



**DER BUNDESMINISTER
FÜR UMWELT, JUGEND UND FAMILIE**

II-4969 der Beilagen zu den Stenographischen Protokollen
des Nationalrates XVII. Gesetzgebungsperiode

Dr. Marilies Flemming

Wien, am 11. Juli 1988

Zl. 70 0502/138-Pr. 2/88

2170 IAB
1988 -07- 19 .
zu 2171J

An den
Herrn Präsident
des Nationalrates

Parlament
1017 Wien

Auf die Anfrage der Abg. Weinberger, Dr. Müller, Strobl, Mag. Guggenberger und Genossen vom 25. Mai 1988, Nr. 2171/J, betreffend Umweltgefahren und Entsorgung von Katalysatoren beehre ich mich, folgendes mitzuteilen:

ad 1

Die bereits seit über einem Jahrzehnt bekannte und regelmäßig in den Medien aktualisierte Problematik führte bereits im Mai des Vorjahres zu deren Behandlung im wissenschaftlichen Beirat für Umwelthygiene des Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie.

Da es sich sowohl aus (meß-) technischer als auch aus gesundheitlicher Sicht um eine äußerst diffizile Materie handelt, die vor allem in den klassischen "Katalysatorländern" USA und Japan, aber auch in der BRD untersucht wurde und wird, bemühte sich der wissenschaftliche Beirat für Umwelthygiene vorerst um eine Zusammenstellung aller im Ausland vorhandenen Erkenntnisse.

- 2 -

Zur Erarbeitung einer komprimierten Darstellung und Beurteilung des Problemkreises Katalysator wurde im Jänner 1988 ein Expertengremium (I. Eichler, M. Haider, H.P. Lenz, G. Machata) eingesetzt. Der entsprechende Bericht "Katalysator und Umwelt - Versuch einer Risikoabschätzung" - wurde nach eingehender Diskussion und Annahme von Ergänzungsvorschlägen vom wissenschaftlichen Beirat für Umwelthygiene im Juni 1988 akzeptiert.

Ich bin gerne bereit, diesen Bericht den aus der Anfrage ersichtlichen Abgeordneten zum Nationalrat hiermit zur Verfügung zu stellen.

ad 2

Alte oder unbrauchbar gewordenen Katalysatoren sind wegen der möglichen Wiederverwertung der in den 3-Weg-Katalysatoren verwendeten teuren Edelmetalle (Platin, Palladium, Rhodium) nach übereinstimmender Meinung der auf diesem Sektor Tätigen ein "Wirtschaftsgut":

Nach jüngsten Erfahrungen in der BRD haben sich bereits drei verschiedene Gruppen von Gewerbetreibenden als besondere Interessenten für die Alt-Kat-Recyclierung herauskristallisiert:

1. Führende Automarken bieten über ihre Händlerorganisationen beim Einkauf eines Neuwagens Vergütungen für die Überlassung des Alt-Kats an
2. Die Gruppe der Hersteller von "Nicht-Originalersatzteilen" (hier Auspuffanlagen)
3. Schrotthändler

- 3 -

Im Hinblick auf den Wertstoffcharakter von Alt-Kats erscheinen besondere Vorkehrungen, damit auszuscheidende Katalysatoren nicht wild deponiert werden, vorerst nicht erforderlich.

ad 3

Die Entsorgung ausgedienter Katalysatoren (durch Wiederverwertung) obliegt den Gewerbetreibenden (z.B. KFZ-Handel, Reparaturwerkstätte), bei welchen sie anfallen.

Da Alt-Katalysatoren ein Wirtschaftsgut darstellen, sind sie grundsätzlich nicht als Sonderabfall im Sinne des Sonderabfallgesetzes, BGBl. Nr. 186/1983 zu qualifizieren und unterliegen diesem Gesetz nicht (bei den Besitzern der Alt-Katalysatoren fehlt die "Entledigungsabsicht" als ein Merkmal für die Sonderabfalleigenschaft gemäß § 2 Abs. 1 lit. a leg. cit.).

Sollten sich jedoch in der Praxis Probleme im Zusammenhang mit der Entsorgung (Wiederverwertung) ergeben, so wird im Hinblick auf das dadurch entstehende "öffentliche Interesse ihrer Erfassung und Beseitigung" im Sinne des § 2 Abs. 1 lit. b SAG zu prüfen und gegebenenfalls die Sonderabfalleigenschaft zu bejahen sein.



KATALYSATOR UND UMWELT

Versuch einer Risikoabschätzung

I. Eichler, M. Haider, H.P. Lenz, G. Machata

im Auftrag des wissenschaftlichen Beirates für Umwelthygiene
des Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie

1. TECHNOLOGIEBEWERTUNG

1.1 Möglichkeiten zur Herabsetzung der Schadstoffemissionen von Kraftfahrzeugen:

Der Anteil des Straßenverkehrs an der Gesamtschadstoffbelastung ist beträchtlich; so werden mehr als zwei Drittel aller Stickoxid- und Kohlenmonoxidemissionen sowie ca. 40% aller Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe durch den Straßenverkehr verursacht (Lenz, 1985). Darüber hinaus finden sich in den Abgasen von Automobilen signifikante Mengen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), feinen Partikeln und Blei. Jeder dieser Stoffe verursacht eine Reihe von Gefährdungen für Gesundheit und Umwelt, die nicht auf Ballungsräume beschränkt bleiben, sondern auf atmosphärischem Wege weltweit verteilt werden (Walsh, 1983).

Die in Frage kommenden Maßnahmen, die Schadstoffe in den Verkehrsemissionen zu mindern, lassen sich primär in zwei Grundkategorien einteilen:

- a) Verbesserung des Verbrennungsablaufes durch Optimierung von rein motorischen Parametern wie Zündung, Gemischbildung, Brennraumgeometrie und Abgasrückführung.
- b) Zusatzeinrichtungen zur thermischen bzw. katalytischen Nachverbrennung der vom Motor emittierten Schadstoffe in Verbindung mit motorischen Maßnahmen (Obländer et al., 1984).

