

Programm Lebensgrundlage Umwelt  
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Zwischenbericht anlässlich des  
Statusseminars des BWPLUS am 1. und 2. März 2000 im  
Forschungszentrum Karlsruhe

**Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Toxizität der  
Platingruppenelemente Pt, Pd und Rh in aquatischen Organismen**

von

Bernd Sures, Sonja Zimmermann  
Zoologisches Institut I  
Ökologie-Parasitologie  
Universität Karlsruhe

Förderkennzeichen: BWBÖ 99008

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

# **Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Toxizität der Platingruppenelemente Pt, Pd und Rh in aquatischen Organismen**

Förderkennzeichen (BWBÖ 99008)

Bernd Sures, Sonja Zimmermann: Zoologisches Institut I, Ökologie-Parasitologie, Geb. 30.43, Universität Karlsruhe, 76128 Karlsruhe

## **Zusammenfassung**

Seit Beginn der 80iger Jahre werden in Deutschland durch den Einsatz von Autoabgaskatalysatoren in zunehmendem Umfang die katalytisch wirksamen Platingruppenelemente (PGE) Platin, Palladium und Rhodium emittiert. Jedoch ist bisher unklar, ob diese Metalle für die aquatische Biosphäre verfügbar sind, folglich aufgenommen und akkumuliert werden können. Ziel des hier vorgestellten Forschungsvorhabens ist es, mit verschiedenen aquatischen Organismen zunächst die Frage der Bioverfügbarkeit der Kfz-bürtigen PGE zu klären. Im Rahmen dieses Projektes konnte nun erstmalig nachgewiesen werden, dass das bisher aufgrund der schwierigen Spurenanalytik kaum untersuchte Pd bioverfügbar ist. Nach nur vierwöchiger Exposition von Aalen in Hälterungswasser mit Straßensediment (10 kg/100 l) fand sich in der Leber exponierter Aale eine mittlere Pd-Konzentration von  $0,18 \pm 0,05$  ng/g (FS). Sobald die z.Z. noch laufenden Expositionsversuche abgeschlossen sind, lässt sich auch für Pt und Rh die Frage der Bioverfügbarkeit quantifizieren und das Ausmaß der PGE Akkumulation einschätzen.

## **Summary**

Following the introduction of automobile catalysts in the middle of the 80<sup>th</sup> there is an increasing emission of the platinum-group-elements (PGE) platinum, palladium and rhodium. Still, it remains unclear if these metals are bioavailable for aquatic organisms and to which extent they become accumulated by the biosphere. To answer these questions experimental studies were conducted with aquatic animals maintained in water containing road dust (10 kg/100 l). Results from a four weeks exposure study revealed for the first time an uptake of automobile catalyst emitted Pd by European eels which showed a mean liver Pd concentration of  $0.18 \pm 0.05$  ng/g (wet weight). By the end of the present exposure studies also the bioavailability of Pt and Rh as well as the degree of the PGE accumulation will become clear.

### 1 Einleitung

Seit Beginn der 80iger Jahre werden in Deutschland verstärkt Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen eingesetzt, in denen die katalytisch wirksamen Platingruppenelemente (PGE) Pt, Pd und Rh enthalten sind. Beim Fahrbetrieb gelangen diese Edelmetalle in die Umwelt. Experimentelle Studien zum Austrag von Platin aus Kfz-Katalysatoren ergaben Emissionsraten von 9-124 ng/km für Dreiwegekatalysatoren des Monolithtyps (ARTELT et al., 1999). KÜMMERER (1999) berechnete für das Jahr 1996 in Deutschland eine verkehrsbedingte Pt-Gesamtemission von 187,2 kg. Aktuelle Untersuchungen an Straßensedimenten und straßen-nahen Böden zeigten, dass Kfz-bürtige PGE in steigendem Maße in die Umwelt eingetragen werden (ALT et al., 1997; ZEREINI et al., 1997a; HEES et al., 1998; ZEREINI & ALT, 1999, SCHÄFER et al., 1999). In Straßenstäuben z.B. aus dem Innenstadt-Bereich von Frankfurt wurden Spitzenwerte für Pt von 719 µg/kg gemessen (BEYER et al., 1999). CLAUS et al. (1999) analysierten im Straßenkehrgut der Bundesautobahn A5 PGE-Gehalte von bis zu 477 µg/kg Pt, 85 µg/kg Rh und 53 µg/kg Pd.

