

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 Kuschik

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<sup>[1-3]</sup> zugeordnet worden; wir fanden allerdings, dass gereinigtes PH<sub>3</sub> 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.<sup>[4]</sup>

Sieben Testpersonen erkannten einen sofortigen „muffigen“, metallischen Geruch bei Kontakt ihrer Handflächen mit Fe<sup>2+</sup>-Salzlösung oder mit metallischem Eisen (Ultrapur-Eisen, Stahl, Gusseisen), das mit künstlichem Schweiß befeuchtet 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<sup>3+</sup>-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 Eisenmetall oder mit Fe<sup>2+</sup> ergab eine reproduzierbare Verteilung

[\*] 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. Kuschik  
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.

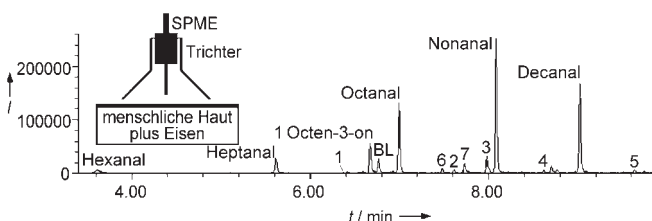


Abbildung 1. Typischer „chemischer Fingerabdruck“ der Carbonylverbindungen von menschlicher behaarter Körperhaut bei Behandlung mit Eisen. Wässrige FeCl<sub>2</sub>-Lösung, 150 µL, 10 mm, 0.3 dm<sup>2</sup> Haut, SPME-GC/MS-Ionenspur, Masse 55. Einschub: Probenahme der Gase durch Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction, SPME). ■■BL=■■?■■, 1–7=? (Zahlen entfernen?) ■■Achsenbeschriftung ok? ■■

großer Peaks von C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Alkanalen und mindestens fünf weiterer kleiner Peaks von ungesättigten Aldehyden und Ketonen. GC-Olfaktometrie und klassische Verdünnungsolfaktometrie wiesen 1-Octen-2-on (CAS-Nr. 4312–99–6, pilzartig metallischer Geruch, Geruchsgrenze 50 ng m<sup>-3</sup><sup>[5]</sup>) als eine Schlüsselkomponente für den Geruch aus, die etwa 1/3 der totalen Geruchskonzentration (Verdünnungsfaktor zur Geruchsgrenze ca. 300) der vollständigen Gasprobe über der Haut unter einem Glstrichter beiträgt.

Die Menge der riechbaren Carbonylverbindungen (Abbildung 2) und der Metallgeruch stiegen mit der Quantität von Fe<sup>2+</sup> (jedoch mit nicht der von Fe<sup>3+</sup>) in Kontakt mit der Haut einer Versuchsperson bis zu einem relativ konstanten Grenzwert nahe 300 nmol dm<sup>-2</sup> Carbonylverbindungen oberhalb von 1000 nmol dm<sup>-2</sup> Fe<sup>2+</sup>. Der Eisen-Geruch von

