



Konzentration und Verteilung von anthropogenen Platinmetall-Emissionen (Pt, Pd und Rh) im Boden und Luftstaub

F. Zereini (zereini@iau.uni-frankfurt.de)

Kurzfassung

Die Untersuchungsergebnisse von Bodenproben aus dem Umfeld der Autobahn A5 zeigen, dass die Konzentration von Pd im Boden direkt am Autobahnrand im Durchschnitt zum Beprobungszeitraum (2004) um das 16-fache höher lag als im Jahr 1994, während sie für Pt nur um das 1,5-fache und für Rh um das 1,6-fache gestiegen ist. Die Zunahme der Pd-Konzentration kann auf die Einführung von Pd-haltigen Autoabgaskatalysatoren im Jahr 1993 zurückgeführt werden. Die Zunahme der Konzentration von Pd, Pt und Rh in den straßennahen Böden ist nicht nur auf die oberflächennahen Bodenschichten begrenzt. Sie ist auch in noch tieferen Bodenzonen (12-16 cm) nachzuweisen. Die Ergebnisse der Pd-, Pt-, und Rh-Analysen an den Bodenproben aus den Querprofilen lassen einen starken Konzentrationsgradienten zur Fahrbahn erkennen. Generell sind die PGE-Emissionen vom Fahrverhalten und von der Geschwindigkeit abhängig.

Die Untersuchungsergebnisse des Gesamtschwebstaubs zeigen, dass die höchsten Pd-Gehalte ($14,7 \text{ pg/m}^3$) in der Luft in der Umgebung von Hauptstraßen auftreten. In ländlichen Gegenden sind die Pd-Konzentrationen mit $2,8 \text{ pg/m}^3$ am niedrigsten. Dies gilt auch für die Konzentration von Platin und Rhodium. Die Anwesenheit von Pd, Pt und Rh an der relativ verkehrsfreien Messstation in der ländlichen Gegend deuten daraufhin, dass die emittierten PGE zum Teil aus der Stadt durch den Wind transportiert werden. Ein ähnliches Verhalten wurde auch im fraktionierten Luftstaub festgestellt. Die PGE nehmen in den Impaktorproben von der Hauptstraße über die Nebenstraße bis zur ländlichen Gegend stark ab. Bei Pt, Rh und Pd liegt der Hauptanteil im Bereich der Grobstaubpartikel mit Korngrößen $> 2,1 \text{ }\mu\text{m}$.

1. Einleitung

Die Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium finden als Katalysatoren eine vielfältige Anwendung. Sie werden sowohl in der chemischen Industrie als auch in Kraftfahrzeugen, wie etwa im Kfz-Abgaskatalysator, zur Minderung der Stickstoffoxid-, Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Emissionen eingesetzt. Durch mechanische, thermische und chemische Beanspruchung des Katalysatormaterials werden die Platinmetalle in geringen Mengen in die Atmosphäre freigesetzt, was zu einer Erhöhung der Platinmetall-Konzentration in der Umwelt führt. Die Emissionsrate ist sowohl von den Betriebsbedingungen des Motors als auch vom Alter des Katalysators abhängig [1].

Zurzeit ist die Autoabgaskatalysator-Industrie der Hauptverbraucher von PGE. Etwa 54,2 % der gesamten Weltproduktion an Pt, 58 % an Pd und 87 % an Rh wurden im

Jahr 2007 bei der Herstellung von Autoabgaskatalysatoren verwendet [2].

Nach Einführung des Autoabgas-Katalysators Mitte der achtziger Jahre in der BRD setzte eine intensive Diskussion über Platinmetall-Emissionen und ihre eventuellen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt ein. Es ist allgemein bekannt, dass eine Reihe von Platinmetall-Verbindungen (Salze) in hohem Maße toxisch sind und ein beträchtliches Allergisierungspotential besitzen [3, 4]. Diese allergischen Effekte auf die Emissionen von PGE aus Abgaskatalysatoren zu übertragen, ist umstritten.