- 2 -

Ad. a) wäre zu sagen, daß die motorischen Verbrennungen in den letzten Jahren zu einer Abnahme der CO- und HC-Emissionen aus Kraftfahrzeugen geführt haben. Es hat sich gezeigt, daß die motorischen Parameter nur begrenzt die Schadstoffminderung beeinflussen.

Ad. b): Aufgrund der Erfahrungen hat sich der 3-Weg-Katalysator mit Lambda-Sondenregelung als die effektivste Maßnahme zur Herabsetzung von Schadstoffen aus Automobilabgasen erwiesen.

Der 3-Weg-Katalysator mit Lambda-Sonde ist eine Einheit aus Träger, Zwischenschicht, katalytischer Schicht und einer dem Motor nachgeschalteten Sauerstoff-Meßsonde, welche die Gemischbildung regelt.

Die Aufgabe des Trägers ist es, eine hohe geometrische Oberfläche für den eigentlichen Katalysator anzubieten, wobei die erforderliche mechanische und thermische Festigkeit gegeben sein muß. Aufgrund der Probleme mit Schüttgutkatalysatoren (Strömungswiderstand, höherer Abrieb ...) haben sich wabenförmige Katalysatoren (Monolithen) aus Stahl oder Keramik durchgesetzt. Durch die Variation der Trägergeometrie und der Trägermasse (Wandstärke) werden sowohl der Abgasgegendruck als auch die katalytische Wirksamkeit beeinflusst, wobei ein sinnvoller Kompromiß gefunden werden muß (Obländer et al., 1984).

Die Wände des Trägers sind mit einer aktiven Zwischenschicht belegt, dem sogenannten Wash-Coat (meist Aluminiumoxid), in dem Zusatzstoffe zur Unterstützung der Katalyse eingelagert sind, und dessen Funktion es ist, die rein geometrische Oberfläche des Trägers um einen Faktor von ca. 6000 zu vergrößern.

Auf dieser hohen spezifischen Oberfläche wird eine nahezu gleichmäßige Verteilung der katalytisch wirkenden Edelmetalle angestrebt. Verwendet werden dafür vor allem Platin, Palladium und Rhodium. Die gewünschten Reaktionen, die an der katalytischen Schicht ablaufen, sind:

- Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid werden mit Sauerstoff und/oder Wasserstoff zu Kohlendioxid, Wasser und Wasserstoff umgebildet;
- Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff reagieren mit Stickoxiden und setzen sich zu unschädlichem CO₂, H₂O und N₂ um (Forth, 1987).

Allerdings ist eine Betriebstemperatur von 300-900° C für den optimalen Ablauf erforderlich, eine Temperatur, die im Durch-

- 3 -

schnitt je nach Autotype bei Kaltstart nach spätestens 3 Minuten Fahrt FTP 72/75 erreicht wird (Burch et al., 1985). Das Ansprungsverhalten ist abhängig von der Einbaulage des Katalysators, wobei ein Kompromiß zwischen schnellem Erreichen der Betriebstemperatur und zu hoher Temperatur bei Vollast > 1000° C getroffen werden muß.

Außerdem ist für die gute Funktion der Katalyse ein geregeltes, nahezu stöchiometrisches Luft-Kraftstoffverhältnis notwendig, das durch die Lambda-Sonde geregelt wird. Diese liefert in Abhängigkeit vom Restsauerstoff im Abgas eine Information darüber, ob das Gemisch kleiner oder größer $\lambda = 1$ ist. Die elektrische Steuereinheit korrigiert daraufhin das Gemisch in die jeweils erforderliche Richtung.

Ein intaktes 3-Weg-Katalysatorsystem mit Lambda-Sondenregelung mindert die Emissionen von CO, NO_x und HC, einschließlich aller als krebserregend geltender Substanzen aus Otto-Motoren um über 90% im Mittel, d.h., über den gesamten Einsatzbereich und die Lebensdauer des Fahrzeuges betrachtet (UBA Berlin, 1988; Walsh, 1983; Lenz, 1985). Grundvoraussetzung für die Einführung von Katalysatoren ist die freie Verfügbarkeit von bleifreiem Benzin (in Österreich seit Mai 1985 erhältlich), was nicht nur die Abnahme des Luftbleigehaltes bewirkt, auch der Verschleiß des Auspuffsystems, der Zündkerzen und des Schalldämpfers wird gemindert. Die Haltbarkeit der Katalysatoren kann so hoch eingeschätzt werden, daß mit einer Lebensdauer von 100.000 km Fahrstrecke gerechnet werden kann, d.h., sie entspricht in etwa der Lebensdauer des Kraftfahrzeuges, allenfalls müßte einmal in einem "Autoleben" der Katalysator gewechselt werden, wie viele andere Ersatzteile auch.

Zur Minimierung der Emissionen aus Dieselfahrzeugen können derzeit für den allgemeinen Betrieb nur innermotorische Maßnahmen, die den Verbrennungsablauf beeinflussen, eingesetzt werden. Rußfilter, die den Partikelaustritt bis zu 85% vermindern, sind noch nicht allgemein einsatzfähig.

- 4 -

1.2 Einsatz und Kontrolle des Katalysators in Österreich

Aufgrund der Umwelt- und Gesundheitsbedrohung durch die Straßenemissionen hat Österreich klare Konsequenzen gezogen und sehr strenge Abgaslimits, die US-Vorschriften 1983, eingeführt:

Diese gelten ab 1.10.1987 für alle Pkw, was für benzinbetriebene Pkw die zwingende Einführung von Katalysatoren bedeutet.

Darüber hinaus wurden für Lkw und einspurige Kfz gesetzliche Vorschriften beschlossen, die auch den Schadstoffausstoß dieser Fahrzeuge wirkungsvoll vermindern sollen (Lenz, 1985).

