上海市道路灰尘中铂族元素 (PGEs)富集特征^{*}

刘玉燕^{1,2} 刘 敏^{***} 程书波¹

(1 华东师范大学地理系,上海, 200062, 2 新疆昌吉学院化工系,昌吉, 831100)

摘 要 分析了上海市道路灰尘铂族元素 (PGEs)累积水平和分布特征,并探讨了来源变化. 样品经王水消 解后由 ICP-M S测定. 研究结果表明,上海市道路灰尘 Rh, Pd, Pt浓度分别达到: 27.68(61.05-4.50) ng•g⁻¹, 107.72(12.98-241.4)ng•g⁻¹和 34.89(0.36-108.6)ng•g⁻¹,分别是参照点的 18.33倍、11.12 倍和 65.83倍,高出地壳丰度值两个数量级以上,与国际其他城市道路灰尘 PGEs水平相比,Pt含量较低, Pd和 Rh含量处于中间水平;内环一中环区间的道路灰尘 PGEs含量最高,从此区域分别往城区内和城区 外,PGEs含量逐渐降低,至郊区道路,灰尘 PGEs含量达到最低,车流量及道路是否限行高污染车辆是主 要致因;不同类型道路 PGEs浓度水平表现为:快速路(包括环线)>主干道>次干道>高速公路>郊区公 路,道路类型会对 PGEs分布产生较大的影响,但并没有对其产生决定性作用;PGEs间相关性很好,汽车 催化转化器 (VECs)排放是道路灰尘 PGEs主要来源,Pd含量远高于 Pt和 Rh,不同于大多数文献的研究结 果,VECs类型发生变化是主要原因;同为交通污染排放的元素,Cr与 PGEs的相关性很好,Cu与 PGE*s*之 间有一定相关性,Zn只与 Pt有相关性,而 Pb与 PGEs没有相关性,Pb和 Zn为汽车催化剂毒物是主要原因. 关键词 道路灰尘,PGEs 富集特征.

铂族元素 (PGE s) 一直被认为是表生条件下的惰性元素,不发生明显的化学迁移. 1986年, Hodge 等首次发现美国圣地亚哥道路灰尘中 Pt和 Pd的最高含量分别达到了 680 ng• g⁻¹和 280 ng• g^{-1[1]}, 与地壳元素丰度值相比^[2]灰尘 PGEs已明显的富集. 此后,很多学者纷纷对道路环境 PGEs进行研究, 均发现有明显的 PGE s富集现象^[3,7,8]. 国内已有王娟、杨永兴等分别对北京市道路灰尘、上海市大 气 PGE s的含量作了相关报道^[9-11], W hiteley等人认为汽车催化转化器 (vehicle exhaust catalysts) 即 VEC s) 是道路环境 PGE s的主要来源^[3-6]. 城市环境中 PGE s的富集,可能会对人体健康产生一些潜 在的影响和危害^[12-15].

本文对上海市道路灰尘 PGEs的富集特征进行研究.

1 采样与分析

1.1 样品采集

本文依据上海市道路网特点,截取从城市中心向西到郊区的一个具有代表性的典型样带,从样带 中选取 16条典型道路进行研究.分别为:内环以内:延安中路(YAZ,快速路),长宁路(CNN,主干 道),陕西南路(SXN,次干道),中山北路(NH,环线);内环至中环:延安西路(YXZ,快速路),长 宁路(CNZ,主干道),杨柳青路(YLQ,次干道),虹许路(ZH,环线);中环至外环:延安西路 (YXW,快速路),虹桥路(HQ,主干道),虹井路(HJ,次干道),外环(WH,环线);外环至郊外:沪 杭高速(HH,郊区高速),嘉松南路(JSN,郊区主干道),沈砖公路(SZ,郊区次干道),郊环(JH,环 线).参照点:共青团森林公园.

