

WPŁYW ANTROPOGENICZNEJ PLATYNY NA ELEMENTY ŚRODOWISKA

Monika Bojanowska

Katedra Chemii, Akademia Rolnicza, ul. Akademicka 15, 20-290 Lublin
e-mail: bojan@agros.ar.lublin.pl

Streszczenie. W skorupie ziemskiej naturalne występowanie platyny jest niewielkie. W ostatnich latach ta sytuacja zmieniła się na skutek emisji platyny z samochodowych katalizatorów spalin. Nowoczesne trójdrożne katalizatory typu monolitu mają ceramiczną strukturę pokrytą Al_2O_3 , na której osadzone są pierwiastki z grupy platyny. Platyna i/lub pallad stosowane są do utleniania tlenku węgla i węglowodorów, a rod do redukcji tlenków azotu. Zastosowanie katalitycznych konwertorów spalin pozwala zredukować emisję zanieczyszczeń w 90%, ale prowadzi do emisji platyny do środowiska. W konsekwencji stężenie tego pierwiastka stale rośnie, szczególnie w kurzu drogowym i glebach znajdujących się w pobliżu często uczęszczanych dróg.

Słowa kluczowe: katalizator, emisja platyny, środowisko

WSTĘP

W wyniku działania czynników antropogenicznych związanych z postępowaniem cywilizacji ma miejsce nadmierna akumulacja w środowisku substancji o charakterze toksycznym m.in. metali ciężkich [6].

Transport drogowy jest jedną z głównych przyczyn skażenia środowiska. Rozwój motoryzacji niesie ze sobą wiele ujemnych skutków w postaci zanieczyszczenia środowiska tlenkami węgla, węglowodorami aromatycznymi, tlenkami azotu i siarki, aldehydami, a także metalami ciężkimi, w szczególności ołowiem, cynkiem, kadmem i chromem [12,18].

Od 1975 roku w USA, 1984 w Niemczech i 1993 w krajach Unii Europejskiej w celu ograniczenia emisji tlenku węgla, tlenków azotu i węglowodorów wprowadzone zostały katalizatory spalin w silnikach samochodowych. Najczęściej używane trójdrożne katalizatory typu monolitu mają ceramiczną strukturę pokrytą Al_2O_3 , która stanowi podłoże dla pierwiastków z grupy platyny, osadzonych

w postaci bardzo drobnych cząstek o średnicach rzędu nanometrów (1-10 nm). Oprócz platynowców warstwa nośnika zawiera zwykle inne pierwiastki takie, jak: Zr, Ce, La, które pełnią rolę katalitycznych promotorów i stabilizatorów zapobiegających starzeniu się katalizatora [13,16].

Aktywne składniki katalizatora stanowią pierwiastki z grupy platyny. Istnieje wiele możliwych kombinacji i stężeń metali szlachetnych w katalizatorach stosowanych zależnie od wymagań producentów samochodów. W różnych typach (Pt, Pd/Rh, Pt/Rh, Pt/Pd lub Pt/Pd/Rh) zawartość pierwiastków z grupy platyny nie przekracza 0,1% [19]. W europejskich samochodach stosunek Pt/Rh w katalizatorze wynosi 5:1, tzn. zawartość Pt wynosi 0,9-2,5 g; Rh 0,2-0,3 g i czasami występują niewielkie ilości Pd [7]. Platyna i/lub pallad używane są do utleniania tlenku węgla i węglowodorów a rod do redukcji tlenków azotu.

Celem niniejszego opracowania było przedstawienie możliwych zagrożeń wynikających ze stosowania katalizatorów samochodowych zawierających platynę.

Źródła platyny w środowisku

Chociaż zalety stosowania autokatalizatorów są oczywiste (redukcja zanieczyszczeń w około 90%), istnieją też wady. Najważniejszą z nich jest uwalnianie platynowców do środowiska jako rezultat powierzchniowego ścierania katalizatora podczas użytkowania samochodu. Katalizator, w trakcie eksploatacji, samochodu narażony jest na szybkie zmiany warunków utleniająco-redukujących, wysoką temperaturę i mechaniczne ścieranie, co powoduje emisję cząstek stałych platyny do środowiska, gdzie osadza się w kurzu drogowym, glebie, roślinach, ściekach i wodzie [30]. Według Lustiga [17] stężenie platyny w próbkach osadów, kurzu i roślin pochodzących z okolic autostrad w Austrii, Belgii, Szwecji, Niemiec i Wielkiej Brytanii wzrosło 3-6-krotnie na przestrzeni 10 lat.