Den Stand der Forschung über PGE-Emissionen in die Umwelt geben u. a. drei Bücher wieder, die von Zereini & Alt 1999, 2000, 2006 [5-7] im Springer-Verlag herausgegeben wurden „Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz“ so wie „Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions – Their Impact on Man and Environment“ und „Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects“. In diesen Büchern wurden die Forschungsergebnisse auf internationaler Ebene aus den Fachdisziplinen Geowissenschaften, Chemie, Biologie und Medizin zum Themenkomplex „Platinmetall-Emissionen“ zusammengefasst. Die verschiedenen Aspekte der PGE-Emissionen, insbesondere ihre Auswirkungen auf Mensch und Natur, wurden darin vorwiegend in interdisziplinären Beiträgen dargestellt und diskutiert.

Die vorliegende Arbeit gibt einen kurzen Überblick über unsere langjährigen Forschungsarbeiten über Platinmetall-Emissionen in der Umwelt. Die Ergebnisse unserer Forschungsarbeiten über Platinmetall-Emissionen in Böden und im Luftstaub bilden den Hauptbestandteil dieser Arbeit.

2. Konzentration und Verteilung von PGE im Boden

An der Bodenoberfläche im Umfeld von sehr stark befahrenen Autobahnen treten die aktiven Bestandteile des Autoabgaskatalysators, nämlich Pt, Pd und Rh, in relativ hohen Konzentrationen auf [8-10]. Die emittierten PGE-haltigen Partikel werden in der Regel durch mechanische Einwirkung von Fahrzeugreifen, Luftturbulenzen, Regen und Spritzwasser an den Fahrbahnrand verlagert. Bei Regen werden sie ortsnahe aus der Atmosphäre ausgewaschen und gelangen dann entweder in die Entwässerungssysteme oder werden mit dem Spritzwasser an den Fahrbahnrand verlagert. Bei Verlagerung der Partikel zusammen mit dem Oberflächenabfluss gelangen sie z.B. in die Regenwasser-Rückhaltebecken [11]. Bei Trockenheit kann ein atmosphärischer Transport stattfinden, dessen Ausmaß abhängig ist von

Morphologie und Korngröße der emittierten Partikel und von den meteorologischen Randbedingungen.

Zereini et al. 1993[12] stellten in einer nationalen Studie erstmals fest, dass sich die höchsten Pt-Konzentrationen im Boden in der unmittelbaren Umgebung stark befahrener Straßen nachweisen lassen. Ähnliche Befunde liegen auch aus weiteren Ländern vor [13-15].

Ein aktuelles Beispiel über die Konzentration von PGE in Boden liefern die Untersuchungsergebnisse von Zereini et al. 2007 [16]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Juli bis August 2004 Bodenproben aus dem Umfeld der Autobahn A5 zwischen dem Frankfurter Kreuz (bei km 498) bis zur Anschlussstelle Darmstadt (bei km 520) entnommen und auf ihre Gehalte an Palladium (Pd), Platin (Pt) und Rhodium (Rh) analysiert. Dieser Streckenabschnitt wurde erstmals für eine vergleichende Studie im Jahre 1994 beprobt. Mit der erneuten Untersuchung sollten Änderungen sowohl in den Konzentrationen als auch in den Verteilungen dieser Elemente innerhalb der letzten zehn Jahr erfasst werden.

Die Bestimmung von Platin, Palladium und Rhodium erfolgte in den Bodenproben innerhalb der Kornfraktion < 2 mm mittels Graphitrohr-AAS (51000 PC der Fa. Perkin-Elmer) nach Voranreicherung mit der Nickelsulfid-Dokimasie [16]. Die Untersuchung ergaben, dass die Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium im überwiegenden Teil der Bodenproben entlang der A5 höhere Konzentrationen gegenüber den ermittelten Werten aus dem Jahr 1994 aufweisen (Abb. 1). Die Ergebnisse zeigen, dass der Pd-Gehalt im Boden im Durchschnitt 83 µg/kg beträgt und zwischen 20 µg/kg und 191 µg/kg variiert. Für Platin liegt der Mittelwert bei 132 µg/kg mit einer Variationsbreite von 41 µg/kg bis 254 µg/kg. Der errechnete Mittelwert für Rhodium beträgt 20 µg/kg. Seine Variationsbreite bewegt sich zwischen 7 µg/kg und 36 µg/kg. Die Konzentration von Pd im Boden direkt am Autobahnrand liegt im Durchschnitt um das 15fache höher als die Konzentration im Jahr 1994, während sie für Pt nur um das ca. 2fache und für Rh um das 1,6fache gestiegen ist. Die Zunahme der Pd-Konzentration kann auf die Einführung von Pd-haltigen Autoabgaskatalysatoren zurückgeführt werden, da seit 1993 das im Autoabgaskatalysator dominierende Platin teilweise durch Palladium ersetzt wurde. Der weltweite Verbrauch an Pd in der Katalysatorherstellung lag im Jahr 2007 um das 6fache höher als im Jahr 1993. Der weltweite Verbrauch von Pd bei der Katalysatorindustrie ist von 22 t im Jahr 1993 auf 136 t im Jahr 2007 und bei Pt von 52 t auf 131 t angestiegen [2, 17]. Die Hauptbelastung des Bodens mit PGE bleibt auf die ersten 10 m vom Autobahnrand begrenzt. Etwa 80 % bis 90 % sind direkt am Autobahnrand abgelagert und nehmen mit zunehmendem Abstand stark ab.

