

道路环境 PGEs 多介质累积规律

刘玉燕^{1,2}, 刘敏^{1*}, 程书波¹

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

摘要: 为了研究道路环境 PGEs 多介质累积规律, 选择上海市 5 条道路, 同步采集灰尘、土壤及植物样品, 对其中铂族元素 (PGEs) 含量水平进行分析. 结果表明, 灰尘中 Rh、Pd、Pt 平均浓度分别为 24.92、88.39、22.28 ng/g, 土壤中 Rh、Pd、Pt 平均浓度分别为 3.64、17.45、0.97 ng/g, 植物中 Rh、Pd、Pt 平均浓度仅分别达到 2.66、6.39、0.57 ng/g, 灰尘 PGEs 浓度远高于土壤及植物, 土壤与植物中 Pt、Rh 浓度水平较接近; 道路环境 PGEs 分布呈现一定规律性, 但与交通流量关系并不密切; 路边植物对道路灰尘 PGEs 吸附能力表现为 Pt > Pd > Rh, 其中, 对 Pt、Pd 吸附作用非常明显, 对 Rh 几乎不存在吸附作用, 路边植物对土壤 PGEs 的吸收能力为 Pd > Rh > Pt, Pd 的生物有效性最大; 多介质 PGEs 比例值很接近或部分重合, 且均在上海市道路灰尘 PGEs 比值范围内, 反映出上海市道路环境 PGEs 来源相同且均来自汽车 VECs.

关键词: 道路环境; 铂族元素; 多介质; 累积规律

中图分类号: X131; X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3050-05

Accumulation Characteristics of PGEs in Multimedia from Road Environment

LIU Yu-yan^{1,2}, LIU Min¹, CHENG Shu-bo¹

(1. Department of Geography, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. Department of Chemical Engineering, Changji College, Xinjiang Changji 831100, China)

Abstract: In order to study accumulation characteristics of PGEs in multimedia from road environment, samples of road dust, roadside soil and plant were collected from five roads in Shanghai, and were analysed by ICP-MS following aqua regia digestion. The results are as following: average concentrations of Rh, Pd and Pt were 24.92, 88.39, 22.28 ng/g in dust, 3.64, 17.45, 0.97 ng/g in soil and 2.66, 6.39, 0.57 ng/g in plant, respectively. The concentrations of PGEs in dust were higher than that in soil and in plant. Meanwhile, PGEs concentrations in plant were lower than that in dust, and closed to that of soil. The implementation of the automobile emission standard only in central city of Shanghai didn't cause obvious correlation between PGEs in multimedia and traffic volume. The plant adsorption capacity for PGEs of road dust showed: Pt > Pd > Rh, while its absorptive capacity for PGEs of soil was: Pd > Rh > Pt. PGEs ratios in multimedia were not completely coincident but in the range of PGEs ratios of road dust in Shanghai, which indicated a common traffic-related source of these metals.

Key words: road environment; platinum group metals; multimedia; accumulation characteristics

铂族元素(platinum group metals, PGEs)能够在道路环境多种介质中累积和迁移, 进而扩大污染范围. 源自汽车尾气净化装置(vehicle exhaust catalysts, VECs)的 PGEs 通过沉降, 累积于道路灰尘和路边土壤. 路边植物则通过地上部分和地下部分分别吸收灰尘和土壤中的 PGEs, 而当叶片枯萎落至地面后也会直接或间接增加土壤和灰尘中 PGEs 含量. 同时, 土壤和灰尘中的 PGEs 亦相互影响. 国外已有较多关于 PGEs 的相关研究^[1~4], 国内也有一些相关报道^[5~7], 但道路环境 PGEs 累积和迁移的研究则鲜见报道. 本研究主要对 PGEs 在道路灰尘-土壤-植物多介质系统中的累积规律进行探讨, 以期为深入研究 PGEs 城市环境地球化学过程提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

