ETDE-DE--778

bmb+f

Bundesministerium für
Bildung, Wissenschaft,
Forschung und Technologie

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED
AL

Forschungsverbund "Edelmetallemissionen"

Abschlußpräsentation

RECEIVED
JUN 29 1999
OSTI

Projektträger Umwelt- und Klimaforschung

GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

gsf

ÖKOLOGISCHE FORSCHUNG

Herausgeber:

GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH
Projektträger des BMBF für "Umwelt - und Klimaforschung"
Kühbachstr. 11
81543 München

Redaktion:

Dr. Dietmar Pohl
Tel.: 089 / 65 10 88 - 53
Fax: 089 / 65 10 88 - 54
E-Mail: pohl@gsf.de
WWW: http://www.gsf.de/ptukf.html

Verantwortlich für den Inhalt sind die Autoren.
Das GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
übernimmt keine Gewähr insbesondere für die Richtigkeit,
die Genauigkeit und die Vollständigkeit der Angaben
sowie die Beachtung privater Rechte Dritter.

GSF, München 1997

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft,
Forschung und Technologie (BMBF)

GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
GmbH
Projektträger "Umwelt- und Klimaforschung"

"Edelmetall - Emissionen"

Abschlußpräsentation
Hannover
17. und 18. Oktober 1996

Kurzfassung der Vorträge

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung Abschlußpräsentation "Forschungsverbund Edelmetallemissionen" *4*
Dr. Sabine Artelt und Prof. Dr. Uwe Heinrich, FhG Hannover

Übersichtsreferat "Katalysatortechnik" 8
Dr. *Rainer Domesle, Degussa AG Hanau*

Beitrag zur Verbesserung der extremen Spurenanalytik der Platinmetalle in biotischen und umweltrelevanten Materialien" (VPT 01) 17
Dr. Friedrich Alt, ISAS Dortmund

"Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle der analytischen Daten aus dem Forschungsverbund Edelmetall-Emissionen" (VPT QS) 22
Prof. Dr. Wolfhard Wegscheider, Montanuniversität Leoben

"Untersuchungen zur Frage des Gefährdungspotentials von katalysatorbürtigen Edelmetall - Emissionen" (VPT 05) 29
Dr. Sabine Artelt, FhG Hannover

"Suche und Identifizierung von gasförmigen katalysatorbürtigen Edelmetall-Emissionen" (VPT 06) 31
Dr. Sabine Artelt, FhG Hannover

"Qunatitative und statistische Reihenuntersuchungen über emittierte Platinmetallaerosole aus Automobilabgasen" (VPT 08A)
Dr. Sabine Artelt, FhG Hannover

"Untersuchungen von Partikelemissionen von Platin aus Automobilabgaskatalysatoren mit Photoelektronen-Spektroskopie" (VPT 08A) 38
Dr. Thomas Rühle und Prof. Dr. Robert Schlögel, MPI Berlin

"Experimentalstudie zum Austrag von Platin aus Automobilabgaskatalysatoren" (VPT 03) 48
Dr. Otto Inacker und R. Malessa, NMI Reutlingen

Übersichtsvortrag: "Immissions-Situation Platin" 54
(Vorkommen von Platin in Luft, Boden, Wasser, Lebensmitteln)
Prof. Dr. Peter Schramel und Dr. Sönnke Lustig, GSF Oberschleißheim

Übersichtsvortrag: "Verschiedene Platinverbindungen und ihre gesundheitlichen Wirkung" 68
Dipl.-Chem. Dieter Nachtigall, FhG Hannover

"Wirkungsmessungen von Platin und Platinverbindungen mit pflanzlichen Bioindikatoren (Nahrungs- und Futterpflanzen)" (VPT 02) 77
Dr. Walter Maier-Reiter und Bärbel Sommer, TÜV Filderstadt

"Metabolische Dosis-Wirkungsbeziehungen verschiedener Pt-Verbindungen bei wachsenden, graviden und laktierenden Ratten" (VPT 04) 81
Dr. K. Eder und Prof. Dr. M. Kirchgeßner, TU München-Weihenstephan

"Bioverfügbarkeit von feinstverteiltem metallischem Platin in der Lunge und erste orientierende Wirkungsuntersuchungen" (VPT 09, 1.Teil) 87
Dr. Sabine Artelt, FhG Hannover

"Bioverfügbarkeit von feinstverteiltem metallischen Platin in der Lunge und erste orientierende Wirkungsuntersuchungen" (VPT 09, 2.Teil) 92
Dr. Andreas Emmendörffer, FhG Hannover

"Untersuchungen über toxische und allergische Reaktionen bei Exposition gegen Platinverbindungen" (VPT 07A) 95
PD Dr. Rolf Merget und Prof. Dr. G. Schultze-Werninghaus, Universitätsklinikum Bochum

Teilnehmerliste *103*

DE99G7736

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse der Abschluß präsentation „Forschungsverbund Edelmetallemissionen“

Dr. Sabine Artelt und Prof. Dr. Uwe Heinrich
Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung
Nikolai-Fuchs-Str. 1, D-30625 Hannover

Die Festlegung von einheitlichen Grenzwerten für einzelne Schadstoffe im Abgas durch den Clean-Air-Act der USA (1970) führte zur verstärkten Forschung und Entwicklung von Abgasreinigungssystemen. Die Abgastemperatur, die Abgasmenge bzw. Abgasgeschwindigkeit und die Zusammensetzung des Abgases stellen dabei wichtige Parameter dar. Zur Abgasreinigung von Ottomotoren existieren drei Hauptverfahren: der Oxidationskatalysator, das Doppelbettverfahren zweier hintereinander geschalteter Katalysatoren und der Dreiwegekatalysator. In bezug auf die Gesamtfunktion ist das Dreiwegekatalysatorkonzept das effektivste Abgasreinigungskonzept (Schadstoffumsatzraten für Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide von ca. 97%). Der Dreiwegekatalysator ist heute am weitesten verbreitet.
Der Katalysatoreinsatz im Bereich der Kraftfahrzeuge hat einen ganz wesentlichen Beitrag zur Schadstoffentlastung der Umwelt und zur Erhöhung der Lebensqualität geleistet.
Dreiwegekatalysatoren bestehen aus einem inerten Trägerkörper mit einer darauf aufgebrachten katalytischen Beschichtung. Die Trägerkörper können entweder aus Cordierit (Magnesium-Aluminium-Silikat) oder aus Metallegierungen gefertigt sein. Der Trägerkörper wird in einem Metallgehäuse zum Schutz vor Erschütterungen federnd gelagert und in den Abgasstrom eingebracht. Die katalytische Beschichtung, nach der Aufbringungstechnik auch "Washcoat" genannt, besteht aus temperaturstabilen Oxiden mit einer großen Oberfläche und enthält u.a. Platin. Neue Katalysatorkonzepte haben im wesentlichen zum Ziel, die während der Kaltstartphase emittierten und wegen nicht ausreichender Abgas- bzw. Katalysatortemperatur unumgesetzten Kohlenwasserstoffe zu mindern. Es wird das Konzept eines sogenannten Kohlenwasserstoff-Adsorber oder eines motornah angebrachten, elektrisch beheizbaren Katalysators in Betracht gezogen. Weitere neue Katalysatorkonzepte entspringen der Forderung nach einer Absenkung des Kraftstoffverbrauches bei Ottomotoren. Für diese sogenannten Magermotoren werden gute Fortschritte mit Stickoxid-Speicherkatalysatoren erzielt.
Mit der Einführung der katalytischen Abgasreinigung von Ottomotoren (in Deutschland 1984) begann gleichzeitig die Diskussion über mögliche Emissionen von Edelmetallen, insbesondere Platin, sowie über ihre eventuell möglichen negativen Wirkungen in der Umwelt. Fragestellungen zur Art und Menge der emittierten Platinmetalle, ihrer Aufnahme und dem Übergang in den Nahrungskreislauf, sowie zu ihrem toxikologischen und allergologischen Potential wurden in diesem Zusammenhang aufgeworfen.
Zur Erforschung dieser Thematik wurde der Forschungsverbund "Edelmetallemissionen" gegründet.
Da Platinmetalle zu den seltenen Elementen in der Erdkruste gehören, waren zuerst zuverlässige und nachweisstarke analytische Bestimmungsmethoden zu entwickeln, um Platin in biologischen und umweltrelevanten Materialien (Luft, Trinkwasser, Boden, Urin, Blut etc.) zu bestimmen. Als nachweisstärkste Analysenmethode hat sich die Adsorptionsvoltammetrie mit Nachweisgrenzen im pg Pt/L bzw. ng Pt/kg-Bereich hervorgehoben. Auch mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionisierungsquelle können heute Nachweisgrenzen in derselben Größenordnung erzielt werden. Die entwickelten Methoden wurden einer umfangreichen

Validierung unterzogen. Standard-Referenzmaterialien für Platingruppenelemente in Umweltmatrizes sind zur Zeit noch nicht verfügbar.

Die Menge des emittierten Platins im Automobilabgas wurde an rechnergesteuerten Motorfahrständen untersucht. Die Einzelmessungen unterliegen hohen Streuungen, die in der prinzipiellen Natur des Versuches begründet liegen. Jeder Versuch wurde 4-6 fach wiederholt und statistisch ausgewertet. Die höchsten Platinemissionen bei einem 1,8 L Passatmotor wurden bei Autobahnfahrten (simulierter Vollastbetrieb) für fabrikneue Katalysatoren gemessen. Sie betrugen 90 ng Pt/m³ Abgas. Für andere Betriebszustände lagen die Platingehalte zwischen 8 und 40 ng Pt/m³ Abgas. Ältere Katalysatoren dagegen (Laufleistung ca. 120.000 km) emittierten nur ca. 21 ng Pt/m³ Abgas. Es stellte sich heraus, daß die Platinemissionen aus Dreiwegekatalysatoren um zwei Zehnerpotenzen geringer sind als die Emissionen aus Schüttgutkatalysatoren (0,8 bis 1,9 µg/km, Ergebnisse aus den siebziger Jahren aus den USA).

Die Hauptemissionsform von aerosolfähigem Platin ist eine partikuläre, metallische Form. Die Platinteilchen sind von ihrer normalen Unterlage im Katalysator (Washcoat) losgelöst und werden an reines Aluminiumoxid gebunden ausgetragen. Oxidische Platinkomponenten (Pt(II) und Pt(IV)) sind nachweisbar, treten aber nur in äußerst kleinen Mengen (etwa 10 at% der Gesamtplatinemission) auf.

Die Immissionssituation von Platin in der Umwelt stellt sich heute folgendermaßen dar: Der durchschnittliche Eintrag von Platin in 10 m Entfernung von stark befahrenen Straßen wird auf 20 ng/m² d, bei schwach befahrenen Straßen auf $\leq$ 3 ng/m² d geschätzt. Modellrechnungen ergeben einen Platinausstoß von ca. 200 bis 250 kg Pt/a bezogen auf die gesamte Bundesrepublik. Als Quellen für den Platineintrag ins Abwasser werden das Abwaschen des Straßenstaubs durch Regen, Abwässer von Krankenhäusern mit großen onkologischen Abteilungen und industrielle Einleiter (Chemische Industrie, Schmuckindustrie) diskutiert.

In Grasproben nahe stark befahrener Straßen liegen die Platingehalte im unteren µg/kg-Bereich. Dabei ließ sich eine deutliche Entfernungsabhängigkeit zur Straße sowie eine enge Korrelation zu den Bleigehalten feststellen.

Die pflanzliche Bioverfügbarkeit von Platin wurde an verschiedenen Nahrungs- und Futterpflanzen gemessen. Hier wurde festgestellt, daß Platin sich mehr in vegetativen (Wurzel, Blätter, Stengel) als in generativen (Früchte, Blüten) Pflanzenteilen anreichert. In unterirdischen Pflanzenteilen wurden im allgemeinen höhere Platingehalte als in oberirdischen Pflanzenteilen gefunden. Die Anreicherung von Platin war bei vergleichbarem Platinangebot in der Nährlösung größer als in der Erdkultur. Dies deutet auf einen starken Einfluß chemisch-physikalischer und anderer Bodenfaktoren auf die Pflanzenverfügbarkeit hin. Pt(II) als $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ wurde von Pflanzen besser aufgenommen als Pt(IV) als Tetrachlorid. Metallisches Platin zeigte sich im Vergleich zu löslichem Platinchlorid in Erdkultur noch weniger pflanzenverfügbar. Ertragsverluste und Wachstumsbeeinträchtigungen von Wurzeln und Sproß sowie Schadsymptome an Blättern traten erst bei sehr hohen experimentellen Platinkonzentrationen (0.02-0.002 g/L Nährlösung) auf.

Durch die Beaufschlagung mit Motorabgas konnte in Grasproben Platin qualitativ nachgewiesen werden. Um Aussagen über physiologische und toxikologische Einflüsse von Platin zu machen, war es notwendig, die chemische Spezies des Platin zu identifizieren. Hierzu wurden Grasextrakte mit Ultrafiltration, Gelpermeationschromatographie, Isotachophorese, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Kapillarelektrophorese untersucht. In belasteten Gräsern konnten mehrere platinhaltige Komponenten mit verschiedenen Molekulargewichten nachgewiesen werden, an unbelasteten Gräsern war es nur eine platinhaltige Komponente.

Weiterhin wurde die Umwandlung von Platin im Boden untersucht. Platintetrachlorid und Platinhexachlorid, wasserlösliche Salze, zeigten im Boden eine starke Immobilisierung als schwerlösli-

che Komplexe. Diese waren mit Komplexbildnern (EDTA oder Thioharnstoff) nur wenig eluierbar. Platin aus Tunnelstaub (Autobahntunnel in Österreich, Pt-Gehalt: 60 µg/kg) wurde im Boden in hohem Maße (ca. 50%) oxidiert, jedoch in Form von wasserunlöslichen Komplexen immobilisiert und nur durch EDTA mobilisierbar. Weniger als 1% des Platins aus dem erwähnten Tunnelstaub wurde in einer Vegetationsperiode von Pflanzen aufgenommen.
Die verschiedenen Platinverbindungen unterscheiden sich stark in ihrer systemischen Toxizität. Lösliche Platinverbindungen, insbesondere die löslichen Komplexsalze mit Halogenidliganden, haben ein sehr großes sensibilisierendes Potential. Sie lösen Kontakt- und Atmungsallergien vom Soforttyp aus. Epidemiologische Daten stützen die Dosisabhängigkeit der Sensibilisierung, wobei eine Schwellenkonzentration löslicher Platinsalze in der Luft von größer oder gleich 0,035 µg/m³ vermutet wird. In tierexperimentellen Studien mit wasserlöslichen und -unlöslichen Platinverbindungen wurde die Verteilung im Organismus bestimmt.
In Nahrungsmitteln konnten Platingehalte im µg/kg-Bereich nachgewiesen werden. Um die Auswirkungen einer Platinzufuhr auf den Organismus durch alimentäre Aufnahme zu untersuchen, wurden Studien zur Dosis-Wirkungsbeziehung verschiedener Platinverbindungen bei wachsenden, graviden und laktierenden Ratten durchgeführt. Als Prüfsubstanzen wurden elementares Platin, Platindichlorid, Platintetrachlorid und ein Pt(II)-Phytochelatin-Komplex eingesetzt. Das elementare Platin sowie das Pt(II)-Phytochelatin verursachten bei wachsenden Ratten die geringste Belastung, gemessen an der Retention in Geweben. Die löslichen Platinverbindungen (Platindichlorid und Platintetrachlorid) wurden in höherer Konzentration in Geweben retiniert (besonders Niere). Bei extrem hohen, realitätsfernen Konzentrationen in der Diät (bis 100 mg $PtCl_4$/kg Diät) wurden andeutungsweise Stoffwechselveränderungen (verminderte Nierenfunktionsleistung und hämatologische Veränderungen) beobachtet. Beim graviden Tier hatte Platintetrachlorid eine potentiell größere toxische Relevanz als elementares Platin. Generell zeigten sich die höchsten Platinkonzentrationen in den Eihäuten, gefolgt von Uterus und Plazenten. In Fruchtwasser und Feten ergaben sich hingegen sehr geringe Platinkonzentrationen, teilweise unterhalb der analytischen Nachweisgrenze. Die Versuche mit laktierenden Ratten zeigten, daß bei der Applikation von Platin als wasserlösliches Salz ein Übertritt von Platin in die Milch (3-5 µg Pt/L) stattfand. Wachstum und hämatologische Parameter blieben aber auch bei höchsten Platinkonzentrationen in der Diät unbeeinflußt.
Die inhalative Platinbelastung sowohl beim Tier als auch beim Menschen ist sehr wenig untersucht. In einem noch nicht abgeschlossenen Teilprojekt werden zur Zeit tierexperimentelle Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit von Platin aus der Lunge durchgeführt. Hierzu wurde eine Modellsubstanz zur Simulation von Abriebpartikeln aus Automobilkatalysatoren synthetisiert. Die Modellsubstanz besteht aus Aluminiumoxidpartikeln mit einem Durchmesser kleiner als 5 µm, um die Inhalierbarkeit der Partikeln im Tierversuch zu gewährleisten. Dieses Trägermaterial wird auch in der technischen Automobilkatalysatorproduktion eingesetzt. Die Partikeln wurden mit ca. 5% elementarem Platin beladen. Die Partikelgröße der Platinpartikeln wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugungsdaten überprüft. Die Partikeln zeichnen sich genauso wie reale Abriebpartikeln durch eine hohe katalytische Aktivität aus. Informationen über den Oxidationszustand des Platins in der synthetisierten Probe wurden mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie erhalten. Die spektralen Daten der präparierten Probe stimmen mit denen eines realen Automobilkatalysatorabriebs überein. Durch Differenzspektren-Vergleich ist eine Abschätzung von Pt(II) in der Modellsubstanz möglich. Der Anteil an Pt(II) in bezug auf den Gesamtplatingehalt wird kleiner als 5% geschätzt. Diese Modellsubstanz wurde zur Untersuchung der Bioverfügbarkeit von feinstverteiltem metallischen Platin nach Aufnahme in die Lunge eingesetzt. Es wurde eine Löslichkeit des Platins der Modellsubstanz in physiologischer

Kochsalzlösung festgestellt, die bei ca. 10% des Gesamtplatingehaltes lag. Um diesen von vornherein löslichen Platinanteil von einer Löslichkeit eines "unlöslichen" Platinanteils unterscheiden zu können, wurde sowohl die unveränderte als auch die mit 0,9%iger Natriumchloridlösung gewaschene Modellsubstanz für die tierexperimentellen Studien eingesetzt. Der Platinnachweis in Blut, Urin, Kot, Leber, Niere, Nebenniere, Milz und Magen der Versuchstiere nach intratrachealer Instillation der Modellsubstanz war positiv. Die höchste Platinkonzentration wurde in der Niere gefunden. Die systemisch verfügbare Platinmenge entsprach dem in vitro löslichen Anteil der verabreichten Dosis. Die Ausscheidung von Platin im Urin wurde nachgewiesen. Orientierende Wirkungsuntersuchungen werden zur Zeit in vitro mit Lungenmakrophagen und Lungenepithelzellen durchgeführt.

Zur Risikoabschätzung des Allergie-Gefährdungspotentials platinhaltiger Automobilkatalysatoremittate in einem Katalysatorfertigungsbetrieb wurden entsprechende arbeitsmedizinische Untersuchungen durchgeführt. Ein Gesamtkollektiv von 200 Personen nahm an der Studie teil. In nicht belasteten Bereichen wurden Meßwerte für lösliches Platin (in 0,1 n Salzsäure lösliches, durch einen 0,45 µm Filter abfiltriertes Platin) im Bereich von 50 pg/m^3 gemessen. In niedrig belasteten Bereichen lagen die Werte um fast einen Faktor 100 höher (ca. 0,4-6,6 ng/m^3), und in hochbelasteten Bereichen wurden Werte von 14-37 ng/m^3 gemessen. Deutlich erhöhte Platinwerte im Serum fanden sich bei allen hochexponierten Arbeitnehmern (Median ca. 50 ng/L). Sensibilisierungen traten mit einer Ausnahme nur bei hochexponierten Produktionsarbeitern auf.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß wir heute verfügen wir besonders auch durch die Forschungsförderung des BMBF zum heutigen Zeitpunkt über nachweisstarke Analysenmethoden für Platin verfügen und über die Höhe der Platinemissionen aus mit Katalysator ausgerüsteten Ottomotoren sowie über die emittierte Spezies des Platin (elementares Platin) gut abgesicherte Aussagen machen können. Punktuell wurden Platinkonzentrationen in Umweltproben untersucht und Versuche zur Pflanzenverfügbarkeit und den dort auftretenden Platinspezies durchgeführt. Die Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit von Platin nach Aufnahme über die Lunge sind noch nicht abgeschlossen. Aus den zur Zeit vorliegenden tierexperimentellen Untersuchungen zur Verteilung und Ausscheidung von Platin, wie es im Abgas von Ottomotoren vorliegt, kann eine Bioverfügbarkeit von ca. 10% angenommen werden.

Katalytische Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen

Dr. Rainer Domesle
Degussa AG
Postfach 13 45, D-63403 Hanau

1. Einleitung

Kraftfahrzeuge haben der Menschheit einen ungeahnten Grad an Freiheit und individueller Mobilität gegeben und leisteten einen bedeutenden Beitrag zur Entwicklung unserer modernen Gesellschaft. Die dadurch erreichte Verbesserung der Lebensqualität drückt sich letztendlich darin aus, daß die weltweite Produktion an Kraftfahrzeugen in den zurückliegenden Jahren stark zugenommen hat. Sie stieg von etwa 10 Mio. im Jahr 1950 nahezu linear auf 50 Mio. im Jahr 1990 an. Das jährliche Wachstum der Autoproduktion mit ca. 4 % lag im betrachteten Zeitraum deutlich höher als das Bevölkerungswachstum.

Das Gesamtaufkommen der Kraftfahrzeuge betrug 1992 weltweit 593 Millionen. Dies entspricht umgerechnet einem Verhältnis von 1 Fahrzeug auf 9 Menschen. Für das Jahr 2010 wird ein Anstieg des Bestandes auf 1 Milliarde Kraftfahrzeuge vorhergesagt. Demzufolge werden die Abgas-emissionen von Kraftfahrzeugen weiterhin zunehmen. An den gesamten Emissionen haben die als Hauptschadstoffe betrachteten Komponenten CO, Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff (HC) und Stickoxide (NO_x) nur einen kleinen Anteil mit ungefähr 1%.

2. Gesetzgebung

Die Schadstoffemissionen fanden schon sehr früh wegen der nachteiligen Wirkung auf den menschlichen Organismus und die Gesundheit Beachtung. Bereits kurz nach der Einführung von Kraftfahrzeugen werden Ideen zur Reinigung der Autoabgase beschrieben. Eine der ältesten Veröffentlichungen hierzu ist ein Patent aus dem Jahre 1924.

Darin wird eine „mass of material adapted to convert the carbon monoxide into carbon dioxide“ erwähnt. Unter dieser Masse ist, obwohl expressis verbis nicht angeführt, bereits ein Katalysator zu verstehen. Die Ursache für solche Ideen dürften wohl Unfälle bei Betrieb von Kraftfahrzeugen in geschlossenen Räumen gewesen sein. Dennoch blieben derartige Vorschläge nur Kuriositäten ohne praktische Nutzung. In den fünfziger Jahren änderte sich jedoch die Situation, als die zunehmende Fahrzeugpopulation und auch besondere klimatische Verhältnisse wie in der Umgebung von Los Angeles zu einer weitreichenden starken Luftverschmutzung und Smog führten.

Speziell die amerikanische Regierung begann gesetzliche Maßnahmen in Erwägung zu ziehen. Daraus resultierte eine konzentrierte Forschungs-tätigkeit, in der eine Vielzahl von Maßnahmen und Methoden zur Schadstoffminderung untersucht wurden. Wie Arbeiten aus den sechziger Jahren zeigen, konnten z. B. die damaligen Anforderungen der kalifornischen Regierung mit Katalysatoren auf Nichtedelmetallbasis erfüllt werden. Da aber letztendlich kein Gesetz inkraft trat, gelangte diese Entwicklung nicht zur Anwendung.

Der endgültige Anstoß zur Einführung von Abgasreinigungsmaßnahmen in den USA kam 1970 durch den sogenannten Clean Air Act. Im Gesetz waren einheitliche Grenzwerte der Abgasemissionen für jeden PKW vorgesehen und darüber hinaus eine stufenweise Verringerung derselben in den folgenden Jahren. Die stufenweise Verschärfung der Grenzwerte stellte zum damaligen Zeitpunkt eine pragmatische Vorgehensweise dar. Denn sie erlaubte der Automobilindustrie entsprechende Maßnahmen zur Schadstoffminderung zu entwickeln und apparativ an die jeweiligen Fahrzeuge anzupassen.

Gleichzeitig mit den Grenzwerten wurde auch der zugrundeliegende Testzyklus und die analytische Methode zur Bestimmung der Schadstoffe festgeschrieben. Diese Grenzwerte konnten bis 1975 durch Modifikationen am Motor bzw. bei der Gemischbildung eingehalten werden. Von diesem Zeitpunkt an werden die Anforderungen an Fahrzeuge mit Ottomotor durch Einsatz von Katalysatoren erfüllt. Zu bemerken ist, daß zu keiner Zeit ein Katalysator vorgeschrieben wurde, sondern lediglich Grenzwerte für einzelne Schadstoffe.
Beim amerikanischen Testzyklus FTP-75 absolviert ein Fahrzeug auf einem Rollenprüfstand ein genau vorgeschriebenes Fahrprogramm. Es setzt sich aus einem Kaltstart, einer stabilen Phase und einer Heißphase zusammen und entspricht umgerechnet eine Fahrstrecke von 18 km und eine Testdauer von 41 min. In Diskussionen zur Abgasgesetzgebung in Europa wurde ein anderer, kürzerer Testzyklus festgelegt, der dem europäischen Fahrverhalten besser angepaßt ist. Dieser umfaßt einen ECE-Bereich, der das innerstädtische Fahrverhalten und den EUDC-Bereich, der Landstraßen- bzw. Autobahnverkehr simuliert. Die Grenzwerte, ausgedrückt in g/Meile für FTP-75 und g/km für den MVEG-A-Zyklus, lassen sich demnach nicht einfach miteinander vergleichen.
Außer in den USA und der EG existiert heute in vielen weiteren Ländern eine strenge Abgasgesetzgebung, die eine Abgasnachbehandlung mit Katalysatoren erforderlich macht. Hierzu zählen Canada, Japan, Australien, Schweiz, Südkorea, Brasilien und Taiwan. Auch in diesen Staaten gibt es teilweise eigene Testzyklen.

3. Abgasreinigung bei Kraftfahrzeugen mit Ottomotor

Für jegliche Art von Abgasreinigung ist zunächst von großer Bedeutung, in welcher Weise das zu reinigende Abgas anfällt. Viele Prozesse, die in der Industrie bekannt sind, laufen kontinuierlich und produzieren daher auch einen nahezu konstanten Abgasstrom. Für Kraftfahrzeugen trifft das aber nicht zu, wie wir alle aus der täglichen Praxis wissen. Die unterschiedlichen Betriebsbedingungen des Ottomotors wie Leerlauf, Teil- und Vollast sind daher bei der Entwicklung eines Abgasreinigungssystems zu berücksichtigen sind.

Besonders wichtige Parameter stellen die Abgastemperatur, die Abgasmenge bzw. Gasgeschwindigkeit und die Zusammensetzung des Abgases dar. Letztere hängt wesentlich von dem Verhältnis Luft/Kraftstoff ab, das dem Motor zur Verbrennung zugeführt wird. Es wird über den λ-Wert definiert, der das Verhältnis der vorhandenen Sauerstoffmenge aus der zugeführten Verbrennungsluft zur theoretisch benötigten Sauerstoffmenge angibt. Bei $\lambda=1$ besteht ein ausgewogenes Verhältnis, das als stöchiometrisch bezeichnet wird. In Abhängigkeit vom jeweiligen λ-Wert treten sehr unterschiedliche Konzentrationen der Schadstoffe im Abgas auf. Bei $\lambda < 1$ werden beträchtliche Mengen CO und HC,

d. h. unvollständig verbrannter Kraftstoff emittiert. Die NO_x-Emissionen erreichen ein Maximum bei λ=1,1, wo die Temperaturen bei der Oxidation des Kraftstoffes im Zylinder am höchsten sind. Beachtenswert ist ein Anstieg der HC-Emission im Mageren ab λ=1,2 wegen der schlechter werdenden Verbrennung des Kraftstoffes. Die Betriebsweise üblicher Ottomotoren liegt im Bereich um bzw. leicht unter λ=1. Nach Untersuchung aller möglichen Konzepte zur Schadstoffminderung hat sich die katalytische Abgasreinigung als beste Methode mit hohem Zukunftspotential herausgestellt. Wichtig ist aber auch zu erwähnen, daß auf seiten des Motors und der Gemischbildung eine Reihe von Maßnahmen durchgeführt wurden mit dem Ziel, die Schadstoffemission von vorneherein gering zu halten. Zum Teil stellen derartige Maßnahmen auch die Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz von Katalysatoren überhaupt dar. Deswegen kann man durchaus von Systemen zur Abgasreinigung sprechen, in denen der Katalysator ein wichtiges Bauteil darstellt.
Es gibt 3 Hauptverfahren zur Abgasreinigung von Ottomotoren. Zunächst wurde das Konzept des Oxidationskatalysators entwickelt. Es zeichnet sich dadurch aus, daß in das Abgas zwischen Motorauslaß und Katalysator zusätzliche Luft (Sekundärluft) eingespeist wird. Durch diese Maßnahme wird CO und HC zu einem hohen Prozentsatz umgesetzt, die Stickoxidemissionen bleiben unbeeinflußt.

Gerade die Stickoxidemission ebenfalls zu mindern, ist die Aufgabe des Doppelbettverfahrens. Wichtigstes Merkmal sind hier zwei hintereinandergeschaltete Katalysatoren. Der erste davon hat die Aufgabe, die Stickoxide umzusetzen und wird als Reduktionskatalysator bezeichnet, weil er chemisch gesehen eine Reduktion von NO_x bewirkt. Eine Reduktion kann eintreten, da das Ottomotorabgas in vielen Betriebszuständen, wenn es den Zylinder verläßt, einen leichten Unterschuß an Sauerstoff aufweist, d. h. darin noch CO, H_2, unumgesetzter Kraftstoff bzw. Produkte einer Teiloxidation vorliegen. Nach Zuführung von Sekundärluft nach dem ersten Katalysator werden anschließend wie beim Oxidationskatalysatorkonzept CO und HC umgesetzt. Das Doppelbettverfahren toleriert aufgrund seiner Konzeption größere Schwankungen im Luft/Kraftstoff-Verhältnis.

Das dritte Verfahren weist als wesentliches Merkmal nur einen einzigen Katalysatortyp auf und verzichtet auf eine Sekundärluftzufuhr. Der dabei verwendete multifunktionelle Katalysator wird gemeinhin als Dreiwegkatalysator bezeichnet. Auf diesem werden die drei Schadstoffe CO, HC und NO_x gleichzeitig umgesetzt, woher auch die Namensgebung resultiert. Um den benötigten, hohen Schadstoffumsatz für alle drei Komponenten zu gewährleisten, muß der Katalysator bei nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung des Abgases betrieben werden. Diese Einstellung erfolgt über die Gemischregelung, wobei eine λ-Sonde zunächst den Sauerstoffgehalt im Abgasstrom vor dem Katalysator feststellt. Der λ-Regler im elektronischen Steuergerät vergleicht dann die Sondenspannung mit einer Referenzspannung und steuert das Luft/Kraftstoff-Verhältnis über die Kraftstoffzufuhr derart, daß der λ-Wert in einem sehr engen Bereich um den stöchiometrischen Punkt variiert. Im bezug auf die Gesamtfunktion ist das Dreiwegkatalysatorkonzept ohne Zweifel das effektivste Abgas-reinigungkonzept und daher heute am weitesten verbreitet.

Folgende chemische Hauptreaktionen liegen der katalytischen Abgas-reinigung zugrunde:

(1)	$C_mH_n + (m+n/4)O_2$	$= m\ CO_2 + n/2\ H_2O$
(2)	$CO + ½\ O_2$	$= CO_2$
(3)	$H_2 + ½\ O_2$	$= H_2O$
(4)	$CO + NO$	$= ½\ N_2 + CO_2$
(5)	$C_mH_n + 2(m+n/4)NO$	$= (m+n/4)N_2 + n/2\ H_2O + m\ CO_2$
(6)	$H_2 + NO$	$= ½\ N_2 + H_2O$
(7)	$SO_2 + ½\ O_2$	$= SO_3$
(8)	$5/2\ H_2 + NO$	$= NH_3 + H_2O$
(9)	$SO_2 + 3\ H_2$	$= H_2S + 2\ H_2O$
(10)	$NH_3 + CH_4$	$= HCN + 3\ H_2$
(11)	$CO + H_2O$	$= CO_2 + H_2$
(12)	$CH_n + 2\ H_2O$	$= CO_2 + (2+n/2)H_2$

Die Gleichungen 1-3 repräsentieren Oxidationsreaktionen, bei denen durch Umsetzung mit Sauerstoff aus CO und HC Wasser und CO_2 entsteht. Die Gleichungen 4-6 zeigen auf, wie NO_x durch Umsetzung mit reduzierenden Stoffen wie CO in Stickstoff umgewandelt und so beseitigt wird. Die Reaktionen 7-10 sind unerwünschte Nebenreaktionen, die unterdrückt werden müssen. Sie treten bei Betriebsweisen von Dreiwegkatalysatoren um $\lambda=1$ in vernachlässigbarem Maßstab auf. Die Reaktionen 11 und 12 sind unter dem Namen Wassergasreaktion und Steam-reforming-(=Kohlenwasserstoff-reformier)-Reaktion bekannt und werden ebenfalls zur Abgasreinigung genutzt.
Zum einen ist für einen hohen Umsatz der Reaktionen 1-6 ein annähernd stöchiometrisches Verhältnis von Luft zu Kraftstoff, d. h. ein λ-Wert von annähernd 1 erforderlich. Dieser Katalysatorbetriebsbereich, auch als λ-Fenster bezeichnet, wird durch die Motorsteuerung mittels λ-Sonde einge-halten. Zum anderen ist zum schnellen Ablauf der chemischen Reaktionen eine Mindesttemperatur des Katalysators notwendig. Diese liegt bei ca. 250°C bei fabrikneuen, und bei 300-350°C bei länger betriebenen Katalysatoren.

Aufbau von Autoabgaskatalysatoren

Bezüglich des Aufbaus wird grundsätzlich in zwei Varianten unterschieden, in Schüttgut (Pellets) und monolithische Katalysatoren. Die Schüttgutkatalysatoren wurden besonders in den USA eingesetzt und bestehen aus 2-3 mm großen Al_2O_3-Kügelchen mit Platinmetallimprägnierung. Sie werden zwischen Siebplatten in den sogenannten Abgaskonverter eingefüllt und so dem Abgasstrom ausgesetzt.

Heute werden die Kraftfahrzeuge aber fast ausschließlich mit monolithischen Katalysatoren ausgerüstet. Diese bestehen aus einem inerten Trägerkörper mit einer darauf aufgebrachten katalytischen Beschichtung. Die Trägerkörper können entweder aus Cordierit, einem speziellen keramischen Material mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten oder aus hochtemperaturfesten Metallegierungen gefertigt sein. Bei beiden Ausführungen strömt das Abgas auf parallelen, geraden Kanälen hindurch. Die äußeren Abmessungen der zylindrischen Monolithe sind frei wählbar; es gibt runde, ovale und asymmetrische

Stirnflächen bei Monolithlängen zwischen 5-20 cm. Weitere Varianten gibt es bei der Zelldichte, d. h. beim Kanaldurchmesser und bei der Wandstärke der Stege. Seriell werden heute überwiegend keramische Katalysatoren mit quadratischer Zellstruktur und einer Zellweite von 1 mm bei 150µm Wandstärke eingesetzt, was einer Zelldichte von 62 Z/cm^2 entspricht. Der Monolithkatalysator aus Keramik wird in einem Metallgehäuse mit Keramikfasermatten oder Drahtgestrickmatten federnd gelagert und bildet den katalytischen Konverter. Metallträgerkatalysatoren haben einen metallischen Mantel und können mit entsprechenden Konen versehen direkt in die Abgasleitung eingeschweißt werden.

Die katalytische Beschichtung, nach der Aufbringungsmethodik auch Washcoat genannt, besteht aus hochoberflächigen, temperaturstabilen Oxiden und enthält die Edelmetalle. In den Ecken der einzelnen Kanäle liegt eine größere Schichtdicke (ca. 100 µm) vor als in den Stegmitten (ca. 20 µm).
Die Oxidschicht weist eine bimodale Porenverteilung auf. Die Gesamtporosität liegt bei ca. 70%, d. h. sie weist 30% der theoretischen Dichte des Grundmaterials auf. Da der Schadstoffumsatz nicht nur an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Abgas stattfindet, werden die großen Poren benötigt, um eine Diffusion der Reaktionspartner in die Washcoatschicht zu ermöglichen. Ebenso muß die Beschichtungsoberfläche selbst ebenfalls porös sein. Die einzelnen Partikel der Beschichtung sind aber untereinander und mit dem Träger fest verklebt und bilden so einen gut haftenden Überzug.

Die eigentlichen katalytischen Komponenten, die Edelmetalle, sind meist homogen in der Beschichtung verteilt bis hinein in das Innere jedes einzelnen Korns der Beschichtung. Die Platinmetallpartikel eines fabrikneuen Katalysators liegen im Bereich 1-5 Nanometer. Durch Temperaturbeaufschlagung, z. B. beim Betrieb am Fahrzeug, vergrößern die Pt-Partikel rasch und haben dann mittlere Durchmesser von 10-40 nm.

Die oxidische Beschichtung von Dreiwegkatalysatoren besteht aus feinteiligem γ-Al_2O_3, CeO_2 und anderen Seltenerdoxiden, ZrO_2 und gegebenenfalls weiteren, aktivitätsfördernden Komponenten. Die Hauptfunktion des Al_2O_3 besteht darin, die Oberfläche des Katalysators um das 10000fache zu erhöhen somit eine Grundlage für eine hohe Pt-Dispersion und zum Ablagern von Vergiftungselementen zu schaffen. Weiterhin besteht eine gute Wechselwirkung mit Platinmetallen zur Erzielung besonderer katalytischer Effekte. CeO_2 und andere Seltenerdoxide werden als Sauerstoffspeicherkomponenten zur Erweiterung des λ-Fensters eingesetzt, beeinflussen die Platinmetalldispersion, das Redoxpotential und die H_2S-Emission sind an der Schwefelspeicherung als Sulfat beteiligt. ZrO_2 erhöht die Stabilität von Al_2O_3 und CeO_2 bei extremer Temperaturbelastung. Die Edelmetalle Pt, Pd und/oder Rh liegen in niedriger Konzentration von etwa 0,5-2 Gew. % vor. Pt oxidiert bevorzugt HC und CO und ist am unanfälligsten gegen Katalysatorgifte wie z. B. Bleiverbindungen. Rh wird für hohe NO_x-Konvertierung benötigt. Pd ist wie bei Verwendung geeigneter Trägeroxide gegenüber allen drei Schadstoffkomponenten wirksam und weist im Mageren die niedrigsten Anspringtemperaturen auf, ist aber am vergiftungsanfälligsten.
Die Katalysatorzusammensetzung variiert bei Dreiwegkatalysatoren je nach Katalysatorhersteller und Fahrzeugtyp in recht weiten Grenzen.

Stoff	Herkömmliche Dreiweg-katalysatorformulierungen	Neue Dreiweg-katalysatorformulierungen
Pt	0,9 - 2,0 g/L	0 - 0,3 g/L
Pd	---	1,5 - 5 g/L
Rh	0,1 - 0,4 g/L	0,1 - 0,4 g/L
Al_2O_3	90 - 160 g/L	90 - 160 g/L
CeO_2 + Seltenerdoxide	30 - 80 g/L	30 - 80 g/L
ZrO_2	0 - 20 g/L	10 - 50 g/L
Sonstige	0 - 20 g/L	0 - 20 g/L

Die Gesamtmenge der eingesetzten Edelmetalle pro Kraftfahrzeug läßt sich nur schwer allgemein angeben. Grund dafür ist, daß der Edelmetallgehalt pro Fahrzeug nach den spezifischen Anforderungen bemessen wird. Dasselbe gilt für Menge und Art der jeweiligen Zusatzstoffe. Parameter für die Festlegung der geeigneten Katalysatorformulierung sind z. B. die Rohemissionen des jeweiligen Motors, die Lage des Katalysators, Platzverhältnisse am Fahrzeug, Abgastemperaturen und die zu erfüllenden Grenzwerte. Generell ist - nicht zuletzt aus Kostengründen - ein Bestreben zu niedrigerem Edelmetallgehalt durch ständige Verbesserung der Katalysatorformulierungen festzustellen. Dem entgegen stehen jedoch steigende Anforderungen an den Katalysator durch strengere Abgasgrenzwerte. Zum heutigen Zeitpunkt, d. h. bei bestehenden Grenzwerten, sind Umsatzraten von 90 % für die limitierten und auch für die unlimitierten Schadstoffe während des gesamten Testzyklus' üblich. Da der Testzyklus aber auch Kaltstartphasen ohne Schadstoffumsatz am Katalysator umfaßt, bedeutet dies heute nach Erreichen der Katalysatorbetriebstemperatur Konvertierungen im Bereich von 97 % für CO, HC und NO_x.

