

## **ELIZA MARIA CHODKOWSKA**

Katedra Chemii i Toksykologii Żywności, Wydział Biologiczno-Rolniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego  
email: *echo7@wp.pl*

### **ŹRÓDŁA PLATYNOWCÓW W ŻYWNOŚCI POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO I ICH WPŁYW NA ZDROWIE CZŁOWIEKA**

*W pracy przedstawiono przegląd literatury dotyczącej platynowców w żywności, ze szczególnym uwzględnieniem żywności pochodzenia zwierzęcego. Skażenie środowiska i żywności pierwiastkami z grupy platynowców: platyną, rodem i palladem jest skutkiem ścierania katalizatorów samochodowych zawierających właśnie te metale. Poprzez kolejne etapy łańcucha pokarmowego trafiają one ostatecznie do organizmu człowieka, gdzie mogą powodować niekorzystne interakcje. Możliwy jest również szkodliwy wpływ pierwiastków tej grupy na organizmy roślinne i zwierzęce. Obecność w środowisku rodu, platyny i palladu może zatem spowodować zaburzenie równowagi pomiędzy rozwojem gospodarczym, a środowiskiem naturalnym i zdrowiem człowieka, warunkującej zrównoważony rozwój.*

**Słowa kluczowe:** platynowce, żywność pochodzenia zwierzęcego, skażenie żywności

#### **I. WSTĘP**

Na skutek rozwoju różnych dziedzin przemysłu znacząco rośnie zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego metalami ciężkimi. Wśród nich znajdują się pierwiastki z grupy platynowców, przedostające się do otoczenia z katalizatorów samochodowych, narażonych w czasie eksploatacji na zmiany warunków utleniająco-redukujących, wysoką temperaturę i ścieranie mechaniczne [8]. Uwolnione w ten sposób platynowce osadzają się na poboczach dróg w postaci nanocząstek, a następnie tworzą rozpuszczalne w wodzie kompleksy z materią organiczną. Kompleksy te mogą być przyswajane przez rośliny występujące w bliskości źródła zanieczyszczenia, co rozpoczyna wędrówkę metali ciężkich w łańcuchu pokarmowym [6]. Ze względu na szkodliwe działanie tych pierwiastków na organizmy żywe, ważne są wszelkie badania służące ograniczeniu ich emisji do środowiska.

#### **II. PLATYNOWCE**

Metale ciężkie znajdujące się w środowisku są skutkiem działalności człowieka, w obrębie której można wymienić między innymi przemysł, głównie paliwowy i energetyczny,

---

\* *Pracę recenzowała:* prof. dr hab. Izabela Jackowska, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

budownictwo, magazynowanie odpadów oraz ruch uliczny. Skażenie gleby w okolicach ruchliwych szos obejmuje zarówno zanieczyszczenia ołowiem, miedzią i cynkiem, będące skutkiem używania benzyny ołowiowej i zużywania się odpowiednich części pojazdów, jak i emisję metali z grupy platynowców, stanowiących składnik używanych katalizatorów samochodowych [15]. Nazwą platynowce określa się grupę sześciu pierwiastków, w skład której wchodzi: platyna (Pt), pallad (Pd), rod (Rh), iryd (Ir), ruten (Ru) oraz osm (Os). Platynowce wraz ze złotem nazywane są często metalami szlachetnymi ze względu na ich rynkową wartość oraz rzadkie występowanie w przyrodzie [1], stężenie pierwiastków tej grupy w skorupie ziemskiej jest bowiem bardzo niskie [13]. Naturalne występowanie platyny w środowisku ogranicza się do rud platyny oraz zanieczyszczenia rud niklu i miedzi. Zazwyczaj towarzyszą platynie inne pierwiastki tej samej grupy, czyli iryd, osm, pallad, ruten i rod. Zawartość tego metalu w skałach i glebach nie przekracza zazwyczaj 1ng/g, wyjątki stanowią jedynie obszary, na których prowadzi się wydobywanie i przetwarzanie odpowiednich rud [16]. Pallad stanowi domieszkę rud platyny lub niklu, a jego występowanie w skorupie ziemskiej i wodach powierzchniowych jest równie rzadkie, jak platyny [9]. Z rud miedzi i niklu pozyskuje się kolejny rzadki platynowiec- rod. W chwili obecnej znaczącym antropogenicznym źródłem trzech wymienionych platynowców: platyny, palladu i roku w przyrodzie są ulegające ścieraniu katalizatory samochodowe.