选择上海市中山北路、金沙江路、杨柳青路、沪

杭高速公路及沈砖公路等 5 条道路, 在这些道路上设点同步采集道路灰尘、路边土壤及植物(采样点基本情况见表 1), 采样工具有毛刷、聚乙烯铲及剪刀等, 采样工具用稀硝酸清洗过, 保证每次采样工具无污染. 以每个采样点为中心, 用毛刷收集沿道路边 0.5 m 以内的灰尘; 选择沿阶草作为植物样品, 分别采集其距地面 5 cm 以上的叶子部分和根部; 土壤采集距地面 0~10 cm 的部分. 共采集 5 组道路灰尘-土壤-植物样品. 采样时, 为了统一采样标准, 东西走向的道路在路南侧采集样品, 南北走向的道路在路东侧采集样品, 采样点远离十字路口. 在天气连续保持 15 d 晴朗后, 根据不同路段清扫规律, 分别于清扫前在各条道路采样, 采集时间为 2007 年 12 月. 参照点

收稿日期: 2008-11-17; 修订日期: 2009-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(40611171, 40131020, 40271102)

作者简介: 刘玉燕(1971~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为城市环境过程, E-mail: liuyuyan006@126.com

* 通讯联系人, E-mail: mliu@geo.ecnu.edu.cn

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,公园外的道路距离参照点在 500 m 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.

表 1 采样点基本情况
Table 1 Basic situation of sampling points

道路名称	道路起止范围	道路类型	交通流量 ¹⁾ /pcu·d ⁻¹	土壤、植物与道路距离/m
中山北路	金沙江路—武夷路	城市快速路	3.40×10 ⁵	3
金沙江路	中山北路—大渡河路	城市次干道	2.08×10 ⁵	3
杨柳青路	金沙江路—武宁路	城市次干道	1.28×10 ⁵	3
沪杭高速公路	莘庄收费口—距收费口 2 km 处	高速公路	8.00×10 ⁵	3
沈砖公路	嘉松南路—千新公路	郊区公路	2.20×10 ⁵	1.2

1)数据来自上海市市政工程管理局

1.2 样品分析

1.2.1 主要仪器和试剂

Agilent ICP-MS 7500c 型电感耦合等离子体质谱仪; Milli-Q 超纯水系统. 内标由 Re 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 (Agilent, Part # 5184-3566).

1.2.2 实验方法

将道路灰尘、土壤样品风干后置于烘箱内烘至恒重(85℃, 4 h)^[6], 过 200 目筛; 植物样品分洗和未洗 2 类, 需要清洗的植物用水冲洗 3 遍以上, 将 2 类植物用聚乙烯剪刀剪成较小的碎片后风干, 然后置于烘箱内烘至恒重(60℃, 20 h)^[8], 过 40 目筛. 过筛后的样品均于聚乙烯袋中干燥保存.

称量 5 g 样品于 100 mL 的锥形瓶中, 加入 20 mL 新配制的王水(HCl:HNO₃ = 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 20 mL 新配置的王水, 继续加热至 5 mL 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 50 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀后静置 2~3 d, 稀释 50 倍后用 ICP-MS 测定^[5,6,8].

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 1 450W, 冷却气 15.0 L/min, 辅助气 1.0 L/min, 载气 1.06 L/min. 元素测定中所选用的放射性核素为: ¹⁰³Rh、¹⁰⁸Pd、¹⁹⁵Pt. 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^[5,6].

上述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. 实验全过程均在空气清洁度为 1 000 级的清洁实验室进行. Rh、Pd、Pt 的检出限分别为 0.45、4.55、0.47 ng/g, 回收率在 85% 以上, 相对标准偏差低于 2.5%.

2 结果与讨论

2.1 道路环境多介质 PGEs 累积水平及分布特征

表 2 为道路环境多介质 PGEs 浓度水平. 结果表明, 灰尘 PGEs 浓度远高于参照点水平, 平均值分别是参照点水平的 16.46 倍(Rh)、9.13 倍(Pd)、42.21 倍(Pt); 土壤 PGEs 浓度也高于参照点水平, 平均值分别是参照点水平的 2.31 倍(Rh)、2.15 倍(Pd)、1.55 倍(Pt), 部分道路土壤 Pt 浓度与参照点水平接近, 如金沙江路、沪杭高速公路, 而沈砖公路土壤 Pt

表 2 道路环境多介质 PGEs 浓度¹⁾/ng·g⁻¹
Table 2 Concentrations of PGEs in multimedia from road environment/ng·g⁻¹

