

## Concentrations of Pt, Pd and Rh in soil and vegetation: A review

### Koncentracije Pt, Pd i Rh u tlu i vegetaciji: Pregledni rad

Dominik JURKIN<sup>1</sup>, Željka ZGORELEC<sup>2</sup> (✉), Jasmina RINKOVEC<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Former student of Graduate study in Phytomedicine, Faculty of Agriculture University of Zagreb, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Department of General Agronomy, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>3</sup> Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2, Zagreb, Croatia

✉ Corresponding author: [zkgorelec@agr.hr](mailto:zkgorelec@agr.hr)

#### ABSTRACT

Hot exhaust gases that pass through the automotive catalyst cause emissions of platinum group of elements (PGE): platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) into the environment. This review will give state of the art of PGE worldwide in soil and vegetation, and in the analytical methods by which their concentration is determined. Previous research in the world related to the levels of PGE in the environment shows that these elements can be found in all components of the environment (air, water, soil, plants, road dust, ash, sewage sludge and shellfish). The results of research in other countries indicate that Pt, Pd and Rh occur in elevated concentrations in soil and plants in urban areas (along roads) compared to rural areas. PGE concentrations in soil and plants are higher in the vicinity of the roads and at higher traffic intensity. There was also noted a trend of decreasing concentrations with soil depth. In addition, variations of PGE concentration in soils is also influenced by the season (spring, autumn), length of exposure to PGE emission (longer exposed soil having more PGE concentrations) and driving speed.

**Keywords:** automotive catalysts, methods, PGE, rural areas, urban areas

#### SAŽETAK

Vrući ispušni plinovi koji prolaze kroz automobilski katalizator uzrokuju emisije platinske skupine elemenata (PGE): platine (Pt), paladija (Pd) i rodija (Rh) u okoliš. Ovaj pregledni rad dati će uvid u stanje PGE u svijetu u tlu i vegetaciji, te u analitičke metode kojima se određuje njihova koncentracija. Dosadašnja istraživanja u svijetu vezana uz razine PGE u okolišu pokazuju da se ti elementi mogu naći u svim sastavnicama okoliša (zrak, voda, tlo, biljke, prašina uz cestu, pepeo i kanalizacijski mulj, te školjke). Rezultati istraživanja provedenih u drugim zemljama ukazuju da se Pt, Pd i Rh javljaju u povišenim koncentracijama u tlu i biljkama u urbanim područjima (uz prometnice) u odnosu na ruralna područja. Koncentracije PGE u tlu i biljkama su najviše uz cestu i kod većeg intenziteta prometa. Primijećen je i trend smanjivanja koncentracije s dubinom tla. Dodatno, na varijacije u koncentraciji PGE u tlu utječe i godišnje doba (proljeće, jesen), duljina izloženosti emisiji PGE (tla koja su dulje izložena imaju više koncentracije PGE) i brzina vožnje.

**Ključne riječi:** automobilski katalizatori, metode, PGE, ruralna područja, urbana područja

## DETAILED ABSTRACT

Since 1993, in Europe new vehicles have been equipped with catalytic converters. In addition to improving the air quality the accumulation of catalytically active precious metals in the environment is soon to be seen. Today, use of these elements in the world is large and broad, from electronics through dentistry, jewelry and medicine to the automotive industry. Automotive catalysts play an important role in the work of exhaust systems, reducing emissions of gaseous pollutants such as carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and hydrocarbons (HC) by more than 75%. However, hot exhaust gases that pass through the automotive catalyst cause PGE emissions to the environment. Platinum group elements can be transformed into toxic compounds by introducing into the organism. Moreover, platinum group elements and their complex salts represent a potential risk to human health by causing asthma, allergies, nasal conjunctivitis, and other serious health problems. Studies have shown that concentrations of PGE are significantly higher in urban than rural environments. However, contamination with platinum group of elements was also found at higher altitude levels (Alps) and far from the road (Greenland), indicating a large scale contamination. Concentrations of PGE in the soil in urban areas are affected by distance from the road, traffic intensity, driving speed, depth of soil, soil age, and seasonal period (spring, summer, autumn, winter). Concentrations in vegetation (plants) are affected by distance from the road, the intensity of traffic and the ability to bioaccumulate PGE. Concentrations of PGE in soil and vegetation are found to be higher closer to road, in lower soil depths, at higher traffic density and roads that have higher allowed driving speed. Of all PGE investigated in this article, rhodium was found at the lowest concentrations in all studies while the platinum and palladium concentrations varied among the studies. Researches have shown that moss (*Pleurozium schreberi*), reed (*Phragmites australis*), grass (*Gramineae*), oleander (*Nerium oleander*), garden cress (*Lepidium sativum*), white mustard (*Sinapis alba*) and lichen (*Usnea barbata*) can be successfully used for biomonitoring of PGE in urban environments. Different plant species have different bioaccumulation ability and some like *Sinapis alba* are more suitable for monitoring PGE in the environment than some other plants. Perennial plants are considered to be suitable indicators of PGE because they allow sampling throughout the entire year. It has been proven that white mustard and cress salad are able to translocate Pd and Pt nanoparticles into their upper organs. However, they can only absorb smaller nanoparticles. Both plants can be used as a platinum indicator, and based on these data there is also the possibility of determining the risk of the presence of Pt nanoparticles in edible plants.

The highest determined PGE concentrations in soil in urban areas in present research results were 193 µg/kg (Pd; Germany), 366 µg/kg (Pt; Germany) and 10.7 µg/kg (Rh, Germany). The lowest concentrations in urban areas were determined in soil samples collected in 1992 in Berlin, since the catalytic converters were not yet incorporated into the vehicles, and values were 0.5 µg/kg (Pd), 0.5 µg/kg (Pt) and 0.003 µg/kg (Rh). Regarding the plant species, the highest concentrations were found in urban areas, and they were 235 ± 46.5 µg/kg (Pd; cane), 49.3 µg/kg (Pt; wild chestnut) and 4.64 ± 0.67 µg/kg (Rh; cane). The lowest concentrations were found in the rural area in moss specimens and were <0.23 µg/kg (Pd), 0.4 ± 0.1 µg/kg (Pt) and 0.06 ± 0.03 µg/kg (Rh).

## UVOD

Platina (Pt), paladij (Pd) i rodij (Rh) pripadaju platinskoj skupini elemenata (*platinum group elements*, PGE). Upotreba tih elemenata danas u svijetu je velika i široka, od elektronike preko stomatologije, draguljarstva i medicine, sve do automobilske industrije. Automobilski katalizatori imaju važnu ulogu u radu ispušnih sustava, smanjujući emisije plinovitih onečišćujućih tvari poput ugljikovog monoksida (CO), dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) i ugljikovodika (HC) za više od 75%. Međutim, vrući ispušni plinovi koji prolaze kroz automobilski katalizator uzrokuju emisije

PGE u okoliš (Dubielja-Jackowska i sur., 2007; Sucha i sur., 2016). U Europi su se od 1993. godine u nova vozila ugrađivali katalitički pretvornici te je osim poboljšanja kvalitete zraka uskoro zamijećena i akumulacija katalitički aktivnih plemenitih metala u okolišu (Wichmann i Bahadir, 2015). Dosadašnja istraživanja u svijetu vezana uz razine PGE u okolišu pokazuju da se ti elementi mogu naći u svim sastavnicama okoliša (zrak, voda, tlo, biljke, prašina uz cestu, pepeo, kanalizacijski mulj te školjke) (Zimmermann i sur., 2003; Hooda i sur., 2007; Sures i Zimmermann, 2007; Pan i sur., 2009; Jackson i sur.,

