

道路灰尘 PGEs 时间变化特征

刘玉燕^{1,2}, 刘敏³, 王玉杰¹

(1. 北京林业大学水土保持学院, 北京 100083; 2. 新疆昌吉学院化学与应用化学系, 昌吉 831100; 3. 华东师范大学地理系, 上海 200062)

摘要: 为了研究道路灰尘铂族元素(PGEs)时间变化规律及其影响机制, 以上海市为研究区, 共采集季节样品 24 个、年际样品 18 个. 用王水消解制样, ICP-MS 测定. 结果表明, 灰尘 PGEs 春、夏、秋、冬含量分别为, Rh: 10.40 (6.06 ~ 17.28) ng/g, 11.60 (5.52 ~ 20.11) ng/g, 32.91 (18.53 ~ 61.05) ng/g, 32.33 (16.29 ~ 47.89) ng/g; Pd: 52.99 (27.48 ~ 100.2) ng/g, 53.77 (20.42 ~ 72.31) ng/g, 125.50 (75.41 ~ 247.8) ng/g, 132.59 (78.45 ~ 199.9) ng/g; Pt: 13.58 (7.96 ~ 30.97) ng/g, 13.24 (6.40 ~ 17.96) ng/g, 48.20 (25.07 ~ 122.9) ng/g, 53.63 (22.11 ~ 107.7) ng/g. PGEs 含量均表现出春夏季低, 秋冬季高的变化特征, 降雨是 PGEs 季节变化主要的影响因素. 2007 年上海市道路灰尘 PGEs 含量远高于 2003 年, Rh、Pd、Pt 年均增长率为 11% ~ 19%. 2003、2007 年 Pt/Pd 值、Pt/Rh 值接近, 2007 年 Pd/Rh 值明显高于 2003 年, 但均不同于 Ely 的研究结果, 20 世纪末汽车催化转化器(VECs)类型改变, Pt 型 VECs 逐渐被富 Pd 型 VECs 取代是主要原因.

关键词: 道路灰尘; 铂族元素; 时间变化; 影响因素; 降雨; VECs

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2676-05

Temporal Variation Characteristics of PGEs Concentrations in Road Dust

LIU Yu-yan^{1,2}, LIU Min³, WANG Yu-jie¹

(1. School of Soil and Water Conservation, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji College, Xinjiang, Changji 831100, China; 3. Department of Geography, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: In order to study temporal variation characteristics and influencing mechanism of platinum group elements (PGEs) in road dust, 24 seasonal samples and 18 inter annual samples of road dust were collected from roads in Shanghai, and were analysed by ICP-MS following aqua regia digestion. The results are as following: average concentrations of PGEs in spring, summer, autumn, winter were 10.40 (6.06-17.28) ng/g, 11.60 (5.52-20.11) ng/g, 32.91 (18.53-61.05) ng/g, 32.33 (16.29-47.89) ng/g with Rh, 52.99 (27.48-100.2) ng/g, 53.77 (20.42-72.31) ng/g, 125.50 (75.41-247.8) ng/g, 132.59 (78.45-199.9) ng/g with Pd, 13.58 (7.96-30.97) ng/g, 13.24 (6.40-17.96) ng/g, 48.20 (25.07-122.9) ng/g, 53.63 (22.11-107.7) ng/g with Pt. PGEs concentrations had obvious seasonal change that were lower in spring and summer, higher in autumn and winter, and rainfall were main effect factors. The comparison of levels of PGEs between 2003 and 2007 showed that PGEs concentrations in road dust had increased over the period of 4 years with 11%-19% of average annual growth rate because of the rapid increase in the number of vehicles in Shanghai. Meanwhile, the average PGEs ratios of road dust samples from Shanghai were inconsistent with Ely's result. These differences were contributed by the change of VECs type.