PGEs	环境介质	中山北路	金沙江路	杨柳青路	沪杭高速公路	沈砖公路	平均值	参照点
Rh	灰尘	50.51	28.63	20.89	20.07	4.50	24.92	1.51
	土壤	2.91	4.16	4.23	4.61	2.28	3.64	1.58
	植物	2.31	2.90	2.87	3.18	2.06	2.66	—
Pd	灰尘	132.80	130.90	72.35	91.05	14.84	88.39	9.69
	土壤	12.03	14.69	24.08	22.99	13.46	17.45	8.11
	植物	7.18	4.83	4.96	8.32	6.69	6.39	—
Pt	灰尘	38.32	22.11	25.68	21.91	3.36	22.28	0.53
	土壤	1.40	0.70	1.78	0.70	0.25	0.97	0.62
	植物	0.70	1.02	0.63	0.27	0.24	0.57	—

1) 植物均用水清洗 3 遍以上

浓度甚至低于参照点水平.

灰尘 PGEs 浓度水平远高于土壤. 其中, Rh、Pd、Pt 浓度分别高于土壤 6.85 倍(1.97 ~ 17.35)、5.07 倍(1.10 ~ 11.04)、23.01(13.36 ~ 31.47)倍. Jackson 等^[4]发现路边土壤 Pt 与 Pd 浓度要高于道路灰尘, 与本研究的结论相反. 道路灰尘 PGEs 反映的是 PGEs 的短期输入水平, 而土壤 PGEs 反映的则是 PGEs 的长期积累水平^[10], 中国汽车市场引入 VECs 晚, 但庞大的汽车市场使 VECs 使用量很大, 因此, 目前国内道路环境中 PGEs 输入水平虽高, 但累积时间相对发达国家较短, 导致灰尘 PGEs 浓度高, 而土壤 PGEs 浓度相对较低. Farago 等^[12]和 Zereini 等^[13]则认为, 道路灰尘 PGEs 浓度要高于路边土壤的 2 ~ 5 倍, 但本研究发现, 除 Pd 的研究结果与文献^[12, 13]的结论较为接近外, 道路灰尘中 Rh 和 Pt 浓度要高出土壤 5 倍以上, 特别是金沙江路和沪杭高速公路上, 灰尘 Pt 浓度高出土壤 31 倍左右. 我国 VECs 使用历史基本以富 Pd 型为主, 土壤中 Pd 累积量要远大于 Pt 和 Rh, 而发达国家引入 VECs 早, 道路环境中的土壤经历了几代 VECs 排放的 PGEs 累积, Pd、Pt 和 Rh 的累积量都很大, 这导致本研究与前人研究结果并不相同^[4, 12, 13]. 另外, 随着与道路距离的增大, 土壤 PGEs 浓度迅速降低^[11, 14 ~ 16], 本研究土壤取样点除沈砖公路距道路 1.2 m 以外, 其他样点距道路均为 3m, 与文献^[12, 13]的研究取样位置可能有所不同也是原因之一.

灰尘 PGEs 浓度也远高于植物, 但土壤与植物中 Pt、Rh 浓度较接近. 在有些位置, 甚至出现植物 Pt 浓度高于土壤的状况, 如金沙江路. 只有土壤 Pd 的浓度明显高于植物.

很多研究发现环境介质中的 PGEs 浓度与交通流量有关^[2, 15 ~ 17], 但由表 1 和表 2 可知, 道路环境多介质中的 PGEs 浓度并未与交通流量呈密切关系. 其中, 交通流量最大的沪杭高速公路多介质 PGEs 浓度并不高; 沈砖公路交通量高于杨柳青路、金沙江路, 且土壤和植物样品距离道路最近(1.2 m), 但除土壤、植物 Pd 外, 该条道路所有介质 PGEs 浓度均是所有道路中最低的. 目前, 上海市只对中心城区及延安、沪闵高架全线实施汽车排放标准控制, 尚有约 35 万辆未配备 VECs 的汽车活动在中心城区外的道路上, 沪杭高速公路和沈砖公路均在郊区, 尽管这 2 条道路车流量较大, 但车流中很多车辆未配备 VECs, 这导致 2 条道路出现高交通量, 低 PGEs 排放量, 道路环境介质中 PGEs 浓度水平并不高的现状,

这与前人的研究结果并不矛盾^[2, 15 ~ 17].

