

УДК 546.9:615.91:613.63

Петренко Д.Б.

Московский государственный областной университет

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ

D. Petrenko

Moscow State Regional University

PLATINUM-GROUP ELEMENTS IN THE ENVIRONMENT AND THEIR ECOLOGICAL HAZARDS

Аннотация. В работе приводятся анализ литературных данных по объемам антропогенных выбросов элементов группы платины (ЭГП) в окружающую среду, формах существования ЭГП в этих выбросах и их доступности для живых организмов. Рассматривается короткосрочное и долгосрочное воздействие ЭГП на живые организмы. Обсуждены механизмы токсического действия ЭГП на живые организмы и их способности к взаимодействию с ДНК, аминокислотами, белками и другими биологическими соединениями. Показано, что способность ЭГП накапливаться в окружающей среде, в сочетании с высокой токсичностью ряда соединений этих элементов обуславливают их экологическую опасность.

Ключевые слова: антропогенное загрязнение, токсикология, платиноз, автомобильные дороги, элементы группы платины, каталитические нейтрализаторы выхлопных газов.

Abstract. The paper offers an analysis of the published data on the volumes of anthropogenic emissions of platinum-group elements (PGEs) in the environment, on species of PGEs in the emissions and on their availability to living organisms. Short- and long-term effects of PGEs on living organisms are considered. The mechanisms of the toxic effect of PGEs on living organisms and their ability to interact with DNA, amino acids, proteins and other biological compounds are discussed. It is shown that the ability of the PGEs to accumulate in the environment, in combination with a high toxicity of some compounds of these elements, determines their environmental hazards.

Key words: anthropogenic pollution, toxicology, platino-sis, roads, platinum-group elements, exhaust gas catalytic converters.

Увеличение потребления элементов группы платины (ЭГП) в производстве автомобильных каталитических нейтрализаторов выхлопных газов, противоопухолевых препаратов, катализаторов в промышленности и ряде других областей приводит к значительному увеличению антропогенной миграции этих элементов. Повышенные содержания ЭГП обнаруживаются в природных водах, дорожной пыли и речных осадочных отложениях. В частности установлено, что концентрация платины в снеге отдаленных районов Гренландии и Альп возросла в период с 1975 до 1995 гг. более чем в 40 раз [26; 7]. Для производства каталитических нейтрализаторов выхлопных газов было затрачено 39,8% платины, 56,6% палладия и 83,1% родия, добытых в 2010 г. [1]. Каталитический нейтрализатор представляет собой устройство, находящееся в передней части выхлопной системы автомобиля, рядом с двигателем, необходимое для сокращения выбросов монооксида углерода (CO), оксидов азота (NO_x) и углеводородов. Современные каталитические нейтрализаторы выхлопных газов преобразуют более 95% CO, углеводородов и NO_x в углекислый газ, воду и азот. Такие нейтрализаторы называются трехфункциональными и содержат также добавки оксидов La, Ce, Zr, Ti, Y, необходимые для повышения устойчивости к разрушению и выступающие в качестве промоутеров желательных каталитических реакций [26]. В настоящее время в различных моделях автомобилей исполь-

зутся нейтрализаторы, содержащие Pt, Pd/Rh, Pt/Rh, Pt/Pd и Pt/Pd/Rh. Наиболее часто применяются нейтрализаторы, содержащие по массе 0,08% Pt, 0,04% Pd и 0,005–0,007% Rh с суммарным содержанием металлов до 1,5 г [26]. В последнем поколении автомобильных каталитических нейтрализаторов – “DeNO_x” используются соединения иридия, что позволяет сократить выбросы NO_x в выхлопах двигателей, работающих на бедных смесях [5].

