

Programm Lebensgrundlage Umwelt
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars
des BWPLUS am 26. und 27. Februar 2002
im Forschungszentrum Karlsruhe

Welche Bedeutung haben Platingruppenelemente im Vergleich zu anderen Kfz-emittierten Schwermetallen?

Bernd Sures, Sonja Zimmermann

Zoologisches Institut I, Ökologie-Parasitologie, Universität Karlsruhe

Förderkennzeichen: BWB 99013

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

Welche Bedeutung haben Platingruppenelemente im Vergleich zu anderen Kfz-emittierten Schwermetallen?

Förderkennzeichen (BWB 99013)

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

Zusammenfassung

Um die Bedeutung der Kfz-bürtigen Platingruppenelemente (PGE) Pt, Pd und Rh für die Biosphäre einschätzen zu können, wurde die PGE-Akkumulation in Dreikantmuscheln mit der Anreicherung anderer Schwermetalle verglichen. Der Konzentrationsfaktor (CF) nahm in der Reihenfolge $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Pb} > \text{Sb} > \text{Fe} > \text{Pt} > \text{Rh}$ ab. Pd zeigte gegenüber dem essentiellen Metall Fe einen um Faktor 10 höheren CF und übertraf das Anreicherungsvermögen des ehemals Kfz-relevanten Pb. Die starke Aufnahme von Pd konnte zudem durch experimentelle Arbeiten mit Barben demonstriert werden. Das Ausmaß der PGE-Anreicherung ist entscheidend von Wasserinhaltsstoffen abhängig. Sowohl EDTA als auch Huminstoffe erhöhen durch Komplexbildung die Lipophilie der PGE und könnten damit die Metallanreicherung in Organismen verstärken. Die Bedeutung organischer PGE-Komplexe für die Akkumulation der Metalle sowie die Sonderrolle von Pd werden diskutiert.

Summary

Accumulation of the traffic related platinum group elements (PGE) Pt, Pd and Rh in the Zebra mussel was compared with that of other common heavy metals. The concentration factors (CF) decreased in the following order: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Sb} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Pt} > \text{Rh}$. The CF of Pd was 10 times higher than that of the essential element Fe and exceeded that of the former traffic related Pb. A higher bioaccumulation of Pd compared with Pt and Rh was also found in exposure studies using barbel. The degree of PGE uptake depends on the presence of complexing agents in the water. The lipid solubility of these metals was enhanced by the presence of EDTA and humic substances. The significance of organic PGE complexes and the hitherto unrecognized exceptional position of Pd are discussed.

1 Einleitung

Die in Autokatalysatoren enthaltenen Platingruppenelemente (PGE) Pt, Pd und Rh werden mit dem Abgas emittiert (PALACIOS et al., 2000) und oberflächennah deponiert. Ein Teil der PGE gelangt mit dem Wind und über das Straßenabflußwasser in aquatische Ökosysteme, wo sich die Metalle im Sediment anreichern (z.B. RAUCH & MORRISON, 1999). Mit den in den letzten Jahren zunehmenden PGE-Kontaminationen in der Umwelt (Zereini & Alt, 2000) stellt sich die Frage nach der Bioverfügbarkeit der Edelmetalle. Im Rahmen des hier vorliegenden Projektes konnte bereits in Expositionsversuchen die Aufnahme und Akkumulation Kfz-bürtiger PGE durch aquatische Tiere nachgewiesen werden (vgl. SURES & ZIMMERMANN, 2000 & 2001; SURES et al., 2001, 2002; ZIMMERMANN et al., 2002a). Um die Bedeutung der PGE für die Biosphäre besser einschätzen zu können, wurde nun weiterführend die PGE-Akkumulation mit derjenigen anderer Elemente wie z.B. dem essentiellen Cu, Fe und Zn und dem ehemals Kfz-relevanten Pb verglichen. Zudem wurde die PGE-Verteilung in verschiedenen Geweben von Barben (*Barbus barbus*), die mit Parasiten infiziert waren, untersucht.