Stichproben von Fahrzeugen in USA haben gezeigt, daß in den meisten Fällen die gesetzlichen Grenzwerte über eine Fahrzeuglaufstrecke von 80000 bzw. 160000 km eingehalten werden. In Europa gibt es ähnliche Erfahrungen, z. B. aus Felduntersuchungen des Schweizer Touring Clubs. Bei normalen Betriebsbedingungen des Motors ist die Schadstoffkonvertierung von modernen Katalysatoren recht stabil über das gesamte Fahrzeugleben. Einen gewissen Wirkungsverlust erlebt der Katalysator in der Einlaufphase. Dieser Wirkungsverlust ist aber seitens des Gesetzgebers einkalkuliert, da die Grenzwerte über eine Laufzeit von 80000 bzw. 160000 km eingehalten werden müssen. In der Praxis bedeutet es, daß die Grenzwerte zu Beginn des Fahrzeuglebens deutlich übererfüllt werden. Der anfänglich beobachtete Wirkungsverlust geht auf eine deutliche Verringerung der Edelmetalldispersion zurück. Die für Katalyse benötigte Platinmetalloberfläche wird also durch Temperatureinwirkung im vorhergesehenem Maße geringer und die Leistungsfähigkeit des Katalysators läßt etwas nach. Ähnliche Effekte können auch bei den sonstigen katalysefördernden Zusätzen wie CeO_2 beobachtet werden.
Bei Betrieb des Katalysators über 160000 km werden durchschnittlich durch- bzw. umgesetzt: 1670 kg Kohlenmonoxid, 210 kg Kohlenwasserstoff und 425 kg Stickoxide. Daneben wird auf dem Katalysator bei Durchgang des Abgases eine Reihe von Feststoffen abgelagert, die die katalytische Aktivität verschlechtern. Bezüglich dieser Stoffe wirkt der Katalysator tatsächlich als Abgasfilter, wie er früher manchmal bezeichnet wurde. Unter den abgelagerten Stoffen hervorzuheben sind Zn, P, Mg, Ca und S, die den Öladditiven entstammen. Darüber hinaus finden sich stets Spuren Blei, die über die

Benzinversorgung eingeschleppt werden und natürlich Fe und andere Übergangsmetalle aus dem Verschleiß von Motorbauteilen. Der Mengendurchsatz an Vergiftungselementen durch einen Katalysator bei Betrieb über 160 000 km zeigt folgende Tabelle:

Schwefel	6400 - 20000 g
Phosphor	80 - 200 g
Zink	320 - 480 g
Blei	20 - 80 g

Zu Beginn des Katalysatoreinsatzes vor etlichen Jahren wurden gelegentlich Überhitzungen von Katalysatoren durch Betriebsstörungen bei der Motorsteuerung bzw. Zündung beobachtet. Diese treten auf, wenn zuviel unverbrannter Treibstoff zusammen mit ausreichenden Mengen Luftsauerstoff dorthin gelangt und die im Zylinder vorgesehene Verbrennung im Katalysator erfolgt. Aufgrund der entstehenden Exotherme weit über 1000°C verliert das Trägermaterial Al_2O_3 die benötigte hohe Oberfläche und auch die Edelmetallpartikel sintern extrem stark zusammen, sodaß der Katalysator stark geschädigt wird.

4. Abgasreinigung von Fahrzeugen mit Dieselmotor

Neben Dreiwegkatalysatoren für Ottomotoren werden seit 1988 auch Dieselkatalysatoren, besonders für Pkw, eingesetzt. Die Aufgabenstellung ist hier verglichen mit Dreiwegkatalysatoren durchaus verschieden. Dieselfahrzeuge weisen nämlich ein anderes Emissionsniveau als Ottomotorfahrzeuge und zusätzliche partikelförmige Emissionen auf.

Die geringeren Emissionen für CO und HC auf dem Niveau von Ottomotoren mit Katalysator resultieren daher, daß Dieselmotoren konzeptbedingt mit hohem Sauerstoffüberschuß, d. h. bei Werten weit oberhalb $\lambda=1$ betrieben werden. Das Spektrum der Kohlenwasserstoffe ist jedoch von dem der Ottomotoren deutlich verschieden und in den Bereich höherer, auch stärker aromatischer Kohlenwasserstoffe verschoben. Die NO_x-Emissionen der Dieselmotoren liegen zwischen den vorhandenen Konzentrationen bei Ottomotoren mit und ohne Katalysator. Weitere Unterscheidungsmerkmale sind die durchschnittlich niedrigeren Abgastemperaturen und der zumindest in der Vergangenheit deutlich höhere SO_2-Gehalt im Abgas. Aufgrund des hohen Sauerstoffangebotes ist es hier augenfällig, Oxidationskatalysatoren zur Schadstoffminderung einzusetzen.

Oxidiert werden CO und Kohlenwasserstoffe, oder auch die geruchsbildenden Aldehyde und die polynuklearen Kohlenwasserstoffe. Die partikelförmigen Emissionen, auch als Dieselruß bezeichnet, werden dadurch verringert, daß deren Kohlenwasserstoffanteil und polynukleare Aromaten beim Durchgang durch den Katalysator oxidiert werden. Schwefeldioxid tritt aufgrund der spezifischen Zusammensetzung des Dieselkatalysators weitgehend unverändert durch ihn hindurch, ebenso NO_x. Gerade die Reduktion des NO_x ist heute eine mit hoher Intensität bearbeitete Aufgabe der Forschung und Entwicklung. Bis heute existieren noch keine Lösungen, die allgemein und einfach anwendbar sind und nur annähernd 90%ige Umsatzraten wie bei Ottomotoren erreichen. Auch die Funktion des Dieseloxidationskatalysators wird von einer ganzen Anzahl Parametern beeinflußt.

Auf der einen Seite gibt es von Fahrzeughersteller bzw. Gesetzgeber vorgegebene Parameter, wie Abgastemperatur, Katalysatorlage, Schmierölverbrauch, Schwefelgehalt des Treibstoffes, erlaubter Abgasgegendruck und Testzyklus. Auf der anderen Seite sind die katalysatorseitigen Modifikationsmöglichkeiten wie Katalysatorträgermaterial, Zelldichte, Raumgeschwindigkeit (= Katalysatorvolumen), Art des Edelmetalls, Menge des Edelmetalls und Beschichtungszusammensetzung.

Was die Beschichtung angeht, unterscheiden sich Dieselkatalysatoren bei Betrachtung im Mikroskop wenig von den beschriebenen Dreiweg-Katalysatoren. Die stoffliche Zusammensetzung ist jedoch verschieden. Das hochoberflächige, oxidische Basismaterial ist zwar auch hier in der Regel Al_2O_3; daneben werden noch TiO_2 und Zeolithe sowie gegebenenfalls weitere spezifische Oxide eingesetzt. Das dominierende Edelmetall ist Platin; Pd und Rh werden in untergeordnetem Maß verwendet. Die Schadstoffumsatzraten für Dieselfahrzeugen liegen im Bereich von 50-60% für HC, ~ 70% für CO und 30-40% für Partikel.

5. Zukünftige Katalysatorkonzepte

Aufgrund der extrem strengen Grenzwerte bzw. weiteren Grenzwertverschärfung in den USA und der EU für Kohlenwasserstoffe werden neue Katalysatorkonzepte diskutiert. Diese haben im wesentlichen zum Ziel, die während der Kaltstartphase des Tests emittierten und wegen nicht ausreichender Abgas- bzw. Katalysatortemperatur unumgesetzten Kohlenwasserstoffe zu mindern. Denn nur im Bereich der Kaltstartphase besteht noch ein nennenswertes Schadstoffreduktionspotential, das zum Erreichen der Grenzwerte ausgeschöpft werden kann. In den übrigen Phasen des Tests liegen die Umsatzraten bereits im Bereich von 95-98%.

Ein Konzept verwendet einen sogenannten HC-Adsorber. Dieser besteht aus einem monolithischen Grundkörper auf dem eine Beschichtung aus Zeolithen aufgebracht ist. Die Zeolithe haben die Aufgabe, während des Kaltstarts Kohlenwasserstoff aus dem Abgas aufzunehmen und vorerst zu speichern. Wenn der nachfolgende Katalysator kurze Zeit später seine Betriebstemperatur erreicht hat, soll dieser die von Adsorber aufgrund der Temperaturerhöhung wieder abgegebenen Kohlenwasserstoffe oxidieren.

Ein anderes Konzept sieht den Einbau eines motornah angebrachten, elektrisch beheizbaren Katalysators vor. Dieser wird vor Starten des Fahrzeuges aufgeheizt, so daß das Abgas mit Schadstoffen auf eine reaktionsbereite katalytische Oberfläche trifft und die Kohlenwasserstoffe dort sofort umgesetzt werden.

Weitere neue Katalysatorkonzepte entspringen der Forderung nach einer Absenkung des Kraftstoffverbrauches bei Ottomotoren. Jener ist dann besonders günstig, wenn auch die Ottomotoren mit Luftüberschuß betrieben werden, d. h. sogenannte Magermotoren zum Einsatz gelangen. Übliche Dreiwegkatalysatoren sind in mageren Abgasen nicht einsetzbar, da diese für den stöchiometrischen Betrieb entwickelt wurden und deren Konzept zur NO_x-Minderung im Mageren nicht mehr greift.
Für Magermotoren werden gute Fortschritte mit sog. NO_x-Speicher-katalysatoren erzielt, die NO_x an alkalischen Komponenten im Mageren als Nitrite oder Nitrate binden. Anschließend wird bei kurzen Ausflügen in den stöchiometrischen Bereich, die durch die

Motorelektronik vorgegeben werden, das gespeicherte NO_x auf übliche Weise mit den im Abgas befindlichen CO und HC reduziert. Auch fast alle Katalysatoren für die neuen Konzepte kommen nicht ohne Platinmetalle im Katalysator aus.

6. Rück- und Ausblick

Die amerikanische Regierung trat 1970 im Clean Air Act mit der Vorgabe an, die Schadstoffe aus Kraftfahrzeugen auf 10% des ursprünglichen Wertes mindern zu wollen. Dieses Ziel war zum damaligen Zeitpunkt sehr hochgesteckt, ist aber inzwischen erreicht worden, was die Schadstoffmenge pro Fahrzeug angeht. Allein zwischen den Jahren 1981-86 wurde eine Schadstoffreduzierung um 65% für CO, 60% für HC und 40% für NO_x in den USA festgestellt.

Durch Einführung der strengen Grenzwerte in Europa ist vor allem eine drastische Verminderung der HC-Emissionen prognostiziert. Diese sollen im Jahre 2010 nach Auslaufen der Altfahrzeuge ohne Katalysator noch 20% des Niveaus von 1990 betragen. Für CO werden ähnlich Verhältnisse erwartet. Bei den NO_x-Emissionen wird im PKW-Bereich für Ottomotorfahrzeuge ebenfalls eine drastische Reduktion erreicht werden. Jedoch werden diese Erfolg zum Teil kompensiert durch steigenden Anteil von Dieselfahrzeugen und die höhere Fahrleistung.
Diese Zahlen zeigen eindrucksvoll, daß der Katalysatoreinsatz im Bereich der Straßenfahrzeuge einen wesentlichen Beitrag zur Entlastung der Umwelt und zur Erhöhung der Lebensqualität geleistet hat und auch in Zukunft noch leisten wird.

DE99G7730

DE01217861X

Beitrag zur Verbesserung der extremen Spurenanalytik der Platinmetalle in biotischen und umweltrelevanten Materialien (VPT 01)

Dr. Friedrich Alt
Institut für Spektrochemie
Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, D-44139 Dortmund

Einleitung und Problemstellung

Mit der Einführung der katalytischen Abgasreinigung von Ottomotoren (in Deutschland 1984) begann eine intensive wissenschaftliche Diskussion über mögliche Emmissionen von Platinmetallen, insbesondere Platin, sowie über ihre eventuellen negativen Wirkungen in der Umwelt. Fragestellungen zu Art, Größe und Menge der emittierten Platinmetalle, Bioverfügbarkeit, Aufnahme und Übergang in den Nahrungskreislauf, sowie zu ihrem toxikologischen und allergologischen Potential wurden in diesem Zusammenhang aufgeworfen. Der Kenntnisstand zum Zeitpunkt der Einführung der Katalysator-Technik war sehr gering. Außer einigen amerikanischen Arbeiten waren z.B. zu Platin-Normalkonzentrationen in biologischen und umweltrelevanten Materialien in der Literatur nur wenige Angaben zu finden. Die Kenntnis dieser Werte ist aber zur Abschätzung eines Gefährdungspotentials durch Edelmetallemissionen aus Katalysatoren Voraussetzung.

Die Entwicklung zuverlässiger und nachweisstarker Bestimmungsmethoden für Platinmetalle, besonders Platin, war das erklärte Ziel dieses Vorhabens. Besonderer Wert sollte allerdings auch auf die Durchführbarkeit und Übertragbarkeit für andere Anwender gelegt werden. Dies bedeutete, daß möglichst nur Probenvorbereitungstechniken und Bestimmungsmethoden integriert werden sollten, die ohne große Investitionskosten auch anderen Laboratorien zur Verfügung stehen. Andererseits werden an die Analytik sehr hohe Anforderungen gestellt, da die Platinmetalle zu den seltentsen Elementen in der Erdkurste gehören ($1x10^{-7}$% - $10x10^{-7}$%). Die Elementmengen bzw. -konzentrationen, die nachgewiesen und bestimmt werden müssen, liegen im Bereich von 10^{-12} g, respektive 10^{-9} g/kg(L). Im Vergleich zum Vorkommen anderer umweltrelevanter Elemente (z.B. Blei, Cadmium) sind dies um etwa drei Größenordnungen niedrigere Konzentrationen.

Ergebnisse aus dem Vorhaben

Mehrere Verbundverfahren zur Bestimmung der Platingruppenelemente, insbesondere Platin wurden im Verlauf des Vorhabens entwickelt.

1. Bestimmung von Platin, Rhodium und Palladium durch Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie nach Aufschluß (offener Aufschluß, Hochdruckaufschluß) und Abtrennung als Dithizonkomplex aus der Aufschlußlösung. Die Nachweisgrenze beträgt je nach Probenart undmenge ca. 30 - 40 ng/g.
2. Eine Verfeinerung dieses Verfahrens durch Reduzierung des Extraktionsvolumens und Meßvolumens ergab eine Erniedrigung der Nachweisgrenze um etwa den Faktor 10.
3. Ionenchromatographische Platinbestimmung nach Hochdruckaufschluß mit einer ähnlichen Nachweisgrenze wie bei Verfahren 1.
4. Adsorptiv voltammetrische Bestimmung von Platin nach Hochdruckaufschluß. Die absolute Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens beträgt $2x10^{-12}$ g. Dies ergibt Konzentrationsnachweisgrenzen von etwa einigen pg Pt/l in Wasser bis zu etwa 50 ng Pt/kg in Bodenproben.

Zur Qualitätssicherung wurden erhebliche Anstrengungen unternommen. In Zusammenarbeit mit der Universität Gent wurden radiochemische Messungen zur Ausbeutebestimmung nach Aufschluß und Abtrennung des Platins durchgeführt. Weiter wurde die Richtigkeit der Ergebnisse durch Teilnahme an Ringversuchen (Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle der analytischen Daten aus dem Forschungsverbund „Edelmetallemissionen"), sowie durch Probenaustausch mit anderen Laboratorien sichergestellt.
Mit der adsorptiven Voltammetrie zur Bestimmung von Platin stand ein Verfahren zur Verfügung, das es ermöglichte, Messungen im ökologischen Konzentrationsbereich durchzuführen. So wurde es möglich, „Normalkonzentrationen" von Platin in einer Reihe von biologischen und umweltrelevanten Materialien zu ermitteln.

Tabelle 1: Platingehalte in verschiedenen biologischen und umweltrelevanten Materialien (µg/kg)

Böden	**0,09 - 4**
Böden (Autobahn)	**15 - 30**
Straßenstaub (Autobahn)	**32,4**
Boden (alpin)	**0,09**
Boden (Wald)	**0,1**
Dünger	**0,3 - 30**
Luftstaub	**5 - 130**
Luft	**0,3 - 30(pg/m^3)**
Trinkwasser	**0,0001**
Gletschereis	**0,0001**
Meerwasser (Ostsee)	**0,0022**
Müllsickerwasser	**0,013**
Benzin	**0,0002**
Diesel	**0,0006**
Reifen (Profil)	**0,5 - 2,5**
Gras	**0,1 - 0,4**
Gemüse	**0,03 - 2,1**
Zwiebel (Schale)	**1,3**
Zwiebel (ohne Schale)	**0,03**
Körperflüssigkeiten (Harn, Serum,Vollblut)	**0,0002 - 0,015**

Die Tabelle 1 vermittelt einen Überblick über die erreichten Ergebnisse. Aus Kapazitätsgründen konnten meistens nur stichprobenartige Untersuchungen durchgeführt werden, trotzdem vermitteln die Daten einen guten Überblick über die jetzige Situation. Überraschend ist die doch relativ hohe Konzentration von Platin in vielen Proben, die etwas im Gegensatz steht zur Häufigkeit dieses Elements in der Erdkruste. Eindeutig sind die hohen Gehalte in Bodenproben von Autobahnrändern auf die Emission von Platin aus Katalysator-PKW's zurückzuführen. Die Platinwerte in anderen Boden-Proben und Pflanzenproben sind möglicherweise auf den Einsatz von Düngemitteln und Schädlingsbekämpfungsmitteln zurückzuführen, da diese, bedingt durch ihre Herstellung, teilweise erhebliche Platinmengen enthalten.

Zur Beurteilung der Belastungssituation durch Edelmetallemissionen durch Katalysatoren stellen die Ermittlungen von Gesamtgehalten der betreffenden Elemente eine gute Grundlage dar. Sollen allerdings weitergehende Aussagen physiologischer und toxikologischer Art gemacht werden, sind zusätzliche Untersuchungen nötig, die Aussagen über Bioverfügbarkeit und Bindungsform in biologischen Systemen ermöglichen.

Aus diesem Grund wurden verstärkt Untersuchungen zur Speziation des Platins in biologischen Systemen in Angriff genommen. In Modelluntersuchungen wurde die Platin-Aufnahme durch Gräser untersucht. Zu diesem Zweck wurden Grasextrakte von nichtbelasteten und mit Platin belasteten Gräsern mit verschiedenen Trennmethoden (Ultrafiltration, Gelpermeationschromatographie, Isotachophorese, HPLC, Kapillarelektrophorese) aufgetrennt.
In Grasextrakten von normal belasteten Gräsern konnte eine Platin-Komponente (Molekulargewicht ca. 180 kDa) ermittelt werden. In belasteten Gräsern dagegen wurden mehrere Komponenten im Bereich von 1 bis ca. 1000 kDa nachgewiesen.

Schlußfolgerung
Unser Kenntnisstand über Platingruppenelemente in der Umwelt ist noch sehr lückenhaft. Die Probleme, die mit ihrer Emission in die Umwelt auftreten könnten, sind noch keineswegs völlig erkannt, geschweige denn geklärt. Während für Platin bereits Ansätze für systematische Untersuchungen bestehen (die allerdings noch erheblich ausgeweitet werden sollten), ist über die anderen Elemente so gut wie nichts bekannt. Forschungsbedarf besteht vor allem auch im Bereich der Speziation. Die Anforderungen an die Analytik sind extrem groß, bedingt durch den sehr niedrigen Konzentrationsbereich. Die Produktion von zertifizierten Referenzmaterialien könnte hier eine große Hilfe sein.

Veröffentlichungen aus dem Vorhaben

1. F. Alt, U. Jerono, J. Messerschmidt, G. Tölg
   The determination of platinum in biotic and environmental materials, µg/kg - g/kg - range
   Mikrochim. Acta 1988, 299-304

2. K. Hoppstock, F. Alt, K. Cammann, G. Weber
   Determination of platinum in biotic and environmental materials.
   A sensitive voltammetric method.
   Fresenius Z. Anal. Chem. **335**, 813-816 (1989)

3. A. Weber, K.H. Schaller, J. Angerer, F. Alt, M. Schmidt, D. Weltle
Objektivierung und Quantifizierung einer beruflichen Platinbelastung beim Umgang mit platinhaltigen Katalysatoren
Bericht über die 31. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin e.V., 1991
Herausg.: G. Schäcke, K. Ruppe, Ch. Vogel-Sührig, S. 611-614, Gentner Verlag, Stuttgart

4. J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg, J. Angerer, K.H. Schaller
Adsorptive voltammetric procedure for the determination of platinum baseline levels in human body fluids
Fresenius J. Anal. Chem. **343**, 391-394 (1992)

5. U. Jerono, F. Alt, J. Messerschmidt, G. Tölg
Ion chromatographic determination of platinum in biotic materials
Mikrochim. Acta **108**, 221-226 (1992)

6. F. Alt, A. Bambauer, K. Hoppstock, B. Mergler, G. Tölg
Platinum traces in airborne particulate matter.
Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum
Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 693-696 (1993)

7. F. Alt, J. Messerschmidt
Edelmetallemissionen durch Katalysatoren - Beitrag der analytischen Chemie zur Abschätzung des Gefahrenpotentials
in: Akute und chronische Toxizität von Spurenelementen, Herausg.: K.Dörner, S. 85-92
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1993

8. M. Parent, R. Cornelis, R. Dams, F. Alt
Investigation of extraction and back-extraction behaviour of platinum(IV) with rubeanic acid in tributyl phosphate, with tributyl phosphate and with thenoyltrifluoroacetone in n-butyl alcohol-acetophenone by means of platinum-191 radiotracer for platinum enrichment procedures
Anal.Chim. Acta **281**, 153-160 (1993)

9. M. Parent, R. Cornelis, F. Alt, K. Strijckmans, R. Dams
Use of ^{191}Pt radiotracer for the development of enrichment procedures to detect natural levels of platinum in biological and environmental materials
in: Biological element research, Herausg.: G.N. Schrauzer, S. 109-115, 1994, Humana Press

Weitere Literatur:

1. J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg
Platinum species analysis in plant material by gel permeation chromatography
Anal.Chim. Acta **291**, 161-167 (1994)

2. J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg
Detection of platinum species in plant material
Electrophoresis **16**, 800-803 (1995)

3. F. Alt, H.R. Eschnauer, B. Mergler, J. Messerschmidt, G. Tölg
A contribution to the ecology and enolgy of platinum
Fresenius J. Anal. Chem. 357 (1997), im Druck.

DE012178629

DE99G7729

Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle der analytischen Daten aus dem Forschungsverbund Edelmetallemissionen

Prof. Dr. Wolfhard Wegscheider
Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Montanuniversität Leoben
Franz-Josef-Str.18
A-8700 Leoben/Österreich
e-mail: wegschei@unileoben.ac.at

Kurzfassung

Formalisierte Qualitätssicherung ist über weite Bereiche in der naturwissenschaftlichen Forschung nicht üblich. Für diese Fördermaßnahme des BMBF wurde dennoch ein eigenes Forschungsvorhaben zur externen Qualitätssicherung eingerichtet über dessen Ausrichtung und Durchführung im folgenden berichtet wird.

Einleitung

In der Aufgabenbeschreibung des ursprünglichen Antrages an den Projektträger steht unter „Gesamtziel" als erster Satz: *„Das Hauptziel dieses Vorhabens ist die Sicherung, Verbesserung und Dokumentation der Richtigkeit und Präzision der Daten aus dem Forschungsverbund Edelmetallemissionen."* Es ist mehr als ein Zufall, daß das Jahr der Antragstellung auch das Gründungsjahr von EURACHEM, der Initiative für analytische Qualitätssicherung in Europa, war [1]. Freilich liegen die Ziele von EURACHEM traditionell auf der Qualitätssicherung von Routinemessungen, doch kann unschwer argumentiert werden, daß qualitätssichernde Maßnahmen in Forschungsprojekten zwar der Art nach, aber wohl nicht dem Umfang nach wesentliche Unterschiede aufweisen.

Aspekte der Qualitätssicherung in der Forschung

Die Aufgabe ist auch insoweit anders als in ausschließlich analytisch arbeitenden Laboratorien, als die Qualitätsziele nicht von „dem Management" vorgegeben sind, sondern laufend, jedenfalls aber auf den Statusseminaren, gemeinsam von Forschungsverantwortlichen Gutachtern und Projektträger vereinbart werden. Diese sind sicher nicht ausschließlich analytischer Natur, denn sie beziehen sich auf die Art und Anzahl der durchzuführenden Versuchsserien. Immer ergeben sich daraus auch nicht quantifizierbare Anforderungen an die Analytik, doch muß der internationale Vergleich mit anderen Laboratorien sicherstellen, daß die Forschungsstätten nicht hinter diesem internationalen analytischen Standard zurückbleiben.

Diese Unterschiede werden durch die komplementären aber unabhängigen Forschungsziele der einzelnen Arbeitsgruppen noch verstärkt, so daß sich zwei Adaptierungsaufgaben für die Qualitätssicherung in einem Forschungsverbund stellen. Einerseits, ändern sich fortschrittsbedingt die Detailziele der Forschung bei Projekten, die über mehrere Jahre laufen, und andererseits sind die Anforderungen an die Qualitätssicherung in jeder Forschergruppe problemspezifisch zu sehen. Letzteres ist auch in diesem Forschungsverbund leicht zu erkennen, wenn man bedenkt, daß

Ernährungsphysiologen, Toxikologen, Immunologen, Ökologen, Motorenfachleute, Aerosolforscher, Physikochemiker und, natürlich, analytische Chemiker beteiligt waren.

Die Aufgabe eines separaten Forschungsvorhabens „Qualitätssicherung" wird insoweit der externen Qualitätssicherung zuzurechnen sein, als intern auf eine gute Validierung und Rückverfolgbarkeit gezählt werden kann. Da diese Sicht aber bei Konzeption des Vorhabens im Jahre 1988 nicht als selbstverständlich angesehen werden konnte, wurde der Umfang weiter gesteckt und ist in Tabelle 1 in Form der Forschungsziele angeführt. Diese mussten freilich im Verlauf des Vorhabens in Absprache mit den Gutachtern und dem Projektträger mehrmals umgeplant werden, da diese eben nur in Verbindung mit aktuellen Fragestellungen anderer Forschungsinstitutionen Sinn machen, aber keine autonomen Teile darstellen können.

Die in Tabelle 1 angeführten Arbeitsziele geben in der vorliegenden Reihenfolge auch den Stellenwert und teilweise auch die Abfolge der Maßnahmen an, wobei die einzelnen Phasen 1 bis 7 mehrmals durchlaufen wurden. Die Aufwendungen für die Erreichung dieser Ziele sind sehr unterschiedlich, wobei die meisten Mittel für die Produktion der Proben (Punkt 4) und die Abwicklung der Ringversuche (Punkt 6) eingesetzt wurden. Dies entspricht durchaus einer generellen Erfahrung in der analytischen Qualitätssicherung, daß nämlich das Erzielen einer laborübergreifenden, nach Möglichkeit sogar internationalen Vergleichbarkeit der Analysendaten der meisten Anstrengungen bedarf, viel mehr als etwa die Absicherung einer laborinternen Konsistenz (Wiederholbarkeit) der Daten.

Tabelle 1: Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele (Stand 1989)

1. Anleitung zur selbständigen Durchführung der internen Qualitätskontrolle durch alle Beteiligten
2. Einholen der Ergebnisse, sowie Diskussion der analytisch-chemischen Methoden, Ergebnisse und Schlußfolgerungen aus der internen Qualitätskontrolle
3. Begleitende Kontrolle der Überleitung analytischer Methodik, die in einem Labor erarbeitet wurde, auf sämtliche Laboratorien des Verbundes, bei denen diese Methodik vorteilhaft eingesetzt werden kann
4. Produktion von Proben mit ausreichender chemischer und physikalischer Stabilität zur Durchführung von Vergleichsuntersuchungen, insbesondere eines Staubes, Autoabgasbeaufschlagter Filtermedien, pflanzlicher Proben mit erhöhtem Gehalt an Platin, sowie einer tierischen Probe mit erhöhtem Gehalt an Platin
5. Literaturstudien und Vorortbegehungen zur Auswahl externer Referenzlaboratorien
6. Abwicklung regelmäßiger Ringversuche mit den Laboratorien des Verbundes und mit den Referenzlaboratorien
7. Verbesserung der Richtigkeit und Präzision der Daten aus dem Forschungsverbund unter besonderer Berücksichtigung der individuellen Fragestellungen der Teilprojekte

Der internationale Aspekt wurde besonders durch die Mitarbeit von Referenzlaboratorien in den Ringversuchen erreicht. Diese hatten nicht sosehr die Funktion gleichsam kraft höherer Autorität absolut richtige Werte zu liefern. Es stand bei den Überlegungen eher im Vordergrund, daß auf diese Art

- Labors mitwirken konnten, die in keiner wie immer gearteten Abhängigkeit vom BMBF bzw. Projektträger standen,
- Erfahrung mit der Platinanalytik auch in anderem Kontext hatten, und
- die in der Analytik so wichtige Methodenvielfalt einbringen konnten.

Diese Labors sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Liste der Referenzlabors

Land	Labor	Verantwortlicher
Kanada	Canada Energy, Mines and Resources	D.C. Grégoire, J.G. Sen Gupta
Belgien	Institute of Analytical Chemistry, Rijksuniversiteit Gent	R. Dams
B.R.D.	Kernforschungsanlage Jülich	M. Rossbach
Japan	National Institute of Environmental Studies, Tsukuba	M. Morita
Kanada	National Research Council of Canada, Ottawa	S.S. Berman, J.W. McLaren
B.R.D.	Sektion Analytik und Höchstreinigung, Universität Ulm	V. Krivan

Die Notwendigkeit, dieses Vorhaben laufend aktuell zu halten, führte insbesondere im Jahre 1993 zu einer Verlängerung, um später bewilligte Teile des Verbundes bis zum Ende dieser Vorhaben betreuen zu können. In diesem Zusammenhang wurden als erweiterte Ziele zu einem späteren Zeitpunkt auch die Vorbereitung einer EDV-Unterstützung für die Validierung, sowie die modellhafte Validierung eines „klassischen" analytischen Verfahrens für die Bestimmung von Platin basierend auf der Nickel-Dokimasie hinzugenommen. Während der erste Punkt außerhalb des vorliegenden Projektes zu einem Abschluß gebracht wurde [2,3] und diese Software sowohl in Praxis als auch in der Lehre nach wie vor Verwendung findet, ist die modellhafte Validierung deshalb nicht ähnlich erfolgreich abgeschlossen worden, da sich dieses Verfahren als zu wenig robust herausgestellt hat.

Vergleichsuntersuchungen - Ringversuche (siehe auch [4])

Tabelle 3 zeigt eine Gegenüberstellung der ursprünglich geplanten und der tatsächlich realisierten Vergleichsuntersuchungen. Der erste zur Ermittlung der Konzentration des Katalysatorstandards diente sowohl zur Einübung der Gruppe an einem analytisch nicht sehr aufwendigem Beispiel, wie auch zur Charakterisierung der Homogenität der Pt-Verteilung in einer typischen Cordierit-Wabenstruktur. Die Auswertung wurde daher nicht mit klassischen Verfahren der Ringversuchsauswertung, sondern nach einem regionalisierten statistischen Modell vorgenommen [4].

Tabelle 3: Vergleich der ursprünglich geplanten und der tatsächlich realisierten Ringversuche (in Reihenfolge der zeitlichen Abwicklung lt. Plan)

ursprünglich geplant	realisiert	Gehalt, µg/g
1. Katalysatorstandard	1. Katalysatorstandard	2500
2. Tunnelstaub	2. Tunnelstaub	0,013
-----	3. geologisches Referenzmaterial	0,420
3. Filterstandards aus KFZ-Ständen	4. Filterstandards aus KFZ-Ständen	*
4. Pflanzenprobe, erhöhter Gehalt	5. Pflanzenprobe, erhöhter Gehalt	0,560
5. Pflanzenprobe, nativer Gehalt	-----	-----
6. Tierische Probe, erhöhter Gehalt	6. Tierische Probe, erhöhter Gehalt	0,08 - 0,350
7. Tierische Probe, nativer Gehalt	-----	-----
-----	7. Beaufschlagter Cordierit	0,05

* nur mit wenigen Messungen belegt

Die Gehalte in Tabelle 3 dienen nur zur Information, da eine rigorose statistische Auswertung (etwa nach DIN ISO 5725) nicht zuletzt wegen der teilweise kleinen Anzahl von Labors nicht sachgerecht wäre. Aus demselben Grund entfällt auch eine Angabe der Vergleichstandardabweichung, zumal diese nur für den Fall einer einheitlichen Laborprozedur definiert ist.

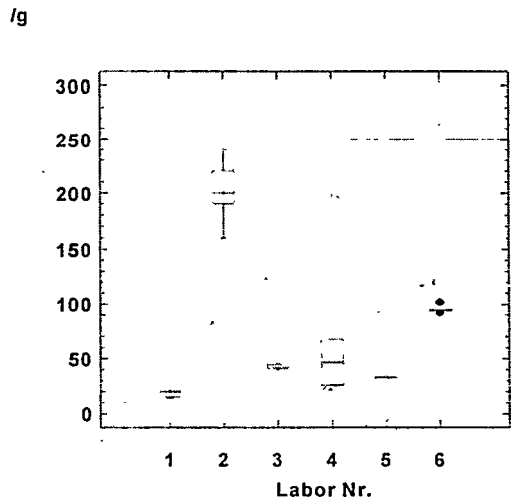


Abbildung 1: Graphische Auswertung des Ringversuches mit beaufschlagtem Cordierit

Als Beispiel sei in Abbildung 1 eine graphische Auswertung des letzten Ringversuches (7. Beaufschlagter Cordierit) herausgegriffen. Diese zeigt insoweit einen wichtigen Punkt auf, als die Labors 2 und 6 beide mit ICP-MS gearbeitet hatten und diese Methode erst kurz in den Labors ver-

fügbar war. Da gleichzeitig bekannt ist, daß diese Variante der Massenspektrometrie mit Quadrupolgeräten eine unzureichende Auflösung hat und die Signale daher von anderen Komponenten als Interferenzen überlagert sein können, liegt es nahe, daß diese Werte nicht nur statistisch gesehen Ausreißer darstellen, sondern auch auf naturwissenschaftliche Art ihr Zustandekommen verstanden werden kann. In diesem Fall hat die Qualitätssicherung also dazu geführt, daß über das Aufzeigen des Problems ein besseres Verständnis des Meßprozesses erreicht wurde, das mit dazu beiträgt, daß diese Schwierigkeit in Hinkunft gar nicht auftritt.

EDV-Unterstützung der Validierung

Im Verlauf des Projektes wurde offensichtlich, daß für die Ermittlung von Kenndaten im Rahmen der Basisvalidierung neu eingeführter Analysenverfahren, ein dringender Bedarf nach einer Auswertesoftware bestand. Dies konnte aus zwei Gründen kein kommerzielles Statistikpaket sein: einerseits, weil für die Anwendung eines solchen im chemischen Labor häufig keine geeignete Person verfügbar ist, andererseits, weil zahlreiche nahezu selbstverständliche analytisch Kenndaten im Lieferumfang der Statistiksoftware nicht vorhanden sind. Zu diesen gehören etwa Nachweis-, Bestimmungsgrenzen und Verfahrensstandardabweichungen. Es wurde daher ein Makro auf Basis des Microsoft Produktes EXCEL erstellt, das in vielen Laboratorien bereits in Verwendung war [2,3]. Nach Abschluß des Projektes wurde zusätzlich eine umfangreiche Dokumentation erstellt und diese Software auch entsprechend validiert.

Die folgende Inhaltsangabe liefert auch Anhaltspunkte über den Umfang dieses Makros, das in zahlreichen Labors und in der Lehre Verwendung findet. Man kann erkennen, daß nicht nur klassische (und genormte) Verfahren damit abgedeckt werden sondern, daß auch Hilfestellungen für ungleiche Varianzen, für den Methodenvergleich, sowie für die Erstellung von Regelkarten enthalten sind.

Ausblick

Die institutionalisierte externe Qualitätssicherung, mit der in diesem Forschungsverbund gute Erfahrungen gemacht wurde, wird sicher in nächster Zeit in der einen oder anderen Form zum Standardkanon jedes Forschungsprojektes werden, da alle Geldgeber die Aufwendungen immer mehr mit belegbarem Nutzen für die Öffentlichkeit argumentieren müssen. Dazu sind nicht nur hervorragende Forschungsleistungen nötig, sondern diese müssen auch transparent und nachweislich belegbar gemacht werden. Hier kann eine konsequente Einbindung der Qualitätssicherung in die Planung, Durchführung und Auswertung der Versuche wertvolle Hilfestellung, sowie einen nennenswerten Zuwachs an Glaubwürdigkeit für alle Beteiligten sicherstellen.

INSTALLATIONSANLEITUNG BEDIENUNGSANLEITUNG
Allgemeines Starten von ValiData Menüpunkt: Eingabe der Kalibrationsdaten Menüpunkt: Validierung Kalibrationsdaten Menüpunkt: Methodenvergleich / Wiederfindung Menüpunkt: Orthogonal / Robuste Regression Menüpunkt: Standardaddition Menüpunkt: Erstellen Regelkarte Menüpunkt: Bearbeiten Regelkarte
LITERATUR ANHANG A: ERKLÄRUNG DER DATENBLÄTTER
Validierung Kalibrationsdaten Fehler / Kalibration Wiederfindung Orthogonalregression und Robuste Regression Regelkarten
ANHANG B: STATISTIK DER AUSWERTUNG (FORMELN)
Überprüfung der Varianzen Linearitätstest (Mandel) Lineare Regression 1. Grades Kalibrierfunktion 2. Grades Gewichtete Regression Nachweisgrenze Wiederfindungsfunktion Orthogonalregression Robuste Regression Regelkarten
ANHANG C: VALIDIERUNG
Allgemeines BEISPIEL 1: Auswertung der Testdaten von DIN 32645 BEISPIEL 2: Auswertung der Testdaten von DIN 38402 Teil 51 BEISPIEL 3: Wiederfindung in realer Matrix BEISPIEL 4: Gewichtete Regressionsgerade nach BSI-DRAFT 11095 BEISPIEL 5: Kalibrationskurve 2. Grades nach ISO 8466 Teil 2 BEISPIEL 6: Vergleich von Methoden über Orthogonal / Robuste Regression BEISPIEL 7: Erstellung und Bearbeitung einer Regelkarte

Tabelle 4. Übersicht über das Benützerhandbuch zur Methodenvalidierung (aus [3])

Danksagung: Der Autor dankt allen mitwirkenden Laboratorien im Projektverbund, den Referenzlabors und den Mitarbeitern der GSF-Projektträgerschaft für die gute Zusammenarbeit über viele Jahre hinweg.

Literatur

1. EURACHEM - A Focus for Analytical Chemistry in Europe, c/o Secretariat, PO Box 46, Teddington, Middlesex, TW11 0NH, UK

2. Ch. Rohrer, W. Wegscheider, GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium **38** (1994) 688-691.

3. Handbuch ValiData - EXCEL-Makro zur Methodenvalidierung, Graz 1993, c/o ASA-Arbeitsgemeinschaft für Spurenanalyse, Schörgelgasse 53, A-8010 Graz

4. W. Wegscheider, M. Zischka, Fresenius' J. Anal. Chem. **346** (1993) 525-529.

Untersuchungen zur Frage des Gefährdungspotentials von katalysatorbürtigen Edelmetallemissionen (VPT 05)

Dr. Sabine Artelt
Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung,
Nikolai-Fuchs-Str. 1, 30625 Hannover

Zur Abschätzung der zu erwartenden Platindeposition in der Nähe von Straßen wurden Pflanzen mit Motorabgasen, die aus Motorstandexperimenten gewonnen wurden, beaufschlagt.