2010; Spada i sur., 2012; Hsu i sur., 2013; Ruchter i Sures, 2015; Wiseman i sur., 2016). Istraživanja su pokazala da su koncentracije PGE značajno više u urbanim u odnosu na ruralne sredine (Gomez i sur., 2002; Bocca i sur., 2006; Rauch i sur., 2006; Orecchio i Amorello, 2010; Deljanin i sur. 2012; Zereini i sur., 2012; Bonanno i Pavone, 2015; Suoranta i sur., 2016). Međutim, onečišćenje elementima platinske skupine pronađeno je i na višim nadmorskim razinama (Alpe) i daleko od prometnica (Grenland) ukazujući na kontaminaciju velikih razmjera (Barbante i sur., 2001; Wiseman i Zereini, 2009). Platina, paladij i rodij mogu se lako mobilizirati i otopiti u različitim spojevima često prisutnim u okolišu čime se povećava njihova biodostupnost. Elemente platinske skupine može se transformirati u toksičnije spojeve unosom u organizam. Štoviše, elementi platinske skupine i njihove složene soli predstavljaju potencijalni rizik za zdravlje ljudi uzrokujući astmu, alergije, nosni konjunktivitis i druge ozbiljne zdravstvene probleme (Wiseman i Zereini, 2009). lavicoli i sur. (2004) ističu da kod progresivne izloženosti zrakom nošene platine dolazi do njezine akumulacije u ljudskom tijelu. Temeljem rezultata analize nisu utvrdili značajnu razliku između koncentracija Pt u uzorcima urina policijskih službenika, kontrolne grupe i djece. S obzirom da nije postojala značajna razlika u koncentraciji ističu da je potrebno sistematsko provođenje biomonitoringa urbane populacije kako bi se utvrdio stupanj zagađenja PGE. Kamala i sur. (2015) su na temelju uzoraka krvi policijskih službenika također utvrdili prisutnost PGE te su pronašli najveće koncentracije kod starijih policijskih službenika (starosti između 45. i 55. godina). Također, ističu da prehrana predstavlja izvor unosa PGE u ljudsko tijelo.

Na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) razrađena je metoda za određivanje koncentracija Pt, Pd i Rh u lebdećim česticama u zraku (Rinkovec, 2017; Rinkovec i sur., 2017; Rinkovec i sur., 2018) međutim ne i u biljkama i tlu. Za sada u našoj zemlji ne postoje podaci o razinama navedenih metala u drugim sastavnicama okoliša (vegetacija i tlo) osim u zraku. S obzirom na prethodno navedene opasnosti za ljudsko zdravlje i nedostupnosti podataka o koncentracijama

PGE u tlu i biljkama u Hrvatskoj potrebno je u narednim godinama provesti istraživanja. U daljnjem tekstu će se na temelju dosadašnjih istraživanja u svijetu prikazati stanje koncentracija PGE u tlu i biljkama te opisati faktore koji utječu na njih. Također, dati će se kratak opis metoda za određivanje PGE u tlu i biljkama.

### ***Koncentracije platine, paladija i rodija u tlu***

U Tablici 1 prikazana su istraživanja u kojima se određivala koncentracija PGE u tlu. S obzirom da su automobilske katalizatori izvor emisije PGE autori su uzorke tla za analizu PGE uzimali uz prometnice u urbanim područjima. Također, pojedini autori su istražili i koncentracije PGE u ruralnim područjima koja su prostorno udaljena od izvora emisije PGE.

Većina autora (Tablica 1) nastojala je utvrditi prostornu razdiobu PGE odnosno utjecaj udaljenosti od ceste na razinu njihove koncentracije u tlu dok su Liu i sur. (2015) utvrdili i sezonsku razdiobu. Što se tiče ruralnih (pozadinskih) područja rezultati istraživanja ukazuju na niže koncentracije u odnosu na urbana područja (Qi i sur., 2011; Liu i sur., 2015; Wiseman i sur., 2016; Birke i sur., 2017). S gledišta vertikalne razdiobe PGE u tlu, s povećanjem dubine tla smanjuje se koncentracija PGE (Mihaljević i sur., 2013; Hangen i Dörr, 2015; Wichmann i Bahadir, 2015; Leopold i sur., 2017). Mihaljević i sur. (2013) ističu da se uslijed povećanja intenziteta prometa u gornjem sloju tla akumuliraju najviše koncentracije PGE. Hangen i Dörr (2015) su u sloju tla dubine 15 cm utvrdili manje koncentracije PGE u usporedbi s uzorcima tla koji su uzeti sa dubine od 5 cm. Koncentracije paladija i rodija na dubini tla od 15 cm su većinom bile ispod granice detekcije (<LOD). U Tablicama 2 i 3 prikazane su koncentracije PGE pri različitoj dubini i udaljenosti od ceste. Iz priloženih podataka vidljivo je da se sa povećanjem dubine tla i udaljenosti od ceste smanjuju koncentracije PGE. Prisutnost PGE u dubljim slojevima tla nam govori da postoji i određena mobilnost tih elemenata u tlu, primjerice Leopold i sur. (2017) su na dubini između 25 i 30 cm pronašli visoke koncentracije Pd (19 µg/kg) što ukazuje na visoku mobilnost (Tablica 2). Koncentracija Pd u gornjem sloju tla je bila znatno viša te je iznosila 193

**Table 1.** A list of studies that analyzed the concentration of PGE in the soil**Tablica 1.** Popis istraživanja u kojima se analizirala koncentracija PGE u tlu

Country / town Država / grad	Sampling location / Lokacija uzorkovanja		Reference / Referenca
	Urban area / Urbano područje	Rural area / background Ruralno područje / pozadinsko područje	
Russia: Moscow Rusija Moskva	Waste disposal area, motorway, railways, decorated squares, house yard Područje za odlaganje otpada, autocesta, željeznica, uređeni trgovi, kućno dvorište		Ladonin, 2018
Germany: Berlin Njemačka: Berlin	Town heartland - green spaces between roads Unutrašnjost grada - zatravljeni prostori između cesta	Town surroundings Okruženje grada	Birke i sur., 2017
Germany: Munich and Ulm Njemačka: Munich i Ulm	Motorway, district road, regional road, entrance to car park Autocesta, okružna cesta, regionalna cesta, ulaz u auto park		Leopold i sur., 2017
Canada: Toronto and Ontario Kanada: Toronto i Ontario	Along public school, highway Uz javnu školu, autocesta	Garden beds behind public school (170 m away from road), heavily treed area, hill protected by trees Podignute vrtne gredice iza javne škole (udaljene 170 m od ceste), područje s velikim brojem stabala, brežuljak zaštićen drvećem	Wiseman i sur., 2016
Germany: Frankfurt Njemačka: Frankfurt	Highway Autocesta		Zereini i sur., 2016
China: Shanghai and Urumqi Kina: Šangaj i Urumqi	Urban road, highway, urban highway, urban main road, urban secondary road Gradska cesta, autocesta, gradska autocesta, gradska glavna cesta, gradska sporedna cesta	Suburban road Prigradska cesta	Liu i sur., 2015
Germany: Bavaria Njemačka: Bavarska	Highway Autocesta		Hanger i Dörr, 2015
North Germany Sjeverna Njemačka	Highway, urban area Autocesta, urbano područje		Wichmann i Bahadir, 2015
Czech Republic: Prag and Ostrava / Republika Češka: Prag i Ostrava	Municipal park within the city Javni park unutar grada		Mihaljevič i sur., 2013
South China: Guangzhou, Shenzhen and Hong Kong Južna Kina: Guangzhou, Shenzhen i Hong Kong	Gardens along the main street Vrtovi uz glavnu cestu	Country park, Renming park, Baiyun mountain (200 m from traffic) Park prirode, park Renming, planina Baiyun (udaljeno 200 m od prometa)	Qi i sur., 2011