Key words: road dust; platinum group metals(PGEs); temporal variation; influencing factors; rainfall; vehicle exhaust catalysts(VECs)

铂族元素(platinum group elements, PGEs)及其化合物是一类高发生率的致敏物, 部分 PGEs 化合物还具有致癌效应, 能以很低的含量对微生物产生影响^[1-3], 这否定了以往的 PGEs “无毒说”. 在净化尾气的同时, PGEs 颗粒物又随尾气排放出来, 累积于道路环境, 成为一种新的环境污染物^[2-5]. 机动车 PGEs 排放带来的环境问题已成为近年来国际环境问题研究热点之一, 但尚未引起国内学术界足够重视, 相关报道较少^[6-9]. 目前, 国内外现有的研究多侧重于环境介质中 PGEs 的来源、空间分布及毒理研究, 但对道路环境 PGEs 含量的时间变化等环境行为过程研究较少, 凡涉及到 PGEs 时间变化的研

究, 也大多倾向于 PGEs 在经历长时间(几年以上)前后含量对比的抽样调查^[3,6,11], 只有极少数学者对道路灰尘和路边土壤 PGEs 的短期变化进行了研究^[9,13].

截止 2010 年 10 月, 全国机动车保有量已近 2 亿辆, 与去年同期相比, 增长 6.17%, 面对如此大规模且持续上升的机动车保有量, 城市 PGEs 问题的深入研究显得愈发重要. 基于此, 本文以上海市为

收稿日期: 2010-10-08; 修订日期: 2011-01-04

基金项目: 新疆维吾尔自治区教育厅重点项目(XJEDU2009I39); 中国博士后科学基金项目(20100480213)

作者简介: 刘玉燕(1971~), 女, 博士后, 副教授, 主要研究方向为环境地球化学与污染生态, E-mail: liuyuyan006@126.com

研究区,对道路灰尘 PGEs 季节变化及年际变化进行探讨,旨在揭示道路灰尘 PGEs 时间变化特征及影响机制。

1 材料与方法

1.1 样品采集

季节样品采集:在市区和郊区共选 3 组样点,分别位于延安西路(内环以内,121.41°E、31.22°N)、金沙江路(中环与内环之间,121.41°E、31.23°N)、沪杭高速莘庄收费口(郊区,121.38°E、31.12°N),每组样点包括 2 个采样点,分布在道路的两侧.分别于 2007 年 10 月、2008 年 1 月、2008 年 4 月、2008 年 7 月在上述采样点采集样品。

年际样品采集:选取 9 个十字路口作为年际样品采样点,其中内环以内设 6 个点,即延安西路-江苏路交汇处(YAJS, 121.43°E、31.22°N)、武宁南路-康定路交汇处(WNKD, 121.43°E、31.24°N)、中山北路-金沙江路交汇处(ZSJS, 121.44°E、31.26°N)、延安西路立交桥(YXLJ, 121.41°E、31.21°N)、漕溪立交桥(CXLJ, 121.43°E、31.18°N)、宁国路-平凉路交汇处(NGPL, 121.53°E、31.27°N);中环至内环间设 3 个点,即虹漕南路-沪闵路交汇处(HCHM, 121.41°E、31.15°N)、军工路-翔殷路交汇处(JGXY, 121.55°E、31.31°N)、交通路-岚皋路交汇处(JTLG, 121.42°E、31.26°N),分别于 2003 年 12 月、2007 年 12 月在上述采样点采集样品。

样品采集时,以每个采样点为中心,收集沿路缘石 0.5 m 以内的灰尘.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.在连续保持 3 d 以上干燥天气后,根据不同路段清扫规律,分别于清扫前在各样点采样.共采集灰尘季节样品 24 个、年际样品 18 个。

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

将灰尘样品风干后置于烘箱内烘至恒重(85℃, 4 h)^[7],过 200 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 新配置的王水(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^[7,12,14]。

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 1 450 W,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同位素为: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^[7,10]。

