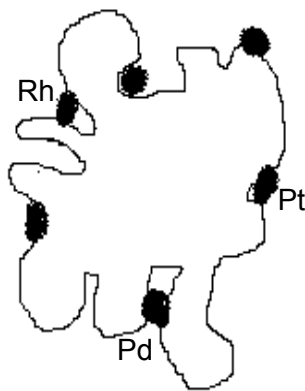


Schutz vor verkehrsbedingten Immissionen

Beurteilung nicht reglementierter Abgaskomponenten

- Palladium -



**Ergänzung zum Zwischenbericht des
Unterausschusses "Wirkungsfragen"
des Länderausschusses für Immissionsschutz
vom Oktober 1998**

Stand: Mai 2002

Mitglieder des Unterausschusses "Wirkungsfragen"

J. Baldner, MU Niedersachsen, Hannover
A. Broll, Hessisches MUEJFG, Wiesbaden
A. Czepuck, BMU, Bonn
D. Frank, MU Rheinland-Pfalz, Mainz
A. Glocker, Bayerisches StMLU, München
A. Haße, MLUR Brandenburg, Potsdam
D. Jürgens, MUNF Schleswig-Holstein, Kiel
E. Koch, MUNLV Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf (Vorsitzender)
W. Kratz, LUA Brandenburg, Potsdam
W. Lilienblum, NLÖ Niedersachsen, Hannover
G. Metzger, UVM Baden-Württemberg, Stuttgart
G. Krause, LUA Nordrhein-Westfalen, Essen
K. Rauchfuss, LUA Nordrhein-Westfalen, Essen
D. Rosenkranz, UBA, Berlin
N. Schieß, SMU Sachsen, Dresden
K. Schwinkowski, Thüringer MLNU, Erfurt
I. Tesseraux, BAGS, Hamburg
R. Türck, BMU, Bonn
Ch. Winter, MRLU Sachsen-Anhalt, Magdeburg

Mit der Berichterstattung waren beauftragt:

B. Abbas, LUA Brandenburg, Frankfurt (Oder)
B. Jurkutat, LUA Brandenburg, Frankfurt (Oder)
W. Kratz, LUA Brandenburg, Frankfurt (Oder)

Inhalt

	Seite
1. Einführung und Zielsetzung	4
2. Verkehrsbedingte Palladiumemissionen	5
2.1 Entstehung und Zusammensetzung	8
2.2 Löslichkeit	9
2.3 Korngrößenverteilung	10
2.4 Emissionsraten	11
3. Verkehrsbedingte Palladiumexpositionen	12
3.1 Immissionskonzentrationen	14
3.2 Bodenbelastungen	17
3.3 Bioindikations- und Humanbiomonitoringbefunde	18
3.4 Klärschlammbelastungen	19
4. Wirkungen von verkehrsbürtigem Palladium	20
4.1 Schutzgut Mensch	20
4.1.1 Allgemeine Wirkungsweise von Palladium	20
4.1.2 Aufnahme und Verteilung	21
4.1.3 Wirkungen nach oraler Exposition	21
4.1.4 Wirkungen nach inhalativer Exposition	21
4.1.5 Immuntoxische und sensibilisierende Eigenschaften	22
4.1.6 Genotoxizität und Reproduktionstoxizität	24
4.1.7 Kanzerogenität	24
4.2 Biotische Schutzgüter	24
4.3 Abiotische Schutzgüter	26
5. Risikoabschätzungen, Grenz- und Vorsorgewerte	26
5.1 Katalysatorbürtige Einträge in die Umweltmedien	26
5.2 Klärschlammbelastung	27
5.3 Bodenbelastung	27
5.4 Oraler Aufnahmepfad	28
5.5 Belastung aquatischer Kompartimente	28
5.6 Inhalativer Aufnahmepfad	28
5.7 Vergleich der Expositionen mit Wirkungsschwellen	28
6. Zusammenfassung	30
 Verzeichnisse	
Abkürzungsverzeichnis	31
Tabellenverzeichnis	32
Abbildungsverzeichnis	32
Literatur	33
 Anhang	 37

1. Einführung und Zielsetzung

Mit der Einführung der Automobilkatalysatortechnik im Jahr 1986 zur Minderung der Abgase von Schadstoffen, wie Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden wurden zunehmend hochpersistente Stoffe, vorwiegend die Elemente der Platingruppenmetalle (PGM) Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) in die straßennahe Atmosphäre emittiert.

Der Ausstattungsgrad von Benzin-Kraftfahrzeugen mit geregelter Katalysator (G-Kat) liegt heute (2000) in der Bundesrepublik inzwischen bei 86 % (Abbildung 1, GOHLISCH 2001).

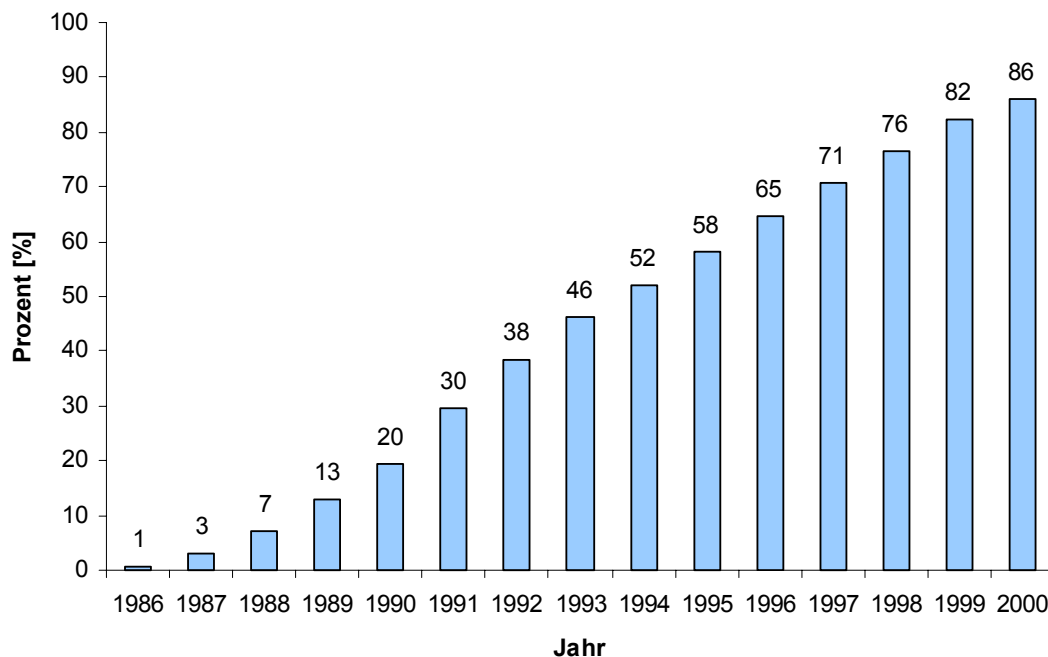


Abb. 1 Bestandsentwicklung Katalysatorausstattungsgrad der Kraftfahrzeuge (Otto-Pkw) in der Bundesrepublik Deutschland nach GOHLISCH (2001)

Parallel dazu erfolgt in der europäischen Katalysatorindustrie aus wirtschaftlichen und technischen Gründen eine ständige Weiterentwicklung der Automobilkatalysatoren. Gegenwärtig erfolgt durch die Katalysatorindustrie der Übergang von Platin/Rhodium- zu Palladium/Rhodium-Varianten als aktives Katalysatormaterial (HELMERS ET AL. 1998). Auch bei Diesel-PKW ist die Ausstattung mit einem Katalysator inzwischen Stand der Technik. Der hier wegen des anderen Motorkonzeptes verwendete Oxidationskatalysator (Oxi-KAT) ist ebenfalls mit Platin (oder auch Palladium) beschichtet. Die Platin/Palladium-Problematik trifft somit auf sämtliche PKW zu. Anders verhält es sich bei den Nutzfahrzeugen mit Dieselmotoren. Die Reduzierung von CO und HC, welche bei Diesel-PKW der Oxi-Kat übernimmt, wird hier noch mit motorischen Maßnahmen gelöst. Zur Reduzierung von NO_x wurden Denox-Katalysatoren entwickelt. Die keramische Matrix dieser Katalysatoren besteht aus Titan- und Wolframoxiden, die mit Vanadiumpentoxid als aktiver Substanz belegt sind. Als Reduktionsmittel wird Harnstoff zugeführt. Bei Denox-Katalysatoren sind Träger- und Katalysatormaterial identisch. Mit einer breiten Markteinführung dieses Katalysatortyps wird jedoch erst ab 2005, mit der Gültigkeit der Euro-Norm 4 gerechnet, für deren scharfe NO_x-Grenzwerte motorische Maßnahmen zur Minderung von NO_x voraussichtlich nicht mehr ausreichen werden. Der Wechsel bei den katalytisch wirksamen Substanzen lässt erwarten, dass zukünftig durch technische Veränderungen an den Katalysatoren immer neue Stoffe in die Umwelt

eingetragen werden. Eine detaillierte Risikoabschätzung zu den Auswirkungen auf die verschiedenen Umweltkompartimente (Boden, Wasser, Luft, Pflanzen und Tiere) und den Menschen wird im Vorfeld der Einführung neuer Materialien in der Regel nicht vorgenommen.

Der Einfluss der Automobilkatalysatoren auf die Umwelt wurde und wird vielfach unter besonderer Berücksichtigung von Platin als katalytisch aktive Komponente untersucht. 1998 erfolgte hierzu im Land Brandenburg eine erste Bestandsaufnahme durch das Landesumweltamt Brandenburg (ABBAS ET AL. 1998).

Obwohl Palladium in den letzten Jahren zunehmend in Automobilkatalysatoren zum Einsatz kommt, ist es bisher noch sehr wenig in seiner human- bzw. ökotoxikologischen Relevanz erforscht. Aufgrund seines chemischen Verhaltens (z.B. höhere Mobilität im Boden) wird Palladium ökotoxikologisch wesentlich kritischer als Platin gesehen (ZEREINI & URBAN 2000).

Gegen Ende der 90er Jahre haben in Deutschland verschiedene Arbeitsgruppen Forschungsergebnisse über Palladium in der Umwelt veröffentlicht (Anhang Abbildung 10). Ganz überwiegend wurden Analysenergebnisse aus Umweltproben (Boden, Luft) und arbeitsmedizinische Erkenntnisse (z.B. Sensibilisierung) publiziert. Arbeiten zur Quantifizierung und Strukturaufklärung der katalysatorbürtigen Palladiumemissionen und -immissionen (LUA 2000) liegen nur vereinzelt vor. Gleiches gilt für das Umweltverhalten und die Wirkung auf die verschiedenen Schutzgüter (Biota, Wasser, Boden, Luft).

Auf europäischer Ebene wurde ein dreijähriges Projekt im Rahmen des *Environment and Climate Research Programme* des EU-Parlamentes von der Abteilung DG XII zur Abschätzung des Umweltrisikos durch Platin, Rhodium und Palladium aus Automobilkatalysatoren durchgeführt, ohne dass seit dessen Abschluss im November 2000 Ergebnisse veröffentlicht wurden. Dieses CEPLACA-Projekt hatte sich die Untersuchung der Eintragspfade der Platingruppenmetalle aus Automobilkatalysatoren in die Umwelt, die Erhebung von Expositionsdaten in Schwebstaub, Straßenstaub und Regenabflüssen sowie die Bioakkumulation in Mikroorganismen, aquatischen Makroinvertebraten, Pflanzen und Humanproben zum Ziel gestellt. Daran beteiligten sich zwölf Partner aus der Automobil- und Katalysatorindustrie, Universitäten und Forschungseinrichtungen aus fünf europäischen Ländern. Während das CEPLACA-Projekt von der Europäischen Kommission bereits befürwortet und durchgeführt wurde, ist ein weiteres bedeutsames Projekt (PACEPAC) durch die EU-Gutachter noch im Bewertungsprozess. Die Zielstellung vom PACEPAC-Projekt ist die Entwicklung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM) für Platingruppenelemente im Umweltkonzentrationsbereich (Straßenstaub), um die Probleme der analytischen Qualitätskontrolle zu überwinden und die Belastbarkeit von Messergebnissen abzusichern (HEES ET AL. 1998).

Ziel des vorliegenden Berichtes ist die Darstellung des gegenwärtigen Kenntnisstandes zu katalysatorbürtigen Palladium-Emissionen sowie die Darlegung der bisher bekannten Expositionskonzentrationen in den Umweltmedien und der Wirkungsabläufe bei Mensch, Pflanzen und Tieren.

2. Verkehrsbedingte Palladiumemissionen

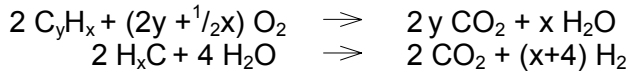
Palladium (Pd) und dessen Verbindungen werden heute neben der Kfz-Branche hauptsächlich in der Elektronik (Kontaktmittel), im Dentalbereich (Pd-Legierungen), der chemischen und pharmazeutischen Industrie (Katalysatoren) und der Schmuckbranche verwendet.

Palladium weist - fein verteilt auf Aluminiumoxid - außergewöhnliche katalytische Eigenschaften auf und wird in dieser Form zur Minderung der Abgase von Luftschadstoffen, wie

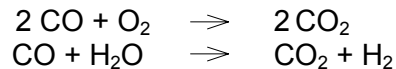
Kohlenwasserstoffe (C_yH_x), Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffoxide (NO_x) in Automobilkatalysatoren verwendet (HSDB 2000, Eschnauer 1999):

I Oxydationsvorgänge im Automobilkatalysator

Kohlenwasserstoffe (toxisch, cancerogen) werden zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt.

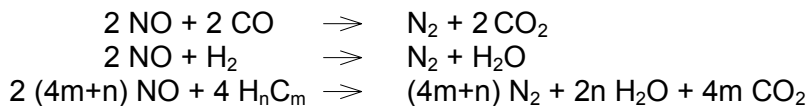


Kohlenmonoxid (toxisch) wird zu Kohlendioxid umgesetzt.



II Reduktionsvorgänge im Automobilkatalysator

Stickoxide (Lungenreizgas) werden zu Stickstoff, Wasser und Kohlendioxid umgesetzt.



Automobilkatalysatoren bestehen aus einem wabenförmig aufgebauten Keramikkörper mit einem die Oberfläche enorm vergrößernden Überzug aus Aluminiumoxid oder Kohlenstoff (wash coat), auf dem die katalytisch aktiven PGM fein verteilt werden (Abbildung 2).

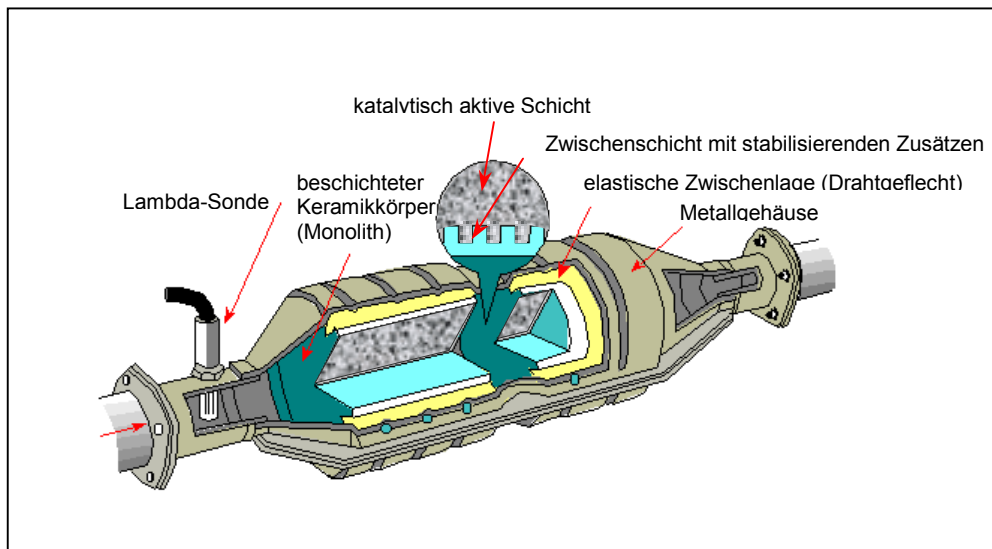


Abb. 2 Schema eines Drei-Wege-Katalysators für Ottomotoren mit Aufbau der Katalysatorschicht (RÖMPP 1995)

Die ersten Automobilkatalysatoren der 80er Jahre enthielten als katalytisch aktives Material ein platinreiches Gemisch von Platin und Rhodium. Wegen des geringeren Preises (in den Jahren 1983 bis 1993 war Palladium stets um den Faktor 3 bis 5 billiger als Platin (ABTHOFF ET AL. 1994)) wurde das Platin zunehmend durch Palladium substituiert (BEGEROW & DUNEMANN 1994/95). Während 1992 lediglich ca. 10 % (ABTHOFF ET AL. 1994) des verwend-

ten Palladiums in Automobilkatalysatoren eingesetzt wurden, betrug dieser Anteil 1997 bereits 60 %.