Versuchsdurchführung:
Als Versuchspflanzen wurde Welsches Weidelgras *Lolium multiflorum*, Sorte Lema verwendet. Standardisierte Graskulturen wurden in Expositionskammern mit verdünntem, katalysiertem Motorabgas 4 Wochen lang (8 Stunden pro Tag, 5 Tage pro Woche) beaufschlagt. Die Expositionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.
Die mittlere Wuchshöhe der Pflanzen wurde bestimmt und das Gras bei einer Schnitthöhe von 5-6 cm oberhalb der Topfkante abgeschnitten. Nach Gefriertrocknung wurden die Proben einem Hochdruckaufschluß nach Knapp (HPA, Paar Physica) unterzogen und der Platingehalt wurde mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (PE 4000, HGA 500, Perkin-Elmer, Überlingen) bestimmt.

Tab. 1: Expositionsbedingungen

Parameter	Bedingungen
Motordrehzahl	3000 U/min
Last	60 Nm
Bremsendrehzahl	1850 +/- 40 U/min
Geschwindigkeit	ca. 100 +/- 2 km/h
Abgastemperatur	595 +/- 5 °C
Abgasverdünnung	1:10 bzw. 1:20
Luftdurchsatz	65 bzw. 30 m^3/h/Kammer
Begasung	8.00 -16.00 Uhr (4 Wochen, 5 Tage/Woche)
Licht	Hell-Dunkel-Wechsel 10:14 h
Lichtstärke	ca. 11000 Lux Topfoberkante
Temperatur	mit Licht: 22-28 °C; ohne Licht: 17-22 °C
Luftfeuchte	bei Begasung: 55 +/- 10 %; ohne Begasung: 45 +/- 10 %

Ergebnisse
Mit einer Abgas-Luft-Verdünnung von 1:10 konnte bei den Pflanzen eine deutliche Wachstumsverminderung beobachtet werden. Mit einer Abgas-Luft-Verdünnung 1:20 und geänderten Versuchsbedingungen (Reduktion des Luftdurchsatzes in der Kammer; Beregnung eines Teils der Pflanzen mit entionisiertem Wasser zur Partikelentfernung) konnte eine deutlich geringere Beeinträchtigung der Wuchshöhe und des Trockengewichtes festgestellt werden. Die Wachstumshemmung wird auf Inhaltsstoffe der Motorabgase zurückgeführt.
Mit Hilfe der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie mit Signaladdition konnte kein Platin nachgewiesen werden (Nachweisgrenze: 2 µg/kg Trockensubstanz). Mittels Massenspektrometrie

mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionisierungsquelle gelang der qualitative Nachweis von Platin.

Suche und Identifizierung von gasförmigen katalysatorbürtigen Edelmetallemissionen (VPT 06)

Quantitative und statistische Reihenuntersuchungen über emittierte Platinmetallaerosole aus Automobilkatalysatoren (VPT 08)

Dr. Sabine Artelt
Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung,
Nikolai-Fuchs-Str. 1, 30625 Hannover

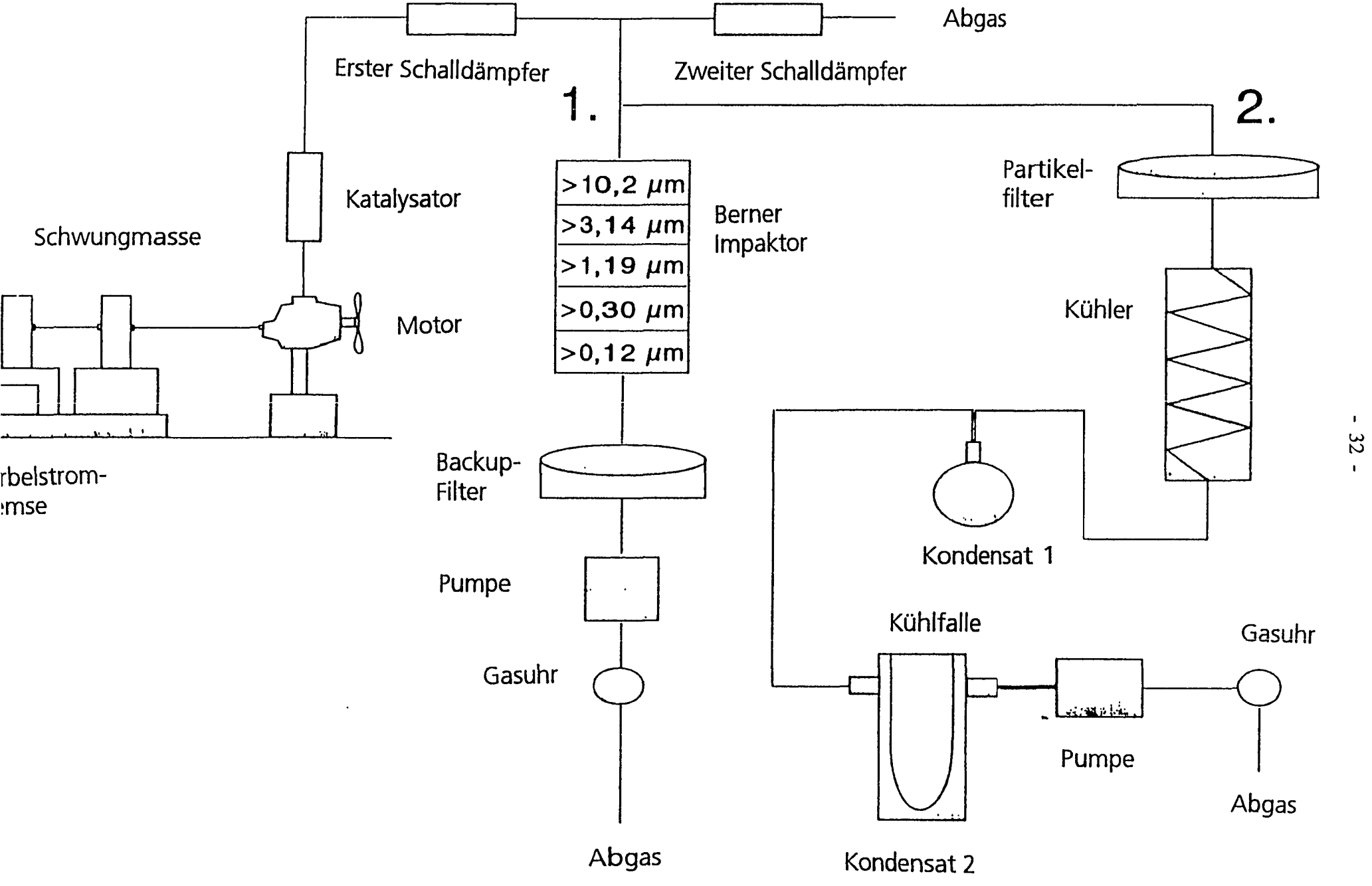
Im Rahmen dieser beiden Vorhaben sollte untersucht werden, ob Platin im katalysierten Automobilabgas vorhanden ist und in welcher Menge es emittiert wird. Weiterhin sollte die Partikelgröße der emittierten Partikel und ihre Verteilung bestimmt werden. Im Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung wurde dazu ein Motorstand aufgebaut und zwei unterschiedliche Probenahmetechniken entwikkelt.

Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen fanden mit zwei Motortypen statt: 1,8 L Passatmotor (Typ RP, Automatikgetriebe, 66 kW, 1760 cm^3, Baujahr 1991, Volkswagenwerk) und 1,4 L Corsamotor (Typ OHC, Automatikgetriebe, 44 kW, 1389 cm^3, Baujahr 1995, Adam Opel AG). Der Motorstand besteht zusätzlich aus der Schwungmasse, die die träge Masse des Kraftfahrzeuges repräsentiert, und der Wirbelstrombremse, die reale Fahrtwiderstände wie Rollreibung und Windwiderstand simuliert. Ventilatoren sorgen für die Kühlung des Motors, die normalerweise durch den Fahrtwind stattfindet. Die Katalysatorfunktion wird durch NO_x, CO und CO_2 Prozeßanalysatoren überprüft.
Die untersuchten Betriebszustände des jeweiligen Motors setzten sich aus einem Stadtzyklus (US72), einer Landstraßenfahrt (konst. 80 km/h), einem kombinierten Stadt- und Landstraßenzyklus (US72-EUDC) und einer Autobahnfahrt (konst. 130 (Passat) bzw. 140 km/h (Corsa)) zusammen. Eingesetzt wurden Drei-Wege-Katalysatoren unterschiedlichen Alters von vier verschiedenen Herstellern. Jeder Hersteller lieferte drei Individuen eines Katalysators, d.h. Katalysatoren gleicher Bauart, aber unterschiedlicher Chargen. Wegen der geringen Platinkonzentrationen im Abgasstrom wurden die Abgaspartikel direkt am Auspuff hinter dem 1. Schalldämpfer gesammelt. Zusätzlich wurde jeder Betriebszustand des Motors mehrmals ohne Pause wiederholt.
Es wurde mit zwei unterschiedlichen Probenahmetechniken Proben gesammelt, d.h. die Sammlung von emittierten Partikeln klassiert nach ihrer Größe bzw. die Sammlung von filtriertem, theoretisch nahezu partikelfreiem Kondensat. Eine Gesamtübersicht über die Probenahme zeigt Abbildung 1.

Abb. 1: Probenahme-Gesamtübersicht

Bei keiner der beiden Probenahmetechniken (Impaktor- oder Kondensatsammlung) ist es möglich, den gesamten Abgasstrom durch die Sammelapparatur zu leiten. Um eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten, müssen der Abgasgeschwindigkeit angepaßte Sonden in den Abgasstrom eingebaut werden, die der Probenahmeeinheit vorgeschaltet sind. Dabei muß beachtet werden, daß der entnommene Teilstrom die gleiche Partikelverteilung aufweist wie der Hauptstrom. Dies erfordert eine sogenannte isokinetische Probenahme.


Abgas
Erster Schalldämpfer
Zweiter Schalldämpfer
1.
2.
Katalysator
Schwungmasse
Motor
rbelstrom-
emse
>10,2 µm
>3,14 µm
>1,19 µm
>0,30 µm
>0,12 µm
Berner
Impaktor
Partikel-
filter
Kühler
Backup-
Filter
Pumpe
Gasuhr
Abgas
Kondensat 1
Kühlfalle
Gasuhr
Pumpe
Abgas
Kondensat 2

Partikelprobenahme

Die Proben werden mit Hilfe eines fünfstufigen Niederdruck-Impaktors (Typ Berner LPI 150/0, 15/3), einem kommerziell erhältlichen Partikelklassifizierungsgerät, gesammelt.

Die Partikelklassifizierung erfolgte von 0,12 bis > 10,2 µm. Der Volumenstrom des Impaktors ist durch eine kritische Düse fest eingestellt und beträgt 150 L/min bei Standardbedingungen. Bei diesem Impaktor wird die Luft mit den darin enthaltenen Schwebstoffen angesaugt und durch ein System von Trennstufen geleitet. Partikel, deren Trägheitsparameter θ_p größer als ein bestimmter kritischer Wert θ_C sind, werden abgeschieden.

Die einzelnen Impaktorstufen bestehen aus drei verschiedenen Teilen:

1. Düsenplatte mit einer definierten Anzahl sehr exakter Bohrungen. Der Durchmesser der Düsen nimmt von Platte zu Platte ab. Diese Düsen bestimmen die Aerosolströmung.
2. Stauplatte zur Ablenkung der Aerosolströmung und zur Aufnahme der impaktierten Partikel.
3. Distanzring, der den Abstand zwischen Stau- und Düsenplatte bestimmt.

Das Abgas wird zunächst durch die jeweils benötigte Sonde geführt, dann durch den Impaktor. Große Abgaspartikel werden auf der ersten Stauplatte des Impaktors (Grobabscheidungsstufe) abgeschieden. Die Stauplatten sind mit Teflonfolien belegt. Hochreines Teflon zeigt bei der anschließenden chemischen Analyse keine Blindwerte. Die Folien werden mit einem Silikonöl (Silicon-Release-Spray Nr. 316; Firma Dow Corning) besprüht, damit die Partikel auf der Folie haften bleiben und nicht auf die nächst folgende Stufe mitgerissen werden (sog. "bounce off"-Effekt). Das Abgas wird dann durch die Düsenplatten geleitet. Die Löcher der Düsenplatte generieren eine definierte Aerosolströmung und lassen nur Partikel unterhalb einer ganz bestimmten Maximalgröße passieren. Auf der nächsten Stauplatte werden dann die entsprechend kleineren Partikel abgeschieden.

Hinter dem Impaktor im Abgasstrom wurde ein sogenannter Backupfilter eingesetzt, der die Partikel zurückhält, die den Impaktor passiert haben.

Kondensatprobenahme

Zur Sammlung "partikelfreien Kondensats", werden die Partikel auf einem Glasfaserfilter (Sartorius) abgeschieden. Der Filter liegt in einem Filterhalter, der auf ca. 200 °C erhitzt wird, um ein vorzeitiges Auskondensieren von Abgasbestandteilen zu verhindern. Mit Hilfe eines Dimrothkühlers wird das Abgas anschließend hinter dem Filter auf ca. 20 °C gekühlt und das Kondensat in einem Glaskolben aufgefangen. Um möglicherweise vorhandene, leicht flüchtige Verbindungen zu sammeln, wird das Abgas am Ende mit einer Kühlfalle auskondensiert, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Der Volumenstrom wird durch eine kritische Düse (Lochblende) vor der Pumpeneinheit reguliert, die einen Volumenstrom von 83 L/min garantiert.

Analytik

Die Teflonfolien mit den gesammelten Partikeln werden einem Hochdruckaufschluß (HPA, Paar Physica) mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure (suprapur, Merck) unterzogen.

Die Glasfaserfilter werden in Anlehnung an die Methode MDHS 46 (Methods for the Determination of Harzardous Substances, July 1985) aufgeschlossen. Sie werden mit 0,1 n Salzsäure versetzt und für 10 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Die Filtration erfolgt über einen Membranfilter (Porengröße 0,45 µm, Gelman Sciences. Diese Lösung enthält per Definition die löslichen Platinverbindungen.

Der Membranfilter mit dem Filterrückstand wird einem Königswasseraufschluß unterzogen. Nach Abrauchen wird der Rückstand in 0,1 n Salzsäure aufgenommen. Die Lösung wird durch einen

Filter mit einer Porengröße von 4,4 µm (Schleicher & Schuell) filtriert. Diese Lösung enthält per Definition die unlöslichen Platinverbindungen.
Die Kondensatproben werden im Rotationsverdampfer auf ca. 5 ml eingeengt und dann im HPA wie die Teflonfolien der Partikelprobenahme aufgeschlossen.
Die quantitative Analyse erfolgte mit Hilfe eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionisierungsquelle (PlasmaQuad 2+, Fisons Instruments).

Ergebnisse

Statistische Auswertung

Wegen der hohen Streuungen der Einzelmessungen, die in der prinzipiellen Natur des Versuches begründet liegen, muß jeder Versuch mehrfach wiederholt werden. Gültige Aussagen sind nur durch die statistische Auswertung der Einzelergebnisse zu erhalten. Die ermittelten Analysenergebnisse wurden mit Hilfe des Statistikprogrammes STATGRAPHICS plus (Version 1.0, Manugistics, Inc., 2115 East Jefferson Street, Rockville, Maryland 20852, USA, 1994) ausgewertet.

Gesamtplatinemissionen

Die Gesamtplatinemissionen waren bei Autobahnfahrten der neuen Katalysatoren mit dem Passatmotor am höchsten und bei der konst. 80 km/h am niedrigsten (s. Abbildung 2). Sie lagen zwischen 58 und 87 ng Pt/m^3 Abgas bzw. zwischen 7.9 und 12 ng Pt/m^3 Abgas. Bei hoher Geschwindigkeit im Vollastbetrieb herrschen hohe Temperaturen und es tritt ein hoher Abgasvolumenstrom auf. Je höher der Abgasvolumenstrom durch den Katalysator und je höher die Abgastemperatur, desto mehr Platinpartikel werden emittiert. Für die anderen Betriebszustände ergaben sich Werte zwischen 8 und 40 ng Pt/m^3 Abgas.
Auf dem Motorstand gealterte Katalysatoren emittierten deutlich weniger Platin (bis 21 ng Pt/m^3 Abgas) als neue Katalysatoren (bis 87 ng Pt/m^3 Abgas).
Für die Bestimmung der Gesamtplatinemissionen eines 1,4 L Corsamotors wurde nach Abschluß der Passat-Untersuchungen dieselben, also durch die Passatversuche gealterten Katalysatoren eingesetzt. Die Emissionen waren geringer (bis 38 ng Pt/m^3 Abgas) als die des 1,8 L Passatmotors (bis 87 ng Pt/m^3 Abgas).
Anhand des Benzinverbrauches auf ng Platin/ gefahrenen km umgerechnet, lag die Platinemission je nach Betriebszustand des Motors bei 60 bis 87 ng Pt/km. Diese Platinemissionen sind um zwei Zehnerpotenzen geringer als die Emissionen aus Schüttgutkatalysatoren (Ergebnisse aus den 70er Jahren aus USA).

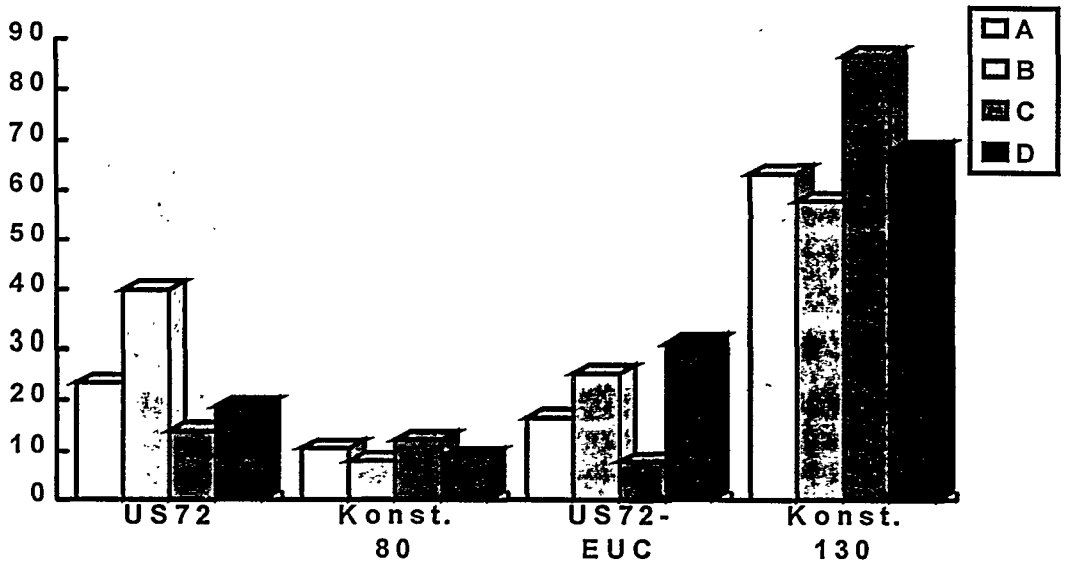


Abb. 2: Gesamtplatinemissionen der neuen Katalysatoren unterschiedlicher Hersteller bei verschiedenen Betriebszuständen [ng Pt/m^3]

Aussagen über die Partikelgröße der emittierten Partikel

In Anlehnung an die geltenden Standards in den U.S.A. und zu erwartende Standards in Europa werden die Partikelmengen bis 10 µm und bis 3 µm angegeben. Partikel < 10 µm werden im Bronchialtrakt, Partikel < 3 µm werden im Alveolarbereich der Lunge aufgenommen.

Für alle Versuche stellen die Partikel > 10 µm den größten Anteil an Gesamtpartikeln dar. Bei neuen Katalysatoren werden bei konstanten Geschwindigkeiten weniger kleine Partikel emittiert als im Zyklusbetrieb (s. Abbildung 3).

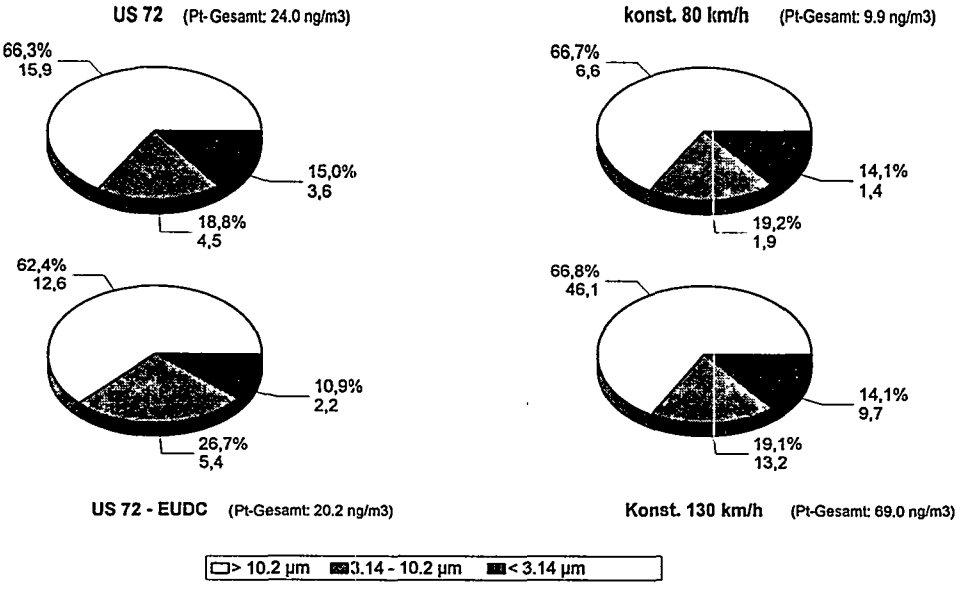


Abb. 3: Partikelgrößen der Gesamtplatinemission der neuen Katalysatoren bei verschiedenen Betriebszuständen mit dem Passatmotor [ngPt/m^3]

Bei alten Katalysatoren steigt der Anteil an kleinen Partikeln weiter an, während die Gesamtplatinemission deutlich geringer wird.
Der Corsamotor emittiert im Vergleich zum Passatmotor mehr kleine Partikel bei einer insgesamt geringeren Gesamtplatinemission (s. Abbildung 4), was z.T. auf die aufgetretene Alterung am Katalysator zurückzuführen sein könnte.

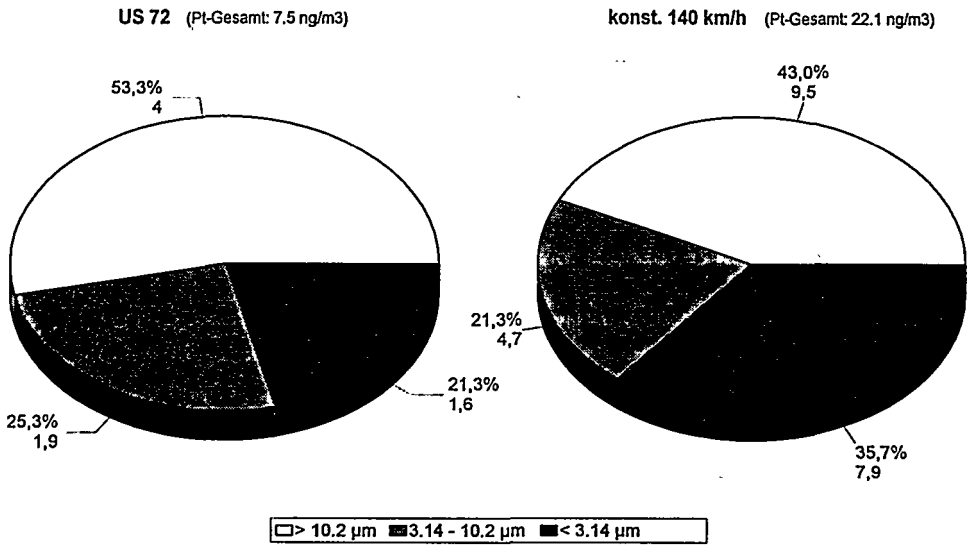


Abb. 4: Partikelgrößen der Gesamtplatinemission der mittelalten Katalysatoren bei verschiedenen Betriebszuständen mit dem Corsamotor [ng Pt/m^3]

Kondensatsammlung
In den Kondensaten wurde in der Regel kein Platin nachgewiesen.

Bereits veröffentlichte Ergebnisse aus den beschriebenen Vorhaben:

Motorstandexperimente zur Untersuchung der Platin-Akkumulation durch Pflanzen,
G. Rosner, H.P. König, W. Koch, H. Kock, R.F. Hertel und H. Windt,
Angew. Botanik **65**, 127-132 (1991)

Determination of Platinum Emissions from a Three-Way Catalyst-Equipped Gasoline Engine,
H.P. König, R.F. Hertel, W. Koch,and G. Rosner, Atmospheric Environment Vol. **26 A**, No. 5, 741-745 (1992)

ICP-MS Determinations in Automotive Catalyst Exhaust,
S. Knobloch, H.P. König,and G. Wünsch, in: G. Holland & A.N. Eaton (editor), Applications of Plasma Source Mass Spectrometry II, Royal Society of Chemistry, 108-114 (1993)

DE012178656

DE99G7726

Präparation und Charakterisierung von Pt/Al_2O_3-Systemen als Modell für aerosolförmige Emissionen aus Automobilkatalysatoren (VPT 08A)

Thomas Rühle und Prof. Dr. Robert Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Anorganische Chemie
Faradyaweg 4-6, 14195 Berlin

1. Einleitung

Nachdem 1970 in den USA Gesetze zur Reinhaltung der Luft erlassen worden waren, waren ab 1975 bereits Oxidationskatalysatoren auf dem Markt erhältlich, die eine 90-prozentige Reduktion des Kohlenmonoxids und der Kohlenwasserstoffe gegenüber dem Stand von 1971 gewährleisteten. Über diese Oxidationskatalysatoren führte der Weg zum modernen 3-Wege-Katalysator, welcher seit dem Modelljahr 1979 in Benutzung ist und auch Oxide des Stickstoffs umsetzt [1][2]. Der Wirkungsgrad eines 3-Wege-Katalysators in Bezug auf Stickoxide, Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenmonxid beträgt ca. 80 %.

Im Zuge einer nicht zuletzt durch die Medienpräsenz angeregten Umweltpolitik wurde in Deutschland von 1985 bis zum 31.7.1991 schadstoffarme PKW steuerlich gefördert. Waren von 2.38 Mio. 1985 neuzugelassenen Pkw lediglich 5.5 % der mit Ottomotor ausgestatteten Pkw mit einem geregelten 3-Wege-Katalysator nach US-Norm ausgestattet, waren es 1991 von 4.16 Mio. neuzugelssenen Pkw bereits 95.2 %.

Die ständig wachsende Zahl der mit 3-Wege-Katalysator ausgerüsteten Automobile manifestiert sich auch in der Platin-Nachfrage. Die weltweite Platinproduktion betrug 1989 ca. 254 Tonnen. 93.8 Tonnen davon, entsprechend 37 % der Gesamtnachfrage gingen in die Produktion von Automobilkatalysatoren (1990: 36 %). 21 % dieser 93.8 Tonnen wurden in West-Europa verarbeitet [3][4]. Da der Automobilkatalysator das weltweit bedeutendste Einsatzgebiet für Platin darstellt, stellt sich angesichts der weltweiten Einführung der Abgasreinigungstechnologie und unter besonderem Augenmerk auf etwaige toxikologische und ökologische Folgen die Frage, in welchem Ausmaß Platin in die Umwelt getragen wird. Ein typischer Katalysator enthält zwischen 0.0 und 2.3 g Platin [5]. Da die Abgasreinigung für mindestens 80000 km garantiert sein muß, ergäbe sich bei vollständigem Verlust des Platins auf dieser Betriebsstrecke eine Emission von 30 µg/km. [1].

Verschiedene Untersuchungen ergaben Platin-Emssionen von 3µg/km [6], 0.8-1.9 mg/km [7]. Neuere Untersuchungen ergaben auf der Seite des Platins gasförmige Emissionen zwischen 21 und 35 ng/m^3 und Partikelemissionen zwischen 43 und 88 ng/m^3 [8]. Untersuchungen an einem 1.8 l Passatmotor ergaben Emsissionen von 13-56 ng/m^3 bei Belastung im US 75 Zyklus und 3.9-13.63 ng/m^3 bei stationärem 80 km/h Betrieb. Außerdem scheinen leistungsstärkere Motoren in Verbindung mit einer höheren Raumgeschwindigkeit grössere Mengen zu emittieren [9].

Röntgenphotoelektronische Untersuchungen zur Speziesbestimmung der emittierten Partikel zeigten neben dem Al(III) 2p Signal auch ein Pt (0) 4f Signal. Aufgrund von Refernzmessungen konnten jedoch auch Pt(II)-Spezies nicht ausgeschlossen werden [10].

Unter Augenmerk auf ~~all~~ diese ~~Daten~~ die Emissionsdaten und auf die bekannten Toxizität von Platinverbindungen ~~[11][12][13][14]~~ sollte versucht werden, handhabbare Mengen einer Modellsubstanz zu synthetisieren, um so toxikologische Reihenversuche zu ermöglichen.

2. Präparation

Es wurden die zwei verschiedene Trägermaterialien, namentlich Siralox und Puralox (Condea) eingesetzt. Beide Träger werden bei der kommerziellen Katalysatorproduktion verwendet. Wegen

der in der Anforderung an die Substanz festgelegten Aerosolfähigkeit der Katalysatoren wurden die Träger mit Hilfe eines Berner Impaktors in Fraktionen mit unterschiedlichen aerodynamischen Durchmessern aufgeteilt. Im weiteren wurden die Fraktionen mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 4-5 µm verwendet, welche Aerosolbildung zeigten.

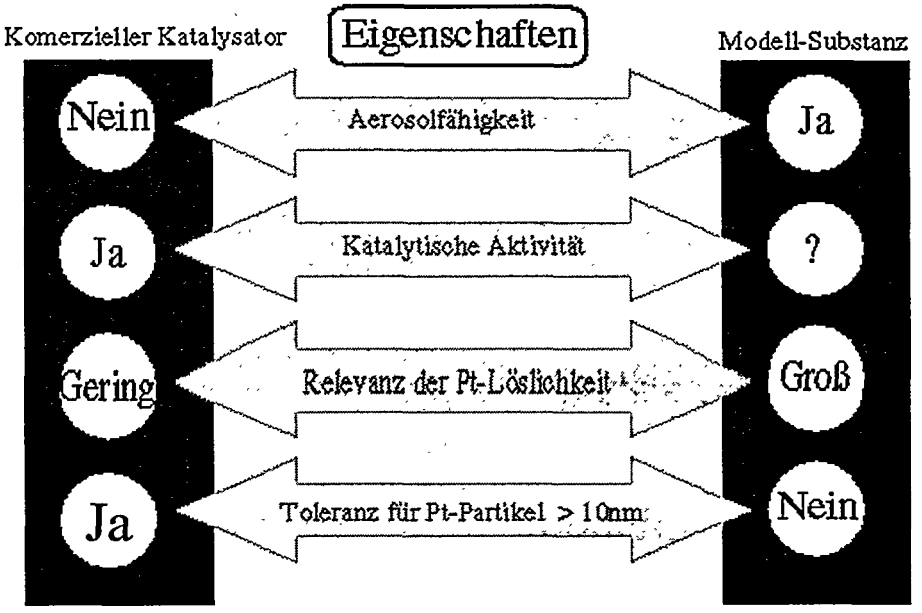


Abbildung 1: Gegenüberstellung der Anforderungen an einen technischen Katalysator und an eine Modellsubstanz

Die gegenüber eines technischen Katalysators deutlich anderen Anforderungen an die Modellsubstanz sind von Entscheidender Wichtigkeit und sind in Abbildung 1 schemtisch zusammengefaßt: Um in nachfolgenden toxikologischen Experimenten eine möglichst große analytische Empfindlichkeit bezüglich des Platins zu erreichen ist eine hohe Platin-Beladung erforderlich (3-5 %). Diese höhere Beladung hat wiederum größere mittlere Platinpartikel-Durchmesser zur Folge. Platin-Beladungen in der Größenordnung eines technischen Automobilkatalysators (<0.1 Gew.-%) würden zwar eine engere Partikelgrößenverteilung und kleinere Partikel zur Folge haben, jedoch die analytische Empfindlichkeit nicht mehr gewährleisten. Dieser Sachverhalt stellt somit eine entscheidende Schwierigkeit dar und impliziert gleichsam eine Gratwanderung zwischen den beiden genannten Anforderungen.
Ein gewisser Anteil an Platin-Agglomeraten stellt aus technischer Sicht überhaupt kein Problem dar. Jedoch werden im Zuge der nachfolgenden toxikologischen Untersuchungen auf analytischer Ebene so kleine Probenmengen analysiert, so daß diese Agglomerate zu nicht unerheblichen statistischen Schwankungen bezüglich der Platin-Analytik führen würden.
Weiterhin durfte die Probe thermisch nur sehr milde belastet werden, da sonst der Träger gesintert wäre. Dies hätte die zeitaufwendige Klassierung des Originalträgers zunichte gemacht. Der Träger mußte auch nach erfolgter Beladung mit Platin seine Aersolofähigkeit behalten.
Neben $K_2[PtCl_6]$ wurde $H_2[PtCl_6]$ (Aldrich) als Platin-Vorläufer eingesetzt. Das schwerer lösliche $K_2[PtCl_6]$ wurde mittels „incipient wetness", das leicht lösliche $H_2[PtCl_6]$ wurde mittels Gleichgewichtsadsorption auf den Träger aufgebracht.

Die thermischen Bedingungen für die Kalzinierung und Reduktion der Proben wurden mittels thermisch programmierter Oxidations- und Reduktionsexperimente ermitelt.

3. Charaktersierung

Morphologie, Partikelgrößen und Platinbeladung

In Abbildung 2 sind die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder aller Proben gezeigt. In allen Fällen sind Platinpartikel auf dem Trägermaterial zu erkennen. In Kombination mit Röntgenbeugungsdaten lassen sich die Partikelgrößen abschätzen. Diese sind in Tabelle 1 zusammen mit den Platin-Beladungen aufgeführt. Die Größen der Platinpartikel bewegen sich im Bereich von 3-7 nm. Lediglich Bild C zeigt sehr große Platin-Agglomerate. Bei diesem Versuch handelt es sich um einen ersten Upscaling-Versuch von 2 auf 20 g. Durch die große Probenmengen ergab sich eine deutlich schlechtere Wäremeabfuhr als im Falle kleiner Ansätze. Die großen Platin-Agglomerate sind somit durch ein Sintern während des Reduktionsprozesses entstanden. Die Platin-Beladungen aller Proben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und bewegen sich im Bereich von 3 bis 5 Gewichts-Prozent.

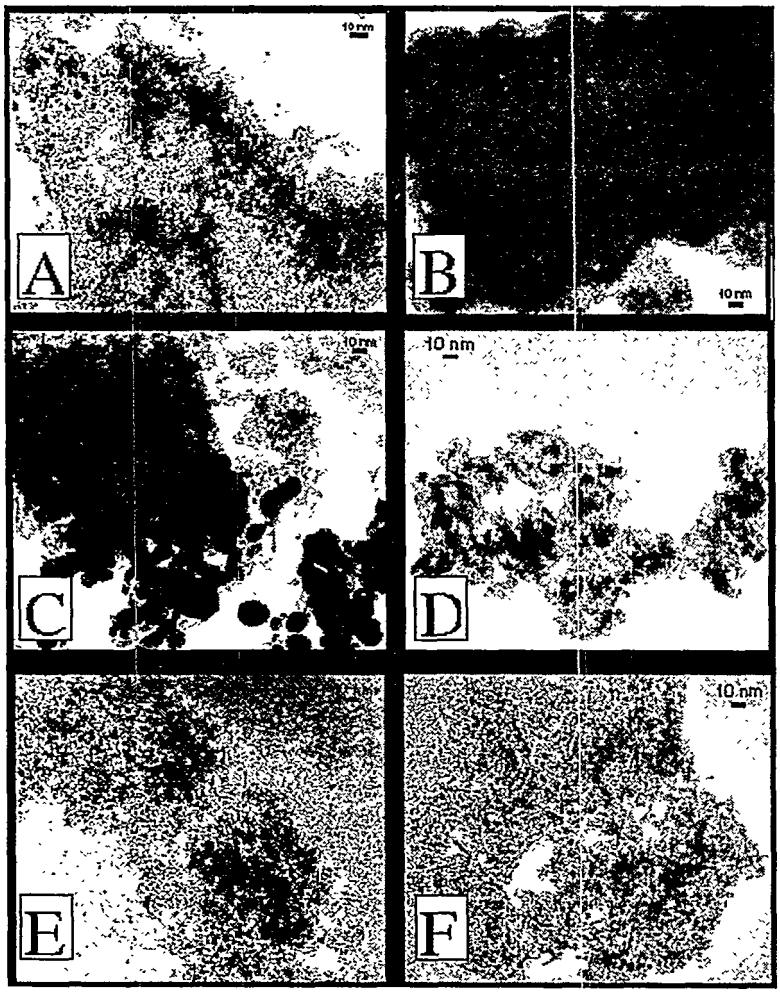


Bild	Träger	Pt-Vorläufer	Bemerkung
A	Siralox	$K_2[PtCl_6]$	10 % H_2
B	Siralox	$K_2[PtCl_6]$	1 % H_2
C	Siralox	$K_2[PtCl_6]$	Upscaling Test (A)
D	Siralox	$H_2[PtCl_6]$	10 % H_2
E	Puralox	$H_2[PtCl_6]$	10 % H_2
F	Siralox	$H_2[PtCl_6]$	5 % H_2

Probe	**Partikelgröße (XRD)* [nm]**	**Partikelgröße (TEM) [nm]**
pt-1	< 7	5
pt-1b	< 5	3
pt-1c	< 30	15-25 nm
pt-2	< 8	5
pt-3	<5	5
pt-4	<4	4

Tabelle 1: Abgeschätzte Platin-Partikelgrößen aus TEM und Röntgenbeugungsdaten

Valenz der Platin- Spezies

Detaillierte Informationen über die Oxidationszustände der calcinierten und reduzierten Proben wurden mit XPS erhalten. Der Bindungsenergiebereich der Pt 4f -Niveaus für verschiedene käufliche Platin-Mohre ist in Abbildung 3 (links) gezeigt. Das Spektrum eines ausgewählten unbehandelten Platin-Mohrs (Spektrum a1) ist im Vergleich zu der in Wasser gewaschenenen

Probe (Spektrum a2) dargestellt. Die Schulter (77 eV) im Spektrum a2 zeigt eine partielle Oxidation des in Wasser behandelten Platins an. Das Differenzspektrum ((1)-(2)) zeigt, daß die Schulter von einer zusätzlichen Bande bei 73,4 eV erzeugt wird. Dieses Signal wird Pt(II) [15][16][17] zugeordnet. Das Differenzspektrum der oxidierten Komponente ist abgeflacht, da auch im Signal des dominierenden nullwertigen Platins eine Änderung auftritt. Platin- Atome mit einer etwas höheren Bindungsenergie als die inneren Atome des Materials verschwinden. Dies kann als Hinweis auf eine bevorzugte Oxidation kleinerer Partikel in der Partikelverteilung des Platin Mohrs gesehen werden. In Abbildung 4 wird das Spektrum von Probe A, das repräsentativ für alle Proben steht, dem XPS-Spektrum eines aus einem Abgaskatalysator emittierten Partikels gegenübergestellt. Die spektralen Daten der präparierten Probe stimmen mit denen eines realen Automobilkatalysatorpartikels überein. Wegen der Überlappung des Pt 4f Signals mit dem großen Al 2p Signals des Trägers ist die Problematik der Auswertung des Pt 4f Signals im Pt/Al_2O_3 System hervorzuheben.