Eine besondere Bedeutung kommt der Überprüfung der Funktion von Katalysatoren zu. Die Möglichkeit einer Schnellüberprüfung beruht auf dem Prinzip, daß bei betriebswarmem Motor sowohl die Luftzahl-Regelung, wie eine spezielle Schadstoffkomponente überprüft werden. Diese Kontrolle ließe sich mit der gesetzlich vorgeschriebenen periodischen Überprüfung der im Verkehr befindlichen Fahrzeuge verbinden ("Pickerl").

Sehr wünschenswert wäre auch eine Herstellergarantie für die emissionsrelevanten und emissionsmindernden Bauteile.

2. STELLUNGNAHME ZU MÖGLICHEN SCHÄDLICHEN WIRKUNGEN PLATIN- UND PALLADIUMHALTIGER ABGASKATALYSATOREN VON KRAFTFAHRZEUGEN

Neben Veröffentlichungen über die positive Wirkung der Einführung von Abgaskatalysatoren für Kraftfahrzeuge finden sich auch Publikationen, die auf mögliche schädliche Folgen dieser Maßnahme hinweisen. Es sollte daher aufgrund von Literaturstudien geprüft werden, wieweit diese Anschuldigungen, die sich hauptsächlich auf die Emission von Platin und Palladium und ev. auch anderer, in Zukunft verwendeter Platinmetalle beziehen, berechtigt sind. In diesem Zusammenhang sind folgende Fragen zu prüfen:

- 5 -

I. Kommt es durch die Verwendung von Katalysatoren in Fahrzeugen zu einer nennenswerten Emission von Platin, Palladium in die Umwelt und - falls dies zutrifft - in welchem Ausmaß und in welcher Form?

II. Können die freigesetzten Emissionen eine Gefährdung für

- a) den Menschen oder/und
- b) für die Umwelt darstellen?

III. Treten unter dem Einfluß in Katalysatoren neue, noch unbekannte Schadstoffe auf?

Zur I. und III. Frage liegen - soweit die Literatur uns zugänglich war - folgende Publikationen vor:

a) F. Hill und W.J. Mayer (1977) haben bei einem handelsüblichen Katalysator durch Bestrahlung in einem Kernreaktor Platin und Palladium zu radioaktiven Isotopen umgewandelt und geprüft, welche Menge der beiden Metalle bei Stadtfahrten (48 km/h) und Überlandfahrten (96 km/h) freigesetzt werden. Der Verlust an Katalysatormaterial betrug in 2 Versuchen - bezogen auf den Platingehalt - bei einer Geschwindigkeit von 48 km/h und einer Teststrecke von jeweils 8 km 0,8 bzw. 1,2 µg/km, bei einer Geschwindigkeit von 96 km/h und einer Teststrecke von jeweils 21 km zweimal je 1,9 µg/km. Für den Palladiumverlust findet sich nur ein Mittelwert aus allen 4 Versuchen von 1,1 µg/km. Etwas mehr als 10% der beiden Metalle lagen in wasserlöslicher Form vor. Im Abgas betrug die Platinkonzentration 0,7 µg/m³, davon waren 0,06 µg wasserlöslich, die Palladiumkonzentration 0,48 µg/m³ mit 0,07 µg/m³ wasserlöslichem Anteil.

Aus diesen Versuchen wird der Gesamtverlust an aktivem Katalysatormaterial über eine Strecke von 80.000 km auf rund 6% geschätzt. Organische, in CCl₄ lösliche Platinverbindungen wurden nicht gefunden, als wasserlösliche Verbindungen werden Halide vermutet.

Aufgrund dieser Befunde wird angenommen, daß der größte Verlust an Platin und Palladium durch Abrieb, d.h. in Form fester Partikel erfolgt, bei Temperaturen ab 500°C könnte ein kleiner

- 6 -

Teil auch in Form flüchtiger Oxide als Gase freigesetzt werden. Die Autoren halten die freigesetzten Metallmengen nicht für gefährlich, da der MAK-Wert von $0,002 \text{ mg/m}^3$ Luft für lösliche Platinverbindungen rund 33mal höher liegt als im Auspuffgas, das durch die Luftbewegungen zusätzlich weiter verdünnt wird.

b) V.F. Hodge und M.O. Stallard maßen 1986 die Platin- und Palladiummengen in dem auf breitblättrigen Pflanzen abgelagerten Staub, um die seit Einführung des Katalysators in den USA im Jahre 1975 aufgetretenen Platin- und Palladiumbelastungen auf Pflanzen in Autobahn- und Straßennähe festzustellen. Sie fanden die nicht erwarteten, erstaunlich hohen Werte von 0,7 ppm Platin und 0,28 ppm Palladium nahe verkehrsreicher Straßen, während in einem verkehrsfernen Garten die Ablagerungen nur 0,037 ppm Platin und 0,015 ppm Palladium betrugen. Das Verhältnis von Platin zu Palladium entspricht dem Gehalt an beiden Elementen in den Katalysatoren. Vergleichsweise betrug der Bleigehalt des Staubes 2850 ppm und war damit mehr als 4000mal höher, bei einem anderen Versuch betrug das Verhältnis 1:3100 (Platin 0,30 ppm, Blei 940 ppm).

Die Autoren berechneten aufgrund des Verkaufes von bleihaltigem und bleifreiem Kraftstoff das Verhältnis der freigesetzten Blei- und Platinmengen. Die Berechnung zeigte eine gute Übereinstimmung mit ihren Befunden.

Durch Regenwasser abgeschwemmte Platin- und Palladiumpartikel gelangen in den Boden, in Flüsse und letzten Endes ins Meer. Hodge und Stallard zitieren Untersuchungen von Lee (London), der in der Nähe des Kaiserpalastes in Tokyo im Sediment eines Wassergrabens erhöhte Platinablagerungen feststellen konnte.

c) R. Schlögl et al. (1987) untersuchten mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) die Freisetzung von Komponenten des Abgases in Form von Mikropartikeln (kleiner als 50 nm) an stationären, mit verschiedenen, z.T. edelmetallimprägnierten Rußfiltern ausgerüsteten Dieselmotoren und in einem Feldversuch die Emissionen eines PKW mit Dreiweg-Katalysator.