Abbildung 3 zeigt die im Vergleich zu anderen Anwendungsgebieten überproportionale Zunahme der Verwendung von Palladium für Automobilkatalysatoren in Westeuropa. Von 1989 bis 1997 stieg der Palladiumverbrauch in der Kfz-Branche um den Faktor 200, während der Gesamtverbrauch lediglich um den Faktor 3 zunahm (Pd-Rückgewinnungsmengen wurden dabei vernachlässigt) (KAISER ET AL. 1998). In der Schmuckindustrie ist nach GLOCKER (2001) ein rückläufiger Trend zu beobachten.

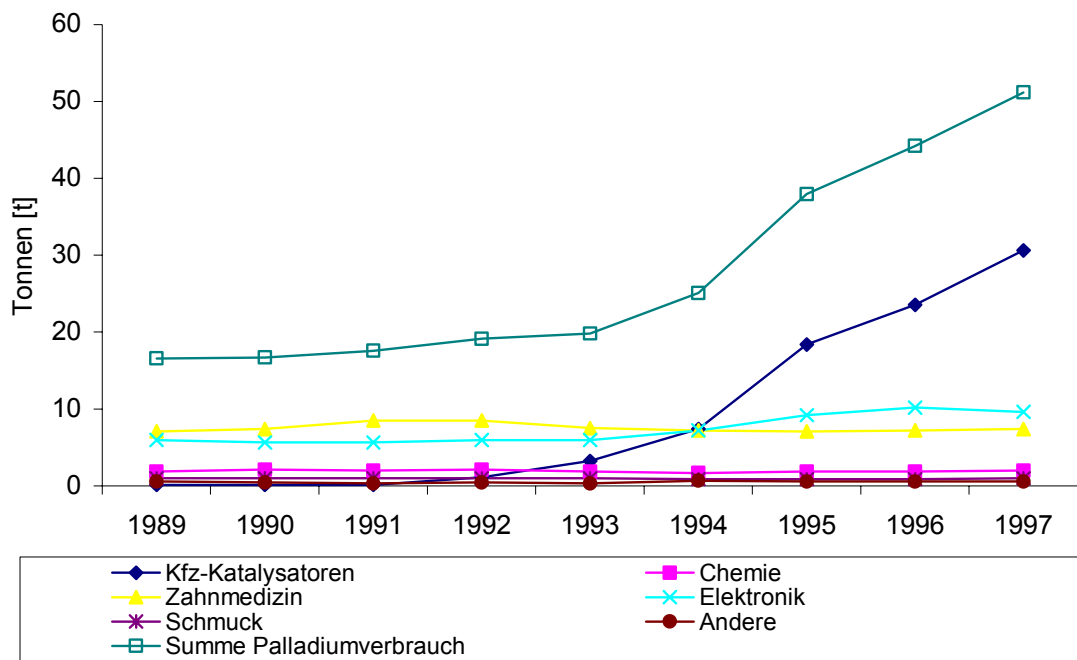


Abb. 3 Palladiumverbrauch verschiedener Branchen in Westeuropa, (KAISER ET AL. 1998)

Mitte der 90er Jahre berichteten ABTHOFF ET AL. (1994) neben dem günstigeren Preis auch über katalysatortechnische Vorteile von Palladium-Rhodium-Beschichtungen. Sie beschrieben eine erhöhte Leistungsfähigkeit, ein verbessertes Ansprungsverhalten sowie weniger NO_x -Emissionen gegenüber Platin-Rhodiumsystemen.

Obwohl bereits seit 1989 Palladium-Rhodium-Katalysatoren angeboten wurden, gestaltete sich die Entwicklung bis zum Serieneinsatz schwierig. Die hohe Vergiftungsanfälligkeit (Verlust der katalytischen Aktivität durch Fremdstoffe) des Palladiums, welche durch die poröse Struktur der Palladiumkristalle und die geringere Beständigkeit gegen Oxidation verursacht wurde, musste durch veränderte Herstellungsverfahren und Änderungen am wash-coat überwunden werden (DOMESLE 1996, ABTHOFF ET AL. 1994). Erst 1994 kam bei Mercedes-Benz in der E-Klasse ein Vierzylindermotor mit Palladium-Rhodiumkatalysatoren zum Einsatz (ABTHOFF ET AL. 1994). Technisch sind sowohl Platin als auch Palladium für Automobilkatalysatoren geeignet. Die Wahl der Metalle für die Beschichtung von Katalysatoren dürfte daher letztendlich vom Weltmarktpreis bestimmt werden.

2.1 Entstehung und Zusammensetzung

Der Dreiwegekatalysator besteht aus einem Monolithen (wabenförmig aufgebauten Keramikkörper), der zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche mit Aluminiumoxid überzogen ist. Auf diesem Aluminiumoxidüberzug werden katalytisch aktive Platingruppenmetalle fein verteilt.

Beim Fahrbetrieb auftretende erhebliche Schwankungen der Reaktionsbedingungen im Katalysator sowie thermische und mechanische Materialbeanspruchungen (höhere Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitswechsel, Erschütterungen) bewirken die Emission von **groben wash-coat-Partikeln**, belegt mit metallischen Palladiumkristallen.

Darüber hinaus werden durch den Fahrbetrieb nicht aus dem wash-coat stammende **aerosolfähige Partikel**, die eine direkte inhalative Wirkung auf den Menschen entfalten können, emittiert. Die äußerst kleinen Korngrößen (nm – Bereich) scheinen die Reaktivität der Platingruppenmetalle zu begünstigen. Offenbar werden in diesen Dimensionen die physikalischen Kenngrößen (z.B. Schmelztemperatur) eine Funktion der Korngröße (SCHÄFER 1998). Dies unterstützt die für Platin getroffene Annahme von LOOSE & SCHLÖGL (1996) sowie RÜHLE & SCHLÖGL (1996), dass sich die PGM durch die hohen Abgastemperaturen verflüchtigen (durch Oxydation oder Reaktion mit Halogenen) und auf feinen Partikeln im Abgasstrom unter reduzierenden Bedingungen abscheiden.

Jahrelang dominierte der klassische Platin-Rhodium-Katalysator. Es wurden Pt und Rh im Verhältnis 5 : 1 in einer Gesamtmenge von etwa 1,5 g/l Hubraum verwendet. Von der Industrie waren bisher kaum detaillierte Informationen zu den PGM-Gehalten in Drei-Wege-Katalysatoren erhältlich. MANGELSDORF ET AL. (1999) berichten über den Einsatz von Palladium in Automobilkatalysatoren ab 1993 und KAISER ET AL. (1998) ab 1995. Nach ZEREINI & URBAN (2000) und CLAUS ET AL. (1999) enthalten die derzeit von der Industrie angebotenen Drei-Wege-Katalysatoren auf der Basis von Palladium und Rhodium Palladium-Gehalte zwischen 1,5 und 5 g/l Hubraum, wobei das Pd/Rh-Verhältnis 5 : 1 beträgt. Das bedeutet bis ca. 4 mal mehr katalytisch aktives Metall an Pd und Rh als beim Platinkatalysator. Im November 1999 berichteten auch die VDI-Nachrichten, dass neue Automobilkatalysatoren bis zu fünf Gramm Palladium enthalten können (VDI, 1999).

SURES & ZIMMERMANN (2000) zitieren persönliche Mitteilungen von Katalysatorherstellern, denen zufolge neuerdings hauptsächlich Palladium (bis zu 90 %) als aktive Substanz verwendet wird.

Folgende Zusammensetzungen (Tabelle 1) wurden von den Herstellern für Katalysatormaterial (persönliche Mitteilung) angegeben, das für Bioverfügbarkeitsstudien (SURES & ZIMMERMANN 2000) Verwendung fand:

Tabelle 1 Zusammensetzungen von Automobilkatalysatormaterial nach SURES & Zimmermann (2000)

	Platin in Masse%	Rhodium in Masse%	Palladium in Masse%
Engelhard	0,036	-	0,498
Engelhard	-	0,036	0,498
Degussa	0,236	0,047	-
Degussa	-	0,047	0,236

In einer umfassenden Übersicht über PGM-Expositionen geben HELMERS ET AL. (1998) ein Verhältnis von Platin zu Palladium zwischen 5 und 10 bei den meisten Untersuchungen in verschiedenen Umweltmatrices an. In Frankfurt am Main wurde 1994 in Tunnelstaub ein

Pt/Pd-Verhältnis von 3 :1 und in Parkhausstaub ein Pt/Pd-Verhältnis von 2,2 :1 festgestellt (BEYER ET AL. 1999). Aus einer Untersuchung zur Verteilung und Konzentration von Platin, Rhodium und Palladium in Umweltmaterialien ermittelten CLAUS ET AL. (1999) ein durchschnittliches Rh/Pd-Verhältnis von 6:1. Insgesamt streuen die aus Expositionsdaten ermittelten Verhältnisse der PGM untereinander sehr stark. Dies hat neben der Verwendung unterschiedlicher Platingruppenmetalle auch analytische (z.B. Probennahme, Methodik) und umweltchemische (unterschiedliche Verfrachtung der Platingruppenmetalle) Ursachen. Ein Rückschluss auf die Zusammensetzung des katalytisch aktiven Materials im Katalysator ist deshalb aus den Expositionsdaten nicht möglich.

Hauptlieferant für Palladium mit 65 % der jährlich geförderten globalen Menge ist Russland. Die instabile politische Situation in Russland hat in der Vergangenheit bereits zu Liefer-schwierigkeiten geführt, weshalb sich deutsche Katalysatorhersteller aus Gründen der Planungssicherheit und Preisstabilität auch wieder auf den Kauf von südafrikanischem Platin konzentrieren (VDI 1999).

2.2 Löslichkeit

Zur Einschätzung der Umweltrelevanz und der daraus resultierenden Risikoabschätzung von verkehrsbedingtem Palladium muss u.a. dessen Wasserlöslichkeit in verschiedenen Umweltmedien betrachtet werden.

Die Elemente der Platingruppenmetalle ordnen sich in der elektrochemischen Spannungsreihe nach ihren Standardpotentialen gegen die Normalwasserstoffelektrode

$Ru < Rh < Pd < Ir < Pt$ (MILAZZO & CAROLI, 1978).

Formal nimmt der edle Charakter der Elemente hier vom Ruthenium zum Platin zu. Nanokristalline Metalle besitzen aber vom Kernmaterial verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften. Bei wachsendem Verhältnis von Oberfläche : Volumen infolge sinkender Partikelgröße können Änderungen im Redoxpotential vermutet werden. Der Einfluss von Liganden auf die Erniedrigung des Oxidationspotentials ist bekannt und erwiesen. Die durch das Redoxpotential beschriebene Löslichkeit wird ganz wesentlich durch Komplexbildungsreaktionen überlagert werden. Insofern lässt sich hier bestenfalls die Tendenz zu besserer Löslichkeit von Platin zum Ruthenium postulieren (ABBAS ET AL. 1998).

ECKHARDT & SCHÄFER (1999) kamen durch ihre Untersuchungen zur Klärung des Boden-Pflanzen-Transfers von Kfz-emittierten PGM darüber hinaus zu der bereits bekannten Erkenntnis (NACHTIGALL ET AL. 1996), dass die Löslichkeit der metallisch oder oxidisch vorliegenden Edelmetalle in erster Linie mit der Partikelgröße korreliert.

Die Wasserlöslichkeit von verkehrsbürtigem Platin im Tunnelstaub lag bei 3,9 % (SCHRAMEL & LUSTIG 1996). Entsprechende Lösungsuntersuchungen zum Palladium fehlen noch.

BEYER ET AL. (1999) kamen nach Auswertung verschiedener Forschungsarbeiten hinsichtlich der Verhältnisse von Platin zu Palladium zu der Annahme, dass Pd am Boden wesentlich schneller mit dem Regenwasser weggespült wird als Pt.

Auch CLAUS ET AL. (1999) stellten bei ihren Untersuchungen zu Verteilung und Konzentration von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmedien fest, dass sich das Verhalten von emittierten Pd-Partikeln aufgrund der stärkeren chemischen Mobilität deutlich von dem der Pt- und Rh-Partikel unterscheidet. Mit zunehmendem aquatischen Einfluss und Transportweg wurden höhere Konzentrationen an gelöstem Palladium und damit eine höhere Löslichkeit gegenüber Pt und Rh nachgewiesen.

SKERSTUPP & URBAN (1999) analysierten die chemischen Prozesse der PGM auf dem Trägermaterial unter Bodenverhältnissen anhand des Modellsystems Automobilkatalysator – Huminsäure. In diesem Zusammenhang vermuten die Autoren, dass Pd^0 sofort unter Bildung oxidierter Spezies auf der Trägermaterialoberfläche in Lösung geht, während Pt^0 unter Bildung von Pt^{4+} mit der Huminsäure oder dem Katalysatorträgermaterial komplexiert wird und auf dem Träger verbleibt.

Durch verschiedene Forschungsprojekte (BEYER ET AL. 1999, CLAUS ET AL. 1999, SKERSTUPP & URBAN 1999) verdichtet sich die Annahme, dass emittierte Pd-Partikel aus Automobilkatalysatoren eine höhere Wasserlöslichkeit und chemische Mobilität besitzen und demzufolge insgesamt höhere Konzentrationen an gelöstem Palladium in den Umweltmedien im Vergleich zu Pt und Rh zu erwarten sind.

2.3 Korngrößenverteilung

Untersuchungen zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Palladiumemissionen und demzufolge der Korngrößenverteilung aus Automobilkatalysatoren liegen bisher kaum vor. Aufgrund dieser Defizite sind lediglich Analogieschlüsse anhand von Platin/Rhodium möglich.

In Analogie zu den Platinemissionen kann angenommen werden, dass es sich bei den katalysatorbedingten Palladiumemissionen hauptsächlich um sehr fein verteilte metallische und in geringem Umfang oxidierte Palladiumpartikel handelt, die auf zum Teil alveolengängigen Aluminiumoxidpartikeln haften (MANGELSDORF ET AL. 1999).

Die Partikelgrößen der PGM-Emissionen werden primär durch das Trägermaterial bestimmt. In ABBAS ET AL. (1998) ergab die Auswertung der Literatur Anteile von Platin in der einatembaren Fraktion ($< 10 \mu\text{m}$) von rund 30 % bei neuen und von etwa 50 % bei gealterten Katalysatoren. Welcher Anteil der Gesamtemission in Form grober Partikel durch mechanischen Abrieb freigesetzt wird, kann auf Grund fehlender Daten derzeit nicht angegeben werden.

In Motorstandversuchen (140 km/h) mit nachgeschaltetem Impaktor (Gerät zur Korngrößenbestimmung in Stäuben u.a.) verwendeten LÜDKE ET AL. (1996) einen herkömmlichen Platin/Rhodium-Katalysator. Das Maximum der Platin- und Rhodiumkonzentrationen im Abgasstrom lag bei etwa **2 μm** aerodynamischem Durchmesser. Dies traf auch für das in geringen Mengen gefundene **Palladium** zu. Aufgrund der schlechten Korrelation mit Platin wollten sich die Autoren hier jedoch nicht auf den Katalysator als Quelle festlegen.

Nach Auswertung verschiedener Forschungsarbeiten vermuten BEYER ET AL. (1999), dass sich Pd überwiegend im Schwebstaub anreichern könnte.

ZEREINI & URBAN (2000) fanden eine Anreicherung von Platin und Rhodium (75% bzw. 95% der Gesamtmenge) im Schwebstaub hauptsächlich in der Staubfraktion $> 2,1 \mu\text{m}$ (coarse mode), mit einem Maximum bei **4,7 – 5,8 μm** . Dementsprechend waren rechnerisch 25 % der Platin- und 5 % der Rhodium-haltigen Partikel kleiner als $2,1 \mu\text{m}$ (fine mode). In diesen 25 % Platin-haltiger Partikel sind 17 % enthalten, die in der Fraktion $< 0,43 \mu\text{m}$ vorlagen, d.h. im Übergangsbereich zum Ultrafeinstaub (30 – 50 nm, LAI (1999)). Unklar bleibt, ob die PGM überwiegend auf sehr feinen Teilchen emittiert werden und sich anschließend zu größeren Partikeln zusammenlagern, oder von vorn herein in diesem breiten Korngrößenspektrum anfallen. Auffällig bleibt der hohe Anteil von Platin in den ultrafeinen Partikeln.

Verkehrsnähe Untersuchungen von Platin im Schwebstaub in München (DIETL ET. AL 1998) ergaben immerhin etwa halb so hohe Platin-Konzentrationen in der feineren Staubfraktion $< 2,5 \mu\text{m}$ (Median 3,9 pg/m^3) wie in der Fraktion $2,5 – 10 \mu\text{m}$ (Median 8 pg/m^3) (Abbildung 4).

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass auch die Palladiumemissionen in Form sehr feiner Teilchen ($\leq 2 \mu\text{m}$) erfolgen und im Schwebstaub zum erheblichen Teil in der alveolengängigen Fraktion $< 4 \mu\text{m}$ vorliegen.