### **III. ROZWÓJ MOTORYZACJI A PLATYNOWCE W PRZYRODZIE**

Rozwój motoryzacji, pomimo swojej niewątpliwie korzystnej roli w poprawie jakości życia człowieka, wiąże się ze wzrostem emitowanych do atmosfery zanieczyszczeń. Zarówno silniki o zapłonie iskrowym (benzynowe), jak i samoczynnym (Diesla) powodują wydzielanie tlenu węgla (CO), węglowodorów, często po procesie ich częściowego spalania, a także tlenków azotu (NO<sub>x</sub>). Dlatego w celu zmniejszenia emisji wymienionych gazów stosuje się katalizatory zawierające metale z grupy platynowców. Katalizator w pojazdach o silniku spalinowym zawiera platynę i pallad ułatwiające proces utleniania CO i węglowodorów do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O oraz rod służący redukcji tlenków NO<sub>x</sub>. W samochodach z silnikiem Diesla natomiast używa się jako katalizatora platyny i palladu, dzięki czemu węglowodory, tlenek węgla i towarzyszące związki organiczne ulegają konwersji do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Okazuje się jednak, że zastosowanie tych katalizatorów nie jest obojętne dla środowiska, ponieważ procesy fizyczne i chemiczne zachodzące podczas eksploatacji pojazdu prowadzą do uwalniania się cząstek katalizatora do otoczenia. Przeprowadzone badania [11] potwierdziły, że zarówno katalizatory używane w silnikach benzynowych, jak i Diesla mogą ulegać ścieraniu uwalniając cząstki platynowców. Już w 2001 odpowiednie analizy gleb z okolic Meksyku wykazały, że zawartość tych pierwiastków w pobliżu ruchliwej szosy przekracza około dwa rzędy wielkości charakterystyczne dla terenów znajdujących się z dala od ruchu drogowego [12]. Podobne badania przeprowadzone rok później w Perth potwierdziły duże stężenie platynowców w glebach i kurzu w sąsiedztwie autostrad [17]. Również badania kompleksowe, przeprowadzone na terenie Brunszwiku wskazały na ten sam problem [18].

### **IV. PRZEMIANY PLATYNOWCÓW W PRZYRODZIE**

Cząstki katalizatora, uwolnione wraz ze spalinami osadzają się na szosie lub w jej okolicach. Wykazano, że w przypadku palladu i roku około 50% tych zanieczyszczeń jest rozpuszczalne w wodzie, w przeciwieństwie do platyny, dla której frakcja rozpuszczalna w wodzie stanowi tylko 10% całkowitej ilości. Deszcze powodują wypłukiwanie platynowców z okolic szos i przenoszenie ich do pobliskich zbiorników wodnych lub na pola. W wodach słodkich pallad występuje najczęściej w formie wodorotlenków, w wodach morskich natomiast w formie jonu

$\text{PdCl}_4^{2-}$ . Główne związki platyny występujące w wodach to:  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  oraz  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Rozpuszczalne w wodzie związki rodu, to również kompleksy chlorkowe. nierozpuszczalne w wodzie frakcje platynowców mogą w glebie tworzyć kompleksy z odpowiednimi związkami organicznymi zawierającymi kompleksy siarkowe. Rozpuszczalne w wodzie połączenia platynowców są z kolei pobierane przez rośliny, które wiążą je przy pomocy niskocząsteczkowych związków zawierających siarkę i następnie akumulują w korzeniach. Poziom akumulacji metali w poszczególnych roślinach zależy zarówno od gatunku rośliny, jak i od rodzaju platynowca [6]. Porównując zdolność przyswajania platynowców przez różne organizmy żyjące w okolicach autostrad na terenie Niemiec wykazano, że mchy z gatunku fałdowników są zdolne do pobrania od 2 do 5 razy więcej poszczególnych metali w porównaniu z bylinami: mniszkiem lekarskim i babką lancetowatą [4]. Podwyższoną zawartość platynowców obserwowano również w przypadku warzyw takich jak: burak, cebula, kapusta ogrodowa, rzodkiew, marchew, bakłażan i pomidor [14].