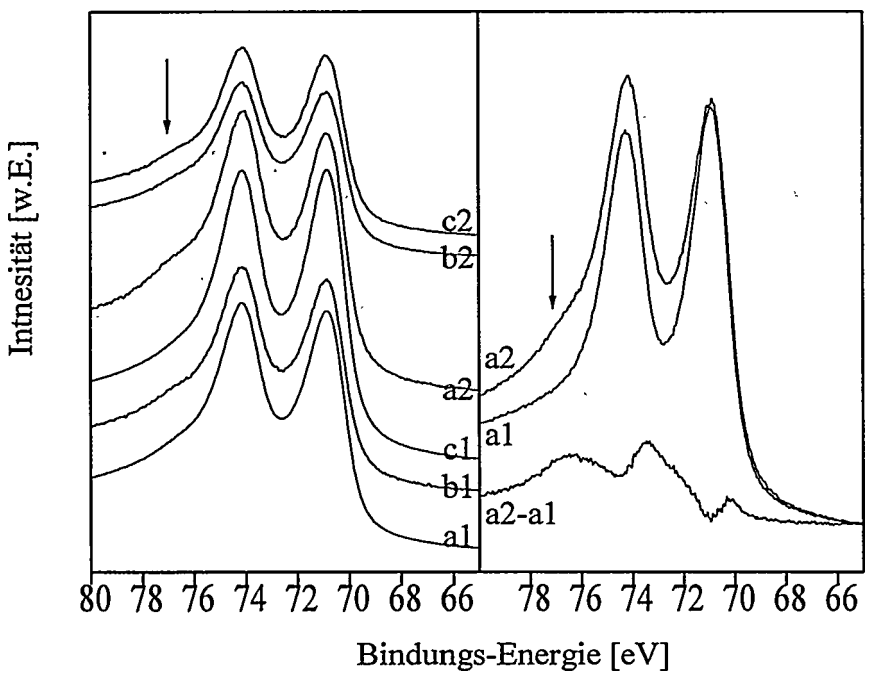


Abbildung 3:
Links: Pt 4f-Spektren dreier käuflicher Platin-Mohre unbehandelt (a1-c1) und nach Behandlung mit physiologischer Kochsalzlösung (a2-c2).
Rechts: Spektren a1 und a2 mit Differenzspektrum
Proben von:
a: Aldrich
b: FLUKA
c: Johnson-Matthey

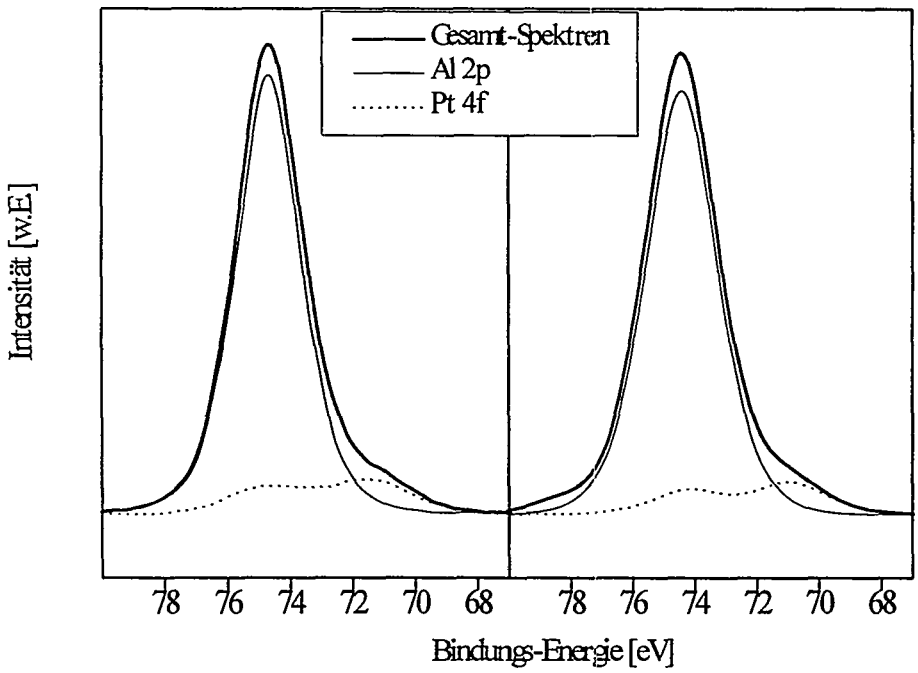


Abbildung 4:
XPS-Spektren einer realen partikulären Abgasprobe (links) sowie repräsentativ für alle Proben das (rechts) Spektrum von Probe C.

Nur eine Auswertung basierend auf Referenzdaten erlaubt die Unterscheidung zwischen ionischem und nullwertigem Platin. Diese Vormessungen sind in der Literatur kaum zur Spektrenanalyse herangezogen worden und deshalb mußten alle Spektren auf diesem Weg ausgewertet werden.
Die sehr intensiven Al(III)- und sehr schwachen Pt(II)-Signale sowie die Asymmetrie der Linien, veruracht durch spektroskopische Artefakte der inneren Atome, gestatten nur die Abschätzung, daß höchstens 10% des beladenen Platins in einer oxidierten Form auf dem Katalysator vorliegt. Um exemplarisch den Anteil an oxidiertem Platin in der Probe F abzuschätzen wurden die Signale für Pt(II), Pt(0) und Al(III) im Gesamt-Spektrum von Probe F angepaßt (Abb. 5a). Nach einer *in situ* Reduktion in der XPS-Probenammer wird das nahezu identische Spektrum erhalten (Abb. 5b). Da das Differenzspektrum (5c) in beiden Spektren den mehr oder minder gleichen Pt(II)-Gehalt anzeigt, muß geschlußfolgert werden daß, wenn tatsächlich Pt(II) auf der Probe F vorliegt, der Anteil von Pt(II) in Bezug auf den Gesamtplatingehalt kleier als 5% sein muß.

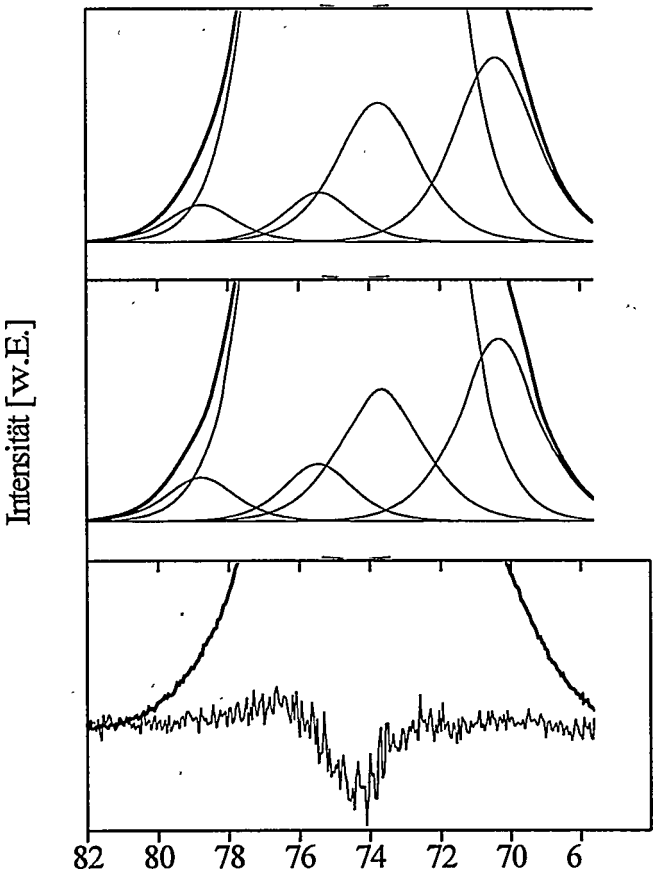


Abbildung 5:
XPS-Spektren von Probe F.
a) wie präpariert
b)Nach in-situ Reduktion
c) Differenzspektren

Katalytische Eigenschaften

Alle in dieser Arbeit präparierten Katalysatoren zeigten ähnliche katalytische Eigenschaften. Reräentantiv für die katalytische Aktivität wird desalb nur die Probe A diskutiert.

Die katalytischen Eigenschaften wurden am Beipiel einer einfachen Modellreaktion untersucht. Hierfür wurde die katalytische Oxidation von Kohenmonoxid zu Kohlendioxid mit molekularem Sauerstoff gewählt und mit der Aktivität eines kommerziell erhältlichen Katalysators (5% Pt/Aluminumoxid, Aldrich) verglichen. Für die Messungen wurden die Katalysatoren in einem Festbettreaktor mit einer Gasmischung aus 0,5% CO und 4,2% O_2 in N_2 durchströmt. (Abb. 6).

Mit Probe C sowie mit der kommerziell erhältlichen Probe konnten diese Oszillatonen nicht gemessen weren. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen [18], die zeigen, daß Oszillationen nur in hochdispersen Systemen auftreten. Die Anwesenheit eines gewissen Anteils an größeren Platin-Partikeln oder eine generell schlechtere Dispersion verhindert eine Oszillation. Der Gesamtumsatz des Katalysators wird weit weniger empfindlich von diesen Faktoren beeinflußt als die kinetischen Oszillationen.

Die kinetischen Oszillationen können somit als eine äußerst empfindliche Sonde für eine enge und kleine Platin-Partikelgrößenverteilung herangezogen werden.

Platin-Löslichkeit

In Hinblick auf nachfolgende toxikologische Untersuchungen ist es von Wichtigkeit, die Platinlöslichkeit zu kennen [19]. Die Löslichkeitsversuche wurden am ITA Hannover durchgeführt. Dazu wurden die Proben in physiologischer Kochsalzlösung suspendiert und anschließend mit Ultraschall behandelt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Platingehalt mittels ET-AAS bestimmt.

Alle Löslichkeitsdaten bezogen auf den Gesamtplatingehalt der Probe sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Löslichkeit bewegt sich im Bereich 1-20%. Diese Streuung ist durch die unterschiedlichen Präparationsbedingungen sowie durch die unterschiedliche Natur (verschiedene Träger bzw. verschiedene Platin-Vorläufer) der jeweiligen Systeme bedingt. Für eine bessere Interpretation der Löslichkeitsdaten müssen die zwei Serien in Tabelle 2 separat betrachtet werden. Es ist offensichtlich, daß die Katalysatorserie, die mit $K_2[PtCl_6]$ als Precursor präpariert wurde (Proben pt-1, pt-1b und pt-1c) eine generell höhere Platinlöslichkeit als die mit $K_2[PtCl_6]$ hergestellten Proben (Proben pt-2, pt-3 und pt-4) zeigt. Es muß daher angenommen werden, daß der jeweilige Platin-Vorläufer einen Einfluß auf die Platinlöslichkeit hat. Abbildung 7 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

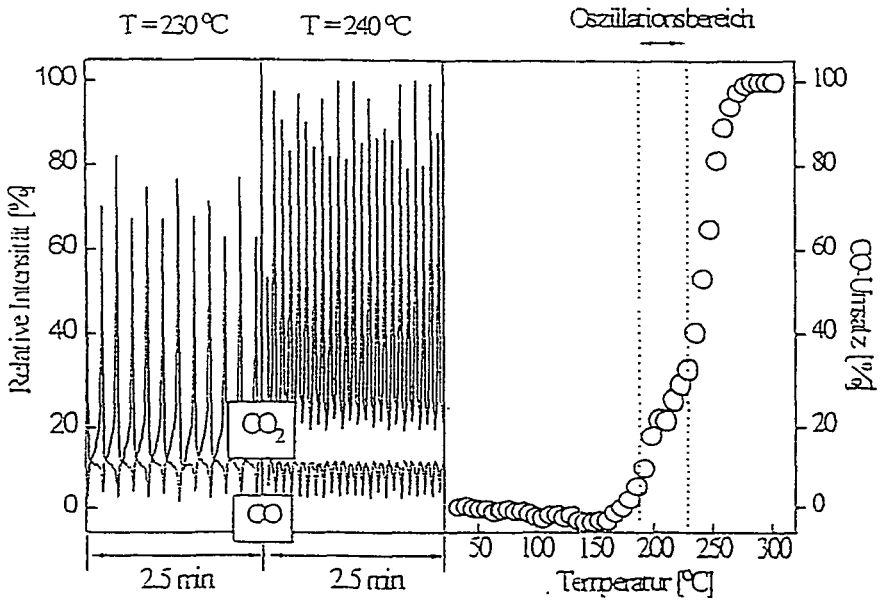


Abbildung 6: Katalyse-Daten von Probe A Rechts: CO-Umsatz als Funktion der Temperatur, links: Kinetische Oszillationen für zwei verschiedene Temperaturen.

Probe	Platin-Löslichkeit [%]
pt-1	15.3
pt-1b	21.7
pt-1c	1.4
pt-2	1.9
pt-3	2.5
pt-4	4.1

Tabelle 2: Platin-Löslichkeit aller Proben in physiologischer Kochsalzlösung jeweils nomiert auf den entsprechenden Gesamt-Platingehalt der Probe

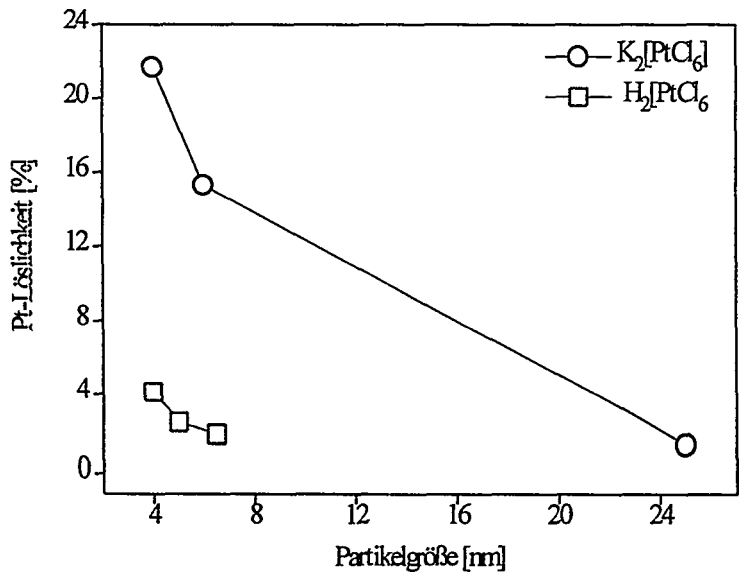


Abbildung 7
Platin-Löslichkeit der mit a)$K_2[PtCl_6]$ und b) $H_2[PtCl_6]$ präparierten Proben.

4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Im Rahmen diese Projektes wurde zum ersten Mal eine Modellsubstanz zur Simulation von Abrieb aus Automobilkatalysatoren entwickelt. Als Bezug zur Realität wurden hierbei die wenigen aus der Literatur bekannten spektroskopischen Fakten zu diesen Emissionen herangezogen.

Bis auf Probe pt-1c erfüllten unter Augenmerk auf diese Daten und unter Berücksichtigung der in der Projektstrategie begründeten unabdingbaren Aerosolfähigkeit alle Proben die anfänglich gestellten Anforderungen:

- Die Trägermaterialien werden in der technischen Automobilkatalysatorproduktion eingesetzt und waren aus dieser Sicht die mit Abstand am besten geeigneten Ausgangsmaterialien für die Modellsubstanz.
- Die Pt 4f/Al 2p-Photoemmissionsspektren der Modellsubstanzen waren denen eines realen Partikels sehr ähnlich. Die realen Partikel enthielten augenscheinlich weniger Platin als die Modellsubstanz. Näher an der Realität wäre man daher mit einer geringeren Platin-Beladung gelegen. Um eine ausreichende Empfindlichkeit bezüglich der späteren Platin-Analytik zu erhalten, konnte diese nicht angestrebt werden.
- Alle Proben zeigten katalytische Aktivitäten, die mit denen von kommerziell erhältlichen Proben absolut vergleichbar sind.
- Kinetische Oszillationen weisen auf sehr feine Platinpartikel in enger Verteilung hin, was eine sehr gute Statistik in der nachfolgenden toxikologisch motivierten Spurenanalytik erwarten läßt.

Das hier beschriebene Projekt leistete einen konkreten Beitrag zur Technikfolgenabschätzung der Dreiwegekatalysatortechnik. Eine naturwissenschaftlich fundierte Aussage über das Risiko, welches für die belebte Natur von der Platinemission aus Autokatalysatoren ausgeht, benötigt sehr präzise toxikologische Analysen, um bei der mengenmäßig sehr geringen Emission (siehe Einleitung) überhaupt einen ursächlichen auf Platin zurückführbaren und statistisch relevanten Effekt zu bekommen. Wissenschaftliche Grundlage dazu ist eine exakt charakterisierte und extrem homogene Testsubstanz, die der realen Emissionsqualität so nahe wie irgend möglich kommt. Dieses Ziel wurde soweit möglich, im vorliegenden Projekt voll erreicht. Dazu waren neben der Mitwirkung der Anwender vor allem exakte Vorgaben über die chemische Identität der Emissionen und möglichst über ihren Entstehungsmechanismus erforderlich.

Diese Erhebungen wurden im Vorprojekt unserer Gruppe durchgeführt und können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Platinemissionen erfolgen überwiegend als metallische kleine Teilchen, nicht als Gase und nicht als Oxide.
- Die Platinteilchen sind von ihrer natürlichen Unterlage (dem „washcoat", einem Multielementoxidgemisch) losgelöst und auf reinem Aluminiumoxid geträgert.
- Die Entstehung der aerosolfähigen Platinemissionen setzt das Ablaufen eines komplexen Zyklus von Korrosionsreaktionen am Katalysator voraus, für dessen Wirkung Literaturbeobachtungen an technischen Synthesekatalysatoren (der Ammoniakoxidation) ein grobes Modell liefern.
- Diese Aussagen gelten nur für die Partikelfraktion der aerosolfähigen Teilchen, gröbere Teilchen können einen andere Zusammensetzung (mit washcoat) aufweisen und über einen anderen Weg entstehen als die Feinstteilchenfraktion (z.B. durch mechanischen Abrieb). Die starke Streuung der Platinverlustzahlen, die in der Einleitung genannt wurden, welche außerhalb des natürlich erheblichen physikalischen Meßfehlers liegen, spiegeln die unterschiedliche Gewichtung der beiden Teilchensorten in den unterschiedlichen Sammel- und Analysenkonzepten der verschiedenen Projekte wieder.

Versucht man die analytischen und synthetischen Erfahrungen unseres Projektes zu subsummieren so stellt man fest, daß die gesamte Problematik an den Grenzen des heute Machbaren liegt. Dies ist vor allem für die analytischen Aspekte zu sehen, die nur unter Einsatz extremer Methoden die Existenz der Platinemission überhaupt sicher nachweisen und grob chemisch charakterisieren konnte. Entsprechend hoch waren die Anforderungen an die Synthese des Referenzmaterials, die nur bedingt derjenigen eines technischen Katalysators nachgebildet werden konnte. Die Summe dieser Erfahrungen lassen den anorganischen Chemiker vermuten, daß eine ursächlich auf die Platinemission der Autokatalysatoren zurückführbare Gefährdung der lebenden Natur extrem schwierig nachweisbar und damit angesichts vielfältiger anderer Schadenseinflüsse nur als untergeordnet risikoreich zu sehen ist.

5. Literatur

1. Koberstein, E.
Chem. in unserer Zeit ,**18**, 37 (1984)
2. Shelef, M.; Graham, G. W.
Catal. Rev.-Sci. Eng., **36(3)**, 433 (1994)
3. Taylor, K.C.:
Catal. Rev.-Sci. Eng., **35(4)**, 457-481 (1993)
4. Steel, M. C. F. in:
A. Crucq (Hrsg.): *Catalysis and Automotive Pollution Control II*
S. 105
Elsevier Science Publishers B. V.
Amsterdam 1991
5. Schweizer, W.: Praxis Katalysatorautos
Fachverlag Schweizer
Mindelheim 1986
6. Herz, R.K.
I&EC, Prod. Res. and Dev. **24** (1985) 6
7. Hill, R.F.; Mayer, W.J.
IEEE Transact. Nucl. Sci. **NS-24** (6) 2549
8. Inacker, O.; Malsessa, R.
„Experimentalstudie zum Austrag von Platin aus Automobilkatalysatoren"
Verbundvorhaben Edelmetallemissionen, Förderkennzeichen: 07VPT03 0
August 1991
9. König, H.P.
„Quantitative und statistische Reihenuntersuchungen über emittiertePlatinmetallaerosole aus Automobilkatalysatoren"
Zwischenbericht zum Verbundvorhaben Edelmetallemissionen (Mai 1992)
Förderkennzeichen: 07VPT08
10. Schlögl, R., Indelkofer, G., Oelhafen, P.
Angew. Chemie **99** (4) (1987) 312
11. Henschler, D.
Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 8. Lieferung
Verlag Chemie
Weinheim 1983
12. Rosner, G.

Staub, Reinhaltung der Luft, **46** (1986) 281
13. Renner, H. in:
Metalle in der Umwelt
Merian, E. (Hrsg.)
Verlag Chemie
Weinheim 1984, S.499
14. Coluccia, M.
Toxilogoical and Environmental Chemistry, **8**, 1 (1984)
15. Paal, Z., Schlögl, R., Ertl, G.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **88**, 1179 (1992)
16. Paal, Z., Zhan, Z., Fülöp, E., Tesche, B.
J. Catal., **156** (1995) 19
17. Peuckert, M.; Bonzel, H.P.
Surf. Sci., **145** (1984) 239
18. Wicke, E., Kummann, P., Keil, W., Schiefler, J.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84** (1980) 315
19. Nachtigall, D., Kock, H., Artelt, S., Levsen, K., Wünsch, G., Rühle, T., Schlögl, R.
Fresenius J. Anal. Chem., **354** (1996) 742

DE012178665

DE99G7725

Experimentalstudie zum Austrag von Platin aus Automobilabgas-katalysatoren (VPO 03)

Dr. Otto Inacker und R. Malessa
Naturwissenschaftliches und Medizinisches
Institut an der Universität Tübingen in Reutlingen
Eberhardstr. 29, 72762 Reutlingen

Zusammenfassung
Platinemissionen aus Drei-Wege-Automobilabgaskatalysatoren wurden in einem Motorprüfstand mit Benzinmotor und Katalysator stromabwärts direkt hinter dem Katalysator bestimmt. Die Ergebnisse werden nicht beeinflußt durch Ad- und Desorptionsvorgänge in der Abgasanlage.

Platin enthaltende partikuläre Emissionen mit Teilchengrößen im Mikrometer- und im Nanometerbereich konnten nachgewiesen werden. Platinemissionen im Mikrometerbereich wurden verstärkt in einem Filter, Platinemissionen im Nanometerbereich in einem Adsorber abgeschieden.

Die Abscheidegrade der Adsorber und Filter konnten kalibriert werden. Mit Hilfe der Abscheidegrade war eine Abschätzung der Größenordnung der verschiedenen Platinemissionen möglich. Danach verhalten sich mikropartikuläre zu nanopartikulären Platinemissionen etwa wie 3:1. Die Gesamtemissionen an Platin betragen ca. 100 ng/m^3 Abgas. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie konnten metallisches Platin und Platindioxid nachgewiesen werden.

1. Problemstellung

Schadstoffe in Automobilabgasen werden heute durch Drei-Wege-Katalysatoren, die Platin enthalten, vermindert.
Platin und seine Verbindungen sind einerseits bekannt für ihre Flüchtigkeit /1/ und andererseits für ihr allergisierendes /2/ und mutagenes /3/ Potential. Daher sollte untersucht werden, wieviel Platin durch den Einsatz der Drei-Wege-Katalysatortechnik in die Umwelt gelangt.

2. Stand der Wissenschaften

Zu Projektbeginn, April 1988, waren lediglich Untersuchungen an amerikanischen Schüttgutoxidationskatalysatoren (4) bekannt. Für partikuläre Platin-Emissionen > 1 µm werden je nach Fahrgeschwindigkeit zwischen 0,8 und 1,9 µg/km angegeben. In der chemischen Technik wird bei der Salpetersäureherstellung Ammoniak bei 800 - 900 °C an Platinnetzen zu Stickoxiden oxidiert. Der Austrag von Platin ist dort lange bekannt (1, 5, 6, 7). Aufgrund erosiver Prozesse entstehen nach /7/ Pt-Partikel im Bereich 40 - 5 µm. Insgesamt beträgt der Platinverlust des Katalysators 0,05 - 0,35 g Platin pro Tonne Salpetersäure /8/.

Schlögl (11) konnte Platin enthaltende Partikel aus dem Abgas von Drei-Wege-Automobilabgaskatalysatoren abscheiden und mit Photoelektronenspektroskopie charakterisieren.

Aus den zu Projektbeginn vorliegenden Ergebnissen konnten weder quantitativen Angaben über Platin-Emissionen aus Drei-Wege-Automobil-Abgaskatalysatoren auf einem Motorprüfstand noch unter Fahrbedingungen der Bundesrepublik Deutschland abgeleitet werden.

3. Ergebnisse

3.1 Lösungsweg

Platinemissionen am Ende der 3 - 4 m langen Abgasanlage werden nicht nur bestimmt durch die Platinemissionen des Katalysators, sondern auch durch das Adsorptionsvermögen der Abgasanlage für diese Emissionen. Um einen möglichen Einfluß der komplexen Ad- und Desorptionsvorgänge in der Abgasanlage auszuschließen, müssen die Platinemissionen direkt hinter dem Katalysator bestimmt werden. Um das gesamte Spektrum möglicher Platinemissionen zu erfassen und differenzieren zu können, werden Anreicherungsverfahren benötigt, die eine selektive Abscheidung von atomaren oder molekularen Spezies sowie von Partikeln im Nanometer- und Mikrometerbereich erlauben.

Ausgehend von den o.g. Vorüberlegungen wurde folgende Vorgehensweise für die Bestimmung der Pt-Emissionen entwickelt:

- Durchführung der Untersuchungen in einem Motorprüfstand mit Ottomotor und geregeltem Katalysator.
- Bestimmung der Platinemissionen direkt hinter dem Katalysator.
- Abscheidung und Anreicherung atomarer, molekularer und nanopartikulärer Emissionen durch Adsorption in einem Keramikabsorber sowie mikropartikulärer Emissionen größer 0.1 µm in einem Keramikfilter.
- Kalibrierung der Abscheidesysteme.
- Quantifizierung der Platinemissionen durch Spurenanalytik (AAS und reverse Voltammetrie).
- Spezifizierung der Platinemissionen durch grenzflächen- und mikrostrukturanalytische Methoden (SIMS, XPS, TEM und EDX).
- Durchführung von Motorprüfstandsversuchen bei verkehrstypischen Betriebsbedingungen des Motors (Teil-, Mittel-, Vollast und Fehlfunktionen).

3.2 Motorprüfstand und Abscheidesysteme

Ein Motorprüfstand mit einem Abscheidesystem für Pt-Emissionen wurde aufgebaut, Abb. 1. Das Abscheidesystem für Platinemissionen sowie die zugehörigen Adsorber und Filter wurden entwickelt und erprobt, Abb. 2.

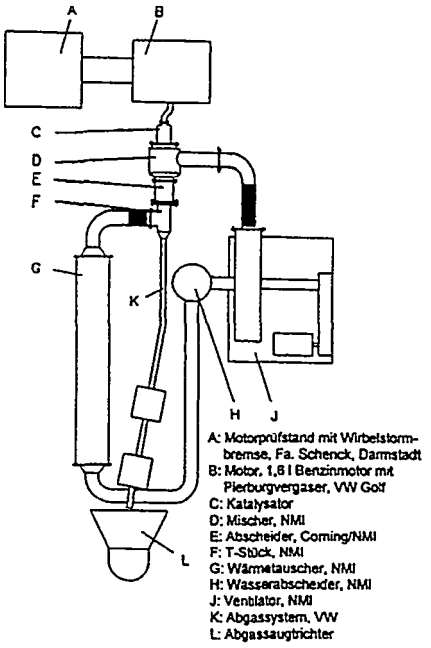


Abb. 1: Versuchsanlage zur Bestimmung von Pt-Emissionen

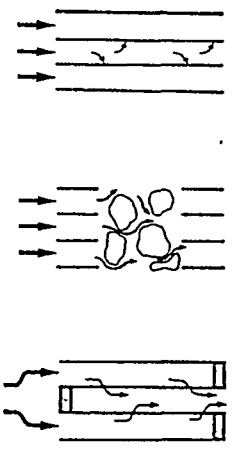


Abb. 2: Pt-Abscheider: oben Keramikwaben-adsorber, Mitte Schüttgutadsorber, unten Keramikfilter, alle in Katalysatorgröße,Corning/NMI

Die Adsorption von Platinemissionen dicht hinter dem Katalysator wird ermöglicht durch sprunghafte Abkühlung der heiße Abgase um bis zu 300 °C durch Zumischung rückgeführter kalter Abgase in einer Mischerkammer. Die Abscheidegrade der Abscheidesysteme (Adsorber und Filter) konnten für wash coat Partikel der Größe 0.1 - 20 µm, für NaCl-Kristalle der Größe um 25 nm sowie für eine molekulare gasförmige Platinverbindung bestimmt werden.

Folgende Abscheidegrade wurden bestimmt:

Partikelgröße Strömung	0.1 - 20 µm Partikel Abgasstrom	ca. 25 nm -Aerosol Modellapparatur turbulent laminar	Pt-Verbindung Abgasstrom
Adsorber	3 %	2 % 84 %	19 %
Filter	67 %	33 %	5 %

Der Abscheidegrad von Partikeln im nach dem Diffusions-Adsorptionsprinzip arbeitenden Adsorber nimmt mit der Partikelgröße und der Strömungsgeschwindigkeit ab. Bei laminarer Strömung werden 25 nm Partikel zu 84 % und bei turbulenter Strömung nur zu 4 % abgeschieden.

Weitere Informationen zur Charakteristik der Abscheidesysteme konnten aus den axialen und radialen Konzentrationsprofilen von Platin in den Adsorbern und Filtern gewonnen werden. Die Versuche zur Bestimmung der Abscheidegrade mußten auf Kosten des NMI durchgeführt werden, so daß nur ein Minimum an Versuchen möglich war. Daher ist nur eine grobe Abschätzung der Pt-Emissionen möglich.

3.3 Analytik der Platinemissionen

Die Analytik für die Platinemissionen wurde im Verbundvorhaben vom Institut für Spektroskopie und Spektrochemie in Dortmund, F. Alt und G. Tölg /9, 10/, entwickelt, vom NMI übernommen und durch Teilnahme an Ringversuchen unter Leitung von W. Wegscheider /12/ qualifiziert.

3.4 Motorprüfstandsversuche

Tabelle 1 gibt die Parameter der Motorprüfstandsversuche bei Teil-, Mittel- und Vollast an.

Motoleistung	Teillast	Mittellast	Vollast
Drehzahl, min^{-1} Drehmoment, Nm Versuchsdauer, h	2000 ± 10 20 ± 1 ca. 150	3000 ± 30 38 ± 1 ca. 120	4100 ± 30 56 ± 1 ca. 90
Geschwindigkeit, km/h Fahrstrecke, km	72 ca. 11000	109 ca. 13000	148 ca. 13000

3.5 Platinemissionen

Die bestimmten Platinemissionen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, in Tabelle 2a bezogen auf das Abgasvolumen, in Tabelle 2b bezogen auf die Betriebszeit.

Tabelle 2	Teillast	Mittellast	Vollast
Tabelle 2a Pt-Emissionen pro Abgasvolumen	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3
Adsorber	7.1 ± 4.0	7.7 ± 3.4	6.2 ± 2.8
Filter	58.4 ± 35.0	30.4 ± 19.8	59.7 ± 38.2
Tabelle 2b Platinemissionen pro Katalysatorbetriebs-zeit	ng/h	ng/h	ng/h
Adsorber	150 ± 80	420 ± 170	550 ± 250
Filter	1260 ± 760	1490 ± 1050	5410 ± 3520

Die Platinemissionen pro Abgasvolumen sind unabhängig von der Motorlast, Tab. 2a. Die Platinemissionen pro Katalysatorbetriebszeit nehmen mit der Motorlast und damit der Abgastemperatur und der Katalysatortemperatur zu, Tab. 2b. Daher nehmen die Platinemissionen pro Abgasvolumen nur deshalb nicht mit der Motorlast und damit der Katalysatortemperatur zu, weil mit der Motorlast auch das Abgasvolumen zunimmt, so daß die bei höherer Temperatur größeren Pt-Emissionen durch das größere Abgasvolumen stärker verdünnt werden. In Sonderversuchen wurde auch der Einfluß von Fehlfunktionen des Motors auf die Pt-Emissionen untersucht. Bei extremer Fehlfunktion des Motors, z.B. keine Zündung auf einem Zylinder betragen die gemessenen Pt-Emissionen 5150 ng/m^3 bei Mittellast und 7370 ng/m^3 bei Vollast. Fehlfunktionen des Motors sind daher bei der Übertragung von Motorprüfstandsergebnissen auf den Straßenverkehr zu berücksichtigen.

Die Untersuchungen zur Speziesanalytik und zur Partikelcharakterisierung zeigen, daß es sich bei den Pt-Emissionen einerseits um wash coat Partikel der Größe 20 - 0.1 µm, die Platin enthalten, und andererseits um nanopartikuläre Pt- und PtO_2-Cluster < 5 nm handelt.

Unter dieser Voraussetzung kann man bei exakter Kenntnis der Abscheidergrade für diese Emissionen in dem Adsorber und Filter die partikulären und die gasförmigen Platinemissionen sowie die Gesamtemissionen an Platin berechnen /13/.

Unter Berücksichtigung der zwar bestimmten, aber nicht durch mehrere Versuche statistisch abgesicherten Abscheidegrade kann man zumindest eine grobe Abschätzung durchführen. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 3 dargestellt

Tabelle 3: Ergebnisse der Emissionsbestimmungen in ng/m^3 unter Berücksichtigung der Abscheidegrade, Teillast (TL), Mittellast (ML) und Vollast (VL)

Meßwert Keramikfilter	berechnet Partikelemissionen in µm-Bereich	Meßwert Keramikadsorber	berechnet Partikelemissionen < 5 nm	berechnet Summe Partikel und gasförmige
TL 58,4	85	7	26	111
ML 30,4	43	8	35	78
VL 59,7	88	6	21	109

Als grobe Orientierung ergibt sich daraus: Das Verhältnis von Platin enthaltenden wash coat Partikeln im µm-Bereich zu nanopartikulären Platinemissionen < 5 nm beträgt 3:1. Die Gesamtemissionen an Platin betragen etwa 100 ng/m^3.

3.6 Spezies- und Partikelanalytik

Zur Probengewinnung für die Spezies- und Partikelanalytik wurden mit Kohlenstoff bedampfte Kupfernetze, wie sie in der Transmissionselektronenmikroskopie gebräuchlich sind, und ebene Si-Plättchen in den Abgasstrom vor dem Adsorber eingebaut und darauf Platinemissionen abgeschieden.

Die Proben wurden mit den Methoden der Grenzflächen- und der Mikrostrukturanalytik, XPS, SIMS, REM, TEM und EDX untersucht. Mit den am NMI verfügbaren Geräten /13/ können mit XPS Bruchteile einer Monolage Platin nachgewiesen werden. Mit TEM mit EDX Zusatz können einzelne Platinpartikel > 5 nm nachgewiesen werden. Dies wurde durch Referenzversuche gezeigt. Auf den Si-Proben aus Motorprüfstandsversuchen konnte mit XPS Platin auf den Proben nachgewiesen werden. Platinpartikel konnten mit TEM aber nicht gefunden werden. Daraus folgt, Platin muß atomar, molekular oder als Cluster < 5 nm auf den Proben vorgelegen haben. Eine chemische Analyse der Pt-Emissionen mit XPS zeigt, daß Platin als Pt° und Pt^{4+} vorliegt.

Ausführliche Informationen zu den durchgeführten Untersuchungen enthält der Abschlußbericht des Vorhabens /13/.

5. Literaturverzeichnis

1. Alcock, C.B., Hooper, G.W., Proc. Roy. Soc., A 254 (1960) 551

2. Henschler, D., Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, Verlag Chemie, 8. Aufl., Weinheim 1983

3. Moore, W., Hysell, D. et al., Environ. Health Persp. 10 (1975) 63; Leopold, W.R. et al., Cancer Research 39 (1979) 913; Coluccia, M. et al., Toxicol. & Environ. Chem. 8 (1984) 1

4. Hill, R.F., Mayer, W.J. (1977) JEEE Transact. Nucl. Sci., NS - 24 (6), 2549

5. Nowak, E.J., Chem. Eng. Sci 24 (1969) 423

6. Nowak, E.J., Chem. Eng. Sci. 21 (1966) 19

7. McCabe, R.W., Pignet, T., Schmidt, L.D., J. Catal. 32 (1974) 114

8. Büchner, Schliebs, Winter, Büchel (1984) Industrielle anorganische Chemie, 2. Aufl., Verlag Chemie Weinheim, 61

9. Alt, F., Jerono, U., Messerschmidt, J., Tölg, G., Mikrochim. Acta [Wien] III (1988) 299

10. J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg, J. Angerer, K.H. Schaller (1992) Adsorptive voltammetric procedure for the determination of platinum baseline levels in human body fluids, Fresenius, J. Anal. Chem. 343, 391-394

11. Schlögl, R. (1987) Angewandte Chemie, 90, 312

12. W. Wegscheider, M. Zischka (1993) Quality assurance in environmental research: emission and fate of platinum, Fresenius, J. Anal. Chem. 346, 525-529

13. Inacker, O., Malessa, R., Experimentalstudie zum Austrag von Platin aus Automobilabgaskatalysatoren, BMBF Abschlußbericht, Förderkennzeichen 07VPT030. Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut an der Universität Tübingen in Reutlingen, Reutlingen, August 1991

Imissions-Situation für Platin (Vorkommen von Platin in Luft, Boden, Wasser, Futtermitteln, Lebensmitteln)

Prof. Dr. Peter Schramel und Dr. Sönnke Lustig
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
Institut für Ökologische Chemie
Postfach 1129, D-85758 Oberschleissheim

(Am 14. - 15.10.1996 wurde in der GSF das 3. Platin-Anwendertreffen veranstaltet. Deshalb können hier einige Daten aus aktuellster Forschung präsentiert werden, bzw. auch andere, die bereits weitgehend anerkannt sind.)
Wir und inzwischen etwa 50 Forschergruppen in Europa arbeiten z. Z. auf diesem Gebiet. Vor allem in Ländern wie Belgien, England, Spanien u. a., wo der Katalysator erst später eingeführt wurde, beschäftigen sich immer mehr Arbeitsgruppen mit Pt und PGM in der Umwelt. Die Teilnahme einiger dieser Gruppen an dem bisher weitgehend nationalen Pt-Treffen unterstreicht deren großes Interesse auch für die deutschen Arbeiten auf diesem Gebiet.
Betreffend die „Glaubwürdigkeit" von Analysendaten, wird immer mehr das Fehlen eines geeigneten zertifizierten SRM's für Pt und PGM bedauert.
Nun ich werde versuchen, zusammen mit einigen europäischen Partnern, diesen Zustand zumindest für die Matrixgruppe Stäube, Boden etc. zu beenden.
Ich plane daher in nächster Zukunft beim „Standards, Measurement and Testing" Programm der EU einen Vorschlag zur Produktion und Zertifizierung eines SRM`s einzureichen. Es wird sich bei dem Material um einen Straßentunnelstaub (gewonnen von der Tunneldecke) handeln, in dem das Pt und andere Edelmetalle weitgehend in der Form vorliegen, wie sie aus dem Kfz-Katalysator emittiert werden.

Der derzeitige Stand unseres Wissens über die Pt-Emission:
Es steht fest, daß Kraftfahrzeuge mit Abgaskatalysator die Hauptquelle für die steigenden Pt- und anderen PGM-Konzentrationen in der Umwelt sind.
Legen wir eine mittlere Verteilung von 0,1µg Pt/kg in der Erdkruste fest, so läßt sich das Ansteigen in Straßenstäuben sehr schön sehen:

1990: ca. 12 µg/kg	1994: ca. 60 µg/kg
1992: ca. 30 µg/kg	1996: ca. 100 - 250* µg/kg

*dieser Wert wurde direkt an der Autobahn München - Stuttgart (Stuttgart-Vaihingen) in der Bodenschicht 0 - 2 cm gemessen /1/.

Eine ganz ähnliche Entwicklung wird jetzt in Belgien, England und Spanien beobachtet, wo die absoluten Werte natürlich wegen der späteren Einführung des Kfz-KATs derzeit noch niedriger liegen. In Spanien wurde z. B. in den letzten 10 Jahren ein Anstieg um mindestens 3 Größenordnungen in Staub, Flußsedimenten, Pflanzen und Aerosolen gemessen /2/.

Laschka und Mitarbeiter /3/ geben für Deutschland z. B. einen durchschnittlichen Eintrag von 20 ng /m^2d in 10 m Entfernung von stark befahrenen Straßen und von ≤ 3 ng /m^2 d von schwach befahren Straßen an. Allgemein anerkannt ist auch die Annahme, daß 50 - 100 ng Pt / km ausgestoßen werden.

Modellrechnungen mit diesen Zahlen ergeben einen Ausstoß von ca. 200 - 250 kg Pt /a bezogen auf die gesamte Bundesrepublik. Ältere Zahlen, die nur von wenigen kgs sprechen, können durch die auftretenden Umweltkonzentrationen nicht belegt werden. Zahlen, die von einem Ausstoß bis zu 1000 kg / a sprechen, scheinen zumindest heute noch zu hoch gegriffen zu sein.