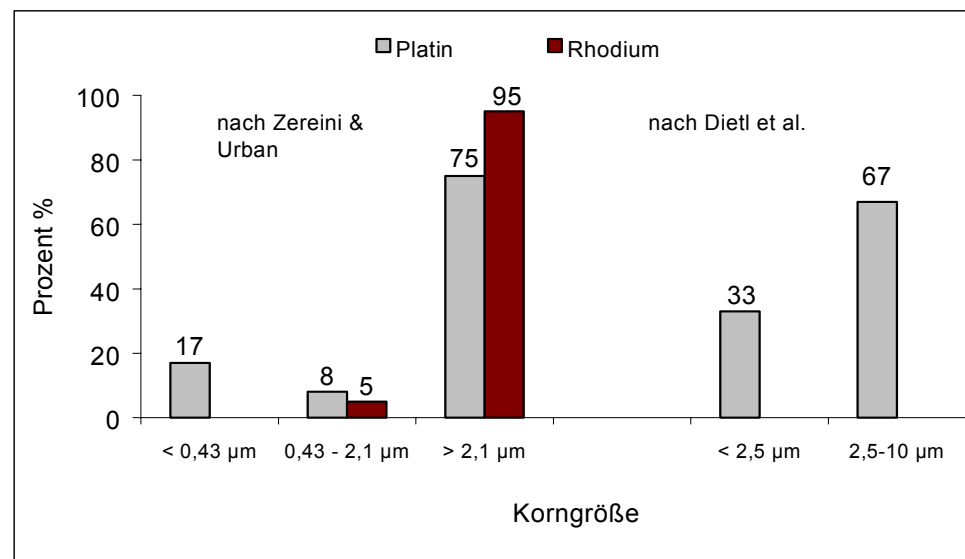


Abb. 4 Anteil von Pt und Rh in Schwebstaubpartikeln verschiedener Korngrößen (ZEREINI & URBAN 2000), (DIETL ET AL. 1998)
Der Anteil von Rhodium in der Ultrafeinstaubfraktion ($< 0,43 \mu\text{m}$) wurde von den Autoren nicht angegeben!

2.4 Emissionsraten

Trotz des seit 1993 zunehmenden Einsatzes (MANGELSDORF ET AL. 1999) von Palladium in Automobilkatalysatoren liegen bis zum heutigen Zeitpunkt kaum Daten zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Palladiumemissionen vor.

Motorstandversuche zur Bestimmung der Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren ergaben, dass mit steigender Geschwindigkeit und Abgastemperatur die Platinemissionen zunehmen (ARTELT ET AL. 1999). Als weitere Einflussfaktoren auf die Emissionsrate werden das Alter und der Zustand des Katalysators, das Wetter (Frost, Spritzwasser), der Zustand der Aufhängung der Auspuffanlage, mechanische Einwirkungen auf das Katalysatorgehäuse (z.B. Steinschlag), der Zustand der Fahrbahnoberfläche, die Geländemorphologie sowie der verwendete Treibstoff vermutet (CLAUS ET AL. 1999).

Die Messergebnisse von Staubproben aus mehreren Parkhäusern im Stadtgebiet Frankfurt (Main) lassen darauf schließen, dass Abgaskatalysatoren auch bei Schrittempo (stop and go) und minimaler Motorleistung Platingruppenmetalle emittieren (ZEREINI & URBAN 2000). MANGELSDORF ET AL. (1999) geben als erste eine sehr ungenaue Abschätzung der Emissionsrate für Palladium mit 40 ng/km an.

Im Rahmen des europäischen CEPLACA-Projektes zur Untersuchung des Einflusses von Automobilkatalysatoren auf die Umwelt wurden in Schweden von RAUCH & MORRISON (2000) Abgasstäube gesammelt und analysiert. Die partikulären Palladiumemissionen bewegten sich zwischen 67 und 319 ng/km .

In ABBAS ET AL. (1998) wurden katalysatorbürtige PGM-Emissionsraten ausführlich diskutiert. Die Angabe einer plausiblen Emissionsrate basierte auf der Studie von CUBELIC ET AL. (1997). Die entsprechenden Emissionsraten enthält Tabelle 2. Die emittierten PGM, die als Straßenstaub sedimentiert in die Straßenentwässerung abgespült wurden, sind bei den der

Auswertung zu Grunde gelegten Bodenproben naturgemäß nicht erfasst. Die Emissionsraten in Tabelle 2 dürften deshalb die realen Verhältnisse unterschätzen.

Tabelle 2 Aus Bodenfrachten berechnete PGM-Emissionsraten (ABBAS ET AL. 1998)

	Standort 1	Standort 2	Standort 3
Platin	144 ng/km	140 ng/km	105 ng/km
Rhodium	23 ng/km	20 ng/km	19 ng/km
Palladium	15 ng/km	24 ng/km	22 ng/km
Gesamt	182 ng/km	184 ng/km	146 ng/km

Standort 1... Stuttgart Vaihingen (BAB 8 - hohes Pendleraufkommen und hohe Stauhäufigkeit, 120.000 Kfz)

Standort 2... Freiburg (BAB 31 A, 56.000 Kfz)

Standort 3... Walldorf (BAB 6 - hoher LKW-Anteil, 85.000 Kfz)

Die für die vorstehende Abschätzung verwendeten Bodenproben wurden im Sommer 1995 genommen. Ein verstärkter Einsatz von Palladium wird ab 1993 (MANGELSDORF ET AL. 1999) bzw. 1995 (KAISER ET AL. 1998) beschrieben. Daher dürften die Emissionsraten für Palladium heute deutlich höher liegen. Bei vollständiger Substitution von Platin durch Palladium sind ebenfalls Emissionsraten weit über 100 ng/km zu erwarten. Da bei Verwendung von Palladium etwa 1,5 bis 4 mal mehr katalytisch aktives Metall zum Einsatz kommt (MANGELSDORF ET AL. 1999, ZEREINI & URBAN 2000, CLAUS ET AL. 1999), sind Palladium-Emissionsraten von mindestens **150 bis 400 ng/km** zu erwarten, was mit den o.g. Ergebnissen von RAUCH & MORRISON (2000) gut übereinstimmt.

3. Verkehrsbedingte Palladiumexpositionen

Expositionsdaten zur Belastung der Umweltmedien mit Palladium liegen derzeit kaum vor. Die Datenlage ist im Hinblick auf das in der Literatur dargelegte Verhältnis von Platin zu Palladium in den verschiedenen Umweltmatrizes heterogen. Dies kann einerseits durch Palladiumquellen außerhalb der Automobilkatalysatorbranche mit starkem lokalen Einfluss verursacht sein. Andererseits bestehen auch große analytische Probleme bei der Pd-Bestimmung, weshalb publizierte Daten kritisch bewertet werden müssen (HEES ET AL. 1998).

An die analytischen Methoden zum Nachweis von Palladium in den jeweiligen Umweltkompartimenten werden hohe Anforderungen hinsichtlich Selektivität und Nachweisvermögen gestellt. Die Entwicklung von Analyseverfahren zur Bestimmung von Palladium in den verschiedenen Umweltmatrizes ist noch nicht abgeschlossen. Dies hängt zum einem mit der Tatsache zusammen, dass Palladium in der anthropogen beeinflussten Umwelt und in der Biosphäre in äußerst geringen Konzentrationen (Lithosphäre 0,4 ng/kg) vorkommt (ZEREINI & URBAN 1999) und die direkte Messung durch GF-AAS, ICP-OES oder F-AAS durch die Bestimmungsgrenzen dieser Verfahren (matrixbezogen 1, 10 und 20 µg/l) eingeschränkt ist (HELMERS ET AL. 1998). Andererseits leidet die Pd-Analyse bei spurenanalytischen Bestimmungen durch hochsensitive Methoden wie ICP-MS oder LAFS unter verschiedenen spektralen Interferenzen (Cadmium, Kupferchlorid, Zink, Zirkoniumoxid, Argon) (BEGEROW & DUNEMANN 1994/95). INAA-Palladiumanalysen werden wegen der kurzen Halbwertszeit des ¹⁰⁹Palladiumisotops gestört. Besonders das Element Brom verursacht dabei starke Interferenzen (HELMERS ET AL. 1998).

Zur Erfassung der geringen Palladium-Konzentrationen ist eine Anreicherung und Isolierung erforderlich. Dabei hat sich die klassische Methode der Nickelsulfid-Dokimasie bewährt. Sie hat die Vorteile, dass - neben einem geringen Arbeitsaufwand - alle PGM in verschiedenen Umweltmedien nebeneinander bestimmt werden können (ZEREINI & URBAN 1999). Allerdings kann bei dieser Methode das Messergebnis durch mögliche hohe Hintergrundwerte verfälscht werden (HELMERS ET AL. 1998).

SCHUSTER ET AL. (1999a) entwickelten vor dem Hintergrund der eingangs erwähnten Schwierigkeiten für die Spuren- und Ultraspurenanalyse von Palladium ein automatisches Anreicherungsverfahren, welches mit dem nachweisstarken ICP-MS gekoppelt wurde, wodurch Palladium in pg/l bzw. pg/kg-Bereichen nachgewiesen werden kann. Daneben ist die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF) nach Abtrennung und Anreicherung von Palladium in Quecksilber eine zuverlässige Bestimmungsmethode (SURES & ZIMMERMANN 2000).

Im Zusammenhang mit der Klärung der Bioverfügbarkeit wird gegenwärtig die Bestimmung einzelner Palladiumspezies über die Messung des Gesamtpalladiums hinaus immer bedeutsamer. Analytisch kann bisher nicht zwischen den verschiedenen chemischen Formen des Palladiums in den Umweltkompartimenten unterschieden werden. Vor diesem Hintergrund ist es erforderlich, die einzelnen Palladiumspezies vor der Analyse chromatographisch oder elektrophoretisch zu trennen (HEES ET AL. 1998).

Abbildung 5 gibt einen Überblick über den Eintrag von Palladium aus Automobilkatalysatoren in die Umwelt. Die aus dem Katalysator emittierten palladiumhaltigen groben Partikel werden in unmittelbarer Nähe der Straßen auf und im Boden deponiert, während die feineren Teilchen mit dem Wind in der Umwelt verbreitet werden und so direkt in die Atemluft des Menschen gelangen. Neben dem Eintrag in die terrestrische Umwelt gelangen PGM auch mit dem Regenwasserabfluss direkt in aquatische Ökosysteme und Sedimente oder über die Straßenentwässerung (fester Rückstand) in den Klärschlamm. Dieser Eintragspfad scheint für Palladium aufgrund seiner höheren Mobilität gegenüber den anderen PGM von besonderer Bedeutung zu sein (CLAUS ET AL. 1999). Der Kontakt mit der Biosphäre erfolgt im Boden und in Gewässern und erreicht letztendlich über die Nahrungskette den Menschen (Zereini & Urban 2000, SURES & ZIMMERMANN 2000).

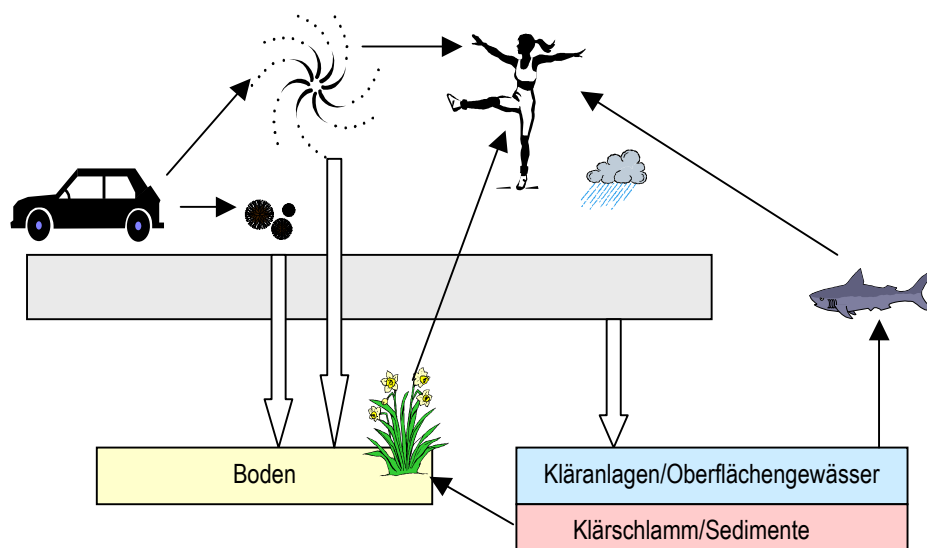


Abb. 5 Eintrag von Palladium aus Automobilkatalysatoren in die Umwelt

Im unmittelbaren Straßenbereich werden Palladiumkonzentrationen im µg/kg-Bereich (Tabelle 3) beobachtet.

Tabelle 3 Konzentration von Pd in einzelnen Probengruppen in µg/kg im unmittelbaren Straßenbereich (nach verschiedenen Autoren)

	Kehrgut	Einlauf- körbe	Bankettschälgut	Ablauf- rinnen	Seiten- graben	Wasser- graben
Literaturstelle:	Mittelstreifenbereich Bundesautobahn		Unmittelbarer Fahrbahnrand		Abstand Fahrbahn > 1,5 m	zur Abstand Fahrbahn bis 350 m
CLAUS ET AL. (1999)	9 – 53	9 - 51	4 – 9	3 - 4	1 - 3	1 – 5
Dirksen ET AL. (1999)			3 – 11 1 – 40			
RANKENBURG & ZEREINI (1999)			< NWG – 0,013			
ECKHARDT & SCHÄFER (1999)			6			

3.1 Immissionskonzentrationen

Wenn Platin im Katalysator vollständig oder in Teilen durch Palladium ersetzt wird, sind im **Abgasstrom** in der lungengängigen Fraktion Palladiumkonzentrationen mindestens in der Höhe zu erwarten, wie sie von LÜDKE ET AL. (1996) in Motorstandversuchen (140 km/h) für Platin (120 ng/m³, Fraktion ≤ 3,45 µm) festgestellt wurden.

In ABBAS ET AL. (1998) wurden die bis Mitte der 90er Jahre **publizierten Immissionskonzentrationen** aufgeführt.

Aus dem Land Thüringen lagen damals bereits erste Messbefunde (ABBAS ET AL. 1998) von einer Verkehrsmessstelle vor, die weiter fortgeschrieben wurden (REISCHL 2000). 1996 wurden 9 – 25 pg/m³ Palladium im Schwebstaub gemessen. Ein Jahr später, 1997, stiegen die Messwerte auf das 2 – 3-fache (18 – 70 pg/m³) an und blieben danach bis 2000 in diesem Bereich konstant. Die von SCHUSTER ET AL. (1999a) in Berliner Schwebstaubproben der Fraktion 0,1 – 15 µm ermittelten Palladiumgehalte von 2,90 - 54,60 pg/m³ liegen in der gleichen Größenordnung (Abbildung 7).

Im Land Brandenburg wurden die Palladiumimmissionen im Herbst 2000 einen Monat lang an einer und von Juli bis Oktober 2001 an 3 verkehrsnahen Messstellen untersucht. Der infolge hoher und stark streuender Filterblindwerte wenig belastbare Mittelwert der 10 Proben aus dem Jahre 2000 betrug 2,7 pg/m³. Die Messergebnisse aus 2001 bewegen sich zwischen 2,41 – 75,2 pg/m³ und sind durch optimiertes Filtermaterial sowie höhere Probenanzahl (20 Proben) belastbarer und mit den Befunden aus 2000 aber nur bedingt vergleichbar. Auf jeden Fall ist ein deutlicher Anstieg des Mittelwertes auf 16,61 pg/m³ gegenüber 2000 festzustellen. Das Verhältnis zu den anderen PGM lag für Pt/Rh katalysatortypisch bei 5 : 1 (2000) bzw. 6 : 1 (2001) und für Pt/Pd bei 3,7 : 1 (2000) bzw. 2,3 : 1 (2001) (LUA 2000), LUA 2001).

HEES ET AL. (1998) zitieren unveröffentlichte Messwerte in urbanen **Schwebstaubproben** von Schwarzer aus dem Jahre 1998, die zwischen 50 und 590 µg/kg Palladium liegen.

Geht man von Feinstaubkonzentrationen (PM-10) bis $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wie sie Mitte der 90er Jahre am Düsseldorfer Verkehrsknotenpunkt Mörsenbroicher Ei gemessen wurden (MURL 1999) aus, würden sich rechnerisch 3 bis $35 \text{ pg}/\text{m}^3$ Palladium in der Luft ergeben.

Die Daten zu Palladiumgehalten in Berliner Schwebstaubproben von SCHUSTER ET AL. (1999a) liegen in vergleichbarer Höhe (Abbildung 6).

