

上海市城区道路降尘中铂元素污染分析及评价

朱燕¹,高松²,李晓林^{1*},李玉兰¹,徐崎³,谈明光¹,李燕¹ (1.中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800; 2.上海市环境监测中心,上海 200030; 3.上海市普陀区环境监测站,上海 200062)

摘要: 利用微波消解、电感耦合等离子体质谱法测定上海城区降尘中 Pt 浓度,采用数学校正法消除 Hf 对 Pt 分析带来的干扰.结果表明,上海城区降尘中 Pt 含量为 6.2~381.4ng/g,平均含量 37.3ng/g.富集因子计算表明上海降尘 Pt 含量主要受到人为因素的影响.降尘中 Pt 含量与交通流量有密切关系,交通流量越大,降尘中 Pt 含量越高.与世界其他城市相比,上海城区 Pt 污染较小.上海城区道路降尘中 Pt 含量明显高于大气 PM₁₀ 中的含量.

关键词: 道路降尘; Pt; 电感耦合等离子体质谱; 富集因子

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2009)10-1100-05

Pt pollution in the road fall dust of Shanghai City. ZHU Yan¹, GAO Song², LI Xiao-lin^{1*}, LI Yu-lan¹, XU Qi³, TAN Ming-guang¹, LI Yan¹ (1.Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2.Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China; 3.Putuo Environmental Monitoring Station of Shanghai, Shanghai 200062, China). *China Environmental Science*, 2009,29(10): 1100~1104

Abstract: The introduction of automobile catalytic converters leads to the pollution of platinum group elements in environment. Microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied for analysis of Pt in road fall dust of Shanghai city. The interference was eliminated effectively by mathematical correction. The average Pt content of the 20 sampling sites was 37.3ng/g with a range of 6.2~318.4ng/g. Enrichment factors calculation showed that Pt in road fall dust of Shanghai was derived from anthropogenic activities. A positive relation between the Pt contents and traffic flows was found. Compared with other cities in the world, the current pollution of Pt in Shanghai may be less serious. Pt in road fall dust were obviously higher than that in aerosol particles (PM₁₀).

Key words: road fall dust; platinum; ICP-MS; enrichment factor

三元催化转换器在汽车尾气净化装置中的广泛使用促使了铂族元素(PGEs)在环境中的富集^[1-2].研究表明,Pt 化合物具有较高细胞毒性和致突变性^[3].PGEs 还是潜在的过敏源,能引发哮喘、胸闷、皮炎等疾病,甚至引起习惯性流产^[4-5].因此,PGEs 污染已成为环境科学研究的一个热点.

目前对 PGEs 的环境污染研究主要集中在对大气颗粒物、降尘、土壤、淤泥和水体的研究以及 PGEs 含量与交通流量的关系^[6-10].上海是我国特大型城市,人口密集、交通流量大,汽车尾气污染相对严重.自 2003 年新车实行机动车欧 II 排放标准(2008 年实行欧 III 标准),含 Pt、Pd、Rh 的三元催化转换器在上海机动车中使用日益广泛,PGEs 污染不容忽视.

道路降尘是城市环境中颗粒物的一种富集体,交通干道周边受汽车尾气排放出的 PGEs 影响更为明显.本研究对上海城区道路降尘中 PGEs 污染进行了考察,采用微波消解电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法,分析了上海市城区主要交通干道附近道路降尘中 Pt 的含量,为防治 PGEs 对城市环境的污染提供基础数据和理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验采集了上海城区 11 个行政区中不同交

收稿日期: 2009-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10775172);中国科学院知识创新工程项目(KJ CX3.SYW.N3)

* 责任作者, 研究员, lixiaolin@sinap.ac.cn

通干道附近的 20 个道路降尘样品.采样时间为 2008 年 1 月,1 个月内连续累积采集,采集高度约 3~5 米.

采样点位置如图 1 所示.采样点 3,4,7,9,13,16,18,19,20 为内环道路降尘点.其余为从中心城区通向城市外围的道路降尘点.所有样点均位于上海市建成区范围内,除 8 号样点外,其他样点都在中环以内.内环线附近采样点多数在高架桥附近.

