

Eisen

DOI: 10.1002/ange.200602100

Die zwei Gerüche des Eisens bei Berührung und unter Säureeinwirkung – (Haut-)Carbonylverbindungen und Organophosphine***Dietmar Glindemann,* Andrea Dietrich,
Hans-Joachim Staerk und Peter Kusch*

Menschen wundern sich über den „metallischen“ Geruch beim Berühren von Gegenständen aus Eisenmetall wie Werkzeugen, Besteck, Geländer, Münzen etc. Ein anderer „Carbid“- oder „Knoblauch“-Geruch von Phosphor-haltigem Eisen unter Säureeinwirkung ist von Metallurgen dem Gas Phosphin^[1–3] zugeordnet worden; wir fanden allerdings, dass gereinigtes PH₃ bei atembarer Verdünnung kaum Geruch hat. Das Ziel unserer Forschung sind die chemischen Ursachen dieser zwei Gerüche des Eisens.

1) Der Geruch des Eisens bei Hautkontakt ist ironischerweise eine Art menschlicher Körpergeruch.^[4]

Sieben Testpersonen erkannten einen sofortigen „muffigen“, metallischen Geruch bei Kontakt ihrer Handflächen mit Fe²⁺-Salzlösung oder mit metallischem Eisen (Ultrapur-Eisen, Stahl, Gusseisen), das mit künstlichem Schweiß be-

[*] Dr. D. Glindemann, Prof. Dr. A. Dietrich
Department of Civil and Env. Engineering
Virginia Polytechnic Institute and State University
418 Durham Hall, Blacksburg, VA 24061 (USA)
Fax: (+1) 540-231-7916
E-Mail: dglindem@vt.edu
Homepage: www.glindemann.net/publications.htm
Dr. D. Glindemann
Inst. f. Tierhygiene und Öffentliches Veterinärwesen
Universität Leipzig
An den Tierkliniken 1, 04103 (Deutschland)
Dr. H.-J. Staerk, Dr. P. Kusch
UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle
Permoser Straße 15, 04318 Leipzig (Deutschland)

[**] Finanzielle Unterstützung: NSF (USA), Directorate for Engineering, DMI#0329474 (Teil 1 des Artikels). UFZ Umweltforschungszentrum (Germany), #UFZ-21/97 (Teil 2 des Artikels). Analyse von Methylphosphinsäure durch Eric Wils (TNO Prins Maurits Laboratory).



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

feuchtet war (pH 4.7 und 0.7N Chlorid). Der metallische Geruch wurde sowohl auf der Haut als auch auf den Metallplatten bemerkt. Den Personen war dieser metallische Geruch aus ihren bisherigen Erfahrungen beim Beriechen von schwitzenden Händen in Kontakt mit Eisen vertraut. Fe^{3+} -Salze produzierten dagegen keinen metallischen Geruch.

Die parallele SPME-GC/MS-Analyse (Abbildung 1, Abbildungen S2–S6) metallisch riechender Gasproben von der Haut jeder Versuchsperson nach Kontakt mit dem Eisen-Metall oder mit Fe^{2+} ergab eine reproduzierbare Verteilung

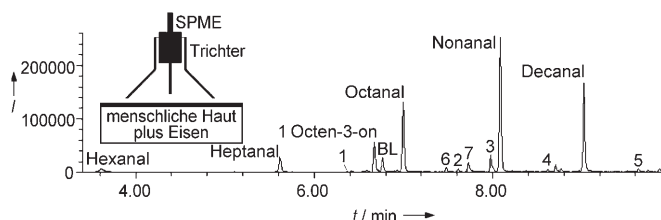


Abbildung 1. Typischer „chemischer Fingerabdruck“ der Carbonylverbindungen von menschlicher behaarter Körperhaut bei Behandlung mit Eisen. Wässrige FeCl_2 -Lösung, 150 μL , 10 mM, 0.3 dm^2 Haut, SPME-GC/MS-Ionenspur, Masse 55. Einschub: Probenahme der Gase durch Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction, SPME). 1–7 = ungesättigte Carbonylverbindungen, BL = „Basislinien“-Peak (ungesättigtes Keton, auch in Kontrollproben von Haut ohne Eisen). (Abbildung S2–S3, Tabelle S3)

großer Peaks von C_6 – C_{10} -*n*-Alkanalen und mindestens fünf weiterer kleiner Peaks von ungesättigten Aldehyden und Ketonen. GC-Olfaktometrie und klassische Verdünnungsfaktometrie wiesen 1-Octen-3-on (CAS-Nr. 4312–99–6, pilzartig metallischer Geruch, Geruchsgrenze 50 ng m^{-3} ^[5]) als eine Schlüsselkomponente für den Geruch aus, die etwa $\frac{1}{3}$ der totalen Geruchskonzentration (Verdünnungsfaktor zur Geruchsgrenze ca. 300) der vollständigen Gasprobe über der Haut unter einem Glastrichter beiträgt.