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 PGEs 季节变化

2.1.1 含量变化

就平均值而言, Rh 含量表现为春季 10.40 (6.06~17.28) ng/g、夏季 11.60 (5.52~20.11) ng/g、秋季 32.91 (18.53~61.05) ng/g、冬季 32.33 (16.29~47.89) ng/g; Pd 含量表现为春季 52.99 (27.48~100.2) ng/g、夏季 53.77 (20.42~72.31) ng/g、秋季 125.50 (75.41~247.8) ng/g、冬季 132.59 (78.45~199.9) ng/g; Pt 含量表现为春季 13.58 (7.96~30.97) ng/g、夏季 13.24 (6.40~17.96) ng/g、秋季 48.20 (25.07~122.9) ng/g、冬季 53.63 (22.11~107.7) ng/g,春夏两季 PGEs 含量值接近,秋冬两季 PGEs 含量值接近,而秋冬季 PGEs 含量值远高于春夏季,近乎是春夏季节 PGEs 含量的 2 倍左右。

就每个采样点来看, 6 个样点(金沙江路北、金沙江路南、沪杭高速路北、沪杭高速路南、延安西路路北、延安西路路南)PGEs 含量同样表现为春夏季节低,秋冬季节高.所有样点 PGEs 含量均表现出明显的季节变化(表 1)。

2.1.2 与降水量的关系

上海降雨量充沛,年均降雨量在 1 200 mm 左右,但 1 a 中的雨量集中在 4~9 月的汛期.这 6 个

表 1 灰尘 PGEs 含量季节变化/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 1 Seasonal variation of PGEs concentration in road dust / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

样品名称	Rh				Pd				Pt			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
金沙江路北	10.59	11.59	33.71	37.29	44.93	69.34	129.90	113.20	12.25	15.41	36.09	57.51
金沙江路南	6.578	11.59	24.62	28.63	35.80	70.62	80.41	130.90	8.906	17.96	25.07	22.11
沪杭高速路北	6.560	7.510	20.81	16.29	27.48	32.91	78.15	80.81	7.957	6.473	29.43	16.03
沪杭高速路南	6.061	5.522	18.53	20.66	43.81	20.42	75.41	78.45	8.494	6.401	25.79	30.08
延安西路路北	17.28	20.11	61.05	47.89	100.2	72.31	247.80	199.90	30.97	17.71	122.9	107.7
延安西路路南	15.33	13.26	38.76	43.23	65.72	57.03	141.3	192.3	12.93	15.51	49.91	88.35
平均值	10.40	11.60	32.91	32.33	52.99	53.77	125.50	132.59	13.58	13.24	48.20	53.63

月的总雨量约占全年总量的 70% ,6 月和 9 月是 2 个明显的多雨月份,月雨量都达到 150 mm 以上. 对各季月均降水量和道路灰尘 PGEs 含量关系进行分析(图 1),发现降水量大的春夏季节,道路灰尘 PGEs 含量低;降水量小的秋冬季节,PGEs 含量高,降雨径流的冲刷作用将灰尘 PGEs 迁移至水环境是主要原因. 尽管采样点灰尘 PGEs 含量及累积程度可能受到很多因素的影响,如车流量、车辆驱动状态、路表地形等,但降水量和道路灰尘 PGEs 含量的关系说明了公路降雨径流是道路灰尘 PGEs 迁移的主要途径,降雨量对灰尘 PGEs 的季节变化起了至为重要的影响作用.