上海市降尘监测采用国家统一制定的监测技术标准^[11],通过装有水溶液的集尘桶,收集空气中自然沉降的颗粒物(包括干沉降和湿沉降).

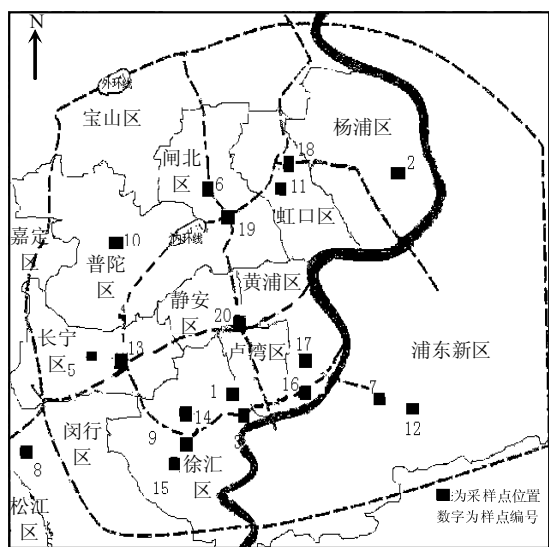


图 1 采样点位置示意

Fig.1 Sampling sites of road fall dust in Shanghai

1.2 样品处理

样品用少量水湿润桶壁,然后用淀帚将附着于桶壁的尘粒刷下,用水冲洗,使尘粒全部移入溶液中.将桶内溶液和尘粒全部或分次转入 1000mL 烧杯中,在电热板上蒸发,浓缩至 100mL 以下.冷却后用少量水将烧杯内溶液和尘粒分次全部转移到蒸发皿中.将蒸发皿置于 100℃ 恒温水浴锅上蒸干,后放入烘箱中于 105℃ 烘干,取出放在干燥器内,冷却至 25℃ 左右.在分析天平上称量.再烘 50min,再称量,直至恒重.存入样品袋中,置于干燥器中备用.

1.3 样品分析

1.3.1 仪器与试剂 X-7 型电感耦合等离子体质谱仪(美国热电公司);Ethos-320 高压密闭微波消解系统(Milestone 公司);A-10 型 Mili-Q 超纯水装置(美国 Millipore 公司);EH20A Plus 电热板(Lab Tech);HNO₃(67%)、HF(40%)、HCl(37%)均为超纯级;In、Ir 为内标(国家标准物质,1000mg/L);Pt、Hf 单元素标准溶液(国家标准物质,1000mg/L);BCR-723 PGEs 国际标准参考物质(欧盟联合研究中心标准物质测试研究所,比利时).整个实验过程中没有特别说明所用的酸均为高纯酸,水为超纯水.

1.3.2 分析步骤 称取样品于 PTFE 消解罐中,同时作消解空白.加入混酸(2mLH₂O+3mLHF+3mLHNO₃),进行微波消解.从室温升到 180℃ 约为 20min,保持 5min,再从 180℃ 升到 190℃,保持 10min.消解结束后冷却,取出样品.在电热板上蒸发至近干(约 3h).再加入混酸(1mL HNO₃+3mL HCl+4mL H₂O),进行二次微波消解.25min 内温度从室温升到 190℃,并在 190℃ 保持 20min.消解结束后冷却,取出样品.在电热板上蒸发近干后,加 1mL HCl 再蒸发近干,重复 3 次.最后用 0.8mol/L HCl 定容到 10mL.对 X-7 型电感耦合等离子体质谱仪工作参数优化后,用 In 和 Ir 的混合内标进行测定.

1.4 质量保证

实验采用 PGEs 国际标准参考物质 BCR-723^[12],验证分析方法的准确性.

¹⁷⁹Hf 在离子化过程中产生的复合离子 ¹⁷⁹Hf¹⁶O,其 *m/z* 与 ¹⁹⁵Pt 的 *m/z* 相同,¹⁷⁹Hf¹⁶O 和 ¹⁹⁵Pt 产生谱峰重叠,因此 Hf 是 Pt 元素测定的谱干扰元素^[4].采用数学校正法来消除 Hf 的干扰^[13],具体计算公式如下:

$$C_{Pt} = C_{Pt,s} - C_{Hf,s} \cdot R_{HfO/Hf} \quad (1)$$

式中: C_{Pt} 表示样品中 Pt 的真实浓度; $C_{Pt,s}$ 表示测得的样品中 Pt 浓度; $C_{Hf,s}$ 表示样品中 Hf 的浓度; $R_{HfO/Hf}$ 表示样品中 HfO 与 Hf 的比值.数学校正法能很好地消除 Hf 带来的干扰.BCR-723 中 Pt 测量平均值为 78.9ng/g($n=6$),标准值为(81.3±3.3)ng/g,测量值在标准值的误差范围内,说明实

验所用分析方法是可靠的.