样品采集时间为 2007年 12月. 天气连续保持 15d晴朗后,根据不同路段清扫规律,分别与清扫 前对上述 16条道路进行灰尘样品采集,以进行 PGE s空间分布及不同类型道路 PGE s含量特征研究. 在每条道路选择 4个采样点,两个设在十字路口,两个设在远离十字路口、红绿灯处,以每个采样点 为中心,用毛刷收集距离路缘石 0.5m以内的灰尘. 将采集的 4个样品等量混合,代表此路段的样品. 采样时,为统一采样标准,东西走向的道路,在路南侧采集样品,南北走向的道路,则在路东侧采集 样品.参照点选取共青团森林公园的中心地带(盈滨轩附近),公园内道路车流量接近 0,公园外的道

2008年 11月 17日收稿.

路距离参照点在 500m以外,且有大量高大植物将公园外道路与参照点隔开,周围无工厂.另外,在 市区选择 9个重要的道路交叉口,对其道路灰尘采样以进行重金属与 PGE s相关性研究.

样品用毛刷清扫,聚乙烯铲截取,采样工具用稀硝酸清洗过,保证每次采样工具无污染.采集的 样品除去大块沙石和树叶枝条等,自然状态下风干后置于烘箱内烘至恒重(85℃,4h),过 200目筛, 装入聚乙烯袋中干燥保存以待分析.

1.2 分析方法

称量 5g样品于 100m 的锥形瓶中,加入 20m l新配置的王水 (HC1HNO₃ = 3:1),静置过夜后先低 温加热,然后升温赶酸至近干时再加入 20m l新配置的王水,继续加热至 5m l时加入少许水使溶液分 散,待溶液冷却后将样品和残渣转移至 50m l容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀后静置 2-3d 稀释 50 倍后用 Agilent ICP-MS 7500c型电感耦合等离子体质谱仪测定 PGEs含量^[3,10].

测定前对 ICP-MS进行最佳化条件选择,使用标准模式. 仪器主要工作参数为: 射频功率 1450W,冷却气 15.0 L•m in⁻¹,辅助气 1.0 L•m in⁻¹,载气 1.06 L•m in⁻¹. 元素测定中所选用的同 位素为: ¹⁰³ Rh, ¹⁰⁸ Pd ¹⁹⁵ Pt. 内标由 R e标准储备液配制;调谐溶液由锂、钴、钇、铈、铊混合标准溶 液配制 (A gilent Par# 5184-3566);实验标准溶液系列均由标准储备液逐级稀释配得,介质为 *5*% 硝酸;所用试剂均为优级纯,水为超纯水.由于王水消解产生的干扰较小,只需采用数学校正法扣除 Cd对 Pd 的干扰^[10]. 实验全过程均在空气清洁度为 1000级的清洁实验室进行.检出限为: 0.45 ng• g⁻¹(Rh), 4.55 ng• g⁻¹(Pd), 0.47 ng• g⁻¹(Pt),回收率在 85% 以上,相对标准偏差低于 2.5%.

重金属全量浸提用三酸消化法 $(HNO_3 + HF + ICD_4)$ 制样 $^{[16]}$, 603型原子吸收光谱仪火焰法测定.

2 PGEs含量水平及空间分布特征

上海市道路灰尘 Rh, Pd, Pt浓度分别达到: 27.68(61.05-4.50) ng• g⁻¹, 107.72(12.98-241.4) ng• g⁻¹, 34.89(0.36-108.6) ng• g⁻¹, 分别是参照点的 18.33倍, 11.12倍和 65.83倍 (表 1), PGE s平均值高出地壳丰度值两个数量级以上^[6], 与国际其它城市道路灰尘 PGE s水平相比, Pt 浓度较低, Pd和 Rh浓度处于中间水平^[2.8.17-19].

浓度 / ng• g ⁻¹		主干道	次干道	快速路	高速公路	郊区公路	平均值	参照点	地壳[6]
				(包括环线)	(郊区)	까뜨꼬떠			
Rh	均值	24. 50	23. 18	41.73	13. 35	7.49	27.68	1.51	0 06
	范围	16. 83— 33. 54	12.93-26.34	25. 79-56. 45	8. 34-20. 81	4.50-9.28			
Pd	均值	96.40	76. 92	188.05	63. 34	22. 76	107.72	9. 69	0.4
	范围	55. 95– 131. 90	42.05-106.7	79. 71–241. 4	38. 56-98. 45	12.98-28.52			
Pt	均值	29. 04	37. 21	57. 21	18. 01	0.97	34. 89	0. 53	0.4
	范围	9. 05– 61. 55	9.03-60.61	21. 28-108. 6	11. 38— 31. 68	0.36-3.36			