Die Kfz-emittierten PGE-haltigen Partikel werden mit dem Wind und über den Wasserpfad in der Umwelt verbreitet und treten in Kontakt mit der Biosphäre. Somit stellt sich die Frage der Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation dieser Edelmetalle. Bisherige Untersuchungen bezogen sich überwiegend auf terrestrische Ökosysteme unter spezieller Berücksichtigung von Pt. Anhand von Freilanduntersuchungen an terrestrischen Pflanzen, insbesondere Gräsern, lassen sich erhöhte Pt-Gehalte in der Nähe von stark befahrenen Straßen nachweisen (z.B. HELMERS & MERGEL, 1997; HEES et al., 1998; LASCHKA et al., 1999). Auch für Pd zeichnet sich eine vergleichbare Tendenz ab (SCHUSTER et al., 1999). Gewächshausexperimente zur Pflanzen-verfügbarkeit von PGE aus dem Straßenstaub zeigten, dass die Edelmetalle hohe Transferraten in die Pflanzen besitzen: Pt und Rh werden in der gleichen Größenordnung wie das essentielle Spurenelement Kupfer aufgenommen, Pd liegt sogar im Bereich der moderat mobilen Elemente wie Zn (SCHÄFER et al., 1998).

Neben dem Eintrag in die terrestrische Umwelt, gelangen PGE auch mit dem Regenabfluss-wasser in aquatische Ökosysteme, wo sie sich im Sediment anreichern. Freilanduntersuchungen an Gewässersedimenten im Stadtbereich von Göteborg (Schweden) ergaben z.B. Pt-Gehalte bis zu 2,2 ng/g (WEI & MORRISON, 1994). In Sedimentkernen eines Versickerbeckens an der Bundesautobahn A3 wurden PGE-Gehalte von bis zu 208 µg/kg Pt, 49 µg/kg Rh und 35 µg/kg Pd gemessen (GOLWER & ZEREINI, 1998). In wässrigen Systemen spielt die Löslichkeit dieser Metalle eine entscheidende Rolle für die Bioverfügbarkeit. Dabei können biogene Substanzen wie z.B. Huminstoffe die Löslichkeit von PGE erhöhen (WOOD et al., 1994; LUSTIG & SCHRAMEL, 1999). ZEREINI et al. (1997a) analysierten Wasserproben aus der Entwässerungs-

anlage der Bundesautobahn A5 und fanden darin 15-78 ng/l Platin. Untersuchungen an Straßenabflusswässern einer mit 16000 Kfz/Tag befahrenen Straße zeigten sogar Pt-Gehalte von bis zu 1,1 µg/l (LASCHKA et al., 1996). Im Vergleich dazu liegt die Pt-Grundbelastung des Regenwassers unter 0,2 ng/l (vgl. ALT et al., 1997). Demgegenüber existieren bisher keine Daten zur Bioverfügbarkeit und Anreicherung Kfz-bürtiger PGE in der aquatischen Biosphäre. Hier kann lediglich auf Laboruntersuchungen mit Modellsubstanzen zurückgegriffen werden. Nach Applikation hoher Dosen (0,05 – 10 µg/ml) löslicher Pt-, Rh- und Pd-Salze fanden sich die stärksten Metallanreicherungen in den Wurzeln der Wasserhyazinthe, *Eichhornia crassipes*, (FARAGO & PARSONS, 1994). Auch der Oligochaet *Lumbriculus variegatus* reicherte Pt nach experimenteller Exposition mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> an (VELTZ et al., 1994).

