

MARCIN CZORA, FLORIAN GAMBUŚ*

SAMOCODOWE REAKTORY KATALITYCZNE ORAZ ICH WPŁYW NA ŚRODOWISKO

AUTOMOBILE EXHAUST CATALYSTS AND THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT

Streszczenie

Zastosowanie samochodowych reaktorów katalitycznych zmniejszyło stężenie emitowanych wraz ze spalinami zanieczyszczeń o 80–90%. Ich stosowanie wiąże się jednak z dodatkową emisją rzadkich metali (platyny, rodu i palladu) do środowiska. Szybko zaczęto stwierdzać śladowe ilości tych metali w glebie w pobliżu tras komunikacyjnych. Wykrycie platynowców w środowisku dało impuls do intensywnych badań nad ich bioakumulacją i wpływem na zdrowie ludzi.

Słowa kluczowe: samochodowe reaktory katalityczne, platynowce

Abstract

The use of automotive catalytic converters reduced amount of nitrogen oxides, carbon monoxide and hydrocarbons in the exhaust gases for 80–90%. The catalytic converters leads to the additional separation of rare metals (platinum, rhodium and palladium) into the environment. Traces of these metals were found soon after in the environment, initially only in the soil near the routes. Detection of platinum in the environment triggered intensive research for their possible bioaccumulation and influence to the human health.

Keywords: automobile exhaust catalysts, Platinum Group Metals

* Mgr Marcin Czora, prof. dr hab. inż. Florian Gambuś, Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie.

Alfabetyczny wykaz skrótów stosowanych w tekście:

- Al_2O_3 – tlenek glinu (III);
 Ce – cer;
 Cu – miedź;
 CO – tlenek węgla (II), czad;
 CO_2 – ditlenek węgla;
 ECE – ang. *United Nations Economic Commission for Europe*, skrót: UNECE lub ECE Europejska Komisja Gospodarcza;
 Eh – potencjał elektrochemiczny, potencjał redoks;
 FA – ang. *fulvic acid*, kwas fulwowy;
 GUS – Główny Urząd Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej;
 HC – węglowodory, ogół zawartości niespalonych węglowodorów w spalinach;
 HMW – ang. *High Molecular Weight*, cząsteczka o dużej masie;
 L – litr;
 La – lantan;
 LMW – ang. *low molecular weight*, cząsteczka o małej masie;
 LPG – ang. *Liquefied Petroleum Gas* – mieszanina propanu i butanu stosowana jako paliwo;
 M – mol, jednostka liczności materii;
 N_2 – azot atmosferyczny;
 NaCl – chlorek sodu;
 NO_x – tlenki azotu;
 rpm – obr./min (1/min) – obroty na minutę, prędkość obrotowa;
 PBET – ang. *Physiologically Based Extraction Test* – metoda polegająca na symulowaniu warunków panujących w żołądku oraz jelitach człowieka;
 PGE – ang. *Platinum Group Elements* – platynowce, pierwiastki z grupy platyny;
 PGM – ang. *Platinum Group Metals* – platynowce, metale z grupy platyny;
 pH – ujemny logarytm dziesiętny aktywności jonów hydroniowych wyrażony w molach na decymetr sześcienny;
 PM – ang. *Particulate matter* – jest zanieczyszczeniem powietrza składającym się z mieszaniny cząstek stałych i ciekłych, zawieszonych w powietrzu;
 Pd – pallad;
 PO_4^{3-} – anion kwasu ortofosforowego;
 Pt – platyna;
 PtAs_2 – sperylit, minerał, arsenek platyny;
 PtS – kuperyt, minerał, siarczek platyny;
 Rh – rod;
 Ru – ruten;
 Zn – cynk;
 Zr – cyrkon;
 μ – przedrostek mikro – 10^{-6} .

1. Rozwój transportu w Polsce na przestrzeni ostatniej dekady

Transport jest jednym z najszybciej rozwijających się działów polskiej gospodarki. W 2000 roku na polskich drogach jeździło prawie 10 mln zarejestrowanych pojazdów osobowych, w 2011 roku było ich już ponad 18 mln (tab. 1). Przeciętnie przybywało rocznie 700 tysięcy nowych pojazdów. Równocześnie wzrasta liczba innych środków transportu [1].

Tabela 1

Liczba pojazdów samochodowych i ciągników zarejestrowanych (Dane w tys. szt.)

Pojazdy	2000	2005	2010	2011
Samochody osobowe	9991	12339	17240	18125
Autobusy	82	80	97	100
Samochody ciężarowe	1879	2305	2982	3131
Ciągniki	1253	1243	1566	1614
Motocykle	803	754	1013	1069

Oprócz swych niewątpliwych korzyści, transport samochodowy stanowi poważne zagrożenie dla środowiska. Drogi i autostrady przecinają szlaki migracyjne zwierząt. Liczba zwierząt przejechanych bądź potrąconych przez samochody jest trudna do oszacowania. Innym czynnikiem jest wytwarzanie spalin samochodowych. Źródła mobilne stanowią jedno z podstawowych źródeł zanieczyszczeń gazowych powietrza, w szczególności tlenków azotu NO_x – 43% całkowitej emisji tlenków azotu w 2011 roku [1].

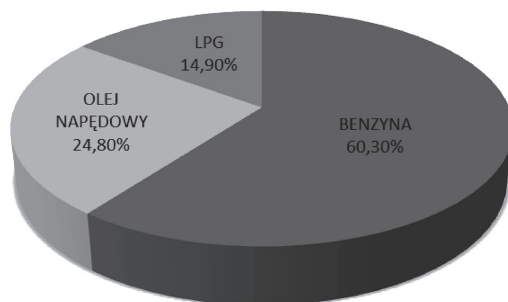
Silniki samochodów można podzielić ze względu na sposób zapłonu mieszanki paliwowej, na silniki benzynowe o zapłonie iskrowym oraz silniki o zapłonie samoczynnym, w których spalaniem paliwem jest olej napędowy.