表 1 不同类型道路 PGEs浓度水平 Table 1 A verage concentrations of PGEs in the different type roads

PGE s空间分布见图 1. 由图 1可知,内环以内的 Rh平均浓度并没有达到最高,最高值出现在内环一中环范围内,从此区域开始,Rh浓度向两端开始递减,至外环一郊环区域内,Rh浓度达到最低;Pd和 Pt的分布规律与 Rh相同.这说明,PGE s浓度在内环以内的城区中心并不是最高,其最高值出现在内环一中环区间.从此区域分别往城区内和城区外,PGE s浓度逐渐降低,至郊区道路,灰尘 PGE s浓度达到最低.

PGE s的分布主要受车流量影响,车流量越大,PGE s浓度越高.内环一中环区域道路平均车流量 大于内环以内,所以此区域道路灰尘 PGE s浓度高于内环以内;另外,路段是否对达不到欧 I标准的 汽车采取限行措施也起了很重要的影响作用.限行措施为每天 7:00至 20:00,内环(含)以内所有地 面道路、延安和沪闵高架全线、中环路部分路段禁止高污染车辆通行.故中环路以外的很多道路,特 别是外环以外的公路,虽然车流量大于内环一中环区域的部分道路,但远离中心城区,车辆排放标准 不受限制,车流中很多车辆并未配备 VEC sPGE s排放量小,造成灰尘中的 PGE s浓度较低.



图 1 PGEs空间分布特征

Fig. 1 Spatial distribution characteristic of PGEs in road dust

3 不同类型道路 PGE s分布特征

由表 1可知,除次干道 Pt浓度高于主干道外,其他不同类型道路 PGEs平均浓度水平均表现为: 快速路(包括环线) > 主干道 > 次干道 > 高速公路 > 郊区公路.

H igney 等发现,苏格兰道路中,灰尘 Pt的最高值 (13-335 ng•g⁻¹)出现在复式车行道和高速公路上^[20],但本次研究发现,高速公路灰尘 PGEs 浓度并不高,甚至低于城市次干道的 PGE s水平 (表1),最高值出现在快速路的匝道口,最低值出现在郊区公路上.由于上海市高速公路和郊区公路对达不到欧 I 标准的汽车 (未配置有效的尾气排放控制和净化系统)无任何限行措施,所以高速公路虽然车流量很大,但其中有不少车辆未配备 VECs,汽车 PGEs总排放量小,灰尘中 PGE s浓度较低.

尽管 PGEs浓度水平具有: 快速路 (包括环线) > 主干道 > 次干道 > 高速公路 > 郊区公路的一般规 律, 但从图 1可发现, 在内环一中环区间, 次干道 Rh和 Pd浓度高于主干道; 在内环以内, 次干道 Pt 浓度高于其他类型道路; 在郊区 (外环一郊环), 主干道、次干道以及郊环的 Pt浓度差别已不明显等. 这说明道路类型会对 PGEs分布产生较大的影响, 但并没有对其产生决定性作用.

4 PGEs来源及与重金属相关性

4.1 PGE s 来源分析

上海市道路灰尘中 PGEs相关性很强 (图 2),其中,Pt与 Pd相关性为 0.9013,Pt与 Rh相关性为 0.9028,Pd与 Rh相关性为 0.9567(*p* < 0.0001),这说明它们来源一致.除汽车 VECs外,道路周围 无其他 PGEs来源,显而易见,上海市道路环境 PGEs来源于汽车 VECs,与前人研究结果一 致^[2 5 7, 9, 21, 22].