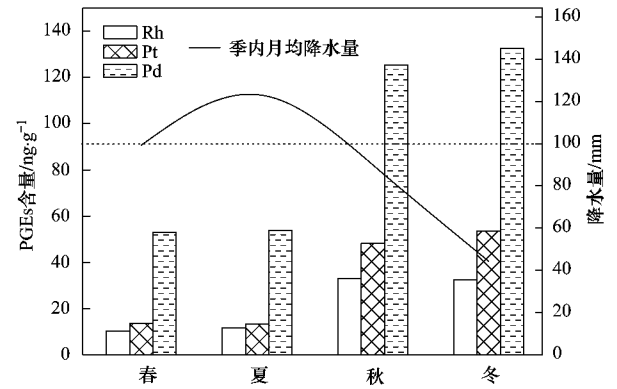


图 1 灰尘 PGEs 含量与降水量的关系

Fig. 1 Relationship between concentration of PGEs in road dust and rainfall

2.2 年际变化

2.2.1 PGEs 年际变化的总体趋势

2003 年,上海市道路灰尘 Rh、Pd、Pt 平均含量为 22.55、67.26、25.04 ng/g ,到了 2007 年,Rh、Pd、Pt 平均含量已分别达到 32.86、111.24、44.14 ng/g .2007 年含量分别是 2003 年的 1.46 倍、1.65 倍、1.76 倍,年均增长 11% ~ 19%. 据统计,“九五”以来,全市机动车保有量的年均增长率在 20% 以上,机动车的年均增长率高于 PGEs 增长率,除了汽

车外,机动车还包括摩托车等类型. 目前,国内唯有汽车配备汽车尾气净化装置 (vehicle exhaust catalysts, VECs),而汽车 VECs 是道路环境 PGEs 的主要排放源^[5,14,15],可见,除去摩托车等机动车类型外,上海市机动车保有量的年均增长率与道路灰尘 PGEs 年均增长状况是基本吻合的.

2.2.2 各样点 PGEs 年际变化

除个别样点外,2007 年时,绝大多数样点的 PGEs 含量均明显高于 2003 年. 其中,武宁南路-康定路交汇处 2007 年的 Rh、Pt 含量分别是 2003 年的 2.74 倍、2.97 倍,虹漕南路-沪闵路交汇处 2007 年 Pd 的含量是 2003 年的 2.89 倍(图 2),上述 2 个样点 PGEs 含量的增加最为明显.

军工路-翔殷路交汇处 PGEs 含量变化较小,2003 年 Rh 含量甚至高于 2007 年. 军工路-翔殷路现属快速路类型,通车能力虽为 5 万辆/d,但车流量并不饱和,车流密度小,车流很畅通,是中环线通车状况最好的一段,平均时速接近 80 km;但 2003 年时,军工路属主干道类型,车流量约为 4 万辆/d,限速 50 km/h,车流密度大,车辆易拥堵,怠速及加减速频繁. 与 2003 年相比,2007 年军工路车流量虽有所增加,但道路宽度增加、道路类型改变使车辆运行状况大大改善,车流密度减小,道路畅通,单位车辆排放 PGEs 量减少,故 PGEs 排放总量变化不大.

2007 年延安西路-江苏路交汇处 PGEs 含量水平较 2003 年反而有所下降,可能是如下 3 个因素所致:首先是延安高架诱导工程的启动及升级. 该系统运行后,延安高架道路由西向东主线的交通状况明显好转,在保持流量不变的情况下,道路服务水平有很大程度的提高,断面畅通时段的增幅平均达 20%,而全天的平均车速也提高了 15%,大大减轻了车辆的拥堵状况,缓解了车辆频繁的怠速及加减速状况. 而该系统的升级,使延安高架路车辆运行更加畅通. 其次是延安路高架交通设施改造. 长期以来,延安路高架北侧江苏路至娄山关路路段经常出

现交通拥堵现象. 2005 年 9 月下旬,延安路高架交通设施改造,主线车道数由 4 条改为 5 条,改造后,从延安西路立交主线一直绵延至江苏路匝道的车辆排队现象基本消除. 另外,自 2005 年 9 月起,中环路不同路段的相继通车疏散了延安高架路上的一部分车流. 上述因素是延安西路-江苏路交汇处 2007 年 PGEs 含量水平高于 2003 年的主要影响因素.

和 2003 年相比较,2007 年交通路-岚皋路交汇处 PGEs 含量下降幅度很大. 2007 年 6 月 8 日~12 月 31 日期间,轨道交通七号线岚皋路车站的建设导致交通路-岚皋路交汇处附近的路段受到交通管制,一些路段禁止机动车通行,车流量大幅下降,这可能是 PGEs 排放量大大降低的主要原因.