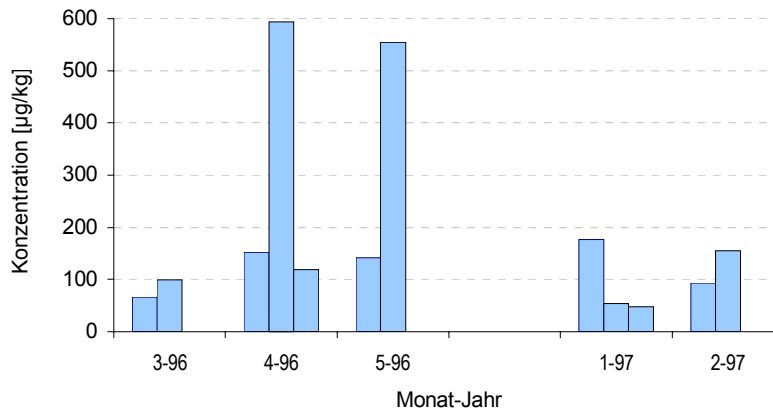


Abb. 6 Palladiumgehalte in Berliner Schwebstaubproben (SCHUSTER ET AL. 1999a)

Zur Palladiumbelastung von **deponierten Stäuben** im Straßenbereich liegt mehr Datenmaterial vor.

Untersuchungen von Schuster aus dem Jahre 1994, zitiert in BEGEROW & DUNEMANN (1994/95), ergaben im Staub verkehrsbelasteter Straßen bis zu $3 \mu\text{g}/\text{kg}$ Palladium. Straßenstaub am Rand einer Autobahn (Pforzheim) war 1994 mit $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ Palladium belastet (PUCHELT ET AL. 1995). 1999 wurden im **Straßenstaub** an einem innerstädtischen Verkehrsknotenpunkt Palladiumgehalte von $16,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ und $21,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ an einer Umgehungsstraße in Karlsruhe gemessen (SURES & ZIMMERMANN 2000, SURES ET AL. 2000). Danach werden Gehalte an Palladium in Stäuben an stark befahrenen Straßen von $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ als normal eingeschätzt. Für **Tunnelstäube** geben SCHUSTER ET AL. (1999a) im Jahre 1994 $13,5 - 113,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ und im Jahre 1997/98 $33 - 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ an.

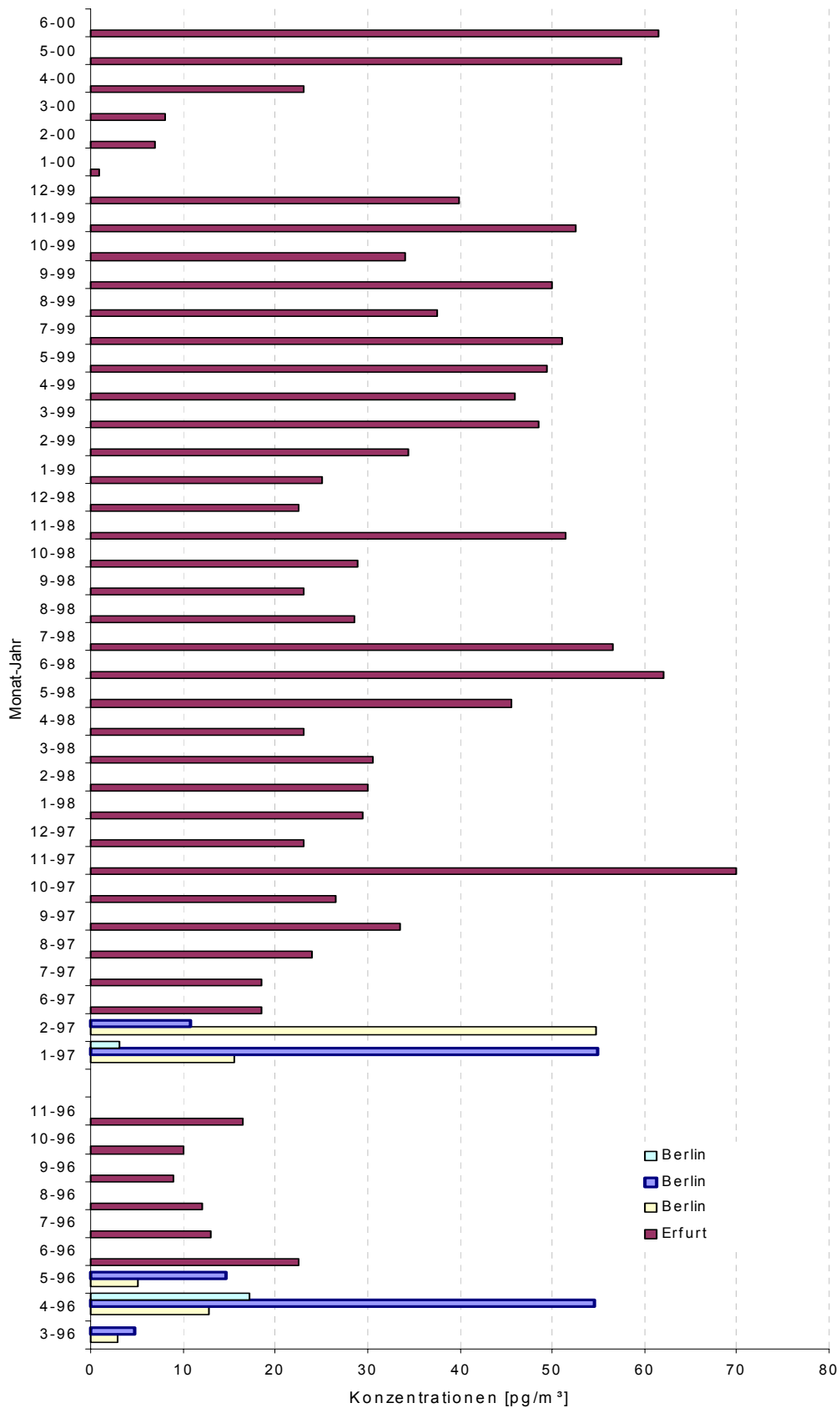


Abb. 7 Palladium im Schwebstaub in Erfurt und Berlin

HELMERS ET AL. (1998) geben die Messergebnisse verschiedener Autoren von Palladium in Straßenstäuben wieder. US-amerikanische Befunde aus den 80er Jahren, als Palladium in großem Umfang in Pelletkatalysatoren verwendet wurde, ergaben im Mittel 150 µg/kg. In der Nähe von deutschen Autobahnen fanden Zereini und Schäfer 1995 neben einem Extremwert von 2495 µg/kg Straßenstaubkonzentrationen von 10 µg/kg. In städtischem Staub wurden von Zereini 601 µg/kg¹ und 5 µg/kg¹ gefunden. Für die teilweise sehr hohen Werte sind, sofern keine methodischen Schwächen vorliegen, andere Quellen als der Automobilkatalysator (z.B. edelmetallverarbeitende Industrie) verantwortlich zu machen. In eigenen Versuchen mit verbesserter Analytik fand Helmers 1994 in Münchener Tunnelstaub 20 µg/kg Palladium. Das Verhältnis Platin/Palladium stand mit 9,5 im Einklang mit Ergebnissen von Gras, teilweise von Böden und mit städtischen wie auch Autobahnstäuben. In Abbildung 8 sind die Depositionsmessbefunde dem Probenahmezeitpunkt zugeordnet. Ein Trend lässt sich bisher nicht erkennen.

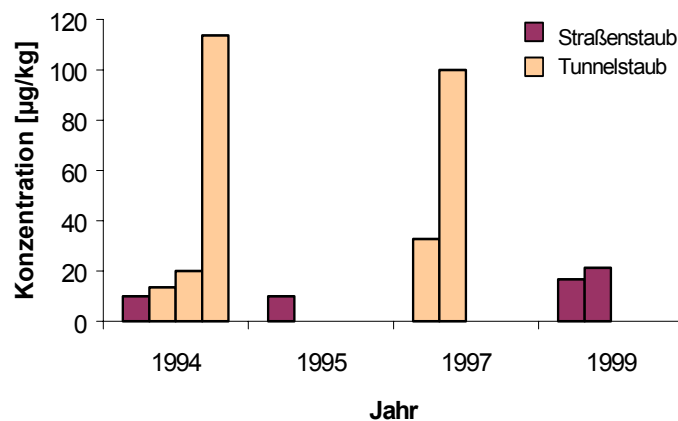


Abb. 8 Palladiumgehalte in Staubdepositionen (nach verschiedenen Autoren)

Ein Vergleich mit japanischem Referenz-tunnelstaub (NIES 8) ergibt nach Matrixkorrektur 2,3-fach höhere Gehalte in dem japanischen Untersuchungsmaterial. Da in Japan bereits seit den 70er Jahren Palladiumkatalysatoren verwendet werden, erlaubt dies einen vorsichtigen Ausblick auf künftig in Mitteleuropa zu erwartende Palladiumdepositionen. In den japanischen Tunnelstaubproben fanden sich immerhin bis zu 300 µg/kg Palladium (HEES ET AL. 1998).

In **Regenproben** aus Stuttgart wurde 1996 die Nachweisgrenze für Palladium von 5 ng/l unterschritten HELMERS ET AL. (1998).

3.2 Bodenbelastungen

Geogene Bodenhintergrundwerte für Palladium sollen laut HELMERS ET AL. (1998) und ZEREINI & URBAN (1999) bei 0,4 µg/kg liegen.

Im Ergebnis einer umfassenden Literaturstudie zu PGM-Expositionen geben HELMERS ET AL. (1998) einen Überblick zu Palladiumkonzentrationen, die von verschiedenen Arbeitsgruppen in Böden in der Nähe von Autobahnen bestimmt wurden. So ergaben die Messungen von

¹ Zeitpunkt der Probenahme nicht bekannt

Zereini zwischen 1990 und 1994 im Mittel 5 µg/kg bzw. 2 µg/kg, von Cubelic im Jahr 1995 bis max. 19 µg/kg und von Heinrich 6,6 µg/kg (Zeitpunkt der Probenahme unbekannt).

ZEREINI ET AL. (1993) geben die Bodenbelastungen in unmittelbarer Nähe einer Autobahn mit < 2 µg/kg Palladium in der obersten Bodenschicht (20 cm) an.

Auch wird vermutet, dass sich etwa 90 % der Platingruppenmetalle (PGM) im Boden innerhalb von 4 Metern neben der Autobahn ablagern und nach 10 Metern die Hintergrundwerte erreicht werden (ZEREINI & URBAN 2000, RANKENBURG & ZEREINI 1999). Bei Auswertung der Daten von CUBELIC ET AL. (1997) kommt man zu dem Fazit, dass die laterale Mobilität von Palladium gering ist. Die von HELMERS ET AL. (1998) zusammengestellten Untersuchungen von Palladium im Boden ergeben eine ausgeprägte Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Entfernung von der Straße. Die überwiegende Menge an Palladium sollte demzufolge in einem 2 – 5 m breiten Streifen neben der Straße abgelagert werden, was im Einklang mit Untersuchungen im Grasaufwuchs steht.

In einer Entfernung bis 1,5 m vom Fahrbahnrand der Autobahn bei Pforzheim waren die Rhodiumkonzentrationen höher als die des Palladiums, danach kehrte sich das Verhältnis um. Dies ist ein Hinweis, dass ab 1,5 m Entfernung die PGM-Einträge aus dem Verkehr zunehmend von der geogenen/anthropogenen Vorbelastung, die beim Palladium höher ist als beim Rhodium, überlagert werden PUCHELT ET AL. (1995).

Bei der Bewertung der Bodenbelastung muss allerdings die Sonderstellung des Palladiums berücksichtigt werden. So wurden bei Untersuchungen eines in unmittelbarer Nähe einer Autobahn befindlichen Wassergrabens, der nur durch Oberflächenwasser der Autobahn und angrenzender Gebiete sowie Grundwasser gespeist wird und ohne Ablauf endet, ungewöhnlich hohe Pd-Werte gefunden (CLAUS ET AL. 1999). SKERSTUPP & URBAN (1999) beobachteten ebenfalls derartige Effekte bei ihren Forschungen zu chemischen Prozessen der PGM im Boden. Auch in Sedimentkernen eines Versickerbeckens an der Bundesautobahn A 3 wurden Palladiumgehalte bis zu 35 µg/kg gemessen (zitiert in SURES & ZIMMERMANN 2000).

Im Falle des Palladiums scheint nicht, wie bei Platin oder Rhodium, der Hauptanteil der Emissionen im straßennahen Boden deponiert, sondern in erheblichem Maße durch das Transportmittel Regenwasser nach Deposition großflächig verteilt zu werden.

3.3 Bioindikations- und Humanbiomonitoringbefunde

Bioindikationsbefunde geben oft wichtige Hinweise bei der Expositionsermittlung und –bewertung. Vor diesem Hintergrund wurden Baumrindenproben aus verschiedenen englischen Gebieten (Hintergrund-, städtische, Industriegebiete) bezüglich der Palladiumgehalte untersucht. Die Messungen an verkehrsfernen Standorten ergaben Palladium-Gehalte von 1,6 bis 1,9 µg/kg und an einer verkehrsnahen Stelle von 3,2 µg/kg (BECKER ET AL. 2000).

In Baden-Württemberg wurde die Anreicherung von PGM/Palladium in einer Pilotstudie mit **standardisierten Graskulturen** nach VDI gemessen. Die Kulturen wurden im Sommer **1999** am Rand der Autobahn A 5 exponiert und anschließend auf die akkumulierten Metalle analysiert. Die Position der Kulturen umfasste einen engen räumlichen Ausschnitt (3 m breit, 2,5 m hoch) einer Transekte durch die Autobahntrasse in Lee der Hauptwindrichtung. Obwohl Palladium erst seit wenigen Jahren in Automobilkatalysatoren verwendet wird, erreichte es mit **2 – 3 µg/kg** schon ca. ein Drittel bis die Hälfte der Platinkonzentrationen in der Grasmatrix. Vor einer Lärmschutzwand ergaben sich Unterschiede in der räumlichen Verteilung zwischen Platin und Palladium gegenüber der Messung auf freier Strecke. Palladium nahm vor der Wand nicht mit der Entfernung zum Straßenrand ab. Unter dem Vorbehalt der Vorläufig-

keit dieser Ergebnisse schließen die Autoren daraus auf eine größere Mobilität des Palladiums (UMWELTDATEN 2000).

HELMERS ET AL. (1998) zitieren Befunde im **Grasaufwuchs** von Schäfer aus dem Jahre **1995**. In der Nähe einer Autobahn wurden **0,6 µg/kg** Palladium gefunden. Für die Palladiumgehalte eigener Untersuchungen geben HELMERS ET AL. (1998) Werte **< 0,5 µg/kg** (Grasaufwuchs, 100.000 Autos pro Tag, 20 und 50 cm neben der Autobahn, 1992/94/95) an.

SONNTAG ET AL. (2000) berichten über die Untersuchung von Platingruppenmetallen in **parasitischen Würmern** von Fischen. In ersten Ergebnissen konnte am Beispiel von Platin und Rhodium gezeigt werden, dass Acanthocephalen (Nematoden) Platingruppenmetalle in großer Menge anreichern, was die Bedeutung derartiger Endoparasiten als Bioindikatoren unterstreicht. Für Palladium liegen noch keine Ergebnisse vor.

Bei **Blutuntersuchungen** zur Bestimmung von Basiskonzentrationen in der kalifornischen Bevölkerung vor Einführung des Automobilkatalysators wurde im Gegensatz zum Platin kein Palladium gefunden (JOHNSON ET AL. 1975, zitiert in FARAGO & PARSONS 1994).

Bei Untersuchungen zum Wirkungskataster in Nordrhein-Westfalen wurden im **Morgenurin** von Kindern mittels Magnetsektor-ICP-MS die Konzentrationen von Palladium (Bestimmungsgrenze 0,17 ng/l) bestimmt. Bei insgesamt 261 Proben ergab sich ein geometrischer Mittelwert von 33 ng/l Urin, wobei 4 Messwerte über 100 ng/l lagen. Die Palladiumkonzentrationen im Urin ließen für den Untersuchungszeitraum (1996/97) im Gegensatz zum Platin keinen Einfluss der Verkehrsexposition erkennen (MURL 1999). Ältere Untersuchungen aus Norditalien im Jahre 1990 zeigten eine durchschnittliche Palladiumbelastung gesunder Menschen von weniger als 0,4 µg/l Blut. In der Bundesrepublik soll zur Einschätzung von Belastungen 1 µg/l Blut als höchster Normalwert angenommen werden (DAUNDERER 1993).

3.4 Klärschlammbelastungen

Unter der Annahme, dass ein erheblicher Teil des aus dem Automobilkatalysator emittierten Palladiums über die Straßenentwässerung den Oberflächengewässern und den Kläranlagen zugeführt wird, scheint der Eintragspfad Klärschlamm bei diesem PGM bedeutsam.