尽管道路环境多介质 PGEs 浓度并未与交通流量呈密切关系, 但 5 条道路上灰尘、土壤、植物中的 PGEs 分布很有规律, 其中, 灰尘 Rh、Pd、Pt 浓度都表现为中山北路 > 金沙江路、杨柳青路 > 沪杭高速公路 > 沈砖公路; 除杨柳青路植物 Pd 较低外, 土壤与植物中 Rh、Pd 的分布规律也几乎完全相同; 而灰尘与土壤中 Pt 分布规律完全相同. 汽车 VECs 是其共同来源可能是主要原因. 道路环境中 PGEs、尤其是道路灰尘 PGEs 较为固定的分布模式从一定程度揭示了各条道路上较为稳定的配备 VECs 车流量大小情况.

道路环境中所有介质的 Rh、Pd、Pt 分布模式并没有完全相同, 可能受 3 种 PGEs 不同迁移转化特性所影响; 另外, 灰尘 PGEs 反映的是 PGEs 的短期输入水平, 而土壤 PGEs 则是长期积累的结果^[10], 其累积过程受车流量历史及 VECs 使用历史的影响, 植物 PGEs 又依赖于灰尘和土壤 PGEs 的输入, 这可能是多介质 Rh、Pd、Pt 分布模式并没有完全相同的另一个原因.

2.2 PGEs 在多介质中的迁移转化

2.2.1 PGEs 生物有效性

由图 1 可知, 清洗过的植物体中 PGEs 平均浓度要低于未清洗植物. 由于清洗, 50.02% 的 Pd 和 54.04% 的 Pt 都流失了, 而 Rh 的流失率则仅为 0.62%, 这说明植物对灰尘 Pt 和 Pd 具有非常明显的吸附作用, 而对 Rh 几乎不存在吸附作用. 植物对灰尘中 PGEs 的吸附能力为 Pt > Pd > Rh.

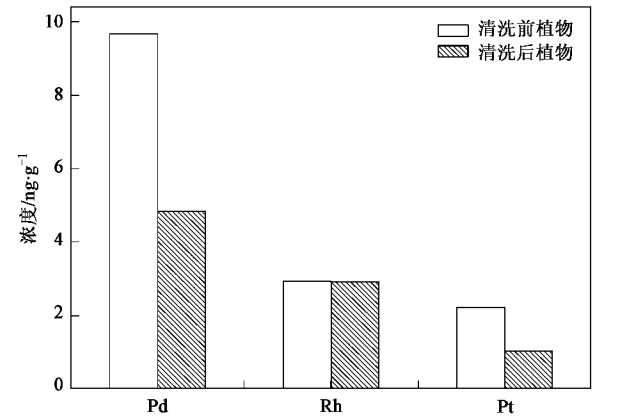


图 1 清洗前后植物 PGEs 浓度

Fig. 1 Concentrations of PGEs in plant (before and after washing)

Djingova 等^[18]认为, 植物可以很好地充当研究区内灰尘污染的指示剂, 但上述研究表明, 植物

PGEs 在各条道路分布规律与灰尘并不完全一致,这组实验采用的植物是经过彻底清洗的,清洗使植物通过灰尘吸附而获取的大部分 PGEs 流失可能是主要原因.

清洗后植物根部 Rh、Pd、Pt 平均浓度分别为 2.83、14.02、0.21 ng/g,叶部 Rh、Pd、Pt 平均浓度分别为 2.90、4.83、1.02 ng/g. Ballach 等^[19]发现,从土壤吸收的 Pt 绝大部分积累在植物的根部, Farago 等^[20]也认为,从土壤吸收的金属易积累在根部,本研究结果表明,除根部与叶部 Rh 的浓度水平相差不大外,根部 Pd 的浓度远高于叶部,而根部 Pt 浓度远低于叶部(图 2),这说明,如不考虑灰尘吸附途径,通过土壤吸收可能是植物 Pd 主要的吸收途径,而路边植物中主要的 Pt 并不是从土壤中吸收的.路边植物从土壤中吸收 PGEs 的能力依次为 Pd > Rh > Pt, Pd 的生物有效性最大.