Anhaltspunkte über die Verteilung der PGE in der Tiefe liefern Tiefenprofilen von 16 cm, die in 30 cm Abstand vom Autobahnrand entnommen wurden. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die PGE-Konzentration mit zunehmender Bodentiefe stark abnimmt. Die höchsten PGE-Gehalte sind

direkt an der Bodenoberfläche bis 4 cm tief konzentriert. In diesem Bereich treten 92 % Rh, 82 % Pt und 72 % Pd der Gesamt-PGE-Menge auf. Palladium wurde im Gegensatz zu Platin auch im Tiefenbereich des Bodenprofils von 12 – 16 cm Tiefe noch nachgewiesen. Dieser Sachverhalt könnte als Hinweis auf die Mobilität bzw. auf die Löslichkeit von Pd interpretiert werden [16]. Nach Jarvis et al. 2001 [13] ist die Löslichkeit von Pd aus Straßenstaub in Wasser größer als die von Pt und Rh, wobei der pH-Wert eine wichtige Rolle spielt [18]. Experimentelle Arbeiten mit Pt- und Pd-haltigen Lösungen zeigen, dass Pd im Vergleich zu Pt in löslicher Form wesentlich stärker von Pflanzen [19] und terrestrischen und aquatischen Tieren [20,21] aufgenommen wird.

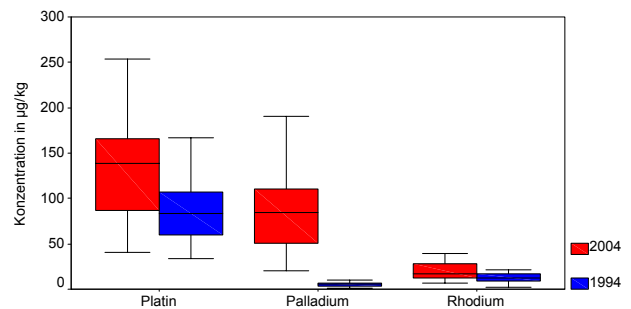


Abb. 1. (Abb. vergrößern) Pt, Pd und Rh-Konzentration (in µg/kg) im Boden entlang der A5 im Vergleich zu den gemessenen Konzentrationen aus dem Jahr 1994 (Zereini et al. 2007).

Im Gegensatz zu dem früher ermittelten Pt:Rh-Verhältnis von ca. 5:1 in verschiedenen Umweltkompartimenten (Boden, Sedimente, Straßenstaub), die als Hinweis auf Pt- und Rh-Emissionen aus Abgaskatalysatoren angesehen wurden [10], zeigen jetzt die Pt/Rh und Pd/Rh-Verhältnisse im Boden eine große Variationsbreite. Der Grund für die derzeitige hohe Variationsbreite der Elementverhältnisse bzw. die Verschiebung der relativen Konzentration zur Gunsten von Platin und Palladium ist vermutlich auf die Einführung verschiedener Typen von Abgaskatalysatoren (Pt-Pd-Rh-Katalysatoren, Pd-Rh-Katalysatoren, Pt-Katalysatoren für Dieselmotoren) mit sehr unterschiedlichen PGE-Konzentrationen und PGE-Verhältnissen zurückzuführen [16].