Die Menge der riechbaren Carbonylverbindungen (Abbildung 2) und der Metallgeruch stiegen mit der Quantität von Fe^{2+} (jedoch nicht mit der von Fe^{3+}) in Kontakt mit der Haut einer Versuchsperson bis zu einem relativ konstanten Grenzwert nahe 300 nmol dm^{-2} Carbonylverbindungen oberhalb von 1000 nmol dm^{-2} Fe^{2+} . Der Eisen-Geruch von UV-geschützter und ungeschützter behaarter Haut (z.B. Wade und Oberschenkel) sowie der Handfläche war ähnlich. Vergleichbare Mengen von Carbonylverbindungen wurden bei sechs anderen Testpersonen gefunden.

Vorstufen der Geruchsstoffe: Der molare Quotient von verbrauchtem Fe^{2+} und gebildeten Carbonylverbindungen (Aldehyden; Abbildung 2, unter 1000 nmol dm^{-2} Fe^{2+}) liegt in der Größenordnung von 5, ähnlich einem berichteten Quotienten^[6] aus von Fe^{2+} gebildetem Fe^{3+} und durch Fe^{2+} zersetztem Lipidperoxid. Der Fe^{2+} /Xylenol-Orange-Test^[6] färbte die Haut orange und erzeugte Metallgeruch, was ein Hinweis auf die Bildung von Fe^{3+} aus Fe^{2+} und die reduktive Zersetzung von Lipidperoxiden der Haut zu Geruchsstoffen ist. Lipidperoxide können aus vielen Haut-Lipiden^[7,8] durch Lipoxygenasen^[9] oder oxidativen Stress (z.B. durch UV-

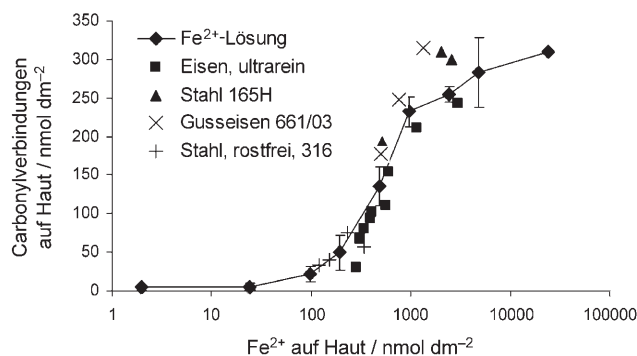


Abbildung 2. Molare Menge an Carbonylverbindungen, gebildet durch behaarte Körperhaut einer Versuchsperson, in Abhängigkeit von der zugesetzten Fe^{2+} -Menge. Fe^{2+} wurde als wässrige Lösung appliziert oder war Resultat der Korrosion der Eisen-Legierungen in Kontakt mit der Haut. Verunreinigungen der Metalle siehe Tabelle 1 und Tabelle S2. Fehlerbalken zeigen das Tief und Hoch von doppelten Messungen. Die entsprechende Konzentration des Hautgeruchs, gemessen als Verdünnungsfaktor des kompletten Headspace-Gases (über der Haut unter einem Glastrichter) bis zur Geruchsnachweisschwelle, ist etwa 300 (Intensität bewertet als „mittel“) bei hoher Eisen-Zugabe und etwa 10 ohne Eisen. Kontrollversuche mit Eisenlegierungen oder Fe^{2+} -Lösung ohne Haut, Haut mit künstlichem Schweiß ohne Eisen und Haut mit Fe^{3+} produzierten vernachlässigbare Mengen dieser Carbonylverbindungen, und der metallische Geruch war nicht wahrnehmbar. Zusätzliche Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure gewinnen verbrauchtes Fe^{2+} aus Fe^{3+} zurück, wodurch die Wichtigkeit kleiner Mengen von Fe^{2+} steigt.