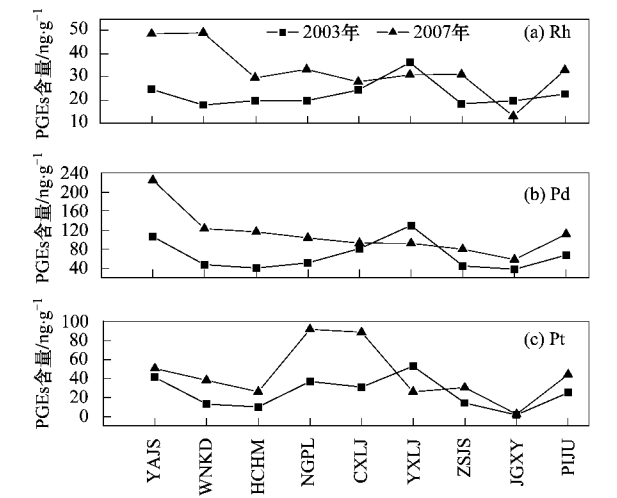


图 2 2003 年与 2007 年各采样点道路灰尘 PGEs 含量比较

Fig. 2 Comparison of PGEs Concentration for various sampling points between 2003 and 2007

2.2.3 PGEs 比例的变化

2003 年道路灰尘 Pt/Pd 为 0.34(0.04~0.72), Pd/Rh 为 2.98(1.90~4.33), Pt/Rh 为 1.06(0.08~1.87), 2007 年 Pt/Pd 为 0.37(0.04~0.96), Pd/Rh 为 3.67(2.51~5.56), Pt/Rh 为 1.20(0.18~3.18). 对不同年份的 PGEs 比值进行对比(图 3),发现 2003 年 Pt/Pd、Pt/Rh 的平均值与 2007 年很接近,且 2003 年各样点 Pt/Pd 值、Pt/Rh 值均在 2007 年范围之内;但 2003 年 Pd/Rh 的平均值明显低于 2007 年,个别样点 Pd/Rh 值不在 2007 年 Pd/Rh 的范围内. 2000 年后,基于环保与经济的双重效益,Pt 型 VECs 逐渐被富 Pd 型 VECs 取代^[5],与 2003 年相比,2007 年 Pd/Rh 值的明显升高,说明 2003 年前可能依旧有少量 Pt 型的 VECs,但随后,这些残存的 VECs 就被更多的富 Pd 型 VECs 取代.