Die genannte Methode erlaubt Aussagen über den Bindungszustand von Elementen an der Oberfläche emittierter Teilchen; die Ergebnisse sind allerdings in erster Linie als qualitative

- 7 -

Informationen und höchstens als semiquantitative Befunde aufzufassen.

Die Autoren fanden bei der Analyse des Dieselabgases eine Vielzahl im Hochvakuum nicht flüchtiger chemischer Elemente, darunter auch Schwermetalle und Selen.

Der Edelmetallkatalysator scheint nach Meinung der Autoren bei beiden Motortypen den Aufbau von Kohlenstoff-Heteroatombindungen im Abgas zu fördern, so dürften auch vermehrt aromatische Kohlenwasserstoffe an der Kohlenstoffoberfläche gebildet werden. Der abgeschiedene Ruß im Dieselmotor besteht überwiegend nicht aus Graphit, sondern aus parakristallinem Kohlenstoff, der ähnlich wie Aktivkohle wirken soll, d.h. auch katalytisch aktiv werden und z.B. SO_2 zu SO_3 oxidieren könnte.

Schlögl et al. führen ferner an, daß Platin-Oberflächen und kleine Platin-Partikel schon bei Raumtemperatur von Luftsauerstoff oxidiert werden, wodurch biologisch aktives Platin (IV) entsteht. Die Auftrennung hoher Oxidationsstufen von Platin stieß allerdings bei ihren Untersuchungen auf Schwierigkeiten, da sich die Platin 4f-Linie mit der Aluminium 2p-Linie überlappte. Die Autoren weisen auch darauf hin, mittels XPS auf Pflanzenoberflächen emittierte Partikel gefunden zu haben. Sie vermuten daher, daß durch katalytisch aktive anorganische Verbindungen aus gasförmigen Bestandteilen der Luft lokal Schadstoffe (z.B. aus SO_2 SO_3 bzw. Schwefelsäure) entstehen können oder schädigende Prozesse wie Halogenieren und Oxidieren auf der Pflanze begünstigt werden. Es wären daher auf der Pflanze im Vergleich zu den ermittelten Schadstoffwerten der Luft höhere Schadstoffgehalte möglich. Diese Theorie wird durch die gemessenen hohen Schadstoffkonzentrationen im von Nadeln und Blättern abgelassenen Regenwasser gestützt. Verdünnungseffekte, wie sie z.B. bei Schornsteinemissionen durch Luftbewegungen erfolgen, wären lokal unwirksam.

- d) D.C. Stolinsky (1983) weist auf die Bildung von SO_3 aus SO_2 im Katalysator hin. Der Autor nimmt den Schwefelgehalt des

- 8 -

Benzins mit 0,03% an. Die von Stolinsky angegebenen Zahlenwerte für eine SO₃-Bildung in katalysatorbestückten Fahrzeugen sind unverständlich. Absolute Zahlenwerte wurden nicht angegeben, die zitierte Literatur weist auf Daten der EPA hin.

Die gebildeten Mengen an SO₃ dürften in der Größenordnung von 1% liegen, wenn die Katalysatoren im Luftzahlbereich von 1 betrieben werden, was bei geregelten 3-Weg-Katalysatoren der Fall ist. Das Ausmaß der gebildeten Mengen an SO₃ ist demnach als gering anzusehen.

II. Für die Beurteilung möglicher schädlicher Effekte der Platin- und Palladiumemissionen sind die bisher bekannten Daten über die Toxikodynamik und Toxikokinetik der genannten Metalle und ihrer Verbindungen heranzuziehen und auch die Frage kumulativer Effekte zu berücksichtigen. Auf diese Daten wird nachstehend kurz hingewiesen:

G. Rosner und R.F. Hertel (1986) gehen auf publizierte Toxizitätsdaten über Platinverbindungen ein.

Nach Moore et al. soll die Elimination von ¹⁹¹Platin nach Inhalation markierter Platinverbindungen und von Metallpulver (5-8 mg/m³) in zwei Phasen stattfinden (24^h und 8 Tage). Das durch Lungenreinigung (Abhusten und Verschlucken) in den Magen-Darmtrakt gelangte ¹⁹¹Platin wurde zum größten Teil über den Darm und zu einem geringeren Teil über den Harn ausgeschieden (Halbwertszeit 24 Stunden). Höchste Konzentrationen fanden sich in Lunge, Trachea, Nieren und Knochen der Ratten, im Gehirn war nur geringe Radioaktivität nachweisbar. Nach Inhalation der genannten Substanzen waren von der Anfangsbelastung noch nachweisbar:

Substanz	nach 24 ^h	nach 10 Tagen
¹⁹¹ PtCl ₄	41 %	1 %
¹⁹¹ Pt(SO ₄) ₂	33 %	5 %
¹⁹¹ PtO ₂	31 %	8 %
¹⁹¹ Pt(Metall)	20 %	6 %

d.h., daß die Form des inhalierten Mediums für die Retention von Bedeutung ist.

Platin verursachte nach oralen Gaben bei Tieren Erbrechen und blutige Durchfälle. Als LD₅₀-Werte werden genannt:

37 mg/kg K.G. für PtCl₄ (i.p) und 3406 mg/kg für PtO₂ (p.o.).

Nach anderen Angaben ("Metalle in der Umwelt", Verlag Chemie, Weinheim 1984, Bd. II/17, H. Renner, "Platinmetalle") beträgt die LD₅₀ von Cisplatin 12 mg/kg T.G. (keine Angabe über die Applikationsart). Cisplatin (Diamino-dichlorplatin) findet als Cytostaticum in der Krebstherapie Verwendung.