µg/kg. Wichmann i Bahadir (2015) su istraživali utjecaj udaljenosti od ceste na koncentracije PGE u tlu, te su u uzorcima tla koji su sakupljeni do 0,1 m od ruba autoceste dobili najveće koncentracije za platinu (50,4 µg/kg), paladij (43,3 µg/kg) i rodij (10,7 µg/kg) (Tablica 3).

S povećanjem udaljenosti od autoceste koncentracije su se smanjivale, te su na udaljenosti od 50 m iznosile 4 µg/kg (Pt), 0,9 µg/kg (Pd) i 0,18 µg/kg (Rh). Na koncentracije PGE u tlu utječe i duljina trajanja izloženosti tla emisiji

**Table 2.** Highest determined concentrations of palladium (Pd) at different depths of soil (Leopold et al., 2017)

**Tablica 2.** Najviše utvrđene koncentracije paladija (Pd) pri različitoj dubini tla (Leopold i sur., 2017)

Soil depth (cm) / Dubina tla (cm)	Pd (µg/kg)
0 - 7,5	193
7,5 - 15	121
15 - 22,5	32
22,5 - 30	19

PGE. Leopold i sur. (2017) ističu da što je tlo dulje izloženo emisiji PGE to su veće njihove koncentracije u tlu. Sukladno tome, Wiseman i sur. (2016) navode kako su u usporedbi sa prirodnim tлом uz cestu koje je dulje vrijeme bilo izloženo utjecaju prometa utvrđene veće koncentracije u odnosu na novoizgrađene vrtne gređice koje su kraći period bile izložene emisiji PGE.

Liu i sur. (2015) utvrdili su da koncentracije PGE sezonski značajno variraju. Koncentracije su bile više tijekom jeseni ( $89,4 \pm 62,7$  µg/kg) i zime ( $118,2 \pm 109,2$  µg/kg) dok su tijekom proljeća ( $18,3 \pm 14,1$  µg/kg) i ljeta ( $18 \pm 11,6$  µg/kg) koncentracije bile niže. Sezonski trend koncentracija svakog od navedenih elemenata bio je sličan trendu ukupne koncentracije PGE prema redoslijedu zima i jesen> proljeće> ljetno (Liu i sur., 2015). Osim udaljenosti od ceste i dubine tla, na koncentracije PGE u tlu utječe i stanje prometa. Kod veće gustoće odnosno intenziteta prometa određene su veće koncentracije navedenih elemenata u tlu (Liu i sur., 2015; Wiseman i

**Table 3.** Concentrations of PGE in soil at different distances from the road edge and depth of ground sampling at the B 248 motorway in Germany (Wichmann and Bahadir, 2015)

**Tablica 3.** Koncentracije PGE u tlu pri različitoj udaljenosti od ruba ceste i dubini uzorkovanja tla uz autocestu B 248 u Njemačkoj (Wichmann i Bahadir, 2015)

Distance from road (m) Udaljenost od ceste (m)	Depth (cm) Dubina (cm)	Rh (µg/kg)	Pd (µg/kg)	Pt (µg/kg)
0,1	0-2	10,7	43,3	50,4
	2-5	5,98	14,4	29,5
2,5	0-2	4,45	17,6	19,3
	2-5	1,82	7,59	9,1
5	0-2	1,10	3,18	4,9
	2-5	0,66	1,2	2,9
7,5	0-2	0,24	2,05	1,6
	2-5	0,15	0,54	1,2
10	0-2	0,29	0,89	2,1
	2-5	0,13	0,46	1,89
20	0-2	0,29	2,43	1,3
	2-5	0,2	1,49	0,1
50	0-2	0,18	0,9	4
	2-5	0,17	1,29	0,1

sur., 2016; Birke i sur., 2017; Leopold i sur., 2017). Liu i sur. (2015) ističu da brzina vožnje korelira pozitivno sa koncentracijama PGE. Tijekom godine utvrdili su više koncentracije PGE u tlima uz autocestu ( $101,1 \pm 86,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) u odnosu na tla uz urbane ceste ( $20,9 \pm 11,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). Sukladno tome, autori su zaključili da pri većim brzinama katalitički pretvornici u vozilima ispuštaju veće količine PGE. Mihaljevič i sur. (2013) su najviše koncentracije u tlu utvrdili u centru grada gdje se promet sporije kretao te smatraju da se prilikom takvog protoka prometa (stani-kreni, „stop-and-go“) emitiraju veće količine PGE. Kamala i sur. (2015) također podržavaju prethodnu tvrdnju.

Autori Birke i sur. (2017) istraživali su trend koncentracija PGE u tlu u Berlinu u periodu između 1992. i 2013. godine, a usporedba koncentracija nalazi se u Tablici 4. Katalitički pretvornici koji predstavljaju izvor emisija PGE počeli su se ugrađivati u vozila od 1993. godine te je stoga utvrđeno znatno povećanje koncentracija PGE u tlu 2013. godine u odnosu na 1992. Utvrđeno je da su se između 1992. i 2013. godine koncentracije platine u tlu povećale za 150%, paladija za 390% i rodija za 440% (Birke i sur., 2017). Autori Wiseman i sur. (2016), Zereini i sur. (2016), Birke i sur. (2017) i Ladonin (2018) na temelju rezultata analiza ističu da su koncentracije PGE u tlu u urbanim područjima povišene odnosno više od onih koje se prirodno javljaju u litosferi te navode da su katalitički pretvornici u vozilima glavni izvor njihove emisije.

Što se tiče odnosa koncentracija između tri navedena elementa platinske skupine iz Tablica 3 i 4 je vidljivo da su najniže koncentracije u tlu utvrđene za rodij. Wichmann i Bahadir (2015), Wiseman i sur. (2016) te Zereini i sur. (2016) su uz autoceste pronašli veće koncentracije paladija u analiziranim uzorcima tla u odnosu na platinu. Suprotno tome, Mihaljevič i sur. (2013) (javni parkovi unutar grada), Birke i sur. (2017) (grad Berlin) i Ladonin (2018) (administrativno područje u Moskvi) su od tri navedena elementa platinske skupine odredili platinu kao element s najvećom koncentracijom u analiziranim uzorcima. Iz priloženih podataka (Tablice 2, 3 i 4) vidljivo je da su Birke i sur. (2017) odredili najniže koncentracije za Pd ( $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), Pt ( $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) i Rh ( $0,003 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). Leopold i sur. (2017) su odredili najveće koncentracije za Pd ( $193 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), Birke i sur. (2017) za Pt ( $366 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) i Wichmann i Bahadir (2015) za Rh ( $10,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Između Pt, Pd i Rh u tlu postoje korelacije. Wiseman i sur. (2016) utvrdili su značajnu korelaciju koncentracije platine s koncentracijom rodija što se odražava na njihovu primjenu u katalitičkim pretvornicima. Međutim, nije pronađena povezanost koncentracija Pd s koncentracijama Pt i Rh, a razlog tome jest varijabilna primjena količine PGE u katalitičkim pretvornicima vozila. Ladonin (2018) pronašao je jaku korelaciju između udjela Rh, Pd i Pt u tlima i prašini uz cestu te na temelju toga zaključio da onečišćenje tim elementima dolazi iz istog izvora.