2.2.2 多介质 PGEs 比例结构

对道路环境多介质 PGEs 比例结构进行研究,发现灰尘、土壤及植物的 Pt/Pd 值分别为 0.25(0.17 ~ 0.35)、0.06(0.02 ~ 0.12)、0.12(0.03 ~ 0.23); Pt/Rh 值分别为 0.92(0.75 ~ 1.23)、0.27(0.11 ~ 0.48)、0.31(0.09 ~ 0.76); Pd/Rh 值分别为 3.70(2.63 ~ 4.57)、4.85(3.54 ~ 5.90)、2.61(1.66 ~ 3.31),详

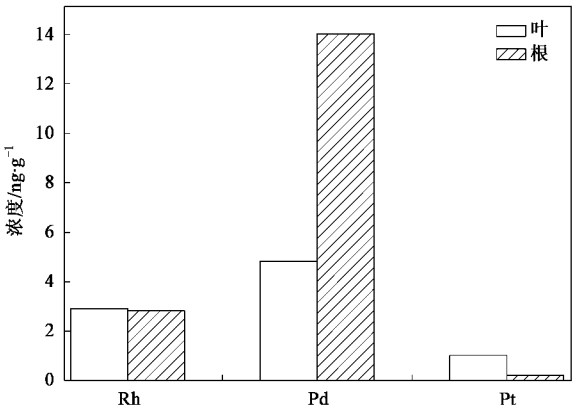


图 2 植物根与叶 PGEs 浓度
Fig.2 Concentrations of PGEs in the roots and leaves

见图 3.同时采集上海市 16 条道路的灰尘,对其 PGEs 比例关系进行研究,结果表明, Pt/Pd 为 0.32 (0.03 ~ 1.44), Pt/Rh 为 1.25(0.06 ~ 3.18), Pd/Rh 为 3.93(1.67 ~ 5.57)(未发表),发现上述 5 条道路多介质 PGEs 比值均在此范围内(图 3),这反映出上海市道路环境中 PGEs 来源是共同的,均来自汽车 VECs^[3,4].5 条道路多介质的 PGEs 比例值很接近或部分重合,但并没有完全重合(图 3),迁移转化过程中,不同元素迁移特性的差异使 PGEs 比例结构在各种介质中产生轻微变化是主要原因.

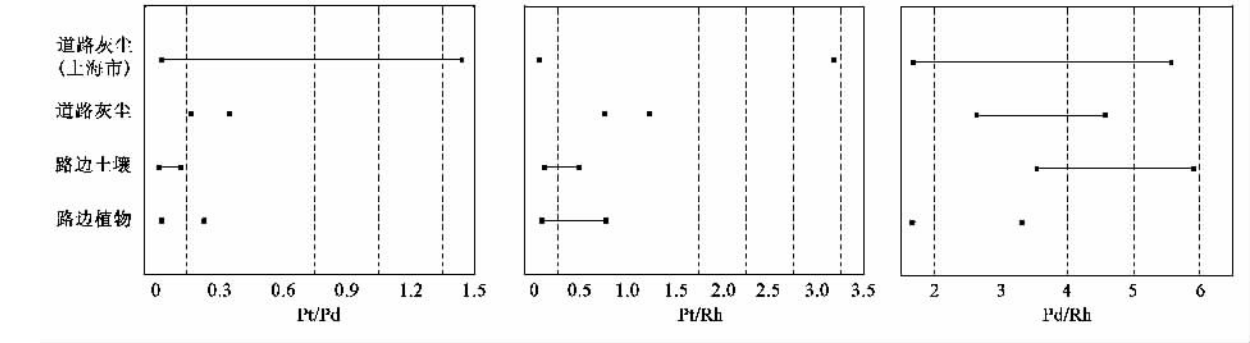


图 3 道路环境中 PGEs 的比例结构
Fig.3 PGEs ratios in multimedia from road environment

3 结论

(1)道路灰尘 Rh、Pd、Pt 平均浓度分别为 24.92、88.39、22.28 ng/g,土壤 Rh、Pd、Pt 平均浓度分别为 3.64、17.45、0.97 ng/g,植物 Rh、Pd、Pt 平均浓度仅分别达到 2.66、6.39、0.57 ng/g,灰尘 PGEs 浓度远高于土壤及植物,土壤与植物中 Pt、Rh 浓度较接近.道路环境 PGEs 分布呈现一定规律性,但与交通流量关系并不密切,多介质 PGEs 较为固定的分布模

式从一定程度揭示了各条道路上较为稳定的配备 VECs 车流量大小情况.