Licht) gebildet werden. Die begrenzte Verfügbarkeit der Haut-Lipidperoxide erklärt die Abflachung der Kurve bei hoher Dosierung von Fe^{2+} in Abbildung 2. Der spezielle „reine“ metallische Geruch von lebendiger Haut und Fe^{2+} ist durch eine spezielle Mischung von Haut-Lipidperoxiden als Vorstufen der Geruchsstoffe erklärbar, die verschieden ist von der Peroxid-Zusammensetzung von „totem“ Fleisch (Nahrung) und von oxidierten ungesättigten Fettsäuren, die eher „fettig“ riechen.

Blut-Eisen: Das Verreiben von Blut auf der Haut ergab einen ähnlichen metallischen Geruch und dieselben Geruchsstoffe (78 ± 7 nmol dm^{-2} , $N = 4$ Wiederholungen), während bei Kontrollversuchen das Blut-Eisen-Komplexierungsmittel FerroZine die Reaktion unterdrückte (4 ± 0.4). Schon belüftetes und homogenisiertes Blut allein entwickelte metallischen Geruch. In der Literatur wird berichtet, dass Blut-Eisen Blut-Lipidperoxide zersetzen kann,^[10] und FerroZine inhibiert diese Reaktion.^[11] Dies bestätigt, dass Blut-Eisen metallischen Geruch auf Haut oder in Blut allein auslösen kann.

Gesamter Mechanismus des „Eisen-Haut-Geruchs“: Der metallische Geruch von Eisen in Kontakt mit Haut ist überraschenderweise eine Art menschlicher Körpergeruch. Schwitzende Haut korrodiert Eisenmetall zu reaktiven Fe^{2+} -Ionen, die innerhalb von Sekunden zu Fe^{3+} oxidiert werden und dabei zugleich Lipidperoxide der Haut unter Bildung von geruchsstoffintensiven Carbonylverbindungen reduzieren und zersetzen, die dann als „metallischer“ Geruch wahrgenommen werden. Diese schnelle Reaktion erzeugt die sensorische Illusion, dass wir unmittelbar nach der Berührung das „Metall

an sich“ riechen. Ähnliche Mechanismen liegen dem Haut-Metall-Geruch von Alltagsgegenständen aus Eisen, Kupfer und Messing zugrunde (Abbildungen S3–S6, Tabelle S2).

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse sollten Mediziner diesen Fe^{2+} -Test für Haut, Blut, und Körpergewebe weiterentwickeln, um spezifische „Fingerabdrücke“ von flüchtigen Carbonylverbindungen als Marker für individuellen Körpergeruch, oxidativen Stress und Krankheiten zu identifizieren. Wasseringenieure könnten Fälle von Kundenbeschwerden über „metallischen“ Geruch von Trinkwasser durch die Bildung von Carbonylverbindungen erklären: Wir fanden, dass in einer Küchensituation Ascorbinsäure in Nahrungsmitteln und Wasser Fe^{3+} -Ionen („roten“ Rost) in Wasser zur „grünen“ Fe^{2+} -Form reduziert, die auf der Haut einer zur Zubereitung benutzten Hand intensiven metallischen Geruch auslöst. Biologen könnten den distinkten und empfindlichen menschlichen Sinn für den (Blut-)Eisen-Geruch als eine Fähigkeit interpretieren, die viel älter ist als die Verwendung von Metallwerkzeugen: Frühe Menschen und ihre tierischen Vorfahren konnten wahrscheinlich verwundete Beute oder Stammesgenossen durch ihren metallischen „Blutgeruch“ (1-Octen-3-on etc.) aufspüren.

2) Eisenlegierungen mit Kohlenstoff und Phosphor entwickeln unter Säureeinwirkung Organophosphine mit metallischem Knoblauch-Geruch.^[4]

Versuchspersonen bemerkten auch ohne Hautkontakt einen schwachen, jedoch andersartigen metallischen Knoblauch-Geruch von Gusseisen-Standard-Platten nach alleinigem Kontakt mit künstlichem Schweiß oder mit 0.01N HCl. Phosphin [100 ng m^{-3} in Headspace-Gas (über der Eisen-Platte unter einem Glastrichter)] war nicht die Ursache dieses Geruchs. Eine vollständige Auflösung von C- und P-reichen Eisen-Feilspänen in heißer, sauerstofffreier 1N HCl resultierte in ausreichend konzentriertem Gas für olfaktometrische Messungen sowie für die Identifizierung und Quantifi-

zierung einer Reihe von Organophosphinen mittels GC/MS und GC/ICP-MS (ICP = induktiv gekoppeltes Plasma; Tabelle 1, Abbildung S7).