2 结果与讨论

2.1 三元催化转化装置对颗粒物中 Pt 的影响

三元催化转换器主要是将 Pt、Pd、Rh 卤化物的其中 1 种或几种通过高温还原成高效催化性能的 PGEs 喷涂在载体 Al₂O₃ 上^[1],构成催化转换器的主体,Pt 是使用最多的一种催化剂.当发动机运转时,CO、碳氢化合物(HC)和氮氧化合物(NO_x)3 种气体通过三元催化转换器中的催化剂,活性增强,进行氧化—还原反应,其中 CO 在高温下氧化成无色无毒的 CO₂ 气体,HC 在高温下氧化成 H₂O 和 CO₂,NO_x 还原成 N₂ 和 O₂,变成无害气体,使排气得以净化.在净化尾气同时,由于高温、化学反应、机械摩擦等原因,作为催化剂的 Pt 会随尾气颗粒物排放出来,形成含 Pt 颗粒物.

2.2 富集因子

富集因子(EF)是表示元素富集程度、定量评价污染程度和来源的一个重要指标,能消除采样、分析等带来的影响.其计算公式如下^[14]:

$$EF = \frac{(C_i / C_n)_{\text{样品}}}{(C_i / C_n)_{\text{地壳}}}$$

(2)

式中: C_i、C_n 分别表示被测元素和参考元素的含量.

考虑到 Al₂O₃ 是三元催化转换器中 PGEs 的载体,Pt 是附着在微米级的 Al₂O₃ 颗粒上进入环境中的,Al 做参比元素受人为因素的影响较大.实验选取 Ti 为参比元素.Pt 和 Ti 在我国东部地壳中的含量分别为 0.40,3.03×10⁶ ng/g^[15].

根据 TORFS 的判断准则^[16],如果某个元素 EF>10,说明颗粒物中该元素有明显富集,其主要来源为人为污染.从表 1 中可以看出,各采样点的 Pt 元素的 EF 均>10,说明其均受到了不同程度的人为污染.研究表明^[17],汽车尾气中排放出来的 Pt 占环境中 Pt 总量的 50%以上.

2.3 降尘 Pt 含量及与交通流量关系

研究表明^[6,18],影响 PGEs 在街道降尘中浓度的主要因素有交通流量、地质条件、环状交叉路口的类型等,其中起决定性作用的是交通流量.

根据有关调查数据分析,上海市各交通干道

的车流量空间分布并不均衡,所以 Pt 在各点的含量也不尽相同.由表 1 可见,降尘中 Pt 含量范围为 6.2~318.4ng/g.采样点 4,7,9,11,13,16,17,18,19,20 位于上海市区内环线附近,后 6 个采样点附近有高架桥或立交桥,其 Pt 含量明显于其他采样点(表 1).如位于立交桥附近的样点 18,其 Pt 含量达 43.9ng/g.

表 1 Pt 含量分析结果
Table 1 Analytical results of platinum

样品编号	采样点位置	Pt 含量(ng/g)	Ti 含量(μg/g)	EF
1	卢湾区打浦路	6.2	2530	18.8
2	杨浦区杨树浦路	7.6	2465	23.7
3	卢湾区中山南一路	9.3	3247	22.0
4	普陀区中山北路	9.4	2170	33.2
5	长宁区天山路	11.2	2801	30.7
6	闸北区共和新路	12.9	2886	34.3
7	浦东新区龙阳路	13.9	3494	30.5
8	闵行区七莘路	16.1	3128	39.5
9	徐汇区中山西路	16.4	2891	43.5
10	普陀区武宁路	16.8	3453	37.3
11	虹口区大连西路	18.8	2835	50.9
12	浦东区沪南公路	23.7	3392	53.6
13	长宁区中山西路	24.7	2847	66.6
14	徐汇区康平路	25.6	2713	72.4
15	徐汇区沪闵路	28.2	2878	75.2
16	黄浦区中山南路	29.1	3298	67.7
17	黄浦区西藏南路	40.2	3462	89.1
18	虹口区中山北二路	43.9	2356	143.0
19	闸北区中山北路	72.8	2659	210.1
20	静安区北京路	318.4	2351	1039.4

