konnten RAUCH & MORRISON (1999) in Wasserasseln aus Kanälen in Göteborg bis zu 12 µg/g (TS) Pt nachweisen. Folglich ergibt sich aus den bisherigen Befunden die Notwendigkeit, im Rahmen einiger Freilandprojekte die Akkumulation von PGE an ausgewählten aquatischen Standorten in der Biosphäre zu erfassen.

Die Verteilung von Pt, Pd und Rh im Fisch ist vergleichbar mit derjenigen anderer Schwermetalle wie z.B. Pb und Cd (SURES et al., 1999a; ZIMMERMANN et al., 1999a). Weitere Parallelen zu anderen Schwermetallen zeigen sich auch in der starken Metallanreicherung durch die Darmparasiten (SURES et al., 1999a; ZIMMERMANN et al., 1999a). Die PGE-Gehalte beider untersuchten Acanthocephalen-Arten lagen in allen Versuchsansätzen erheblich höher, verglichen mit den Wirtsgeweben. Da Süßwasserfische kein Wasser trinken und Schwermetalle aus dem Wasser im wesentlichen über die Kiemen aufnehmen (HOFER & LACKNER, 1995), werden die Darmparasiten hauptsächlich über den Fischkörper an die PGE gelangen. Hierbei spielen wahrscheinlich die Gallensäuren des Wirtsfisches, die Schwermetalle komplexieren können, eine große Rolle (SURES & SIDDALL, 1999). Aus der PGE-Anreicherung in den Parasiten kann somit auf eine Metallaufnahme durch den Fisch geschlossen werden, selbst wenn die PGE-Gehalte im Fisch unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Der Einsatz von intestinalen Fischparasiten als Akkumulationsindikatoren für Kontaminationen in aquatischen Ökosystemen wurde von SURES et al. (1999a) bereits für „konventionelle“ Schwermetalle vorgeschlagen. Aufgrund ihres hohen Anreicherungsvermögens stellen die Fischacanthocephalen auch für die PGE sehr vielversprechende Bioindikatoren dar, da die Umweltkonzentrationen verglichen mit anderen Schwermetallen in der Regel noch niedriger sind.

Die noch laufenden Expositionsversuche mit unterschiedlichen, löslichen PGE-Verbindungen versprechen weiterführende Erkenntnisse zur Metallaufnahme und Bioakkumulation im aquatischen Organismus und zur Verteilung der Edelmetalle im Fischkörper.

5 Literatur

ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., FLEISCHER, M., SCHALLER, K.-H. (1994): Platin. S. 187 – 205. – In: ANGERER, J., SCHALLER, K. H. (eds.) Analysis of hazardous substances in biological materials, Vol. 4 VCH Weinheim Germany.

ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., ANGERER, J., GÜNDEL, J., MEYER, A., SCHRAMMEL, P. (2000): Rhodium. - In ANGERER, J., SCHALLER, K.-H. (Hrsg.) Analysen in biologischem Material, B. 2, WILEY-VCH Weinheim.

ARTELT, S., LEVSEN, K., KÖNIG, H.-P., ROSNER, G. (2000): Engine test bench experiments to determine platinum emissions from three-way catalytic converters. S. 33 - 44. – In: ZEREINI, F. & ALT, F. (eds.).

BOWLES, J. F. W., GIZE, A. P., VAUGHAN, D. J., NORRIS, S. J. (1995): Organic controls on platinum-group element (PGE) solubility in soils: initial data. - Chron. Rech. Min. **520**, 65 – 73.

CLAUS, T., ZEREINI, F., URBAN, H. (1999): Verteilung und Konzentration von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien entlang der Bundesautobahn A 5 (Akm 459 - Akm 524). S. 147 - 159. - In: ZEREINI, F. & ALT, F. (Hrsg.) Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. Springer-Verlag, Berlin.

DIETL, C., LASCHKA, D., WÄBER, M., PEICHL, L. (2000): Biomonitoring of platinum immissions from motor vehicles. S. 65 – 71. – In: ZEREINI, F., ALT, F. (eds.).

ECKHARDT, J.-D., SCHÄFER, J., PUCHELT, H., STÜBEN, D. (2000): Environmental PGE contamination in Southwest Germany. S. 47 – 55. – In: ZEREINI, F., ALT, F. (eds.).

GOLWER, A., ZEREINI, F. (1998): Einflüsse des Straßenverkehrs auf rezente Sedimente – Langzeituntersuchungen an einem Versickerbecken bei Frankfurt am Main. – Geol. Jb. Hessen **126**, 47 – 70.

HELMERS, E., MERGEL, N. (1997): Platin in belasteten Gräsern: Anstieg der Emissionen aus PKW-Abgaskatalysatoren. Erster Trend aus direkten Umweltmessungen (1992-1995). - UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **9**, 147 - 148.

HOFER, R., LACKNER, R. (1995): Fischtoxikologie. – 164 S. Fischer Verlag, Jena, Stuttgart.