Natürliche Wasserinhaltsstoffe wie z.B. Huminstoffe können die Löslichkeit der PGE im Wasser ebenso beeinflussen (z.B. LUSTIG et al., 1998) wie deren Aufnahme durch die Biosphäre (ZIMMERMANN et al., 2002a). Neben den natürlichen Komplexbildnern stehen auch anthropogen ausgebrachte Wasserinhaltsstoffe (z.B. EDTA) im Verdacht, einen Einfluß auf die Metallaufnahme durch aquatische Organismen zu besitzen. Durch die Bildung von Organo-Metall-Komplexen ist z.B. eine erhöhte Passage der PGE durch die Lipiddoppelschicht der Zellmembran denkbar. Der Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (K_{OW}) ist ein Maß für die Lipidlöslichkeit eines Stoffes und wird häufig zur Einschätzung der Bioakkumulation insbesondere bei organischen Verbindungen eingesetzt (SCHÜÜRMAN & MARKERT, 1998). In Anlehnung an den K_{OW} wurde daher in der vorliegenden Arbeit der Einfluß von verschiedenen Komplexbildnern auf den Transfer der PGE aus der wäßrigen Phase in die Lipidphase untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Expositionsversuch mit *Dreissena polymorpha*

Die Aufnahme und Anreicherung Kfz-bürtiger PGE und anderer Schwermetalle aus dem Straßenstaub wurde an Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) untersucht (vgl. SURES & ZIMMERMANN, 2000 & 2001; ZIMMERMANN et al., 2002a). Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Versuchsgruppen und die Hälterungsbedingungen. Nach der Exposition wurden die

Muscheln zur Entleerung des Darms für 2 Tage in unkontaminiertes Wasser überführt (vgl. RODITI & FISHER, 1999). Nach erfolgter Präparation des Weichgewebes wurde das Muschelfleisch gefriergetrocknet und bis zur Aufbereitung bei Raumtemperatur gelagert.

Tab. 1: Exposition von *Dreissena polymorpha* und Angabe der Wasserparameter ($\bar{X} \pm SD$)

Medium ¹	Exposition ²	Dauer [w]	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [µS/cm]	pH-Wert
LW	-	26	11,5 ± 0,5	753 ± 165	8,2 ± 0,3
LW	SSD	26	8,3 ± 0,8	691 ± 127	8,4 ± 0,2
HW	-	26	8,0 ± 0,6	552 ± 234	8,1 ± 0,2
HW	SSD	26	8,7 ± 1,0	329 ± 37	8,4 ± 0,2

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 partikulären PGE-Konzentration von 24,4 µg/l Pt, 2,9 µg/l Pd, 2,6 µg/l Rh

2.2 Expositionsversuch mit *Barbus barbus* und *Pomphorhynchus laevis*

Um die organspezifische Anreicherung und Verteilung der PGE zu erfassen, wurden Barben mit zerriebenem Katalysatormaterial in Leitungswasser exponiert. Die Fische waren mit dem Darmparasiten *Pomphorhynchus laevis* infiziert, der in die Metalluntersuchungen einbezogen wurde. Die Versuchsparameter sind in Tab. 2 dargestellt. Im Anschluß an die Exposition wurden die Barben getötet und Proben von Kieme, Muskel, Leber, Niere und Darm sowie die Acanthocephalen entnommen. Die Lagerung der Proben bis zur Messung erfolgte bei -26°C in 25 ml Polystyrolgefäßen.

Tab. 2: Übersicht über die Versuchsgruppen und Angabe der Wasserparameter ($\bar{X} \pm SD$)

Gruppe	Organismus	n Fische	Exposition ¹	Dauer [w]	Temp. [°C]	LF [µS/cm]	pH-Wert
Kontrolle	<i>B. barbus</i> & <i>P. laevis</i>	3	-	4	12,9 ± 3,5	2570 ± 52	8,0 ± 0,2
Exponiert	<i>B. barbus</i> & <i>P. laevis</i>	5	Kat	4	12,6 ± 3,4	2570 ± 41	8,2 ± 0,3

¹: Kat: 200 mg/l zerriebenes Katalysatormaterial, entspricht theoretisch einer gelösten PGE-Konzentration von 71 ng/l Pd, 71 ng/l Pt, 28 ng/l Rh (vgl. JARVIS et al., 2001; SURES & ZIMMERMANN, 2001)

2.3 Octanol-Experiment

Der Transfer von in Wasser gelösten Platinmetallen in die Lipid-Phase wurde in Anlehnung an den K_{OW} untersucht. Die Versuchsgruppen sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Jede Gruppe bestand aus 7 Parallelansätzen. Die wässrige Phase (7 ml), die 200 µg Pt, Rh (aus Einzelelement-ICP-Standardlösungen, 1000 µg/ml in 20% HCl, Alfa, Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe) bzw. Pd (aus AAS-Standardlösung, 1000 µg/ml in 20% HCl, Alfa, Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe) und entsprechende Komplexbildner enthielt (vgl. Tab. 3), wurde mit 3 ml 1-Octanol (>99,5%, Riedel-de Haën, Seelze) überschichtet und 2 Wochen lang geschüttelt, um eine Gleichgewichtseinstellung zu garantieren. Anschließend wurde der PGE-Gehalt im Octanol mit elektrothermaler Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt (vgl. ZIMMERMANN et al., 2002b).