Bei den o.g. Studien fällt auf, dass sich der Großteil der Untersuchungen auf Pt konzentriert. Arbeiten, die sich mit der Analytik von Pd beschäftigen sind hingegen sehr rar, was eine Konsequenz der schwierigen Spurenanalytik dieses Metalls ist (MESSERSCHMIDT et al., in press). Die heute gängige Methode der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) kann für die Pd-Analytik nicht problemlos zum Einsatz gebracht werden, da hierbei verschiedene spektrale Interferenzen auftreten (BEGEROW & DUNEMANN, 1996). Diese können durch den Einsatz von hochauflösender ICP-MS (HR-ICP-MS) vermieden werden, so dass die Bestimmung von Pd in vergleichsweise geringen Mengen biologischer Proben möglich wird. Daneben ist eine zuverlässige Pd Bestimmung in biologischen Proben durch den Einsatz von Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF) nach Abtrennung und Anreicherung von Pd in Quecksilber möglich (MESSERSCHMIDT et al., in press). Die Notwendigkeit einer selektiven Pd-Analytik ist in jüngster Zeit in steigendem Maße durch die Umstellung der Katalysatormetalle gegeben: während bisher größtenteils Pt als katalytisch aktive Substanz in den Autoabgaskatalysatoren enthalten war, wird neuerdings hauptsächlich Pd (ca. 90 %) verarbeitet (persönliche Mitteilung Pawlak, Engelhard; Domesle, Degussa). Somit resultiert zukünftig eine zunehmende Pd Emission in die Umwelt.

Im Rahmen dieses Projektes werden erstmalig Expositionsstudien durchgeführt, die die Frage der Bioverfügbarkeit Kfz-bürtiger PGE für die aquatische Fauna untersuchen. Besonderes Augenmerk liegt hierbei zunächst auf der Bestimmung von Pd in den exponierten Tieren. Da der Anwesenheit biogener Stoffe für die Löslichkeit von PGE im Wasser eine große Bedeutung zukommt, soll auch der Einfluss von natürlichem huminstoffreichem Wasser auf die Bioverfügbarkeit von Pt, Pd und Rh für die aquatische Fauna betrachtet werden.

## **2 Material und Methoden**

### **2.1 Expositionsversuche**

Als Testorganismen werden der Europäische Aal (*Anguilla anguilla*) und die Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*) eingesetzt (vgl. Tabelle 1).

#### ***Anguilla anguilla***

Der Aal ist eine sehr weitverbreitete, anpassungsfähige Fischart, die selbst in stark belasteten Gewässern vorkommt und sich als Testorganismus für Untersuchungen zur Bioakkumulation von Schwermetallen gut eignet (GUNKEL, 1994; ZIMMERMANN et al., 1999). Tagsüber gräbt sich der Aal meist in den Gewässerboden ein, so dass er in nahem Kontakt mit dem Sediment steht, in dem Schwermetalle angereichert vorliegen. Die Exposition der Aale erfolgt in belüfteten 100 l Aquarien mit Innenfiltern entweder in Leitungswasser des Karlsruher Trinkwasserversorgungsnetzes oder in Wasser aus dem Abfluss des Hohlohsees bei Kaltenbronn im Schwarzwald (vgl. Tab. 1), das sich durch einen sehr hohen Huminstoffgehalt auszeichnet. Als Expositionsquelle wird entweder Straßenstaub oder geriebenes Autoabgaskatalysatormaterial eingesetzt. Der Filterbetrieb und die Belüftung sorgen für eine gleichmäßige Durchmischung des Wasserkörpers, zudem wird das am Beckenboden abgesetzte Sediment wöchentlich aufgewirbelt. In regelmäßigen Abständen werden Wasserproben entnommen und Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert des Hälterungswassers bestimmt (siehe Tab. 1). Nach Ablauf der Expositionszeiten (vgl. Tab. 1) werden die Aale getötet, Gewebeproben von Muskulatur, Kieme, Leber, Niere und Blut entnommen (ZIMMERMANN et al. 1999) und bis zur Probenaufbereitung bei -20°C gelagert.

#### ***Dreissena polymorpha***

Durch ihre hohe Filtrationsrate kann die Dreikantmuschel verschiedene Schwermetalle in hohen Konzentrationen anreichern (SUREN et al., 1999) weshalb sie auch als Akkumulationsindikator für Schwermetallkontaminationen in der aquatischen Umwelt eingesetzt wird (GUNKEL, 1994). Ihr Anreicherungsvermögen für PGE wird hier erstmalig untersucht. Die im Experiment eingesetzten Muscheln stammen aus dem Mondsee, Österreich. Die Hälterung der Muscheln erfolgt in belüfteten 10 l Aquarien in einer Kühlkammer bei ca. 8-12°C. Regelmäßig werden Wasserproben entnommen und Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert des Hälterungswassers überprüft (siehe Tab. 1). Nach 6monatiger Exposition werden die Muscheln zur Entleerung des Darms für 3 Tage in Leitungswasser überführt. Anschließend erfolgt die Präparation des Weichgewebes, das bis zur Probenaufbereitung bei -20°C gelagert wird.