HELMERS ET AL. (1998) zitieren Palladium-Werte von Lottermoser aus 31 deutschen Städten, in deren Klärschlamm im Mittel 260 µg/kg TS (38 bis 1000 µg/kg) Pd gefunden wurden. Sehr hohe Werte, wie z.B. 4,7 mg/kg in Pforzheim, können auf die ansässige Schmuckindustrie zurückgeführt werden. Schlämme in der Nähe von Autobahnen (Zereini) ergaben Palladiumgehalte unter 1 µg/kg bzw. 6 µg/kg. In eigenen Analysen fand Helmers in Rückstellproben von Klärschlammasche aus der Kläranlage Stuttgart drei Belastungsebenen: 1972, 1974 bis 1982 und 1984 bis 1994. Dabei stiegen die Palladiumgehalte im Klärschlamm besonders nach 1981, d.h. 5 Jahre vor Einführung des Automobilkatalysators, stark an und müssen deshalb anderen Quellen zugeschrieben werden. Da ab 1982 silberhaltige Dentallierungen wegen zahnmedizinischer Probleme durch Palladium-Basislegierungen ersetzt wurden und bis 1994 kein weiterer signifikanter Anstieg feststellbar war, kann der Anstieg der Pd-Gehalte im Klärschlamm ziemlich sicher (parallele Abnahme der Silbergehalte im Klärschlamm) dem steigenden Verbrauch im Dentalsektor zugeschrieben werden (SCHUSTER ET AL. 1999a). Abbildung 9 zeigt die Korrelation von steigenden Pd-Gehalten im Klärschlamm mit dem zunehmenden Verbrauch im Dentalbereich. Die aus den Automobilkatalysatoren stammenden Pd-Gehalte im Klärschlamm dürften nach dem gegenwärtigen Er-

kenntnisstand **höchstens** den $\mu\text{g/kg}$ -Bereich² erreichen und werden durch die Belastung aus anderen Bereichen (Dentalbereich, Schmuckindustrie) überlagert.

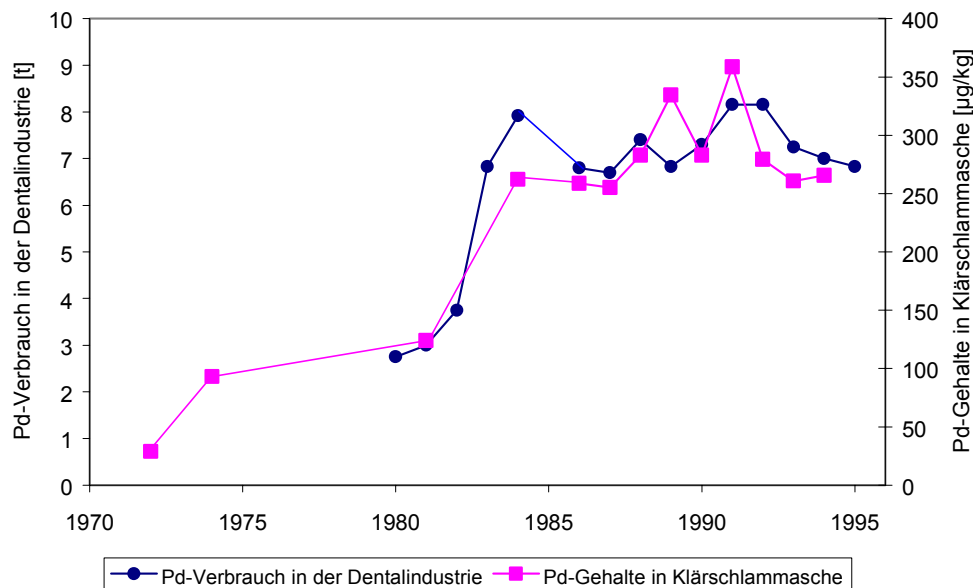


Abb. 9 Gegenüberstellung Pd-Klärschlammbelastungen und Einsatz in der Dentalindustrie (SCHUSTER ET AL. 1999a)

4. Wirkungen von verkehrsbürtigem Palladium

4.1 Schutzgut Mensch

4.1.1 Allgemeine Wirkungsweise von Palladium

Aufgrund der Fähigkeit von Palladiumionen, Komplexe zu bilden, können sie Aminosäuren, Proteine, DNA und andere Makromoleküle binden und so verschiedenste Wirkungen in biologischen Systemen auslösen (KELLER ET AL. 1998). Löslichkeit und Struktur der Palladiumverbindungen wirken sich sowohl auf das Verhalten im Organismus als auch auf die Toxizität aus. Die biochemischen Wirkungen von Palladium liegen neben der Hemmung zentraler Enzymsysteme und der DNA-Synthese auch in Wechselwirkungen mit der DNA und werden meist auf zweiwertige ionische Formen des Palladiums zurückgeführt (KELLER ET AL. 1998, KAISER ET AL. 1998). Als Ursache der Enzymbeeinflussung wird eine Interaktion mit Sulfhydrylgruppen bzw. der Ersatz von anderen Metallionen durch Palladium im aktiven Zentrum der Enzyme vermutet. So zeigte Palladium(II)-nitrat eine Wirkung auf die metabolisierenden Enzyme in der Leber, wodurch die Schlafdauer bei Hexobarbitalnarkose (Schlafmittelnarkose) verlängert wurde (DAUNDERER 1993). Palladium kann auch den Verbrauch von Energie durch Nerven und Muskeln beeinflussen SAX (1992) und zeigt kardiotoxische Effekte, wobei der Wirkungsmechanismus bisher unklar ist (DAUNDERER 1993).

² Diese Abschätzung wird in Punkt 5 ausführlich erläutert.

Konkrete Untersuchungen zur Wirkung von verkehrsbürtigem Palladium auf den Menschen sind gegenwärtig nicht bekannt. Nachfolgend wird über Befunde aus in vitro-Untersuchungen, Tierversuchen sowie über Wirkungsuntersuchungen von Palladiumverbindungen auf den Menschen berichtet.

4.1.2. Aufnahme und Verteilung (Toxikokinetik)

MOORE ET AL. (1974) untersuchten an Ratten nach oraler, intravenöser und intratrachealer Verabreichung von radioaktiv markiertem Palladiumchlorid die Aufnahme und Verteilung im Organismus. Dabei verblieben die höchsten Palladiummengen nach intravenöser Gabe im Rattenkörper. Die Lunge enthielt das meiste Palladium, gefolgt von den Nieren, der Milz, den Knochen und der Leber. Auch GEBEL (1999) konnte nach intravenöser Applikation von PdCl_2 in diesen Organen Palladium nachweisen. Weiterhin stellte GEBEL (1999) fest, dass sich inhalativ verabreichtes PdCl_2 überwiegend in der Lunge, den Nieren und in den Knochen verteilt. Der Hauptteil des oral oder intratracheal applizierten Palladiums wird durch den Stuhl, bei intravenöser Verabreichung durch die Niere ausgeschieden (HENSCHLER 1981). Die Ergebnisse zur Toxikokinetik des löslichen Palladiums von MOORE ET AL. (1974) zeigen eine unvollständige Aufnahme nach oraler Applikation, wobei jüngere Ratten mehr Palladium absorbieren als ältere Ratten. MOORE ET AL. (1974) ermittelten eine Absorptionsrate unter 0,5 %. GEBEL (1999) schätzt aus Tierversuchen eine orale Resorptionsrate von 1 % ab, die bei Jungtieren etwas höher ausfallen kann. Oral verabreichtes PdCl_2 reicherte sich nach Ingestion vorwiegend in Leber und Niere an und wird fast vollständig durch den Stuhl ausgeschieden (HENSCHLER 1981). Bei tragenden Tieren passiert Palladiumchlorid die Plazenta-Schranke (HENSCHLER 1981) und wird mit der Milch auf gesäugte Ratten übertragen (BRAMMERTZ & AUGTHUN 1992). DAUNDERER (1993) schätzt aus den Daten von Moore unabhängig vom Aufnahmepfad für Palladiumchlorid eine biologische Halbwertszeit von etwa 12 Tagen im Rattenkörper ab.

4.1.3. Wirkungen nach oraler Exposition

MANGELSDORF ET AL. (1999) zitieren verschiedene Untersuchungen zur Wirkung von Palladiumstaub (Korngrößen nicht angegeben) nach oraler Exposition. Trotz geringer Löslichkeit in Wasser löst sich staubförmiges Palladium in biologischen Proben durch Aminosäuren oder Peptide bis zum Faktor 100 besser auf. Die tägliche orale Aufnahme von 50 mg Pd-Puder je kg Körpergewicht über 6 Monate verzögerte die Gewichtszunahme von Ratten und führte zu Veränderungen von Blut- und Urinparametern.

Die bedeutsamste Quelle für die orale Palladiumaufnahme sind Dentallegierungen. Diese enthalten bis zu 80 % Palladium HEES ET AL. (1998).

Nach SCHUSTER ET AL. (1999b) liegen die maximalen Desorptionen von Palladium aus verschiedenen Dentallegierungen im Bereich von 0,3 – 109,7 ng/cm² pro Tag. Das bedeutet, dass bei großflächigen Implantaten täglich Palladiummengen bis in den µg – Bereich bei vermutlich geringer Resorption verschluckt werden können.

4.1.4. Wirkungen nach inhalativer Exposition

Für Wirkungen nach inhalativer Exposition ist die Korngrößenverteilung der Palladiumhaltigen Teilchen ein entscheidendes Kriterium. Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser > 15 µm werden im Bereich Nase, Rachen und Kehlkopf zurückgehalten, Partikel < 10 µm gelangen in die Bronchien, während Partikel < 4 µm (Feinstaub-Bereich) alveolengängig sind und die tiefen Lungenabschnitte erreichen (ROSNER ET AL. 1998).

Erhebliche Anteile von PGM-Emissionen (z.B. 50 % Pt, Vgl. 2.3) sind vor allem bei gealterten Katalysatoren in der einatembaren Fraktion zu erwarten.

Die Wirkung eingeatmeter fein verteilter Palladium- oder Palladiumoxid-haltiger Partikel auf den Menschen ist bisher nicht untersucht worden. Die meisten bislang durchgeführten Studien beziehen sich auf Tests mit löslichem Palladium, insbesondere PdCl_2 (MANGELSDORF ET AL. 1999).

MANGELSDORF ET AL. (1999) werteten die Literatur hinsichtlich inhalativer Wirkungen von Palladiumverbindungen aus. In einer subchronischen Inhalationsstudie an Ratten (fünf Monate, 5h/d, 5d/w) mit 5,4 bzw. 18,4 mg/m^3 Chlorpalladosamin ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) wurden dosisabhängig Effekte am Blutbild, an der Leber- und Nierenfunktion sowie veränderte Gewichte von Nieren, Herz, Lunge und Leber gefunden.

Toxikologische Daten von Tetraaminpalladiumdichlorid nach chronischer inhalativer Aufnahme bei der Ratte wurden von WIESMÜLLER (1994/95) zusammengestellt. Der NOEL (8 h) betrug 0,31 mg/m^3 und der „LOEL“ 5,4 mg/m^3 (Bezeichnung in der Originalarbeit: Schwellenkonzentration).

Sechs Monate nach einmaliger intratrachealer Applikation von 50 mg Pd-Staub wurden in der Lunge von Ratten Entzündungsreaktionen festgestellt. Darüber hinaus zeigte die histologische Untersuchung eine Lokalisation von Palladiumpartikeln in Alveolarmakrophagen (MANGELSDORF ET AL. 1999).

Zur spezifischen Wirkung katalysatorbürtiger Palladiumimmissionen gibt es in der Literatur keine Erkenntnisse. Es fehlen systematische Untersuchungen zur Wirkung der Platingruppenmetalle, insbesondere des Palladiums, als qualitativ neue Luftschadstoffe.

Anzunehmen ist, dass die Reinigungsmechanismen des oberen Atemtraktes sowie die Makrophagentätigkeit in den tieferen Lungenwegen durch den Partikelverbund Palladium/Trägermaterial gestört werden LAI (1999). MANGELSDORF ET AL. (1999) ordnen die schädlichen Partikeleffekte (gilt für Partikel allgemein) vorrangig der feinen Partikelfraktion ($< 2,5 \mu\text{m}$) zu. Als möglicher Mechanismus der Partikelwirkung werden Entzündungen in den Alveolen mit anschließender Freisetzung von Mediatoren, die die Blutgerinnung und damit die Anzahl Herz-Kreislauf-bedingter Todesfälle erhöhen, diskutiert. Eine andere Hypothese geht von Veränderungen in der Lunge, die über systemische Reaktionen die elektrische Erregbarkeit des Herzens verändern können, aus.

Nach Ablagerung sehr feiner Palladiumteilchen im pulmonalen Alveolarsystem sind bei einer relativ hohen Verweilzeit (bis zu mehreren hundert Tagen) zusätzlich verschiedene edelmetallspezifische Effekte zu berücksichtigen. Die kleinen Palladiumatome oder -ionen können beispielsweise mit Teilchen, die an der normalen Ionenpassage beteiligt sind, verwechselt werden und so Eintritt in die Lungenzellen erhalten. Die Wirkungsmöglichkeiten innerhalb der Zellen sind vielfältig. Für Platin als mit dem Palladium verwandten Metall ist bekannt, dass es die T-Zellen des Immunsystems beeinflusst (LAI 1999). Derartige Effekte müssen auch für Palladium diskutiert werden.

4.1.5 Immuntoxische und sensibilisierende Eigenschaften

Befunde aus der Arbeitsmedizin (platinverarbeitende Betriebe) deuten auf eine atemwegs-sensibilisierende Wirkung von Palladium hin (MANGELSDORF ET AL. 1999). Ein kleiner Teil der untersuchten Arbeiter zeigte im Prick-Test positive Reaktionen auf Palladiumsalze. Ein Fallbericht aus der Elektronikindustrie (Konjunktivitis, Rhinitis, Dyspnoe nach Aufenthalt an einem Pd-haltigen Elektrolysebad) unterstützt diese Befunde.

Es liegen aus einigen Studien Hinweise vor auf eine mögliche immuntoxische Wirkung von Palladium, beispielsweise bei Patienten mit dentalen Silber-Palladium-Legierungen in Form von Veränderungen der Immunglobulinkonzentration, weiterhin als immunhistologische Veränderungen der Mundschleimhaut in Reaktion auf implantierte Palladiumblättchen oder als eine Stimulation von Lymphozyten durch Palladiumchlorid. MANGELSDORF ET AL. (1999) erwähnen Palladium auch als möglichen Einflussfaktor auf Autoimmunkrankheiten.

Die Zytotoxizität (Zellschädigung) und die Immuntoxizität von zwei- und vierwertigen Palladiumverbindungen wurde von KULIG (1997) untersucht. Unter Verwendung frisch isolierter Milzzellen zeigten sich die Palladiumsalze im MTT-Test (Prüfung auf enzymatische Aktivität von Zellen) in vitro hinsichtlich der Aktivität mitochondrialer Dehydrogenasen schwächer wirksam als die Platinverbindungen. Bei Verabreichung von Ammoniumhexachloropalladat $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$, Kaliumtetrachloropalladat $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ und Palladiumchlorid (9 - 180 nmol in 0,9%iger NaCl-Lösung) an BALB/c-Mäuse wurden an deren poplitealen (im Bereich der Kniekehle) Lymphknoten dosisabhängige Reaktionen (Zellzahlen der Lymphknoten als Quotient von behandeltem/ unbehandeltem Fuß) mit einem Maximum bei der höchsten Konzentration (180 nmol) beobachtet. An Makrophagen der Zell-Linie IC - 21 zeigten sich keine toxischen Effekte. Eine Zunahme der Proliferation peripherer mononukleärer Blutlymphozyten von Patienten mit positivem Epikutantest auf PdCl_2 wurde in vitro nach Exposition mit Ammoniumhexachloropalladat $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$, Kaliumtetrachloropalladat $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ sowie Palladiumchlorid PdCl_2 festgestellt KULIG (1997). Am stärksten wirkte Hexachloropalladat gefolgt von Tetrachloropalladat. Eine Kreuzreaktivität zwischen Pt- und Pd-Salzen konnte dabei nicht nachgewiesen werden.

Inwieweit inhalativ aufgenommene katalysatorbürtige metallische Palladium-Partikel zur Sensibilisierung oder zu allergischen Reaktionen führen können, ist gegenwärtig noch nicht bekannt. In metallischer Form sind sensibilisierende Eigenschaften schwierig auf Palladium zurückzuführen, da dieses fast ausschließlich vergesellschaftet (natürliche Vorkommen, Zahnlegierungen, Emissionen) mit sicher sensibilisierend wirkenden Stoffen wie Nickel oder Platin auftritt (NIS 1997). Von WIESMÜLLER (1994/95) wurden mehrere Fallberichte über sensibilisierende Wirkungen von Palladium zusammengestellt. Serologische Untersuchungen aus dem arbeitsmedizinischen Bereich sind widersprüchlich. Nach derzeitigem Kenntnisstand wird angenommen, dass bei der sensibilisierenden Wirkung von Palladium eine Allergie vom Typ IV (Kontaktallergie) vorliegt BRAMMERTZ & AUGTHUN (1992). In Tierversuchen konnten für verschiedene Palladiumverbindungen (Palladiumchlorid, Palladiumhydrochlorid und einige Komplexverbindungen) sensibilisierende Effekte beobachtet werden. Palladiumchlorid erwies sich bei Standardtests als potentes Hautallergen mit einer verzögerten allergischen Reaktion (Typ IV-Allergie) MANGELSDORF ET AL. (1999).