Tab. 3: Übersicht über die Versuchsansätze

Gruppe	Lösungsmittel	Zusatz von Komplexbildnern	
		Komplexbildner	Konzentration in der wässrigen Phase
Kontrolle	Bidestilliertes Wasser ¹	-	-
EDTA	Bidestilliertes Wasser	EDTA ⁴	0,2 mol/l
LW	Leitungswasser ²	-	-
HW	Huminstoffreiches Wasser ³	-	-
LWGalle	Leitungswasser	Fischgalle ⁵	10 % (v/v)

¹: Das Wasser wurde mit HCl bzw. NaOH auf pH = 4 eingestellt.

²: Wasser aus dem Karlsruher Trinkwasserversorgungsnetz, pH = 7

³: Wasser aus dem Abfluß des Hohlohsees bei Kaltenbronn, Nordschwarzwald, pH = 4

⁴: Ethylendiamintetraessigsäure, p.a., Roth, Karlsruhe

⁵: gesammelt aus Aalen; die PGE-Gehalte der Gallenflüssigkeit lagen unterhalb der Nachweisgrenze

2.4 Probenvorbereitung und Analytik

PGE-Analytik

Die Straßenstaub- und Gewebeproben der Muscheln und Barben wurden mittels Hochdruckaufschluß in Lösung gebracht. Die anschließende Pt- und Rh-Bestimmung erfolgte voltammetrisch nach ALT et al. (1994 & 2000) und ZIMMERMANN et al. (2001). Die Pd-Bestimmung wurde entsprechend des Verbundverfahrens von MESSERSCHMIDT et al. (2000) durchgeführt (SURES et al., 2001). Dabei wird Pd nach selektiver Reduktion in Quecksilber angereichert und anschließend mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF) bestimmt.

Analyse ausgewählter Schwermetalle

Die Bestimmung der Gehalte weiterer Schwermetalle (Ag, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb und Zn) in den Gewebeproben erfolgte in Anlehnung an SURES et al. (1999). Hierzu wurden ca. 60 mg Trockensubstanz mit einem Mikrowellenaufschluß unter Verwendung von HNO_3 in Lösung gebracht und anschließend die Metallgehalte mittels Quadrupol-ICP-MS ermittelt (ZIMMERMANN et al., 2002a). Die Metallgehalte im Straßenstaub wurden mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse bestimmt (vgl. KRAMAR, 1997).

3 Ergebnisse

3.1 Expositionsversuch mit *Dreissena polymorpha*

Die Pt-, Pd- und Rh-Konzentrationen des für die Exposition eingesetzten Straßenstaubs lagen bei 244 ± 44 ng/g, 29 ± 1 ng/g und 26 ± 6 ng/g. Die TXRF-Analyse ergab folgende Metallgehalte: 18 ± 1 mg/g (Fe), 275 ± 23 µg/g (Zn), 101 ± 20 µg/g (Cu), 53 ± 3 µg/g (Pb), 15 ± 4 µg/g (Sb), $0,9 \pm 0,3$ µg/g (Ag), $0,7 \pm 0,3$ µg/g (Cd).

Sowohl im Leitungswasser als auch im Moorseewasser nahmen die Muscheln die PGE sowie die Elemente Ag, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb und Zn aus dem Straßenstaub auf, wobei in huminstoffreichem Wasser mit Ausnahme von Sb und Zn die Metallgehalte der exponierten Muscheln höher waren als in Leitungswasser (Abb. 1).

Um das Akkumulationsvermögen von *D. polymorpha* für die Edelmetalle mit dem anderer Schwermetalle zu vergleichen, wurden Konzentrationsfaktoren ($\text{CF} = (\text{c}_{\text{exponierte Muscheln}} - \text{c}_{\text{Kontrollmuscheln}}) / \text{c}_{\text{Straßenstaub}}$) berechnet. Der CF nahm in folgender Reihenfolge ab (vgl. Abb. 2):

Leitungswasser: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Pb} > \text{Sb} > \text{Fe} > \text{Pt} > \text{Rh}$

Huminstoffreiches Wasser: $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Sb} > \text{Fe} > \text{Rh} > \text{Pt}$

Von den PGE zeigte Pd den höchsten CF. Das Anreicherungsvermögen von Pd lag im Bereich der essentiellen Elemente Cu, Fe und Zn und war deutlich höher verglichen mit den konventionellen Kfz-bürtigen Metallen Pb und Sb.