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen auch eine deutliche Abhängigkeit der PGE-Emissionen von der Verkehrsmenge und von der Fahrgeschwindigkeit erkennen (Abb. 2). Aus Abbildung 2 ist zu entnehmen, dass zwischen der Summe der durchschnittlichen Konzentrationen von Pt, Pd und Rh und der Zahl der Kfz/24h entlang der einzelnen Anschlussstellen an der A5 sowohl im Jahr 1994 als auch 2004 eine deutliche Abhängigkeit besteht. Eine Ausnahme bildet die Autobahnstrecke zwischen dem Frankfurter Kreuz und der Anschlussstelle Zeppelinheim. Entlang dieser Strecke besteht seit Jahren eine Geschwindigkeitsbegrenzung von 100 km, während beim Rest der untersuchten Strecke keine Geschwindigkeitsbegrenzung vorliegt. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, dass trotz der sehr hohen Verkehrsdichte zwischen Frankfurter Kreuz und der Anschlussstelle Zeppelinheim die PGE-Konzentrationen im Boden relativ

niedrig sind. Diese Annahme steht im Einklang mit Motorstandversuchen, bei denen festgestellt wurde, dass die PGE-Emissionen sowohl von der Fahrgeschwindigkeit als auch vom Alter des Katalysators abhängig sind [1]. Nach Zereini et al. 2001 [10] könnte bei PGE-Emissionen das Fahrverhalten auch eine Rolle spielen, da Bodenproben aus dem Bereich von Beschleunigungsspuren (Autobahn-Auffahrten) relativ hohe Konzentrationen aufweisen. Offensichtlich emittiert der Autoabgaskatalysator bei Beschleunigung und der damit verbundenen Motorbelastung durch steigende Temperatur, höheren Gasfluss und mechanische Beanspruchung auch relativ hohe Mengen an Platinmetallen.

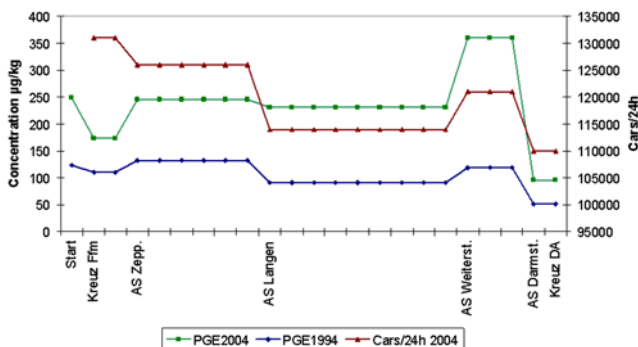


Abb. 2: (Abb. vergrößern) Vergleich der Summe der Pt-, Pd- und Rh-Gehalte (in µg/kg) im Boden in den Jahren 2004 und 1994 mit der Zahl der Kfz/24h (Zereini et al. 2007).

3. PGE-Konzentrationen im gesamten und fraktionierten Schwebstaub

Bei der Überwachung der Luftqualität bezüglich der Belastung durch Schwermetalle stand bisher in der BRD die Ermittlung der Konzentrationen von traditionellen Metallen wie Pb, Zn, Cu, Ni etc. im Vordergrund. Seit Einführung von Autoabgaskatalysatoren in den achtziger Jahren steigt der Eintrag von Platinmetallen (vorwiegend Pt, Pd und Rh) in die Biosphäre stetig an. Messergebnisse von Zereini et al. 2001 [22] dokumentieren einen Anstieg der Platinkonzentration im Luftstaub (Gesamtluftstaub) um das Fünffache bereits in der Zeitspanne von 1988 bis 1998.

Erste Untersuchungen zur Konzentration, Größenverteilung und räumlichen Verbreitung der Platinmetalle im Luftschwebstaub wurden überwiegend im Raum Frankfurt durchgeführt [23, 24]. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines Projekts des Hessischen Landesamts für Umwelt und Geologie durchgeführt. Die Gesamtstaub-Proben wurden mittels Luftfiltrations-Geräten auf Cellulose-Nitrat-Filter und fraktionierter Luftstaub mittels eines 8-Stufen-Andersenimpaktors entnommen, und zwar an zwei Messstationen im Stadtgebiet Frankfurt am Main und an einer Messstation am Stadtrand. Bei der Auswahl der Entnahme-Lokalitäten und bei der Probennahme wurden sowohl der Straßenverkehr als auch meteorologische Aspekte berücksichtigt. Insgesamt wurden 150 Luftstaub-Proben verteilt auf ein Jahr (August 2001 bis Juli 2002) entnommen und auf ihre Platinmetalle untersucht. Platin und Rhodium wurden mittels adsorptiver Voltammetrie (AdSV) nach Alt et al. [25] und