Z chemicznego punktu widzenia głównymi składnikami benzyn są węglowodory alifatyczne o liczbie atomów węgla od 5 do 12. Występują również śladowe ilości węglowodorów nienasyconych oraz aromatycznych [2]. Olej napędowy jest mieszaniną węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych, wydzielonych z ropy naftowej w procesach destylacyjnych. Destylaty oleju napędowego charakteryzują się znacznie wyższymi temperaturami wrzenia (180–350°C) niż destylaty, z których produkuje się benzynę [3].

Rodzaj stosowanego paliwa w pojazdach samochodowych ma wpływ na emisję toksycznych składników spalin oraz na rodzaj stosowanego reaktora katalitycznego. Na rysunku 1 zaprezentowano podział pojazdów, ze względu na rodzaj stosowanego paliwa, na podstawie danych z Głównego Urzędu Statystycznego [4].

Pojazdy LPG (zasilane gazem płynnym), przez wzgląd na podobieństwo składu emitowanych spalin, można zaliczyć do pojazdów benzynowych [5]. W związku z tą cechą $\frac{3}{4}$ pojazdów można zaliczyć do grupy pojazdów wyposażonych w silniki o zapłonie iskrowym, a $\frac{1}{4}$ do grupy pojazdów wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym.

Podział jest ten niezwykle ważny, gdyż ze względu na różny skład chemiczny paliwa oraz różne warunki przebiegu procesu spalania uzyskuje się różny skład chemiczny spalin (tab. 2).



Rys. 1. Rozkład pojazdów ze względu na stosowanie paliwa

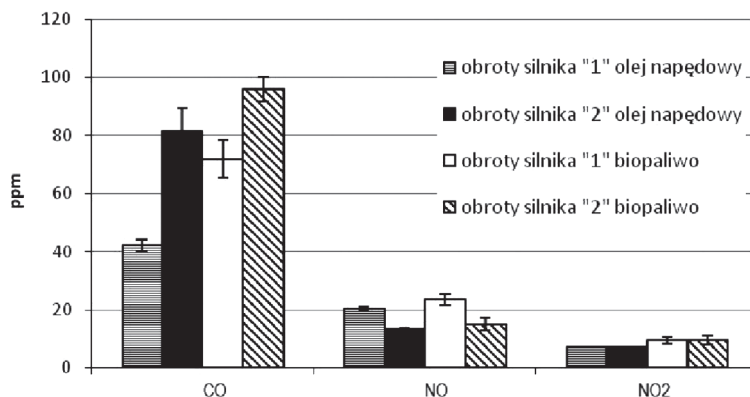
Fig. 1. The distribution of vehicles according to fuel used

Tabela 2

Udział emisji zanieczyszczeń z silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym [6]

Zanieczyszczenie	Zapłon iskrowy [%]	Zapłon samoczynny [%]
CO	83	17
CH	25	75
NO _x	86	14

Stosowanie paliw z biokomponentami („biodiesli”), do którego zobowiązani jesteśmy jako sygnatariusze *Protokołu z Kioto*, również zmienia skład chemiczny spalin, powodując nawet zwiększenie stężenia niektórych składników spalin (rys. 2).



Rys. 2. Porównanie składu spalin z silników dla których paliwem był olej napędowy lub paliwo z biokomponentami dla dwóch prędkości obrotowych: obroty silnika „1” – 720 obr./min, obroty silnika „2” – 960 obr./min, [7]

Fig. 2. Comparison of the exhaust gas from diesel fuel and bio-fuels composition for two different engine speed: „1” – 720 rpm, „2” – 960 rpm, [7]

Ilość spalin zależy również od typu silnika. Pojazdy z silnikiem Diesla emitują o około 40% zanieczyszczeń mniej w porównaniu do silników o zapłonie iskrowym [5]. Jaroszek i Wieszała [5], uwzględniając specyfikę pojazdów poruszających się po polskich drogach (stosunek pojazdów benzynowych do diesli, oraz ich wiek), obliczyli średnią emisję na odcinku jednego kilometra dla poszczególnych zanieczyszczeń wydzielanych wraz ze spalinami dla 350 pojazdów jadących w ciągu godziny z prędkością średnią 73 km/h.

Średnia emisja zanieczyszczeń:

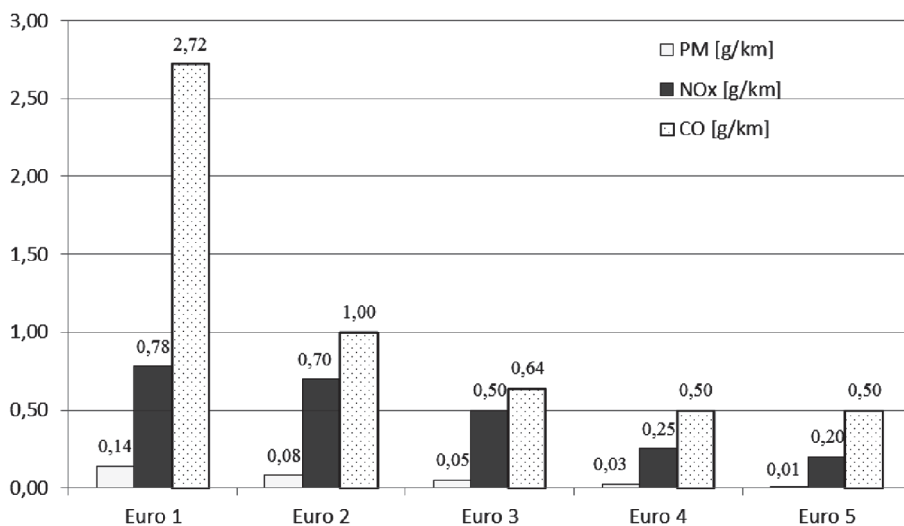
- dla pojazdów z silnikiem iskrowym:
 - CO – 230,52 g/km,
 - HC – 20,81 g/km,
 - NO_x – 53,55 g/km;
- dla pojazdów z silnikiem samoczynnym:
 - CO – 12,67 g/km,
 - HC – 3,70 g/km,
 - NO_x – 42,19 g/km,
 - PM – 5,12 g/km.