**Table 4.** Comparison of PGE concentrations in Berlin between 1992 and 2013 (Birke et al., 2017)

**Tablica 4.** Usporedba koncentracija PGE u Berlinu između 1992. i 2013. godine (Birke i sur., 2017)

Element	Year of soil sampling (Germany, Berlin) / Godina uzorkovanja tla (Njemačka, Berlin)			
	1992		2013	
	Concentration range Raspon koncentracije	Mean concentration Prosječna koncentracija	Concentration range Raspon koncentracije	Mean concentration Prosječna koncentracija
	$\mu\text{g}/\text{kg}$			
Pt	0,5–39,3	1,35	0,21–366	2,03
Pd	0,5–10,4	0,24	0,16–75,5	0,96
Rh	0,003–1,11	0,044	0,031–5,37	0,19

### **Metode određivanja koncentracija Pt, Pd i Rh u tlu**

Autori Birke i sur. (2017), Liu i sur. (2015) i Mihaljevič i sur. (2013) su za određivanje PGE u tlu koristili metodu ICP-MS (masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu). Birke i sur. (2017) i Liu i sur. (2015) su pripremu uzoraka tla započeli razgradnjom u mikrovalnoj peći i pri tome su koristili zlatotopku ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}=1:3$ ). Mihaljevič i sur. (2013) u svojem istraživanju navode drugačiji postupak gdje su uzorke tla pomiješali sa smjesom  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6$ , nikla, sumpora i kvarcnog pijeska te zagrijali na  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  kroz 45 minuta. Nakon zagrijavanja dobiveni prah se prelio sa 50 mL koncentrirane HCl i razgradio na vrućoj površini kroz 6 sati. Nakon razgradnje slijedilo je razrjeđivanje otopine.

Birke i sur. (2017) su rezidue uzorka isprali s nekoliko mL koncentrirane HCl (kako bi izbjegli adsorpciju analita) i razrijedili do volumena od 50 mL. Liu i sur. (2015) su uzorke tla dodatno razgradili sa zlatotopkom i razrijedili s 50 mL ultra čiste vode. Autori Mihaljevič i sur. (2013) su umjesto razrjeđivanja dobivenu otopinu profiltrirali i isprali 3 puta sa destiliranom vodom i jednom sa 20 mL koncentrirane HCl. Dio PGE koji je ostao na filter papiru se 3 puta otapao primjenom 10 mL koncentrirane HCl i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nakon što je otopina isparila, preostali talog se stavio u tikvicu od 25 mL i prelio sa 1 M HCl.

Kako bi utvrdili prisutnost PGE u tlu autori su odredili granice detekcije. Birke i sur. (2017) odredili su granice detekcije  $0,003\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Rh,  $0,01\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Pd i  $0,01\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Pt; Liu i sur. (2015)  $0,45\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Rh,  $0,55\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Pd i  $0,47\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Pt; Mihaljevič i sur. (2013)  $0,08\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Rh,  $0,45\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Pd i  $0,7\ \mu\text{g}/\text{kg}$  za Pt. Iz navedenih podataka vidljivo je da su Birke i sur. (2017) imali najniže granice detekcije za Pt, Pd i Rh. Liu i sur. (2015) su imali najveće granice detekcije za Pt i Rh, dok su Mihaljevič i sur. (2013) imali najveće granice detekcije za Pd.

### **Koncentracije Pt, Pd i Rh u vegetaciji**

U Tablici 5 prikazana su istraživanja u kojima se analizirala koncentracija PGE u različitim biljnim vrstama. Autori su sakupili biljni materijal u urbanom i ruralnom području te usporedili dobivene rezultate

o koncentracijama PGE u biljkama. Kińska i sur. (2018) i Jimenez-Lamana i sur. (2016) su proučavali apsorpciju PGE od strane biljke nakon kontroliranog izlaganja istim.

Ruralna područja su prostorno izolirana od emisija PGE, posebice glavnih prometnica (Deljanin i sur., 2012). Autori Orecchio i Amorello (2010), Deljanin i sur. (2012), Bonanno i Pavone (2015) i Suoranta i sur. (2016) su najniže koncentracije PGE odredili upravo na ruralnim (pozadinskim) područjima. U Tablicama 6, 7 i 8 prikazana je vidljiva razlika koncentracija PGE u biljkama između urbanog i ruralnog područja. Također je vidljivo da su koncentracije rodija bile najniže u odnosu na ostale analizirane elemente. Bonanno i Pavone (2015) su najniže koncentracije PGE odredili u ruralnim područjima (jezera Morello, Ancipa i Ogliastro) gdje je utjecaj PGE znatno niži zbog niske stope urbanizacije i odsutnosti industrijskih postrojenja (Tablica 7). U urbanim područjima (gradovi Catania, Syracuse, prirodni rezervat u Simentu) koja su izložena povišenim emisijama PGE odredili su više koncentracije u odnosu na ruralna područja. Sukladno tome, Deljanin i sur. (2012) su na lokalitetima Karadorđev park, Studentski part i Botanički vrt koji su u neposrednoj blizini prometa utvrdili znatno više koncentracije u odnosu na lokalitet Košutnjak koji je udaljen 10 km od centra grada, a time i povećanog izvora emisije PGE (Tablica 8).

Na koncentracije PGE u biljkama utječe više faktora, a jedan od njih jest stanje prometa. Akrivi i sur. (2012) su utvrdili veće koncentracije PGE u uzorcima trave koji su sakupljeni uz prometnice kojima se vozila kreću većom brzinom. Također, koncentracije su varirale sezonski gdje su tijekom proljeća i ljeta zabilježene više koncentracije u odnosu na jesen i zimu. Suprotno tome, Orecchio i Amorello (2010) su najveće koncentracije platine izmjerili na području na kojem pri niskim brzinama prolazi veliki broj vozila. Suoranta i sur. (2016) analizom su dobili niže koncentracije u uzorcima mahovine koje su sakupili pri većoj udaljenosti od ceste (tablica 6), dok su najveće koncentracije PGE utvrdili na lokaciji Intiö sa visokom gustoćom prometa (51 000 vozila/dan).