При выпуске выхлопных газов из двигателя, поверхность каталитически активного слоя подвергается действию быстро меняющихся окислительно-восстановительных условий, высоких температур и механическому истиранию, что приводит к выбросу твердых частиц, содержащих ЭГП, в окружающую среду. Количество и кинетика выбросов ЭГП зависят от скорости автомобиля, типа и возраста катализатора, типа двигателя и характеристик топлива. Прямое определение ЭГП в выхлопных газах, выполненное в лабораторных условиях, показало, что интенсивность выбросов платины варьирует от 7 до 123 нг/м³ [5]. Большая часть ЭГП, теряемых при работе трехкомпонентных каталитических конвертеров (95% Pt, 85% Pd и 90% Rh), находится в форме твердых частиц. В выбросах

преобладают частицы размером >10 мкм (62-67 %), доля частиц размером 3,1-10 мкм и < 3,1 мкм составляет соответственно ≈ 21 % и ≈ 13 % [5]. Исследование выделяемых при работе нейтрализатора частиц показало, что платина в них на 99% присутствует в виде металла и на ≈ 1% в окисленной форме, предположительно в виде Pt⁺⁴ [25]. Однако эти данные ставятся под сомнение авторами работы [18], которые считают, что ЭГП не могут присутствовать в выхлопных газах в металлической форме, или, по крайней мере, могут быстро трансформироваться в подвижную форму в окружающей среде.

В работе [22] на примере г. Шерифилд (Великобритания) предложена модель антропогенной миграции платины и палладия, попадающих в окружающую среду в результате применения автомобильных каталитических нейтрализаторов (рис. 1). Показано, что платина и палладий в условиях окружающей среды проявляют тенденцию к перекоцентрации. Обнаружены повышенные концентрации этих металлов в зольных остатках переработки мусора и в кислых шахтных водах, связанных с недействующей угольной шахтой. О выбросах ЭГП в процессе их производства и применения в промышленности

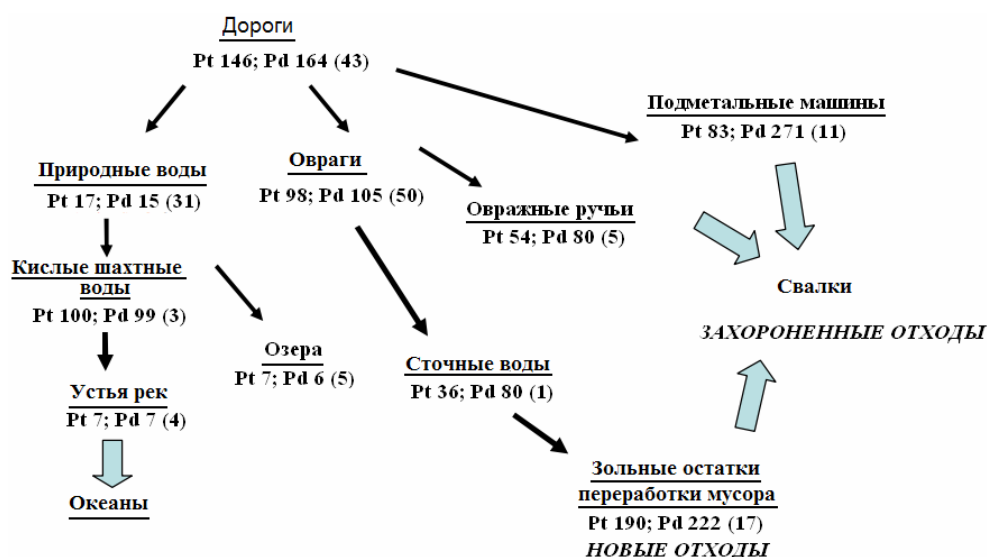


Рис. 1. Содержания платины и палладия (мг/т) в объектах окружающей среды г. Шерифилда. В скобках указано число проанализированных проб. Стрелками показаны пути миграции металлов.

имеется крайне мало данных. Отмечаются повышенные концентрации Rh, Pt и Pd в образцах снега, отобранных близ обогатительной фабрики в пос. Заполярный и комбината, производящего никель и медь в Мончегорске (Кольский полуостров). Концентрации ЭГП уменьшаются с удалением от промышленных объектов и закономерно изменяются в соответствии с преобладающим направлением ветра [14].