2. Normy emisji spalin

Wraz ze wzrostem liczby samochodów oraz ilością wydzielanych spalin wprowadzano normy emisji spalin do środowiska. Pierwsze takie normy wprowadzono w latach 70. ubiegłego wieku w Stanach Zjednoczonych. Z biegiem lat kolejne państwa wprowadzały własne normy, które stopniowo modyfikowano, np. normy ECE-15.01 do ECE-15.04 [5]. Wprowadzenie w Unii Europejskiej Norm Euro pozwoliło na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń wraz ze spalinami o 80–90% [8].

Charakterystyka norm Euro:

- Euro 1 – obowiązywała od 1993 roku. Dyrektywa 91/441/EC dla samochodów osobowych oraz dla osobowych i lekkich ciężarówek – 93/59/EEC. Norma ta wprowadziła konieczność stosowania paliwa bezołowiowego;
- Euro 2 – obowiązywała od 1996 roku. Dyrektywa 94/12/EC (& 96/69/EC) dla samochodów osobowych. Wymagała redukcji o 30% CO i 55% HC oraz 55% NO_x odpowiednio w stosunku do normy Euro I;
- Euro 3 – obowiązywała od 2000 roku. Dyrektywa 98/69/EC dla wszystkich pojazdów. Wprowadziła nowy test homologacji, zmniejszenie poziomów emisji toksycznych substancji w porównaniu z normą Euro II (odpowiednio 30%, 40% i 40% dla CO, HC i NO_x) i konieczność diagnostyki pokładowej (OBD). Na podstawie normy Euro III pojazdy zostały wyposażone w podwójne czujniki lambda;
- Euro 4 – obowiązywała od 2005 roku. Dyrektywa 98/69/EC (& 2002/80/EC) dla wszystkich pojazdów. Wymagała dodatkowej redukcji o 57% CO i o 47% HC i NO_x w porównaniu z normą Euro III;
- Euro 5 – obowiązuje od 2009 roku. Dyrektywa 2007/715/EC dla lekkich samochodów osobowych i służbowych. Norma ta to kontynuacja zmniejszenia emisji NO_x o 20% w porównaniu z normą Euro IV (rys. 3).



Rys. 3. Emisje PM, CO i NO_x w spalinach zgodnie z kolejnymi normami Euro, dla silników Diesel
 Fig. 3. Emissions of PM, CO, and NO_x in the exhaust gases in accordance with the subsequent Euro standards for Diesel engines

W 2008 roku Parlament Europejski uchwalił normę Euro 6, która dotyczy poziomu zanieczyszczeń emitowanych przez ciężkie pojazdy samochodowe (dyrektywa 2007/715/EC). Wprowadzenie jej jest planowane w 2014 roku. Dopuszczalna wartość emisji tlenków azotu ma wynieść 80 mg/km, a więc o 50% mniej niż w normie Euro 5. Łączna masa węglowodorów i tlenków azotu pochodzących z pojazdów wyposażonych w silnik Diesel zostanie również zmniejszona do 170 mg/km w odniesieniu do samochodów oraz innych pojazdów przeznaczonych do przewozu. Euro 6 zacznie obowiązywać 1 września 2014 r. w zakresie homologacji, a 1 września 2015 r. w zakresie rejestracji oraz sprzedaży nowych typów pojazdów [9].

W emisji zanieczyszczeń bardzo ważny jest również wiek pojazdu. Znajomość tych danych pozwala również oszacować do jakich norm emisji Euro dany pojazd został przystosowany.

Według raportu Głównego Urzędu Statystycznego [4] rozkład wiekowy samochodów osobowych poruszających się po polskich drogach w 2011 roku prezentował się następująco:

- 688 440 pojazdów w wieku do 2 lat (3,8% samochodów osobowych),
- 1 254 298 pojazdów w wieku od 3 do 5 lat (6,92% samochodów osobowych),
- 2 182 514 pojazdów w wieku od 6 do 9 lat (12,04% samochodów osobowych),
- 5 701 673 pojazdów w wieku od 10 do 15 lat (31,46% samochodów osobowych),
- 3 563 559 pojazdów w wieku od 16 do 20 lat (19,66% samochodów osobowych),
- 4 734 416 pojazdów w wieku 21 lat i więcej (26,12% samochodów osobowych).

Samochody wyprodukowane przed rokiem 1992 (czyli mające więcej niż 21 lat) nie zostały dostosowane do żadnych norm emisji Euro.

3. Budowa samochodowych reaktorów katalitycznych

Typowy samochodowy reaktor katalityczny składa się z dwóch bloków ceramicznych, wypełnionych rzędem kanalików. Na ściankach tych kanalików zostają naniesione metale z grupy platyny (platyna, pallad, rod). Czasami stosuje się skrót PGM, z ang. *Platinum Group Metals*. Pierwszy blok ceramiczny (ten bliżej silnika) „napyłany” jest platyną i rodem, drugi platyną i palladem. Pomimo tej samej funkcji katalizatorów, jaką jest przekształcenie trującego gazu w ditlenek węgla i parę wodną, katalizatory różnią się budową, masą oraz udziałem poszczególnych pierwiastków (tab. 3).

Ze względu na realizowaną funkcję katalizatory dzieli się na: redukujące, utleniające oraz trójfunkcyjne, zwane trójdrożnymi.

Katalizator redukujący ma za zadanie zmniejszyć w spalinach zawartość tlenków azotu NO_x . Reakcja polega na rozkładzie ww. substancji na tlen O_2 i azot N_2 . Katalizator utleniający zmniejsza w spalinach zawartość tlenku węgla (II) oraz węglowodorów, zapisywanych jako HC. Utlenione CO i HC stają się „nieszkodliwymi” CO_2 i H_2O . Katalizator trójfunkcyjny wykonuje te trzy reakcje, czyli redukcję NO_x , utlenianie CO oraz utlenienie HC, równocześnie.