- HUTCHINSON, E. J., FARAGO, M. E., SIMPSON, P. R. (2000): Changes in platinum concentrations in soils and dusts from UK cities. S. 57 – 64. - In: ZEREINI, F., ALT, F. (eds.).
- JOUHAUD, R., BIAGIANTI-RISBOURG, S., ARSAC, F., VERNET, G. (1999): Effets du platine chez *Brachydanio rerio* (Téléostéen, Cyprinidé). I. Toxicité aiguë: bioaccumulation et histopathologie intestinales. - J. Appl. Ichthyol. **15**, 41 - 48.
- LUSTIG, S., SCHRAMEL, P. (2000): Platinum bioaccumulation in plants and overview of the situation for palladium and rhodium. S. 95 - 104. – In: ZEREINI, F., ALT, F. (eds.).
- MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A., ALT, F., KLOCKENKÄMPER, R. (2000): Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. - Analyst **125**, 397 – 399.
- RAUCH, S., MORRISON, G. M. (1999): Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. – Sci. Total Environ. **235**, 261 – 268.
- SCHÄFER, J., HANNKER, D., ECKHARDT, J.-D., STÜBEN, D. (1998): Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. - Sci. Total Environ. **215**, 59 - 67.
- SURES, B., SIDDALL, R. (1999): *Pomphorhynchus laevis*: the intestinal acanthocephalan as a lead sink for its fish host, chub (*Leuciscus cephalus*). - Exp. Parasitol. **93**, 66 – 72.
- SURES, B., ZIMMERMANN, S. (2000): Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Toxizität der Platingruppenelemente Pt, Pd und Rh in aquatischen Organismen. - Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BW-PLUS am 1. und 2. März 2000 im Forschungszentrum Karlsruhe, WEB-Seite: <http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2000/ZBerBWBOE99008.pdf>
- SURES, B., SIDDALL, R., TARASCHEWSKI, H. (1999a): Parasites as accumulation indicators of heavy metal pollution. – Parasitol. Today **15**, 16 – 21.
- SURES, B., TARASCHEWSKI, H., RYDLO, M. (1997): Intestinal fish parasites as heavy metal bioindicators: a comparison between *Acanthocephalus lucii* (Palaeacanthocephala) and the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. **59**, 14 – 21.
- SURES, B., KNOPF, K., WÜRTZ, J., HIRT, J. (1999b). Richness and diversity of parasite communities in European eels *Anguilla anguilla* of the River Rhine, Germany, with special reference to helminth parasites. - Parasitology **119**, 323-330.
- SURES, B., ZIMMERMANN, S., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A., ALT, F. (2001): First report on the uptake of automobile catalyst emitted Palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. – Environ. Pollut. **113**, 341-345.
- VELTZ, I., ARSAC, F., BOUILLOT, J., COLLERY, P., HABETS, F., LECHENAULT, H., PAICHELER, J. C., VERNET, G. (1994): Ecotoxicological study of platinum using an experimental food chain. Preliminary results. S. 241-245. – In: COLLERY, P., POIRIER, L. A.,

LITTLEFILED, N. A., ETIENNE, J. C. (eds.) Metal Ions in Biology and Medicine. John Libbey, Eurotext, Paris.

ZEREINI, F., ALT, F. (2000): Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. – 308 S. Springer-Verlag Berlin.

ZEREINI, F., SKERSTUPP, B., ALT, F., HELMERS, E., URBAN, H. (1997): Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. - Sci. Total Environ. **206**, 137 - 146.

ZIMMERMANN, S., SURES, B., TARASCHEWSKI, H. (1999a): Experimental studies on lead accumulation in the eel specific endoparasites *Anguillicola crassus* (Nematoda) and *Paratenuisentis ambiguus* (Acanthocephala) as compared with their host, *Anguilla anguilla*. - Arch. Environ. Contam. Toxicol. **37**, 190 - 195.

ZIMMERMANN, S., SURES, B., TARASCHEWSKI, H. (1999b): Schwermetallanreicherung bei parasitischen Würmern in Abhängigkeit von verschiedenen Umweltfaktoren - ein Beitrag zum Einsatz von Endoparasiten als Bioindikatoren für den aquatischen Lebensraum. S. 335 – 340. - In: OEHLMANN, J. & MARKERT, B. (Hrsg.): Ökotoxikologie - ökosystemare Ansätze und Methoden. ecomed Verlag, Jena.

ZIMMERMANN, S., MENZEL C.M, BERNER, Z., ECKHARDT, J.-D., STÜBEN, D., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., TARASCHEWSKI, H., SURES, B. (in press): Trace analysis of platinum in biological samples: a comparison between high resolution ICP-MS and adsorptive cathodic stripping voltammetry following different digestion procedures. - Anal. Chim. Acta.

Danksagung

Unser Dank gilt den Herren J. Messerschmidt, A. von Bohlen und Dr. F. Alt vom Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die Voltammetrie und die TXRF-Analysen. Die massenspektrometrischen Messungen (HR-ICP-MS) wurden uns dankenswerter Weise durch Frau Prof. Dr. D. Stüben sowie durch die Herren Dr. Z.A. Berner, Dr. J.-D. Eckhardt und C.M. Menzel, Institut für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe ermöglicht. Weiterhin sei den Herren Dr. R. Pawlak, Engelhard Technologies GmbH, Nienburg/Weser und Dr. R. Domesle, Degussa AG, Hanau, für die freundliche Überlassung von geriebenem Katalysatormaterial für die Expositionsversuche gedankt. Bei der praktischen Durchführung halfen Frau C. Sonntag und Herr F. Thielen (Zoologie I, Universität Karlsruhe) sowie Herr Dr. F. Baska (Budapest, Ungarn).