Katalizatory tabletkowe (używane w USA w początkach lat 70-tych) dawały emisję platyny w ilości $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ przy prędkości $46 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ i $1,9 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ przy prędkości $96 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ [11]. Każdy katalizator, w zależności od producenta wykazuje inne zachowania i emisja platyny może być różna, ale średnia wartość emisji cząstek platyny z trójdrożnych katalizatorów jest w granicach $0,002-0,06 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ [14].

Emisja platyny wzrasta wraz z prędkością, najniższą średnią emisję w ilości $0,012 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ zanotowano przy prędkości $80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, a najwyższą $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ przy prędkości $130 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Potwierdza to teorię Loose i Schlögl [15], że tlenki platyny ulatniające się z powierzchni nośnika są redukowane do formy metalicznej, która jest osadzana na cząstkach tlenku glinu w gazach spalinowych. Katalityczny konwerter zainstalowany w silniku o niskiej pojemności ($1,4 \text{ dm}^3$) emituje o wiele mniejsze ilości platyny niż ten w silniku o pojemności $1,8 \text{ dm}^3$ [2]. Ilość platyny uwalnianej podczas pracy silnika zależna jest również od wieku katalizatora i ro-

dzaju silnika. Zawartość platyny w gazach spalinowych samochodu napędzanego silnikiem diesla była około 2-krotnie większa w porównaniu z ilością wydzielaną przez silniki benzynowe. W przypadku katalizatorów instalowanych w samochodach z silnikiem benzynowym emisja platyny wykazuje tendencję spadkową wraz z czasem eksploatacji katalizatora [20]. Związane jest to z faktem, że cząstki platyny na nośniku tworzą konglomeraty w czasie użytkowania konwertora i dlatego też platyna z większych cząstek jest uwalniana w znacznie mniejszym stopniu.

Wpływ platyny na elementy środowiska

Kurz uliczny pełni istotną rolę w obiegu zanieczyszczonych materiałów. Duża jego część zostaje osadzona na przyległej glebie, skąd może być przenoszona do innych elementów środowiska (roślin, wód gruntowych czy ścieków). Skład kurzu zmienił się podczas ostatniej dekady, odzwierciedla zmniejszające się zawartości ołowiu, a mierzalne i stale rosnące stężenia platyny. Maksymalne wartości osiągnięto w dużych miastach, a na często uczęszczanych skrzyżowaniach stężenie Pt wahało się od 100-400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, co głównie uzależnione było od natężenia ruchu, ale też powodowane przez czynniki klimatyczne (wiatr), czy strukturę drogi [24].

Pył z ulic jest transportowany przez wody opadowe i może być deponowany w osadach rzek miejskich, gdzie ostatecznie stwarza zagrożenie dla jakości wody [22]. Nasuwa to pytanie, czy wzrastające stężenie platyny w tych elementach środowiska nie stanowi potencjalnego niebezpieczeństwa dla żywotności ekosystemów w rzekach oraz w konsekwencji zagrożenia zdrowia człowieka.

W osadach studzienek ściekowych w Szwecji zawartość platyny była w granicach 0,0035-0,015 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Występowała ona głównie w formie organicznej, na skutek dużej ilości frakcji organicznej w osadach, która powoduje transformacje form platyny [28,29]. Chociaż platyna emitowana jest w postaci metalicznej lub utlenionych cząstek wiadomo jest, że przynajmniej jej część jest rozpuszczalna (od 1% wg [2] do 10% wg [20]), co może prowadzić do wchodzenia Pt do łańcucha pokarmowego.

Po emisji z katalizatorów samochodowych platyna głównie jest osadzana na powierzchni gleb przyległych do dróg. Rozmieszczenie pierwiastków z grupy platyny w tych glebach jest podobne do tego, jakie wykazują inne metale ciężkie pochodzące z ruchu ulicznego. Stężenia te bezpośrednio korelują z natężeniem ruchu i warunkami drogowymi nie tylko w miejscach przyległych do często uczęszczanych dróg, ale także na terenach miejskich [3].