Najczęściej używane trójdrożne reaktory katalityczne typu monolit mają ceramiczną strukturę pokrytą tlenkiem glinu Al_2O_3 , która stanowi podłoże dla pierwiastków z grupy platyny [10] osadzonych w postaci bardzo drobnych cząstek o średnicach rzędu nanometrów (1–10 nm). Zawartość pierwiastków PGM przeważnie nie przekracza 0,1% masy katalizatora. Oprócz platynowców warstwa nośnika zawiera zwykle inne pierwiastki takie, jak: Zr, Ce, La, które pełnią rolę katalitycznych promotorów i stabilizatorów zapobiegających starzeniu się katalizatora [10].

Platynowce są uważane za bardzo skuteczne katalizatory, które z łatwością przeprowadzają wiele reakcji redox i dodatkowo są odporne chemicznie. Naturalnie ich odporność ma swoje granice i zdarzają się przypadki pasywacji PGM spowodowane obecnością ołowiu, fosforu lub innych związków zawartych w spalinach [13]. Główną przyczyną niszczenia reaktorów katalitycznych są skrajne warunki pracy silnika, takie jak: termiczne i mechaniczne naprężenia, kwasowy charakter spalin, oraz iskry i zbyt wysoka temperatura pracy [13]. Uważa się, że samochodowe reaktory katalityczne tracą 25% swej aktywności po około 80 tys. km, a zużywają się całkowicie po około 150 tys. km.

Zawartość platynowców w katalizatorach [12]

Marka pojazdu	Zawartość PGM [g]			Masa katalizatora [kg]
	Platyna	Pallad	Rod	
Audi	1,4		0,2	0,95
BMW	2			0,5
Chrysler	0,25	0,45	0,04	2,5
Daewoo	1,3			1
Fiat		1,9	0,2	0,6
Fiat		1,6	0,2	0,64
Ford	0,6	0,4		1,3
Ford	0,5			0,6
Ford	0,5			0,65
Honda	1,2			0,8
Hyundai	2			1,1
Hyundai	1,8			0,6
Jaguar	1,6		0,3	0,9
Jeep	0,13	0,7	0,15	2
Mazda		1,4		0,4
Mazda	0,8			0,4
Mercedes	1,8			1,5
Mercedes		2,3		0,55
Mini		0,9		0,8
Mitsubishi	0,5	0,5	0,2	1
Opel	0,9		0,2	1,5
Opel	1,3			1,6
Peugeot		1,4		0,4
Peugeot		2		0,6
Polonez	1			0,6
Renault	0,6			0,8
Renault	0,6			0,9
Subaru	0,2			0,8
Suzuki	1,3			0,4
Volvo		2,1		0,9
VW		4,4		0,8

4. Zawartość platynowców w glebie

W 2001 roku, analizując próbki gleb z okolic Meksyku (miasta), wykazano, że zawartość platynowców w pobliżu ruchliwej szosy przekracza około 100-krotnie stężenia PGM charakterystyczne dla terenów znajdujących się z dala od ruchu drogowego i to pomimo faktu, że Meksyk (państwo) wprowadził obowiązek używania samochodowych reaktorów katalitycznych dopiero w 1994 roku [14]. W podobnych badaniach, przeprowadzonych parę lat później w Grecji, potwierdzono duże stężenie platynowców w próbkach gleby i kurzu w sąsiedztwie autostrad [15]. Również w kompleksowych badaniach przeprowadzonych na terenie Zachodniej Australii, wykazano wzrost stężenia platyny w próbkach środowiskowych [16].

W Niemczech w 1994 roku, 2 lata po wprowadzenia obowiązku montowania reaktorów katalitycznych w samochodach, zanotowano wzrost (z poziomu tła geochemicznego) wartości stężenia platyny do średnio $46 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ gleby, natomiast w 1996 roku stężenia platyny w najwyższej warstwie gleby (0–2 cm) były średnio 4-krotnie wyższe (maksymalnie $330 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) [17]. Wzrost ten wydaje się nadspodziewanie duży, biorąc pod uwagę krótki okres 2 lat, a spowodowany był wzrostem natężenia ruchu i stale wzrastającym udziałem samochodów wyposażonych w reaktory katalityczne zawierające platynowce. W przeciągu tego okresu zanotowano wkład około 3 mg platyny na długości 1 m drogi, co daje wielkość emisji rzędu $0,27 \mu\text{g}/\text{km}/\text{samochód}$ [13]. Również w glebach Wielkiej Brytanii zaobserwowano podwyższone stężenia platyny w próbkach gleby z centrum miast i z pobliża głównych dróg w zakresie $0,3\text{--}4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [18].

Schafer i Puchelt [13] scharakteryzowali stężenie platynowców w glebach położonych blisko autostrad w południowo-zachodnich Niemczech. Stężenie platyny było kilkusetkrotnie większe w pobliżu jezdni, ale zmniejszało się gwałtownie i po 20 metrach stężenie PGM było bliskie wartości stężenia tła. Największe stężenia platynowców można spotkać w warstwie przypowierzchniowej od zera do 2 centymetrów. Mimo iż skażenie platynowcami terenów w pobliżu autostrad jest podobne do skażenia metalami ciężkimi, widoczne są różnice wynikające z:

- innego rozmiaru cząstek,
- innej mobilności w glebie,
- innego czasu trwania emisji.

Autorzy ci wskazują również na wpływ dominujących wiatrów na terenie badawczym, który może zmienić skumulowane wartości nawet o 30%. Jest to przyczyną powstawania lokalnych anomalii o dużej i małej wartości stężeń platynowców.

Z kolei Ely i in. [19] prezentowali wyniki badań próbek gleby i traw rosnących wzdłuż amerykańskich dróg. Stwierdzono podwyższone zawartości platyny ($63\text{--}73$), palladu ($18\text{--}31$) i rodu ($3\text{--}7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Było to stężenie wyższe od tła glebowego i rozciągało się w pasie 50 metrów od jezdni. Według wyliczeń autorów powyższe stężenia platynowców zbliżają się do poziomu opłacalności ich odzyskiwania z zanieczyszczonej gleby. Wykazali również dodatnią korelację z metalami ciężkimi związanymi z ruchem samochodowym, takimi jak Ni, Cu i Zn oraz brak korelacji z pierwiastkami niezwiązanymi z ruchem ulicznym, na przykład z galem bądź itrem.