Биологическое действие и токсичность ЭГП. Многие комплексные соединения ЭГП проявляют высокую биологическую активность. За последние 30 лет в качестве противоопухолевых препаратов изучалось более трех тысяч соединений платины. Однако менее 1% из этого количества прошли клинические испытания и используются в медицинской практике [10]. К их числу относятся цис-диаминодихлорплатина (цисплатин), цис-диаммин(1,1-циклобутандикарбоксилато)-платина(II) (карбоплатин) и некоторые их замещенные. Прием препаратов платины часто сопровождается рядом побочных эффектов, таких, как тошнота, потеря слуха, нарушение работы почек [25]. В качестве противоопухолевых препаратов в последние 20 лет интенсивно исследуются комплексные соединения палладия [10]. В частности показана противораковая активность тиосемикарбазонных, дитиокарбаматных, комплексных соединений Pd(II) и его разнолигандных комплексов с аминокислотами и 2,2'-дипиридилем [10; 23]. Сообщается о высокой противоопухолевой активности некоторых комплексных соединений иридия, родия и рутения с азотсодержащими лигандами [13, 19]. Токсическое действие ЭГП и их соединений изучено в значительно меньшей степени, чем других тяжелых металлов, хотя впервые неблагоприятное воздействие комплексных соединений платины на человека было отмечено еще в 1911 г. у работников фотоателье [25]. В экспериментах на животных показано, что компактная металлическая платина не токсична, а ее соли и, в значительно меньшей степени, оксиды PtO и PtO₂ обладают токсическим действием [21]. Сообщается об от-

сутствии аллергических реакций в результате использования зубных платиновых протезов и ювелирных изделий. Данных о токсичности мелкодисперсных ЭГП для человека крайне недостаточно [21; 25]. Отмечается, что острая пероральная токсичность частиц Pt 1-5 мкм очень низка для крыс [10].

Об аллергических свойствах металлического палладия стало известно в связи с использованием сплавов со значительным содержанием этого металла в стоматологии [25]. Металлический Pd, в отличие от платины, может вызывать контактный дерматит [21]. Профессиональная астма, вызванная металлическим Pd, зафиксирована только в одном случае [25]. Хроническое воздействие соединений ЭГП, в особенности водорастворимых, приводит к возникновению синдрома, известного как платиноз и характеризующегося респираторной и кожной гиперчувствительностью, бронхиальной астмой, конъюнктивитом, зудом кожи, гепатитом, нефритом, протекающими изолированно или комбинированно [4; 3]. Токсическое действие солей ЭГП выражается и в угнетении гемопоэза, приводящем к снижению уровня гемоглобина крови [3].

Острая токсичность соединений платины зависит главным образом от их растворимости. Острым нефротоксическим действием обладают хлорплатинаты, LD₅₀ для которых составляет 20-200 мг/кг массы тела у крыс. Напротив, соли палладия обладают низкой острой токсичностью (LD₅₀ > 1 г/кг массы тела у крыс), при этом наблюдаются нефротоксическое и кардиотоксическое действие и судороги [12]. ЭГП весьма токсичны для гидробионтов. В частности, в работе [18] показано, что платина и палладий занимают по токсичности 5 и 6 место соответственно, из 33 элементов, после осмия, серебра, свинца и ртути для Трубочника обыкновенного (*Tubifex tubifex*), являющегося важным звеном в трофических цепях водных экосистем.

В США и Германии ПДК для растворимых солей платины составляет 2 мкг/м³ воздуха. Распространенность аллергических реакций на соединения Pt, применяющиеся в качестве

катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах, достаточно велика, в отдельных случаях негативное воздействие на организм наблюдается даже при содержании соединений платины $\approx 0,1$ мкг/м³ [10]. На основании результатов долговременных исследований авторы работы [20] показали, что безопасными являются концентрации платины в воздухе 100 нг/м³ – для общего содержания платины и 10 нг/м³ – для водорастворимых форм платины. Промышленные отравления палладием и его солями не описаны, но соединения $K_2[PdCl_4]$ и $K_2[PdCl_6]$ опасны при контакте с поврежденной кожей. Большие количества $RhCl_3$ вызывают поражение центральной нервной системы (для крыс $LD_{50} = 198$ мг/кг, внутривенно). В США ПДК для паров и пыли металлического родия составляет 0,1 мг/м³, для растворимых солей – 0,001 мг/м³ [2]. Сообщается только об одном случае аллергического действия соединений иридия [7]. У самок белой крысы, получающих в течение 90 дней 0,001 мг/дм³ Ir(III) с питьевой водой, отмечаются повреждения почек [25], для сравнения, аналогичные эффекты возникают у крыс, получающих в течение 30 дней 1,1 мг/кг массы тела в день Hg(II) [9].