Eine andere "Sammelstelle" und relativ gut untersuchte Matrix für Pt und andere PGM`s ist der Klärschlamm von verschiedenen Kläranlagen. Die Quellen für Pt im Abwasser sind natürlich vielschichtig:

a.) Abwaschen des Straßenstaubs, von Dächern etc. bei Regen
b.) Krankenhäuser mit großen onkologischen Abteilungen (z.B. cis-Platin, Carboplatin)
c.) Industrielle Einleiter (Chemische Industrie, Schmuckindustrie)

Klärschlamm von großstädtischen Klärwerken wie München oder Stuttgart zeigt Pt-Konzentrationen von ca. 150 µg/kg, von kleineren Klärwerken ≤ 50µg/kg, in ländlichen Gegenden 2 - 10 µg/kg. So ist nach Laschka u. Mitarbeiter /3/ der jährliche Eintrag von Pt in das Abwasser ca. 6,5 kg, in Stuttgart ca. 6,8 kg, wobei der Kfz-bedingte Eintrag in München ca. 0,9 kg/a beträgt. Man kann davon ausgehen, daß der industrielle Eintrag bei weitem überwiegt. Interessant ist z.B. das Klärwerk in Pforzheim mit einer Konzentration von 1,3 mg/kg Pt, was dies deutlich unterstreicht (Schmuckindustrie).
Kümmerer und Helmers /4/ untersuchten den Krankenhausbeitrag am Beispiel des Abwassers der Freiburger Universitätsklinik, eines der größten Krankenhäuser der BRD. Sie stellten eine Menge von etwa 330 g Pt/a im Abwasser fest und errechnen aus ihren und anderen vorliegenden Daten eine Pt-Emission der Krankenhäuser von etwa 28,6 kg/a in der BRD, das ist bei einer berechneten Totalmenge von ca. 150 - 200 kg Pt/a im Klärschlamm ein Beitrag der Krankenhäuser von ca. 15%.
Im Klärschlamm läßt sich der Pt-Beitrag des Kfz-Verkehrs wegen der diffusen, somit schwer quantifizierbaren Industrieeinleitung nur sehr schwer angeben, spielt aber sicher eine untergeordnete Rolle.

Über Konzentration in biologischen Materialien liegt relativ wenig Zahlenmaterial vor, natürlich auch bedingt durch die immer noch sehr schwierige Analytik in diesen niedrigen Konzentrationsbereichen.
Blutwerte liegen zwischen 0,1 - 10 ng/L /5/
Milch (England) 1 - 50 ng/L /7/
Urin (unbelastet) 1 - 20 ng/L /5/
In Lebensmitteln sind mir keine Zahlen bekannt.
In Grasproben nahe stark befahrener Straßen liegen die Konzentrationen für Pt im µg/kg-Bereich und zeigen nach Helmers /6/ eine steigende Tendenz, wobei hier allerdings nicht zu unterscheiden ist, ob sich das Pt in oder auf der Pflanze befindet. Allerdings spielt das, wenn es von Tieren gefressen wird und so in die Nahrungskette gelangt, keine Rolle. Dies sieht man auch aus den englischen Milchwerten, wo doch erhebliche Unterschiede je nach „Standort" der Kühe oder des Futters festgestellt wurden /7/. Eine detaillierte Darstellung zur Platinaufnahme durch Nutzpflanzen /8/ möchte ich im zweiten Teil meines Vortrags vor stellen.

Sehr wenig untersucht ist der inhalative Anteil der Belastung, sowohl beim Menschen als auch bei den Tieren. Ausnahmen sind hier einige wenige Kammerversuche, die aber nicht der Realität entsprechen.

Stand der Analytik:
Gab es bei der Einführung des Edelmetallprogrammes (1986) fast nichts an geeigneten analytischen Verfahren zur Bestimmung von Platin und anderen PGM`s, zumindest in den auftretenden sehr niedrigen Konzentrationsbereichen, so verfügen wir jetzt doch über eine ganze Reihe von leistungsfähigen Techniken:

Adsorptive Voltammetrie
ICP-MS (Q und HR) (NWG mit USN ≤ 0,1ng/L für ^{195}Pt)
IDMS
GFAAS und **ICP-OES** (in Verbindung mit Anreicherungsverfahren)
NAA und „highly sophisticated" Techniken

Auch in der Speziationsanalytik sind Fortschritte gemacht worden. SEC, CE und HPLC als Trennmethoden werden meist mit einem ICP-MS als metallspezifischem Detektor gekoppelt und erlauben auch hier bereits Nachweisgrenzen für einzelne Spezies bis in den unteren ng/L Bereich /9, 10/. Diese Art der Analytik ist natürlich in Bezug auf die Wirkung von Platin in der Umwelt bzw. dessen Bioverfügbarkeit von großer Wichtigkeit. Diese Arbeiten werden in Zukunft sicher stark zunehmen.

Transformation von Pt im Boden und dessen Bioverfügbarkeit /11/:
Das Ziel unserer Arbeit war a) eine realistische Abschätzung der Bioverfügbarkeit und b) soweit als möglich, eine Pt-Speziation, um Transformations- und Transportwege von Pt in der Umwelt besser beschreiben zu können. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die dazu durchgeführten Arbeiten.

TAB. 1

❶ Platin aus Kraftfahrzeugen: Straßentunnelstaub als Realprobe

- ⇨ Methodenentwicklung zur Pt-Analytik mit ICP-MS
- ⇨ Charakterisierung von Pt-Spezies im wässrigen Tunnelstaubeluat

❷ Platin im Boden:

- ⇨ Batch-Versuch: Transformationsverhalten elementaren, sowie zwei- und vierwertigen Platins in einem Boden
- ⇨ Freiland-Versuch: Elutionstests in Bodenproben zur Kontrolle der Laborexperimente

❸ Platin in der Pflanze: Aufnahme löslicher Platinspezies über die Wurzel

- ⇨ Freilandversuch mit Nutzpflanzen
- ⇨ Lokalisation von Pt in der Pflanze

Als Realprobe wurde ein Tunnelstaub aus einem Autobahntunnel in Österreich verwendet, in dem Platin in der Form vorliegt, in der es aus dem Katalysator emittiert wird und zwar zu 95% als

Pt(0) /12/. Der Boden hat nun einen maßgeblichen Einfluß auf die Bioverfügbarkeit: z.B. Oxidation, Transformation zu bioverfügbaren, leicht löslichen Spezies oder Immobilisierung, bzw. keine Transformation, was zunächst für ein Edelmetall zu erwarten wäre.
Die Untersuchung der Pflanze -als Anfangsglied in der Nahrungskette- mit einem eventuellen Pt-Transfer über die Wurzel (Pt-Staub auf Blättern u. a. wäre ja wegwaschbar!) war dabei besonders wichtig. Bisher sind in der Literatur fast ausschließlich Nährlösungsversuche beschrieben, bei denen von vornherein mit wasserlöslichen Pt-Spezies gearbeitet wurde /13-18/. Deshalb sind diese Versuche nicht mit der Realität vergleichbar.

Der verwendete Tunnelstaub wies eine Konzentration von 60µg Pt/kg auf. Dieser Wert wurde ermittelt nach Königswasser-Auszug, sowie Totalaufschluß mit HNO_3 / HF / $HClO_4$ / H_3BO_3, die gut miteinander übereinstimmten /5/. Die Pt-Bestimmung mit Q-ICP-MS (unter Berücksichtigung der Störungen*) wurde bestätigt durch Kontrollmessungen mit HR-ICP-MS, ETV-ICP-MS, DPCSV und NAA.

Die Abbildung 1 zeigt den Einfluß von Hf (HfO) auf die Pt-Kalibrierung bei Verwendung eines Q-ICP-MS.

Die Abbildung 2 zeigt die pH-Abhängigkeit der Auflösung von Pt in der Tunnelstaub-Probe: Aufgrund der hohen Pufferkapazität des Tunnelstaubes, hervorgerufen durch hohe Gehalte an z.B. Sulfiden, Phosphaten, Carbonaten bleibt der lösliche Anteil von Pt über einen weiten pH-Bereich konstant. Somit ist der primäre Einfluß des sauren Regens, bzw. des Boden-pH-Wertes auf die Löslichkeit von Platin zumindest kurzfristig als gering anzusehen.

Ebenfalls in der Abbildung 2 ist eine Charakterisierung von löslichen Pt-Spezies im Tunnelstaub durch SEC gezeigt, wobei die Ausschlußmasse bei 3000, die Ausschlußretentionszeit bei 42` lag /19/. Es zeigen sich deutlich mehrere niedermolekulare Pt-Spezies im Bereich von 400 bis 1200 g/mol. Weitere Untersuchungen mit einer HPLC-USN-ICP-MS on-line Kopplung ergaben, daß es sich bei diesen Verbindungen zudem um sehr polare Spezies handelt.

Es stellt sich nun die Frage, was mit den 95 % elementaren Platins passiert. Einen wesentlichen Einfluß auf die Transformationen übt der Boden selbst aus, die „erste Umwelt", in die die Emission stattfindet. Nachfolgende Elutionsexperimente sollten Aufschluß über die zeitabhängigen Transformationen des Kfz-emittierten Platins geben, sowie den Grad der Oxidation und Immobilisation im Boden.
Die Ergebnisse sind ausführlich publiziert /11/, hier nur eine kurze Zusammenfassung:
Abbildung 3 zeigt die zeitabhängigen Wasserlöslichkeiten verschiedener Platinverbindungen, nach Wechselwirkung mit dem Boden. $PtCl_4^{2-}$ und $PtCl_6^{2-}$, vormals zu 100 % wasserlöslich, zeigen eine starke Immobilisierung im Boden (evtl. als Pt-Huminstoff-Komplexe) und sind selbst mit platinophilen Komplexbildnern wie EDTA oder Thioharnstoff nicht mehr nennenswert eluierbar.

* Störungen können vor allem durch "polyatomic interferences" von HfO, GdCl, WO auftreten und müssen von Fall zu Fall überprüft werden. Z.B. ist eine mögliche Fehlerquelle das Mahlen von Proben in Mühlen mit ZrO_2 -Mahlbechern (Hf immer als Begleitelement).

Pt(0), das im Tunnelstaub sehr fein verteilt in nanokristalliner Form vorliegt und daher reaktiver als die Modellverbindung Pt-Mohr ist, wird im Boden zu ca. 50% oxidiert und immobilisiert, ist jedoch mit EDTA eluierbar.
Die Maxima bei den t-abhängigen Wasserlöslichkeiten, die sich nach 7-14 d für alle Verbindungen ausbilden, könnten auf chemischer Gleichgewichte im Boden oder aber auf den Einfluß von Mikroorganismen zurückzuführen sein /20/. Um dies zu untersuchen wurde der beschriebene Versuch unter sterilen Bedingungen (γ-Strahlung) wiederholt. Sowohl was die Auflösung elementaren Platins, als die Immobilisation von Pt-Spezies betrifft, wurden die Ergebnisse aus dem „Nicht-steril-Versuch" bestätigt, womit für den verwendeten Boden im Rahmen von 60 d keinerlei Einfluß von Mikroorganismen zu beobachten ist.
Um mehr über die Substanzklasse der im Boden gebildeten Pt-Spezies zu erfahren, wurden auch Lösungsversuche an Pt(0) mit in der Natur vorkommenden Komplexbildnern (Aminosäuren, Huminstoffe) unternommen, dabei zwischen Pt-Mohr und Tunnelstaub-Pt verglichen. Da dies Ergebnisse neuester Forschung sind, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Grundsätzlich jedoch sind Aussagen im Boden über entstehende Spezies sehr schwer zu treffen, da eine Vielzahl von Komplexbildnern dort zur Verfügung stehen, ständig Umkomplexierungen stattfinden und Gleichgewichte sich oft erst nach langer Zeit einstellen.

Wie gezeigt werden konnte, wird Kfz-Katalysator emittiertes Platin in hohem Maße im Boden oxidiert, jedoch als wasserunlösliche Komplexe immobilisiert und ist nur durch EDTA mobilisierbar. Pflanzen verfügen ebenfalls über Komplexbildner, die sie in ihren Wurzelbereich ausschieden und somit immobilisierte Spurenelemente aufnehmen können /21/. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit dies für Pt möglich ist.
Zudem ist die Pflanze ein Glied in der Nahrungskette zum Menschen und neben der direkten Einatmung von Pt(0) der zweite Weg über den Platin den Menschen gefährden könnte.
Unsere Absicht war es , möglichst reale Bedingungen (Pflanzen in der Erde, „unter freiem Himmel") zu schaffen und uns damit abzugrenzen von den unrealistischen Nährlösungsversuchen, bzw. Ergebnissen von Pflanzen neben der Autobahn.
Verwendet wurden Mais (C4-Pflanze mit anderer Photosynthese) und Pferdebohne (= Leguminose mit Knöllchenbakterien an den Wurzeln, die Platin methylieren könnte) als „oberirdische" Nutzpflanzen, sowie Kartoffel, Radieschen und Zwiebel als „unterirdische" Pflanzen.
Zum Versuchsaufbau ist zu sagen, daß pro Pflanzensorte in je 3 Pflanzkübel der Boden (30 kg [TG]) mit Tunnelstaub (0.5 - 1.0 kg) beaufschlagt wurde, in je 2 Töpfen wuchsen die Pflanzen unbelastet. Bei Mais und Ackerbohne wurde der Staub erst aufgebracht, nachdem die Pflanzen schon ca. 15 cm hoch waren, um eine Kontamination zu vermeiden. Zum gleichen Zweck wurden Windschutz-Ringe angebracht, und das System immer feucht gehalten.
Um sinnvolle Aussagen über die Bioverfügbarkeit von Kfz-Kat-emittiertem Platin machen zu könne, sind Massenbilanzen unerläßlich. Daher wurden über die gesamte Vegetationsperiode hinweg, alle Wege der Pt-Zufuhr in das System und Ausfuhr untersucht. Anhand eines Pflanztopfes (Tab. 2) soll eine Massenbilanz gezeigt werden.

Tab. 2: Accumulation experiment: Estimated mass balance of platinum

vegetation period:		**05. - 09. 1995**	
growing pot:		**Nr. 14 (Zea Mays), exemplary**	
		Pt-conc.	**[Pt]: total contribution**
Pt input:	**tunnel-dust**	**1 kg a` 60 µgkg^{-1}**	**60 µg**
	fertilizer	**< DL**	**< DL**
	rain water	**< DL**	**< DL**
	tap water	**< DL**	**< DL**
	seeds	**< DL**	**< DL**
	soil	**30 kg a` 0.15 µg kg^{-1}**	**4.5 µg**
total input:			**64.5 µg**
Pt output	**zea mays plants**	**7.5 kg a`~0.8 µg kg^{-1}**	**6 µg**
	seeping water	**43 l a` 0.01 µgl^{-1}**	**0.5 µg**
total output:			**6.5 µg**
input - output:			**58 µg**
Pt in the soil:	**Height$_{(surface-bottom)}$:**		
	0-5 cm	**6 kg a` 6.0 µg kg^{-1}**	**36 µg**
	5 - 10 cm	**6 kg a` 0.15 µg kg^{-1}**	**0.9 µg**
	10 - 15 cm	**6 kg a` 0.15 µg kg^{-1}**	**0.9 µg**
	15 - 20 cm	**6 kg a` 0.15 µg kg^{-1}**	**0.9 µg**
	20 - 25 cm	**6 kg a` 0.15 µg kg^{-1}**	**0.9 µg**
total Pt in the soil:			**39.6 µg**
Recovery rate:			**68 %**

Die erreichte Wiederfindung von 68 % ist dabei sehr gut, wenn man bedenkt, daß es sich um ein natürliches System handelt und verschiedene Näherungen gemacht werden mußten (z. B. Bodenentnahme punktförmig mit Stechzylinder). Wesentlich für die Aussage der Bioverfügbarkeit ist, daß der Anteil von Platin, der durch Sickerwasser aus dem System entfernt wird, minimal ist, somit das Platin im System (Boden, Pflanzen) verbleibt.

Abbildung 4 gibt einen Überblick, über die Pt-Konzentrationen in den Pflanzen. Exemplarisch werden Solanum tuberosum L. (Kartoffel) und Vicia faba L. (Ackerbohne) aus den über 1000 Einzelergebnissen herausgegriffen /8/. Die hier gezeigten Größenordnungen gelten jedoch auch für die drei anderen Pflanzensorten. Auffallend sind die relativ geringen Platinkonzentrationen in den Pflanzenproben, die in Kontast zu den Aussagen der Nährlösungsversuche liegen. Interessant, daß die Kartoffelschale etwa doppelt so viel Platin aufweist, wie das Innere. Interessant auch, daß sich die Hauptmenge des Platins in den vegetativen, nicht in den generativen Teilen (Früchte) der Pflanzen (Bohne und Mais) anreichert.

Weitere wichtige Ergebnisse zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit von Katalysator-Kfz-emittiertem Platin sind in Tabelle 3 dargestellt:

Tab.3: Pt-concentrations in nutrient plants

sample	tunnel-dust + soil Pt [% of total] Σ (Pt): 65.9 µg = 100 %	soil Pt [% of total] Σ (Pt): 5.9 µg = 100 %
Allium cepa (Weiß, Frühling)	0.04 ± 0.02 (68 %)	0.19 ± 0.08 (41 %)
Raphanus sativus (Riesenbutter)	0.02 ± 0.01 (40 %)	0.04 ± 0.01 (25 %)
Solanum tuberosum (Selma)	0.09 ± 0.02 (24 %)	1.4
Vicia faba (Herzfreya, Hedin)	0.63 ± 0.26 (41 %)	5.1 ± 2.7 (52 %)
Zea mays (Delis)	0.21 ± 0.07 (35 %)	< DL

Der Anteil der prozentual aufgenommenen Platinmenge ist für alle fünf untersuchten Pflanzen sehr gering. Vergleicht man nun die Absolutmengen aufgenommenes Platin von belasteten und unbelasteten[1] Pflanzen miteinander, so nahmen die Kontrollpflanzen fast ebenso viel Platin auf. Das bedeutet, daß die Bioverfügbarkeit von Platin aus der Realprobe Tunnelstaub innerhalb einer Vegetationsperiode sehr gering ist.
Tabelle 4 faßt die wesentlichen Aussagen meines Vortrags zusammen.

Tab. 4

❹ Zusammenfassung und Ausblick

⇨ **Tunnelstaub**	
	• 3.9 % des Pt ist wasserlöslich => primäre Bioverfügbarkeit gering • Niedermolekulare, stark polare Spezies in H_2O-Fraktion
⇨ **Boden**	
	• partikuläres Pt^0 bis zu ~ 50 % chemisch aufgelöst • Immobilisierung als schwerlösliche Komplexe • v.a. niedermolekulare, polare Spezies in H_2O-Bodeneluat
⇨ **Pflanze**	
	• < 1 % des Pt aus Realprobe Tunnelstaub wird in einer Vegetationsperiode aufgenommen. • Aufnahme v.a. in vegetative Pflanzenteile, kaum in generative • Wird Kfz-Kat.-emittiertes Platin erst nach mehreren Jahren Verweildauer im Boden bioverfügbar oder bleibt es immobilisiert?

[1] Natürliche Pt-Konzentration im Boden: ca. 0.15 µg/kg

Unter Berücksichtigung der bisher geleisteten Forschungsarbeit, sehe ich in folgenden Bereichen noch, z.T. erheblichen Forschungsbedarf: Diese „Forschungsdefizite", die auf dem Pt- bzw. PGM-Sektor z. Z. herrschen,wurden auch auf dem Pt-Anwendertreffen diskutiert, und als solche gesehen:

1. es fehlen weitgehend Luftstaub-Daten um die Aerosolbelastung durch Pt abschätzen zu können
2. es fehlen flächendeckende Daten in allen Bereichen. Bisher wurden nur Abschätzungen bzw. Modellrechnungen anhand lokaler Einzeldaten gemacht
3. es fehlen zuverlässige Daten aus dem Biomonitoring (Blut, Urin)
4. es fehlen weitgehend die Informationen zu anderen PGMs die in der Kat-Technik schon oder in zunehmendem Maße verwendet werden (Rh, Pd).
5. und es fehlen natürlich Bewertungen über eine eventuelle ökotoxikologische Relevanz der vorliegenden niedrigen Konzentrationen.

Fig.1: Hf-influence on the determination of Pt by ICP-MS

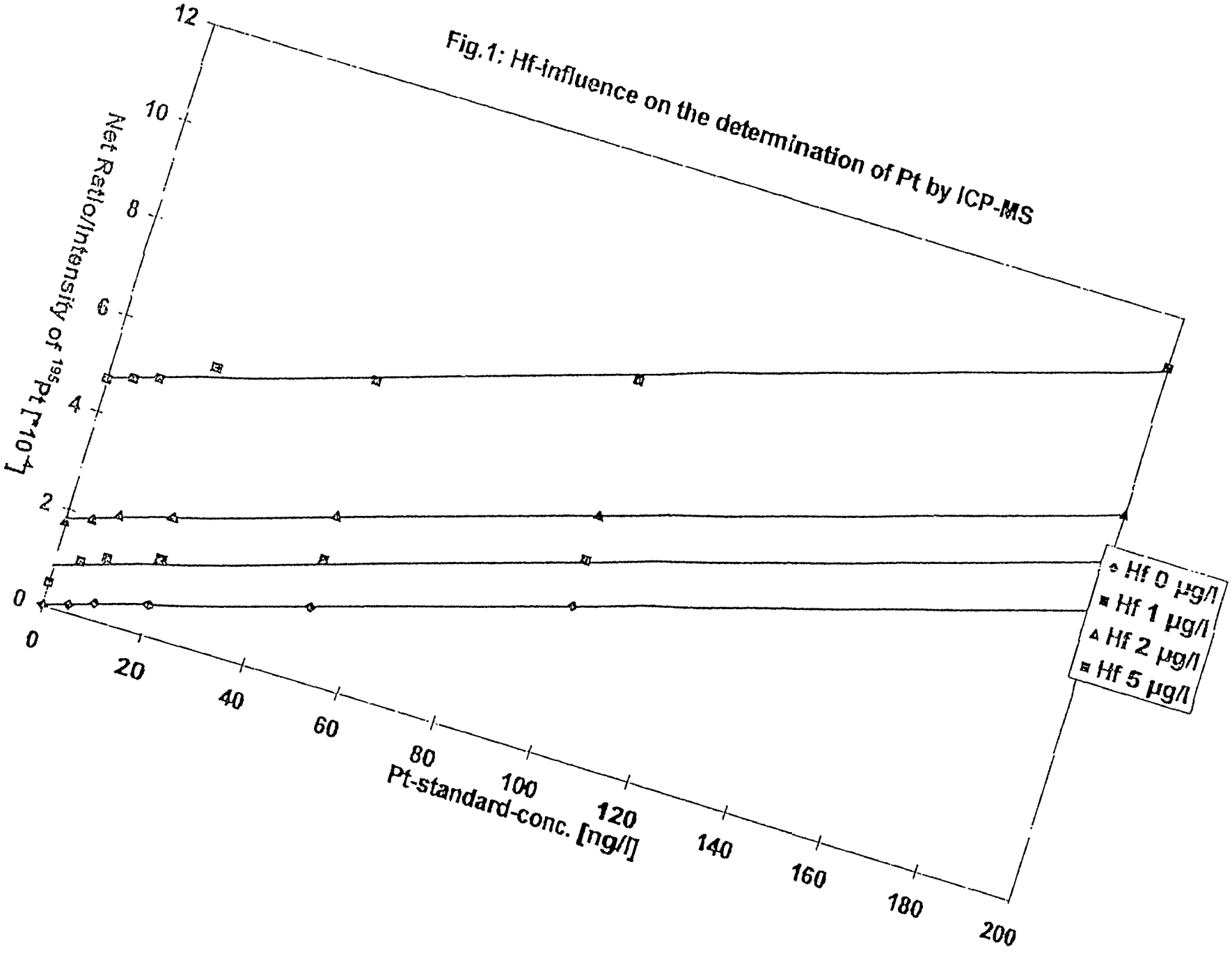
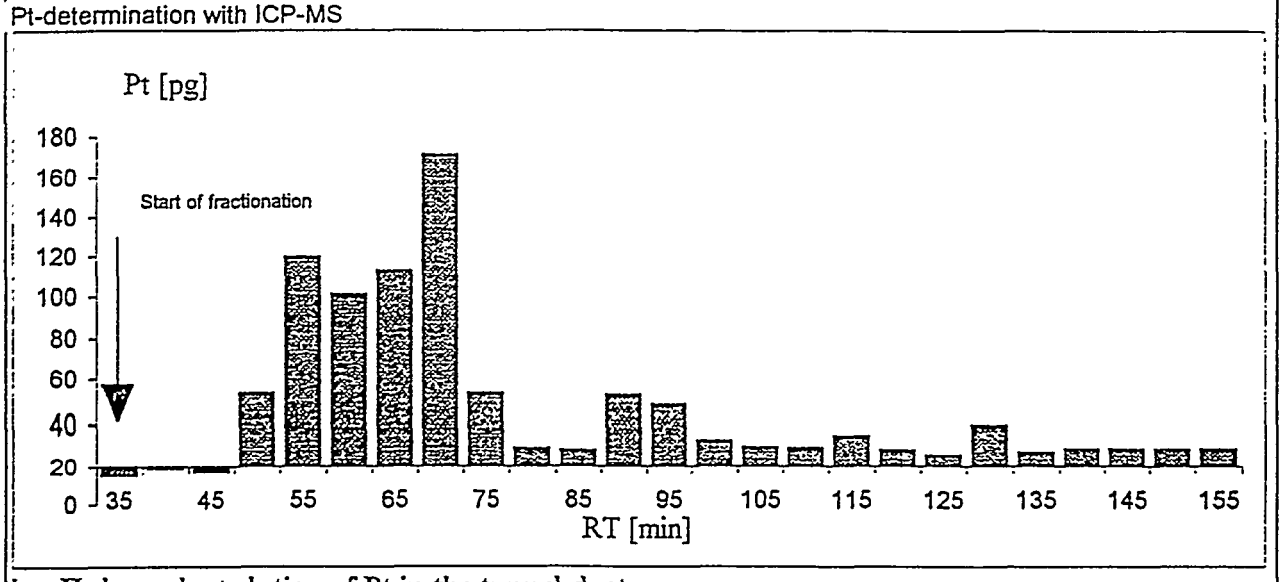


Fig. 2

Pt-speciation investigations in the soluble tunnel-dust-fraction

a, Characterisation of Pt-species by molecular weight with SEC:



b, pH-dependent elution of Pt in the tunnel-dust:

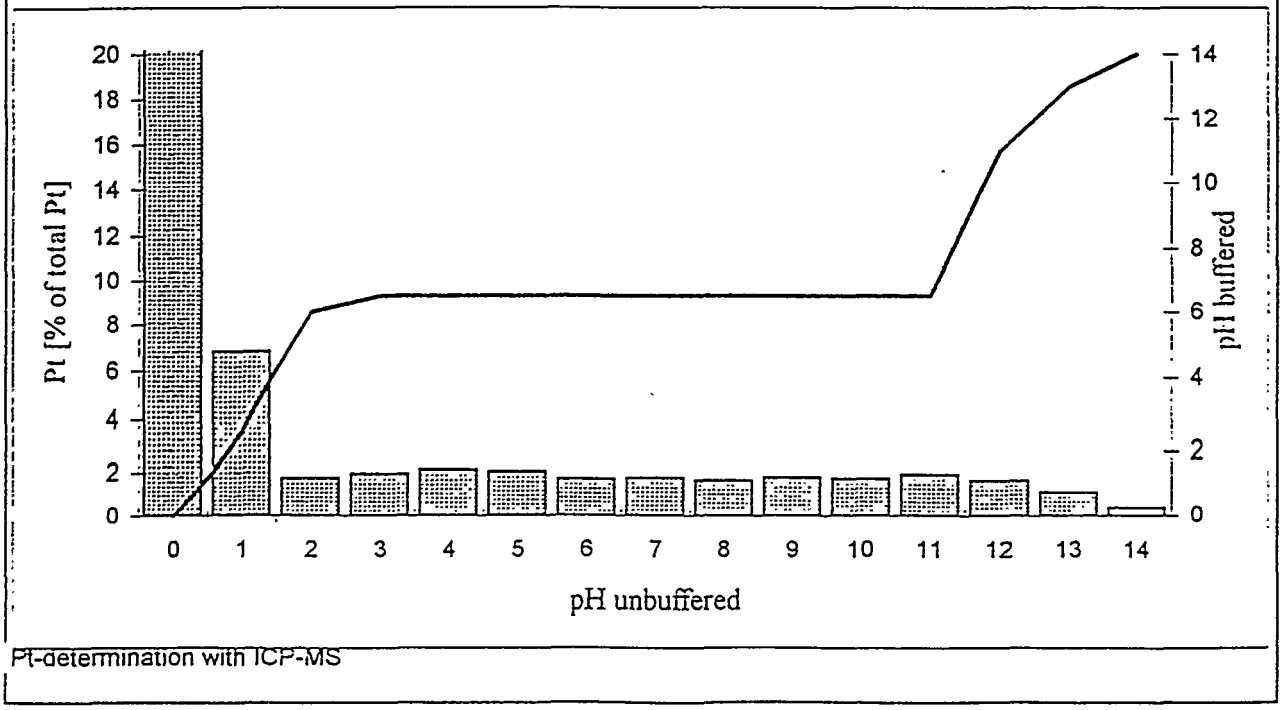
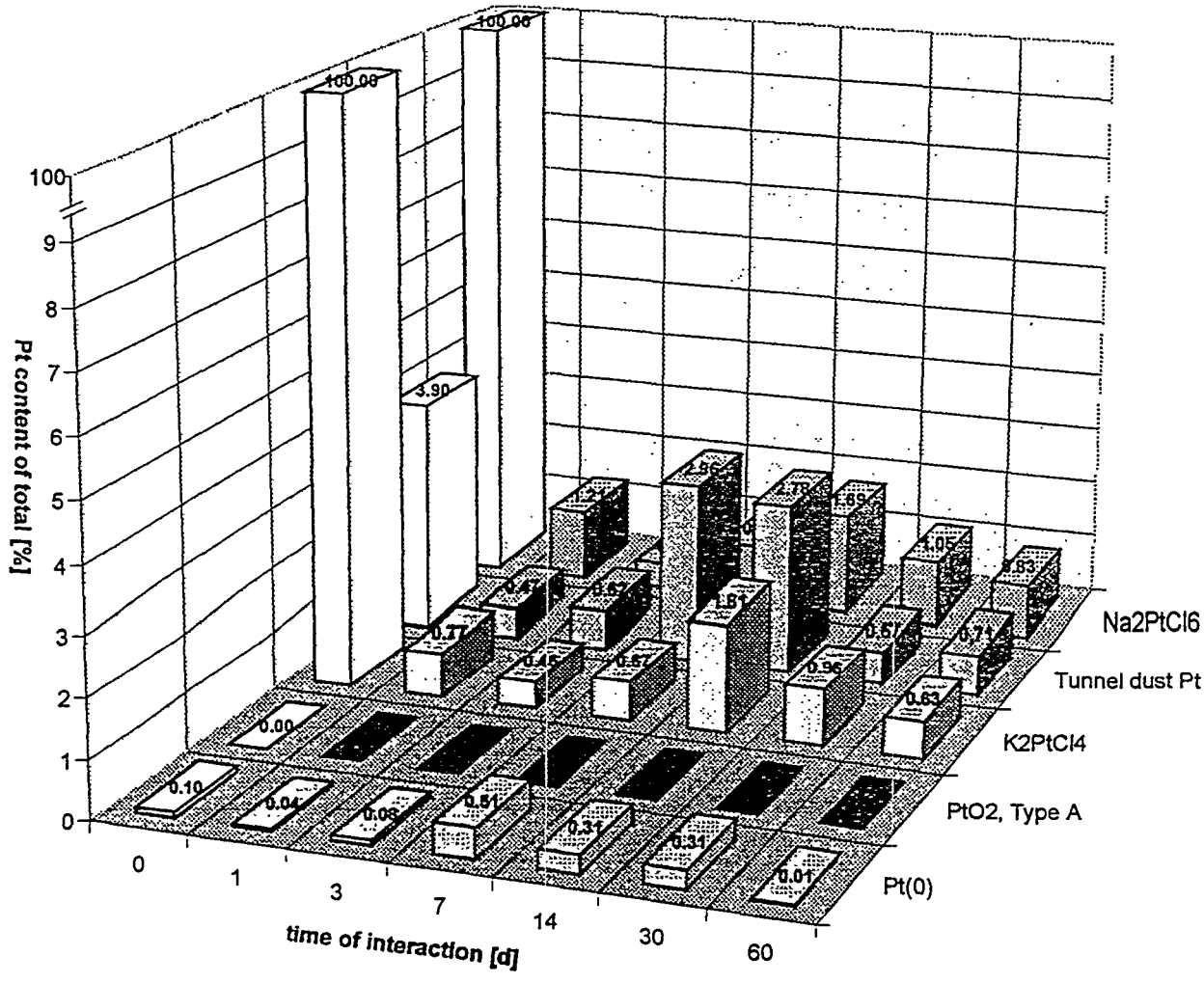


Fig. 3:
Interaction of several Pt-compounds with a clay-like humic soil: H2O-solubilities of the formed Pt-species



Pt-concentrations in nutrient plants

tunnel dust + soil

storage tissue

0.29 +/- 0.15 µg/kg
(n = 27)

potato peel

0.55 +/- 0.39 µg/kg
(n = 27)

Solanum tuberosum L.

beans

0.03 +/- 0.07 µg/kg
(n = 12)

pods

0.99 +/- 0.60 µg/kg
(n = 9)

stems, knots, leaves

1.7+/- 0.72 µg/kg
(n = 13)

Vicia faba L. **(upper part)**

Literatur

1 J.-D. Echhardt, Wortbeitrag, 3. Platin-Anwendertreffen, GSF-Forschungszentrum, Neuherberg, (1996)

2 M.A. Palacios, S. Martinez, M.M. Gòmez,Departamento de Quimica Analitica, Universidad Complutense de Madrid, España, Trace enrichment of Pt, Pd, Rh and determination by FI-ICP-MS, evaluation of their environmental contamination, Vortragsband 3. Platin-Anwendertreffen, GSF-Forschungszentrum, Neuherberg, (1996)

3 D. Laschka, M. Nachtwey,Institut für Wasserforschung am Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, München, Platin in den kommunalen Kläranlagen einer Großstadt, 3. Platin-Anwendertreffen, GSF-Forschungszentrum, Neuherberg, (1996)

4 K. Kümmerer, E. Helmers, The Science of the Total Environment, 193: 179 - 184 (1996) in press

5 Schramel P, Wendler I, Lustig S (1995) Fresenius J Anal Chem 353: 115-118

6 Helmers E, Mergel N, Barchet R (1994) Z Umweltchem Ökotox 6/3: 130-134

7 H. Wildner, AEA Technology plc, Harwell, United Kingdom,, Kalibration, Probenzufuhr und Detektion für die Platinbestimmung im sub pg/g-Bereich, 3. Platin-Anwendertreffen, GSF-Forschungszentrum, Neuherberg, (1996)

8 S. Lustig, S. Zang, B. Michalke, P. Schramel, W. Beck, (1996) Fresenius J Anal Chem, 357: 1157 - 1163

9 J. W. Olesik, J.A. Kinzer, S.V. Olesik, Anal. Chem., (1995), 67/1, 1-12.

10 B. Michalke, Fresenius J Anal Chem (1996) 354/ 5-6, 557-565.

11 S. Lustig, S. Zang, B. Michalke, P. Schramel, W. Beck, The Science of the Total Environment 188, (1996) 195-204.

12 R. Schlögl, G. Indlekofer and P. Oelhafen, Angew. Chem., 99, 312-322 (1987).

13 J. Messerschmidt, F. Alt and G. Tölg, Anal. Chim. Acta, 274 (1994) 161.

14 A.B. Bystrova, I.A. Zakharova, V.B. Ivanov and N.A. Ivanova, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Biol., 0/6 (1986) 884.

15 J.E. Pallas and J.E. Benton Plant Soil, 50/1 (1978) 207

16 V.B. Ivanov, T.K. Litinskaya, E.M. Fok, P.A. Chel`tsov, V.K. Brovtsyn, et al., Dokl. Akad. Nauk. SSR, 303/1 (1988)252

17 TÜV Südwest e.V., Wirkungen von Platin auf Pflanzen, Abschlußbericht VdTÜV FV Nr.299

(1990).

18 M.E. Farago, P.J. Parsons, Chem. Speciation Bioavail., 6/1 (1994) 1

19 Lustig S, Zang S, Michalke B, Schramel P, Beck W (1996) Poster TH 42, 26th Int Symp Env Anal Chem, Vienna

20 Wei C, Morrison GM (1994) Anal Chim Acta 284/3: 587-592

21 Merian E [Ed.] (1991) Metals and their compounds in the environment, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

DE012179662

DE99G7723

Wirkungen von Platin in biologischen Systemen - Toxikologie und pharmazeutische Anwendung

Dipl.-Chem.Dieter Nachtigall
Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung
Nikolai-Fuchs-Str. 1, 30625 Hannover

1. Einleitung

"Ueber die physiologische Wirkung der Platinbasen" berichtet bereits im Jahre 1883 Dr. Franz Hofmeister, tätig *im Laboratorium für experimentelle Pharmakologie in Straßburg* [1]. In der Einleitung zu seinem Bericht bemerkt er, daß es Aufgabe der Pharmakologie sei, die Gesetzmäßigkeit festzustellen, welche zwischen der chemischen Beschaffenheit eines Stoffes und der physiologischen Wirksamkeit bestehe. Wählte er damals noch willkürlich die von ihm als Platinbasen bezeichneten Verbindungen als akademische Beispiele für seine recht dramatisch geschilderten tierexperimentellen Studien aus, so hat Platin heute in den unterschiedlichsten Bereichen eine große Bedeutung erlangt. Umso mehr ist die von Dr. Hofmeister getroffene Feststellung über die Beziehung der chemischen Spezies zu ihrer Wirkung aktuell und von außerordentlicher Bedeutung.

Der Titel des Vortrages ist mit "biologischen Systemen" sehr allgemein gehalten, da über die Toxikologie und die Struktur-Wirkungsbeziehungen einiger Platinverbindungen auf den verschiedensten Ebenen umfangreiche Daten vorliegen. Diese reichen von epidemiologischen Beschreibungen über Toxizitätsstudien bis hin zu molekularbiologischen Reaktionsmechanismen.
Die Diskussion um die Toxizität von Substanzen impliziert immer die direkte oder indirekte Gefährdung des Menschen. Im Falle des Platins und seiner Verbindungen existieren drei wesentliche Expositionsbereiche: die Platingewinnung sowie die Arbeitsplätze in der Platin verarbeitenden Industrie, die klinische Behandlung mit antineoplastischen Platinwirkstoffen und schließlich die Umwelt, in der seit einigen Jahren ansteigende Platinkonzentrationen verzeichnet werden. Die Verbindung zwischen diesen Bereichen wird deutlich, wenn man die Platinimmisionen durch Automobilkatalysatoren, durch Krankenhausabwasser und im weitesten Sinne durch platinhaltige Industrieprodukte beachtet. Insgesamt wurden in der westlichen Welt im Jahre 1994 für Schmuck 48.8 t, als Kapitalanlage 11.2 t, für industrielle Zwecke 22.7 t und für Automobilkatalysatoren 62.1 t Platin benötigt [2]. Das zur Krebstherapie eingesetzte Cisplatin erreicht Umsätze von mehr als 100 Millionen Dollar im Jahr [3].

2. Wirkungen und chemische Spezies

Die Giftwirkung einer Substanz wird durch mindestens zwei Faktoren bestimmt: einerseits entscheidet die Dosis, ob es zu einem schädlichen Einfluß auf einen Organismus kommt, andererseits ist die lokal auftretende chemische Verbindungsform, im folgenden stets als *Spezies* bezeichnet, ausschlaggebend für den Eingriff in einen physiologischen Prozeß und dessen Störung. So gilt im Falle des Chroms das Chromat, CrO_4^{2-}, als cancerogen, da es wahrscheinlich aktiv über den Sulfat-Transportmechanismus in die Zelle aufgenommen werden kann und dort nach einer Reihe von Reaktionsschritten mit der DNA reagiert. Dreiwertige Chromverbindungen hingegen sind nicht cancerogen, da sie nicht ohne weiteres in das Zellinnere gelangen können. Derartige Zusammenhänge für Platinspezies aufzuklären und damit die Unbedenklichkeit bestimmter Verbindungen zu beweisen und andererseits die Wirkung anderer Verbindungsformen zu erklären gilt die derzeitige Forschung. Hat man einmal die Wirkung ursächlich bewiesen, so lassen sich

gegebenenfalls Behandlungsstrategien entwickeln oder aber schädliche Einflüsse unmittelbar vermeiden.
Zur Übersicht gibt die folgende Tabelle LD_{50}-Werte für einige Platinverbindungen an, die sich in ihrer systemischen Toxizität voneinander unterscheiden.