Österreichische Dermatologen (ABERER ET AL. 1993) stellten im Patch-Test mit 1%iger Palladiumchloridlösung unter 1382 Ekzempatienten mit unbestimmtem früheren Palladium-Kontakt eine Sensibilisierungsrate auf Palladium von 8,3 % (115 positive Befunde) fest (Test nach Kriterien der Internationalen Contact Dermatitis Research Group). Nur acht Patienten reagierten auf Palladium allein, aber 93 % der positiven Probanden reagierten gleichzeitig auf Nickel. Abgesehen von Pollenallergien muss damit nach Ansicht der Autoren Palladium, wie auch Nickel, als verbreitetes Allergen angesehen werden. Auch wenn die klinische Bedeutung dieser Befunde derzeit noch unklar bleibt, fordern die Autoren eine sorgfältige Beobachtung dieser Entwicklung, zumal Palladium die Beschwerden von Patienten mit Nickelallergie verstärken kann. Ob der Assoziation mit Nickel multiple Sensibilisierungen, Kreuzreaktionen oder andere Ursachen zu Grunde liegen, ist noch nicht abschließend geklärt MANGELSDORF ET AL. (1999).

4.1.6. Genotoxizität und Reproduktionstoxizität

Mutagenitätstests mit Palladiumsalzen an pro- und eukaryotischen in vitro-Testsystemen erbrachten negative Resultate. Auch Palladiumkomplexanionen zeigten im Ames-Test mit 4 Teststämmen keinerlei mutagenes Potential. Vermutlich zerfallen bei Palladium aufgrund seines geringen Atomradius die zweiwertigen Ciskomplexe in wässriger Lösung rasch zu Pd^{2+} und dem entsprechenden Liganden (Gebel 1999). BÜNGER (1997) beschreibt Studien zur Mutagenität und Zytotoxizität von Palladium-Chlorokomplexverbindungen, die im Vergleich zum Platin geringer zytotoxisch wirken und im Ames-Test nicht mutagen waren. Andererseits wurden starke Wechselwirkungen von Palladiumionen mit DNA nachgewiesen, die zu Konformitätsänderungen, Abspaltungen oder Strangbrüchen führen können (MANGELSDORF ET AL. 1999).

Reproduktionstoxizität und Teratogenität von Palladium sind noch völlig unerforscht (GEBEL 1999). Nach SAX (1992) soll Palladium zu geschädigten Föten führen (Angaben zur Dosis fehlen).

4.1.7. Kanzerogenität

Die kanzerogene Wirkung von Palladium wurde in zwei Studien untersucht. Charles River CD Mäuse erhielten vom Entwöhnungsstadium an über ihre gesamte Lebenszeit 5 mg/l Palladium (das sind ca. 1,2 mg/kg KG) mit dem Trinkwasser (SCHROEDER und MITCHENER 1971). Die Gesamttumorraterate betrug 29,2 % gegenüber 16,3 % in der unbehandelten Kontrollgruppe. Die Anzahl der Erkrankung an malignen (bösartigen) Tumoren war gegenüber der Kontrollgruppe ohne geschlechtsspezifische Differenzierung signifikant erhöht. Es handelte sich meist um Lymphknoten-Leukämien und Adenokarzinome der Lunge. Die Studie von Schroeder wurde mit nur einer Dosierung durchgeführt. Eine dosisabhängige Wirkung konnte somit nicht nachgewiesen werden. Es ist nicht auszuschließen, dass die erhöhte Tumorraterate der Palladium-behandelten Tiere auf die gegenüber den Kontrollgruppen erhöhte Lebensdauer zurückzuführen ist. In einer subkutanen Implantationsstudie mit einer 1 cm² großen Silber-Palladium-Gold-Legierung an Ratten über 504 Tage traten an der Implantationsstelle vermehrt Tumoren auf (FUJITA 1971, zitiert in HENSCHLER 1981, MANGELSDORF ET AL. 1999, ROSNER & ROLF 1986). Nach MANGELSDORF ET AL. 1999 ist dies kein eindeutiger Hinweis auf eine kanzerogene Wirkung von Pd, da auch die mechanische Reizung durch das Implantat als Ursache für die tumorigene Wirkung nicht ausgeschlossen werden kann. Obwohl die Untersuchungen zur Kanzerogenität von Pd noch nicht abgeschlossen sind, liegen Hinweise auf eine mögliche kanzerogene Wirkung vor (SAX 1992). Eine Risikoabschätzung über die kanzerogene Potenz ist derzeit nicht möglich.

NIELSEN ET AL. (1999) weisen darauf hin, dass der Einsatz von Automobilkatalysatoren die Zusammensetzung der verkehrsbürtigen polyaromatischen Kohlenwasserstoffe zu Gunsten oxidierten PAK zu verändern scheint. Entweder sind die Katalysatoren gegenüber oxidierten PAK weniger katalytisch aktiv, oder sie katalysieren die Oxidation der PAK. Unklar ist, welchen Stellenwert diese Veränderung des Schadstoffmusters auf das kanzerogene Potential von Motoremissionen hat.

4.2 Biotische Schutzgüter

In wässrigen Systemen spielt die Löslichkeit der palladiumhaltigen Partikel eine entscheidende Rolle für die Bioverfügbarkeit. Dabei können biogene Substanzen (z. B. Huminstoffe) die Löslichkeit erhöhen (SURES & ZIMMERMANN 2000).

SURES & ZIMMERMANN (2000) gehen in einem noch nicht abgeschlossenen Forschungsprojekt der Frage der Bioverfügbarkeit katalysatorbürtiger Platingruppenmetallemissionen in

aquatischen Organismen sowie des Einflusses natürlicher Huminstoffe nach. Originärer Straßenstaub und abgeriebenes Katalysatormaterial werden dem Hälterungswasser (Leitungswasser sowie natürliches huminreiches Wasser) von Europäischem Aal *Anguilla anguilla* und Dreikantmuschel *Dreissena polymorpha* zugesetzt. Erste Untersuchungsergebnisse liegen für die Exposition der Aale mit Straßensediment (10 kg/100 l das entspricht 2,13 µg/l) über vier Wochen vor (SURES ET AL. 2001). Während die Palladiumgehalte in den Nieren unter der Nachweisgrenze von 0,1 ng/g FS liegen, wurden in der Leber 0,14 bis 0,25 ng/g (im Mittel 0,18 ng/g) Palladium gefunden. Dabei wurde festgestellt, dass das meiste Palladium in ionischer Form über die Kiemen aufgenommen wurde. Die Dreikantmuscheln wiesen nach 26wöchiger Exposition mit Straßenstaub gegenüber den Kontrolltieren im Weichgewebe deutlich höhere PGM-Gehalte auf. Es wurden 3,3 ng/g TS Palladium im Leitungswasser-versuch und 6,1 ng/g TS bei Verwendung von huminreichem Wasser gefunden. Wie Tabelle 4 zeigt, führen die Huminstoffe insbesondere beim Palladium infolge besserer Löslichkeit zu einer höheren Bioverfügbarkeit (ZIMMERMANN ET AL. 2000).

Tabelle 4 PGM-Gehalte im Weichgewebe von Dreikantmuscheln nach Exposition in straßenstaubhaltigem Hälterungswasser (ZIMMERMANN ET AL. 2000)

Hälterungswasser	Platin	Palladium	Rhodium
Leitungswasser	1,6 ng/g TS	3,3 ng/g TS	15,8 ng/g TS
Huminstoffreiches Wasser	1,9 ng/g TS	6,1 ng/g TS	0,5 ng/g TS

FARAGO & PARSONS (1994) geben einen Überblick über experimentelle Untersuchungen zur Wirkung von Palladiumverbindungen auf Pflanzen. So wurde bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts (1902, 1934) von Coupin und Brenchley die Phytotoxizität von PdCl₂ gezeigt. Weiterhin wird die Arbeit von Sarwar aus dem Jahre 1970 zitiert, der im Kentucky-Blaugras wachstumsstimulierende Effekte durch niedrige Dosen PdCl₂ und phytotoxische Wirkungen bei hohen Konzentrationen publizierte. Kothney berichtete im Jahre 1977, dass das in der Umwelt mobile Palladium in der Asche einer Reihe von Pflanzen gefunden und eine jahreszeitliche Variation in Blättern von *Juglans Hindii* festgestellt wurde. In eigenen Untersuchungen fanden FARAGO & PARSONS (1994) mittels ETA-AAS nach Applikation hoher Dosen (0,05 – 10 µg/ml) löslicher Palladiumsalze (K₂[PdCl]₄, cis[Pd(NH₃)₂Cl₂]) starke Metallanreicherungen in den Wurzeln der Wasserhyazinthe *Eichhornia crassipes*. Die Palladiumkonzentrationen im Kulturmedium korrelierten über den gesamten Konzentrationsbereich sehr gut mit den Palladiumgehalten in den oberen Pflanzenteilen als auch in den Wurzeln. In den Wurzeln wurden erheblich größere Mengen (52.246 bzw. 67.723 µg/g) als in den oberen Pflanzenteilen (2.619 bzw. 2.664 µg/g) nachgewiesen. Gleichzeitig wurden ab Konzentrationen von jeweils 2,5 µg/ml Chlorosen und vermindertes Wachstum beobachtet. Insgesamt zeigten zweiwertige Palladium- neben Platinkomplexen im Vergleich mit anderen PGM die stärkste Phytotoxizität.

Gewächshausexperimente zur Pflanzenverfügbarkeit von Platingruppenelementen zeigten hohe Transferraten in die Pflanzen. Untersuchungen zu PGM-Gehalten in Pflanzen (Brennnessel/*Urtica dioica*, Bienenfreund/*Phacelia tanacetifolia*, Spinat/*Spinacia oleracea* und Kresse/*Lepidum sativum*), die auf originärem Bodenmaterial kultiviert wurden (originäres Bodenmaterial direkt neben einer Autobahn entnommen, 50 cm breit, 5 cm tief) ergaben Palladiumkonzentrationen bis zu 1,9 µg/kg. ECKHARDT & SCHÄFER (1999) ermittelten für Palladium einen Transferkoeffizienten von 0,3, der bei den einzelnen Pflanzenarten jeweils eine Größenordnung über dem von Pt bzw. Rh liegt. Der Palladiumtransferkoeffizient für *Phacelia* ist so hoch wie für das moderat mobile Element Zink (SCHÄFER ET AL. 1998, ECKHARDT & SCHÄFER 1999). Hier ist ein erhöhter Eintrag in den Honig denkbar, da *Phacelia* als „Futtopflanze“ für Bienen gilt. In den Experimenten beobachtete Pflanzenschädigungen wie Blatt-

verfärbungen und Minderwuchs deuten auf eine Behinderung der Wasseraufnahme hin (ECKHARDT & SCHÄFER 1999).

Die Tatsache, dass die PGM-Konzentrationen im Pflanzenmaterial nach Kultivierung in originärem kontaminierten Boden unter Gewächshausbedingungen in der gleichen Größenordnung liegen wie in Pflanzenproben, die direkt an der Autobahn gewachsen sind (SCHÄFER ET AL. 1998), kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass der Boden-Pflanze-Transfer eine bedeutende Rolle spielt.

4.3 Abiotische Schutzgüter

Es hat sich in den USA gezeigt, dass die frühzeitige Einführung des Automobilkatalysators die durch Ozon verursachten gesundheitlichen und ökosystemaren Probleme nicht lösen konnte, obwohl diese Technik einen großen Teil der Vorläufersubstanzen (Stickoxide und Kohlenwasserstoffe) abzubauen vermag. Die Ozonkonzentration hängt wahrscheinlich vom konkreten Verhältnis VOC/NO_x sowie einer Reihe weiterer Faktoren ab (BALLACH 1997).

Demgegenüber stehen lokale Umweltschäden bei der Förderung der Platingruppenmetalle. Eine im Darmstädter Ökoinstitut erstellte Ökobilanz für die Platingruppenelemente im Automobilkatalysator kommt zu dem Ergebnis, dass bei der Gewinnung der PGM durchschnittlich soviel Schwefeldioxid freigesetzt wird, wie in den ersten 4.900 gefahrenen Kilometern durch den Katalysator an Säureäquivalenten eingespart wird. Stammen die PGM aus russischen Lagerstätten, so ist die produktionsbedingte Umweltbelastung noch wesentlich höher. Russland ist mit 65 % der jährlich geförderten Menge Hauptlieferant für Palladium (VDI 1999).

In ABBAS ET AL. (1998) wurde auf die Bildung von klimaschädigendem Distickstoffoxid (Lachgas) als unerwünschtes Nebenprodukt bei der durch Edelmetalle des Katalysators, am stärksten durch Palladium, vermittelten Reduktion von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen hingewiesen. Für zukünftige Katalysatorgenerationen wird eine Abnahme der N₂O-Emissionen erwartet, weil Lachgas hauptsächlich in einem engen Temperaturfenster vor Erreichen der Betriebstemperatur des Katalysators in fettem Gemisch gebildet wird. Durch die strenger werdenden Grenzwerte der EU-Gesetzgebung wird aber eine bessere Einhaltung der Stöchiometrie des Gemisches und eine schnellere Aufheizung des Katalysators notwendig.

5. Risikoabschätzungen, Grenz- und Vorsorgewerte

5.1 Katalysatorbürtige Einträge in die Umweltmedien

Ausgangspunkt der Risikoabschätzung zur wirkungsseitig begründeten Begrenzung der Emissionen und Immissionen sind die möglichen Einträge in die Umweltmedien (PEC: predicted environmental concentration), die mit den Wirkungsschwellen für die verschiedenen Schutzgüter (PNEC: predicted no effect concentration) verglichen werden (PEC/PNEC-Verhältnis).

Der Eintrag von katalysatorbürtigem Palladium kann anhand der Emissionsraten unter Berücksichtigung der in einem Jahr von allen PKW mit Ottomotoren erbrachten Fahrleistung abgeschätzt werden.

Im Jahre 2000 waren in Deutschland insgesamt 42,8 Mio. PKW zugelassen, wovon 5,96 Mio. einen Dieselmotor (13,9 %) und 36,84 Mio. (86,1 %) einen Ottomotor besaßen (KBA 2001). Neu zugelassene PKW müssen mit einem Katalysator ausgestattet sein, so dass als zukünftige Entwicklung ein 100 %iger Katalysator-Ausstattungsgrad für Otto-PKW angenommen werden kann.

Die Gesamtfahrleistungen für alle PKW betrugen 1998 528 Mrd. km/a (BAST 2001). Daraus errechnet sich für die PKW mit Ottomotoren eine anteilige Fahrleistung von rund 454 Mrd. km/a³. Unter Berücksichtigung der höchsten zu erwartenden Emissionsrate für Palladium von 400 ng/km (Kapitel 2.4) ergibt sich ein max. jährlicher Eintrag von:

$$454 \cdot 10^9 \text{ km/a} \times 4 \cdot 10^2 \text{ ng/km} = 182 \cdot 10^{12} \text{ ng/a} \cong \mathbf{180 \text{ kg/a.}}$$

Die Einträge in die Umweltkompartimente können gegenwärtig nur grob und rein theoretisch als worst case abgeschätzt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass jeweils die gesamte emittierte Palladiummenge in dem einzelnen Kompartiment gleichverteilt wird. Sämtliche Umwandlungsprozesse und Einflussfaktoren, die zu einer Reduzierung der Pd-Gehalte in den einzelnen Umweltkompartimenten (z.B. Klärschlamm, Boden, Wasser) führen würden, können nicht quantifiziert werden und müssen daher unberücksichtigt bleiben.

5.2 Klärschlammbelastung

In der Bundesrepublik wurden im Jahr 1997 910.000 t Klärschlamm in der Landwirtschaft verwertet BMU (2001). Die Gleichverteilung der höchsten zu erwartenden Palladiummenge von 180 kg in diesem Schlamm würde zu einer max. katalysatorbürtigen Klärschlammbelastung von

$$180 \cdot 10^6 \text{ mg} / 910 \cdot 10^6 \text{ kg} = 0,2 \text{ mg/kg} = \mathbf{200 \mu\text{g/kg}^4} \text{ führen.}$$

5.3 Bodenbelastung

Nach Maßgabe der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) dürfen innerhalb von drei Jahren maximal 5 t je Hektar von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgebracht werden. Über einen prognostizierten Eintragszeitraum von 30 Jahren (50 t Klärschlamm) würden demnach maximal 10 g Palladium in einen Hektar (10.000 m²) Boden eingetragen werden. Unter der Annahme, dass sich der Klärschlamm ca. 20 cm in der Tiefe verteilt und das darin enthaltene Palladium nicht abgebaut wird, würde sich eine maximale Konzentration im Boden von

$$10.000 \text{ mg} / [10.000 \text{ m}^2 \times 0,2 \text{ m} \times 1,8 \text{ t/m}^3 \text{ (Dichte Boden)}] \cong \mathbf{3 \mu\text{g/kg}} \text{ errechnen.}$$

Dieser Wert liegt im Bereich der realen Boden-Messwerte im unmittelbaren Straßenbereich von im Mittel 5 µg/kg und deckt deshalb die Risikoabschätzung straßennaher Böden mit ab.