Ионные соединения ЭГП способны связываться с ДНК, аминокислотами, белками и другими биологическими соединениями. При действии комплексных соединений ЭГП на ДНК происходит ингибирование ее репликации, при этом образуются межцепочные связи. Токсическое действие соединений ЭГП во многом обусловлено их связыванием с атомами серы и азота, входящими в состав белков. Соли платины и палладия воздействуют на мембраносвязанные ферменты, в частности на Ca^{2+} - и Mg^{2+} -зависимую АТФазу, выделенного из поперечнополосатых мышц животных, подавляют активность ферментных систем митохондрий [20]. Pd^{2+} является ингибитором пролилгидроксилазы, рибонуклеазы, щелочной фосфатазы, креатинкиназы и ряда других ферментов [11]. На основе анализа электрофоретической подвижности показано, что в случае креатинкиназы Pd^{2+} вызывает конформационные изменения в

структуре фермента [24]. В случае пролилгидроксилазы ингибирование фермента связано с заменой в его активном центре Fe^{2+} на Pd^{2+} [24]. Аллергический процесс и «гистаминолиберирующее» действие соединений ЭГП приводят к повреждению сосудистой стенки, повышению ее проницаемости и выходу в ткани «шоковых ядов» [3].

Токсичность и биологическая доступность ЭГП, попадающих в окружающую среду в результате деятельности человека, еще недостаточно изучены. До середины 1990-х гг. принято было считать, что ЭГП в условиях окружающей среды обладают низкой биологической доступностью и оказывают на нее слабое воздействие [10], однако, более поздние исследования продемонстрировали возможность высокой биодоступности ЭГП. Так, в модельных экспериментах [5] показана высокая биологическая доступность микрочастиц Al_2O_3 с нанесенной на них металлической платиной, при ингаляционном воздействии на белых крыс. При помощи экспериментов с растворами, моделирующими среду пищеварительного тракта и легочную жидкость человека, установлено, что до 36% Pt и 88% Rh, содержащихся в дорожной пыли, способно переходить в биодоступную форму при ингаляционном воздействии и до 17 % Pt и 67% Rh – при пероральном [8]. Таким образом, способность ЭГП накапливаться в окружающей среде, в сочетании с высокой токсичностью ряда их соединений дают основания для беспокойства и требуют проведения комплексных исследований поведения этих элементов в окружающей среде, которые в России на настоящий момент практически не проводятся.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Батлер Д. Платина 2011. М.: Johnson Matthey, 2011. 24 с.
2. Вредные вещества в промышленности: Справочник. Т. III / Ред. Н.В. Лазарев, И.Д. Гадаскина. Л.: Химия, 1977. 607 с.
3. Прохоренков В.И., Боргоякова М.Г. Платинозы // Вестник дерматологии и венерологии. 2006. № 2. С. 12-15.
4. Радугина О.Г. Загрязнение окружающей среды