## V. PLATYNOWCE W ŻYWNOŚCI POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO

Organizmy zwierzęce, podobnie, jak rośliny, mogą pobierać metale z grupy platynowców bezpośrednio ze środowiska np. z gleby lub powietrza. Możliwe jest również wprowadzenie omawianych metali do organizmu poprzez spożycie pokarmu roślinnego, uprzednio narażonego na skażenie. Z kolei człowiek, spożywając pokarm pochodzenia zwierzęcego, zanieczyszczony platynowcami, naraża się na szkodliwy wpływ tych metali. Przebadano szereg zwierząt, mogących stanowić potencjalny pokarm człowieka, jak także niektóre produkty spożywcze pochodzenia zwierzęcego dostępne na rynku. Małże zanurzone w wodzie zawierającej kurz drogowy pobierają zarówno platynę, jak i pallad i rod, przy czym pobór platyny jest największy [6]. Podatne na akumulację platynowców są również ryby, między innymi węgorz oraz ryby z rodzaju karpiowatych. Stwierdzono, że u ryb metale te zbierają się głównie w wątrobie, nerkach, jelitach oraz żółci, natomiast mięśnie i krew są od nich wolne [19]. Badania nad ich przyswajaniem przez kozy wykazały najsilniejszą akumulację w ich nerkach, ale także w wątrobie, gruczołach mlecznych oraz mięśniach. W mleku badanych osobników stwierdzono podwyższone stężenie palladu, natomiast poziom platyny znajdował się poniżej granicy wykrywalności [5]. Badania przykładowej żywności dostępnej na rynku australijskim dowiodły, że przeciętny mieszkaniec Sydney wprowadza wraz z pożywieniem do swego organizmu średnio około 1,4  $\mu\text{g}$  platyny dziennie. Zawartość platyny w badanych produktach spożywczych wynosiła od 0,13 ng platyny/g w śmietanie do 8,1 ng/g tego metalu w wątrobie [6].

## VI. PLATYNOWCE A ZDROWIE CZŁOWIEKA

Pomimo, iż platynowce w stanie metalicznym są biologicznie obojętne i nie oddziałują z organizmem człowieka, należy zauważyć, że pewien procent platynowców zawartych w kurzu drogowym przechodzi w związki dobrze rozpuszczalne w wodzie. Najbardziej znanym skutkiem zetknięcia organizmu ludzkiego z rozpuszczalnymi w wodzie związkami platyny jest tak zwana platynoza (nadwrażliwość na platynę). Objawia się ona podrażnieniem nosa i górnych dróg oddechowych, któremu towarzyszy katar i kaszel, w skrajnych przypadkach występują nawet objawy typowe dla astmy, takie jak napady duszności [6]. Sole palladu wykazują działanie alergiczne, przy czym często nadwrażliwości tej towarzyszy również alergia na nikiel. Wiele soli palladu wykazuje działanie podrażniające oczy i skórę ludzką. Okazuje się, że nawet bardzo małe stężenie tych związków może wywołać silne reakcje alergiczne u osób wrażliwych. Według World Health Organization jony palladu są jednym z najmocniejszych

alergenów wśród metali. W wyniku eksperymentów *in vitro* wykazano również szereg efektów cytotoksycznych rozpuszczalnych w wodzie soli palladu [9]. Niektóre badania sugerują, że chlorek palladu  $PdCl_2$  może powodować zmiany nowotworowe u myszy, co mogłoby sugerować możliwość takiego działania również u innych ssaków, w tym człowieka. Podobne badania przeprowadzono dla chlorku rodem  $RhCl_3$  i udowodniono, że i ten związek może być czynnikiem nowotworowym [13]. Wykazano, że kontakt z solami rodem może spowodować u człowieka atopowe zapalenie skóry bądź pokrzywkę. Generalnie reakcje organizmu ludzkiego na platynę zostały lepiej zbadane niż interakcje z palladem i rodem [6].