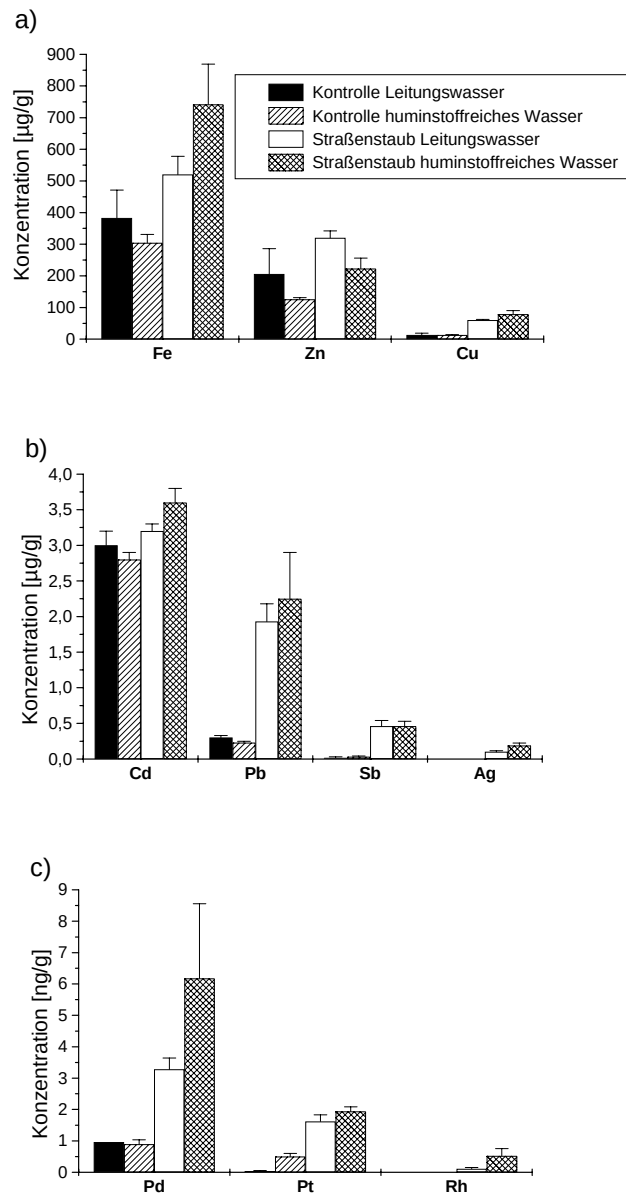


Abb. 1: Elementgehalte (a-c) in *D. polymorpha* (Trockensubstanz) nach 26wöchiger Exposition mit Straßenstaub

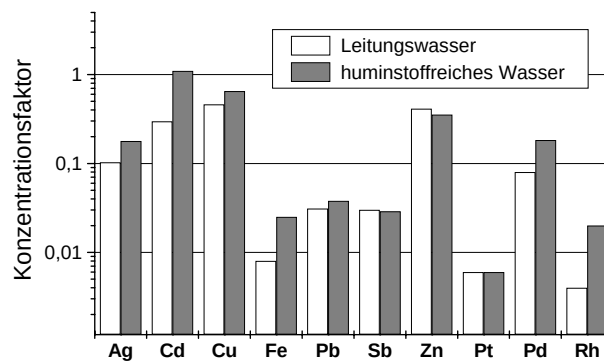


Abb. 2: Konzentrationsfaktoren ($CF = (c_{\text{exponierte Muscheln}} - c_{\text{Kontrollmuscheln}}) / c_{\text{Straßenstaub}}$) ausgewählter Metalle für *D. polymorpha*

3.2 Expositionsversuch mit *Barbus barbus* und *Pomphorhynchus laevis*

Die Ergebnisse zur Aufnahme von Pt, Pd und Rh zeigen (Abb. 3), daß alle drei Metalle durch die Fische und ihre Acanthocephalen aufgenommen und angereichert werden.