W badaniach przeprowadzonych wokół greckich dróg stwierdzono, że największe średnie stężenia platyny i palladu występowały w wierzchniej warstwie gleby przy autostradach (Pt – 141,1; Pd $125,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) [15]. Przy drogach wiejskich i podmiejskich średnie stężenia są bliskie tła ($0,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) i wynoszą dla platyny – $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, a dla palladu – $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

W miastach średnie stężenia były o 35% mniejsze (93,5 oraz 80,7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ odpowiednio Pt i Pd) w stosunku zawartości w próbkach glebowych z pobliza autostrad. Autorzy tłumaczą to zjawisko na dwa sposoby. Po pierwsze liczba samochodów, jaka się porusza na danym typie dróg (na autostradzie było ich o 25% więcej). Po drugie typ tych samochodów. Na autostradzie jeździ więcej samochodów ciężarowych, które spalając więcej paliwa na kilometr, produkują więcej spalin, a tym samym więcej cząstek uciekających platynowców. Drugim wyjaśnieniem jest wzrost ilości wydalananych spalin, a tym samym cząstek katalizatorów, w zależności od prędkości samochodów. Taka interpretacja jest zgodna z obowiązującą wiedzą [20].

5. Przekształcenie platynowców do form mobilnych

W literaturze mało jest informacji na temat długoterminowego oddziaływania małych ilości platynowców lub ich związków na glebę, gdyż podwyższone zawartości tychże metali zaczęły pojawiać się stosunkowo niedawno [21, 22].

Metale z grupy PGM są emitowane z katalizatorów samochodowych głównie w postaci metalicznej lub jako tlenki. Platynowce w formie metalicznej zachowywałyby się nieaktywnie, natomiast w formie katalitycznej są całkowicie rozdrobnione [23–25]. Ze względu na rozmiar cząstek pyłu w spalinach [24] oraz ze względu na różnorodne procesy chemiczne oddziałujące na platynowce, znaczące ilości tychże metali przekształcają się w formy biodostępne [26]. Frakcja biodostępna to głównie metal połączony w chloro-kompleksy lub kompleksy organiczne [21].

Sebek [27] stara się wyjaśnić działanie ligandów kompleksujących metale z grupy PGM. Ligandami tymi są różne substancje występujące w środowisku. Przeprowadzone badania polegały na wytrąsaniu wcześniej przygotowanego pyłu z naturalnie występującymi w środowisku substancjami, takich jak: pochodzące z nawozów fosforowych reszta kwasu ortofosforowego PO_4^{3-} , pozostałe po zimie resztki soli NaCl, kwas cytrynowy jako produkt wydzielania korzeni roślin oraz kwas fulwowy jako produkt naturalnego rozkładu celulozy i ligniny.

Kwas cytrynowy jest niskocząsteczkowym kwasem organicznym, powszechnie występującym w glebie jako substancja wydzielana przez korzenie roślin oraz strzępki grzybów. Jego stężenie w glebie mieści się w zakresie od 0,001 do 0,6 mola. Szczególnie dużo jest go w glebach organicznych oraz w glebach z bogatą kulturą grzybów [28–30].

Pirofosforan sodu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – zwany obojętnym lub czterosodowym [31]. Łagodny środek ekstrahujący stosowany w gleboznawstwie. Lustig i in. [32] twierdzą, że już 0,2 M roztwór tego związku potrafi uruchomić do 8% platyny zawartej w pyłach ulicznych.

Roztwór chlorku sodu (1 g/L) ma odpowiadać stężeniu tego związku w glebie przy drodze [33] po zastosowaniu soli przemysłowej do odśnieżania. Szczególnie, w środowisku kwaśnym, jony chlorkowe tworzą rozpuszczalne kompleksy z Pt i Pd [34].

Kwas fulwowy – FA (ang. *fulvic acid*) jest wielcząsteczkowym kwasem organicznym, który odgrywa znaczącą rolę w uruchamianiu metali ciężkich zawartych w glebie [35].

W opisanym eksperymencie [27] użyto katalizatorów z samochodów z silnikiem Diesla oraz napędzanych benzyną, jednego starszego a drugiego nowego. Starszy katalizator pochodził z pojazdu, który miał przejechane około 100 tys. kilometrów.

Napędzana benzyną nowa Skoda Octavia 1,8L, która daje emisję spalin na poziomie EU 4 posiadała reaktor katalityczny zawierający około 0,269 g platyny, 4,301 g palladu oraz 0,269 g rodu. Użyto również takiego samego modelu po przejechaniu 100 tysięcy kilometrów. W badaniach użyto również pojazdu napędzanego olejem napędowym. Pojazdem tym była Skoda Octavia 1,9L, spełniająca normy emisji EU 3. W modelu tym użyto reaktora katalitycznego zawierającego około 1,343 g platyny. Jak poprzednio użyto samochodu nowego oraz pojazdu po przejechaniu 100 tysięcy kilometrów. Następnie z każdego katalizatora przygotowano pył, który użyto do dalszych badań.

Próbka pyłu była wytrząsana z odpowiednim roztworem przez różną długość czasu: 1, 12, 24, 48, 168, 360, 720 i 1440 h. Dodatkowo przeprowadzono wytrząsanie w kwasie cytrynowym, buforowanym NaOH do pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8 oraz 9. Tutaj wykorzystano nowy katalizator z samochodu napędzanego benzyną. Próbkę owinięto folią aluminiową by zapobiec fotoutlenianiu kwasu cytrynowego. Wytrząsanie trwało 1, 4, 24, 48 lub 168 h.

Po wykonaniu tak przygotowanych próbek oznaczono w nich: temperaturę, pH, Eh, przewodność właściwą oraz stężenie platyny i palladu.