(2)路边植物对道路灰尘 PGEs 吸附能力表现为 Pt > Pd > Rh,其中,对 Pt、Pd 吸附作用非常明显,而对 Rh 几乎不存在吸附作用;路边植物对土壤 PGEs 的吸收能力为 Pd > Rh > Pt, Pd 的生物有效性最大.

(3)灰尘、土壤及植物的 Pt/Pd 值分别为 0.25 (0.17 ~ 0.35)、0.06(0.02 ~ 0.12)、0.12(0.03 ~ 0.23); Pt/Rh 值分别为 0.92(0.75 ~ 1.23)、0.27

(0.11 ~ 0.48)、0.31(0.09 ~ 0.76); Pd/Rh 值分别为 3.70(2.63 ~ 4.57)、4.85(3.54 ~ 5.90)、2.61(1.66 ~ 3.31),多介质 PGEs 比例值很接近或部分重合,且均在上海市道路灰尘 PGEs 比值范围内,反映出上海市道路环境 PGEs 来源相同且均来自汽车 VECs.

参考文献:

- [1] Rauch S, Hemond H F, Barbante C, *et al.* Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the northern hemisphere[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(21): 8156-8162.
- [2] Rosner G, Merget R. Evaluation of the health risk of platinum emissions from automotive emission control catalyst [A]. In: Zereini F, Alt F, editors. *Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment*[C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 267-281.
- [3] Whiteley J D. Seasonal variability of platinum, palladium and rhodium (PGE) levels in road dusts and roadside soils, Perth, Western Australia[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2005, **160**(1-4): 77-93.
- [4] Jackson M T, Sampson J, Prichard H M. Platinum and palladium variations through the urban environment: Evidence from 11 sample types from Sheffield, UK[J]. *Sci Total Environ*, 2007, **385**(1-3): 117-131.
- [5] Wang J, Zhu R H, Shi Y Z. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(1): 29-34.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Lesniewska B A, Godlewska-Zylkiewicz B, Boccab B, *et al.* Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Bialystok area (Poland): a pilot study[J]. *Sci Total Environ*, 2004, **321**(1-3): 93-104.
- [9] Djingova R, Heidenreich H, Kovacheva P, *et al.* On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **489**(2): 245-251.
- [10] Schafer J, Puchelt H. Platinum-group-metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils [J]. *Geochem Explor*, 1998, **64**(1-3): 307-314.
- [11] Heinrich E, Schmidt G, Kratz K L. Determination of platinum group elements (PGE) from catalytic converters in soils by means of docimasy and INAA. Fr esenius [J]. *Anal Chem*, 1996, **354**(7-8): 883-885.
- [12] Farago M E, Kavanagh P, Blanks R, *et al.* Platinum concentrations in urban road dust and soil and in blood and urine in the United Kingdom[J]. *Analyst*, 1998, **123**(3): 451-454.
- [13] Zereini F, Dirksen F, Skerstupp B, *et al.* Sources of anthropogenic platinum-group elements (PGE): automotive catalysts versus PGE-processing industries[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 1998, **5**(4): 223-230.
- [14] Jarvis K E, Parry S J, Piper J M. 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**(6): 1031-1036.
- [15] Riga-Karandinos A N, Saitanis C J, Arapis G. First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2006, **172**(1-4): 3-20.
- [17] Fritsche J, Meisel T. Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS[J]. *Sci Total Environ*, 2004, **325**(1-3): 145-154.
- [18] Ely J C, Neal C R, Kulpa C F, *et al.* Implications of platinum-group element accumulation along US roads from catalytic-converter attrition[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(19): 3816-3822.
- [19] Djingova R, Kovacheva P, Wagner G, *et al.* Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **308**(1-3): 235-246.
- [20] Ballach H J, Wittig R. Reciprocal effects of platinum and lead on the water household of poplar cuttings[J]. *Envir Sci Pollut Res*, 1996, **3**(1): 3-9.
- [21] Farago M E, Parsons P J. The effects of various platinum metal species on the water-plant *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms[J]. *Chem Spec Bioavail*, 1994, **6**(1): 1-12.