Według Schäfera i in. [25] zawartość platyny w warstwie gleby (0-2 cm) obok pasa ruchu waha się od 30 do kilkuset $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zmniejszające się stężenia platynowców z odległością od drogi jest podobne, jak dla innych pierwiastków

pochodzących z emisji samochodowej (Pb, Zn, Cu) i w odległości około 20 m były nieznacznie większe od tła geochemicznego.

W Niemczech w 1994, w wyniku emisji platyny z katalizatorów samochodowych, na przestrzeni 10 lat zanotowano wartość $46 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, a w 1996 roku stężenie platyny w najwyższej warstwie gleby (0-2 cm) było 4 razy większe niż w 1994 roku (maksymalnie $330 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, [8]). Ten wzrost wydaje się niespodziewanie duży, biorąc pod uwagę krótki okres 2 lat, a spowodowany jest wzrostem natężenia ruchu i stale wzrastającym procentem samochodów wyposażonych w katalizatory samochodowe. W przeciągu tego okresu wkład ok. 3 mg Pt na odległość 1 m drogi, co daje wielkość emisji w ilości $0,27 \mu\text{g}/\text{km}/\text{samochód}$ [24, 26]. Również w glebach Wielkiej Brytanii zanotowano stężenia platyny w zakresie $0,3\text{--}40 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Podwyższone stężenia Pt zaobserwowano w centrum miast i w pobliżu głównych dróg, zarówno w kurzu (większe wartości), jak i w glebach [4].

Uważa się, że platyna jest emitowana w formie metalicznej z niewielką ilością frakcji rozpuszczalnej. Dlatego też większość emitowanej platyny nie jest bezpośrednio dostępna dla organizmów żywych. Obecność Pt w trawie [10] i w winicach [1] ulokowanych blisko ruchu ulicznego sugeruje, że emitowana platyna jest transformowana do form biodostępnych. Transformacja ta może zachodzić w powietrzu, na powierzchni drogi lub w glebie. Możliwe są dwa mechanizmy transformacji metalicznej platyny i jej związków do form biodostępnych. Pierwszy proces to chemiczne utlenianie i reakcje kompleksowania przez ligandy obecne w glebie, a drugi – to biochemiczna transformacja przy udziale mikroorganizmów. Biodostępność platyny emitowanej z katalizatorów może być uzależniona od czynników kompleksujących znajdujących się w glebie (EDTA, tiomocznik). $\text{Pt}^{\text{II/IV}}$ łatwo tworzy trwałe kompleksy z ligandami zawierającymi tlen, siarkę i azot [5]. Doświadczenia dotyczące interakcji pomiędzy kurzem tunelowym i glebą huminową sugerują, że Pt jest podatna na przekształcenia kompleksujące w glebie. Pierwszym krokiem przemiany platyny może być utlenianie, a następnie tlenek platyny jest uwalniany z powierzchni przez czynnik kompleksujący, odsłaniając wolną powierzchnię do dalszego utleniania. Organiczne kompleksy mogą być tworzone prawdopodobnie z kwasami huminowymi, co tłumaczy, dlaczego platyna jest stosunkowo nieruchoma w glebie, ale może być rozpuszczona przez silny czynnik kompleksujący np. EDTA [22].

Wzrastające użycie platyny i potencjalne zanieczyszczenie środowiska zmuszają do debaty nad zagrożeniem zdrowia spowodowanym przez wzrastające narażenia człowieka na oddziaływanie platyny. Efekty przewlekłego zawodowego narażenia na związki platyny są dobrze udokumentowane [23]. Toksyczność zależy od rozpuszczalności odpowiednich związków i za najbardziej niebezpieczne uważa się te, w których platyna jest związana kompleksowo. Platyna uwalniana jest do środowiska z katalizatorów stanie metalicznym lub częściowo

utleniona, jednak nie można całkowicie wykluczyć, że nie są emitowane halogenowe sole platyny lub nie są wtórnie tworzone z cząstek nanokrystalicznych rozmiarów w warunkach środowiska. Niewiele jest również informacji o wpływie na zdrowie człowieka długoterminowego, przewlekłego narażenia na niskie poziomy platyny i jej związków.