Tab. 1: Übersicht über die Versuchsgruppen und Angabe der Wasserparameter ( $\bar{x} \pm SD$ )<sup>1</sup>

Gruppe	Organismus	Medium <sup>2</sup>	Exposition <sup>3</sup>	Dauer [w]	Temp. [°C]	LF [µS/cm]	pH-Wert
ASed 1	<i>A. anguilla</i>	LW	-	4	17,9 ± 0,9	611 ± 11	8,2 ± 0,2
ASed 2	<i>A. anguilla</i>	LW	SSS	4	17,8 ± 0,9	835 ± 132	8,5 ± 0,2
ASed 3	<i>A. anguilla</i>	HW	-	9	18,2 ± 0,9	512 ± 80	5,9 ± 1,1
ASed 4	<i>A. anguilla</i>	HW	SSS	9	17,8 ± 1,2	421 ± 50	8,1 ± 0,1
Kat 1	<i>A. anguilla</i>	LW	-	6	18,3 ± 1,2	632 ± 16	8,5 ± 0,0
Kat 2	<i>A. anguilla</i>	LW	Kat (E)	6	18,0 ± 0,7	624 ± 17	8,4 ± 0,0
Kat 3	<i>A. anguilla</i>	LW	Träger (E)	6	17,6 ± 0,8	623 ± 14	8,6 ± 0,0
Kat 4	<i>A. anguilla</i>	LW	Kat (D1)	6	17,1 ± 0,8	603 ± 11	8,6 ± 0,1
Kat 5	<i>A. anguilla</i>	LW	Kat (D2)	6	17,9 ± 0,7	618 ± 12	8,6 ± 0,0
Kat 6	<i>A. anguilla</i>	HW	Kat (D2)	6	18,0 ± 0,7	343 ± 17	8,1 ± 0,1
DSed 1	<i>D. polymorpha</i>	LW	-	26	11,5 ± 0,5	753 ± 165	8,2 ± 0,3
DSed 2	<i>D. polymorpha</i>	LW	SSD	26	8,3 ± 0,8	691 ± 127	8,4 ± 0,2
DSed 3	<i>D. polymorpha</i>	HW	-	26	8,0 ± 0,6	552 ± 234	8,1 ± 0,2
DSed 4	<i>D. polymorpha</i>	HW	SSD	26	8,7 ± 1,0	329 ± 37	8,4 ± 0,2

<sup>1</sup>: wöchentliche Messungen, ein Großteil der Expositionen ist noch nicht beendet

<sup>2</sup>: LW: Exposition in Leitungswasser, HW: Exposition in Hohlohseewasser

<sup>3</sup>: SSS: Straßensediment der Südtangente (Karlsruhe), 10 kg/100 l, SSD: Straßensediment am Durlacher Tor (Karlsruhe), 1 kg/10 l; Kat/Träger: geriebene Katalysatoren der Firmen Engelhard (E) und Degussa (D), mit Träger = Trägersubstanz ohne PGE, Expositionskonzentration jeweils 19 g/95 l

## 2.2 Probenvorbereitung und Analytik

### Straßensediment

Zur Gewinnung der Straßensedimente von der Südtangente wurde von der Stadt Karlsruhe die B10 mit Kehrmaschinen gereinigt, das anfallende Kehrgut konnte nachfolgend getrocknet und gesiebt werden (Korngröße < 2mm). Der Straßenstaub am Durlacher Tor wurde mit einem Besen zusammengefegt und ebenfalls gesiebt. Die Straßensediment-Proben konnten dann mit Nickelsulfid-Dokimasie nach CUBELIC et al. (1997) aufgeschlossen werden. Die Bestimmung der Gehalte an Pt, Pd und Rh in den Aufschlusslösungen erfolgte unter Verwendung eines Quadrupol ICP-MS (FISONS PQ2).