Der metallische Knoblauch-Geruch (Tabelle S3) des bei der Auflösung von Gusseisen in Säure entstehenden Gasgemisches ist durch diese Organophosphine dominiert. Wir bestimmten eine extrem niedrige Geruchsschwelle der zwei Hauptgeruchsstoffe Methylphosphin und Dimethylphosphin (6 bzw. 3 ng P m^{-3} , metallischer Knoblauch-Geruch), die damit zu den potentesten bekannten Geruchsstoffen gehören. Phosphin (PH_3) ist für diesen Geruch unbedeutend, denn wir fanden, dass es eine viel höhere Geruchsschwelle hat ($> 10^6 \text{ ng m}^{-3}$). Eine Komponente des Geruchs, die dem von Calciumcarbid (Kalk/Zement) ähnelt, wird wahrscheinlich durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkine, Alkadiene) infolge des hohen C-Gehalts des Eisens verursacht (Tabellen 1, S4).

Es ist offensichtlich, dass die Entstehung dieser Organophosphine durch hohe Gehalte des Eisens an Kohlenstoff und Phosphor verursacht ist (Tabelle 1), die chemisch reduziert und mit dem Eisen legiert sind (Eisen-Magnetit-Redoxpuffer) und die bei Auflösung des Eisens durch Säuren mit Wasserstoff kombinieren (ähnlich der Bildung von Phosphin^[3] aus Eisen). Insbesondere könnten feste Phasen von Eisenphosphid (Fe_3P), Eisencarbid (Fe_3C , Zementit) oder Fe-C-P-Legierung bei der Auflösung des Eisens durch Säuren Kohlenwasserstoffe und PH_3 bilden, die in statu nascendi unter Bildung von Organophosphinen kombinieren.

Alternativ könnte Eisen bereits C-P-Bindungen enthalten, die die Auflösung des Eisens überstehen und Wasserstoff aufnehmen, wie hypothetisches „Eisen-Kohlenstoff-Phosphid“ (-Fe-P-C-) oder „Eisen-Phosphor-Carbid“ (-Fe-C-P-). Dies würde jedoch der gegenwärtigen Lehrmeinung in der Materialwissenschaft widersprechen, dass P (Substitutionsmischkristall) und C (interstitielle feste Lösung) in Eisen aus

Tabelle 1: Bildung flüchtiger Organophosphine und Geruch durch Auflösung von C-P-legiertem Eisenmetall in heißer sauerstofffreier HCl.

Metall-Standard	Metall-Verunreinigung		Geruchsstoffe und Geruch aus mit HCl gelöstem Metall			
	$\mu\text{g Element g}^{-1} \text{ Metall } (= [\%] \times 10^4)$		$\mu\text{g verflüchtigtes Element g}^{-1} \text{ Metall}$			$\text{m}^3 \text{ Luft g}^{-1} \text{ gelöstes Metall}$
	C	P	C als Kohlenwasserstoffe ^[a]	P als PH_3	P als Organophosphine ^[b]	Gasverdünnung bis Geruchsgrenze ^[c]
Gusseisen SCRM 665/3	32100	11100	1953	39	25	22300
Gusseisen SCRM 661/3	26300	8300	5311	127	82	35700
Gusseisen SCRM 664/3	29200	5500	3050	51	61	28600
Gusseisen SCRM 662/3	30400	2500	5402	14	54	24100
Gusseisen SCRM 663/3	34900	1030	4292	14	6	11600
Stahl CKD 165 H	1500	890	747	6	0.24	800
Stahl CKD 162 H	200	50	216	0.27	0.01	26
Eisen, ultra pure	< 10	< 1	< 10	0.02	n.d.	n.d.
Aluminium 122/03 ^[d]	< 10	75	< 10	35	n.d.	24
Aluminium 124/03 ^[d]	< 10	1	< 10	0.54	n.d.	31

[a] Kohlenwasserstoffe enthalten C_1 – C_6 -Alkene und -Alkine. [b] Organophosphine (GC/MS, GC/ICP-MS) in denselben Gasproben enthalten Methylphosphin > Dimethylphosphin > Trimethylphosphin (oder Methyläthylphosphin) \gg Ethylphosphin > Propylphosphin. Andere gefundene Geruchsstoffe sind H_2S , Alkylsulfide, AsH_3 , Methylarsin und Dimethylarsin aus Schwefel- und Arsen-Verunreinigungen der Eisen-Legierungen. [c] Daten der Verdünnungsolfaktometrie bedeuten, dass das komplette Gasprodukt (Wasserstoff mit Geruchsstoffen) von nur einem Gramm in HCl gelöstem Gusseisen 661/3 mit 35700 m^3 Luft verdünnt werden kann, bevor sein Geruch nicht mehr detektierbar ist. Ein μg Eisen, das in Schweiß einer menschlichen Hand (statt in HCl) aufgelöst wird, könnte einen Anflug von metallischem Knoblauch- oder Carbid-Geruch erklären. Die Einheit m^3 in der letzten Spalte ist mit der Einheit OU oder GE (odor unit, Geruchseinheit) verwandt. [d] Aluminium ist als Kontrolle aufgelistet (PH_3 hoch, Geruch niedrig); Tabellen S2, S3 und Abbildungen S7, S8.