Kako bi određeni element dospio unutar biljke ona ga mora apsorbirati u svoje tkivo. Kińska i sur. (2018) su u

svojem istraživanju na primjeru bijele gorušice (*Sinapis alba*) istraživali bioakumulaciju paladija dok su Jimenez-Lamana i sur. (2016) istraživali bioakumulaciju platine u bijeloj gorušici i kres salati (*Lepidium sativum*). Kińska i sur. (2018) su biljke uzgojili u hranjivoj otopini (hidroponski uzgoj) i primijenili nanočestice paladija i paladijevog nitrata ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ), a Jimenez-Lamana i sur. (2016) su primijenili nanočestice platine. Kińska i sur. (2018) su određivali koncentracije paladija u pojedinom biljnom organu bijele gorušice (Tablica 9). U oba istraživanja autori su najviše koncentracije istraživanih elementa pronašli u korijenju biljaka jer se korijen kao biljni organ nalazio u izravnom kontaktu sa suspenzijom nanočestica. Jimenez-Lamana i sur. (2016) su utvrdili i da je bijela gorušica sadržavala veće koncentracije Pt u odnosu na kres salatu te su na temelju toga zaključili da bijela gorušica ima bolju sposobnost akumulacije nanočestica Pt. Kińska i sur. (2018) su utvrdili

i značajne količine nanočestica Pd u listovima i stabljici biljaka koje su uzgojene s dozom od 5 mg/L nanočestica kroz 3 tjedna uzgoja. Uspoređujući podatke dobivene za različite periode uzgoja, udio nanočestica u listovima biljaka je nakon 3 tjedna uzgoja bio 10 puta viši u odnosu na udio nanočestica koji je zabilježen nakon 2 tjedna uzgoja. Suprotno tome, udio nanočestica u korijenju biljaka se nakon 3 tjedna uzgoja smanjio za 3 puta u odnosu na uzgoj od 2 tjedna. Biljke koje su uzgojene u hranjivoj otopini s dodatkom paladijevog nitrata su apsorbirale veće količine Pd. Kada se vrijeme uzgoja biljaka s nanočesticama paladija produžilo za 1 tjedan utvrđen je bolji transport paladija u nadzemne organe biljaka. Tada su se koncentracije paladija u korijenu smanjile 2 puta, a koncentracije u stabljici i listovima su se povećale za 2 i 4 puta. Razina toksičnosti ovisi o koncentraciji i obliku paladija. Paladij nije značajno utjecao

**Table 5a.** A list of studies which analyzed the concentration of PGE in plant species

**Tablica 5a.** Popis istraživanja u kojima se analizirala koncentracija PGE u biljnim vrstama

Country / town Država / grad	Plant species Biljna vrsta	Sampling location / Lokacija uzorkovanja		Reference / Referenca
		Urban area / Urbano područje	Rural area Ruralno područje	
-	White mustard ( <i>Sinapis alba</i> L.)	Hydroponic cultivation in nutrient solution	-	Kińska i sur., 2018
-	Bijela gorušica ( <i>Sinapis alba</i> L.)	Hidroponski uzgoj u hranjivoj otopini	-	
-	White mustard, Garden cress ( <i>Lepidium sativum</i> L.)	Growth chamber (in nutrient solution)	-	Jimenez-Lamana i sur., 2016
-	Bijela gorušica, kres salata ( <i>Lepidium sativum</i> L.)	Komora rasta (u hranjivoj otopini)	-	
Finland: Linnanmaa, Hiironen, Intiö and Tauvo, Siikajoki	Moss ( <i>Pleurozium schreberi</i> (Brid.) Mitt.)	Highway	Tauvo, Siikajoki (45 km away from the main motorways)	Suoranta i sur., 2016
Finska: Linnanmaa, Hiironen, Intiö i Tauvo, Siikajoki	Mahovina ( <i>Pleurozium schreberi</i> (Brid.) Mitt.)	Autocesta	Tauvo, Siikajoki (udaljeno 45 km od glavnih autocesta)	
Italy: Sicily Italija: Sicilija	Cane ( <i>Phragmites australis</i> (Cav.) Steud.)	Cities (Catania and Syracuse), nature reserve	Lakes Morello, Ancipa and Ogliaastro	Bonanno i Pavone, 2015
	Trska ( <i>Phragmites australis</i> (Cav.) Steud.)	Gradovi (Catania i Syracuse), prirodni rezervat	Jezeru Morello, Ancipa i Ogliaastro	
Greece: Ioannina Grčka: Ioannina	Grass ( <i>Gramineae</i> )	University drive, lake road, highway	An old abandoned road (70 km away from town)	Akrivi i sur., 2012
	Trava ( <i>Gramineae</i> )	Cesta uz sveučilište, cesta uz jezero, autocesta	Stara napuštena cesta (udaljena 70 km od grada)	



**Table 5b.** A list of studies which analyzed the concentration of PGE in plant species**Tablica 5b.** Popis istraživanja u kojima se analizirala koncentracija PGE u biljnim vrstama

Country / town Država / grad	Plant species Biljna vrsta	Sampling location / Lokacija uzorkovanja		Reference / Referenca
		Urban area / Urbano područje	Rural area Ruralno područje	
Serbia: Belgrade Srbija: Beograd	Horse chestnut ( <i>Aesculus hippocastanum</i> L.), linden ( <i>Tilia sp.</i> L.), plane ( <i>Platanus orientalis</i> L.), birch ( <i>Betula pendula</i> Roth.)	Student park, Karađorđev park, botanic garden	Settlement Košutnjak (10 km from the city)	Deljanin i sur., 2012
	Divlji kesten ( <i>Aesculus hippocastanum</i> L.), lipa ( <i>Tilia sp.</i> L.), platana ( <i>Platanus orientalis</i> L.), breza ( <i>Betula pendula</i> Roth.)	Studentski park, Karađorđev park, botanički vrt	Naselje Košutnjak (udaljeno 10 km od grada)	
Italy: Palermo Italija: Palermo	Oleander ( <i>Nerium oleander</i> L.)	30 different sampling stations within the city of Palermo	Village Cefalù	Orecchio i Amorello, 2010
	Oleander ( <i>Nerium oleander</i> L.)	30 različitih mjesta uzorkovanja unutar grada Palermo	Selo Cefalù	
Argentina: south Patagonia, Tierra del Fuego	Lichen ( <i>Usnea barbata</i> )	Areas between cities, area between river Rio Grande i cities/ provinces	Nature reserve Parque Nacional	Pino i sur., 2010
Argentina: južna Patagonija, Tierra del Fuego	Lišaj ( <i>Usnea barbata</i> )	Područja između gradova, područje između rijeke Rio Grande i gradova/ provincija	Prirodni rezervat Parque Nacional	

**Table 6.** Concentration of Pt, Pd and Rh in the samples of moss by location and distance from the highway ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Suoranta et al., 2016)**Tablica 6.** Koncentracija Pt, Pd i Rh u uzorcima mahovine po lokacijama i udaljenosti od autoceste ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Suoranta i sur., 2016)

Location Lokacija	Distance from highway Udaljenost od autoceste	Pd ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Pt ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Rh ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Rural area Ruralno područje	45 km	<0,23	0,4 ± 0,1	0,06 ± 0,03
Linnanmaa	2 m	2,4 ± 0,8	1,8 ± 0,8	0,55 ± 0,14
	7 m	1,8 ± 1	2 ± 1,6	0,52 ± 0,44
	12 m	0,9 ± 0,5	0,7 ± 0,4	0,27 ± 0,13
Intiö	2 m	7,5 ± 1,2	6,6 ± 3,8	1,5 ± 0,8
	7 m	3,3 ± 1,9	2,2 ± 1,9	0,37 ± 0,14
	12 m	2,2 ± 0,6	0,8 ± 0,3	0,37 ± 0,13
Hiironen	2 m	3,1 ± 0,5	3,5 ± 3	0,61 ± 0,14
	7 m	1 ± 0,7	0,9 ± 0,7	0,22 ± 0,15
	12 m	1,2 ± 0,7	0,4 ± 0,3	0,12 ± 0,02