Najsilniej na uruchamianie platyny i palladu oddziaływał roztwór kwasu cytrynowego oraz pirofosforanu sodu. Roztwór NaCl spotykany w środowisku nie miał większego wpływu na uruchamianie tych pierwiastków, jednak bardzo duże znaczenie ma pH roztworu. Dalsze badania będą miały na celu określenie zależności pomiędzy innymi substancjami zawartymi w glebie, takimi jak: materia organiczna, cząstki ilaste czy też glinokrzemiany, na które oddziaływano ligandami, a następnie oddziaływanie tak przekształconych substancji na procesy sorpcji i desorpcji platynowców.

Do podobnych wniosków w zakresie biotransformacji platynowców doszli Bowles i Gize [36]. W badaniach użyli folii wykonanych z platyny i palladu, które zanurzyli na rok w kwasach: fulwowym i huminowym. Eksperyment ten miał naśladować długotrwałe oddziaływanie gleby i rozkładającej się materii organicznej na PGM w pobliżu szlaków komunikacyjnych. Po roku przechowywania, w temperaturze pokojowej, w roztworach oznaczono do 195 $\mu\text{g/L}$ Pt i do 102 $\mu\text{g/L}$ Pd. Podobnie jak w opisanym wyżej eksperymencie do badań użyto platyny oraz palladu w postaci metalicznej. Platynowce w formie metalicznej mogą zatem w glebie być przekształcone do form biodostępnych.

Należy również pamiętać o tym, że oprócz transformacji platyny do form biodostępnych, jonowe formy ich związków wpływają na sorpcję lub desorpcję jonów innych metali. Szczególne zasługi w poznawaniu tych mechanizmów mają polscy uczeni [22]. Z badań tych wynika, że uruchamianie jonów innych metali zależy od:

- liczby wprowadzonych jonów platyny,
- czasu trwania doświadczenia,
- temperatury otoczenia.

Dodatkowo wynik takiego badania zależy od granulometrii gleby. Przykładowo dla gleby płowej wytworzonej na lessie wzrost zawartości jonów Pt(IV) miał istotne znaczenie dla zwiększenia zawartości jonów cynku Zn(II) w przesączu, natomiast dla gleby brunatnej wytworzonej na glinie, zwiększanie dawki platyny nie miało istotnego wpływu na desorpcję tych jonów. W tej samej glebie brunatnej równoczesny dodatek jonów platyny oraz jonów ołowiu lub kadmu wywoływał już taki efekt.

6. Inne źródła emisji platynowców do środowiska

Chociaż najważniejszym źródłem zanieczyszczenia platynowcami są spaliny silnikowe, mogą być one emitowane do środowiska także przez inne źródła, np. stosowane w przemyśle stacjonarne katalizatory stosowane do utleniania amoniaku [37].

Podwyższone zawartości platyny notuje się również w okolicach kopalń, szczególnie rud niklu, gdzie pierwiastek ten występuje jako domieszka, najczęściej w formie minerałów: sperylitu $PtAs_2$ i kuperytu PtS [38].

Duże znaczenie, jako źródło zanieczyszczenia środowiska platyną, mają szpitale, szczególnie te z oddziałami chemioterapii. Przed wprowadzeniem taksoidów program zawierający analogi platyny był uznawany za standard w leczeniu zaawansowanego raka jajników. Jednym z ważniejszych analogów platyny – cisplatyna ($cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$) – ma duże znaczenie w leczeniu nowotworów jąder i jajników, oraz nowotworów głowy i pęcherza moczowego (metoda wprowadzona w 1978 r.) [39]. Leczenie analogami platyny stanowi punktowe miejsca kontaminacji środowiska tym pierwiastkiem. W niektórych miejscach odpowiadają one nawet za 60% zawartości platyny w wodzie i osadach ściekowych [13].

W dobie wyczerpujących się źródeł paliw kopalnych, ogniwa paliwowe stają się istotnym elementem rozwoju źródeł energii odnawialnej. Ich wysoka wydajność oraz jakość pracy pozwala na wykorzystanie ogniw:

- w układach hybrydowych do napędzania pojazdów,
- w systemach zasilania awaryjnego,
- w przenośnych urządzeniach mobilnych.

W celu przyspieszenia pewnych procesów elektrochemicznych na elektrodach „napyla się” cząsteczki platyny [40–42]. W ich obecności wodór cząsteczkowy ulega rozerwaniu na atomy i jest utleniany do protonów. Celem obniżenia kosztów produkcji ogniw paliwowych stosuje się różne stopy platyny z metalami. Domieszkami do stopów mogą być: chrom, pallad, żelazo, rod, cyna, nikiel i tlenek wolframu [43, 44]. Przypuszczać można, że wraz z wprowadzeniem tej technologii do użytku masowego wzrośnie ilość zanieczyszczeń platynowcami, choć zagadnienie to nie zostało przebadane.

7. Wpływ platynowców na zdrowie człowieka

Jeszcze dwadzieścia lat temu najbardziej narażeni na działanie platynowców byli pracownicy rafinerii, zakładów chemicznych i jubilerskich oraz pracownicy szpitali, szczególnie oddziałów ginekologicznych oraz chemioterapii. U pracowników tych oddziałów stwierdzono podwyższone stężenie platyny we krwi [39].

Związki platynowców, w szczególności rozpuszczalne sole platyny są wysoce toksyczne, nawet w małych dawkach, a wiele z nich jest silnymi alergenami [45]. Z zanieczyszczonej gleby związki te dostają się do roślin, które stanowią pierwsze ogniwo łańcucha pokarmowego. W przebadanych w Australii produktach spożywczych zawartość platyny była zróżnicowana i wynosiła, przykładowo: 8,11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ wątroby oraz 0,13 $\mu\text{g}/\text{L}$ mleka. Dzielne spożycie platyny dla mężczyzn oszacowano na poziomie 1,73 $\mu\text{g}/\text{dzień}$, a dla kobiet 1,15 $\mu\text{g}/\text{dzień}$ (średnia 1,44 $\mu\text{g}/\text{dzień}$) [46]. Niestety do tej pory nie jest znany metabolizm platynowców w organizmie człowieka [24].