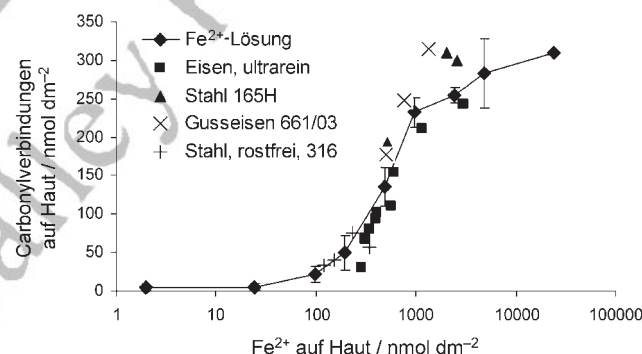


Abbildung 2. Molare Menge an Carbonylverbindungen, gebildet durch behaarte Körperhaut einer Versuchsperson, in Abhängigkeit von der zugesetzten Fe<sup>2+</sup>-Menge. Fe<sup>2+</sup> wurde als wässrige Lösung appliziert oder war Resultat der Korrosion der Eisen-Legierungen in Kontakt mit der Haut. Verunreinigungen 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 ■ Gases im Gasraum? ■ bis zur Geruchsnachweisschwelle, ist etwa 300 (Intensität bewertet als „mittel“) bei hoher Eisen-Zugabe und etwa 10 ohne Eisen. Kontrollversuche [ohne Eisen-Haut-Kontakt (nur Eisen-Legierungen oder Fe<sup>2+</sup>-Salzlösung), nur Haut mit künstlichem Schweiß und Haut mit Fe<sup>3+</sup>] produzierten vernachlässigbare Mengen dieser Carbonylverbindungen, und der metallische Geruch war nicht wahrnehmbar. Zusätzliche Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure gewinnen verbrauchtes Fe<sup>2+</sup> aus Fe<sup>3+</sup> zurück, wodurch die Wichtigkeit kleiner Mengen von Fe<sup>2+</sup> steigt.

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  $\text{Fe}^{2+}$  und gebildeten Carbonylverbindungen (Aldehyden; Abbildung 2, unter  $1000 \text{ nmol dm}^{-2} \text{ Fe}^{2+}$ ) liegt in der Größenordnung von 5, ähnlich einem berichteten Quotienten<sup>[6]</sup> aus von  $\text{Fe}^{2+}$  gebildetem  $\text{Fe}^{3+}$  und durch  $\text{Fe}^{2+}$  zersetztem Lipidperoxid. Der  $\text{Fe}^{2+}$ /Xylenol-Orange-Test<sup>[6]</sup> färbte die Haut orange und erzeugte Metallgeruch, was ein Hinweis auf die Bildung von  $\text{Fe}^{3+}$  aus  $\text{Fe}^{2+}$  und die reduktive Zersetzung von Lipidperoxiden der Haut zu Geruchsstoffen ist. Lipidperoxide können aus vielen Haut-Lipiden<sup>[7,8]</sup> durch Lipoxygenasen<sup>[9]</sup> oder oxidativen Stress (z. B. durch UV-Licht) gebildet werden. Die begrenzte Verfügbarkeit der Haut-Lipidperoxide erklärt die Abflachung der Kurve bei hoher Dosierung von  $\text{Fe}^{2+}$  in Abbildung 2. Der spezielle „reine“ metallische Geruch von lebendiger Haut und  $\text{Fe}^{2+}$  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 ( $78 \pm 7 \text{ nmol dm}^{-2}$ ,  $N=4$ ), während bei Kontrollversuchen das Blut-Eisen-Komplexierungsmittel FerroZine die Reaktion unterdrückte ( $4 \pm 0.4$ ). Schon belüftetes und homogenisiertes Blut allein entwickelte metallischen Geruch. In der Literatur wird berichtet, dass Blut-Eisen Blut-Lipidperoxide zersetzen kann,<sup>[10]</sup> und FerroZine inhibiert diese Reaktion.<sup>[11]</sup> 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  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, die innerhalb von Sekunden zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert werden und dabei zugleich Lipidperoxide der Haut unter Bildung von geruchsintensiven 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  $\text{Fe}^{2+}$ -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  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen („roten“ Rost) in Wasser zur „grünen“  $\text{Fe}^{2+}$ -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.<sup>[14]</sup>

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 ( $100 \text{ ng m}^{-3}$  in Headspace-Gas) ■ Bitte um Definition von Headspace-Gas ■ im Gasraum? ■ 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 Quantifizierung 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.  $3 \text{ ng P m}^{-3}$ , metallischer Knoblauch-Geruch), die damit zu den potentesten bekannten Geruchsstoffen gehören. Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) 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 (Tabelle 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<sup>[5]</sup> aus Eisen). Insbesondere könnten feste Phasen von Eisenphosphid ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ), Eisencarbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ , Zementit) oder Fe-C-P-Legierung bei der Auflösung des Eisens durch Säuren Kohlenwasserstoffe und  $\text{PH}_3$  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 ■ ■ ok? ■ ■) und C (interstitielle feste Lösung) in Eisen aus energetischen Gründen keine Bindungen eingehen (Ausnahme siehe Lit. [12]).