LD_{50}-Werte einiger Platinverbindungen (Ratte)

Verbindung	Applikation	LD_{50} [mg/kg]	Literatur
Pt-Metall	oral	nicht erreicht	[4]
PtO_2	oral	> 3400	[5]
$PtCl_2$	oral	> 1300	[5]
$PtCl_4$	oral	< 640	[5]
$PtCl_4$	i.p.	<< 404	[5]
$PtCl_4$	i.v.	26.2	[6]
Cisplatin (cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$)	i.p.	7.7	[7]
Cisplatin (cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$)	i.v.	7.4	[8]

Während Platinmetall als nicht toxisch gelten kann und auch das nicht wasserlösliche Platindioxid bei oraler Aufnahme praktisch ungiftig ist, zeigen die löslichen Platinverbindungen eine deutlich toxische Wirkung. Deren Stärke hängt von der Applikation ab und nimmt in der Folge oral << intraperitoneal < intravenös zu. Die Vergiftungssymptome und physiologischen Wirkungen werden im folgenden am Beispiel der in den einzelnen Expositionsbereichen auftretenden Platinverbindungen beschrieben. Die Chloride des zwei- und vierwertigen Platins und ihre entsprechenden Komplexsalze, z.B. K_2PtCl_4 und K_2PtCl_6, sind die industriell am meisten verwendeten Platinsalze und werden daher bei der Betrachtung der arbeitsmedizinischen Relevanz der Platinverbindungen noch näher besprochen.

.3. Antineoplastische Platinverbindungen [9]

Der Einfluß bestimmter Platinverbindungen auf das Wachstum und die Vermehrung von Bakterienzellen wurde zufällig entdeckt, als B. Rosenberg Mitte der sechziger Jahre den Einfluß von elektrischen Feldern auf Zellkulturen untersuchte [10]. Es stellte sich heraus, daß nicht der Stromfluß direkt für das beobachtete Längenwachstum der E.coli-Zellen und die ausbleibende Teilung verantwortlich war, sondern daß die durch Oxidation des Platins unter Anlagerung von Chlorid und Ammoniak-Liganden aus dem Kulturmedium entstandenen Platinverbindungen den Effekt hervorgerufen hatten. Nicht zuletzt durch den großen persönlichen Einsatz Rosenbergs für die Untersuchung der Verbindungen auf ihre antineoplastischen Eigenschaften [11], wurde 1979 schließlich das cis-Diammindichloroplatin(II), kurz Cisplatin, zur Krebstherapie in den Vereinigten Staaten zugelassen.
Der Wirkstoff wird beispielsweise in vierwöchigen Intervallen intravenös in einer Dosis von etwa 50 - 75 mg/m^2 Körperoberfläche verabreicht [12]. Die Einsatzgebiete liegen hauptsächlich bei Tumoren im Urogenitalbereich und im Hals-/Kopfbereich. Ferner ist die Cisplatintherapie bei Melanomen und Sarkomen indiziert. In der Kombinationstherapie mit weiteren Cytostatika und unterstützender Medikation wird z.B. bei rechtzeitigem Therapiebeginn für Hodenkrebs, früher eine häufige Todesursache bei Patienten zwischen dem 20. und 40. Lebensjahr, eine 5-Jahres-Überlebensrate von größer 90% angegeben [13]. Die oben genannten Umsatzzahlen für Cisplatin sind ein weiterer Beleg für den erfolgreichen Einsatz des Medikamentes.
Mittlerweile sind hunderte weiterer Platinverbindungen auf ihre Wirksamkeit zur Krebstherapie getestet worden. Einige, wie z.B. das sogenannte Carboplatin, sind bereits als Cisplatin-Alternati-

ven im klinischen Gebrauch, andere befinden sich noch in der vorklinischen oder klinischen Testphase. Ziele bei der Weiterentwicklung der antineoplastischen Platinverbindungen sind die Erweiterung des Spektrums der behandelbaren Tumore, die Möglichkeit zur oralen Applikation der Verbindungen und schließlich eine Verminderung der z.T. beträchtlichen Nebenwirkungen.
Cisplatin zeigt eine starke Nephrotoxizität, teilweise mit irreversiblem Nierenversagen. Man beobachtet die degenerative und nekrotische Veränderung der Tubuli im äußeren Nierenmark [7]. Nach der Verabreichung hoher Cisplatindosen ist bei Meerschweinchen und Rhesusaffen der Verlust der äußeren Haarzellen in der basalen Cochleawende des Cortischen Organs als Grund für die auch beim Menschen beobachtete Ototoxizität ermittelt worden [14, 15, 16]. Sie äußert sich in Ohrgeräuschen bis hin zum Hörverlust. Für den Patienten besonders belastend ist außerdem das Auftreten von starker Übelkeit und Erbrechen. Die beschriebenen Nebenwirkungen treten bei der Behandlung mit Carboplatin in geringerem Maße auf, wobei sich bei dieser Verbindung die Knochenmarkdepression als dosislimitierender Faktor auswirkt [12].
Seit 1965 sind weit mehr als 3000 Studien über die biologischen Wirkungen von Platinverbindungen veröffentlicht worden, wovon sich der überwiegende Teil mit den Krebstherapeutika befaßt. Insbesondere für Cisplatin existieren eine Reihe von Arbeiten zur Aufklärung des Wirkungsmechanismusses auf molekularer Ebene. Empirisch wurden einige Regeln abgeleitet, welche Anforderungen an eine antineoplastisch wirksame Platinverbindung gestellt werden müssen.

Empirische Regeln für die antineoplastische Wirksamkeit

- Neutralität (Eintritt in die Zelle durch Diffusion)
- Zwei Abgangsgruppen (Liganden) in cis-Konfiguration (Chlorid beim Cisplatin)
- Zwei nicht-Abgangsgruppen mit schwachem *trans*-Effekt (Ammoniak, organische Amine)

Offensichtlich werden diese Forderungen nur von einer eng begrenzten Zahl von Platinspezies erfüllt.
Der Wirkungsmechanismus des Cisplatins wird auch auf zell- und molekularbiologischer Ebene ausgezeichnet verstanden, was das Molekül bemerkenswert aus einer Reihe von pharmakologisch wirksamen, anorganischen Verbindungen heraushebt. Bezüglich der Beschreibung des molekularen Wirkungsmechanismus wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [9]. Im folgenden sollen nur einige wichtige Punkte genannt werden: Cisplatin zeigt eine ausgeprägte Bindung an Plasmaproteine. Nur die als neutrale Spezies vorliegenden Moleküle treten aus dem Blut durch passive Diffusion in die Zelle ein, wo sie aufgrund der geringeren Chloridionenkonzentration hydrolysieren, d.h. Chlorid-Liganden werden gegen Wassermoleküle ausgetauscht. Diese hydrolysierten Spezies binden bevorzugt an bestimmte Basen der Zell-DNA, wobei sich die Struktur der DNA ändert. Als unmittelbare Folge wird das Ausbleiben der Aufspaltung von Doppelstrang-DNA in Einzelstrang-DNA beobachtet. Durch diesen Entzug ihrer molekularbiologischen Grundlage unterbleibt die Zellteilung. Die Transkription der DNA bleibt in gewissem Maße erhalten, was das beobachtete Längenwachstum der Zellen *in vitro* erklärt. Schließlich tritt jedoch der Zelltod ein.
Als weitere Folgen der Bindung der Platinspezies an die DNA treten verschiedene biochemische Prozesse auf, wie z.B. die Aktivierung bestimmter Proteine und das Auslösen von DNA-Reparaturmechanismen. Letztere könnten ein Grund dafür sein, daß einige Tumore im Verlauf der Chemotherapie plötzlich Toleranz gegenüber den platinhaltigen Wirkstoffen zeigen. Dies ist ein weiterer Grund für die Suche nach alternativ einsetzbaren Substanzen, wobei man wegen der beschriebenen Behandlungserfolge große Hoffnungen in die Wirkstoffe auf Platinbasis setzt.

4. Weitere systemische Wirkungen von Platinverbindungen

Die meisten Daten über die systemische Toxizität liegen für die eben besprochenen pharmazeutisch genutzten Substanzen vor. Darüberhinaus wurden tierexperimentelle Studien mit wasserlöslichen und -unlöslichen Platinverbindungen durchgeführt und ihre Verteilung im Organismus bestimmt [5, 6, 17, 18, 19].

Die Resorption aus dem Magen-Darmtrakt ist i.a. gering; nach oraler Gabe an Ratten beträgt die mit dem Urin ausgeschiedene Menge nicht mehr als 1%. Der Platinnachweis ist jedoch in allen Geweben positiv. Eine Anreicherung wird unabhängig von der Applikationsart in der Niere beobachtet, während nach intravenöser oder intraperitonealer Gabe auch deutliche Konzentrationen in der Leber und der Milz auftreten. Eine Plazentaschranke für Platin besteht nicht.

Die biologische Halbwertszeit hängt von der Applikation ab und nimmt in der Reihenfolge oral (< 1 Tag) < inhalativ < intratracheal < intravenös (mehrere Tage) zu. Im Fall des Cisplatins werden 90% einer Einzeldosis mit einer Halbwertszeit von weniger als einer Stunde ausgeschieden, während die Halbwertszeit für die restlichen 10% mehrere Tage beträgt [20; 6, 9, 17, 18]. Die Platin-Urinkonzentrationen sind bei Cisplatin-Patienten auch noch zehn Jahre nach der Therapie signifikant gegenüber dem Normalwert der Bevölkerung erhöht [20].

Nach der zweimaligen intraperitonealen Gabe einer bestimmten Dosis Platintetrachlorid wird von Holbrook et. al. an Ratten eine Zunahme der Schlafdauer bei Hexobarbitalnarkose festgestellt. Die Verlängerung der Narkosedauer korreliert positiv mit der verabreichten Platindosis. Die Autoren folgern eine Wirkung des Platins auf die die Arzneistoffe metabolisierenden Enzymsysteme der Leber (Hemmung der mischfunktionellen Oxigenasen des endoplasmatischen Retikulums der Leberzelle [21]).

5. Platinexposition am Arbeitsplatz [22]

Nach den bisherigen Ausführungen ist aus toxikologischer Sicht bei der Platinexposition am Arbeitsplatz insbesondere der Kontakt mit löslichen Platinverbindungen relevant. Dieser tritt auf bei der Platinscheiderei, also bei der Gewinnung und Reinigung des Metalls, und an bestimmten Arbeitsplätzen bei der Katalysatorherstellung. In Einzelfällen sind jedoch auch Chemiker, Uhrmacher oder Photolaboranten betroffen; die erste Erwähnung der arbeitmedizinischen Relevanz von Hexachloroplatinat, welches in speziellem Photopapier Verwendung findet, stammt von Karasek und Karasek aus dem Jahre 1911 [23]. Aktuell wird außerdem eine mögliche Gefährdung des Krankenhauspersonals bei der Zubereitung von Cisplatin-Infusionslösungen diskutiert [24, 25].

Die industriell meistverwendeten Platinverbindungen sind das Tetrachloroplatinat, welches zweiwertiges Platin enthält, und das Hexachloroplatinat mit vierwertigem Platin-Zentralion. Bei der Verwendung und Verarbeitung der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze dieser anionischen Platinkomplexe besteht eine Gefährdung durch das Einatmen von Salz-Staub und bei Hautkontakt mit den Feststoffen und deren Lösungen. Als Folge treten Sensibilisierung und nachfolgend schwere allergische Reaktionen auf. Diese *Platinsalz-Allergie* wird in der älteren Literatur als *Platinose* bezeichnet [26, 27]. Dieser Begriff sollte jedoch nicht mehr verwendet werden, da zum Krankheitsbild nicht die Entwicklung einer chronischen Lungenfibrose zählt (vgl. *Asbestose, Silikose*) [28]. Neben den allergischen Reaktionen sind systemische Wirkungen, wie sie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben worden sind, von berufsbedingter Exposition nicht bekannt.

Einer Einteilung von Roberts [26] folgend, unterscheidet man bei der Platinsalz-Allergie eine asymptomatische Form von einer symptomatischen. Erstere geht mit geröteten Augenbindehäuten und einer relativen Lymphozytose einher und kann bereits nach kurzem Kontakt entstehen,

muß aber nicht progressiv sein. Die symptomatische Form ist eine Typ I Allergie und wird von Roberts in drei Klassen unterteilt:

- **Hauttyp** Symptome: Juckreiz, Rötung und Quaddelbildung; Kontaktdermatitis
- **Atmungstyp** Symptome: Niesen, Schnupfen, Tränen, brennende Augen, Konjunktivitis; Quincke-Ödeme; Husten bis hin zu ausgesprochenem Bronchialasthma
- **gemischter Typ**

Bei der Hauttestung von Platinverbindungen am Kaninchen zeigen laut Campbell et. al. Platindioxid, PtO_2, und Platindichlorid, $Pt(II)Cl_2$, bei intakter Haut keine Reizung [29]. Platintetrachlorid, $Pt(IV)Cl_4$, hingegen verursacht Erythema und Ödeme. Auf abradierter Haut wirkt ebenfalls nur das Tetrachlorid stark zytotoxisch, während die anderen Verbindungen keine bzw. nur sehr geringe Reaktionen auslösen. Die Autoren klassifizieren daher Platindioxid und Platindichlorid als ungefährlich bei Hautkontakt. Platintetrachlorid wird als gefährlich bei Hautkontakt eingestuft. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und des möglichen Redoxüberganges zwischen zwei- und vierwertigem Platin (d.h. zwischen Platin(IV)tetra- und Platin(II)dichlorid) ist die Gefährdung durch das Dichlorid jedoch trotzdem nicht auszuschließen. An anderer Stelle wird neben dem Hexachloroplatinat(IV) auch das Tetrachloroplatinat(II) als potenteste Allergenform bezeichnet [30].

Nach einer intravenösen Dosis von 20 mg Natriumhexachloroplatinat, Na_2PtCl_6, pro kg Körpergewicht tritt beim Meerschweinchen nach einem Asthmaanfall der Tod innerhalb von drei Minuten ein [27]. Der pathophysiologische Befund der Lunge weist auf einen anaphylaktischen Schock hin. Der Asthmaanfall tritt auch bei inhalativer Gabe der Substanz auf. Die Verringerung der intravenösen Dosis auf 1/10 bis 1/20 löst einen Bronchialspasmus mit einer 45 sekündigen Latenz aus. Die wiederholte Gabe des Hexachloroplatinats führt zur Toleranz und dem Verschwinden der Symptome. Bei Verabreichung eines Antihistaminikums vor der Chloroplatinat-Injektion bleiben die asthmatischen Symptome vollständig aus. Beim Meerschweinchen ist nach Saindelle und Ruff nur das Hexachloroplatinat in der Lage, Histamin freizusetzen. Weder durch Tetrachloroplatinat, noch durch Hexachloroiridat, -ruthenat, -palladat und -rhodat konnte eine Histaminausschüttung induziert werden [31]. Bei der Ratte führt eine intracardiale Gabe des Hexachloroplatinates in einer Dosis von 40 mg/kg zu einem spontanen Anstieg des Plasma-Histaminspiegels auf das zehnfache.

Im Gegensatz zur offensichtlichen Erschöpfung der Histaminausschüttung im Tiermodell bleiben die Symprome der Platinsalz-Allergie beim Menschen so lange erhalten, wie der Kontakt mit dem Allergen besteht. Im Blut von an Platinsalz-Allergie leidenden Arbeitern wurden spezifische IgE-Antikörper gegen Human-Serumalbumin/Platin-Komplexe nachgewiesen [32, 33].

Die arbeitsmedizinischen Erfahrungen aus der Platinsalz verarbeitenden Industrie zeigen, daß der Sensibilisierungsindex, das Verhältnis von erkrankten zu exponierten Personen, etwa 60 - 80% betragen kann (Angaben aus den Jahren 1954 - 1978 [22, 30]). Neuere Studien ergeben Werte von etwa 20% (1985 - 1992 [34]), bei relativ geringer Exposition von 8% (1991 [35]). Die Sensibilisierung fällt häufig erst bei systematisch durchgeführten Prick-Tests auf, welche jedoch wegen des hohen Sensibilisierungsgrades unter größter Vorsicht durchgeführt werden müssen. Gleiches gilt auch für die Behandlung von Krebspatienten mit Chemotherapeutika auf Platinbasis, bei welchen vereinzelt auch allergische Reaktionen in verschieden starker Ausprägung beschrieben werden.

Die Latenzzeit zwischen Expositionsbeginn und dem Auftreten der Symptome einer Platinsalz-Allergie liegt im Bereich von Monaten bis zu mehreren Jahren, kann aber auch kürzer sein. Demnach ist unklar, ob eine langjährige, geringe Exposition denselben Effekt hat wie eine kurzzeitig einwirkende, hohe Konzentration. Die Festlegung eines Konzentrations-Schwellenwertes für die Sensibilisierung ist daher problematisch. Epidemiologische Daten von Merget et. al. stützen jedoch die Dosisabhängigkeit der Sensibilisierung, wobei sie eine Schwellenkonzentration löslicher Platinsalze in der Luft von größer oder gleich 0.035 $\mu g/m^3$ vermuten [35]. Aufgrund dieser neueren Erkenntnisse ist der bisherige MAK-Wert für Platin und seine Verbindungen seit 1995 ausgesetzt [34]. Es wird empfohlen, daß eine Spitzenkonzentration von 2 $\mu g/m^3$ für Platinverbindungen (Chloroplatinate) nicht überschritten werden sollte. Die Substanzen sind offiziell als sensibilisierende Arbeitsstoffe eingestuft (Kennzeichnung: S), die sowohl inhalative Allergien als auch Kontaktallergien auslösen. Konsequenter Arbeitsschutz ist beim Umgang mit Platinsalzen zwingend erforderlich.

6. Platinverbindungen in der Umwelt

In einer Vielzahl von Umweltmatrizes, wie z.B. in Straßenstaub, in Gräsern und Boden in Autobahnnähe und in Klärschlamm werden zunehmende Platinkonzentrationen registriert. Mit den empfindlichsten Analysenmethoden ist Platin in Körperflüssigkeiten und Nahrungsmitteln eindeutig nachweisbar. Die gemessenen Konzentrationen liegen um mehrere Zehnerpotenzen unter denen, die im pharmazeutischen oder arbeitsmedizinischen Bereich auftreten. Als Quelle für das Platin in der Umwelt gelten Automobilkatalysatoren, Industriekatalysatoren und auch Krankenhausabwässer. Eine genaue Bilanz der Immisionen und die Ermittlung der Beiträge der einzelnen Emittenten liegt noch nicht vor und wird kontrovers diskutiert [36].
Obwohl bereits vielversprechende Untersuchungsansätze zur Bestimmung der in den genannten Proben vorliegenden Bindungsformen des Platins existieren, ist nur wenig über die auftretenden chemischen Spezies und ihre Reaktionen und Transformationen in der Umwelt bekannt. Daraus ergibt sich, daß auch keine Aussagen über die Wirkungen des Platins in der Umwelt getroffen werden können und die Abschätzung des toxischen Potentials nur durch Extrapolation aufgrund der beschriebenen Daten möglich ist. Extrapolierten Werten ist jedoch eine große statistische Unsicherheit inhärent, so daß an dieser Stelle ein Forschungsdefizit besteht. Im Sinne der Ausführungen in Abschnitt 2 über die unmittelbare Verknüpfung von physiologischer Wirkung und chemischer Spezies besteht einerseits Bedarf an analytischen Methoden zur Bestimmung der in den Umweltproben existierenden Verbindungen. Andererseits ist es notwendig, die Wirkungen von realen Proben in biologischen Testsystemen zu untersuchen. Auf beiden Gebieten existieren bislang im wesentlichen nur fragmentarische Erkenntnisse und solche Studien, die anhand von Modellsystemen durchgeführt wurden. Einige Ergebnisse sind in diesem Bericht dokumentiert.

7. Zusammenfassung

Die Toxikologie des Platins und seiner Verbindungen läßt sich im Überblick folgendermaßen darstellen: vom Metall, sofern es in normalen, makroskopischen Zustandsformen vorliegt, und von unlöslichen Platinverbindungen geht bei Kontakt i.a. keine Gefahr aus. Lösliche Platinverbindungen, insbesondere die löslichen Komplexsalze mit Halogenidliganden (z.B. die Chloroplatinate des zwei- und vierwertigen Platins) haben ein sehr großes sensibilisierendes Potential mit z.T. schweren gesundheitlichen Konsequenzen. Sie lösen Kontakt- und Atmungsallergien vom Soforttyp (Typ I) aus, was jedoch hauptsächlich arbeitsmedizinisch relevant ist. Eine der Platinverbindungen mit der größten Toxizität ist das antineoplastisch wirksame Cisplatin, mit dem der Kontakt normalerweise jedoch ausgeschlossen ist. Über die in der Umwelt in sehr geringer Kon-

zentration auftretenden Platinspezies und ihre Wirkungen ist bislang nur wenig bekannt, so daß noch keine Aussagen bezüglich ihrer Toxikologie möglich sind.
Obgleich viele toxikologische Studien über Platinverbindungen vorliegen, muß in ihrer Gesamtheit das Fehlen einer systematischen Strukturierung bedauert werden. Im allgemeinen werden ausgewählte Substanzen im Tiermodell getestet, wobei die auftretenden Wirkungen und Symptome phänomenologisch registriert werden. Chemische Parameter bei der Applikation der Substanzen und die lokal wirkenden Spezies werden selten diskutiert. Auch die systematische Ermittlung von Dosis-Wirkungsbeziehungen ist lückenhaft.
Als Alternative für zukünftige Studien bietet sich die Anwendung einer erweiterten biochemischen Analytik zur Bestimmung der wirkungsrelevanten Spezies. Zell- und molekularbiologischen Testsysteme können die Tiermodelle ergänzen und liefern Daten über den Wirkungsmechanismus auf zellulärer und molekularer Ebene. Die Aufklärung der Ursachen für die beobachtete Symptomatik ermöglicht dann deren kausale Behandlung bzw. präventives Einschreiten vor der Gefährdung. Die Ergebnisse aus der toxikologischen Forschung tragen schließlich zum Fortschritt der Medizin bei, was durch Cisplatin eindrucksvoll dokumentiert wird.

8. Literatur

1. F. Hofmeister: Naunyn - Schmiedebergs Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 16 (1883) 393 - 439

2. A. Cowley: Platinum 1995, Johnson Matthey Public Ltd. Comp. 1995, S. 5

3. W. Kaim / B. Schwederski: Bioanorganische Chemie, Teubner Studienbücher, B. G. Teubner, Stuttgart, 1991, S. 363

4. G. Rosner und R.F. Hertel: Staub Reinhaltung der Luft 46 (1986) 281 - 285

5. D.J. Holbrook Jr., M.E. Washington, H.B. Leake und P.E. Brubaker: Environm. Health Perspect. 10 (1975) 95

6. W. Moore, D. Hysell, L. Hall, K. Campbell und J. Stara: Environm. Health Perspect.10 (1975) 63

7. J.M. Ward, K.A. Fauvie: Toxicol. appl. Pharmacol. 38 (1976) 535

8. J.M. Ward, D.M. Young, K.A. Fauvie, M.K. Wolpert, R. Davis und A.M. Guarino: Cancer Treat. Rep. 60 (1976) 1676

9. S.J. Lippard: Metals in Medicine *in* I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard und J. Selverstone Valentine: Bioinorganic Chemistry: University Science Books, Mill Valley, California, 1994, S. 505

10. B. Rosenberg, L. van Camp und T. Krigas: Nature (London) 205 (1965) 698

11. B. Rosenberg, L. van Camp, J.E. Trosko und V.H. Mansour: Nature (London) 222 (1969) 385

12. E. Mutschler: Arzneimittelwirkungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stutt gart, 6. Auflage 1991, S. 672

13. 9., S. 519 und S. 527

14. P.B. Conran: Recent Results Cancer Res. 48 (1974) 124

15. R.W. Fleischman, S.W. Stadnicki, M.F. Ethier und U. Schaeppi: Toxicol. appl. Pharmacol. 33 (1975) 320

16. S.W. Stadnicki, R.W. Fleischman, U. Schaeppi und P. Merriam: Cancer Chemotherapy Rep. 59 (1975) 467

17 W. Moore Jr., M. Malanchuk, W. Crocker, D. Hysell, A. Cohen und J. Stara: Environm. Health Perspect. 12 (1975) 35

18. W. Moore Jr., D. Hysell, W. Crocker und J. Stara: Environm. Res. 9 (1975) 152

19. G. Toth und G. Tarjan: Izotoptechnika 19 (1976) 45

20 R. Schierl, B. Rohrer und J. Hohnloser: Cancer Chemother. Pharmacol. 36 (1995) 75 - 78

21 D.J. Holbrook Jr., M.E. Washington, H.B. Leake und P.E. Brubaker: J. Toxicol. environm. Health 1 (1976) 1067

22. MAK-Werte: Toxikologisch - arbeitsmedizinische Begründungen, 8. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim, 1981: Platin und seine Verbindungen; letzte Festsetzung 1979

23. S.R. Karasek und M. Karasek: Report of the Illinois State Commission of Occupational Diseases, Illinois, USA, 1911, S. 97

24. H. Paul, L. Baumann, S. Artelt und H. Kock: Krankenhauspharmazie, im Druck

25. A.S. Ensslin, A. Pethran, R. Schierl und G. Fruhmann: Int. Arch. Occup. Environ. Health 65 (1994) 339 - 342

26. A.E. Roberts: Arch. industr. Hyg. 4 (1951) 549

27. J.-L. Parrot, R. Hebert, A. Saindelle und F. Ruff: Arch. environm. Health 19 (1969) 685

28. G. Rosner und R. Merget *in* A.D. Dayan et. al. (Hrsg.): Immunotoxicity of Metals and Immunotoxicology, Plenum Press, New York, 1990, Seiten 93 - 102

29. K.I. Campbell, E.L. George, L.L. Hall und J.F. Stara: Arch. environm. Health 30 (1975) 168 - 170

30. G. Schultze-Werninghaus, A. Roesch, O.-H. Wilhelms, E. Gonsior und J. Meier-Sydow: Dtsch. med. Wschr. 103 (1978) 972 - 975

31. A. Saindelle und F. Ruff: Br. J. Pharmac. 35 (1969) 313 - 321

32. O. Cromwell, J. Pepys, W.E. Parish und E.G. Hughes: Clin. Allergy 9 (1979) 109 - 117

33. W. Zachgo, R. Merget, G. Schultze-Werninghaus: Atemwegs. Lungenkr. 11 (1985) 267 - 268

34. H. Greim (Hrsg.): MAK-Werte: Toxikologisch - arbeitsmedizinische Begründungen, 1. - 21. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim, 1995: Platinverbindungen (Chloroplatinate)

35. R. Merget, F. Bode, R. Kulzer, G. Schultze-Werninghaus, R. Breitstadt, L. Schmidt, G. Vollheim, und J. Meier-Sydow: Schweiz. med. Wschr. 121 (1991) Suppl. 40/I 65

36. S. Lustig und P. Schramel (Hrsg.): Proceedings des 3. Platin-Anwendertreffens, GSF-For schungs zentrum, München-Neuherberg, 14. - 15. Oktober 1996

DE012179671

DE99G7722

Wirkungsmessungen von Platin aus katalysatorbetriebenen Kraftfahrzeugen mit pflanzlichen Bioindikatoren (Nahrungs- und Futterpflanzen)

Dr.Walter Maier-Reiter und Bärbel Sommer
TÜV Energie und Umwelt GmbH
Niederlassung Stuttgart
Raiffeisenstr. 30, 70794 Filderstadt

Vorbemerkung

Mit der Einführung des Kfz-Abgaskatalysators im Jahr 1984 entwickelte sich eine öffentlich geführte Diskussion über die möglichen Auswirkungen von Platin-Emissionen auf die Umwelt. Zur Klärung der mit der Katalysatortechnik verbundenen offenen Fragen wurde Ende 1986 der Forschungsverbund „Platin" bei der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München eingerichtet. Die Bearbeitung der Fragestellung zu den „Wirkungen von Platin auf Pflanzen" wurde vorgezogen und beim damaligen TÜV Stuttgart e.V. (heute TÜV Energie und Umwelt GmbH) bereits 1987 in Auftrag gegeben, also zu einem Zeitpunkt, da weder das Profil emittierter Platinverbindungen bekannt noch die chemische Analytik von Platin im Spurenbereich entwickelt war.

Zielsetzungen

Die wesentliche Zielsetzung des F&E-Vorhabens „ Wirkungsmessungen von Platin und Platinverbindungen mit pflanzlichen Bioindikatoren - Nahrungs- und Futterpflanzen (VPT O2)" [1] war es, im Rahmen von Kurzzeit-Belastungsexperimenten im hohen Dosisbereich erste orientierende Ergebnisse zu den möglichen Auswirkungen von Platin-Belastungen auf Pflanzen abzuleiten. Neben äußerlich sichtbaren Veränderungen der Pflanzen (Reaktion) wurde als Wirkungskriterium insbesondere die chemisch-analytisch erfassbare Platin-Anreicherung in den Pflanzen (Akkumulation) betrachtet, die eine Abschätzung möglicher Gefährdungen von Mensch und Tier über die Nahrungskette ermöglicht. Zudem sollte ein erster Beitrag zur Ökotoxikologie des Platins, insbesondere zum Verhalten von metallischem Platin und wasserlöslichen Platinverbindungen im System Boden-Pflanzen, erarbeitet werden.

Pflanzenart	Nährlösungskultur $PtCl_4$ 10^{-7} - 10^{-4} m $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 10^{-6} - 10^{-4} m	Erdkultur $PtCl_4$ 0,07 - 27 mg/kg Pt-Mohr 0,7 - 27 mg/kg
Tabak (BEL W 3)	+	
Radieschen (Neckarperle)	+	+
Spinat (Dynamo)	+	
Buschbohne (Pinto)	+	+
Sommergerste (Koral)	+	+
Weidelgras (Lema)		+
Rotklee (Hege)		+

Tabelle 1: Untersuchungskonzept für die Platin-Belastungsexperimente

Experimenteller Ansatz

Während der Vegetationsperioden 1987 und 1988 wurden mittels 2- bis 8-wöchiger Belastungsversuche mit Nährlösungs- und Erdkulturen die Pflanzenverfügbarkeit und die Auswirkungen von metallischem Platin (Platin-Mohr) und löslicher Platinverbindungen ($PtCl_4$, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$) untersucht (siehe Tabelle 1).

Ergebnisse des F&E-Projektes zur Ökotoxikologie von Platin

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Platin sowie zu den Auswirkungen von Platinbelastungen auf Pflanzen können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Ein Platin-Angebot über die Wurzel führt - auch bei metallischem Platin - artspezifisch und konzentrationsabhängig zu Platin-Anreicherungen in Wurzeln und oberirdischen Pflanzenteilen. So nehmen - wie beispielsweise in Abbildung 1 dargestellt - mit steigendem Platin-Angebot in der Nährlösung die Platingehalte in Sproß und Wurzeln von Tabak zu.

- Die Anreicherung von Platin ist bei vergleichbarem Platin-Angebot in der Nährlösungskultur größer als in der Erdkultur. Dies deutet - analog zu anderen Schwermetallen - auf einen starken Einfluß chemisch-physikalischer (pH-Wert, Redoxpotential) und anderer Bodenfaktoren (Humusgehalt) auf die Pflanzenverfügbarkeit hin. Metallisches Platin zeigte sich im Vergleich zu Platinchlorid in Erdkultur noch weniger pflanzenverfügbar (vgl. Abbildung 2).

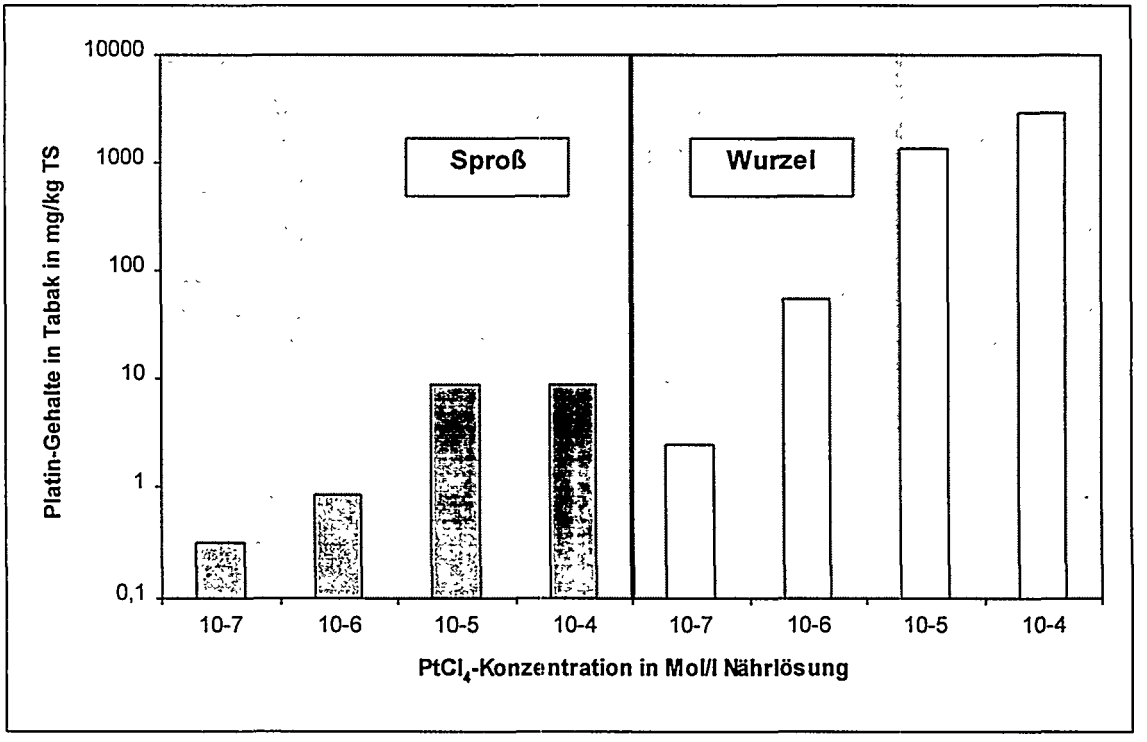


Abbildung 1: Platin-Gehalte in Tabak in Abhängigkeit von der Pt-Konzentration in der Nährlösung

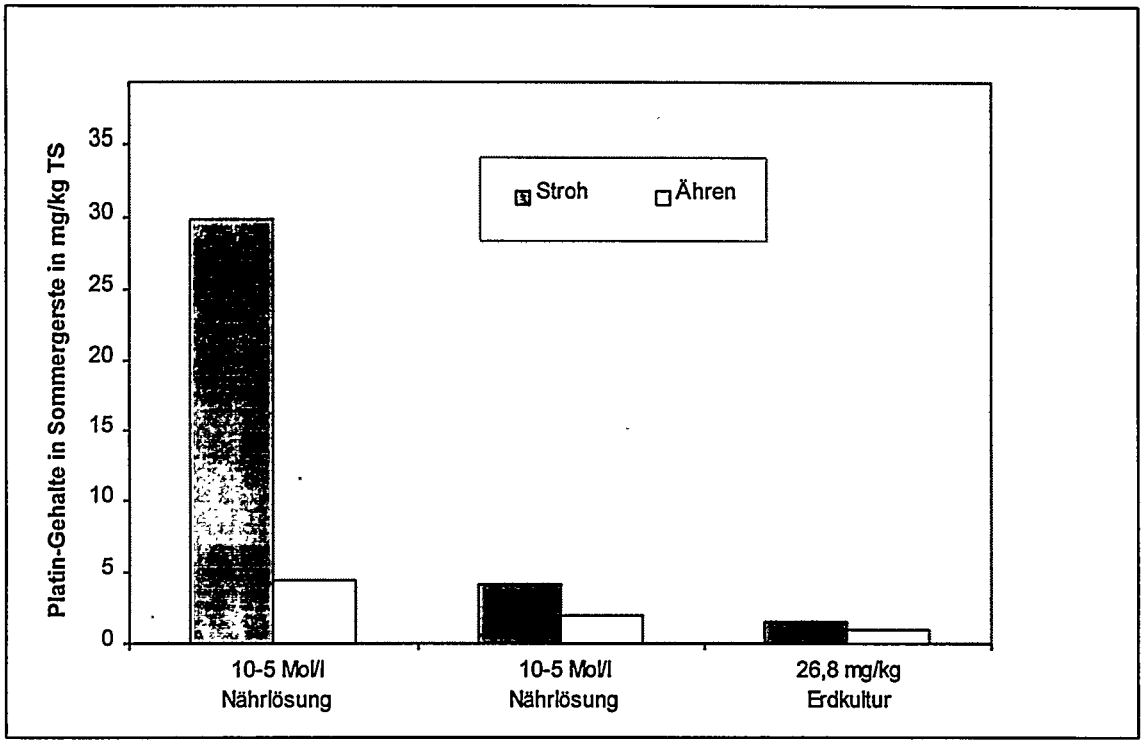


Abbildung 2: Platin-Gehalte in Sommergerste bei vergleichbarer Belastung über unterschiedliche Substrate

- Vegetative Pflanzenteile (Sproß und Blätter) reichern mehr Platin an als generative Pflanzenteile (Früchte). Die Platingehalte in den einzelnen Pflanzenorganen verhalten sich bei Angebot wasserlöslicher Platinverbindungen wie folgt:

  Wurzel > Blätter > Stengel > Früchte, Körner.

- In unterirdischen Pflanzenteilen, insbesondere Radieschenknollen, werden im allgemeinen höhere Platingehalte gefunden als in oberirdischen Pflanzenteilen. Eine mögliche Belastung des Menschen über die Nahrungskette ist grundsätzlich über Wurzelgemüse möglich.

- Ertragsverluste und Wachstumsbeeinträchtigungen von Wurzeln und Sproß sowie Schadsysmptome an Blättern treten erst bei sehr hohen Platinkonzentrationen auf.

- Im Jahr 1988 konnten mit einer chemisch-analytischen Nachweisgrenze von 0,04 mg Pt/kg TS keine Pt-Anreicherungen in Pflanzenproben aus dem Nahbereich sehr stark frequentierter Autobahnen nachgewiesen werden.

Aktueller Stand und Empfehlungen zum Umweltmonitoring von Platin

Neuere Untersuchungen über die Platingehalte in Wiesenaufwuchsproben von stark verkehrsbelasteten Standorten in unmittelbarer Autobahn-Nähe weisen Platin-Gehalte in einem Bereich bis zu 7 µg/kg TS aus, wobei eine deutliche Entfernungsabhängigkeit zur Straße sowie eine enge Korrelation zu den Blei-Gehalten derselben Proben festzustellen ist [2,3].

Als hoch standardisiertes Verfahren der Bioindikation eignet sich die in der VDI-Richtlinie 3792 beschriebene Standardisierte Graskultur zur Bestimmung des aktuellen Eintrages von Luftschadstoffen in die Vegetation [4,5]. Die mit diesem Verfahren in Welschem Weidelgras ermittelten Gehalte von z.B. Schwermetallen ermöglichen auch eine Abschätzung potentieller Gefährdungen von Mensch und Tier durch eine Schadstoffaufnahme über Nahrungs- und Futtermittel. Ergebnisse aus dem Stadtbereich von München belegen die Eignung dieses Verfahrens zum Biomonitoring von Platin-Immissionen [6]. Die 1992/93 ermittelten Platin-Gehalte reichen von 0,2 µg/kg TS an emissionsfernen Standorten bis zu 2,9 µg/kg TS in unmittelbarer Nähe von Hauptverkehrsstraßen. Die Gehalte steigen mit zunehmender Verkehrsbelastung und fallen mit zunehmendem Abstand zur Fahrbahn. Hohe Korrelationen mit anderen verkehrsrelevanten Schadstoffen, wie Antimon, Chrom und Blei belegen hierbei die Abhängigkeit der Platin-Anreicherung vom Kfz-Verkehr.

Mit dem Bioindikationsverfahren Standardisierte Graskultur kann als wichtige Schlüsselstelle für Schadstoffe in unserer Umwelt der Eintrag in die Vegetation und damit die Nahrungskette kontrolliert werden. Erst eine Dokumentation der weiteren zeitlichen Entwicklung der Platin-Belastung an verkehrsbelasteten Standorten stellt eine solide Grundlage für eine Beurteilung möglicher Gefährdungen unserer Umwelt dar. Damit sollte auch für Platin das Biomonitoring als unverzichtbarer Teil einer langfristig angelegten und vorsorgenden Umweltbeobachtung betrachtet werden.

Literatur

1. TÜV STUTTGART e.V. (1988): Wirkungen von Platin auf Pflanzen. Abschlußbericht zum BMFT-geförderten Forschungsvorhaben (VPT 02), Filderstadt.

2. HELMERS, E.; MERGEL, N.; BARCHET, R. (1994): Platin in Klärschlammasche und an Gräsern. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6 (3), 130-134.

3. HELMERS, E.; MERGEL, N. (1996): Platin in belasteten Gräsern - Anstieg der Emissionen aus PKW-Abgaskatalysatoren. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 8 (5), (im Druck).

4. VDI-RICHTLINIE 3792, Bl. 1 (1978): Messen der Immissions-Wirkdosis; Verfahren der standardisierten Graskultur. Deutsche Norm, Verein Deutscher Ingenieure, Düseldorf.