- платиновыми металлами в процессе их производства и применения // Экология промышленного производства. 2004. № 4. С. 8-13.
5. Artelt S., Creutzenberg, O., Kock H. e.a. Bioavailability of fine and dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. // *Sci. Total Environ.* 1999. V 222. P. 219-242.
 6. Barbante C., Veyseyre A., Ferrari C. e.a. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for Pt, Pd and Rh. // *Envir. Sci. Technol.* 2001. V 35. P. 835-839.
 7. Bergman A., Svedberg U., Nilsson E. Contact urticaria with anaphylactic reactions caused by occupational exposure to iridium salt. // *Contact Dermatitis.* 1995. V 32. P. 14-17.
 8. Colombo C., Monhemius A. J., Plant J.A. The estimation of the bioavailabilities of Pt, Pd and Rh in vehicle exhaust catalysts and road dusts // *Sci. Total Environ.* 2008. V 389. P. 46-51.
 9. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects // 2003. World Health Organization Geneva. 64 pp.
 10. Environmental health criteria V. 125. Palatinum. // 1991, World Health Organization. Geneva. 167 pp.
 11. Environmental health criteria V. 226 Palladium // 2002. World Health Organization. Geneva. 201 pp.
 12. Gebel H.T. Toxicology of Pt, Pd and Rh, and their compounds. In Zereini, F. and Alt, F., editors, Anthropogenic platinum group element emissions and their impact on man and environment, 2000. Pp. 245-256.
 13. Gras M., Therrien B., Süß-Fink G. Anticancer activity of new organo-Ru, Rh and Ir complexes containing the 2-(pyridine-2-yl)thiazole N,N-chelating ligand // *J. of Organomet. Chem.* V. 695. 2010. P 1119-1125.
 14. Gregurek D., Melchera F., Niskavaar H. e.a. Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia. // *Atmospheric Environment.* 1999. V 33. P. 906-912.
 15. Iavicoli I., Carelli G., Bocca B. Environmental and biological monitoring of iridium in the city of Rome. // *Chemosphere.* 2008. V 71. P. 568-573.
 16. Ivicoli I., Fontana L., Marinaccio A. The effects of Ir on the renal function of female Wistar rats // *Ecotoxicol. and Environ. Safety.* 2011. V. 74. P. 1795-1799.
 17. Jarvis K.E., Parry S.J., Piper J.M. Temporal and spatial studies of autocatalyst derived Pt, Rh and Pd and selected vehicle-derived trace elements in the environment // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V 35. P. 1031-1036.
 18. Khangarot B. S. Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm *Tubifex tubifex* // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1991. V 46. P. 906-912.
 19. Liu Z., Habtemariam A., Pizarro A.M. Organometallic Half-Sandwich Ir Anticancer Complexes // *J. Med. Chem.* 2011. V. 54 Is. 8. Pp. 3011-3026.
 20. Merget R. Occupational platinum salt allergy. Diagnosis, prognosis, prevention and therapy. In: Zereini F, Alt F, ed. *Anthropogenic Platinum-Group-Element Emissions and Their Impact on Man and Environment.* Berlin: Springer Verlag, 1999. Pp. 257-266.
 21. Merget R., Rosner G. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. // *Sci. Total Environ.* 2001. V 270. P. 165-173.
 22. Prichard H.M., Jackson M.T., Sampson J. Redistribution in the Surface Environment of Pt, Pd and Rh from Road Dust. // 11th International Platinum Symposium. June 21-24, 2010. P. 350.
 23. Puthraya K.H., Srivastava T.S., Amonkar A.J. e.a. Some potential anticancer Pd(II) complexes of 2,2'-bipyridine and amino acids // *J. of Inorg. Biochemistry.* Vol. 26. Is. 1. 1986. Pp. 45-54.
 24. Rapaka R.S., Sorensen K.R., Lee S.D e.a. Inhibition of hydroxyproline synthesis by Pd ions. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1976. V 429. P. 63-71.
 25. Ravindra K., Bencs L. Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk // *Sci. Total Environ.* 2004. Vol. 318. P. 1-43.
 26. Robillard M. S., Reedijk J. Pt-Based Anticancer Drugs. // In: *Encyclop. of Inorg. Chem.*, King R.B. ed.: J. Wiley & Sons, 2008. V. 7. Pp. 4488-4498.
 27. Rosner G. and Merget R. Evaluation of the health risk of platinum emissions from automotive emission control catalysts. In Zereini F. and Alt F., ed., *Anthropogenic platinum group element emissions and their impact on man and environment*, 2000. Berlin: Springer Verlag. Pp. 267-281.
 28. Schlogl R., Indlekofer G., Oelhafen P. Emission of microparticles from automotive sources—X-ray photoelectron-spectroscopy in environmental analysis. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987. V26. P. 309-319.