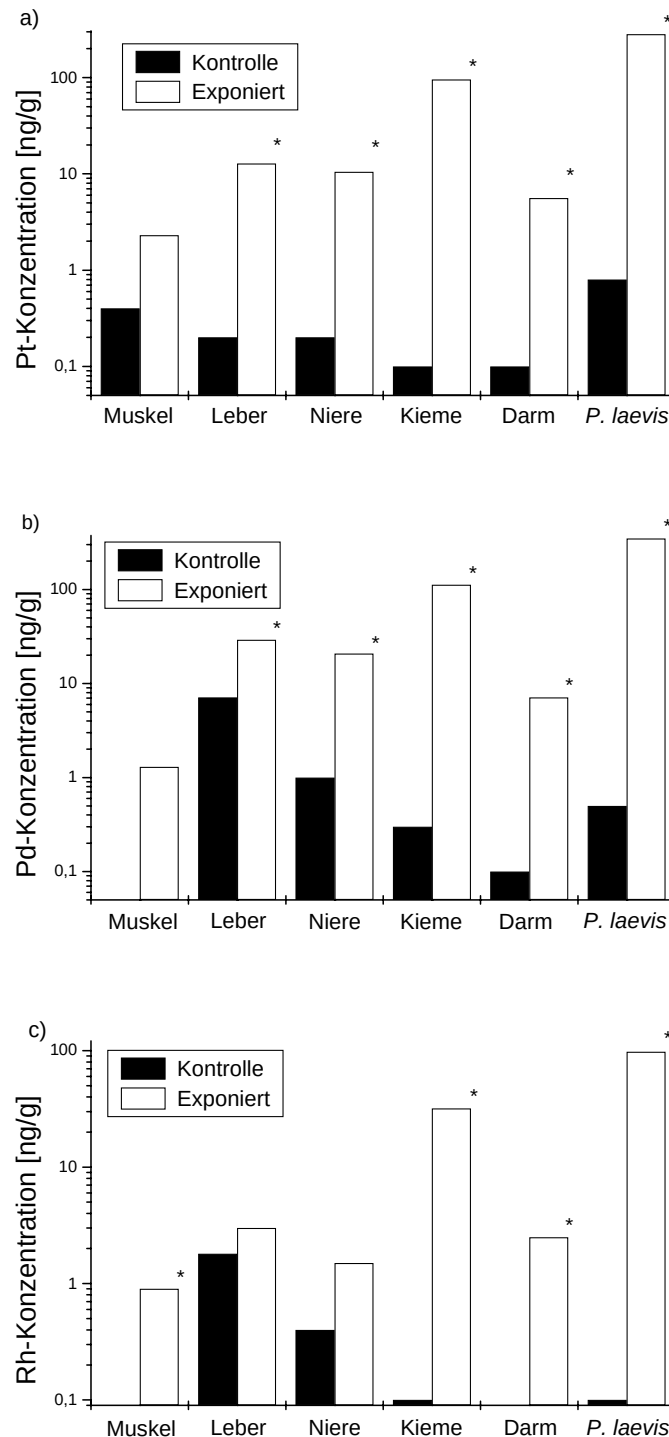


Abb. 3: Logarithmische Darstellung der Pt- (a), Pd- (b) und Rh-Konzentrationen (c) in verschiedenen Geweben von Barben und in *P. laevis* nach Exposition mit zerriebenem Katalysatormaterial (*: signifikante Unterschiede zwischen exponierter Gruppe und Kontrolle, U-Test, $p \leq 0,05$)

Darüber hinaus konnten alle drei Edelmetalle – zumindest in einigen Geweben – auch bei den nicht-exponierten Tieren nachgewiesen werden. Die stärkste Anreicherung der PGE fand sich in den Parasiten, gefolgt von der Kieme und der Leber der Barben, die Fischmuskulatur wies die geringsten Gehalte auf. Legt man die in Tab. 2 angegebenen PGE-Konzentrationen im Hälterungswasser zugrunde und subtrahiert zudem den Gehalt der Kontrolltiere von den Konzentrationen exponierter Gewebe, ergeben sich die folgenden Konzentrationsfaktoren für Pt, Pd und Rh: 30, 20 und 30 (Muskel); 80, 110 und 90 (Darm); 150, 280 und 40 (Niere); 180, 310 und 60 (Leber); 1350, 1600 und 1100 (Kieme) und 4000, 4900 und 4000 (*P. laevis*).

Dieser Vergleich zeigt, daß mit Ausnahme der Muskulatur in allen Fischgeweben sowie in den Würmern die Konzentrationsfaktoren für Pd am höchsten waren, gefolgt von Pt und Rh. Somit wird Pd deutlich stärker aufgenommen als die beiden anderen PGE.

3.3 Octanol-Experiment

In der Kontrolle betrug der PGE-Transfer aus der wäßrigen Phase in die Octanol-Phase 0,1% (Pt und Rh) und 1,4% (Pd). In Anwesenheit von EDTA stieg die Löslichkeit der PGE in Octanol signifikant (U-Test, $p \leq 0,01$) an (Abb. 4). Hier befand sich etwa 0,2% (Pt und Rh) bzw. 1,7% (Pd) der eingesetzten Metallmenge in der Lipidphase.