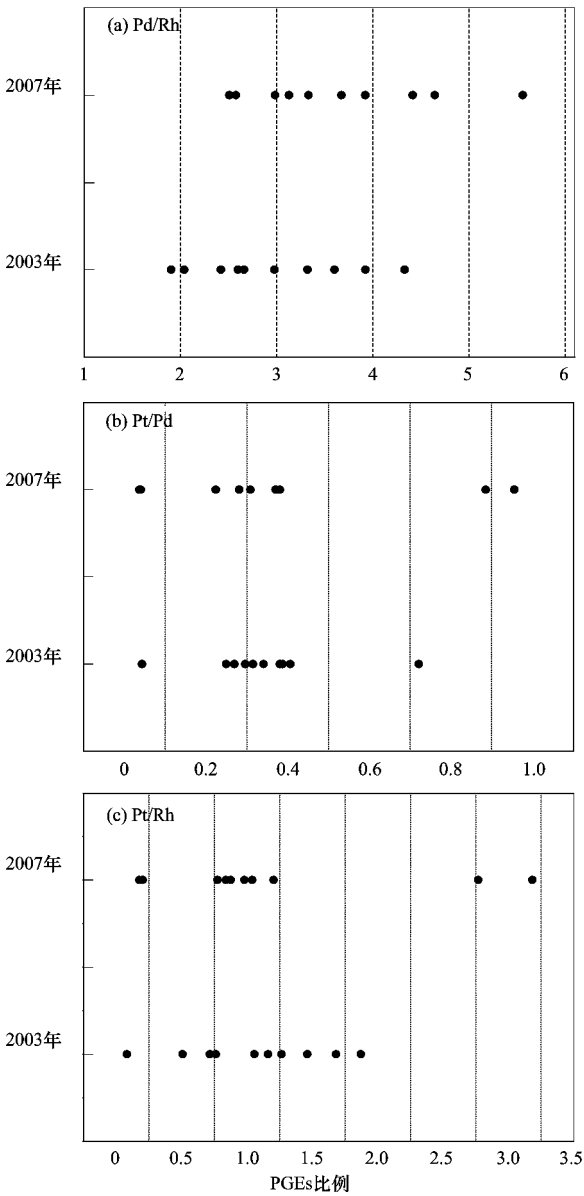


图 3 不同年份道路灰尘 PGEs 比例结构比较

Fig. 3 Different years comparison of PGEs ratios in road dust

另外,上海市道路灰尘 2003、2007 年的 PGEs 比值均不同于 Ely 的研究结果(Pt/Pd:1~2.5, Pd/Rh:4~9, Pt/Rh:5~16)^[16]. Ely 的样品采集于 2000 年前,当时的 VECs 以 Pt 型为主,2000 年后,Pt 型 VECs 逐渐被富 Pd 型 VECs 取代可能是本研究结果不同于前人的主要原因^[5].

3 结论

(1) 灰尘 PGEs 表现出春夏多雨季节含量低,秋冬少雨季节含量高的明显特征,降雨对灰尘中 PGEs 的季节变化起了至为重要的影响作用.

(2) 2007 年上海市道路灰尘 PGEs 含量高于

2003 年,Rh、Pd、Pt 年均增长率为 11% ~ 19% ,与上海市机动车保有量的年均增长状况基本吻合;但 2007 年个别样点 PGEs 含量反而低于 2003 年,高架诱导工程的启动及升级、交通设施改造、新路段通车及交通管制是主要影响因素.

(3)上海市道路灰尘 2003、2007 年 Pt/Pd 值、Pt/Rh 值接近,2007 年 Pd/Rh 值明显高于 2003 年,但均不同于 Ely 的研究结果.20 世纪末 VECs 类型改变,Pt 型 VECs 逐渐被富 Pd 型 VECs 取代可能是主要原因.

参考文献:

[1] Ek K H, Morrison G M, Rauch S. Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review [J]. Science of the Total Environment, 2004, **334-335** (1): 21-38.

[2] Whiteley J D, Murray F. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia [J]. Science of the Total Environment, 2003, **317**(1-3):121-135.

[3] Rauch S, Hemond H F, Barbante C, *et al.* Importance of automobile exhaust catalys emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the Northern Hemisphere [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39** (21): 8156-8162.

[4] Sutherland R A, Pearson D G, Otteley C J. Grain size partitioning of platinum-group elements in road-deposited sediments: Implications for anthropogenic flux estimates from autocatalysts [J]. Environmental Pollution, 2008, **151**(3): 503-515.

[5] Ravindra K, Bencs L, Grieken R V. Platinum group elements in the environment and their health risk [J]. Science of the Total Environment, 2004, **318**(1-3):1-43.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 刘玉燕,刘敏,程书波. 道路灰尘 PGEs 含量的短期变化过程分析 [J]. 环境科学学报,2009,**29**(9):1864-1870.

[10] Zereini F, Dirksen F, Skerstupp B, *et al.* Sources of anthropogenic platinum-group elements (PGE): automotive catalysts vs PGE-processing industries [J]. Environmental Science and Pollution Research, 1998, **5**(4):223-230.

[11] Zereini F, Wiseman C, Alt F, *et al.* Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998 [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35** (10):1996-2000.

[12] Motelica-Heino M, Rauch S, Morrison G M, *et al.* Determination of palladium and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436**(2):233-256.

[13] 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 Pollution, 2005, **160** (1-4): 77-93.

[14] 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]. Science of the Total Environment, 2004, **321** (1-3):93-104.

[15] 刘玉燕,刘敏,程书波. 道路环境 PGEs 多介质累积规律 [J]. 环境科学,2009,**30**(10):3050-3054.

[16] 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]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(19):3816-3822.