energetischen Gründen keine Bindungen eingehen (Ausnahme siehe Lit. [12]).

Zur Überprüfung dieser Hypothese wiesen wir Methylphosphinsäure (CH_3PO_2 , bis $3 \mu\text{g g}^{-1}$) in verrosteten Gusseisen-Proben nach, die beim Rosten weder PH_3 noch Kohlenwasserstoffe als Intermediate bildeten. Methylphosphinsäure (auch ein metastabiles Oxidationsprodukt von Methylphosphin), kann zu Methylphosphonsäure^[13] oxidieren, hat keine biologischen Quellen und steht auf der Überwachungsliste der Chemiewaffen-Konvention (CWC, Schedule 2.B.4). Diese C-P-Verbindungen könnten auch die Korrosion des Eisens beeinflussen.^[14]

Schlussfolgerungen: 1) Der typische muffige, metallische Geruch von Eisen in Kontakt mit Haut (Epidermis) ist durch flüchtige Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone) verursacht, die durch Reaktion von Haut-Peroxiden mit Fe^{2+} entstehen, das bei der Korrosion von Eisen mit Schweiß gebildet wird. Fe^{2+} enthaltende Metall-Oberflächen, Rost, Trinkwasser, Blut usw., aber auch Kupfer und Messing verursachen einen ähnlichen Geruch bei Kontakt mit Haut, der als ein Sinn für Blutgeruch verstehbar ist, der sich im Laufe der Evolution entwickelt hat.

2) Der metallische Knoblauch/Carbid-Geruch von P- und C-reichem Gusseisen und Stahl unter Säureeinwirkung ist durch flüchtige Organophosphine dominiert. Korrodierendes Gusseisen ist eine Umweltquelle von C-P-Verbindungen, die zu Konfusion bei der Überwachung der Chemiewaffen-Konvention führen könnten (siehe auch Lit. [15]).

Eingegangen am 25. Mai 2006

Online veröffentlicht am 28. September 2006

Stichwörter: Aldehyde · Eisen · Ketone · Peroxide · Phosphane

-
- [1] B. F. Brown, *Foundry* **1951**, 79, 174.
 - [2] F. Habashi, M. I. Ismail, *CIM Bull.* **1975**, 68, 99.
 - [3] H. Bala, *Mater. Corros.* **1987**, 38, 25.
 - [4] siehe Hintergrundinformationen: Tabellen S1–S4, Abbildungen S1–S8.
 - [5] M. Rychlik, P. Schieberle, W. Grosch, *Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants*, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, **1998**, S. 45.
 - [6] C. Gay, J. Collins, J. M. Gebicki, *Anal. Biochem.* **1999**, 273, 149.
 - [7] S. C. Green, M. E. Stewart, D. T. Downing, *J. Invest. Dermatol.* **1984**, 83, 114.
 - [8] C. Prottey, *Brit. J. Dermatol.* **1977**, 97, 29.
 - [9] V. A. Ziboh, Y. H. Cho, I. Mani, S. D. Xi, *Arch. Pharmacol. Res.* **2002**, 25, 747.
 - [10] P. J. O'Brien, *Can. J. Biochem.* **1969**, 47, 485.
 - [11] B. S. Berlett, R. L. Levine, P. B. Chock, M. Chevion, E. R. Stadtman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, 98, 451.
 - [12] J. R. Cowan, H. E. Evans, R. B. Jones, P. Bowen, *Acta Mater.* **1998**, 46, 6565.
 - [13] G. M. Kosolapov, *Organophosphorus Compounds*, Wiley, New York, **1950**, S. 24.
 - [14] G. Gunasekaran, R. Natarajan, V. S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B. V. A. Rao, *Anti-Corros. Methods Mater.* **1997**, 44, 248.
 - [15] A. Verweij, H. L. Boter, C. E. A. M. Degenhardt, *Science* **1979**, 204, 616.