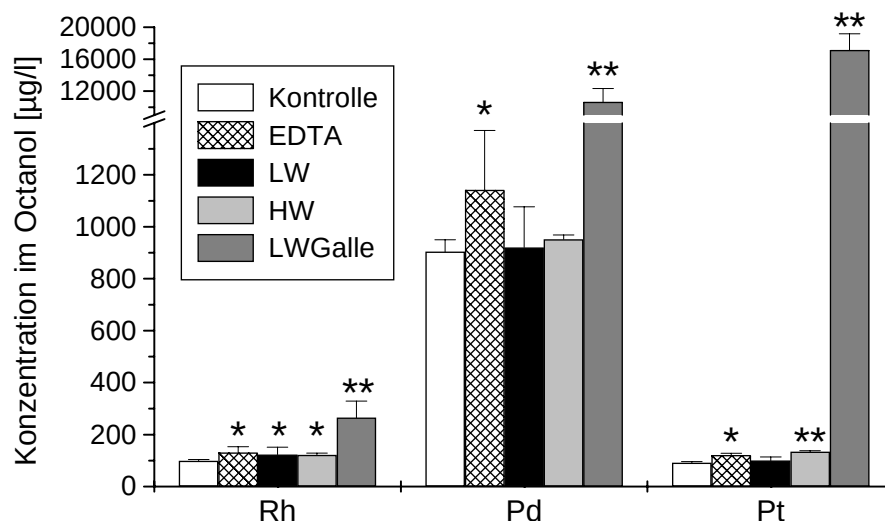


Abb. 4: PGE-Konzentration in der Octanol-Phase nach der Extraktion. LW: Leitungswasser, HW: huminstoffreiches Wasser, LWGalle: Leitungswasser mit 10% (v/v) Fischgalle. (*signifikant höher als die Kontrolle, ** signifikant höher als der "LW"-Ansatz; $p \leq 0,01$, U-Test)

Auch die Verwendung von Leitungswasser oder Moorseewasser führte zu einer leichten Erhöhung der mittleren Metallkonzentration im Octanol verglichen mit der Kontrolle (Abb. 4), die jedoch nur für Rh signifikant war (U-Test, $p \leq 0,01$). Der Vergleich zwischen dem „LW“-Ansatz und dem „HW“-Ansatz zeigte einen signifikant (U-Test, $p \leq 0,01$) höheren Pt-Transfer aus dem huminstoffreichen Wasser. Die höchsten PGE-Konzentrationen im Octanol waren beim „LWGalle“-Ansatz zu finden. Hier gingen etwa 0,4% (Rh), 16% (Pd) und 26% (Pt) der eingesetzten Metallmenge aus der wäßrigen Phase in die Lipidphase über. Mit Ausnahme des „LWGalle“-Ansatzes zeigte Pd in allen Versuchsansätzen die höchste Lipidlöslichkeit verglichen mit Pt und Rh.

4 Diskussion und Ausblick

Die Expositionsversuche mit *D. polymorpha* demonstrieren, daß alle drei PGE aus dem Straßenstaub von den Muscheln aufgenommen wurden. Bezogen auf die Metallkonzentration im Straßenstaub variierte die Anreicherung der verschiedenen Metalle in den Muscheln. Pd wurde deutlich stärker akkumuliert als Pt und Rh. Die Untersuchungen der Barben bestätigen die unterschiedlich ausgeprägte Anreicherung der Platinmetalle auch für Fische. Abgesehen von der Muskulatur findet sich in allen anderen Fischgeweben und den Parasiten ebenfalls Pd in den höchsten Konzentrationen. Zudem zeigt dieser Versuchsteil, daß das typische Verteilungsmuster von Metallen in Fischen (und ihren Parasiten) auch für die PGE zutrifft (vgl. SURES et al., 1999).

Die besondere Bedeutung, die Pd innerhalb der PGE zukommt, zeigt sich sehr deutlich an dem Vergleich der Aufnahmeraten der verschiedenen Straßenstaub-Metalle (Abb. 2). Die Konzentrationsfaktoren von Kfz-emittiertem Pd überschreiten bei weitem die anderer verkehrsbedingter Schwermetalle wie Pb und Sb und liegen zwischen den Werten, die für Spurenelemente (Cu, Fe, Zn) vorliegen. Diese vergleichsweise hohe Anreicherung von Pd in Tieren ist auch für Pflanzen zutreffend. Für verschiedene Gemüsepflanzen nahm der Boden-Pflanze-Transfer in der Reihenfolge $Pd > Pt \geq Rh$ ab, wobei Pd sogar einen höheren Transfer zeigte als Cu und Zn (SCHÄFER et al., 1998).