## VII. OZNACZANIE PLATYNOWCÓW W PRÓBKACH BIOLOGICZNYCH

Oznaczanie związków platynowców zawartych w materiale biologicznym, a więc i żywności może być utrudnione, jako, że związki te podczas przygotowania próbki, jak i w wyniku zmiany warunków jej przechowywania mogą ulegać różnym przekształceniom. Dlatego też analityczne metody oznaczania tych związków muszą charakteryzować się dużą szybkością, ważna jest również ich selektywność i czułość, szczególnie w przypadku oznaczeń ilościowych poszczególnych form danego metalu. Obecnie najbardziej czułą metodą oznaczania platynowców jest spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-MS). Technika ta opiera się na pomiarze intensywności strumienia powstałych w plazmie jonów. Wadą metody jest konieczność usuwania przed wykonaniem oznaczenia substancji przeszkadzających oraz tak zwany efekt matrycy [2]. Do tej pory sposobem tym oznaczano zawartość platynowców w jajach [7], mleku [5], rybach, małżach [2] oraz mięsie zwierząt hodowlanych [5]. W oznaczaniu platynowców mogą być też stosowane metody z detekcją optyczną, na przykład spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (OCP-AS), atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS) oraz płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (FAAS). Najbardziej użyteczna wydaje się metoda GFAAS, z użyciem której oznaczano platynowce w rozmaitych produktach żywnościowych, między innymi rybach, wątróbce wołowej i mleku [3]. Platynowce w próbkach żywności można oznaczać również innymi metodami, jak np.: woltamperometrią inwersyjną (ASV) lub fluorescencyjną spektroskopią rentgenowską (XRF) [2].

## VIII. SKAŻENIE PLATYNOWCAMI A ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ

Koncepcja zrównoważonego rozwoju wywodzi się z doktryny ekonomicznej propagującej jakość życia, na jaką pozwala obecny rozwój cywilizacji. Rozwój zrównoważony oznacza więc zaspokojenie potrzeb obecnie żyjącego pokolenia tylko w stopniu, który nie umniejszyłby w żaden sposób potrzeb następnym pokoleń. Aby utrzymać poziom dobrobytu osiągnięty przez ludzkość do dnia dzisiejszego, należy zachować zatem odpowiednie proporcje pomiędzy wzrostem gospodarczym, ochroną środowiska, a zdrowiem człowieka. Wydaje się, że skażenie środowiska metalami ciężkimi, w tym metalami z grupy platynowców jest dużym zagrożeniem dla zrównoważonego rozwoju, szczególnie w aspekcie gwałtownego wzrostu liczby użytkowanych na świecie pojazdów wyposażonych w silniki benzynowe i Diesla. Katalizatory zawierające platynowce zostały wprowadzone w celu wyeliminowania emisji innych zanieczyszczeń środowiska będących skutkiem użytkowania pojazdów spalinowych, takich jak: węglowodory, tlenek węgla CO oraz tlenki azotu  $NO_x$ , okazało się jednak, że ten sposób ochrony środowiska naturalnego i człowieka może okazać się zawodny. Obecnie wiadomo już, że elementy katalizatora na skutek ścierania wnikają do otoczenia i mogą przechodzić w związki rozpuszczalne w wodzie, a następnie tworzyć połączenia organiczne i wnikać do organizmów

roślinnych i zwierzęcych, a następnie człowieka. Ponieważ związki platyny, palladu i rodu są szkodliwe zarówno dla ekosystemu jak i dla ludzi, rozwój motoryzacji z zastosowaniem katalizatorów metalicznych zdecydowanie zakłóca koncepcję zrównoważonego rozwoju.

## IX. PODSUMOWANIE

Źródła metali z grupy platynowców w środowisku mogą być różne. Metale te stosowane są w medycynie (leki cisplatyna i karboplatyna stosowane są w kuracji nowotworów jajników i jąder [10]), stomatologii, elektronice, jubilerstwie oraz jako katalizatory w przemyśle chemicznym i motoryzacyjnym. Na dzień dzisiejszy, obecność tych metali ma wciąż niewielki wpływ na ekosystem i dotyczy on głównie obszarów znajdujących się w bezpośredniej bliskości ruchliwych dróg. Jednakże, pominięcie problemu skażenia środowiska metalami z grupy platynowców może doprowadzić w przyszłości do wzrastającej akumulacji związków tych pierwiastków nie tylko w okolicach szos, ale również, na skutek ich wędrówki w łańcuchu pokarmowym, w wielu organizmach roślinnych i zwierzęcych, mogących stanowić potencjalny element diety człowieka. Badania przeprowadzone w niektórych krajach sugerują, że żywność obecna na rynku zawiera wykrywalną ilość platynowców (np. dzienny pobór tych metali w Australii wynosi 1,4 µg/osobę [6] a w Anglii pobór palladu < 2 µg/osobę [9]). Nie są to jeszcze ilości alarmujące, wiadomo jednak, że większe ilości platynowców mogą powodować silne reakcje alergiczne. Na razie przypadki alergii na platynę dotyczą głównie osób ekspozowanych na wpływ tego metalu poprzez rodzaj wykonywanej pracy, a nadwrażliwość na pallad i rod jest odnotowywana stosunkowo rzadko, jednak wzrost zanieczyszczenia środowiska i żywności tymi metalami może spowodować wystąpienie takich schorzeń również u osób mieszkających blisko dróg bądź spożywających żywność podatną na skażenie platynowcami (ryby, małże) [6].