### Wasser

Je 20 ml Hälterungswasser wurde über ein Cellulose-Nitrat Filter (Porengröße 0,45 µm, Sartorius) filtriert und mit 20 µl HNO<sub>3</sub> (65 %, suprapur, Merck) angesäuert. Die Lagerung der Wasserproben bis zur Messung fand bei Raumtemperatur statt. Bisher wurden lediglich Pt-Gehalte mittels hochauflösender ICP-MS (Axiom, VG Elemental) bestimmt. Die Isotope Ho-165 und Tm-169 dienten als interner Standard. Zur Bestimmung der Pt-Konzentrationen wurde der Mittelwert aus den Meßwerten der Isotope Pt-194, Pt-195 und Pt-196 gebildet. Die Nachweisgrenze (NWG) berechnete sich als dreifache Standardabweichung des Reagenzienblindwertes, der sich durch wiederholte Messungen (n=32,  $\bar{x}$  = 0,56 ng/l, SD = 0,3 ng/l, NWG = 0,9 ng/l) von bidestilliertem Wasser ergab.

### Fischgewebe

Wegen der Bedeutung von Leber und Niere als Schwermetallakkumulationsorgane (HOFER & LACKNER, 1995; SURES & TARASCHEWSKI, 1999) wurden zunächst diese Gewebe der Aale untersucht, die für vier Wochen in Leitungswasser mit Straßenstaub exponiert wurden (Tab. 1). Da aufgrund der schwierigen Analytik niedriger Pd-Gehalte in biologischen Matrices bisher keine Informationen zur Pd-Aufnahme durch tierische Organismen vorliegen, wurde hierauf das Schwergewicht gelegt und das von MESSERSCHMIDT et al. (in press) vorgestellte Verbundverfahren im Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (Dortmund) durchgeführt. Aliquote von ca. 300 – 500 mg Frischsubstanz (FS) der Lebern und Nieren der Aale wurden in Quarzgefäßen mit 4 ml HNO<sub>3</sub> und 0,5 ml HCl im Hochdruckverascher in Lösung gebracht, eingengt, in bidestilliertem Wasser aufgenommen und mit Quecksilbernitrat versetzt. Das Quecksilber konnte dann durch den Zusatz von Ameisensäure reduktiv aus der Lösung als Metall gefällt werden. Zusammen mit Hg werden nur noch edlere Metalle wie Pd und Au reduktiv mitgefällt und zu ca. 95% im Hg-Tropfen gesammelt (MESSERSCHMIDT et al., in press). Der Hg-Tropfen wurde auf einen hydrophoben Quarzträger für die TXRF aufgetragen und das Hg vollständig verdampft. Nachfolgend konnte Pd mittels TXRF unter Verwendung von Y als interner Standard störungsfrei bestimmt werden.

## 3 Ergebnisse

### Straßensedimente und Hälterungswasser

Die für die Expositionsversuche eingesetzten Straßensedimente wurden mit Nickelsulfid-Dokimasie aufgeschlossen und massenspektrometrisch analysiert. Die PGE-Gehalte sind in Tab. 2 dargestellt. Für beide Standorte finden sich die höchsten Konzentrationen an Pt, gefolgt von Pd

## Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Toxizität von PGE

und schließlich Rh. Es ist ferner ersichtlich, dass das Straßensediment am Durlacher Tor für alle drei Elemente niedrigere Konzentrationen aufweist als das von der Südtangente (B 10). Das Verhältnis der Edelmetalle Pt/Rh und Rh/Pd zueinander liegt bei 6,6/1 und 0,8/1 am Durlacher Tor und bei 5,4/1 und 0,9/1 für das Sediment der Südtangente.

Tab. 2: Gehalte der Platingruppenelemente in Straßensediment von zwei stark befahrenen Standorten in Karlsruhe

Standort	Rh [µg/kg]	Pd [µg/kg]	Pt [µg/kg]
Durlacher Tor (SSD)	13,1	16,8	86,7
Südtangente (SSS)	18,7	21,3	101,3

Neben den PGE-Gehalten im Straßenstaub wurden auch erste Pt-Gehalte im Hälterungswasser zu Beginn und am Ende des Aalversuches gemessen (vgl. Tab. 3).