Projekty badań dotyczących platyny w środowisku

Duży wzrost stężeń platyny w próbkach wystawionych na działanie ruchu ulicznego był najpierw monitorowany w Niemczech i Austrii, które były pierwszymi krajami stosującymi katalizatory samochodowe w Europie. W Belgii, Wielkiej Brytanii i Hiszpanii, gdzie katalizatory wprowadzono dopiero w 1993 roku, również notuje się podwyższone zawartości platyny i innych platynowców w próbkach pochodzących z dróg. Dlatego też powstały dwa projekty sponsorowane przez Unię Europejską zajmujące się tą tematyką. Pierwszy z nich to CEPLACA [21], którego celem jest oszacowanie ryzyka zagrożenia środowiskowego, powodowanego przez platynę, rod i pallad pochodzących z katalizatorów samochodowych. W tym projekcie bierze udział 12 partnerów z 5 krajów europejskich zarówno przedstawiciele przemysłu samochodowego i katalizatorów, uniwersytetów i innych centrów badawczych. Głównymi celami tego projektu jest poznanie drogi platyny z katalizatorów do środowiska, badanie zanieczyszczenia spowodowanego platynowcami różnych obszarów krajów europejskich oraz określenie bioakumulacji i toksyczności platyny w organizmach żywych i człowieku.

Drugi z projektów to program PACEPAC [27], którego celem jest produkcja i certyfikacja materiału odniesienia dla platyny, palladu i rodu używanych w katalitycznych konwertorach. Ogólnym celem tego projektu jest dostarczenie stosownego certyfikowanego materiału do analizy platynowców matrycach środowiskowych. Dla PACEPAC kurz uliczny pobrany z sufitu tunelu wydaje się być idealnym materiałem, jeśli dostarcza platynowców w takiej formie chemicznej, w jakiej są emitowane z katalizatorów.

PODSUMOWANIE

Od 1990 roku nowe samochody są wyposażane w inny typ katalizatorów zawierających pallad, co powinno spowodować spadek emisji platyny pochodzącej z tego źródła. Jednak fakt starzenia się katalizatorów i wzrost liczby samochodów może spowodować podwyższenie całkowitej emisji. Według Helmersa i Kümmerera [9] w Niemczech w 1987 roku tylko 2% samochodów posiadało katalizatory, a w 2001 roku nastąpił wzrost do 97%. Średnia emisja platyny w 2002 roku wyniosła trzykrotnie więcej niż w 1992 roku. Przewidując rocznie dwukrotny wzrost emisji oraz ciągły wzrost ruchu ulicznego (około 1% rocznie) można przewidzieć, że od 1985 do

2018 roku 2100 kg platyny będzie uwolnione z samochodów posiadających konwertory spalin. Jeśli wszystkie samochody będą wyposażane w katalizatory nowej technologii to potrzeba 15 lat, aby poziom emisji platyny z tego źródła spadł poniżej 10 kg rocznie.

PIŚMIENNICTWO

1. **Alt F., Eschnauer H.R., Mergler B., Messerschmidt J., Tölg G.:** A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fres. J. Anal. Chem.*, 357, 1013-1019, 1997.
2. **Artelt S., Kock H., König H.P., Levsen K., Rosner G.:** Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmos. Environ.*, 33, 3559-3567, 1999.
3. **Eckhardt J.D., Schäfer J., Puchelt H., Stüben D.:** Environmental PGE contamination in Southwest Germany. In: Zereini F., Alt F. (ed.): *Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment.* Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 47-55, 1999.
4. **Farago M.E., Kavanagh P., Blanks R., Kelly J., Kazantzis G., Thornton L., Simpson P.R., Cook J.M., Delves H.T., Hall G.M.:** Platinum concentration in urban road dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom. *Analyst*, 123, 451-454, 1998.
5. **Giadomenico C.M.:** Platinum-group metals compounds. In: Kroschwitz J., Howe-Grant M. (ed.): *Encyclopaedia of chemical technology*, New York: Wiley, 19, 375-407, 1996.
6. **Gorlach E., Gambuś F.:** Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie). *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 472, 275-296, 2000.
7. **Heck R.M., Farrauto R.J.:** Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 221, 443-457, 2001.
8. **Heinrich F., Schmidt G., Kratz K.L.:** Determination of platinum group elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of docimasy and INAA. *Fres. J. Anal. Chem.*, 354, 883-885, 1996.
9. **Helmers E., Kümmerer K.:** Anthropogenic platinum fluxes: Quantification of sources and sinks, and outlook. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 6 (1), 29-36, 1999.
10. **Helmers E., Mergel N.:** Platin in belasteten Gräsern. Anstieg der emissionen aus PKW – Abgaskatalysatoren. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.*, 9 (3), 147-148, 1997.
11. **Hill R.F., Mayer W.J.:** Radiometric determination of platinum and palladium attrition from automotive catalysts. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, NS-24,(6), 2549-2554, 1977.
12. **Juda-Rezler K.:** Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2000.
13. **Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N.:** Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today*, 77, 419-449, 2003.
14. **König H.P., Hertel R.F., Koch W., Rosner G.:** Determination of platinum emissions from a three-way catalysts- equipped gasoline engine. *Atmos. Environ.*, 26 A, 741-745, 1992.
15. **Loose G., Schlögl R.:** The chemical structure of platinum emissions from tree-way catalysts. *Fritz-Haber-Institut der Maz-planck-gesselchaft*, Berlin, 1996.
16. **Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J.:** Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chem.*, 71, 4385-4391, 1999.
17. **Lustig S.:** Platinum in the environment. Car-catalyst emitted platinum, transformation behaviour in soil and platinum accumulation in plants. *UTZ München*, 1997.
18. **Merkisz J.:** Wpływ motoryzacji na skażenie środowiska naturalnego. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1994.