mittels der Totalreflexions-Röntgen-Fluoreszenzanalyse (TXRF) in Kombination mit Hg-Mitfällung nach Messerschmidt et al. 2000 [26] bestimmt.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die höchsten PGE-Konzentrationen in der Luft in der Umgebung von Hauptstraßen auftreten. In ländlicher Gegend sind die Konzentrationen am niedrigsten (Abb. 3). Bei dieser Verteilung dominiert Pt, gefolgt von Pd und Rh.

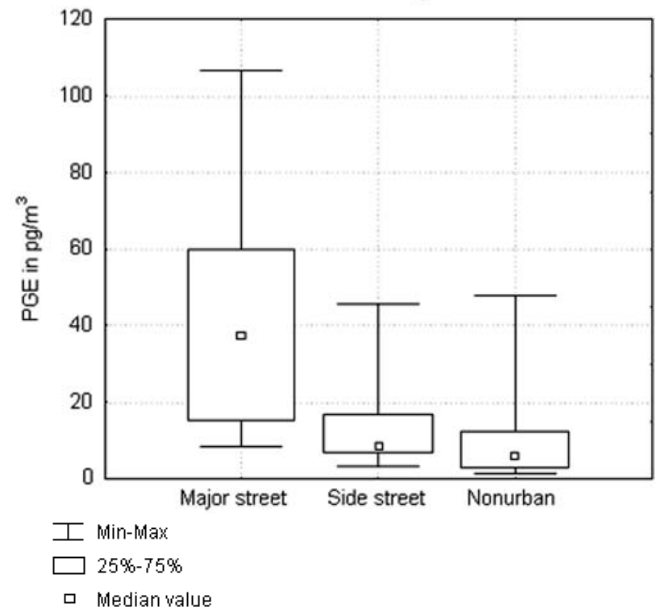


Abb. 3: (Abb. vergrößern) Verteilung der PGE-Konzentrationen im Luftstaub an den drei Messstationen (PGE: Summe der durchschnittlichen Gehalte von Pt, Pd und Rh) (Zereini et al. 2004)

Im Stadtgebiet von Frankfurt am Main wurde z.B. im Jahr 2002 in der Luft eine Pd-Konzentration von durchschnittlich 14,7 pg/m³ mit einer Variationsbreite von <0,6 bis 44,3 pg /m³ gemessen. Die Pt-Konzentration lag im Durchschnitt bei 23 pg /m³ und Rh bei 3,9 pg /m³. Diese Untersuchungen an Luftstäuben bestätigen auch, dass Partikel aus Autoabgaskatalysatoren (Pt, Pd und Rh) bis in quellenferne, ländliche Gebiete transportiert werden können [24]. Die gewonnenen Daten revidieren die bisherige Annahme, dass PGE-Emissionen aus Autoabgaskatalysatoren nur in unmittelbarer Umgebung von Verkehrswegen nachweisbar sind.

Ähnlich wie beim Gesamtschwebstaub nehmen die PGE-Konzentrationen im Durchschnitt bei den Impaktorproben von der Hauptstraße über die Nebenstraße bis zur ländlichen Gegend stark ab. Bei Pt, Rh und Pd liegt der Hauptanteil im Durchschnitt im Bereich der Grobstaubpartikel mit Korngrößen > 2,1 µm.

Die ermittelten PGE-Konzentrationen in den Feinstaubpartikeln können bei der Risikoabschätzung für die Atemwege durch emittierte Platinmetalle von Bedeutung sein.