Tab. 3: Platingehalte im Hälterungswasser der Aalexposition

Gruppe	Medium	Exposition	Pt [ng/l]		
			1. Woche	4. Woche	9. Woche
Ased1	LW	-	< NWG <sup>1</sup>	< NWG	-
Ased2	LW	SSS	11	12	-
Ased3	HW	-	1	n.a. <sup>2</sup>	2
ASed4	HW	SSS	14	n.a.	23

<sup>1</sup>: NWG = 0,9 ng/l

<sup>2</sup>: n.a.: noch nicht analysiert

Diese ersten Analyseergebnisse zur Löslichkeit von Pt aus Straßensediment zeigen zunächst einmal, dass sich Pt unter den gegebenen Versuchsbedingungen aus dem Sediment löst und in die wässrige Phase übergeht. Die Löslichkeit beträgt 0,01-0,023 %. Ferner könnte die Anwesenheit der Huminstoffe im Wasser des Hohlohsees die Pt-Löslichkeit noch erhöhen, ein genaueres Bild ergibt sich nach Abschluß der vollständigen Messserie.

### Bioverfügbarkeit von Palladium

Aufgrund der erst Mitte 1999 angelaufenen Förderung des hier vorgestellten Projektes laufen die meisten Expositionsversuche noch. Dennoch können schon einige erste Ergebnisse zur Frage der Bioverfügbarkeit von Pd vorgestellt werden. Tab. 4 fasst die Ergebnisse der Pd-Bestimmung in verschiedenen Aalgeweben zusammen. Die Ergebnisse zeigen, dass Pd nach nur 4wöchiger Exposition durch die Aale aufgenommen werden kann. In der Leber der Tiere findet sich ein mittlerer Pd-Gehalt von  $0,18 \pm 0,05$  ng/g (FS), während in den Nieren die Pd-Konzentrationen

unterhalb der angegebenen Nachweisgrenzen liegen. Im Gegensatz zu den exponierten Aalen findet sich in den Lebern der nicht exponierten Kontrollfische kein Pd. Die Nieren der nicht exponierten Aale wurden aufgrund der zu erwartenden Negativbefunde zunächst noch nicht analysiert. Die übrigen Fischgewebe (bei denen üblicherweise niedrigere Metallgehalte zu erwarten sind als in der Leber, vgl. ZIMMERMANN et al. 1999) sind z. Z. noch nicht analysiert.

Tab. 4: Palladiumgehalte (FS) in Aalen nach vierwöchigen Exposition (ASed 1 & ASed 2)

Aal Nr.	Kontrolle Leitungswasser ASed 1				Leitungswasser mit Straßensediment ASed 2			
	Aalmasse [g]	Aallänge [cm]	Pd Niere [ng/g]	Pd Leber [ng/g]	Aalmasse [g]	Aallänge [cm]	Pd Niere [ng/g]	Pd Leber [ng/g]
1	120	45,0	n.a. <sup>1</sup>	< NWG <sup>2</sup>	94	39,0	< 0,19	0,16
2	90	43,0	n.a.	< NWG	112	42,0	< 0,02	0,15
3	130	43,5	n.a.	< NWG	130	41,0	< 0,02	0,14
4	95	42,0	n.a.	< NWG	114	42,5	< 0,03	0,20
5	120	41,0	n.a.	< NWG	88	39,0	< 0,24	0,25
$\bar{X}$	<b>111</b>	<b>42,9</b>			<b>108</b>	<b>40,7</b>		<b>0,18</b>
SD	17	1,5			17	1,6		0,05

<sup>1</sup>: n.a.: noch nicht analysiert

<sup>2</sup>: NWG: je nach Probenmasse 0,06 – 0,15 ng/g (FS)

## 4 Diskussion und Ausblick

Die in den Straßensedimenten der beiden beprobten Standorte analysierten PGE-Konzentrationen entsprechen den Literaturangaben (z.B. CUBELIC et al., 1997; ZEREINI et al., 1997a; HEES et al., 1998; CLAUS et al., 1999). Dies gilt auch für das Verhältnis Pt/Rh. Im Gegensatz dazu weicht das Verhältnis Rh/Pd von dem von HEES et al. (1998) angegebenen Wert von 6/1 ab, was an dem zunehmenden Einsatz von Pd in Autoabgaskatalysatoren liegen könnte.