**Table 7.** Concentration of Pt, Pd and Rh in the cane leaves by sampling location ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Bonanno and Pavone, 2015)**Tablica 7.** Koncentracija Pt, Pd i Rh u listovima trske po lokaciji uzorkovanja ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Bonanno i Pavone, 2015)

Location Lokacija	Pd ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Pt ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Rh ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Morello (rural area) Morello (ruralno područje)	0,8 $\pm$ 0,05	2,56 $\pm$ 0,31	0,93 $\pm$ 0,12
Ancipa (rural area) Ancipa (ruralno područje)	0,92 $\pm$ 0,05	1,69 $\pm$ 0,33	1,84 $\pm$ 0,19
Ogliastro (rural area) Ogliastro (ruralno područje)	0,78 $\pm$ 0,15	1,76 $\pm$ 0,25	1,57 $\pm$ 0,35
Catania	18,3 $\pm$ 4,05	210 $\pm$ 35,8	4,64 $\pm$ 0,67
Simeto	14,5 $\pm$ 1,95	188 $\pm$ 22,2	3,45 $\pm$ 0,7
Syracuse	23,5 $\pm$ 3,21	235 $\pm$ 46,5	3,13 $\pm$ 0,38

**Table 8.** Platinum concentration in leaves of linden, horse chestnut, birch and plain in Belgrade (Deljanin et al., 2012)**Tablica 8.** Koncentracija platine u listovima lipe, divljeg kestena, breze i platane u Beogradu (Deljanin i sur., 2012)

Plant species Biljna vrsta	Sample number Broj uzorka	Student park Studentski park	Karađorđev park Karađorđev park	Botanic garden Botanički vrt	Košutnjak (rural area) Košutnjak (ruralno područje)
Pt ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )					
Linden Lipa	1	19,1	12	5,7	3,2
	2	4,5	9,9	12,7	1,5
	3	8,8	13,1	15,3	2
	4	10,2	19,3	17,9	-
Horse chestnut Divlji kesten	1	13,6	20,9	16,7	2,2
	2	16,1	14,8	14,1	1,6
	3	32,8	17,9	30,3	3,3
	4	49,3	20,6	9	-
Birch Breza	1	11,5	13,2	8,3	2
	2	7,4	13,2	7,7	3
	3	9,5	18,6	13,2	1,9
	4	13,5	20,9	16,8	-
Plain Platana	1	21,4	18,6	16,4	2,8
	2	7,3	15,9	21	1,8
	3	20,9	19,9	13,8	2,7
	4	35,4	14,6	17,4	-

**Table 9.** Concentration of palladium in leaves, stem and roots of white mustard ( $\mu\text{g/g}$ ) (Kińska et al., 2018)**Tablica 9.** Koncentracija paladija u listovima, stabljici i korijenju bijele gorušice ( $\mu\text{g/g}$ ) (Kińska i sur., 2018)

Pd form [concentration in nutrient solution] (weeks of exposure to Pd) Oblik Pd [koncentracija u hranjivoj otopini] (tjedni izloženosti paladijem)	Pd ( $\mu\text{g/g}$ )		
	Leaves Listovi	Stem Stabljika	Root Korijen
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1 mg/L] (3 weeks)	0,76 ± 0,05	3,74 ± 0,15	594 ± 26
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1 mg/L] (3 tjedna)			
Nanoparticles [1 mg/L] (3 weeks)	0,18 ± 0,01	0,1 ± 0,01	401 ± 0,5
Nanočestice [1 mg/L] (3 tjedna)			
Nanoparticles [5 mg/L] (3 weeks)	1,15 ± 0,04	2,46 ± 0,1	1 654 ± 74
Nanočestice [5 mg/L] (3 tjedna)			
Nanoparticles [5 mg/L] (2 weeks)	0,32 ± 0,01	1,34 ± 0,04	3 150 ± 48
Nanočestice [5 mg/L] (2 tjedna)			
Control	Not detected	Not detected	1,2 ± 0,1
Kontrola	Nije detektiran	Nije detektiran	

na rast i morfologiju bijele gorušice ali su biljke imale za 10 do 15% manju proizvodnju biomase. Dokazano je da biljka može translocirati nanočestice paladija u gornje organe, međutim, sposobna je apsorbirati samo manje nanočestice (Kińska i sur., 2018). Jimenez-Lamana i sur. (2016) u svojem istraživanju ističu da bijela gorušica i kres salata mogu apsorbirati i translocirati platinu u gornje organe. Obje biljke mogu se koristiti kao indikator platine, a na temelju tih podataka postoji i mogućnost određivanja rizika od prisutnosti nanočestica Pt u jestivim biljkama.

Provedena istraživanja ukazuju da su mahovina (*Pleurozium schreberi*), trska (*Phragmites australis*), trava (*Gramineae*), oleander (*Nerium oleander*), kres salata (*Lepidium sativum*), bijela gorušica (*Sinapis alba*) i lišaj (*Usnea barbata*) biljne vrste koje se mogu uspješno koristiti za biomonitoring koncentracija PGE u urbanim sredinama (Orecchio i Amorello, 2010; Pino i sur., 2010; Akrivi i sur., 2012; Bonanno i Pavone, 2015; Jimenez-Lamana i sur., 2016; Suoranta i sur., 2016). Deljanin i sur. (2012) smatraju da su listovi divljeg kestena dobri pokazatelji akumulacije platine jer su u njima tijekom istraživanja

utvrdili veće koncentracije u odnosu na lipu, brezu i platanu (Tablica 8). Autori Bonanno i Pavone (2015) ukazuju da višegodišnje biljke poput trske omogućuju uzorkovanje tijekom cijele godine. Orecchio i Amorello (2010) ističu da se listovi oleandera ukoliko se pohrane mogu koristiti za retrospektivnu analizu PGE s obzirom da je oleander višegodišnjeg karaktera. Iz priloženih podataka (Tablice 6, 7 i 8) vidljivo je da su Suoranta i sur. (2016) odredili najniže koncentracije u biljkama (mahovina) za Pd (<0,23  $\mu\text{g/kg}$ ), Pt (0,4 ± 0,1  $\mu\text{g/kg}$ ) i Rh (0,06 ± 0,03  $\mu\text{g/kg}$ ). Deljanin i sur. (2012) su odredili najveću koncentraciju za Pt (49,3  $\mu\text{g/kg}$ ; divlji kesten), dok su Bonanno i Pavone (2015) odredili najveće koncentracije za Pd (235 ± 46,5  $\mu\text{g/kg}$ ; trska) i Rh (4,64 ± 0,67  $\mu\text{g/kg}$ ; trska).

#### Metode određivanja koncentracija Pt, Pd i Rh u biljnom materijalu

Akrivi i sur. (2012) su određivali PGE u biljkama elektrotermičkom atomsko - apsorpcijskom spektrometrijom, Deljanin i sur. (2012) metodom ICP-MS i Orecchio i Amorello (2010) voltametrijom diferencijalnog

pulsa (DPV/a; Pt) i voltametrijom adsorpcijskog uklanjanja (AdSV; Rh). U prethodno navedenim studijama, postupak pripreve započeo je razgradnjom biljnog materijala u mikrovalnoj pećnici uz primjenu kiselina. Akrivi i sur. (2012) su prilikom razgradnje koristili 9 M HNO<sub>3</sub> i 12,5 M HF, Deljanin i sur. (2012) HNO<sub>3</sub> (65%) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) dok su Orecchio i Amorello (2010) koristili zlatotopku (HNO<sub>3</sub>/HCl=1:3).