Die Aufnahme der im Straßenstaub enthaltenen Elemente wird durch huminstoffreiches Hälterungswassers beeinflusst. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die meisten Metalle im Straßenstaub (Ag, Cd, Cu, Fe, Pb, Pd und Rh) in huminstoffreichem Wasser von den Muscheln besser aufgenommen werden als in Leitungswasser. Im Gegensatz dazu konnte im Octanol-Experiment für die PGE im HW-Ansatz keine gegenüber dem LW-Ansatz bedeutsam erhöhte Lipidlöslichkeit festgestellt werden. Daraus könnte geschlossen werden, daß die Huminstoffe keinen

wesentlichen Einfluß auf die passive Aufnahme der PGE über die Zellmembran besitzen. Das in huminstoffreichem Wasser erhöhte Anreicherungsvermögen der Muscheln für diese Metalle ist daher eher auf einen besseren Übergang der Metalle aus dem Straßenstaub in den Wasserkörper und damit einer erhöhten Menge bioverfügbarer Metalle zurückzuführen (vgl. WOOD, 1996; LUSTIG et al., 1998). Ein weiterer Komplexbildner, der in natürlichen Gewässern anthropogen bedingt vorkommt, ist EDTA. Entsprechend ihres Einsatzes als Detergenz z.B. in Waschmitteln und Kosmetika, hat diese organische Säure sowohl lipophilen als auch hydrophilen Charakter. Mit Metallionen bildet EDTA starke Chelate. Die starke Metallbindung der EDTA kombiniert mit ihrer Lipidlöslichkeit erklärt den gegenüber der Kontrolle erhöhten Transfer der PGE aus der wäßrigen Phase in die Octanolphase. Die Anwesenheit von EDTA im Wasser dürfte somit zu einer Steigerung der PGE-Aufnahme durch den Testorganismus führen. Dies sollte in zukünftigen Expositionsversuchen mit Dreikantmuscheln untersucht werden.

In limnischen Gewässern werden Metalle aufgrund der osmotischen Verhältnisse im wesentlichen über die Kiemen aufgenommen. Ein weiterer Aufnahmepfad, der vor allem in terrestrischen Systemen überwiegt, ist die orale Aufnahme. Im Darmlumen sind Gallensäuren vorhanden, die mit Metallionen Komplexe bilden (FEROCI et al., 1996) und damit die Resorption von Schwermetallen steigern können (SURES & SIDDALL, 1999). Entsprechend ihrer Funktion (u.a. Emulgierung der Fette) zeigen die Gallensäuren wie die EDTA sowohl hydrophilen als auch lipophilen Charakter. Außerdem unterliegen diese organischen Säuren dem sogenannten enterohepatischen Kreislauf, d.h. sie werden nach Abgabe mit der Gallenflüssigkeit in das Darmlumen wieder überwiegend über die Darmwand resorbiert und über die Pfortader zur Leber, ihrem Produktionsort, zurücktransportiert. Aus dem Octanol-Experiment geht hervor, daß Gallensäuren den Transfer der PGE in die Lipidphase sehr stark gegenüber der Kontrolle erhöhen. Daraus läßt sich schließen, daß die Gallensäuren auch mit PGE-Ionen Komplexe bilden und damit wahrscheinlich die Passage durch das Darmepithel erleichtern.

Sowohl die Expositionsversuche als auch das Octanol-Experiment unterstreichen die Sonderstellung von Pd innerhalb der PGE. Bezüglich dieses Elements besteht jedoch ein großer Mangel an Daten zur Belastung der Umwelt, insbesondere der Fauna. Da PGE-Kontaminationen aber mittlerweile nicht mehr nur auf verkehrsreiche Regionen beschränkt sind, sondern durch ihr Auftreten in Grönlandeis-Proben bereits einen globalen Charakter erreicht haben (BARBANTE et al., 2001), sollte diese Thematik dringend verstärkte Beachtung finden. Aufgrund der starken Anreicherung der Metalle durch tierische Organismen sind neben Freilanduntersuchungen in erster Linie Studien zur Toxizität der PGE erforderlich.