Die Analyse des Hälterungswasser ergab eine Löslichkeit des Pt aus dem Straßensediment von 0,01-0,023 %. Fast das gleiche Ergebnis zeigte eine Studie mit Autoabgaskatalysatormaterialien, in der sich bei vergleichbarem pH-Bereich Pt zu 0,01-0,025 % löste (ZEREINI et al., 1997b). Ferner scheint sich der Einfluss von Huminsäuren auf die Löslichkeit von Pt (LUSTIG & SCHRAMEL, 1999) auch anhand der vorliegenden Ergebnisse zu bestätigen. Ob sich hierdurch

aber der Anteil des bioverfügbaren Pt erhöht, bleibt jedoch abzuwarten, bis die Pt-Gehalte in den Aalgeweben analysiert sind.

Bezüglich der Löslichkeit von Kfz-emittiertem Pd liegen bisher noch keine Daten 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. In diesem Projekt wurde zunächst das Augenmerk auf die Frage der Bioverfügbarkeit von Kfz-bürtigem Pd in aquatischen Ökosystem gelegt, da trotz der postulierten erhöhten Mobilität zu diesem Element in der Literatur bisher keinerlei Angaben gemacht werden. Die nach den ersten kürzeren Aalexpositionsversuchen durchgeführten TXRF-Analysen nach Anreicherung von Pd in Hg zeigen nun erstmals eindeutig die Aufnahme von Pd durch die exponierten Fische. Da sogar aus „natürlichem“ Straßentaub Pd von den Aalen aufgenommen wird, steht zu erwarten, dass die Expositionsversuche mit den Pd-Katalysatoren noch höhere Pd-Gehalte in den Fischgeweben hervorrufen werden, so dass dieses Metall neben der Leber auch in anderen Fischorganen quantifiziert werden könnte. Legt man die Annahme zugrunde, dass sich Pd in den Aalgeweben ähnlich verteilt wie andere Schwermetalle, können Erwartungswerte für die noch zu analysierenden Fischgewebe gemäß SURES et al. (1999) angegeben werden. In dieser Untersuchung wurden für verschiedene Schwermetalle Gehalte in Muskel, Leber und Darm von Flussbarschen miteinander verglichen. Hierbei zeigten Metalle wie Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Pb & Zn für die Leber im Mittel einen etwa 10–30fach höheren Gehalt verglichen mit der Muskulatur und eine etwa 2-5fach höhere Konzentration als in der Darmwand der Fische (SURES et al. 1999).

Im Vordergrund der nächsten Arbeiten steht nun der Abschluss der Expositionsversuche und die Aufarbeitung der Gewebeproben. Sobald die Vielzahl tierischer Gewebeproben auf Pt, Pd und Rh analysiert ist, lässt sich auch für Pt und Rh die Frage der Bioverfügbarkeit klären. Weiterhin werden die noch ausstehenden Analysen der PGE-Gehalte in dem Expositionswasser die Frage der Bioakkumulation in den tierischen Geweben eindeutig klären können. In diesem Zusammenhang werden für die Absicherung der analytischen Daten verschiedene Aufschlussverfahren (Mikrowellenaufschluss, Hochdruckaufschluss) und unabhängige Analysetechniken (HR-ICP-MS, inverse Voltammetrie, TXRF) kombiniert und miteinander verglichen.

## **5 Literatur**

ALT, F., ESCHNAUER, H. R., MERGLER, B., MESSERSCHMIDT, J., TÖLG, G. (1997): A contribution to the ecology and enology of platinum. - Fresenius J. Anal. Chem. **357**, 1013 - 1019.