Akrivi i sur. (2012) su nakon razgradnje biljnog materijala dodali bornu kiselinu, te se otopina profiltrirala i 3 puta isprala sa 1 M HNO<sub>3</sub>. Nakon što je otopina potpuno isparila zaostali talog razgradio se u 1,5 mL 1 M HNO<sub>3</sub>. Deljanin i sur. (2012) su dobivenu otopinu nakon razgradnje razrijedili s 25 mL destilirane vode i profiltrirali. Orecchio i Amorello (2010) su nakon razgradnje dobivenu otopinu stavili u odmjernu tikvicu te je nadopunili s ultra čistom vodom. Određivanje Pt provedeno je u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koja je služila kao podupirajući elektrolit i u prisutnosti 1,2 mM hidrazin sulfata i 0,6 mM formaldehida, dok je određivanje Rh provedeno u HCl (0,42 M) uz dodatak formaldehida (0,02 M).

Akrivi i sur. (2012) su utvrdili da su granice detekcije <1 µg/kg za Pd i Rh te <2 µg/kg za Pt; Deljanin i sur. (2012) su utvrdili granicu detekcije od 1,25 µg/kg za Pt; Orecchio i Amorello (2010) su utvrdili granice detekcije od 0,3 µg/kg za Pt i 0,4 µg/kg za Rh.

## ZAKLJUČCI

Glavni izvor onečišćenja Pt, Pd i Rh su katalitički pretvornici u ispušnom sustavu vozila. Iz priloženih literaturnih podataka vidljivo je da se platina, paladij i rodij javljaju u povišenim koncentracijama u tlu uz prometnice u urbanim područjima. Analizama je dokazano da biljke uslijed izvora emisije akumuliraju navedene elemente u svom tkivu te su ih sposobne translocirati u svoje nadzemne organe. Najveće utvrđene koncentracije PGE u tlu u urbanim područjima u prikazanim rezultatima istraživanja su iznosile 193 µg/kg (Pd; Njemačka), 366 µg/kg (Pt; Njemačka) i 10,7 µg/kg (Rh; Njemačka). Najniže koncentracije u urbanim područjima utvrđene su u uzorcima tla iz 1992. godine u Berlinu, jer se tada

katalitički pretvornici još nisu ugrađivali u vozila, te su iznosile 0,5 µg/kg (Pd), 0,5 µg/kg (Pt) i 0,003 µg/kg (Rh). U biljnim vrstama najveće koncentracije su utvrđene u urbanim područjima, te su iznosile 235 ± 46,5 µg/kg (Pd; trska), 49,3 µg/kg (Pt; divlji kesten) i 4,64 ± 0,67 µg/kg (Rh; trska). Najniže koncentracije su utvrđene u ruralnom području u uzorcima mahovine te su iznosile <0,23 µg/kg (Pd), 0,4 ± 0,1 µg/kg (Pt) i 0,06 ± 0,03 µg/kg (Rh). Koncentracije PGE u tlu i biljkama u ruralnim područjima su znatno niže od urbanih stoga urbana područja predstavljaju žarišta emisija elemenata platinske skupine. Koncentracije PGE u tlu i biljkama su najviše uz ceste i kod većeg intenziteta prometa. Primijećen je i trend smanjivanja koncentracije kod povećanja dubine tla. Osim udaljenosti od ceste i dubine tla na varijacije u koncentraciji PGE u tlu utječe i godišnje doba (proljeće, ljeto, jesen, zima), duljina izloženosti emisiji PGE (tla koja su dulje izložena emisiji PGE sadrže veće koncentracije istih) i brzina vožnje. Od svih metala platinske skupine elemenata obrađenih u radu rodij je u svim istraživanjima određen u najnižim koncentracijama dok su odnosi koncentracija platine i paladija varirali među istraživanjima. Različite biljne vrste imaju različitu sposobnost bioakumulacije PGE te su neke poput bijele gorušice pogodnije za praćenje PGE u okolišu od ostalih biljaka. Mahovina (*Pleurozium schreberi*), trska (*Phragmites australis*), trava (*Gramineae*), oleander (*Nerium oleander*), kres salata (*Lepidium sativum*), bijela gorušica (*Sinapis alba*) i lišaj (*Usnea barbata*) su biljne vrste koje se također mogu koristiti kao indikatori PGE u okolišu. Poznavanje biljaka koje su pogodne kao indikatori viših koncentracija PGE u tlu izuzetno je važno jer se na temelju analize njihovog tkiva može utvrditi rizik od njihove prisutnosti u jestivim biljkama. S obzirom na povišene koncentracije u drugim zemljama i opasnosti za zdravlje ljudi, ali i odsutnost podataka o njihovim koncentracijama u tlu i vegetaciji Hrvatske potrebno je provesti analize na mjestima gdje dolazi do njihove emisije, u većim gradovima i uz glavne prometnice. Također, bilo bi korisno istražiti i koncentracije u ruralnim područjima kako bi se dobila potpuna slika o razinama PGE u Hrvatskoj.