上海市道路灰尘 Pd浓度高于 Pt和 Rh, 而同类研究中, 瑞典、德国、奥地利、澳大利亚等国道路灰尘 Pt浓度却高于 Pd和 Rh^[17-22]. 国际上 VECs大致经历了四个类型的变化, 不同类型 VECs中 PGEs比例结构都在发生变化, 上述国家大都经历了 4种 VECs的使用历史, 而我国汽车市场 VECs出现时间短, 主要以使用最新类型的富 Pd型 VECs为主, 上海市道路灰尘 PGEs比例结构不同于大多数 文献的研究结果, VECs使用历史不同是主要原因.

4.2 交通相关的重金属与 PGE s的相关性

Ph, Cu, Cr和 Zn也是常与交通相关性很大的污染元素,这些重金属主要源自机动车辆燃料和轮胎中所含微量重金属成分^[21-25].对市区重要道路交叉口灰尘样品进行 PGE s及重金属浓度分析 (表 2).

采样点	Pt/ng• g ^{−1}	Pd/ng• g ^{−1}	Rh/ng^{\bullet} g ⁻¹	Cu /m g• kg ⁻¹	Zn/mg• kg ⁻¹	Pb <i>h</i> m g• kg ^{−1}	Cr/mg• kg ^{−1}
武宁康定	12. 79	47. 53	17.87	153 03	523. 50	209.84	113.49
虹漕沪闽	10.04	40. 20	19. 74	170 58	623. 90	225. 54	81.56
宁国平凉	36.86	51.10	19. 69	104 61	1208. 10	16.38	107. 52
漕溪立交	30. 81	80. 90	24. 37	152 59	1112.00	145. 15	136.54
延西立交	52.84	129. 99	36.11	121.15	490. 70	137. 92	256.61
中山金沙	14.06	44. 60	18. 43	159 54	432. 80	163. 16	105.74
军工翔殷	1.63	37. 32	19. 64	75.81	362. 30	119. 54	92.89
岚皋交通	24.84	83. 84	21. 36	146 47	522. 80	231. 30	75.82
中山武夷	25.04	67.26	22. 55	135 47	659. 51	156.10	121.27

表 2 道路灰尘 PGEs与重金属浓度 Tabk 2 Concentrations of PGEs and heavy metals in roads dust

Pearson's分析表明: Cr与 PGEs的相关系数高于或等于 0.84,相关性很好, Cu与 PGEs之间有 一定相关性.由于机动车燃料的使用,多年以来,Pb一直被当作交通污染的指示元素,有些研究表 明 Pb和 PGEs之间存在很强的正相关性^[9,23,24],但本文研究表明,Pb和 PGEs之间无相关性,与 W hiteley等的研究结果相同^[3].Pb是催化剂毒物^[3,23,25],因为含 Pb汽油燃烧后,Pb随废气排经催化 转化器时,会覆盖在催化剂表面,使转化器"铅中毒"而早期失效,故配备有三效催化转化器的汽 车不能使用含 Pb汽油;汽车 VECs被引入且数量不断增加的同时,含 Pb汽油却在逐步停止使 用^[3,23,25],上述现象造成 Pb和 PGEs之间无相关性.另外,Zn也是催化剂毒物之一,这也是 Zn与 PGEs相关性不强的主要原因^[3,25,26].

综上所述,上海市道路灰尘 Rh, Pd和 Pt浓度分别达到: 27.68(61.05-4.50) ng• g⁻¹, 107.72 (12.98-241.4) ng• g⁻¹, 34.89(0.36-108.6) ng• g⁻¹, 分别是参照点的 18.33 倍, 11.12 倍和 65.83 倍, 高出地壳丰度值两个数量级以上,与国际其他城市道路灰尘 PGEs水平相比, Pt浓度较低, Pd和 Rh浓度处于中间水平.

内环一中环区间的道路灰尘 PGE s浓度最高,从此区域分别往城区内和城区外, PGE s浓度逐渐降低,至郊区 (外环 —郊环)道路,灰尘 PGE s浓度达到最低,车流量及道路是否限行高污染车辆是主要 致因.