5. VDI-RICHTLINIE 3792, Bl. 2 (1978): Messen der Immissions-Wirkdosis von gas- und staubförmigem Fluorid in Pflanzen. Deutsche Norm, Verein Deutscher Ingenieure, Düseldorf.

6. WÄBER, M.; LASCHKA, D.; PEICHL, L. (1996): Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Immissionen - Verfahren der standardisierten Graskultur im Untersuchungsgebiet München. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 8 (1), 3-7.

Metabolische Dosis-Wirkungsbeziehungen verschiedener Pt-Verbindungen bei wachsenden, graviden und laktierenden Ratten (VPT 04)

Dr.K. Eder und Prof. Dr. M. Kirchgeßner
Institut für Ernährungsphysiologie
Lehrstuhl für Tierernährung
TU München-Weihenstephan
85350 Freising

Der Einsatz von platinhaltigen Katalysatoren zur Reinigung von Abgasen bei Kraftfahrzeugen kann zu einem Anstieg der Konzentration an Platin in der Umgebung stark befahrener Straßen führen (Bundesamt für Umweltschutz 1988, Fraunhofer-Institut für für Toxikologie und Aerosolforschung 1990). Über die Nahrungskette ist eine alimentäre Aufnahme von Platin durch den Menschen möglich und erfordert, die Auswirkungen der ingestiven Platinzufuhr auf den Organismus zu untersuchen. Deshalb wurden am Modelltier Ratte Studien zur Dosis-Wirkungsbeziehung verschiedener Platinverbindungen durchgeführt. Um den verschiedenen physiologischen Stadien gerecht zu werden, wurden sowohl wachsende wie auch gravide und laktierende Ratten in die Studien einbezogen. Soweit bislang bekannt, wird Platin vorwiegend in der formalen Oxidationsstufe Null als elementares Platin, zu einem geringeren Anteil aber auch in ionischer Form aus der Katalysatoreinheit ausgetragen. Deshalb wurden in den vorliegenden Untersuchungen elementares Platin sowie Platin in Form von $PtCl_2$ und $PtCl_4$ eingesetzt. Da aber nicht nur direkt ausgeschiedenes Platin von Mensch und Tier aufgenommen wird, sondern auch von Pflanzen aufgenommenes Platin in die Nahrungskette gelangt, wurde auch ein Pt-II-Phytochelatin-Komplex eingesetzt, der aus Pt-kontaminiertem Pflanzenmaterial isoliert wurde. Als wesentliche Untersuchungskriterien sollten Parameter bestimmt werden, die allgemein auf mögliche toxische Wirkungen hinweisen wie die Entwicklung der Lebendmasse oder hämatologische Parameter und zudem die Anreicherung des aufgenommenen Platins im Körper bzw. innerhalb einzelner Organe. Bei graviden und laktierenden Ratten waren zudem Platingehalte in Feten und Milch von besonderem Interesse.

1. Wachsende Ratten

Im ersten Teil der Studien wurden wachsende männliche Sprague-Dawley Ratten eingesetzt, denen in vier Versuchen Diäten mit unterschiedlichen Konzentrationen an elementarem Platin (Pt_0), $PtCl_2$, $PtCl_4$ oder Pt-Phytochelatin verfüttert wurden (Bader et al. 1991, Bader et al. 1992, Kirchgeßner et al. 1992, Reichlmayr-Lais et al. 1992). Die Platinkonzentrationen der Diäten betrugen hierbei 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5, 1, 5, 10 und 50 mg/kg Diät; im Falle des Pt-Phytochelatins betrugen sie 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 und 10 mg/kg Diät. Die Fütterungsperioden erstreckten sich über 4 Wochen; im Falle der Applikation des elementaren Platins wurden zudem Langzeitversuche über 8 und 12 Wochen durchgeführt. Elementares Platin wurde zudem in zwei verschiedenen Partikelgrößen eingesetzt, nämlich feingekörnt (< 0,5 µm Durchmesser) und grobgekörnt (< 150 µm Durchmesser). Untersuchungsparameter waren Lebendmasseentwicklung, hämatologische Parameter und Platinretention in verschiedenen Geweben.

Es zeigte sich, daß die Lebendmasseentwicklung bei allen eingesetzten Pt-Verbindungen von der Platinkonzentration der Diät unabhängig war. Die hämatologischen Parameter waren bei Einsatz von Pt_0, $PtCl_2$ und Pt-Phytochelatin ebenfalls von der eingesetzten Platinkonzentration unabhän-

gig; bei Einsatz von $PtCl_4$ zeigte sich ab einer Pt-Konzentration von 1 mg/kg ein tendenzieller Rückgang der Erythrozytenzahl und des Hämatokrits.
Die Retention von Platin in Geweben war abhängig von der eingesetzten Platinverbindung, der Höhe der Pt-Konzentration in der Diät und zudem sehr stark gewebsspezifisch. Eine nennenswerte Pt-Retention zeigte sich lediglich bei Einsatz von $PtCl_2$ und $PtCl_4$, während bei Einsatz von Pt_0 und Pt-Phytochelatin auch bei hohen Konzentrationen in der Diät nur sehr geringe Pt-Konzentrationen in den Geweben gemessen wurden. Die höchsten Pt-Konzentrationen zeigten sich generell in den Nieren, während die Konzentrationen in den anderen Geweben vor allem bei Einsatz von $PtCl_2$ und $PtCl_4$ um ein vielfaches niedriger waren. In Tabelle 1 sind die Pt-Konzentrationen einiger Gewebe bei einer Pt-Konzentration von 10 mg/kg in der Diät zusammengefaßt. Bei einer Pt-Konzentration von 50 mg/kg Diät ergaben sich bei Einsatz von $PtCl_2$ und $PtCl_4$ in der Niere Pt-Konzentrationen von 12,9 bzw. 15,9 mg/kg Trockensubstanz. Als Folge dieser hohen Platinakkumulation ergab sich vor allem bei Einsatz von $PtCl_4$ eine erhöhte Konzentration von Kreatinin im Serum, die auf eine verminderte Nierenfunktionsleistung hindeutet.
Elementares Platin wurde auch in Langzeitversuchen über 8 und 12 Wochen eingesetzt. Durch den längeren Versuchszeitraum fand allerdings keine vermehrte Pt-Akkumulation in den Geweben statt. Teilweise waren die Konzentrationen in den untersuchten Geweben bei längerer Applikation sogar niedriger als bei der vierwöchigen Applikation. Daneben wurde elementares Platin auch in zwei verschiedenen Korngrößen appliziert, nämlich in einer grobkörnigen und einer feinkörnigen Form. Bei Einsatz der grobkörnigen Form waren die Konzentrationen an Platin in den untersuchten Geweben um 30 bis 50% niedriger als die schon ohnehin sehr niedrigen Konzentrationen, die bei Einsatz der feinkörnigen Form resultierten.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, daß elementares Platin beim wachsenden Tier eine äußerst geringe Toxizität aufweisen dürfte, da vermutlich aufgrund einer sehr geringen Absorbierbarkeit auch in höheren Dosen nur eine sehr geringfügige Einlagerung im Organismus stattfindet. Gleiches trifft auch für die pflanzliche Form des Platins, nämlich des schwerlöslichen Pt-Phytochelatin zu. Bei den löslichen Platinformen, $PtCl_2$ und $PtCl_4$, fand im Gegensatz dazu eine um ein vielfaches höhere Akkumulation von Platin in den Geweben statt, wobei spezielles Zielorgan die Niere war. Bei den sehr hohen Dosen, speziell an $PtCl_4$, zeigten sich auch physiologische Veränderungen wie eine verminderte Nierenfunktionsleistung und hämatologischer Veränderungen. Folglich muß diesen Platinverbindungen ein potentiell toxisches Potential zugeschrieben werden. Allerdings dürften die Konzentrationen, die sich in Lebensmitteln aufgrund von Kontaminationen ergeben, weit von der für toxische Effekte notwendigen Dosis entfernt sein, zumal die Emissionen von Platin aus Katalysatoren großteils in elementarer Form erfolgen (Schlögl et al. 1987).

Tabelle 1: Pt-Konzentrationen in verschiedenen Geweben (mg/kg Trockensubstanz) nach Applikation von 10 mg Pt/kg Diät in Form unterschiedlicher Pt-Verbindungen

Gewebe	Pto	Pt-Phytochelatin	$PtCl_2$	$PtCl_4$
Niere	0,10	0,11	4,52	6,00
Leber	0,06	0,05	0,18	0,30
Femur	0,06	0,05	0,13	0,25
Muskel	< 0,03	0,05	0,07	0,11
Gehirn	< 0,03	0,07	< 0,03	0,09
Hoden	< 0,03	0,09	< 0,03	0,06
Herz	< 0,03	0,04	0,06	0,06
Restkörper	0,05	0,07	0,13	0,10

2. Gravide Ratten

Im zweiten Teil der Untersuchungen wurden die Auswirkungen einer alimentären Platinapplikation auf gravide Muttertiere und deren Feten untersucht. In zwei Versuchen wurde dazu elementares Platin sowie $PtCl_4$ in Konzentrationen von 0; 0,1; 0,5; 1; 50 und 100 mg/kg Diät eingesetzt (Bogenrieder et al. 1992, Bogenrieder et al. 1993, Kirchgeßner et al. 1993). Als Versuchstiere dienten weibliche Sprague-Dawley-Ratten, die nach einer vierwöchigen Vorperiode gedeckt wurden. Am 21. Tag der Gravidität wurden die Tiere dekapitiert und mütterliche Proben sowie die feto-plazentale Einheit entnommen und präpariert. Die Pt-Applikation mit dem Futter erfolgte über die gesamte Versuchsperiode von 7 Wochen. Untersuchungsparameter bei den Muttertieren waren Lebendmassezunahme, hämatologische Parameter und Konzentrationen des Platins in verschiedenen Geweben. Daneben wurden die Anzahl der gesamten und der intrauterin resorbierten Feten sowie Masse und Platinkonzentrationen der Feten bestimmt. Innerhalb der feto-plazentalen Einheit wurde auch die Verteilung des Platins ermittelt.

Lebendmasseentwicklung und hämatologische Parameter waren ebenso wie die Anzahl der gesamten und resorbierten Feten und Masse der Feten bei beiden applizierten Platinverbindungen von der Höhe der Zulage in der Diät unabhängig. Im Gegensatz dazu wurden die Konzentrationen des Platins in den maternalen Geweben von der Höhe der Platinzulage in der Diät beeinflußt. Wie bei wachsenden Ratten ergab sich eine nennenswerte Akkumulation von Platin in den maternalen Geweben lediglich durch $PtCl_4$, während die Platinkonzentrationen in den Geweben bei Applikation von elementarem Platin um den Faktor 10 bis 100 niedriger waren. Die höchsten Platinkonzentrationen fanden sich wiederum in der Niere während die Konzentrationen in anderen Geweben wie Milz und Leber um den Faktor 10 bis 100 niedriger waren. Die relative Retention von Platin in der Niere betrug bei einer Pt-Konzentration der Diät von 50 mg/kg bei Applikation von $PtCl_4$ 250 µg pro g aufgenommenes Platin und bei elementarem Platin etwa 2 µg pro g aufgenommenes Platin.

Von besonderem Interesse war der Einfluß einer alimentären Platinapplikation auf die Platinretention in der feto-placentalen Einheit. Tabelle 2 zeigt die Konzentrationen an Platin in Feten, Reproduktionsorganen und Fruchtwasser. Wie in den restlichen maternalen Geweben zeigten sich auch in Reproduktionsorganen, Fruchtwasser und Feten um ein Vielfaches höhere Pt-Konzentrationen bei Applikation von $PtCl_4$ als bei Applikation von elementarem Platin. Generell zeigten sich dabei die höchsten Konzentrationen in den Eihäuten, gefolgt von Uterus und Plazenten. In Fruchtwasser und Feten ergaben sich hingegen sehr geringe Pt-Konzentrationen, die teil-

weise sogar unter der analytischen Nachweisgrenze lagen. Bei einer Applikationshöhe von 100 mg Pt/kg Diät befanden sich innerhalb der gesamten feto-plazentalen Einheit über 80% des gesamten retinierten Platins in den Eihäuten und rund 12% in den Plazenten; die Feten enthielten bei Einsatz von $PtCl_4$ etwa 5% des gesamten retinierten Platins innerhalb der feto-placentalen Einheit; bei Einsatz von elementarem Platin lag die Pt-Konzentration der Feten unter der analytischen Nachweisgrenze.

Die Ergebnisse zeigen, daß auch beim graviden Tier $PtCl_4$, gemessen an der Retention, größere biologische Bedeutung hat als elementares Platin. Allerdings dürfte auch $PtCl_4$ beim graviden Tier eine sehr geringe toxische Potenz haben, zumal der Fetus offensichtlich durch homöostatische Schutzmechanismen auch bei sehr hoher Zufuhr von $PtCl_4$ durch die Diät gegen Platinakkumulation geschützt ist. Dementsprechend zeigte sich auch bei hohen Platinkonzentrationen in der Diät keine erhöhte intrauterine Sterblichkeit der Feten. Unter den Dosen, die üblicherweise durch Pt-kontaminierte Nahrung zu erwarten sind, konnte weder bei Applikation von elementarem Platin noch bei $PtCl_4$ in den Feten Platin nachgewiesen werden.

Tabelle 2: Pt-Konzentrationen (ng/g Trockenmasse bzw. ng/ml) in Feten, Reproduktionsorganen und Fruchtwasser nach Applikation von Pt_o und $PtCl_4$

Gewebe	Pt_o			$PtCl_4$		
	0 mg/kg	1 mg/kg	100 mg/kg	0 mg/kg	1 mg/kg	100 mg/kg
Feten	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	12,9
Eihäute	< 6	< 2	139	< 6	170	2299
Plazenten	< 2	< 2	7,2	< 2	9,3	112
Uterus	< 2	< 2	11,7	< 2	10,1	323
Fruchtwasser	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,9

3. Laktierende Ratten

Im dritten Teil der Untersuchungen wurde der Einfluß einer alimentären Platinapplikation bei laktierenden Ratten untersucht. Dazu wurden zwei Versuche mit weiblichen Sprague-Daley Ratten durchgeführt, die in einer Vorperiode zunächst 4 Wochen lang bis zur Geschlechtsreife aufgezogen wurden und anschließend gedeckt wurden (Kirchgeßner und Reichlmayr-Lais 1992, Reichlmayr-Lais et al. 1994). Nach dem Werfen wurden die Muttertiere in 6 Behandlungsgruppen eingeteilt, die Diäten mit 0; 0,1; 0,5; 1; 50 und 100 mg Platin/kg Diät in Form von $PtCl_2$ (Versuch 1) oder $PtCl_4$ (Versuch 2) erhielten. Während der Laktationsperiode wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten Milchproben gewonnen, die auf ihre Pt-Konzentrationen untersucht wurde. Weiterhin wurden bei den Muttertieren und den Nachkommen hämatologische Parameter erfaßt. Bei den Nachkommen wurden zusätzlich auch die Lebendmasseentwicklung sowie die Platinkonzentrationen im Ganzkörper bestimmt.

Die Zugabe von Pt in Form von $PtCl_2$ und $PtCl_4$ während der 21-tägigen Laktationsperiode hatte weder bei den Muttertieren noch bei den Nachkommen einen Einfluß auf die hämatologischen Parameter. Auch die Lebendmasseentwicklung der Nachkommen wurde durch die Pt-Konzentration der Diät nicht beeinflußt. Bei Einsatz von $PtCl_2$ lag die Pt-Konzentration der Milch stets unter der Nachweisgrenze. Dagegen konnte bei Einsatz von $PtCl_4$ in den hohen Zulagestufen (50 und 100 mg/kg Diät) Platin in der Milch gemessen werden, dessen Konzentration von der Höhe

der Zulage und vom Laktationszeitpunkt abhängig war. Die gemessenen Pt-Konzentration in der Milch lagen zwischen 1 und 4,3 ng/ml Milch; sie nahmen mit steigender Pt-Zulage zu und waren am 14. und 21. Laktationstag deutlich höher als am 7. Laktationstag. Im Ganzkörper der Nachkommen konnte sowohl bei Applikation von $PtCl_2$ als auch $PtCl_4$ Platin nachgewiesen werden. Der Einsatz von $PtCl_4$ führte dabei zu höheren Pt-Konzentrationen im Ganzkörper als der Einsatz von $PtCl_2$. Bei beiden Verbindungen stieg die Pt-Konzentration im Ganzkörper auch mit der Höhe der Pt-Zulage und dem Laktationszeitpunkt. Am 21. Laktationstag waren die Pt-Konzentrationen der Ganzkörper der Nachkommen im Mittel etwa 5 mal so hoch wie am 7. Laktationstag.

Die Ergebnisse an laktierenden Ratten zeigen insgesamt, daß durch Applikation von Platin in Form wasserlöslicher Platinverbindung ein Übertritt von Platin in die Milch stattfindet, die zu einer Akkumulierung in den Nachkommen führen kann. Wichtige physiologische Parameter wie Wachstum und hämatologische Parameter blieben aber auch bei den höchsten Platinkonzentrationen in der Diät durch die Platinakkumulation unbeeinflußt. Für eine exakte Abschätzung des toxischen Potentials wäre aber zudem zu prüfen, ob die Platinretention in den Nachkommen zu biochemischen Veränderungen führt. Auch bei laktierenden Ratten ist allerdings davon auszugehen, daß die in kontaminierten Lebensmittel vorkommenden Platinkonzentrationen, die weit unter den hier eingesetzten Höchstkonzentrationen liegen, zu keinerlei Stoffwechselbeeinträchtigung beim laktierenden Organismus und deren säugenden Nachkommen führen dürfte.

Schlußfolgerung

Insgesamt zeigen die vorliegenden Untersuchungen, daß die biologische Wirksamkeit des Platins von der eingesetzten Platinverbindung abhängt, wobei elementares Platin ebenso wie Pt-Phytochelatin vermutlich aufgrund seiner geringen Absorbierbarkeit die geringste Wirksamkeit hat, gemessen an der Retention in Geweben. Von alimentär applizierten löslichen Platinverbindungen ($PtCl_2$ und $PtCl_4$) wird zwar mehr in Geweben retiniert, aber auch hier wurden selbst bei extrem hohen Konzentrationen in der Diät lediglich andeutungsweise Stoffwechselveränderungen beobachtet. Da die in Lebensmitteln aufgrund von Kontaminationen zu erwartenden Platinkonzentrationen um ein Vielfaches niedriger sind und Platin zudem aus Abgaskatalysatoren vorwiegend in elementarer Form emittiert wird, sind gesundheitliche Beeinträchtigungen in allen drei untersuchten Leistungsstadien nicht zu erwarten. Da in Abgaskatalysatoren aber auch eine Reihe weiterer metallischer Elemente wie Palladium oder Rhodium enthalten ist, wäre in weiteren Untersuchungen deren potentielles toxikologisches Risiko zu untersuchen.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie aus dem Forschungsverbund „Edelmetallemissionen“ (Förderkennzeichen 07 VPT 04) gefördert. Pt-Phytochelatin wurde von Herrn Prof. Dr. M.H. Zenk, Institut für Pharmazeutische Biologie der Technischen Universität München zur Verfügung gestellt, wofür ihm herzlich gedankt sei.

Literatur

Bader R., Reichlmayr-Lais AM., Kirchgeßner M. (1991): J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. **66**, 256

Bader R., Reichlmayr-Lais AM., Kirchgeßner M. (1992): J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. **67**, 181

Bogenrieder A., Reichlmayr-Lais AM., Kirchgeßner M. (1992): J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. **68**, 281

Bogenrieder A., Reichlmayr-Lais AM., Kirchgeßner M. (1993): J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. **69**, 143

Bundesamt für Umweltschutz (1988): Platinemissionen aus Automobil-Katalysatoren. Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 95, Bern

Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung (1990): Verbundvorhaben „Edelmetallemission". Abschlußbericht 1990, Hannover

Kirchgeßner M, Reichlmayr-Lais AM. (1992): J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. **68**, 151

Kirchgeßner M., Bader R., Reichlmayr-Lais AM. (1992): J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. **68**, 205

Kirchgeßner M., Bogenrieder A., Reichlmayr-Lais AM. (1993): J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. **69**, 151

Reichlmayr-Lais AM., Kirchgeßner M., Bader R. (1992): J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis. **6**, 183

Reichlmayr-Lais AM., Taubmann H., Kirchgeßner M. (1994): Agribiol. Res. **47**, 266

Schlögl R., Indlekofer G., Oelhafen P. (1987): Angew. Chemie **99**, 312

DE01217969X

DE99G7720

Bioverfügbarkeit von feinstverteiltem metallischem Platin in der Lunge und erste orientierende Wirkungsuntersuchungen (VPT 09; 1. Teil)

Dr. Sabine Artelt
Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung
Nikolai-Fuchs-Str. 1
30625 Hannover

Im Rahmen des Projektes 07 VPT 08 und 07 VPT 08A wurde festgestellt, daß Platin aus Automobilabgaskatalysatoren zum überwiegenden Teil in metallischer Form, gebunden an Trägermaterial (Aluminiumoxid), emittiert wird. Dabei liegt die Platinemission in der Größenordnung von ng Platin/km. Im noch laufenden Vorhaben 07 VPT 09 soll ein eventuell auftretendes gesundheitliches Risiko, das durch die inhalative Aufnahme von sehr feinen Platinpartikeln in die Lunge des Menschen entstehen könnte, abgeschätzt werden. Versuche zur Beantwortung dieser Frage setzen voraus, daß eine genügend große Menge an Abriebmaterial zur Verfügung steht.)

Ein Weg zur Generierung dieses Materials wäre die Sammlung realer Abriebpartikel in Motorenstandversuchen. Abgesehen davon, daß die Sammlung von genügender Substanzmenge unverhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nehmen würde und der Betrieb eines Motorenstandes auch erhebliche Kosten verursacht, wäre das gesammelte Material ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch aus trägergebundenen Platinpartikeln und einer Vielzahl anderer Substanzen, z.B. Ruß oder organische Substanzen. Bei Einsatz eines solchen realen Motorabriebs wäre es also schwierig, eine definierte Aussage über die Bioverfügbarkeit des u.a. im Abrieb enthaltenen Platins zu treffen.

Deshalb wurde entschieden, ein synthetisches Material als Modellsubstanz herzustellen. Die Herstellung der Modellsubstanz wurde von Prof. Schlögl am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin übernommen (vgl. Vorhaben 07 VPT 08A). Die Charakterisierung der Modellsubstanz mit physikalischen Methoden (ESCA, XRD, TEM, DTA; TG) wurde am Fritz-Haber-Institut durchgeführt, während die Bestimmung des Gesamtplatingehaltes und die Ermittlung des in vitro Löslichkeitsverhaltens in Hannover stattfinden. Die für die Versuche synthetisierte Modellsubstanz hat zusammengefaßt folgende Eigenschaften:

Aluminiumoxidpartikel, klassiert ≤ 5 µm
belegt mit Platinpartikeln im Nanometer-Bereich
hohe katalytische Aktivität der Modellsubstanz
Gesamtplatingehalt: 30,1 mg Platin/g Probe (3,0 % Platin)
Löslichkeit von Platin im in vitro Test (0,9% ige Kochsalzlösung, Ultraschall): 10 % bezogen auf den Gesamtplatingehalt der Probe

Die Aluminiumoxidpartikel haben einen Durchmesser von ≤ 5 µm, so daß sie bis in den Alveolarbereich der Lunge aufgenommen werden können. Nur diese Größenfraktion ist für die Bioverfügbarkeit in der Lunge relevant. Nach der Partikelgrößen-Masseverteilung der Emissionen bei Motorstandversuchen stellt die Fraktion ≤ 5 µm allerdings nur einen geringen (Masse-)Anteil der Gesamtemission dar.

Die Modellsubstanz wird sowohl inhalativ als auch auf dem Wege der intratrachealen Instillation an Versuchstiere verabreicht. Die letztgenannte Applikation hat den Vorteil, daß höhere Dosen gegeben werden können; sie bedingt aber die Suspendierung der Aluminiumoxid/Platin-Partikel in einer physiologisch verträglichen Lösung. Für eine erste Einschätzung wurde ein in vitro Test

zur Bestimmung der Löslichkeit der Modellsubstanz in 0.9%iger Kochsalzlösung entwickelt. Es wurden in vivo Vorversuche mit Ratten durchgeführt, um erste Daten zur Bioverfügbarkeit des Platins aus den Pt/Al_2O_3-Partikeln zu gewinnen. Um in allen Organen und Körperflüssigkeiten Platin oberhalb der Nachweisgrenze bestimmen zu können, werden intratracheale Instillationen durchgeführt. Bei der intratrachealen Instillation wird ein Teil der applizierten Modellsubstanz abgeschluckt. Dieser Anteil gelangt in den Verdauungstrakt. Um abzuklären, ob es möglich ist, daß über diesen Pfad Modellsubstanz in die Körperorgane gelangt, d.h. im Magen-Darmtrakt resorbiert werden kann, wurde zusätzlich eine intragastrale Applikation der Modellsubstanz durchgeführt.

Versuchsdurchführung:

In Vitro Test

Zur Untersuchung der Löslichkeit werden ca. 10 mg Modellsubstanz in 10 ml 0,9 %iger Kochsalzlösung aufgeschlämmt und 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die Suspension wird über einen 0,1 µm Membranfilter (Minisart N) filtriert. Nach Zusatz von 30 %iger Salzsäure (suprapur) wird der Platingehalt mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Waschprozedur der Modellsubstanz

Die Modellsubstanz wird in 0,9 %iger NaCl-Lösung suspendiert und 10 Minuten im Ultraschall behandelt. Nach Vakuumfiltration über eine Glasfritte und Waschen des Filterrückstandes, bis dieser chloridfrei ist (Kontrolle mit Silbernitrat) wird die Substanz im Vakuumexsikkator über Phosphorpentaoxid getrocknet.

In vivo Versuche

Jeweils drei Tiere wurden behandelt. Die intratracheale Instillation wurde mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen in 300 µl Suspension in 0.9%iger Kochsalzlösung durchgeführt. Die Versuchsdauer bis zur Sektion der Tiere betrug 48 Stunden. In einem weiteren Versuch wurde die Reaktion des Organismus auf die orale Verabreichung der Modellsubstanz untersucht (Versuchsdauer: 7 Tage).

Die Organe und der Kot wurden homogenisiert und gefriergetrocknet. Zur weitgehenden Zerstörung der organischen Matrix wurde ein Mikrowellenaufschluß mit Salpetersäure eingesetzt. Die Körperflüssigkeiten wurden direkt einem Mikrowellenaufschluß unterzogen. Die Bestimmungsmethoden für Platin waren die Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektroskopie und die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionisierungsquelle.

Ergebnisse

In Vitro Test

Es wurden verschiedene Herstellungsverfahren für die Synthese der Modellsubstanz verwendet. Alle Proben wurden auf ihren Gesamtplatingehalt und ihre Löslichkeit im in vitro System überprüft. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der in vitro Löslichkeitsuntersuchungen zusammengestellt.

Tab. 1: Bestimmung der in vitro Löslichkeit in 0.9%iger Kochsalzlösung

Nr.	Proben-bezeichnung	Gesamtplatin-gehalt [%]	mittlere Partikelgröße [nm] [a]	Löslichkeit [mg Pt/g Probe]	Löslichkeit bezogen auf Pt-Gehalt [%]
1	AC 36/95	4.1	3	8.9	21.7
2	AC 350/95	4.7	5	7.2	15.3
3	AC 430/95	4.7	--- [b]	0.64	1.4
4	AC 919/95	4.2	15-25	0.60	1.4
5	AC 301/96	3.0	4	3.0	10.0

Fußnote:
[a]: Partikelgröße wurde im Fritz-Haber-Institut in Berlin mit XRD bestimmt
[b]: nicht bestimmt

Man erkennt an den Angaben zur Löslichkeit in Tabelle 1 deutlich, daß die in vitro Löslichkeit in wäßriger, chloridhaltiger Lösung mit abnehmender Partikelgröße zunimmt. Beispielsweise hat die Probe AC 36 mit Platinpartikeln der Größe < 5 nm eine Löslichkeit von 21.7% bezogen auf ihren Platingehalt, während die Probe AC 430, deren Platinpartikelgröße bei ca. 25 nm liegt, eine Löslichkeit von 1.4% bezogen auf den Platingehalt aufweist. Bei Anwesenheit von Chloridionen und Sauerstoff können kleine Platinpartikel oxidiert werden.
Um festzustellen, ob ein über die in vitro Löslichkeit hinausgehender bioverfügbarer Platinanteil existiert, wird sowohl die Modellsubstanz als auch die Modellsubstanz nach Durchführung einer Waschprozedur (s. Versuchsdurchführung) eingesetzt. In Tabelle 2 sind die für die geplanten in vitro und in vivo Versuche einzusetzenden Testsubstanzen zusammmengestellt:

Tab. 2: Im Tierversuch eingesetzte Testsubstanzen

Parameter	Modellsubstanz	gewaschene Modellsubstanz
Gesamtplatingehalt	3,0 mg Pt/g Probe	2,7 mg Pt/g Probe
In vitro Löslichkeit in 0.9 %iger NaCl	10 % [a]	0,1 % [a]

[a]: Löslicher Anteil bezogen auf Gesamtplatingehalt in der Probe

Es ist wichtig, den Effekt der Modellsubstanz (Aluminiumoxid/Platin) von einem reinen Platin-Effekt zu unterscheiden. Elementares Platin als Vergleichssubstanz mit den gleichen Partikelgrößen wie das Platin auf der Modellsubstanz läßt sich allerdings nicht herstellen, da Platinpartikel mit einer Größe von einigen Nanometern nur unter Einsatz von sog. Dispersionsstabilisatoren stabil sind. Diese Substanzen beeinflussen das Testsystem, so daß kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Wirkung der Modellsubstanz und beobachteten Veränderungen möglich ist. Als Vergleichssubstanz wird deshalb Platinpulver verwendet, das in der gleichen Weise für die Applikation vorbereitet wird wie die Modellsubstanz. Der einzige Unterschied besteht in der Partikelgröße. Das Platinpulver besteht aus 200-800 nm großen Partikeln.

In vivo Versuche

Neben der Bestimmung des Platingehaltes im Blut der Versuchstiere und in den Exkrementen (Urin, Kot) wurden folgende Organe auf die Platinbelastung hin untersucht: Leber, Niere, Nebenniere, Milz, Femur und Lunge. Zusätzlich wurde eine Lungenspülung (BAL) durchgeführt, wobei das Zellsediment und die Spüllösung getrennt analysiert worden sind.

Nach der intratrachealen Instillation ist der Platinnachweis in allen untersuchten Proben positiv (s. Abbildungen 1 und 2). Die höchsten Gehalte finden sich erwartungsgemäß in der Lunge, im Kot und in der Lungenspüllösung bzw. dem Zellsediment. Ein im Vergleich zu den anderen Organen deutlich höheren Gehalt, der auf eine Anreicherung hinweist, tritt in der Niere auf. Insgesamt entspricht die Summe des Platins in den Organen, die nicht direkt mit der Modellsubstanz in Kontakt kommen können, etwa dem in vitro löslichen Anteil der jeweiligen Dosis. Demnach tritt das lösliche Platin über die Lunge in den Organismus ein. Darüberhinaus wurde bislang nach 48 Stunden keine weitere Solubilisierung des elementaren Platins nachgewiesen.

Nach intragastraler Gabe der Modellsubstanz wird in drei Tagen fast die gesamte Menge mit dem Kot ausgeschieden. Nach dem fünften Tag ist der Platinnachweis im Kot negativ, im Urin bereits nach dem dritten Tag. Auch in der Niere und im Blut wird Platin nachgewiesen; jedoch liegt die Gesamtmenge in diesen letztgenannten Matrizes weit unter dem in vitro löslichen Anteil der verabreichten Gesamtdosis.

Die tatsächliche Verteilung des Platins im Rattenorganismus und die Frage nach der Bioverfügbarkeit des elementaren Platins in der Lunge kann nur in den geplanten Folgeversuchen mit längerer Zeitdauer und einer größeren Tierzahl geklärt werden. Außerdem soll eine gezielte Analyse der in Lunge, Blut und Urin auftretenden Platinspezies (Oxidationsstufen, proteingebundene Anteile) Hinweise auf mögliche Wirkungen und Wirkungsmechanismen geben.

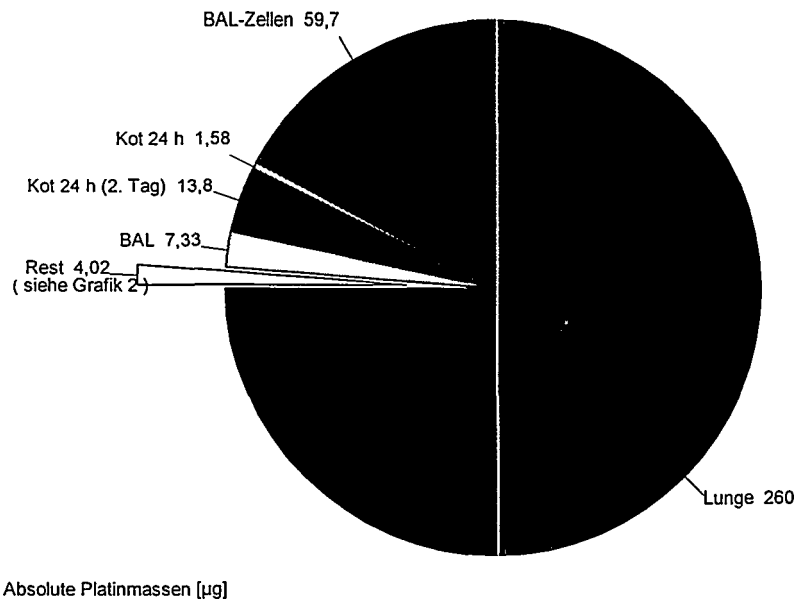


Abb. 1: Gesamtplatinmassen in Organ- und Körperflüssigkeiten einer Ratte

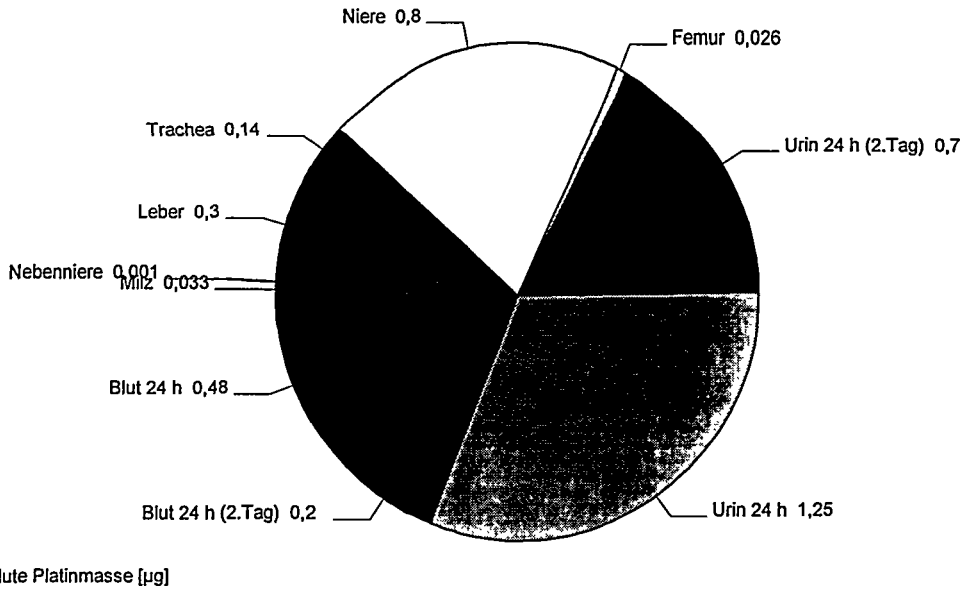


Abb. 2: Gesamtplatinmassen in Organ- und Körperflüssigkeiten einer Ratte; Aufschlüsselung des Restanteils aus Abb. 1

Bioverfügbarkeit von feinstverteiltem metallischem Platin in der Lunge und erste orientierende Wirkungsuntersuchungen (VPT 09; 2. Teil)

Dr. Andreas Emmendörffer
Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung
Nikolai-Fuchs-Str. 1
30625 Hannover

Platin wird partikulär aus Automobilabgaskatalysatoren emittiert. Das erste Zielorgan für eine Aufnahme im Organismus ist deshalb die Lunge. Die Lungenmakrophagen stellen also die erste Barriere des Immunsystems dar, daß auf Platin reagieren kann. In vitro wurde die Produktion von Stickoxiden und Zytokinen untersucht. Diese Parameter spielen eine Rolle bei der Initiation von Entzündungen und auch bei der Aufrechterhaltung chronisch entzündlicher Prozesse, die in der Lunge zu einer Fibrose führen können.

Untersuchungsmethoden

Für die in vitro Versuche wurden die unveränderte Modellsubstanz, die mit Kochsalzlösung gewaschene Modellsubstanz (10 und 100 µg/ml), elementares Platin (100 µg/ml) und das Trägermaterial Aluminiumoxid (100 µg/ml) eingesetzt. Als Positivkontrolle für die Testsysteme wurden Lipopolysaccharid (E. coli, 1 µg/ml) und Interferon-gamma (100 Einheiten/ml) verwendet.

Präparation von Alveolarmakrophagen

Alveolarmakrophagen wurden durch bronchoalveoläre Lavage aus Lewis-Ratten isoliert. Nach Entbluten mit einer Überdosis Nembutal wurden die Lungen achtmal mit jeweils 5 ml kalter phosphatgepufferter Kochsalzlösung (ohne Magnesium/Calcium) bei vorsichtiger Massage lavagiert. Die so gewonnenen Zellen wurden gewaschen, gezählt und in Mikrotiterplatten mit 10^5 Makrophagen/Ansatz ausgesät. Nach zweistündiger Inkubation im Brutschrank bei 37 °C wurden nicht adhärente Zellen entfernt. Aus einer Lunge konnten 3-7 × 10^6 Alveolarmakrophagen gewonnen werden. Die Zellen wurden für 24 bzw. 48 Stunden mit den verschiedenen Prüfsubstanzen inkubiert.

Produktion von Stickoxiden

Makrophagen können im aktivierten Zustand intrazellulär toxische Stickoxidradikale bilden, die nach der Sekretion im Medium in Nitrit und Nitrat umgesetzt werden. In Gegenwart von Sauerstoffradikalen, die ebenfalls nach Stimulation von Makrophagen freigesetzt werden, führen sie zur Bildung von DNA-Addukten.
In dem von uns eingesetzten Test erfolgte die Bestimmung der NO-Radikale indirekt über das Nitrit, dessen Titer durch eine konzentrationsabhängige Farbreaktion photometrisch bei 550 nm bestimmt wird. Die Nitritkonzentration in den Makrophagenüberständen wurde mit Hilfe der Kalibrierstandards berechnet.

Produktion von Interleukin-1

Interleukin-1 ist ein Zytokin, das u.a. von Makrophagen z.B. nach Stimulation mit bakteriellen Spaltprodukten aber auch nach Inkubation mit Partikeln produziert werden kann. Als „endogenes Pyrogen“ und als wichtiger Mediator im Rahmen der Antigenpräsentation kommt ihm in der Immunregulation eine zentrale Bedeutung zu. Die IL-1 Aktivität in den Kulturüberständen der

Alveolarmakrophagen wurde über die Indikatorzellen mit verschiedenen Konzentrationen der Makrophagenkulturüberstände und einem Standard (rekombinantes murines IL-1) für 48 Stunden inkubiert. Die Proliferationsstärke wurde abschließend über die Aktivität eines mitochondrialen Enzyms photometrisch (MTT-Test) bestimmt.

Produktion von Interleukin-6
Interleukin-6 wird u.a. ebenfalls von Makrophagen nach Aktivierung produziert. Es hat seine Bedeutung im Verlauf der Regulation der Akutphaseprotein-Synthese bei Entzündungen. Ferner fördert es die humorale Immunantwort, da es für die terminale Differenzierung von Antikörper produzierenden B-Lymphozyten verantwortlich ist. Die Bestimmung der IL-6-Aktivität in den Kulturüberständen der Alveolarmakrophagen erfolgte in einem in vitro Test mit IL-6 abhängigen 7TD1-Zellen. Die Aktivität wurde anhand eines mitgeführten Standards über die Proliferationsstärke der Zellen (MTT-Test) nach 72 Stunden Inkubation ermittelt.