## LITERATURA

- Akrivi, A.A., Tsogas, G.Z., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G. (2012) Analytical determination and bio-monitoring of platinum group elements in roadside grass using microwave assisted digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytical letters*, 45 (5-6), 526-538.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1080/00032719.2011.649464>
- Barbante, C., Veyseyre, A., Ferrari, C., Van de Velde, K., Morel, C., Capodoglio, G., Cescon, P., Scarponi, G., Boutron, C. (2001) Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environmental Science and Technology*, 35 (5), 835-839.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/es000146y>
- Birke, M., Rauch, U., Stummeyer, J., Lorenz, H., Keilert, B. (2017) A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013. *Journal of Geochemical Exploration*, 187, 72-96.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.005>
- Bocca, B., Caimi, S., Smichowski, P., Gomez, D., Caroli, S. (2006) Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Science of The Total Environment*, 358 (1-3), 255-264.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.010>
- Bonanno, G., Pavone, P. (2015) Leaves of *Phragmites australis* as potential atmospheric biomonitors of Platinum Group Elements. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 31-37.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.005>
- Deljanin, I.V., Antanasijević, D.Z., Aničić Urošević, M.P., Tomašević, M.N., Perić-Grujić, A.A., Ristić, M.Đ. (2012) Određivanje koncentracije platine u listovima listopadnog drveća sa područja Beograda. U: Prva Konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 19-20 studeni 2012. Dostupno na: [https://www.researchgate.net/profile/Davor\\_Antanasijevic/publication/313535727\\_Poster\\_2012/data/589db2d592851c7fb4bad995/Poster-mladi-hemicari-2012.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Davor_Antanasijevic/publication/313535727_Poster_2012/data/589db2d592851c7fb4bad995/Poster-mladi-hemicari-2012.pdf) [Pristupljeno 3 May 2018]
- Dubiella-Jackowska, A., Polkowska, Ż., Namieśnik, J. (2007) Platinum group elements: A challenge for environmental analytics. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16 (3), 329-345.
- Gomez, B., Palacios, M.A., Gomez, M., Sanchez, J.L., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Zischka, M., Petterson, C., Wass, U. (2002) Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Science of the Total Environment*, 299 (1-3), 1-19.  
DOI: [https://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00038-4](https://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00038-4)
- Hangen, E., Dörr, T. (2015) Platinum, palladium and rhodium in a Bavarian roadside soil. U: Zereini, F., Wiseman C., eds. *Platinum metals in the environment*. Berlin, Heidelberg: Springer, 145-151.  
DOI: [https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4\\_10](https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4_10)
- Hooda, P.S., Miller, A., Edwards, A.C. (2007) The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of The Total Environment*, 384 (1-3), 384-392.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.05.040>
- Hsu, W.H., Jiang, S.J., Sahayam, A.C. (2013) Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Analytica Chimica Acta*, 794, 15-19.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.08.001>
- lavicoli, I., Bocca, B., Petrucci, F., Senofonte, O., Carelli, G., Alimonti, A., Caroli, S. (2004) Biomonitoring of traffic police officers exposed to airborne platinum. *Occupational & Environmental Medicine*, 61 (7), 636-639.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1136/oem.2003.010744>
- Jackson, M.T., Prichard, H.M., Sampson, J. (2010) Platinum-group elements in sewage sludge and incinerator ash in the United Kingdom: Assessment of PGE sources and mobility in cities. *Science of the Total Environment*, 408 (6), 1276-1285.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.014>
- Jimenez-Lamana, J., Wojcieszek, J., Jakubiak, M., Asztemborska, M., Szpunar, J. (2016) Single particle ICP-MS characterization of platinum nanoparticles uptake and bioaccumulation by *Lepidium sativum* and *Sinapis alba* plants. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (11), 2321-2329.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/c6ja00201c>
- Kamala, C.T., Balam, V., Satyanarayanan, M., Kiran Kumar, A., Subramanyam, K.S.V. (2015) Biomonitoring of airborne platinum group elements in urban traffic police officers. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 68 (3) 421-432.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s00244-014-0114-7>
- Kińska, K., Jiménez-Lamana, J., Kowalska, J., Krasnodębska-Ostrega, B., Szpunar, J. (2018) Study of the uptake and bioaccumulation of palladium nanoparticles by *Sinapis alba* using single particle ICP-MS. *Science of Total Environment*, 615, 1078-1085.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.203>
- Ladonin, D.V. (2018) Platinum-group elements in soils and street dust of the southeastern administrative district of Moscow. *Eurasian Soil Science*, 51 (3), 268-276.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1134/S1064229318030055>
- Leopold, K., Wörle, K., Schindl, R., Huber, L., Maier, M., Schuster, M. (2017) Determination of traffic-related palladium in tunnel dust and roadside soil. *Science of the Total Environment*, 583, 169-175.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.048>
- Liu, Y., Wang, Z., Zhang, L., Tian, F., Liu, C. (2015) Spatial and temporal distribution of platinum group elements (PGEs) in roadside soils from Shanghai and Urumqi, China. *Journal of Soils and Sediments*, 15 (9), 1947-1959.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s11368-015-1129-z>
- Mihaljevič, M., Galušková, I., Strnad, L., Majer, V. (2013) Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 212-217.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.008>
- Orecchio, S., Amorello, D. (2010) Platinum and rhodium associated with the leaves of *Nerium oleander* L.; analytical method using voltammetry; assessment of air quality in the Palermo (Italy) area. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 720-727.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.110>
- Pan, S., Zhang, G., Suna, Y., Chakraborty, P. (2009) Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *The Science of the Total Environment*, 407 (14), 4248-4252.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.030>
- Pino, A., Alimonti, A., Conti, M.E., Bocca, B. (2010) Iridium, platinum and rhodium baseline concentration in lichens from Tierra del Fuego (South Patagonia, Argentina). *Journal of Environmental Monitoring*, 12 (10), 1857-1863.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/c0em00097c>

- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Mos, R., Hemond, H. F. (2006) Platinum Group Elements in Airborne Particles in Mexico City. *Environmental Science and Technology*, 40 (24), 7554-7560.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/es061470h>
- Rinkovec, J. (2017) Određivanje metala platinske skupine u lebdećim česticama u zraku. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu. Doktorska disertacija.
- Rinkovec, J., Pehnek, G., Žužul, S., Rončević, S. (2017) Determination of platinum group elements in particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 98 (5), 672-676.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s00128-017-2061-2>
- Rinkovec, J., Pehnek, G., Godec, R., Davila, S., Bešlić, I. (2018) Spatial and temporal distribution of platinum, palladium and rhodium in Zagreb air. *Science of the Total Environment*, 636, 456-463.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.295>
- Ruchter, N., Sures, B. (2015) Distribution of platinum and other traffic related metals in sediments and clams (*Corbicula* sp.). *Water Research*, 70, 313-324.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.011>
- Spada, N., Bozlaker, A., Chellam, S. (2012) Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. *Analytica Chimica Acta*, 735, 1-8.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.026>
- Sucha, V., Mihaljević, M., Ettler, V., Strnad, L. (2016) The pH-dependent release of platinum group elements (PGEs) from gasoline and diesel fuel catalysts: Implication for weathering in soils. *Journal of Environmental Management*, 171, 52-59.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.034>
- Suoranta, T., Niemela, M., Poikolainen, J., Piispanen, J., Bokhari, S.N.H., Meisel, T., Peramaki, P. (2016) Active biomonitoring of palladium, platinum, and rhodium emissions from road traffic using transplanted moss. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (16), 16790-16801.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6880-1>
- Sures, B., Zimmermann, S. (2007) Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha*. *Environmental Pollution*, 146 (2), 444-451.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.07.004>
- Qi, L., Zhou, M.F., Zhao, Z., Hu, J., Huang, Y. (2011) The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: a case study in the Pearl River Delta region, South China. *Environmental Earth Sciences*, 64 (6), 1683-1692.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s12665-010-0635-y>
- Wichmann, H., Bahadir, M. (2015) Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust during the period of vehicular exhaust catalysts introduction. U: Zereini, F., Wiseman, C., eds. *Platinum Metals in the Environment*. Berlin, Heidelberg: Springer, 153-161.  
DOI: [https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4\\_11](https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4_11)
- Wiseman, C.L.S., Zereini, F. (2009) Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: a review of recent evidence. *Science of the Total Environment*, 407 (8), 2493-2500.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.057>
- Wiseman, C.L.S., Pour, Z.H., Zereini, F. (2016) Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere*, 145, 61-67.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.056>
- Zereini, F., Alsenz, H., Wiseman, C.L.S., Püttmann, W., Reimer, E., Schleyer, R., Bieber, E., Wallasch, M. (2012) Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution. *Science of The Total Environment*, 416, 261-268.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.070>
- Zereini, F., Wiseman, C.L.S., Vang, M., Albers, P., Schneider, W., Schindl, R., Leopold, K. (2016) Geochemical behaviour of palladium in soils and Pd/PdO model substances in the presence of the organic complexing agents L-methionine and citric acid. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18 (1), 22-31.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/c5em00521c>
- Zimmermann, S., Menzel, C.M., Stüben, D., Taraschewski, H., Sures, B. (2003) Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh in dependence on the presence of complexing agents. *Environmental Pollution*, 124 (1), 1-5.  
DOI: [https://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00428-1](https://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00428-1)