不同类型道路灰尘 PGEs浓度水平通常表现为: 快速路 (包括环线) > 主干道 > 次干道 > 高速公路 > 郊区公路,道路类型会对 PGEs分布产生较大的影响,但并没有对其产生决定性作用. PGEs间相关 性很好,除汽车 VECs外,道路环境无其他 PGEs来源,说明上海市道路灰尘 PGEs来源于汽车 VECs Pd浓度远高于 Pt和 Rh,不同于大多数文献的研究结果,VECs类型发生变化是主要原因; 同为交通 污染排放的元素, Cr与 PGEs的相关相关性很好, Cu与 PGEs之间有一定相关性, Zn只与 Pt有相关 性,而 Pb与 PGEs都没有相关性, Pb和 Zn为汽车催化剂毒物是主要原因.

参考文献

[2] We depohl K H, The Composition of the Continental Crust [J] . Geoch im Cosmoch im Acta, 1995, 59. 1217–1232

- [3] Whiteley JD, Murray F, Anthropogenic Platinum Group Element (Pt Pd and Rh) Concentrations in Road Dusts and Roadside Soils from Perth, Western Australia [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 317. 121-135
- [4] National A cademy of Sciences Platinum-Group M etals. [Sub committee on Platinum-Group M etals Committee on M edical and Biologic Effects of Environmental Pollutants] [M]. Washington, DC: US Government Printing and Publishing Office, 1977
- [5] Sutherland R A, Pearson D G, Ottley C J. Platinum-G roup Elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in Road-Deposited Sediments in Two Urban Watersheds, Hawaii [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22: 1485–1501
- [6] Rauch S, Hemond H F, Barbante C et al, Importance of Automobile Exhaust Catalyst Emissions for the Deposition of Platinum, Pallar diam, and Rhodium in the Northern Hemisphere [J]. Environ. Sci Technol., 2005, 39, 8156-8162
- [7] Petrucci F, Bocca B, Alimonti A et al, Determination of Pd Pt and Rh in Airborne Particulate and Road dust by High resolution ICP-MS a Preliminary Investigation of the Emission from Automotive Catalysts in the Urban Area of Rome [J]. Anal. At Spectrom., 2000, 15
 : 525-528
- [8] Motelica-Heino M, Rauch S, Morrison G M et al, Determination of Palladium, Platinum and Rhodium Concentrations in Urban Road Sediments by Laser Ablation-ICPM S [J]. Analytica Chinica Acta, 2001, 436: 233
- [9] Wang Juan, Zhu Ruo-hua, Shi Yarrzhi, Distribution of Platinum Group Elements in Road Dust in the Beijing Metropolitan Area, China
 [J] Journal of Environmental Sciences, 2007, 19: 29-34
- [10] 施燕支,贺闰娟,王娟等,敞口消解 ICP-MS同时测定北京地区环境尘土样品中痕量铂、铑、钯的研究 [J] 光谱学与光谱 分析,2006 26 (4): 741-746
- [11] 杨永兴,李晓林,李玉兰等,上海市大气气溶胶中铂元素污染状况调查 [J] .环境科学学报,2007,27(5):810-816
- [12] Rosner G, Merget R, Evaluation of the Health R isk of Platinum Emissions from Automotive Emission Control Catalyts In: Zereini F, Alt F, editors. An thropogenic Platinum-Group Element Emissions Their Impact on M an and Environment [C]. Berlin: Spring er-Verlag, 2000, 267–281
- [13] WHO, Environmental Health Criteria 125-Platinum [R]. Geneva World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 1991
- Bunger J. Stork J. Stakler K, Cyto- and Genotoxic Effects of Co-ordination Complexes of Platinum, Palladium and Rhodi um in vitro
 [J] .Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1996, 69, 33-38
- [15] GebelT, LantzschH, Plesow K et al, Genotoxicity of Platinum and Palladium Compounds in Human and Bacterial Cells [J]. Mutat Res, 1997, 389, 183-190
- [16] 刘玉燕,刘敏,刘浩峰,乌鲁木齐城市土壤中重金属含量与影响机制探讨 [J].干旱区地理, 2007, 30 (4): 552-556
- [17] Muller M, Heumann K G, Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry in Connection with a Chromatographic Separation for Ultra trace Determinations of Platinum Group Elements (Pt Pd Ru, Ir) in Environmental Samples [J]. Fr. esenius J. Anal Chem., 2000, 368: 109–115
- [18] SchramelP, ZischkaM, MuntanuH et al., Collaborative Evaluation of the Analytical State-of the Art of Platinum, Palladium and Rhodium Determinations in Road Dust [J]. Environ. Monit., 2000 5: 443-446
- [19] Rauch S, Motelica-Heino M, Morrison G M et al, Critical Assessment of Platinum Group Element Determination in Road and Urban River Sediments Using Ultrasonic Nebulization and High Resolution ICP-MS [J]. Anal At. Spectron., 2000, 15 329–334
- [20] Higney E, Olive V, MacKenzie A B, Isotope Dilution ICP-MS Analysis of Platinum in Road Dusts from West Central Scotland [J]. Appl. Geochem., 2002, 17. 1123–1129
- [21] Jarvis K E, Pany S J Piper JM, Temporal and Spatial Studies of Autocatalyst Derived Platinum, Rhodium, and Palladium and Selected Vehicle Derived Trace Elements in the Environment [J]. Environ. Sci Technol., 2001, 35: 1031–1036
- [22] Gom ez B, Pałacios A, Gom ez M et al, Levels and Risk A ssessment for Humans and Ecosystems of Platinum-Group E lements in A inhome Particles and Road Dust of Some European Cities [J]. Sci Total Environ., 2002, 299: 1–19
- [23] Schafer J. Puchelt H, Platinum-Group-Metals (FGM) Emitted from Automobile Catalytic Converters and Their Distribution in Roadside So ils [J]. Geochem. Explor., 1998 64: 307–314
- [24] Ely JC, Neal C R, Kulpa C F et al., In plications of Platinum-G roup Element A ccum ulation along U. S. Road's from Catalytic Converter A ttrition [J] . Environ. Sci Technol., 2001, 35 3816–3822
- [25] Hildem ann L M, Markoxski G R, Cass G R, Chemical Composition of Emissions from Urban Sources of Fine Organic Aerosol [J]. Environ. Sci Technol., 1991, 25: 744–759
- [26] Beccabni E, Coccia A M, Musmeci L et all, Chemical and Microbial Characterization of Indigenous Topsoil and Mosses in Green Urban A reas of Rome [J] 1M icrochemical Journal, 2005, 79B 271) 289