5 Literatur

- ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., FLEISCHER, M., SCHALLER, K.-H. (1994): Platinum. 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.
- BARBANTE, C., VEYSSEYRE, A., FERRARI, C., van de VELDE, K., MOREL, C., CAPODAGLIO, G., CESCO, P., SCARPONI, G., BOUTRON, C. (2001): Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. – Environ. Sci. Technol. **35**, 835 – 839.
- FEROCI, G., FINI, A., FAZIO, G., ZUMAN, P. (1996): Effect of divalent transition metal ions on the aggregation of trihydroxy bile salts. - J. Colloid Interface Sci. **178**, 339 - 347.
- JARVIS, K.E., PARRY, S.J., PIPER, J.M. (2001): Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. - Environ. Sci. Technol. **35**, 1031-1036.
- KRAMAR, U. (1997): Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence. – J. Geochem. Explor. **58**, 73 – 80.
- LUSTIG, S., ZANG, S., BECK, W., SCHRAMMEL, P. (1998): Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. – Mikrochim. Acta **129**, 189 – 194.
- 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.
- PALACIOS, M. A., GÓMEZ, M. M., MOLDOVAN, M., MORRISON, G., RAUCH, S., McLEOD, C., MA, R., LASERNA, J., LUCENA, P., CAROLI, S., ALIMONTI, A., PETRUCCI, F., BOCCA, B., SCHRAMMEL, P., LUSTIG, S., ZISCHKA, M., WASS, U., STENBOM, B., LUNA, M., SAENZ, J. C., SANTAMARÍA, J., TORRENS, J. M. (2000): Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. – Sci. Total Environ. **257**, 1 – 15.
- RAUCH, S., MORRISON, G. M. (1999): Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. – Sci. Total Environ. **235**, 261 – 268.
- RODITI, H.A., FISHER, N.S. (1999): Rates and routes of trace element uptake in zebra mussels. – Limnol. Oceanogr. **44**, 1730-1749.

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.

SCHÜÜRMANN, G., MARKERT, B. (1998): Ecotoxicology: ecological fundamentals, chemical exposure, and biological effects. – 900 S. Wiley New York.

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., ZIMMERMANN, S. (2001): Aufnahme und Anreicherung KFZ-bürtiger Platingruppenelemente durch Fische, ihre Endoparasiten und Muscheln. - Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BW-PLUS am 28. Februar und 01. März 2001 im Forschungszentrum Karlsruhe, WEB-Seite: <http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2001/ZBerbw99013.pdf>

SURES, B., STEINER, W., RYDLO, M., TARASCHEWSKI, H. (1999): Concentrations of 17 elements in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*), in different tissues of perch (*Perca fluviatilis*), and in perch intestinal parasites (*Acanthocephalus lucii*) from the subalpine lake Mondsee (Austria). – Environ. Toxicol. Chem. **18**, 2574 - 2579.

SURES, B., ZIMMERMANN, S., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A. (2002): Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on Palladium. Ecotoxicology (in press)

SURES, B., ZIMMERMANN, S., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A., ALT, F. (2001): First report on the uptake of automobile catalyst emitted Palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. – Environ. Pollut. **113**, 341-345.

WOOD, S. A. (1996): The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). - Ore Geol. Rev. **11**, 1 – 31.

ZIMMERMANN, S., MENZEL, C. M., STÜBEN, D., TARASCHEWSKI H., SURES, B. (2002b): Ligand dependent lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh as a measure of bioaccumulation. – Aquat. Toxicol. (submitted)

ZIMMERMANN, S., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A., TARASCHEWSKI, H., SURES, B. (2002a): Bioavailability of traffic related platinum group elements (Pd, Pt, Rh) and 12 other heavy metals (Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb) for the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) following experimental exposure to water containing road dust. - Environ. Toxicol. Chem. (submitted)

ZIMMERMANN, S., MENZEL C.M, BERNER, Z., ECKHARDT, J.-D., STÜBEN, D., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., TARASCHEWSKI, H., SURES, B. (2001): 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. **439**, 203 – 209.

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

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. Das Octanol-Experiment wurde in Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. D. Stüben und Herrn C. Menzel (Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe) durchgeführt. Die massenspektrometrischen Messungen (Q-ICP-MS) wurden uns dankenswerter Weise durch Herrn W. Steiner (Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit, Karlsruhe) ermöglicht. Weiterhin sei Herrn Dr. U. Kramar (Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe) für die TXRF-Analysen des Straßenstaubs gedankt sowie den Herren Dr. R. Pawlak, Engelhard Technologies GmbH, Nienburg/Weser und Dr. R. Domesle, Degussa AG, Hanau, für die freundliche Überlassung von zerriebenem Katalysatormaterial.