Turner i Price [34] przeprowadzili ekstrakcję zmielonych fragmentów katalizatorów w warunkach symulujących przewód pokarmowy człowieka. Dostępność PGE była relatywnie mała i wynosiła zaledwie kilka procent, ale zwiększała się w żołądku w miarę obniżenia pH i/lub wzrostu zawartości jonów chlorkowych oraz w miarę rozdrobnienia cząstek. Biodostępność PGM dodatkowo znacznie wzrosła po przeniesieniu badanego materiału do części symulującej pracę jelita. Biodostępność ołowiu zmieniała się podobnie jak PGM. Różnicą był stopień biodostępności, który w przypadku ołowiu wynosił prawie 80%. Wykonane przez autorów modele kinetyczne wskazują na różny stopień biodostępności PGM. Rod był prawie 4-krotnie, a pallad 2-krotnie bardziej biodostępny niż platyna (współczynniki odpowiednio: 0,068, 0,031, 0,015 $\mu\text{g/L}$). Biodostępność PGE wydaje się być kontrolowana przez szybkość rozpuszczania metalicznych cząstek w żołądku oraz przez kinetykę powstawania i rozpuszczania się nieorganicznych związków tych metali, takich jak chlorki czy hydroksychlorki, oraz kompleksów organicznych o niezdefiniowanej budowie.

W innych badaniach [46] wykazano znaczący wychwyty platyny z jelit. Autorzy tej pracy przebadali 21 dorosłych mieszkańców Sydney (Australia). Określono zawartość platyny we krwi, moczu oraz kale badanych osób. Zawartość platyny we krwi wynosiła 0,56 $\mu\text{g/L}$, w moczu 0,18 $\mu\text{g/L}$ (0,23 $\mu\text{g/g}$ kreatyniny), w kale 10,5 $\mu\text{g/kg}$. Zatem dzienne wydalanie platyny z moczem oceniono na 0,76–1,07 $\mu\text{g/dzień}$, a z kałem na 0,61–0,73 $\mu\text{g/dzień}$. Wychwyty platyny z jelit oceniono na 42% całkowitego pobrania.

8. Wnioski

Transport jako jeden z ważniejszych działów gospodarki nadal będzie się rozwijał. Przez wzrastającą liczbę pojazdów oraz budowanie dróg dział ten ma coraz większy wpływ na nasze otoczenie oraz zdrowie. Szczególny wpływ wywiera na środowisko poprzez emisję toksycznych spalin. Użycie katalizatorów rozwiązało ten problem, zmniejszając zawartość szkodliwych substancji o 80–90%. Katalizatory samochodowe z jednej strony redukują zanieczyszczenia w spalinach lecz z drugiej same negatywnie oddziałują na środowisko. Dostarczane wraz ze spalinami platynowce są pierwiastkami nierozpowszechnionymi w środowisku, i poza miejscem ich nagromadzenia, nie występują w ilościach przekraczających 1 $\mu\text{g/kg}$ (1 ppb). Ich nagromadzenie w glebie, transformacja do form biodostępnych oraz wzrost zawartości w produktach żywnościowych mogą budzić obawy, które mogą być rozwiane (lub potwierdzone) analizami oddziaływania platynowców na różne elementy środowiska.

Literatura

- [1] GUS 2012, *Mały Rocznik Statystyczny Polski*, Warszawa 2012.
- [2] *Karta charakterystyki niebezpiecznego preparatu: benzyna bezolowiowa*. BP Polska10.09.2004 (http://www.bp.com/liveassets/bp_internet – dostęp na dzień 14.09.2012).
- [3] Bocheński C., Bocheńska A., *Olej rzepakowy paliwem do silników diesla*, Czasopismo Techniczne 8-M/2008, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2003.
- [4] GUS Transport 2011, *Transport – wyniki działalności*, Warszawa 2012.

- [5] Jaroszek M., Wieszała R., *Wpływ prędkości pojazdu na wielkość emisji spalin na miejskim odcinku drogowym*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Transport z. 70, nr kol. 1835, 2011, 37-44.
- [6] Syczewska K., Musialik-Piotrowska A., Mendyka B., Sikora A., *Wpływ dodatków stabilizujących na aktywność katalizatorów do dopalania zanieczyszczeń w gazach spalinowych*, Ochrona Środowiska, 1996, 29-32.
- [7] Penconek A., Moskal A., *Budowa stanowiska do generowania i analizy spalin z wysokoprężnego silnika Diesla*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, nr 1(49), 2010, 83-84.
- [8] Ntziachristos L., Samaras Z., *EMEP/EEA emission inventory guidebook*, Ateny 2009.
- [9] Strona internetowa: Europa.eu (http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_pl.html – dostęp 14.09.2012).
- [10] Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J., *Mapping of platinum group metals in automotive exhaust threeway catalysts using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chem., 71, 1999, 4385-4391.
- [11] Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N., *Automotive catalytic converters: current status and some perspectives*, Catalysis Today, 77, 2003, 419-449.
- [12] Strona internetowa: Autokatalizatory (<http://www.autokatalizatory.pl/badania-katalizatorow-kat-handel-auto-katalizatory,795.html>, dostęp na dzień 18.09.2012).
- [13] Schafer J., Puchelt H., *Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils*, Journal of Geochemical Exploration 64, 1998, 307-314.
- [14] Morton O., Puchelt H., Hernandez E., Lounejeva E., *Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City*, J. Geochem. Explor. 72, 2001, 223-227.
- [15] Riga-Karandinos A.N., Saitanis C.J., Arapis G., *First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece*, Water, Air and Soil Pollution, 172, 2005, 3-20.
- [16] Whiteley J. D., Murray F., *Anthropogenic platinum group elements (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia*, Sci. Tot. Environ. 317, 121-135, 2003.
- [17] 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, 1996, 883-885.
- [18] Farago M.E., Kavanagh P., Blanks R., Kelly J., Kazantzis G., Thornton I., 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, 1998, 451-454.
- [19] Ely J.C., Neal C.R., Kulpa C.F., Schneegurt M.A., Seidler J.A., Jain J.C., *Implications of Platinum-Group Element accumulation along US roads from catalytic-converter attrition*, Environ. Sci. Technol., 35, 2001, 3816-3822.
- [20] Zereini F., Skerstupp B., Rankenburg K., Dirksen F., Beyer J.M., Claus T., Urban H., *Anthropogenic Emission of Platinum-group Elements into the Environment*, J. Soils & Seclirments, 1, 2001, 44-49.