³ Die relativ hohen Fahrleistungen der Dieselfahrzeuge konnten nicht quantifiziert und berücksichtigt werden.

⁴ Diese Pd-Gehalte im Klärschlamm werden durch die Belastung aus anderen Bereichen (Dentalbereich, Schmuckindustrie) überlagert.

5.4 Oraler Aufnahmepfad

Im Jahre 1997 wurde etwa viermal soviel Palladium für Automobilkatalysatoren wie für Dentallegierungen verwendet (siehe Abb. 3). Auf dem Weg in die menschliche Nahrung ist von einer erheblichen Verdünnung über die Umweltkompartimente auszugehen. Bei einem Transferkoeffizienten Boden – Pflanze von 0,3 (4.2) können als Palladiumbelastung in den Pflanzen Werte von höchstens **1 µg/kg** und daraus resultierend eine tägliche maximale orale Aufnahmemenge im ng-Bereich (200 g Nahrungspflanzen $\cong$ 200 ng/d) erreicht werden.

5.5 Belastung aquatischer Kompartimente

Für das aquatische Kompartiment wird ein Straßenabschnitt von einem Kilometer Länge betrachtet, von dem das emittierte Palladium in Oberflächengewässer bzw. in Klärschlämme übergehen kann. Geht man davon aus, dass auf dieser Straße täglich 100.000 Kfz verkehren, die jeweils 400 ng Pd emittieren, errechnet sich eine jährliche Gesamtemission für diesen Straßenabschnitt von $100.000 \text{ /d} \times 400 \text{ ng} \times 365 \text{ d} = 1,46 \cdot 10^{10} \text{ ng}$. Die im Jahr auftreffende Regenmenge hängt von der Fläche ab, die sich aus der Straßenbreite von angenommenen 21,5 m (Mittelwert aller Regelquerschnitte BMVBW (1996) und einem Kilometer Straßenlänge errechnet: $1.000 \text{ m} \times 21,5 \text{ m} = 21.500 \text{ m}^2$. Als durchschnittliche jährliche Regenmengen werden 700 l/m² (BUSCH 1965) angesetzt. Damit kann für diesen Straßenabschnitt eine gesamte jährliche Regenmenge von $700 \text{ l/m}^2 \times 21.500 \text{ m}^2 = 15.050.000 \text{ l}$ errechnet werden. Wenn die gesamte in diesem Straßenabschnitt emittierte Palladiummenge in dem entsprechenden Niederschlagswasser in Lösung ginge, würden sich Konzentrationen von $1,46 \cdot 10^{10} \text{ ng} / 15.050.000 \text{ l} = 970 \text{ ng/l}$ einstellen, die erfahrungsgemäß beim Eintritt in ein Oberflächengewässer eine Verdünnung um eine Größenordnung erfahren. Letztendlich lässt sich also für das Kompartiment Gewässer eine Belastung von gerundet **100 ng/l** für katalysatorbürtiges Palladium prognostizieren. Dieser Wert liegt beispielsweise mehrere Größenordnungen unter denen vorgereinigter Abwässer der Schmuckindustrie (gemessene Konzentrationen 10.000-30.000 ng/l im Zulauf einer kommunalen Kläranlage, Glocker 2001).

5.6 Inhalativer Aufnahmepfad

Der Eintrag von Palladium im unmittelbaren Straßenbereich lässt sich weitaus genauer bestimmen und führt in der Atemluft zu Konzentrationen bis zu **70 pg/m³** (gemessene Werte, Kapitel 3.1).

5.7 Vergleich der Expositionen mit Wirkungsschwellen

Aufgrund des fehlenden Datenmaterials zu möglichen Wirkungsschwellen der verschiedenen Schutzgüter in Boden und Wasser sowie für den Menschen kann gegenwärtig eine PNEC nicht formuliert werden.

Auch wenn die Annahmen zur vorstehenden Abschätzung der PEC-Werte in Boden, Pflanze und Nahrungspfad in hohem Maße pessimal und die PEC-Werte Höchstabschätzungen sind, scheint es dennoch empfehlenswert, Wirkungsdaten für Boden und Pflanzen zu ermitteln.

Bei der oralen Aufnahme wird der Nahrungspfad von den Dentallegierungen überlagert. Hier sollte in Abhängigkeit von der weiteren Entwicklung in diesen beiden Sektoren über Untersuchungen zur Quantifizierung dieser Anteile und zur Belastung der Bevölkerung (body burden) nachgedacht werden.

Auch für Gewässer fehlen Wirkungsschwellen für die Umweltmedien Flora und Fauna. Erste Daten zeigen einen Abstand zwischen PEC und PNEC von einer Größenordnung. Ein Umweltisiko zeichnet sich also nach gegenwärtigem Kenntnisstand hier bisher nicht ab.

In Hinsicht auf die Bioverfügbarkeit und Wirkung von Metallen ist zu berücksichtigen, dass Palladium in kinetisch labilen Komplexen mit schneller Bildung und Spaltung von Ligandenbindungen vorliegen dürfte. Das bedeutet, dass die im Boden oder anderen Umweltmatrizes bestimmten Spezies die mit der größten thermodynamischen Stabilität und nicht notwendigerweise die mit der höchsten Bioverfügbarkeit sind (FARAGO & PARSONS 1994). Hinzu kommt die Besonderheit, dass das Palladium aus dem Automobilkatalysator besonders fein verteilt emittiert wird. Nanometergroße Teilchen, sogenannte Cluster, zeigen eine überraschende Vielfalt neuer Eigenschaften (GANTEFÖR 2000). Cluster von weniger als Hundert Atomen können durch ihre elektronische Struktur eine veränderte Leitfähigkeit und katalytische Aktivität aufweisen. Untersuchungen zum umweltchemischen Verhalten der Palladiumemissionen mit besonderer Berücksichtigung wirkungsrelevanter Kriterien, insbesondere der chemischen Spezifikation und der Korngrößenverteilung, sind daher unerlässlich.

Besondere Bedeutung kommt dem inhalativen Aufnahmepfad zu. Ein MAK-Wert existiert wegen der unzureichenden Datenbasis für Palladium nicht (HENSCHLER 1981). Die aus der Zahnmedizin und anderen Bereichen beschriebenen Palladiumwirkungen auf den Menschen (erwünschte Gewichtsabnahme, Fälle von Kontaktallergien) lassen sich nicht auf die mögliche Wirkung von palladiumhaltigen partikulären Emissionen aus Abgaskatalysatoren übertragen. Inwieweit inhalativ aufgenommene metallische Palladiumpartikel zur Sensibilisierung oder zu allergischen Reaktionen führen können, ist noch nicht untersucht. Bei der relativ hohen dermalen Sensibilisierungsrate, die in verschiedenen Kollektiven beobachtet wurde, könnten bereits sehr niedrige Palladiumexpositionen Wirkungen hervorrufen (MANGELSDORF ET AL. 1999). Die Möglichkeit einer krebserzeugenden Wirkung, die unklare Frage möglicher Wirkungen auf die Nachkommen und insbesondere die Hinweise auf die Immuntoxizität von Palladium begründen einen entsprechenden Forschungsbedarf, insbesondere für die inhalative Aufnahme palladiumhaltiger Feinstäube unter Verwendung realer Emissionen oder von Modellschubstanzen, die Rückschlüsse auf den Automobilkatalysator erlauben. Dies ist umso wichtiger, weil die Entwicklung neuer Systeme zur katalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugemissionen, wie die Entwicklung metallischer Katalysatorträger (Nicrofer- und Alu-chrom-Folien (GEFAHRSTOFFE 2000) neben Platin/Palladium und Rhodium voraussichtlich zu immer komplexeren Stoffsystemen in und auf Feinstaubpartikeln führt, für die eine wirkungsseitige Beurteilung immer schwieriger werden wird.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass derzeit keine wirkungsseitig begründete Begrenzung von Palladiumemissionen aus Automobilkatalysatoren abgeleitet werden kann.

6. Zusammenfassung

Mit der Einführung der Drei-Wege-Katalysatoren zur Minderung verkehrsbedingter Luftschadstoffe werden zunehmend neuartige hochpersistente Stoffe, vorwiegend die Elemente der Platingruppenmetalle (PGM) Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) in die strassen-nahe Atmosphäre emittiert.

Während in den ersten Jahren der klassische Platin-Rhodium-Katalysator dominierte, finden seit Mitte der 90er Jahre aufgrund wirtschaftlicher und katalysatortechnischer Vorteile zunehmend Drei-Wege-Katalysatoren auf der Basis von Palladium und Rhodium Anwendung. Sie enthalten bis ca. 4 mal mehr katalytisch aktives Metall als der Platin-Rhodium-Katalysator.

An groben, mechanisch abgelösten wash coat-Teilchen oder an feinen, durch den Verbrennungsprozess entstandenen Teilchen sind die Platingruppenelemente angelagert. Das Palladium wird schätzungsweise in Mengen bis 400 ng/km emittiert. Erhebliche Anteile liegen in der lungengängigen Feinstaubfraktion vor. Immissionskonzentrationen wurden im pg/m^3 - Bereich gemessen.

Der Nachweis von Palladium in der Umwelt ist schwierig und die Entwicklung von Analyseverfahren noch nicht abgeschlossen.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, dass Palladium eine bessere Löslichkeit und höhere Mobilität als Platin und Rhodium besitzt. Dadurch ist eine weitreichendere Verteilung von Palladium in der Umwelt anzunehmen.

Im unmittelbaren Straßenbereich (Stäube, Böden, Graskulturen) werden Palladiumkonzentrationen im $\mu\text{g/kg}$ -Bereich beobachtet.

Ursächlich für die seit Mitte der 80er Jahre festgestellten hohen Palladiumgehalte im Klärschlamm ist die Verwendung als Legierungsmetall im Dentalsektor.

Untersuchungen zur spezifischen Wirkung katalysatorbürtiger Palladiumemissionen auf den Menschen fehlen ebenso wie zur Reproduktionstoxizität und Teratogenität. Es besteht ein Verdacht auf eine möglicherweise krebserzeugende Wirkung durch Palladium. Palladiumverbindungen entfalten immuntoxische und sensibilisierende Wirkungen.

Erste ökotoxikologische Untersuchungen belegen eine hohe Bioverfügbarkeit und einen mäßigen Boden-Pflanze-Transfer katalysatorbürtigen Palladiums.

Hinsichtlich der Festlegung von Grenz- und Vorsorgewerten erscheint im Falle von verkehrsbürtigem Palladium die Überwachung der Immissionen vorteilhaft. Aus dem gegenwärtig vorliegenden Datenmaterial kann eine wirkungsseitig begründete Begrenzung von Palladiumemissionen aus Autokatalysatoren nicht abgeleitet werden.

Wegen des vermehrten Einsatzes von Palladium in den Automobilkatalysatoren ergibt sich Forschungsbedarf zur Quantifizierung der Eintragspfade in die Umwelt, zum umweltchemischen Verhalten der Palladiumemissionen und zur Wirkung katalysatorbürtiger palladiumhaltiger Feinstäube nach inhalativer Aufnahme.

Verzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Argon
Br	Brom
Cd	Cadmium
CEPLACA	assessment of environmental contamination risk by platinum, rhodium and palladium from automobil catalyst
CO	Kohlenmonoxid
CRM	certified reference material
Cu	Kupfer
d	Tag
DNA	Desoxyribonucleic acid
ETA-AAS	Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectroscopy
ETV-LAFS	Laseratomfluoreszenzspektrometrie mit elektrothermaler Probenverdampfung
F-AAS	Flammen- Atomabsorptionsspektrometrie
FI-Gf-AAS	Festphasen- oder Sorbentextraktion in einem Fließsystem mit anschließender Elementdetektion durch GF-AAS
FS	Feuchtsubstanz
GF-AAS	Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie
HBM	Humanbiomonitoring
HC	Kohlenwasserstoffe
HR-ICP-MS	Hochauflösende ICP-MS
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
INAA	instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
Kfz	Kraftfahrzeug
KG	Körpergewicht
LAFS	Laseratomfluoreszenzspektrometrie
LOEL	Lowest Effect Level
MTT-Test	Prüfung auf enzymatische Aktivität von Zellen durch Farbreaktion unter Verwendung von 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolin-bromid
NOx	Stickstoffoxide
NOEL	No Effect Level
PAK	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
Pd	Palladium
PEC	predicted environmental concentration
PGM	Platingruppenmetalle
PGE	Platinum group elements
PKW	Personenkraftwagen
PM-10	particulate matter < 10 µm
PNEC	predicted no effect concentration
ppm	parts per million
Pt	Platin
Rh	Rhodium
TS	Trockensubstanz
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse
Zn	Zink
Zr	Zirkonium

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Zusammensetzungen von Automobilkatalysatormaterial nach SURES & ZIMMERMANN (2000)
Tabelle 2	Aus Bodenfrachten berechnete PGM- Emissionsraten (ABBAS ET AL. 1998)
Tabelle 3	Konzentration von Pd in einzelnen Probengruppen in µg/kg im unmittelbaren Straßenbereich
Tabelle 4	PGM-Gehalte im Weichgewebe von Dreikantmuscheln nach Exposition in straßenstaubhaltigem Hälterungswasser (ZIMMERMANN ET AL. 2000)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Bestandsentwicklung Katalysatorausstattungsgrad der Kraftfahrzeuge (Otto-Pkw) in der Bundesrepublik Deutschland nach GOHLISCH (2001)
Abbildung 2	Schema eines Drei-Wege-Katalysators für Ottomotoren mit Aufbau der Katalysatorschicht (RÖMPP 1995)
Abbildung 3	Palladiumverbrauch verschiedener Branchen in Westeuropa (KAISER ET AL. 1998)
Abbildung 4	Anteil von Pt und Rh in Schwebstaubpartikeln verschiedener Korngrößen (ZEREINI & URBAN 2000), (DIETL ET. AL 1998)
Abbildung 5	Eintrag von Palladium aus Automobilkatalysatoren in die Umwelt
Abbildung 6	Palladiumgehalte in Berliner Schwebstaubproben (SCHUSTER ET AL. 1999a)
Abbildung 7	Palladium im Schwebstaub in Erfurt und Berlin
Abbildung 8	Palladiumgehalte in Staubdepositionen (nach verschiedenen Autoren)
Abbildung 9	Gegenüberstellung Pd-Klärschlammbelastungen und Einsatz in der Dentalindustrie (SCHUSTER ET AL. 1999a)
Abbildung 10	Palladium in der Umwelt: Forschungsarbeiten in Deutschland (Stand 1/2001)