4. Literatur

- [1] Artelt, S., Kock, H. König, HP., Levsen, K., Rosner, G. (1999): Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment*, 33, 3359-3567.
- [2] Johnson Matthey, Platinum (2007) Interim Review.
- [3] Environmental Health Criteria 125-Platinum (1991) International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Genf.
- [4] Environmental Health Criteria 226.-Palladium (2002) International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Genf.
- [5] Zereini, F. and Alt, F. (Eds) (1999) Emissionen von Platinmetallen - Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. Springer Verlag, Berlin, New York, London, 327
- [6] Zereini, F. and Alt, F. (Eds) (2000) Anthropogenic Platinum Group Element Emissions – Their Impact on Man and Environment. Springer Verlag, Berlin, New York, London, 308.
- [7] Zereini, F. and Alt, F. (Eds) (2006) Palladium Emissions in the Environment – Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 639.
- [8] Ely, J, Neal, C., Kulpa, C., Schneegurt, M., Seidler, J., and Jain, J. (2001): Implications of platinum group element accumulation along U. S. roads from catalytic-converter attrition. *Environmental Science & Technology*, 35, 3816 -3822.
- [9] Cubelic, M., Pecoroni, R., Schäfer, J., Eckhardt, J.-D., Berner, Z., and Stüben, D. (1997): Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden. *UWSF-Z. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 5, 249-258.
- [10] Zereini, F., Skerstupp, B., Rankenburg, K., Dirksen, F., Beyer, J.-M., Claus, T. & Urban, H. (2001): Anthropogenic emission of platinum-group elements (Pt, Pd and Rh) into the environment: concentration, distribution and geochemical behaviour in soils. *JSS-Journal of Soils and Sediments*, 1(1), 44-49.
- [11] Golwer, A., and Zereini, F. (1998): Einflüsse des Straßenverkehrs auf rezente Sedimente: Langzeituntersuchungen an einem Versickerbecken bei Frankfurt am Main. *Geol. Jb. Hessen*, 126, 47-70.
- [12] Zereini, F., Zientek, Ch., and Urban, H. (1993) Konzentration und Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in Böden: Platinmetall-Emission durch Abrieb des Abgas-Katalysatormaterials. *UWSF-Z. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 3, 130-134.
- [13] Jarvi, K., Parry, S.; Piper, M. (2001) Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environmental Science & Technology*, 35, 1031-1036.
- [14] Fritsche, J., and Meisel, T. (2004) Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *The Science of the Total Environment*, 325, 145-154.
- [15] Whiteley, J.D., and Murray, F. (2003) Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *The Science of the Total Environment*, 317, 121-135.
- [16] Zereini, F., Wiseman C., and Püttmann, W. (2007) Changes in palladium, platinum and rhodium concentrations and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004. *Environmental Science & Technology*, 41, 451-456.
- [17] Johnson Matthey (1996) Platinum.
- [18] Zereini, F., Skerstupp, B., Alt, F., Helmers, E. and Urban, H. (1997) Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *The Science of the Total Environment*, 206, 137-146.
- [19] Ballach, H.-J., and Wittig, R. (1996) Reciprocal effects of platinum and lead on the water household of poplar cuttings. *ESPR-Environmental Science and Pollution Research*, 3, 1-10.
- [20] Ek, K.H., Rauch, S., Morrison, G.M., and Lindberg, P. (2004) Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *The Science of the Total Environment*, 334/335, 149-159.
- [21] Zimmermann, S., Menzel, C., Stüben, D., Taraschewski, H., and Sures, B. (2003) Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd, and Rh in dependence on the presence of complexing agents. *Environmental Pollution* 124, 1-5.
- [22] Zereini, F., Wiseman, C., Alt, F., Messerschmidt, J., Müller, J. & Urban, H. (2001): Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998. *Environmental Science & Technology*, 35, 1996-2000.
- [23] Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., Wiseman, C., Feldmann, I, von Bohlen, A., Müller, J., Liebl, K. & Püttmann, W. (2005): Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental Science & Technology*, 39, 2983-2989.
- [24] Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., von Bohlen, A., Liebl, K. & Püttmann, W. (2004): Concentration and distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental Science & Technology*, 38, 1686-1692.
- [25] Alt, F., Eschnauer, H.-R., Mergler, B., Messerschmidt, J., and Tölg, G. (1997) A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357, 1013-1019.
- [26] Messerschmidt, J., von Bohlen, A., Alt, F., and Klockenkämper (2000) Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *Analyst*, 125, 397-399.

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Fathi Zereini
 Institut für Atmosphäre und Umwelt
 J.W. Goethe-Universität, Frankfurt
 Altenhöferallee 1
 D-60438 Frankfurt am Main