Zur Überprüfung dieser Hypothese wiesen wir Methylphosphinsäure ( $\text{CH}_3\text{PO}_2$ , bis  $3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) in verrosteten Gussei-

**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 <sup>[a]</sup>	P als $\text{PH}_3$	P als Organophosphine <sup>[b]</sup>	Gasverdünnung bis Geruchsgrenze <sup>[c]</sup>
Gusseisen SCRM 665/3	32100	11100	1953	39	25	22 300
Gusseisen SCRM 661/3	26300	8300	5311	127	82	35 700
Gusseisen SCRM 664/3	29200	5500	3050	51	61	28 600
Gusseisen SCRM 662/3	30400	2500	5402	14	54	24 100
Gusseisen SCRM 663/3	34900	1030	4292	14	6	11 600
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 <sup>[d]</sup>	< 10	75	< 10	35	n.d.	24
Aluminium 124/03 <sup>[d]</sup>	< 10	1	< 10	0.54	n.d.	31

[a] Kohlenwasserstoffe enthalten  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ -Alkene und -Alkine. [b] Organophosphine (GC/MS, GC/ICP-MS) in denselben Gasproben enthalten Methylphosphin > Dimethylphosphin > Trimethylphosphin (oder Methylenelethylphosphin)  $\gg$  Ethylphosphin > Propylphosphin. Andere gefundene Geruchsstoffe sind  $\text{H}_2\text{S}$ , Alkylsulfide,  $\text{AsH}_3$ , Methylarsin und Dimethylarsin aus Schwefel- und Arsen-Verunreinigungen der Eisen-Legierungen. [c] Daten der Verdünnungsfaktometrie bedeuten, dass das komplette Gasprodukt (Wasserstoff mit Geruchsstoffen) von nur einem Gramm in HCl gelöstem Gusseisen 661/3 mit 35 700  $\text{m}^3$  Luft verdünnt werden kann, bevor sein Geruch nicht mehr detektierbar ist. Ein  $\mu\text{g}$  Eisen, das in Schweiß einer menschlichen Hand (statt in HCl) aufgelöst wird, könnte einen Anflug von metallischem Knoblauch- oder Carbidge-geruch erklären. Die Einheit  $\text{m}^3$  in der letzten Spalte ist mit der Einheit OU oder GE (odor unit, Geruchseinheit) verwandt. [d] Aluminium ist als Kontrolle aufgelistet ( $\text{PH}_3$  hoch, Geruch niedrig); Tabellen S2, S3 und Abbildungen S7, S8.

sen-Proben nach, die weder  $\text{PH}_3$  noch Kohlenwasserstoffe als Intermediate bildeten. Methylphosphinsäure (auch ein metastabiles Oxidationsprodukt von Methylphosphin), kann zu Methylphosphonsäure<sup>[13]</sup> 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.<sup>[14]</sup>

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  $\text{Fe}^{2+}$  entstehen, das bei der Korrosion von Eisen mit Schweiß gebildet wird.  $\text{Fe}^{2+}$  enthaltende Metall-Oberflächen, Rost, Trinkwasser, Blut usw., aber auch Kupfer und Messing verursachen einen ähnlichen Geruch in 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 ■■■. ■■■ ■■■■■

**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*, ■■■ Verlag, Stadt? ■■■, **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.

## Zuschriften

### Eisen

D. Glindemann,\* A. Dietrich, H.-J. Staerk,  
P. Kuschik ————— ■■■■-■■■■

Die zwei Gerüche des Eisens bei  
Berührung und unter Säureeinwirkung –  
(Haut-)Carbonylverbindungen und  
Organophosphine



Der rätselhafte „metallische“ Geruch bei der Berührung von eisernen Werkzeugen, Münzen usw. ist eine Art menschlicher Körpergeruch, der durch Zersetzung von Haut-Peroxiden entsteht.  $\text{Fe}^{2+}$  enthaltender Rost, Trinkwasser, Blut, ebenso Kupfer und Messing verursachen ähnlichen Geruch. Ein anderer metallischer Geruch, der Knoblauch-Geruch von P-legiertem Eisen unter Säureeinwirkung ist durch Organophosphine verursacht.



WILEY-VCH  
Galley Proofs