- [21] Palacios M.A., Gómez M.M., Moldovan M., Morrison G., Rauch S., Mcleod C., Ma R., Laserna J., Lucena P., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Lustig S., Zischka M., Wass U., Stenbom B., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J., Torrens J.M., *Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces*, *Sci. of The Total Environ.*, 257(1), 2000, 1-15.
- [22] Bojanowska M., *Wpływ temperatury i stężenia jonów Pt(IV), Cd(II) i Pb(II) na desorpcję jonów cynku (II) w glebach mineralnych*, *Annales UMCS, Sec. E, Lublin*, 59, 3, 1007-1014.
- [23] Artelt S., Kock H., Nachtigall D., Heinrich U., *Bioavailability of platinum emitted from automobile exhaust*, *Toxicol Lett.*, v. 96-97, 1998, 163-167.
- [24] Artelt S., Creutzenberg O., Kock H., Levsen K., Nachtigall D., Heinrich U., Rühle T., Schlögl R., *Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study*, *Sci. Total Environ.*, 228(2-3), 1999, 219-242.
- [25] Nachtigall, D., Kock, H., Artelt, S., Levsen, K., Wunsch, G., Rühle, T., Schlögl, R., *Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 1996, 742-746.
- [26] Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel B., Beck W., *Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations*. *Sci. Total Environ.* 188, 1996, 195-204.
- [27] Sebek O., Mihaljevic M., Strnad L., Ettler V., Jezek J., Stedry R., Drahota P., Ackerman L., Adamec V., *Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents*, *Journal of Hazardous Materials*, 198, 2011, 331-339.
- [28] Strobel B.W., *Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review*, *Geoderma*, 99, 2001, 169-198.
- [29] Ettler V., Komarkova M., Jehlicka J., Coufal P., Hradil D., Machovic V., Delorme F., *Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions—implications for disposal and weathering in soil environments*, *Chemosphere*, 57, 567-577, 2004.
- [30] Gadd G.M., *Heterotrophic solubilization of metal-bearing minerals by fungi*, in: Cotter-Howells J.D., Campbell L.S., Valsami-Jones E., Batchelder M., (Eds.), *Environmental Mineralogy: Microbial Interaction, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*, Mineralogical Society Series 9, Mineralogical Society, London 2000, 57-75.
- [31] Makara A., Wzorek Z., Banach M., *Pirofosforan sodu – właściwości fizyko-chemiczne, zastosowanie i metody produkcji*, *Czasopismo Techniczne z. 1-Ch/2009*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2009.
- [32] Lustig S., Zang S., Beck W., Schramel P., *Dissolution of Metallic Platinum as Water Soluble Species by Naturally Occurring Complexing Agents*, *Mikrochim, Acta*, 129, 1998, 189-194.
- [33] Backstrom M., Karlsson S., Backman L., Folkesson L., Lind B., *Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment*, *Water Research*, 38, 2004, 720-732.
- [34] Turner A., Price S., *Bioaccessibility of platinum group elements in automotive catalytic converter particulates*, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2008, 9443-9448.

- [35] Wood S.A., *The interaction of dissolved platinum with fulvic acid and simple organic acid analogues in aqueous solutions*, Canadian Mineralogist, 28, 1990, 665-673.
- [36] Bowles J.F.W., Gize A.P., *A preliminary study of the release of platinum and palladium from metallic particles in the surface environment by organic acids: relevance weathering of particles from vehicle exhaust catalyst*, Mineral. Mag., 69, 2005, 687-693.
- [37] Hofman M., Wachowski L., *Badania zawartości platyny i ołowiu w glebie wzdłuż głównych dróg wylotowych z Poznania*, Ochrona Środowiska, 32(3), 2010, 43-47.
- [38] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [39] Potemski P., Jaworski T., Płużańska A., *Postępowanie u chorych na zaawansowanego raka jajnika – część II. Rola leczenia systemowego*, Onkol. Pol., 5, 3-4, 2002, 159-165.
- [40] Lamy-Pitera E., Barbier J., *Platinum modified by electrochemical deposition of atoms*, Applied Catalysis A, General, vol. 149, 1997, 49-87.
- [41] Jiang J., Kucernak A., *Investigations of fuel cell reactions at the composite microelectrode|solid polymer electrolyte interface. I. Hydrogen oxidation at the nanostructured Pt/Nafion membrane interface*, J. Electroanal. Chem., vol. 567, 2004, 123.
- [42] Li W., Zhou W., Li H., Zhou Z., Zhou B., Sun G., Xin Q., *Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell*, Electrochim. Acta, 49, 2004, 1045-1055.
- [43] Włodarczyk R., Kolary-Żurowska A., Marasii R., Chojak M., Kulesza P.J., *Enhancement of oxygen reduction by incorporation of heteropolytungstate into the electrocatalytic ink of carbon supported platinum nanoparticles*, Electrochimica Acta, 52, 2007, 3958-3964.
- [44] Chojak M., Kolary-Żurowska A., Włodarczyk R., Miecznikowski K., Karnicka K., Pałys B., Marassi R., Kulesza P. J., *Modification of Pt nanoparticles with polyoxometallate monolayers: Competition between activation and blocking of reactive sites for the electrocatalytic oxygen reduction*, Electrochimica Acta, 52, 2007, 5574.
- [45] Niezborala M., Garnier R., *Allergy to complex platinum salts: a historical prospective cohort study*, Occupational and Environmental Medicine, 53, 1996, 252-257.
- [46] Vaughan G.T., Florence T.M., *Platinum in the human diet, blood, hair and excreta*. Sci. Total Environ., 111, 1992, 47-58.