Cisplatin und eine Reihe anderer Platin-Chlor-Aminkomplexe, vor allem Platin (II), aber auch Ruthenium (II), zeigten an Bakterien mutagene Effekte, auch für die mutagene Potenz von Rhodium (III) und Platin (IV) gibt es Hinweise.

Cisplatin wirkte - wie bei einem Zytostatikum zu erwarten war - im Tierversuch cancerogen (Lungenadenome und Hautpapillome bereits nach 10-19-wöchiger Zufuhr). Ratten entwickelten schon nach 6wöchiger s.k. Applikation von Cisplatin und analogen Verbindungen Sarkome an der Injektionsstelle. Rhodium- und Palladiumchlorid erwiesen sich bei Zufuhr über das Trinkwasser als cancerogen, allerdings überlebten die behandelten Tiere länger als die Kontrollgruppe (Rosner und Hertel (1986)). Nach Angabe von Renner (1984) stehen Platin, Palladium, Ruthenium und Osmium hinsichtlich der Art der Giftwirkung dem Blei nahe. Zielorgane sind Leber, Nieren, Milz, Schleimhäute und das Nervensystem, d.h. Schädigungen, die auch nach Verabreichung von Cisplatin beim Menschen beobachtet wurden. Dieses rief bei Infusion von 10-20 mg/m² Körperoberfläche in 5 tägigen Behandlungszyklen neben den genannten Symptomen auch Schädigungen des peripheren Nervensystems, Herzrhythmusstörungen bis zu Herzversagen und Störungen der Knochenmarksfunktion hervor (Martindale, 1982).

Daten über die chronische Toxizität anderer Pt-Verbindungen im Tierversuch liegen - soweit feststellbar war - nur von russischen Autoren vor (A.V. Roshchin et al. (1984)). Die in englischer Sprache abgefaßte Veröffentlichung ist allerdings in Bezug auf die Angabe der Methodik und die Darstellung der Ergebnisse als insuffizient zu bezeichnen, da die Dauer der Studien, die Beobachtungszeit und die Dosierung nicht präzise aus der Arbeit erkennbar sind. Die LD₅₀-Werte sind in unbenannten Zahlen angeführt und dürften sich auf die orale Applikation

- 10 -

beziehen. Daraus ist lediglich zu ersehen, daß die Toxizität - bezogen auf den Platinanteil - mit Zunahme der Wertigkeit von Platin in der Verbindung ansteigt.

In chronischen Toxizitätsstudien wurde mikronisiertes Platin-Pulver und Palladium-Pulver Ratten in einer Dosis von 50 mg/kg K.G. über 6 Monate enteral verabreicht. Es fanden sich Wachstumshemmungen, erhöhte Albuminwerte, Konzentrationsstörungen der Niere, Verkürzung der Prothombinzeit. Die Pulver waren nicht wasserlöslich, lösten sich aber in biologischen Medien wie Magensaft und Blutserum.

Ammoniumchlorplatinat* $[(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6]$ und Chlorpalladosamin* $[(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2]$ waren im chronischen Versuch in oralen Dosen von 5 mg/kg K.G. bzw. 8 mg/kg K.G. toxisch, ebenso bei einer Inhalation von 18,65 mg/m³ bzw. 18,35 mg/m³. 4,5 mg/m³ des Platin-Komplexsalzes und 5,4 mg/m³ des Palladium-Komplexsalzes werden als toxische Grenzkonzentrationen angegeben, bei welchen leichte, nach 30 Tagen reversible Vergiftungssymptome erst zu Versuchsende beobachtet wurden.

Als Vergiftungssymptome traten bei den chronischen Versuchen Anstiege von Leberenzymen, Störungen der Eiweißsynthese, verminderte Hämoglobinwerte, nach anfänglicher Verkürzung Steigerungen der Prothrombinzeit (44%), Cholinesterasesenkung, Blutzuckererhöhung, Lactacidose, Glykogenverarmung der Leber, erhöhte Cholesterin- und Lipoproteinspiegel, ferner Nierenfunktionsstörungen mit dem histologischen Bild einer Glomerulonephritis auf. Die Substanzen wirkten überdies in Konzentrationen ab 35 mg/m³ (Platin-Salz) bzw. 50 mg/m³ (Palladium-Salz) schleimhautreizend. Die Absorption durch die intakte Haut konnte für die genannten Verbindungen ebenfalls nachgewiesen werden.

Die NOEL's (no observed effect levels) lagen im chronischen Versuch bei oraler Zufuhr für Ammoniumchlorplatin bei 50 µg/kg K.G. und für Chlorpalladosamin bei 80 µg/kg K.G., für die 8stündige (tägliche?) Inhalation bei 0,22 mg/m³ bzw. 0,31 mg/m³. Interaktionen mit Sulfhydrylgruppen von Proteinen, Enzymen und insbesondere Membranproteinen werden als Ursache der toxischen Wirkung vermutet, ähnlich wie bei anderen Schwermetallen.

*) Diese chemischen Bezeichnungen sind in der Originalliteratur (richtiger wäre Ammonium hexachloroplatinat und Palladiumtetraamindichlorid).

Von den russischen Autoren wird aufgrund der ermittelten Toxizitätsdaten als neuer MAK-Wert für Aerosole bzw. den Staub von Platin und Platinoiden $0,1 \text{ mg/m}^3$ und für Aerosole der löslichen Verbindungen dieser Metalle ein solcher von $0,001 \text{ mg/m}^3$ (anscheinend als Summenwert und nicht für jedes einzelne Metall) vorgeschlagen.

Beim Menschen haben Platin-Verbindungen - soweit derzeit bekannt - nur bei berufsbedingtem Kontakt zu allergischen Reaktionen der Augen (Conjunctivitis), des Atemtraktes und der Haut geführt. Symptome waren Husten, Atemnot in Form von Asthma bis zur Cyanose sowie Dermatitis bei 50% der Beschäftigten.