## X. LITERATURA

1. Barefoot R.R., Van Loon J.C.: Recent Advances in the determination of the platinum group elements and gold. *Talanta*. 49. s. 1-14. 1999.
2. Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R.: Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochimica Acta Part B*. 58. s. 1723-1755. 2003.
3. Bosh Ojeda C., Sanchez Rojas F., Cano Pavon J.M.: Determination of platinum by graphite furnace atomic absorption spectrometry in foods and beverages using an automated on-line separation preconcentration system. *Food Control*. 17. s. 365-369. 2006.
4. Djingova R., Kovacheva P., Wagner G., Markert B.: Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *The Science of the Total Environment*. 308. s. 235-246. 2003.
5. Ducoulombier-Crepineau C., Feidt C., Rychen G.: Platinum and palladium transfer to milk, organs and tissues after a single oral administration to lactating goats. *Chemosphere*. 68. s. 712-715. 2007.
6. Ek K.H., Morrison G.M., Rauch S.: Environmental routes for platinum group elements to biological materials- a review. *Science of the Total Environment*. 334-335. s. 21-38. 2004.
7. Ek. K.H., Rauch S., Morrison G.M., Lindberg P.: Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Science of the Total Environment*. 334-335. s. 149-159. 2004.
8. Jackowska J., Bojanowska M.: Platyna w środowisku. Monografia pod red. B. Gworek: Obieg pierwiastków w przyrodzie t. 1 IOŚ Warszawa. s. 14-18. 2001.

9. Kielhorn J., Melber Ch., Keller D., Mangelsdorf I.: Palladium- A review of exposure and effects to human health. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 205. s. 417-432. 2002.
10. Mc Auliffe C.A., Scharma H.L., Tinker N.D.: Cancer chemotherapy involving platinum and other platinum group complexes. Hartley F.R. Editor: *Chemistry of platinum group metals*. Elsevier Science Publisher Amsterdam..s. 546-583. 1991.
11. Moldovan M., Palacios M.A., Gomez M.M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Petterson 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. *The science of the Total Environment*. 296. s. 199-208. 2002.
12. Morton O., Puchelt H., Hernandez E., Lounejeva E.: Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*. 72. s. 223-227. 2001.
13. Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R.: Platinum group elements in the environment and their health risk. *The Science of the Total Environment*. 318. s. 1-43. 2004.
14. Rekha D., Suvardhan K., Kumar K.S., Kumar J.D., Rao G.C., Jayaraj B., Chiranjeevi P.: Determination of platinum in vegetable samples using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*. 105. s. 273-279. 2007.
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. s. 3-20. 2005.
16. Ward N.I., Dudding L.M.: Platinum emissions and levels in motorway dust samples: influence of traffic characteristics. *Science of the Total Environment*. 334-335. s. 457-463. 2004.
17. Whiteley J.D., Murray F.: Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *The Science of the Total Environment*. 317. s. 121-135. 2003.
18. Wichmann H., Anquandah G.A.K., Schmidt Ch., Zachmann D., Bahadir M.A.: Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of the Total Environment*. 388. s. 121-127. 2007.
19. Zimmermann S., Baumann U., Taraschewski H., Sures B.: Accumulation and distribution of platinum and rhodium in the European eel *Anguilla Anguilla* following aqueous exposure to metal salts. *Environmental Pollution*. 127. s. 195-202. 2004.

## **SOURCES OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN ANIMAL-DERIVED FOOD AND THEIR IMPACT ON HUMAN HEALTH**

### Summary

*In the paper a review on platinum group elements in foods has been presented. Special attention has been paid to animal-derived products. Environment and subsequently food contamination with platinum, palladium and rhodium results from surface abrasion of catalytic converters commonly used in cars. Metals may accumulate on the roadsides in a form of nanoparticles and form various complex compounds with organic substances. Such compounds are often characterized by a good water solubility which enables them to migrate into plants' tissues. At the last stage of food chain, platinum group elements may enter the human organism and cause some negative interactions. It is also possible that platinum, palladium and rhodium may affect plants and animals. Thus, the emission of those metals may interfere with the equilibrium between economical growth, natural environment and human health which is a necessary condition of a so called "sustainable development".*

**Keywords:** platinum group elements, animal-derived food, food contamination