- ARTELT, S., KÖNIG, H.-P., LEVSEN, K., ROSNER, G. (1999): Quantitative Motorstand-Reihenuntersuchungen zur Bestimmung der Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren. S. 117 - 128. - In: ZEREINI, F. & ALT, F.
- BEYER, J.-M., ZEREINI, F., ARTELT, S., URBAN, H. (1999): Platinkonzentrationen in Staubproben aus Frankfurt am Main und Umgebung. S. 131 - 145. - In: ZEREINI, F. & ALT, F.
- BEGEROW, J., DUNEMANN, L. (1996): Mass spectral interferences in the determination of trace levels of precious metals in human blood using quadrupole magnetic sector field and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 303 - 306.
- 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.
- CUBELIC, M., PECORONI, R., SCHÄFER, J., ECKHARDT, J.-D., BERNER, Z., STÜBEN, D. (1997): Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden. - *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **9**, 249 - 258.
- FARAGO, M. E., PARSONS, P. J. (1994): The effects of various platinum metal species on the water plant *Eichhornia crassipes* (MART.) Solms. - *Chem. Spec. Bioavail.* **6**, 1 - 12.
- GOLWER, A., ZEREINI, F. (1998): Anreicherung anorganischer Stoffe in Sedimenten eines Versickerbeckens der Bundesautobahn A 3 bei Frankfurt am Main. - *Straße + Autobahn.* **4**, 189 - 199.
- GUNKEL, G. (1994): Bioindikation in aquatischen Ökosystemen. – 540 S. Fischer Verlag, Jena.
- HEES, T., WENCLAWIAK, B.W., LUSTIG, S., SCHRAMEL, P., SCHWARZER, M., SCHUSTER, M., VERSTRAETE, D., DAMS, R., HELMERS, E. (1998): Distribution of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) in Environmental and Clinical Matrices: Composition, Analytical Techniques and Scientific Outlook. *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* **5**, 105 - 111.
- 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.
- KÜMMERER, K. (1999): Relevanz von Platinemissionen durch Krankenhäuser. S. 191 - 203. - In: ZEREINI, F. & ALT, F.
- LASCHKA, D., STRIEBEL, T., DAUB, J., NACHTWEY, M. (1996): Platin im Regenabfluß einer Straße. - *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **8**, 124 - 129.
- LASCHKA, D., NACHTWEY, M., WÄBER, M., DIETL, C., PEICHL, L. (1999): Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Immissionen. S. 181 - 189. - In: ZEREINI, F. & ALT, F.

- LUSTIG, S., SCHRAMEL, P. (1999): Zum Transformationsverhalten Kfz-emittierten Platins in einem Boden und Platinaufnahme durch Pflanzen. S. 239 - 247. - In: ZEREINI, F. & ALT, F.
- MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A., ALT, F., KLOCKENKÄMPER, R., in press. Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *The Analyst*.
- 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.
- SCHÄFER, J. BERNER, Z.A., ECKHARDT, J.-D., STÜBEN, D. (1999): Time-dependent increase of traffic-emitted platinum group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3166 – 3170.
- SCHUSTER, M., SCHWARZER, M., RISSE, G. (1999). Bestimmung von Palladium in Umweltkompartimenten. S. 55 - 66. - In: ZEREINI, F. & ALT, F.
- SURES, B., TARASCHEWSKI, H. (1999): Endoparasiten einheimischer Fische als Bioindikatoren für Schwermetalle. S. 326 – 334. - In: OEHLMANN, J. & MARKERT, B. (Hrsg.): Ökotoxikologie - ökosystemare Ansätze und Methoden. ecomed Verlag, Jena.
- 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.
- 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., LITTLEFIELD, N. A., ETIENNE, J. C. (Hrsg.): *Metal Ions in Biology and Medicine*. John Libbey, Eurotext, Paris
- WEI, C., MORRISON, G. (1994): Platinum in road dusts and urban river sediments. - *Sci. Total Environ.* **146/147**, 169 - 174.
- WOOD, S. A., TAIT, C. D., VLASSOPOULOS, D., JANECKY, D. R. (1994): Solubility and spectroscopic studies of the interaction of palladium with simple carboxylic acids and fulvic acid at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**, 625 - 637.
- ZEREINI, F. & ALT, F. (1999): Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. - 327 S. Springer-Verlag, Berlin.
- ZEREINI, F., ALT, F., RANKENBURG, K., BEYER, J.-M., ARTELT, S. (1997a): Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser. - *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **9**, 193-200.

ZEREINI, F., SKERSTUPP, B., ALT, F., HELMERS, E., URBAN, H. (1997b): 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. (1999): 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.

### 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 Bestimmung der Pd-Gehalte in den Aalgeweben. Die massenspektrometrischen Messungen (ICP-MS & 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. 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 laufenden Expositionsversuche gedankt.