Nach der von Rosner und Hertel zitierten Literatur sollen die ersten allergischen Symptome bei Luftkonzentrationen von $0,9$ bis $3,2 \text{ µg/m}^3$ auftreten, ausgeprägte Krankheitsbilder erst bei wesentlich höheren Konzentrationen. Abriebe von Automobilabgas-Katalysatoren führten bei bereits Allergisierten nicht zur Auslösung allergischer Reaktionen. Über die Testmethode fanden sich keine Angaben, man müsste auf die Originalliteratur zurückgreifen. Hauttests allein könnten ein negatives Ergebnis liefern, da die Lösung der feinen Partikel und der Oxide auf der Haut kaum stattfinden wird, bei Inhalation aber erfolgen dürfte.

Bei Fehltanken mit verbleitem Benzin könnten die zur Verflüchtigung von Blei dienenden Bleiausträger ("Scavanger") zur Bildung von löslichen Platinhalogenkomplexen führen.

Aufgrund der vorgelegten Daten bleiben eine Reihe Fragen offen:

- a) Untersuchungen bei hohen Geschwindigkeiten und schwächeren Motoren liegen nicht vor und wären daher nachzutragen, da die von Hodge und Stallard ermittelten hohen Platin-Gehalte des Staubes nahe verkehrsreicher Straßen mit den 1977 in den USA gemessenen Platinverlusten aus Abgaskatalysatoren nicht erklärbar sind. Auch die Emissionen s.g. Nachrüstkatalysatoren bei KW ohne Lambda-Sonde wären zu überprüfen, falls eine Ausrüstung derartiger Fahrzeuge in größerem Umfang in Frage käme.
- b) Die Aufnahme von Platin und Palladium durch Pflanzen aus dem Boden oder aus Staubablagerungen an ihrer Oberfläche und deren Folgen wären zu prüfen. Erwünscht wäre auch eine

- 12 -

Prüfung mutagener Effekte an Pflanzenzellen, z.B. in der Gewebeskultur von Pflanzenzellen, bei welchen auch Veränderungen bestimmter Inhaltsstoffe (als Modellversuch z.B. eine katalytisch bedingte Epoxidierung von Doppelbindungen) kontrolliert werden könnten.

- c) Erwünscht wären ferner Untersuchungen hinsichtlich der Entstehung ev. neuer Schadstoffe durch Betrieb des Katalysators.
- d) Angaben über höhere Erkrankungsraten in Automechanikerwerkstätten konnten nicht gefunden werden, ebensowenig Daten über höhere Tumorraten in Platin- oder Platinoide-verarbeitenden Betrieben. Es liegen allerdings auch keine diesbezüglichen epidemiologischen Studien vor.
- e) Der MAK-Wert von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gilt derzeit nur für die Arbeitswelt und eine 8stündige Exposition während der Arbeitstage. Der MAK-Wert wäre für die Allgemeinbevölkerung daher zu hoch, da eine tägliche 24stündige Exposition und die höhere Empfindlichkeit von Säuglingen, Schwangeren und Kranken zu berücksichtigen wären. Nach den Toxizitätsstudien der russischen Autoren sollte der MAK-Wert für lösliche Platin-Verbindungen auf $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gesenkt werden, $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sind auch nach W. Forth (1987) umstritten. Für metallisches Platin und andere Platinmetalle und deren unlösliche Verbindungen sollte nach den gleichen Autoren ein MAK-Wert von $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ festgelegt werden.

Die tolerierbaren Luftkonzentrationen für die Allgemeinbevölkerung wären wegen der möglichen ganztägigen Exposition schon auf ein Drittel der MAK-Werte zu senken, wegen des höheren Atemvolumens von Säuglingen, bezogen auf kg K.G. um ein weiteres Drittel, sodaß als tolerierbare Luftkonzentrationen für die Allgemeinbevölkerung etwa $1/10$ der vorgeschlagenen MAK-Werte in Frage käme, das wären für die Metall-Aerosole und die unlöslichen Verbindungen $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und für die löslichen Verbindungen $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wobei die Konzentrationen an allen Platinmetallen voraussichtlich als Summe berücksichtigt werden müßten, da die toxischen Wirkungen von Platin und Palladium kaum Unterschiede zeigen.

Wie W. Forth in seiner Stellungnahme "Gesundheitsgefährdung durch den Katalysator" (1987) im Deutschen Ärzteblatt (vom 3.9.87 (27)) ausführt, errechnete man nach gewissen Ausbreitungsmodellen die auf den Ausstoß katalysatorbestückter Kraftfahrzeuge zurückzuführenden Platinkonzentrationen der Atemluft

- 13 -

zwischen 0,02 und 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Unter der Annahme, daß nur 1/10 davon als lösliche Verbindungen vorliegen, würden deren Konzentrationen 0,002 bis 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ betragen, d.h. somit Werte, die noch unter den voranstehend errechneten tolerierbaren Konzentrationen für die Allgemeinbevölkerung lägen.

Wenn es auch für mutagene Substanzen zumindest theoretisch keinen "no effect level" gibt, da ein einziges Molekül eine Zelle durch eine DNA-Läsion zur Bildung einer Tumorzelle initiieren könnte, ist doch aufgrund von Erfahrungen bei Tierversuchen und beim Menschen anzunehmen, daß wegen möglicher Reparaturmechanismen höhere Dosen für die Auslösung mutagener und cancerogener Wirkungen beim Menschen erforderlich sind.

Direkte schädliche Wirkungen für den Menschen als Folge der Inhalation platin- und palladiumhaltiger Abgase aus katalysatorbestückten Fahrzeugen sind daher für die nächsten Jahre in hohem Maße unwahrscheinlich.

Inwieweit durch kumulative Effekte im Laufe von Jahren oder durch die katalytische Entstehung neuer, noch unbekannter Schadstoffe und die Bildung von SO_3 Schädigungen zu erwarten sind, könnte nur durch neue, aufwendige Forschungen nachgewiesen werden.