Produktion von TNF-alpha
TNF-alpha wird u.a. von Makrophagen produziert und wird insbesondere nach Stimulation mit bakteriellen Spaltprodukten (z.B. Lipopolysaccharide) freigesetzt. Zentrale Bedeutung hat es in akuten Entzündungen, im septischen Schock, bei der Entstehung von Granulomen und schließlich auch bei der Entwicklung einer Lungenfibrose. Letzteres erfolgt u.a. über die Aktivierung von Fibroblasten zur Kollagensynthese. Der von Makrophagen sezernierte TNF wird in einem Bioassay unter Verwendung Actinomycin D vorbehandelter L 929 Fibroblasten gemessen. Hierzu werden die Überstände von Makrophagen auf einem Monolayer von 2×10^4 L 929 Zellen pro Loch titriert. Bestimmt wird nach einer Inkubationszeit von 24 Stunden der Anteil der vitalen L 929 Zellen pro Loch einer 96er Mikrotiterplatte. Der reziproke Wert der Verdünnungsstufe des Makrophagenüberstandes, bei der 50% der Zellen abgetötet wurden, wird als Maß für die Menge an TNF definiert.

Vorläufige Ergebnisse

Aufnahme der Modellsubstanz in die Makrophagen
Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden Partikel der Modellsubstanz intrazellulär nachgewiesen. Es besteht also die Möglichkeit, daß diese Partikel im Organismus transportiert werden.

Mediatorproduktion in vitro
Die Alveolarmakrophagen bildeten nach in vitro Belastung mit den Modellsubstanzen spontan keine Zytokine oder Mediatoren. Wurden die Zellen mit bakteriellem Lipopolysaccharid kostimuliert ließ sich eine Mediatorproduktion nachweisen. Eine signifikante Beeinträchtigung der Makrophagenfunktionen durch die Modellsubstanz ließ sich in vitro in den gewählten Prüfsystemen nicht nachweisen.

Bereits veröffentlichte Ergebnisse aus den beschriebenen Vorhaben:

Platin in organischen Matrizes,
S. Artelt, H. Kock und D. Nachtigall, in: B. Welz (Herausgeber), CANAS'95 Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 701-707 (1996)

Platinum Solubility of a Substance designed as a Model for Emissions of Automobile Catalytic Converters,
D. Nachtigall, H. Kock, S. Artelt, K. Levsen, G. Wünsch, T. Rühle, R. Schlögl, Fresenius J. Anal. Chem. **354**, 742-746 (1996)

Preparation and Characterization of Pt/Al_2O_3 Aerosols as Model Pt-Emissions from Catalytic Converters,
T. Rühle, H. Schneider, J. Find, D. Herein, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, D. Nachtigall, U. Heinrich, S. Artelt, eingereicht zur Veröffentlichung in Applied Catalysis B, 1996

Platinum binding to Bovine Serum Albumin: An Approach to Determine Mechanisms for the Bioavailability of Platinum
D. Nachtigall, S. Artelt, W. Bartsch, G. Wünsch, Poster bei der 14. European Conference der Society for Environmental Geochemistry and Health, Imperial College, London, 1.-3. April 1996

Speciation of Platinum Chloro Complexes and their Hydrolysis Products by Ion Chromatography - Determination of Platinum Oxidation States,
D. Nachtigall, S. Artelt, G. Wünsch, eingereicht zur Veröffentlichung im Journal of Chromatography, September 1996

Untersuchungen über allergische Reaktionen bei Exposition gegen Platinverbindungen (VPT 07A)

PD Dr. R. Merget und Prof. Dr. G. Schultze-Werninghaus
Berufsgenossenschaftliche Kliniken
Bergmannsheil - Universitätsklinik
Medizinische Klinik und Poliklinik
Abteilung für Pneumologie, Allergologie und Schlafmedizin
Bürkle-de-la-Camp-Platz 1, D-44789 Bochum

Einleitung

Noch vor wenigen Jahren war die Exposition gegenüber Platinverbindungen (Pt) auf wenige Arbeitsplätze, vornehmlich Platinscheidereien, beschränkt. In einer älteren Studie wurden Platinluftkonzentrationen in Platinscheidereien von 0.9 bis 1700 mg/m^3 berichtet (Hunter 1945). Neuere deutsche Studien fanden Konzentrationen von 0.08 bis 0.1 mg/m^3 für lösliches Platin (Merget 1988, Bolm-Audorff 1992). In einer amerikanischen Studie wurden Platinluftkonzentrationen in einer Scheiderei in 50-75% der Messungen von mehr als 2 mg/m^3 gefunden (Baker 1990). An allen diesen Arbeitsplätzen wurden hohe Prävalenzen der Platinsalzallergie berichtet. Nimmt man die in Deutschland gefundenen Konzentrationen als Maßstab, so erkrankt bei Raumluftkonzentrationen um 0.1 mg/m^3 etwa jeder fünfte bis dritte Exponierte. Berücksichtigt man ferner, daß Querschnittsstudien die Häufigkeit von Erkrankungen unterschätzen, so war ein Risiko der Bevölkerung durch Automobilkatalysatoremittate nach Einführung der Automobilkatalysatoren Mitte der 70er Jahre nicht auszuschließen.

Platinsalze verursachen bei beruflich exponierten Scheidereiarbeitern ein Krankheitsbild wie bei einer IgE-vermittelten Soforttypallergie durch Umweltallergene, z.B. Gräserpollen. Die häufigsten Symptome sind Rhinitis und Asthma; Konjunktivitis wird seltener berichtet (Merget 1988). Zusätzlich kommt es häufig zu Kontakturticaria. Die Symptome treten bei Provokationstests etwa nach 10 Minuten auf und zeigen den charakteristischen Verlauf einer Sofortreaktion.

Ziel der Untersuchung war eine Risikoabschätzung des Allergie-Gefährdungspotentials Pt-haltiger Automobilkatalysatoremittate für die Bevölkerung durch Ermittlung der Expositions-Wirkungsbeziehung bei beruflich gegenüber Platinverbindungen Exponierten in einem Katalysatorfertigungsbetrieb. Der gewählte Katalysatorbetrieb war deshalb als geeignet betrachtet worden, weil durch weitgehende technische Arbeitsschutzmaßnahmen eine wesentlich geringere Exposition gegenüber Platinverbindungen anzunehmen war als zum Beispiel in Platinscheidereien. Die Expositions-Wirkungsbeziehung sollte durch Platinmessungen in einem Katalysator-Betrieb und Erfassung der Häufigkeit von Neuerkrankungen im Längsschnitt definiert werden.

Methodik

Die erste Untersuchung erfolgte 6/92, die letzte Untersuchung erfolgte 1/95. Grundsätzlich erfolgte jährliche Rekrutierung. Bei Urlaub oder Krankheit wurde die Untersuchung jeweils 6 Monate später durchgeführt. Alle Personen des Katalysatorbetriebes (KAT-Betrieb, n=111) wurden rekrutiert. Zwei Personen waren bei der Erstuntersuchung im Hauttest mit Platinsalzen positiv und wurden nicht in die Studie eingeschlossen. Eingeschlossen in die Studie wurden 26 Berufsanfänger des KAT-Betriebes im Verlauf der Studie. Insgesamt wurden damit 137 Personen des KAT-Betriebes rekrutiert, wovon nur 7 Personen (5.1%) Untersuchungen verweigerten. Einschließlich der Berufsanfänger wurden 122 von 137 rekrutierten KAT-Mitarbeitern (89.1%) im Längsschnitt erfaßt,

bei Studienende waren 84.7% der rekrutierten Personen noch verfügbar. Handwerker, die häufiger im KAT-Gebäude gearbeitet hatten, wurden rekrutiert (n=29). Zusätzlich wurden im Verlauf der Studie drei Handwerker neu in die Studie eingeschlossen (Berufsanfänger), von denen einer im Verlauf die Untersuchung verweigerte (Verweigerungsquote insgesamt 3.1%). Insgesamt wurden somit 32 Handwerker rekrutiert, wovon 31 (96.9%) im Längsschnitt erfaßt wurden, bei Studienende waren noch 93.8% der rekrutierten Personen verfügbar. Als Kontrollen rekrutiert wurden Mitarbeiter des Betriebes aus Kantine, Verwaltung, Werkschutz und seit 1990 neu angestellte Arbeiter anderer Produktionsbetriebe (insgesamt n=48). Eine Kontrollperson wurde im Verlauf der Studie aufgenommen (Berufsanfänger). Drei Personen (6.1%) waren nicht bereit, an der Studie teilzunehmen. Somit konnten 47 von 49 Kontrollpersonen (95.9%) im Längsschnitt erfaßt werden, bei Studienende waren noch 87.8% verfügbar. Für das Gesamtkollektiv ergibt sich somit eine Studienteilnahme im Längsschnitt von 200 von 218 (91.7%). Nur 5.1% verweigerten die Teilnahme, teilweise nach mehr als zwei Untersuchungen.

Die Tätigkeit jedes Studienteilnehmers sowie der Ort der Tätigkeit wurden individuell dokumentiert. Die Zeit der Exposition vor und während der Studie wurde für jeden Studienteilnehmer festgestellt. Der Raucherstatus und die Zahl gerauchter Zigaretten (packyears) wurden erfaßt. Symptome während der Studienzeit wurden in 3 Gruppen erfaßt: (1) Beginn vor Betriebseintritt (2) Beginn nach Betriebseintritt, aber vor Studienbeginn, und (3) Beginn während der Studie. Zusätzlich wurde unterschieden in Symptome mit und ohne Arbeitsbezug. Als Symptome wurden erfaßt: Atembeschwerden oder Pfeifen in der Brust, Schnupfen oder Niesen, Augenbrennen oder Augentränen und Hautbeschwerden.

Hauttests wurden durchgeführt mit Hexachloroplatinsäure 10^{-2} mol/L (Doppelbestimmung) sowie mit Gräserpollen, Birkenpollen, Hausstaubmilbe (Dermatophagoides pteronyssinus), Katzenepithelien, und Alternaria tenuis (jeweils Extrakte von Allergopharma, Reinbek). Als positiv wurde ein Quaddeldurchmesser von ^{3} 4 mm bewertet.

Für Hyperreaktivitätstests wurde eine 8 mg/ml Histamin-Lösung verwendet. Es wurden mit Pari Inhalierboy (Pari, Starnberg) 1 - 63 kumulative Atemzüge in Verdoppelungsschritten inhaliert. FEV_1 wurde mittels Vitalograph (Vitalograph, Hamburg) registriert. Die Untersuchung wurde nach Abfall des FEV_1 um mindestens 15% abgebrochen. Die Steigung der Dosis-Wirkungskurve wurde berechnet (O'Connor 1987).

Es wurden gesamt-IgE (Phadezym PRIST, Pharmacia, Freiburg) und EAST (Allergene wie Hauttest, Phadezym RAST, Pharmacia) bestimmt. EAST wurde bei RAST-Klasse ^{3} I als positiv bewertet.

Es wurden Pt-Raumluftmessungen der Jahre 1992 und 1993 berücksichtigt. 1992 erfolgten nur stationäre Probenahmen (16 Messungen an Strängen, 8 Messungen an weiteren Orten innerhalb des KAT-Betriebes, 8 Messungen an Orten außerhalb des KAT-Betriebes. 1993 erfolgten stationäre (12, 8 und 5 Messungen) und personengetragene (n=23) Probenahmen. Letztere erfolgten nur bei hochexponierten Personen. Die Analytik erfolgte in Anlehnung an MDHS 46 (1985). Die Nachweisgrenzen lagen für stationäre Messungen 1992 bei etwa 0.025 ng/m^3 und 1993 bei etwa 0.13 ng/m^3. Die Nachweisgrenze für personengetragene Messungen lagen bei ca. 20 ng/m^3.

Die Analytik von Pt im Serum erfolgte mittels adsorptiver Inversvoltammetrie. Die Nachweisgrenze lag bei 5 ng/L. Gemessen wurde bei je 10 Personen der hoch und nicht exponierten Gruppe, sowie

bei 30 Personen der gering kontinuierlich exponierten Gruppe. Es wurde das Serum der Erstuntersuchung verwendet.

Neben den Rekrutierungsbereichen erfolgte eine Gruppeneinteilung nach der Exposition. Grundsätzlich besteht im KAT-Betrieb eine hohe Flexibilität der Mitarbeiter. Alle Produktionsarbeiter arbeiten praktisch an allen Produktionslinien. Eine Zuordnung zu einzelnen Arbeitsplatzkonzentrationen oder 'hot spots' war somit nicht möglich. Bei der Zuordnung in die Bereiche (1) hohe Exposition, (2) kontinuierlich niedrige Exposition, (3) intermittierend niedrige Exposition, und (4) keine Exposition wurden somit alle Angaben über die individuelle Tätigkeit einschließlich subjektiver Angaben über Exposition berücksichtigt. Im KAT-Betrieb wurden 59.8% als hoch exponiert eingestuft. Die überwiegende Mehrzahl der Produktionsarbeiter war fast ausschließlich an den Produktionslinien eingesetzt. Umgekehrt waren 85.2% der hohen Expositionsgruppe Produktionsarbeiter. 35.2% des KAT-Betriebes arbeiteten innerhalb des Betriebes, arbeiteten aber niemals an den Produktionslinien (kontinuierliche Exposition). Einige dieser Personen waren zwar nicht an den Produktionslinien eingesetzt, hatten aber selten im Rahmen von Sonderfertigungen ebenfalls mehr Exposition. 4.1% der KAT-Mitarbeiter arbeiteten im Verwaltungsgebäude, betraten aber den Betrieb (intermittierende Exposition), und eine Person (0.9) war niemals im Betrieb gewesen. Handwerker waren definitionsgemäß intermittierend exponiert. Ein Teil der Handwerker war selten im KAT-Betrieb eingesetzt oder niemals mit Tätigkeiten betraut, die hohe Exposition bedingt (74.2%), ein anderer Teil war häufig im KAT-Betrieb eingesetzt (25.8%). Diese Gruppe war dann auch immer im Rahmen von Reparatur- oder Abbrucharbeiten hoch exponiert. Definitionsgemäß waren alle Handwerker exponiert. Die Kontrollgruppe hatte entweder den KAT-Betrieb nie betreten (68.1%), oder betrat ihn selten, zum Beispiel bei Betriebsbegehungen oder Kontrollgängen (31.9%).

Ergebnisse

Die persönlichen Daten der rekrutierten Gruppen waren nur für die Parameter Alter (Katalysatorangestellte waren jünger als die beiden anderen Gruppen), Raucherstatus und 'packyears' (Handwerker rauchten seltener als die KAT-Angestellten oder Kontrollen, Kontrollen hatten mehr packyears geraucht als beide anderen Gruppen) different.

Bei Einteilung in die Expositionsgruppen zeigten sich keine Gruppenunterschiede bezüglich der Häufigkeit von Umweltallergien, IgE, FEV_1 oder der bronchialen Hyperreaktivität.

Symptome während der Studie, oder Symptome nach Betriebseintritt, aber vor Studienbeginn differierten nicht zwischen den Gruppen (Rekrutierungsbereiche und Expositionsgruppen). Eine signifikante Differenz ließ sich finden für Hauttest(Pt) Konversion mit deutlicher Häufung in der KAT-Gruppe und bei hoch exponierten Personen. Gleiches gilt auch für Symptome mit Auftreten während der Studie, wobei Gruppendifferenzen im Trend zwar auch in den Rekrutierungsgruppen, signifikant aber nur bei Aufteilung nach Expositionsgruppen nachweisbar waren. Betrachtet man nur die Gruppe der hoch Exponierten und teilt in Hauttest(Pt)-Positive und -Negative, so zeigt sich eine eindeutige Häufung von arbeitsbezogenen Symptomen, insbesondere Atembeschwerden, in der ersten Gruppe.

Neun Personen zeigten im Studienverlauf eine Konversion des Hauttests mit Platinsalz von negativ nach positiv. Alle gehörten dem KAT-Betrieb an. Alle bis auf eine Person waren der hohen Expositionsgruppe zugeordnet und hatten an den Produktionssträngen gearbeitet. Eine nicht hoch exponierte Person mit Hauttest(Pt)-Konversion wurde der kontinuierlich niedrig exponierten

Gruppe zugeordnet, wobei retrospektiv im Verlauf der Studie eine innerbetriebliche Umsetzung der Person von der Abteilung "Dieselfilter" in die Abteilung "Kleinserienproduktion" stattfand. Hier kann gelegentliche höhere Exposition nicht ausgeschlossen werden, an den eigentlichen Produktionssträngen arbeitete diese Person niemals.

Platinmessungen in der Raumluft

Es zeigt sich erwartungsgemäß eine klare Differenz zwischen den Bereichen, mit hoher Streuung in den Bereichen mit Exposition (Abb. 1). In den nichtexponierten Bereichen wurden Messwerte für lösliches Platin im Bereich von 50 pg/m^3 (Bereich 30-90 pg/m^3) gemessen. In den niedrig exponierten Bereichen des KAT-Betriebes lagen die Werte bei 6.6 (1992) und 0.4 ng/m^3 (1993), damit fast um den Faktor 100 höher. In den hoch belasteten Bereichen, d.h. an den Produktionslinien selbst wurden Medianwerte von 14 (1992) und 37 ng/m^3 (1993) gemessen, wobei die personengetragenen Probenahmen mit einem Median von 177 ng/m^3 nochmals um den Faktor 10 höher lagen. Hierbei traten Spitzenwerte von mehr als 2 mg/m^3 innerhalb der Imprägnierkabinen auf. Der Produktionsstrang 4 konnte mittels personengetragener Proben als 'hot spot' identifiziert werden. Der Quotient metallisches/lösliches Platin variierte je nach Probenahmeort, war jedoch bezüglich des Produktionsprozesses plausibel (hoher löslicher Anteil in den Imprägnierstationen, niedriger Anteil nach Durchlauf der Reduktionsöfen am Ende der Produktionslinie).

Platinmessungen im Serum

Zwar zeigte sich eine große Streuung in allen Belastungsgruppen, auffällig waren jedoch (1) erhöhte Werte bei allen hoch Exponierten (2) deutlich erhöhte Werte bei einem Teil der gering Exponierten und (3) bis auf 3 Ausnahmen praktisch Normalwerte bei den nicht Exponierten. Die Gruppendifferenzen zwischen hoch und gering, bzw. hoch und nicht Exponierten, waren signifikant (Abb. 2).

Diskussion

Nur 5.1% der rekrutierten Personen nahmen nicht an allen Tests teil. Erkrankungen als Ursache für Ausscheiden aus dem Betrieb sind ausgeschlossen. Somit sind wir sicher, daß ein relevanter "healthy worker effect" (der nicht nur bei Querschnittstudien zu beachten ist) nicht vorliegt.

Ziel der Untersuchung war das Erstellen einer (Pt-Raumluft-)Konzentrations-Wirkungsbeziehung. Dabei erwies sich die Definition von Erkrankung bzw. Neuerkrankung als schwierig. Es wurde in der jetzigen Untersuchung neben dem Hauttest mit Platinsalzen weitere mögliche Krankheitsindikatoren (FEV_1, neue arbeitsbezogene Symptome und Hyperreaktivität) berücksichtigt. Die Längsschnittuntersuchung zeigte keinen einzigen Fall mit Beschwerden vor einer späteren Hauttest(Pt)-Konversion oder zunehmende Beschwerden, die auf eine dennoch bestehende berufstypische allergische Erkrankung hinweisen könnten. Während der Studie sensibilisierten sich 9 Personen gegenüber Platinsalzen. Prädiktiver Faktor für eine Erkrankung (Hauttest(Pt)-Konversion) war eindeutig aktuelles Rauchen (RR 7.5), nicht aber Atopie oder Asthma (RR jeweils < 1).

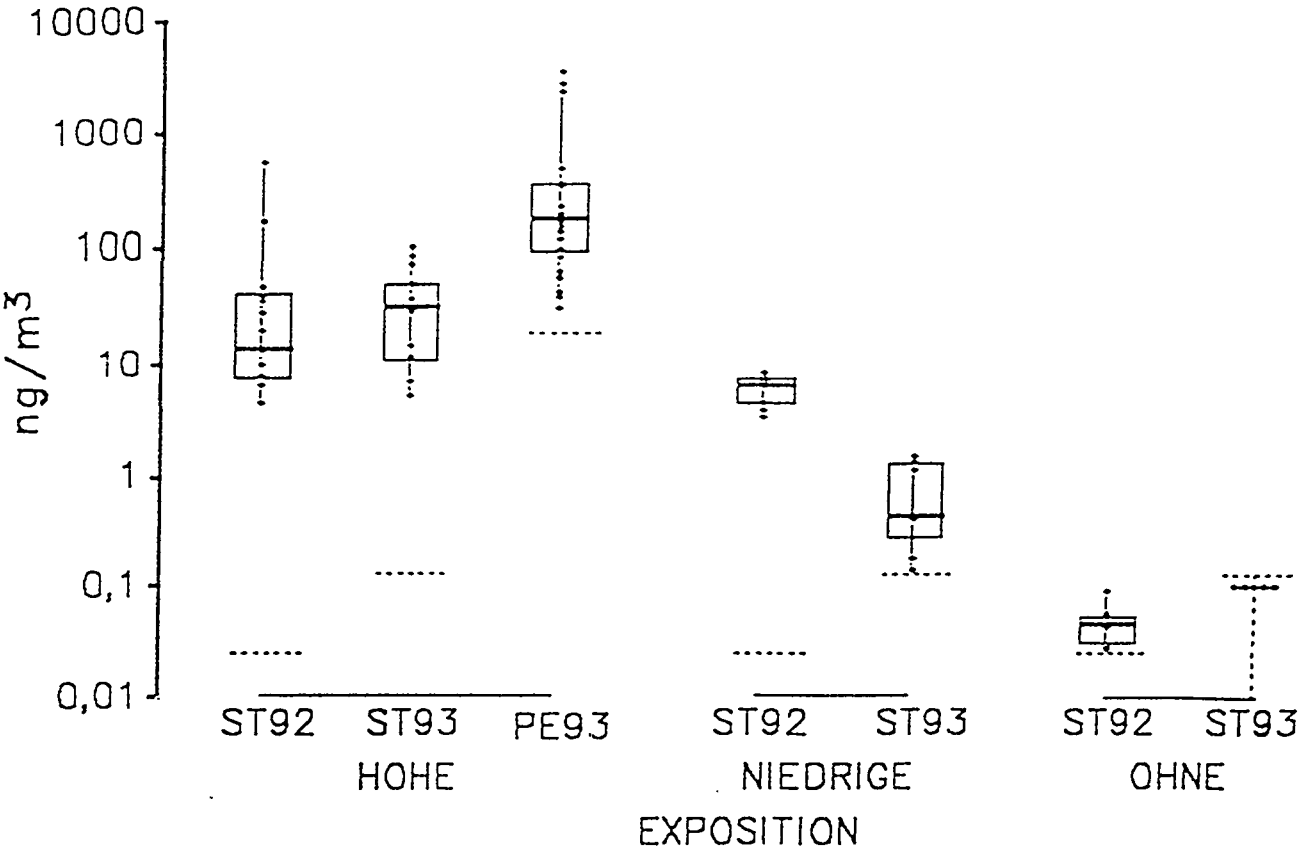
Bezüglich der Expositionsbedingungen konnten wir durch stationäres und personengetragenes Monitoring erwartete Unterschiede zwischen hoch und gering belasteten KAT-Betriebsbereichen und von Kontrollbereichen darstellen. Weiterhin definierten wir Expositionsgruppen, Kriterium waren alle verfügbaren Informationen über Tätigkeitsbeschreibung und subjektive Angaben über Expositionsquantität. Es erkrankte kein Handwerker, so daß intermittierende hohe Exposition zumindest keinen besonderen Risikofaktor darzustellen scheint.

Sensibilisierungen traten mit einer Ausnahme nur bei hoch exponierten Produktionsarbeitern auf. Diese Ausnahme stellt eine Person dar, die aus der Dieselfilterabteilung in die Abteilung Sonderfertigung versetzt wurde. Obwohl die Person nie an den Produktionssträngen gearbeitet hatte, ist in der Abteilung, in der die Person zuletzt eingesetzt wurde, eine gelegentliche höhere Exposition anzunehmen. Insgesamt ist dieser Fall nicht geeignet, die Sensibilisierungsmöglichkeit grundsätzlich auf die niedrig exponierte Gruppe auszudehnen.

Es ist aufgrund des häufigen Tätigkeitswechsels der Produktionsarbeiter nicht möglich zu entscheiden, ob die Sensibilisierung durch die mittlere Konzentration für lösliches Platin im Bereich der Imprägnierkabinen von etwa 200 ng/m^3, oder bei Spitzenkonzentrationen von Betriebsstörungen (bei denen Atemschutz vorgeschrieben ist) im Bereich von fast 4000 ng/m^3 erfolgt. Aus diesen Gründen haben wir für die sichere Bezeichnung einer no-effect-Konzentration die Maximalwerte der niedrig belasteten Bereiche des KAT-Betriebes herangezogen. Diese betrugen 8.6 ng/m^3 (1992) und 1.5 ng/m^3 (1993) für lösliches Platin. Bei Zugrundelegung der Hypothese, daß Sensibilisierungen nur bei den Spitzenkonzentrationen im Rahmen von Betriebsstörungen auftreten, wären vermutlich die mittleren Werte um 200 ng/m^3 für lösliches Platin in hoch belasteten Bereichen, theoretisch auch noch höhere Werte, unbedenklich. Es wird aus dem Gesagten deutlich, daß auch aufgrund dieser umfangreichen Studie eine Definition eines MAK-Wertes nicht möglich ist. Diese Ergebnisse haben bereits dazu geführt, daß die MAK-Kommission künftig keinen MAK-Wert für Platinsalze mehr vorsieht. Andererseits ist es aber aufgrund unserer Ergebnisse möglich, no-effect Konzentrationen anzugeben, die im Bereich zwischen 1 und 10 ng/m^3 für lösliches Platin und 10 bis 100 ng/m^3 gesamt-Platin liegen.

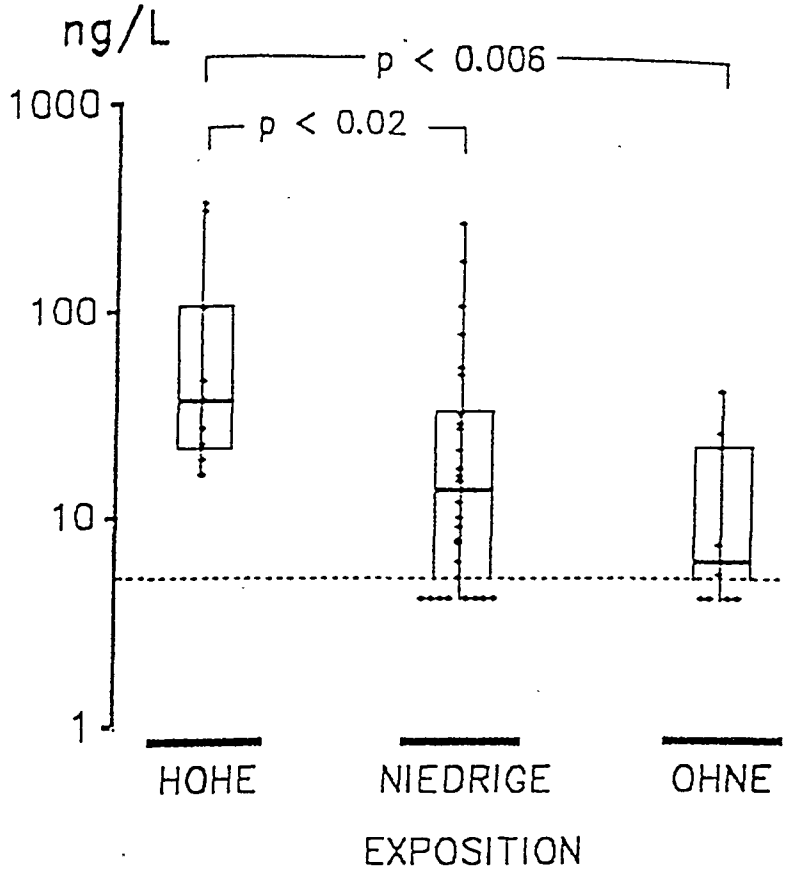
Umweltkonzentrationen für gesamt-Platin liegen im Bereich von bis zu 0.05 ng/m^3 (Alt 1993). Nimmt man Rechenmodelle als Grundlage, die auf der Emission von Automobilkatalysatoren basieren, so errechnen sich etwa identische Werte. Die von uns gemessenen gesamt-Platinkonzentrationen lagen etwa um den Faktor 10 höher als die Meßwerte für lösliches Platin, abhängig von den jeweiligen Produktionsbedingungen. Vergleicht man im Sinne einer 'worst-case Betrachtung' den in unserer Studie bisher definierten Maximalwert in no-effect-Bereichen von ca. 10 ng/m^3 für lösliches Platin oder 100 ng/m^3 für gesamt-Platin mit den höchsten Umweltkonzentrationen für gesamt-Platin im Bereich von 0.05 ng/m^3, so ergibt sich immer noch eine Differenz um ca. den Faktor 1000.

Berücksichtigt man ferner, daß vermutlich nur ein kleiner Teil des Katalysatoremittats als biologisch wirksames (lösliches) Platin vorliegt, so vergrößert sich dieser Sicherheitsfaktor weiter. Unsere bisherigen Untersuchungen weisen somit darauf hin, daß die aktuell in der Umwelt vorhandenen Platinverbindungen kein relevantes Allergiepotential aufweisen.



Raumluftmessungen für lösliches Platin in den Expositionsbereichen. Median, obere und untere Quartile. ST= stationäre -, PE= personengetragene Probennahme. In Bereichen ohne Exposition lagen die Meßwerte 1993 unterhalb des Detektionslimits. Detektionslimits sind als Punktlinie eingezeichnet

Abbildung 1



Serumplatinmessungen bei Personen des KAT-Betriebes (10 hoch Exponierte Produktionsarbeiter, 30 andauernd niedrig exponierte KAT-Angestellte und 10 nicht-Exponierte aus der Kontrollgruppe jeweils zur Erstuntersuchung. Median, obere und untere Quartile. Das Detektionslimit ist als Punktlinie eingezeichnet.

Abbildung 2

Literatur

Alt F, Bambauer A, Hoppstock K, Mergler B, Tölg G: Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. Fresenius J Anal Chem 1993;346:693-696

Baker DB, Gann PH, Brooks SM, Gallagher J, Bernstein IL: Cross-sectional study of platinum salts sensitization among precious metals refinery workers. Am J Ind Med 1990;18:653-664

Bolm-Audorff U, Bienfait HG, Burkhard J, Bury AH, Merget R, Pressel G, Schultze-Werninghaus G: Prevalence of respiratory allergy in a platinum refinery. Int Arch Occup Environ Health 1992;64:257-260

Hunter D, Milton R, Perry, KMA. Asthma caused by the complex salts of platinum. Br J Ind Med 1945;2:92-98

Merget R, Schultze-Werninghaus G, Muthorst T, Friedrich W, Meier-Sydow J: Asthma due to the complex salts of platinum - a cross-sectional survey of workers in a platinum refinery. Clinical Allergy 1988;18:569-580

O'Connor G, Sparrow D, Taylor D, Segal M, Weiss S: Analysis of dose response curves to methacholine. An approach suitable for population studies. Am Rev Respir Dis 1987;136:1412-1417

Teilnehmerliste

Dr. Bettina Abbas	Landesumweltamt Brandenburg Referat Umwelttoxikologie und Gefahrstoffe Postfach 139 15201 Frankfurt (Oder)
Dr. Friedrich Alt	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektrochemie (ISAS) Bunsen-Kirchhoff-Str. 11 44139 Dortmund
Herr Angsässer	Johnson Matthye GmbH Otto-Volger-Str. 9b 65843 Sulzbach
Dr. Sabine Artelt	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Dr. Winfried Bartel	Bundesministerium für Bildung, Wissen- schaft, Forschung und Technologie Ref. 421 Postfach 20 02 40 53170 Bonn
Prof. Dr. Bartsch	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Dr. Helmuth Bauer	GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH Projektträger Umwelt- und Klimaforschung Kühbachstr. 11 81543 München
Prof. Dr. Baur	Berufsgenossenschaftliches Forschungs- institut für Arbeitsmedizin (BGFA) Bürkle-de-la-Camp-Platz 1 44789 Bochum

Frau Dr. Begerow	Medizinisches Institut für Umwelthygiene Auf'm Hennekamp 50 40225 Düsseldorf
Dr. J. Beyersdorf	Volkswagen AG Fertigkeit und Meßtechnik Instumentelle Analytik Postfach 17 14 38436 Wolfsburg
Dirk Bischoff	Institut für Umweltanalytik und Humantoxikologie Invalidenstr. 60 10557 Berlin
Gerd Börner	Thüringische Landesanstalt für Umwelt Prüssingerstr. 25 7745 Jena
Dr. med. Jürgen Bünger	Institut für Arbeitsmedizin Universität Göttingen Waldweg 37 37073 Göttingen
Dr. Creutzenberg	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Dr. Csicsaky	Niedersächsisches Sozialministerium Ref. 401 Hinrich-Wilhelm-Kopf-Platz 2 30159 Hannover
Dr. Dahmann	Institut für Gefahrstoff-Forschung Waldring 97 44789 Bochum
Frau Dipl.-Biol. Dietl	Bayerisches Landesamt für Umweltschutz Rosenkavalierplatz 3 81925 München
Herr Diez	Boysen, F. GmbH & Co. KG Friedrich-Boysen-Str. 14-17 72213 Altensteig

Dr. Rainer Domesle	Degussa AG Abt. AK-FA Rodenbacher Chaussee 4 63403 Hanau
Dr. Drenk	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Prof. Dr. Lothar Dunemann	Medizinisches Institut für Umwelthygiene Auf'm Hennekamp 50 40225 Düsseldorf
Dr. J.-D. Eckhardt	Institut für Petrographie und Geochemie (IPG) der Universität Karlsruhe Kaiserstr. 12 76128 Karlsruhe
Dr. K. Eder	Lehrstuhl für Tierernährung TU München-Weihenstephan 85350 Freising
Dr. Andreas Emmendörffer	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Herr Engeler	Volkswagen AG Forschung und Entwicklung 38436 Wolfsburg
Dr. Englert	Umweltbundesamt WaBoLu Postfach 33 00 22 14191 Berlin
Dr. Finck	VDI Kommission Reinhaltung der Luft Postfach 11 39 40105 Düsseldorf
Susanne Gerling	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover

Axel Giehr	VEBA Oel AG 45876 Gelsenkirchen
Dr. Gunther C. Grabbe	BMW AG Abteilung W-2 80788 München
Dr. Karl-Ernst Haak	Daimler-Benz-AG Forschung F1; G 206 Postfach 7 05 46 70 322 Stuttgart
MinR Dr. Armin Haße	MUNR Brandenburg Albert-Einstein-Str. 42-46 14473 Potsdam
Prof. Dr. Uwe Heinrich	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Dr. W. Held	EAOV Vorentwicklung und Sondermotoren Volkswagen AG Postfach 16 85 38436 Wolfsburg
Dr. Eckard Helmers	Landeshauptstadt Stuttgart Amt für Umweltschutz Chemisches Institut Stafflenbergstr. 81 70184 Stuttgart
Prof. Dr. Hertel	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin 821 Thielallee 88-92 14195 Berlin
Oswald Holz	Allied Signal Environmental Catalysts GmbH Vahrenwalder Str. 12 30165 Hannover

Dr. Otto Inacker	Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut (NMI) an der Universität Tübingen Eberhardstr. 29 72762 Reutlingen
Kurt Jordan	Johnson Matthey GmbH Otto-Volger-Str. 9b 65843 Sulzbach
Dr. Kiemel	Produktlinie „Katalysator“ W.C. Heraeus GmbH Heraeus Str. 12-14 63450 Hanau
Frau Dr. Klein-Goedicke	Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 14193 Berlin
Herr Kock	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Prof. Dr. Kownatzki	Hautklinik Freiburg Abt. Experimentelle Dermatologie Hauptstr. 7 79104 Freiburg
Dr. med. R. Kulzer	Degussa AG Werkärztlicher Dienst Postfach 13 45 63403 Hanau
Prof. Dr. Karsten Levsen	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Dr. Link	Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung Baden-Württemberg Postfach 10 34 43 70029 Stuttgart

Dr. Walter Maier-Reiter	TÜV Energie und Umwelt GmbH Raiffeisenstr. 30 70794 Filderstadt
Bernhard Malerbi	The Folly South Stoke Road Woodcote Reading, Berkshire RG8 OPL England
Dr. Frank Marscheider-Weidemann	Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung Breslauerstr. 48 78139 Karlsruhe
Jürgen Mayer	Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg Kernerplatz 9 70182 Stuttgart
Priv.-Doz. Dr. Rolf Merget	Berufgenossenschaftliche Kliniken Bergmannsheil-Universitätsklinik Med. Klinik und Poliklinik Bürkel-de-la-Camp-Platz 1 44789 Bochum
Dr. Miskiewicz	Verfahrenstechnik NLÖ Göttingerstr. 14 30449 Hannover
Priv.-Doz. Dr. Siegfried Mohr	Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein Hamburger Ch. 25 24220 Flintbek
Prof. Dr. Muhle	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Rainer Mütterlein	Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie Wasa-Str. 50 1445 Radebeul

Dipl.-Chem. Dieter Nachtigall	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Nikolai-Fuchs-Str. 1 30625 Hannover
Dr. Nowak	GWBL Gesellschaft für die Erforschung und Erhaltung des Wassers, des Bodens und der Luft e.V. Heidestr. 70 45476 Mülheim/Ruhr
Dr. Peichl	Bayerisches Landesamt für Umweltschutz Rosenkavalierplatz 3 81925 München
Dr. Pfeil	Ford Werke AG Abt. Toxikologie 50725 Köln
Dr. Pohl	Verwaltungsberufsgenossenschaft Bezirksverwaltung 6 - Prävention - Postfach 41 08 55031 Mainz
Dr. Dietmar Pohl	GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH Projektträger Umwelt- und Klimaforschung Kühbachstr. 11 81543 München
K. Rauchfuss	Landesamt für Immissionschutz NRW Wallneyer Str. 6 45133 Essen
G. Rickert	Engelhart Technologies GmbH & Co. OHG Freundallee 23 30173 Hannover
Dr. Gerhard Rosner	ToxConsult Dr. Rosner Chemikalienbewertung Toxikologie Ökotoxikologie Bächelhurst 39 79249 Merzhausen

Dipl.-Geoökologe Jörg Schäfer	Institut für Petrographie und Geochemie (IPG) der Universität Karlsruhe Kaiserstr. 12 76128 Karlsruhe
Herr Schimmer	Degussa AG Abt. AK-FA Rodenbacher Chaussee 4 63403 Hanau
Prof. Dr. Robert Schlögl	Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Faradayweg 4-6 14195 Berlin
Dr. W. Scholz	Landesanstalt für Umwelt- schutz Baden-Württemberg Postfach 21 07 52 76157 Karlsruhe
Prof. Dr. Peter Schramel	GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH Institut für Ökologische Chemie Ingolstädter Landstr. 1 85758 Oberschleißheim
Petra Sorsche	Mercedes-Benz-AG EP/MPF 70322 Stuttgart
Dr. M. Spallek	Volkswagen AG Umelt und Verkehr/Umweltmedizin K-EFV Postfach 17 74 38436 Wolfsburg
Frau Prof. Dr. L. Steubing	Institut für Pflanzenökologie Heinrich-Buff-Ring 38 35392 Gießen
Dr. Stumpp	Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen Postfach 81 01 40 81901 München

Priv.-Doz. Dr. Karl-Heinz Summer	GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH Institut für Toxikologie Postfach 11 29 85759 Oberschleißheim
Dr. M. Tappe	Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 14139 Berlin
Frau Dr. I. Tesseraux	Behörde f. Arbeit, Gesundheit u. Soziales der Freien Hansestadt Abt. Gesundheit u. Umwelt Tesdorpfstr. 8 20148 Hamburg
Dr. Tilch	Institut für Spektrochemie und angew. Spektroskopie Rudower Chaussee 5 12489 Berlin-Adlershof
Dipl. Biol. Andrea Vogel	Institut für Pflanzenökologie Heinrich-Buff-Ring 38 35392 Gießen
Dr. Gesa Wallenstein	Bundesanstalt für Arbeitsmedizin (BAfAM) Nöldnerstr. 40 - 42 10317 Berlin
Prof. Dr. Wolfhard Wegscheider	Montanuniversität Leoben Allgem. und Anlyt. Chemie Franz-Josef-Str. 18 A-8700 Leoben
Herr Wengenroth	GfA Gesellschaft für Abgasentgiftungsanlagen mbH Budenheimer Weg 21 55262 Heidesheim
Dr. Wiesmüller	Medizinisches Institut für Umwelthygiene Auf'm Hennekamp 50 40225 Düsseldorf
Dr. Witten	Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit Postfach 31 09 65021 Wiesbaden

Dr. Zickermann

TÜV Hannover/Sachsen-Anhalt e.V.
Abt. Umweltschutz und Wärmenutzung
Postfach 81 05 51
30505 Hannover