19. **Moldovan M., Gomez M. M., Palacios M. A.:** Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1163-1169, 1999.
20. **Moldovan M., Palacios M.A., Gomez M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Pettersson C., Wass U., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J.:** Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci. Total Environ.*, 296, 199-208, 2002.
21. **Palacios M.A.:** Assessment of the environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalysts. CEPLACA PL-ENV4-CT97-0518, European Commission, DG XII, Brussels, Belgium, 1998.
22. **Rauch S., Morrison G.M.:** Platinum uptake by freshwater isopod *Asellus Aquaticus* in urban rivers. *Sci. Total Environ.*, 235, 261-268, 1999.
23. **Rosner G., Merget R.:** Allergenic potential of platinum compounds. In: Dayan A.D. et al. (ed.): *Immunotoxicity of Metals and Immunotoxicology*, um Press, New York, 93-104, 1990.
24. **Schäfer J., Eckhardt J. D., Berner Z., Stüben D.:** Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3166-3170, 1999.
25. **Schäfer J., Puchelt H., Eckhardt J.D.:** Traffic-related noble metal emissions in South-West Germany. V.M. Goldschmidt Conference March 31-April 4, Germany, *Journal of Conference Abstracts*, 1(1), 536, 1996.
26. **Schäfer J., Puchelt H.:** Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *J. Geochem. Explor.*, 64, 307-314, 1998.
27. **Schramel P., Lustig S.:** Production and certification of a road dust reference material for platinum, palladium and rhodium used in automotive catalytic converters. PACEPAC SMT4-CT98-2225, European Commission, DG XII, Brussels, Belgium, 1998.
28. **Wei C., Morrison G. M.:** Platinum in road dusts and urban river sediments. *Sci. Total Environ.*, 146/147, 169-174, 1994a.
29. **Wei C., Morrison G.M.:** Platinum analyses and speciation in urban gulleypots. *Anal. Chim. Acta*, 284, 587-592, 1994b.
30. **Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E., Urban H.:** Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Sci. Total Environ.*, 206, 137-146, 1997.

INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC PLATINUM ON ENVIRONMENT

Monika Bojanowska

Department of Chemistry, University of Agriculture, ul. Akademicka 15, 20-290 Lublin
e-mail: bojan@agros.ar.lublin.pl

Abstract. Platinum occurs naturally at very low concentrations. This situation is changing with the release of platinum-group-metals from automobile catalysts. Modern catalytic converters consist of a wash-coated cordierite monolith with Pt, Rh and/or Pd dispersed on the surface. Platinum and/or palladium are used to oxidize carbon monoxide and hydrocarbons, rhodium must be present to reduce nitrogen oxides. The use of catalytic converters on automobile exhaust has a significant effect by eliminating about 90% of impurities, but leads to emission of platinum. Consequently the platinum concentration in road dust and in soils along heavily frequented roads is increasing.

Key words: catalytic converter, platinum emission, environment