3. MÖGLICHE GEFÄHRDUNG DER UMWELT

Die Frage möglicher Gefährdungen der Umwelt ist nur durch Untersuchungen in der Praxis zu klären. Eine Bedingung dafür ist, daß die bisherigen Beurteilungskriterien verbessert werden. Es ist beispielsweise nicht genau bekannt, in welcher Form Platin in den Abgasen von Katalysator-Fahrzeugen vorliegt. Daneben ist unbekannt, was mit den metallischen Formen und den Oxiden der Platinmetallgruppe in der Umwelt und/oder in den belebten Organismen passiert. Es ist außerdem so gut wie nichts über den Transfer von Platin aus den Böden in die Nahrungskette über Pflanze, Tier und Mensch bekannt (Forth, 1987). Die von Oberflächen abgespülten Platin- und Palladiumpartikel könnten - mikrobiell transformiert - von Pflanzen aufgenommen werden und mutagene Effekte auf Pflanzen sowie über die Nahrungskette auf Tier und Mensch ausüben. Es ist nicht vollkommen geklärt, ob es durch die Platin- und Palladiumverbindungen eventuell zu katalytisch

- 14 -

bedingter Epoxidierung von Doppelbindungen kommen kann (stabile Epoxidverbindungen haben nachweislich kanzero- und mutagene Effekte).

Vorab besteht kein Grund für Befürchtungen irgendwelcher Art, die Platinkonzentrationen in Boden, Pflanze, Tier und Mensch sind mit den gegenwärtigen Analysemethoden nicht quantifizierbar; es bleibt die Aufgabe zu prüfen, ob es durch den langjährigen flächendeckenden Einsatz von Katalysatoren in Fahrzeugen zu Anreicherungen in Organismen kommt.

Es ist bereits ein Forschungsprogramm des Bundesministeriums für Forschung und Technologie in der BRD angelaufen, das auf eine Verbesserung der Spurenanalytik abzielt; auch sollen auf dieser Grundlage möglicherweise neu entstehende Abgaskomponenten qualitativ und quantitativ beschrieben und deren Wirkungen untersucht werden (ÜBA Berlin, 1988).

4. ENTSORGUNG UND WIEDERVERWERTUNG - "SAMMELORGANISATION"

Das Recycling der Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium, der z.Z. in den 3-Weg-Katalysatoren meistverwendeten Platingruppenmetalle, lohnt sich aus verschiedenen Gründen:

Im Vordergrund stehen wirtschaftliche Interessen zur Wiedergewinnung der teuren Edelmetalle, dazu kommt die Begrenztheit der Ressourcen, weiters will man die Belastung der Umwelt mit den wertlos gewordenen Katalysatoren vermeiden.

Zur Wiedergewinnung der Edelmetalle lassen sich mehrere Verfahren anwenden: Eine Hochtemperaturschmelze, wobei die Edelmetalle mit einem Grundmetall ausgeschmolzen und anschließend in die einzelnen Komponenten geschieden werden. Auch existieren chemometallurgische Verfahren, bei denen entweder nur das Trägermaterial oder Trägermaterial und Edelmetall gemeinsam aufgelöst und anschließend mittels Ionenaustausch oder Solvent-Extraktion getrennt werden (Renner, 1987).

Neben den Edelmetallen lassen sich auch der Aluminiumoxiddkörper und das Katalysatorgehäuse, das oft aus Edelstahl gefertigt ist, wiederverwerten, was die Wirtschaftlichkeit weiter verbessert.

Um möglichst alle ausgedienten Katalysatoren der Wiederverwertung

- 15 -

zuzuführen, ist es wünschenswert, ein Sammelsystem für ausgediente Geräte einzuführen, wofür verschiedene Möglichkeiten bestehen: Prämien für abgelieferte Geräte, Rückkaufaktionen, Einbindung von Schrotthändlern, Autoverwertungen und -werkstätten in das Recyclingsystem.

5. EMISSIONEN DURCH BLEIFREIES BENZIN

Die Vermutungen, daß sich mit dem Gebrauch bleifreien Benzins die Problematik der Benzolemissionen aus Kraftfahrzeugen verstärke, konnten nicht bestätigt werden. Sowohl verbleite wie auch unverbleite Benzine enthalten aromatische Verbindungen. Repräsentative Messungen haben ergeben, daß in der Praxis im verbleiten und unverbleiten Normalbenzin vergleichbare Benzolkonzentrationen vorliegen, für verbleites Superbenzin ergeben sich etwas höhere Benzolkonzentrationen (UBA Berlin, 1988). Für Benzol, das aufgrund der Möglichkeit der-Leukämieauslösung als krebserregende Substanz eingestuft ist, wurde für bleifreies Benzin erstmals ein Höchstgehalt 5 Vol.% festgelegt. Das Problem erhöhter spezifischer Benzolemissionen bleibt somit auf Altfahrzeuge beschränkt, die für die Restlaufzeit mit verbleitem Superbenzin betankt werden, nachdem verbleites Normalbenzin nicht mehr im Handel ist.

Für unverbleites Benzin werden auch keine Bleiverflüchtiger mehr benötigt, von denen die Äthylendibromide als potentielle Krebserreger identifiziert wurden (Walsh, 1983). Dies läßt den Schluß zu, daß sich durch den Gebrauch bleifreien Benzins keine zusätzlichen gesundheitlichen Gefahren ergeben.

6. RISIKOABSCHÄTZUNGEN UND FORDERUNGEN

Die Katalysatortechnik bei Otto-Motoren ist derzeit und auch für die absehbare Zukunft, d.h. ein Bereich von ca. 10 Jahren, mit Abstand die wirkungsvollste Maßnahme zur Verminderung aller bekannten Schadstoffkomponenten.