ENRICHMENT FEATURES OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN ROAD DUST OF SHANGHAI

 $LIU Yu 2yan^{1/2}$ $LIUM in^{1}$ CHENG Shu 2bo¹

(1 Department of Geography, East China Nom al University, Shanghai 200062, China,
 2 Xin Jiang Chang Ji College, Chang ji 831100, China)

ABSTRACT

Platinum group elements (PGEs) levels in road dust from Shanghaiwere measured and their spatial variation and sources were discussed as well Road dust samples were analysed by ICP2MS following aqua regia digestion1 PGEs levels in all samples were above the average upper crust values with concentrations of 27168 (61105) 4150) ng# g⁻¹ Rh, 107172 (12198) 241140) ng# g⁻¹ Pd and 34189 (0136) 108160) ng# g^{-1} Pt, respectively. Pd and Rh concentrations were in the middle level and Pt concentrations were low er in comparison with international cities1 Highest pollution occurred between inner ring and middle ring while lowest values were presented from outer ring to suburb1 The rank of PGEs levels in different type of roads was Elevated Road (Including Ring Line) > Trunk Road > Secondary road > Expressway > Suburban road1 Levels of the three elements showed strongly positive correlation1 Preliminary results for the anthropogenic Rh, Pd and Pt emissions in Shanghai based on dust samples indicated a common traffic2related source of these metals1 The average Pd concentration was higher than Pt and Rh, which differed from most previous studies1 Meanwhile, the average PGEs ratios of road dust samples from Shanghaiw ere inconsistent with Elyś result1 These differences were contributed by the change of vehicle exhaust catalyst type1 PGEs in these samples were not correlated with Pb and only Pt were correlated with Zn, though positive correlations with Cr and Cu were evident1 This lack of statistically significant relationships can be explained by the fact that Pb and Zn are known as poisoning agents for autocatalysts.

Keywords road dust PGEs, enrichment features