Literatur

- Abbas, B., Hentschel, J., Rademacher, J. (1998): Schutz vor verkehrsbedingten Immissionen. Beurteilung nicht reglementierter Abgaskomponenten. Bericht des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz, Zwischenbericht, Oktober 1998, In: Ergebnisniederschrift über die 17. Sitzung des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz am 07. bis 09.10.1998 in Fulda, Anlage 4
- Aberer, W., Holub, H., Strohal, R., Slavicek, R. (1993): Palladium in dental alloys – the dermatologists' responsibility to warn? Contact dermatitis, 28, 163 - 165
- Abthoff, J., Zahn, W., Loose, G., Hirschmann, A. (1994): Serieneinsatz von Palladium in Drei-Wege-Katalysatoren mit hoher Leistungsfähigkeit. Motortechnische Zeitschrift 55 (5) 292 - 297
- Artelt, S., König, H.-P., Levsen, K., Rosner, G. (1999): Quantitative Motorstand-Reihenuntersuchungen zur Bestimmung der Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren, In: Emissionen von Platinmetallen. F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 117 - 128
- Ballach, H.-J. (1997): Ozone and Heavy Metals from Automobile Catalytic Converters. Environ. Sci. & Pollut. Res. 4(3) 131 - 139
- BAST (2001): Persönliche Mitteilung Bundesanstalt für Straßenwesen
- Becker, S., Bellis, D., Staton, I., McLeod, C., Dombovari, J., Becker, J. S. (2000): Determination of trace elements including platinum in tree bark by ICP mass spectrometry. Fresenius J Anal Chem 368: 490 - 495
- Begerow, J., Dunemann, L. (1994/95): Bedeutung und Analytik von Edelmetallen. In: Medizinisches Institut für Umwelthygiene - Band 27 Jahresbericht 1994/95, 201 - 232
- Beyer, J. - M., Zereini, F., Artelt, S., Urban, H. (1999): Platinkonzentrationen in Staubproben aus Frankfurt am Main und Umgebung. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 131 - 145
- BMU (2001): http://www.bmu.de/sachthemen/abfallwirtschaft/bmu_stadt/
- BMVBW (1996): Allgemeines Rundschreiben des Ministeriums für Verkehr, Bauen und Wohnen, Entwurfs-Richtlinie RAS/Q 96
- Brammertz, A., Augthun, M. (1992): Zur Toxizität von Palladium, Wissenschaft und Umwelt 4/1992, 285 - 289
- Bünger, J. (1997): Der Autoabgaskatalysator aus Sicht der Umwelt- und Arbeitsmedizin: Zytotoxizität und Mutagenität von Metallen der Platinreihe. Zbl Arbeitsmed 47, 56 - 60
- Busch, K. - F. (1965): Ingenieurtaschenbuch Bauwesen, Band III. Boden-Wasser-Verkehr, Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig
- Claus, T., Zereini, F., Urban, H. (1999): Verteilung und Konzentrationen von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien an der Bundesautobahn A5 (Akm 458- Akm 524). In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 147 - 159
- Cubelic, M., Pecoroni, R., Schäfer, J., Eckhardt, J.-D., Berner, Z., Stüben, D. (1997): Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden, UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (5) 249 - 258
- Dauderer, M. (1993): Handbuch der Umweltgifte - Palladium III-3; 13. Erg.Lfg. 8/93
- Dietl, C., Faus-Keßler, Th., Wegenke, M., Peichl, L. (1998): Verkehrsbezogene Immissionen und Immissions-Wirkungen von Antimon und anderen Metallen. In: Schriftenreihe des Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, Heft 153
- Dirksen, F., Zereini, F., Skerstupp, B., Urban, H. (1999): PGE-Konzentrationen in Böden entlang der Autobahnen A 45 und A 3 im Vergleich zu Böden im Einflussbereich der edelmetallverarbeitenden Industrie in Hanau. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 161 - 169
- Domesle, R. (1996): Katalytische Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen. In: Forschungsverbund "Edelmetallemissionen", Abschlusspräsentation 17./18.10.1996 in Hannover,

- Hrsg.: GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Projektträger des BMBF für "Umwelt- und Klimaforschung", 8 - 16
- Eckhardt, J.-D., Schäfer, J. (1999): Pflanzenverfügbarkeit, Boden – Pflanze Transfer. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 229 - 237
- Eschnauer, H. R. (1999): Schadstoff-Verminderung in Kfz-Abgasen durch Regelung des Kraftstoff-Gemisches mit der Lambda-Abgas-Sonde. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 107 - 116
- Farago, M., Parsons, P. (1994): The effects of various platinum metal species on the water plant *Eichhornia crassipes* (MART.) Solms. *Chemical Speciation and Bioavailability* 6 (1) 1 - 12
- Ganteför, G. (2000): <http://www.uni-konstanz.de/FuF/Physik/Forschung/gantefoer.htm>
- Gebel, T. (1999): Toxikologisches Gefährdungspotential der Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 269 - 280
- Gefahrstoffe (2000): Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 60 (1 / 2) innere Umschlagseite
- Glocker, A. (2001): Stellungnahme zum Brandenburger Entwurf Verkehrsbedingte Immissionen - Stoffbericht Palladium im Rahmen des LAI UA Wirkungsfragen des Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen vom 22.06.2001
- Gohlisch, G. (2001): Persönliche Mitteilung Dr. Gunnar Gohlisch, Umweltbundesamt Berlin, Fachgebiet I 3.1
- Hees, T., Wenclawiak, B., Lustig, S., Schramel, P., Schwarzer, M., Schuster, M., Verstrate, M., Dams, R., Helmers, E. (1998): Distribution of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) in Environmental and Clinical Matrices: Composition. *Analytical Techniques and Scientific Outlook. Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5(2) 105 - 111
- Helmers, E., Schwarzer, M., Schuster, M. (1998): „Series: Platinum group elements in the environment – anthropogenic impact. Comparison of palladium and platinum in environmental matrices: Palladium pollution by automobile emission.“ *ESPR – Environmental Science & Pollution Research* 5 (1): 44 - 50
- Henschler, D. (1981): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, VCH-Verlag Weinheim, 8. Lieferung - Palladium
- HSDB (2000): Hazardous Substances Data Bank, U.S. National Library of Medicine. Hrsg.: Canadian Centre for Occupational Health and Safety, Issue 2000 - 2
- Kaiser, T., Schwarz, W., Frost, M., Pestemer, W. (1998): Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden. *UBA-Texte* 60/98: 26 - 38
- KBA (2001): Persönliche Mitteilung Kraftfahrtbundesamt Flensburg
- Keller, D., Mangelsdorf, I., Melber, C. (1998): Palladium in der Umwelt – Aufnahmewege und mögliche Wirkungen auf den Menschen. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 3 (4) 214
- [klaerschlamme/detail/statistik.htm](#)):
- Kulig, J. (1997): Immunpathologische Wirkung von Platin und Palladiumverbindungen in vivo und in vitro. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- LAI (1999): Wirkungen von Partikeln in der Atemluft. Bericht des LAI-Unterausschusses „Wirkungsfragen“, 2. Entwurf (September 1999, unveröffentlicht)
- Loose, G., Schlögl, R. (1996): Die chemische Struktur von Platinemissionen aus Dreiwegekatalysatoren - Verbundvorhaben Edelmetallemissionen, Förderkennzeichen 07 VPT 08 A, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin
- LUA (2000): Messung von Platingruppenelement-Immissionen an einem verkehrsnahen Standort, Landesumweltamt Brandenburg, Referat Q6, unveröffentlicht
- LUA (2001): Messung von Platingruppenelement-Immissionen an 3 verkehrsnahen Standorten, Landesumweltamt Brandenburg, Referat Q6, unveröffentlicht
- Lüdke, C., Hoffmann, E., Skole, J., Artelt, S. (1996): Particle analysis of car exhaust by ETV-ICP-MS. *Fresenius J Anal Chem* 355: 261 - 263
- Mangelsdorf, I., Aufderheide, M., Boehnke, A., Melber, Ch., Rosner, G., Höpfner, U., Borken, J., Patyk, A., Pott, F., Roller, M., Schneider, K., Voß, J.-U. (1999): Durchführung eines Risikovergleichs zwischen Dieselmotoremissionen und Ottomotoremissionen

- hinsichtlich ihrer kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Wirkungen. Hrsg.: Umweltbundesamt, Berichte 2/99
- Milazzo, G.; Caroli, S. (1978): Tables of Standard Electrode Potential. Project of the IUPAC Electrochemistry Commission. John Wiley & Sons Industr. New York
- Moore, W., Hysell, D., Crocker, W., Stara, J. (1974): Biological Fate of ^{103}Pd in rats following different routes of exposure. Environmental Research (8) 234 - 240
- MURL (1999): Epidemiologische Untersuchungen zu gesundheitlichen Wirkungen verkehrsbedingter Immissionen auf Kinder (1995-1997). Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 55 ff., 116 ff.
- Nachtigall, D., Kock, H., Artelt, S., Levsen, K., Wunsch, G., Rühle, T., Schlögl, R. (1996): Platinum solubility of a Substance designed as a model of emissions of automobile catalytic converters. Fresenius J Anal Chem 345: 742 - 746
- Nielsen, T., Feilberg, A., Binderup, M.-L. (1999): The Variation on Street Air Levels of PAH and Other Mutagenic PAC in Relation to Regulations of Traffic Emissions and the Impact of Atmospheric Processes. Environ. Sci. & Pollut. Res. 6(3) 133 - 137
- NIS (1997): Datenbank Noxeninformationssystem, Version 2.6, Hrsg.: Landesinstitut für den öffentlichen Gesundheitsdienst, Bielefeld
- Puchelt, H., Eckhardt, J.-D., Schäfer, J. (1995): Einträge von Platingruppenelementen (PGE) aus Kfz-Katalysatoren in straßennahe Böden. Hrsg.: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Berichtsnummer 2/95
- Rankenburg, K., Zereini, F. (1999): Verteilung und Konzentration von Platingruppenelementen im Boden entlang der Autobahn Frankfurt – Mannheim. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 205 - 214
- Rauch, S., Morrison, G. (2000): <http://www.sani.chalmers.se/VA/English/Research/Sebastien/sebastien.htm>
- Reischl, P. (2000): Persönliche Mitteilung Herr Reischl, Thüringische Landesanstalt für Umwelt in Jena vom 20.11.2000
- Römpp (1995): Chemie Lexikon (CD) Version 1.0, Georg Thieme Stuttgart
- Rosner, G., Artelt, S., Mangelsdorf, I., Merget, R. (1998): Platin aus Automobilkatalysatoren: Umweltmedizinische Bewertung auf der Basis neuer Expositions- und Wirkungsdaten. Umweltmedizin in Forschung und Praxis 3 (5) 365 - 375.
- Rosner, G., Rolf, F. (1986): Gefährdungspotential von Platinemissionen aus Automobilabgas-Katalysatoren. Staub - Reinhaltung der Luft, Band 46 (6) 281
- Rühle, T., Schlögl, R. (1996): Präparation und Charakterisierung von Pt/Al₂O₃-Systemen als Modell für aerosolförmige Emissionen aus Automobilkatalysatoren. In: Forschungsverbund "Edelmetallemissionen", Abschlusspräsentation 17./18.10.1996 in Hannover, Hrsg.: GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Projektträger des BMBF für "Umwelt- und Klimaforschung", 38 - 47
- Sax (1992): Sax's dangerous properties of industrial materials, Eighth Edition, Richard J. Lewis, Sr., 2658
- Schäfer, J. (1998): Einträge und Kontaminationspfade Kfz-emittierter Platin-Gruppenelemente (PGE) in verschiedene Umweltkompartimente. In: Karlsruher Geochemische Hefte, Schriftenreihe des Institutes für Petrographie und Geochemie, Band 11, 1 - 165
- Schäfer, J., Hannker, D., Eckhardt, J.-D., Stüben, D. (1998): Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. The Science of the Total Environment 215, 59 - 67
- Schramel, P., Lustig, S. (1996): Übersichtsvortrag „Immissions-Situation Platin“. In: Forschungsverbund "Edelmetallemissionen", Abschlusspräsentation 17./18.10.1996 in Hannover, Hrsg.: GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Projektträger des BMBF für "Umwelt- und Klimaforschung", 54 - 67
- Schroeder, H. A., Mitchener, M. (1971): Scandium, Chromium (IV), Gallium, Yttrium, Rhodium, Palladium, Indium in Mice: Effects on growth and life span. J. Nutr. 101, 1431 - 1438

- Schuster, M., Schwarzer, M., Risse, G. (1999a): Bestimmung von Palladium in Umweltkompartimenten. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 55 - 66
- Schuster, M., Schwarzer, M., Risse, G. (1999b): Bestimmung von Palladium in biologischen Proben. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 67 - 75
- Skerstupp, B., Urban, H. (1999): Zur Löslichkeit und Speziesumwandlung von Platin aus Autoabgaskatalysatoren durch Huminsäure. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 249 - 258
- Sonntag, C., Zimmermann, S., Thielen, F., Menzel, C., Taraschewski, H., Sures, B. (2000): Experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme der Autoabgaskatalysatormetalle Platin und Rhodium durch Fische und ihre Endoparasiten. In: Belastung von komplexen Systemen. Umweltveränderungen und ihre Bewertung, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Tagungsband der Fünften deutschsprachigen Tagung, Hamburg (11., 12. September 2000), 108
- Sures, B., Zimmermann, S. (2000): Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Toxizität der Platingruppenelemente Pt, Pd und Rh in aquatischen Organismen. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS am 1., 2. März 2000 im Forschungszentrum Karlsruhe
- Sures, B., Zimmermann, S., Alt, F. (2000): Relevanz und Analytik der aus Autoabgaskatalysatoren emittierten Platingruppenmetalle 66 unter spezieller Berücksichtigung von Palladium. In: Belastung von komplexen Systemen. Umweltveränderungen und ihre Bewertung, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Tagungsband der Fünften deutschsprachigen Tagung, Hamburg (11. und 12. September 2000), 19
- Sures, B., Zimmermann, S., Messerschmidt, J., von Bohlen, A., Alt, F. (2001): First report on the uptake of automobile catalyst emitted Palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. *Environmental Pollution* 0 (2001) 1-5 (im Druck)
- Umweltdaten (2000): Umweltdaten 2000. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Karlsruhe, 216 - 218
- VDI (1999): Kat fährt die ersten 5.000 km im Umwelt-Soll. *VDI nachrichten*, 05.11.1999
- Wiesmüller, G. A. (1994/95): Gesundheitliche Auswirkungen von Palladium. In: Jahresbericht 1994/95 des Medizinischen Instituts für Umwelthygiene, 232 - 255
- Zereini, F., Urban, H. (2000): Platinmetall-Emissionen aus Abgaskatalysatoren. Befunde und ökologische Bedeutung, *Naturwissenschaftliche Rundschau* 53 (9), 447 - 452
- Zereini, F., Urban, H. (1999): Anwendung der Nickelsulfid-Dokimasie zur Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) in Umweltmaterialien mittels Graphitrohr-AAS. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin, 97 - 104
- Zereini, F., Zientek, C., Urban, H. (1993): Platinmetall-Emissionen durch Abrieb des Abgaskatalysatormaterials. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 5 (3) 130 - 134
- Zimmermann, S., Sonntag, C., Alt, F., Stüben, D., Taraschewski, H., Sures, B. (2000): Wie bioverfügbar sind die Kfz-emittierten Platinmetalle Pt, Rh und Pd in aquatischen Ökosystemen? In: Belastung von komplexen Systemen. Umweltveränderungen und ihre Bewertung, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Tagungsband der Fünften deutschsprachigen Tagung, Hamburg (11., 12. September 2000), 118

Anhang

Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen Anorganische Chemie Becker, Susanne	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Von der Trenck, Theo	Fraunhofer ITA, Hannover Keller, D. Mangelsdorf, I. Melber, C.	Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Laboratorium für spektroskopische Methoden der Umweltanalytik, Berlin Lüdke, C. Hoffmann, E. Skole, J.	Fraunhofer ITA, Hannover Levsen, K.
Technische Universität München, Institut für Anorganische Chemie Schwarz, Michael Schuster, Michael	Universität Karlsruhe Institut für Petrographie und Geochemie Puchelt, H. Eckhardt, J. D. Schäfer, J. Menzel, Ch. Stüben, D. Hannker, D.	Berufsgenossensch. Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin, Bochum Merget, R.	Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin Loose, G. Schlögl, R.	Hochschule Bremen FB 3 König, H.-P.
GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg Schramel, Peter Lustig, Sönke	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Institut für Ökologische Chemie, Berlin Kaiser, T. Frost, M. Pestemer, W.	Universität Göttingen, Zentrum für Umwelt- und Arbeitsmedizin Bünger	Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund Alt, F. Messerschmidt, J. Von Bohlen, A.	Fraunhofer ITA, Hannover Levsen, K. (Artelt, Sabine)
Universität Siegen Abteilung Analytische Chemie Hees, Torsten Wenclawiak, Bernd	Öko-Recherche, Büro für Umweltforschung u. -beratung, Frankfurt (Main) Schwarz, Winfrid Melber, C.	Universität Göttingen Institut für Allgemeine Hygiene und Umweltmedizin Gebel, T.	Bayern Innovativ Gesellschaft für Innovation und Wissenstransfer mbH, Nürnberg Artelt, Sabine	
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt (Main) Institut für Mineralogie Zereini, Fathi Urban, H. Claus, T. Beyer, J.-M. Dirksen, F. Skerstupp, B. Ranklenburg, K. Botanisches Institut Ballach, H.-J.	Universität Karlsruhe Zoologisches Institut I Ökologie - Parasitologie Sures, Bernd Zimmermann, Sonja Sonntag, Carmen Thielen, Franckie Taraschewski, Horst	Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen Medizinische Fakultät Institut für Hygiene und Umweltmedizin Brammertz, Astrid Klinik für Zahnärztliche Prothetik Augthun, M.		
Fachhochschule Trier, Birkelfeld Helmerts, Eckhard		Medizinisches Institut für Umwelthygiene, Düsseldorf Begerow, J. Dunemann, L. Wiesmüller, G.A.		
Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralabteilung für Chemische Analysen Dombovari, Janos Becker, Sabine		Heinrich Heine-Universität Düsseldorf Kulig, Johanna		
Technische Universität München Institut für Toxikologie und Umwelthygiene Prof. Dr. Mücke				

- Orale Toxizität
- Bioindikation
- Allergie
- Analytik in Umweltproben
- Umweltverhalten
- Motorstandversuche
- Analytik im Staub
- Charakterisierung/
Strukturaufklärung
emittierter Partikel
- Arbeitsmedizin/
Humantoxikologie
- Untersuchung von Böden
- Analytik Humanproben

Abb. 10 Palladium in der Umwelt: Forschungsarbeiten in Deutschland (Stand 1/2001)