Für die Risikoabschätzung des Katalysators können daher nicht nur potentielle, z.T. noch unbewiesene Schadwirkungen berücksichtigt werden, es ist vor allem auch das Nutzen-Risiko-Verhältnis

- 16 -

im Vergleich zum Zustand vor Einführung des Katalysators zu bewerten. Sicher ist, daß die Emission des ebenfalls hochtoxischen und umweltschädigenden Bleis sowie der nach Epoxidierung (im Organismus) mutagenen und tumorigenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, ebenso wie Kohlenmonoxid und Stickoxide, durch einen funktionierenden Katalysator bedeutend vermindert werden. Die mutagene Wirkung des Abgases von Katalysatorautos ist im Ames-Test bedeutend geringer als von Dieselfahrzeugen oder Kraftwagen mit Benzinmotoren ohne Katalysator. Auch der Ausstoß von Alkylnitriten und Formaldehyd, die ebenfalls mutagen und carcinogen wirken könnten, ist deutlich vermindert.

Eine Reihe von Studien konnte die ausgeprägtere mutagene und zytotoxische Wirkung von Dieselmotor-Abgasen bestätigen, während katalysatorbestückte Fahrzeuge nur schwach mutagene Abgase emittierten (s. z.B. U. Rannug (1983)).

Aufgrund der derzeitigen Kenntnisse ist daher anzunehmen, daß der Nutzen des Katalysators potentielle Gefahren seiner Verwendung überwiegt, was jedoch keineswegs bedeuten soll, daß man auf die Erforschung möglicher schädlicher Wirkungen in nächster Zukunft verzichten kann.

Um die in Teilbereichen bestehenden Wissenslücken bezüglich der Wirkungen von Platin und seinen Verbindungen (sowie der übrigen Platingruppenmetalle) aufzufüllen, erscheint es notwendig, gezielte Studien durchzuführen; empfehlenswert wären unter anderem

- die Verbesserung der extremen Spurenanalytik der Platinmetalle,
- Untersuchungen zur Frage des Gefährdungspotentials durch Platingruppenmetalle anhand pflanzlicher Bioindikatoren,
- Erforschung der Dosis-Wirkungsbeziehungen verschiedener Platinverbindungen,
- epidemiologische Studien über Erkrankungsraten (Atemwegserkrankungen?) in Autoreparaturbetrieben.
- Nicht zuletzt sind Anstrengungen notwendig, um eventuelle neue, durch die Katalyse entstehende, noch unbekannte Schadstoffe zu identifizieren.

- 17 -

Aus medizinisch-hygienischer Sicht sollten folgende Maßnahmen möglichst rasch ergriffen werden:

Die baldige gesetzliche Regelung der periodischen Funktionskontrolle der Abgaskatalysatoren ist unbedingt anzustreben, um deren tadellose Funktion zu gewährleisten.

Für die Entsorgung bzw. Wiederverwertung ausgedienter Katalysatoren ist ein möglichst umfassendes Recyclingsystem erforderlich.

Im Rahmen der Arbeitsmedizin muß auf die hygienisch einwandfreie Herstellung der Katalysatoren und auf einen sicheren Umgang mit Katalysatoren beim Recycling und bei der Reparatur an Auspuffrohren geachtet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Zusammenfassend wird festgestellt, daß nach dem derzeitigen Stand des Wissens und der Technik die Verwendung von Platinkatalysatoren mit Lambdasonde die weitaus wirkungsvollste Maßnahme zur Schadstoffreduktion der Abgase aus dem Kraftfahrzeugbetrieb darstellt.

Die Risikoabschätzung ergibt eindeutig, daß der Nutzen für Mensch und Umwelt die potentiellen Gefahren bei weitem überwiegt.

- 12 -

- Burch, D., Riedwyl, P. (1985): Die Wahrheit über den Katalysator, hektographierter Bericht, Technischer Informationsdienst des Touring Club der Schweiz, 27. August 1985.
- Forth, W. (1987): Gesundheitsgefährdung durch den Katalysator?, Dt.Ärztebl. 84, Heft 36, 3. Sept. 1987 (27), S. B-1603 - B-1606.
- Hill, F., Mayer, W.J. (1977): Transactions on Nuclear Science, Vol. NS-24, No. 6, S. 2549.
- Hodge, V.F., M.O. Stallard (1986): Environm. Sci. Technol., Vol. 20, No. 10, S. 1958.
- Lenz, H.P. (1985): Entwicklung der Schadstoffemissionen des Straßenverkehrs, 11/85.
- Martindale, (1984): The Extrapharmacopoeia, The Pharmaceuticue Press, 28th ed., London 1984.
- Obländer, K., Abthoff, J., Schuster H.D. (1984): Der 3-Weg-Katalysator, hektographierter Bericht, Untertürkheim, März 1984.
- Rannug, U. (1983): Environmental Health Perspectives 47, S. 161-169.
- Renner, H. (1984): Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim 1984, II. 17, Platinmetalle.
- Renner, H. (1987): Behandlung und Verwertung von verbrauchten edelmetallhaltigen Katalysatoren, MuA Lfg. 6/87, S. 1-13.
- Roshchin et al., (1984): Toxicology of Metals of the Platinum Group, 28, S. 17-24.
- Rosner, G., Hertel, R.F. (1986): Gefährdungspotential von Platinemissionen aus Automobilabgas-Katalysatoren, Reinhalt. d. Luft, 46, S. 281-285.

- 19 -

Schlögl, R., Indlekofer, G., Oelhafen, P. (1987): Mikropartikel-
emissionen von Verbrennungsmotoren mit Abgasreinigung -
Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in der Umweltanalytik,
Angewandte Chemie, 99. Jg. Heft 4, S 312-322.

Stolinsky, D.C. (1983): Catalyst-equipped cars, oxides of
sulfur and respiratory tract irritations, letter, Ann.
Intern. Medicine 99, S 413.

Umweltbundesamt Berlin (1988): Forschungsvorhaben des BMFT
zur Untersuchung der Wirkung von Platinemissionen, 2/88.

Walsh, M.P. (1983): Die Vorteile der Verwendung von bleifreiem
Benzin und Katalysatoren zur Kontrolle der Abgase von
Fahrzeugen, hektographierter Bericht, 1. Oktober 1983.