据报道,上海市内环以内的南北高架桥和延安高架桥车流量最高^[19].本实验结果表明,内环以内降尘 Pt 含量明显高于其他地方.位于延安高架桥附近的 13 号样点及位于南北高架桥附近的 17,19,20 号样点的降尘样品 Pt 含量明显高于其他地方.样点 20 处于南北高架和延安高架的交叉路口附近,车流量更大,此处降尘中 Pt 含量达 318.4ng/g.

2.4 上海道路降尘中 Pt 含量与其他城市的比较

由于我国使用三元催化转换器的时间较短,PGEs 的环境污染近年来才引起关注.杨永兴等^[9]对上海大气可吸入颗粒物中 Pt 元素的污染状况与特征的研究结果表明,上海市大气中 Pt 元素的

污染是明显的,三元催化转换器是上海大气 Pt 污染的来源. WANG 等^[10]对徐州城市路旁表层土壤中的 Pt 和 Pd 的研究结果表明,路旁表层土壤中的 Pt 和 Pd 主要来自汽车尾气排放. WANG 等^[20]研究了北京市高速环线路旁道路降尘(直接从地面采样)中 Pt、Pd、Rh 的分布,结果显示 Pt、Pd、Rh 的污染十分显著.

与国外其他城市相比较(表 2),上海城市降尘 Pt 浓度处于较低水平.

表 2 与其他城市道路降尘中 Pt 含量比较

Table 2 Comparison of Pt concentrations of road dust

城市	范围(ng/g)	平均值(ng/g)	文献
设菲尔德(英国)	27~408	146	[21]
北京(中国)	3.96~356.3	97.16	[19]
奥卢(芬兰)	-	71.9	[22]
比亚维斯托克(波兰)	34.2~110.9	101.9	[8]
珀斯(澳大利亚)	30~420	53.84	[17]
卡尔斯鲁厄(德国)	100~300	-	[23]
马德里(西班牙)	31~2252	317	[7]
伦敦(英国)	101.6~764.2	-	[24]
上海(中国)	6.2~381.4	37.3	本研究

注：“-”为未提供数据

表 2 中,WANG 等^[20]报道的北京市不同交通流量地区 Pt 浓度为 3.96~356.3ng/g,与本实验测得的 Pt 含量接近,但北京地区道路降尘中 Pt 平均含量为 97.6 ng/g,明显高于上海.北京比上海早实行欧 II 标准,且北京机动车数量已经超过了 300 万辆,上海机动车数量在 200 万辆左右,因此北京的机动车尾气排放明显大于上海.同欧美国家城市相比,上海城市降尘 Pt 污染程度明显较低(表 2).如在英国的 Sheffield 道路降尘中 Pt 含量为 146ng/g,远比上海要高^[21].

2.5 道路降尘和大气 PM₁₀ 中 Pt 含量的比较

机动车尾气排放的含 Pt 颗粒物除一部分随降尘沉降外,还有一部分会滞留在空气中.杨永兴等^[9]的研究结果表明,上海市 PM₁₀ 中 Pt 的平均含量为 21.8ng/g,远低于本研究测得的上海城区道路降尘中 Pt 平均含量 37.3ng/g.这表明在城市环境中降尘可能是 PGEs 污染的最主要媒介,街道路面可能是 PGEs 污染的主要场所.由于下雨,

PGEs 污染物又会随降尘进入土壤和水体中沉淀富集.同 PM₁₀ 相比,降尘中含有较多的粗颗粒.上海道路降尘中 Pt 含量高于 PM₁₀,提示机动车尾气排放的 Pt 可能主要富集在较粗的颗粒中.国外机动车排放实验表明^[1],汽车尾气排放的含 Pt 颗粒物,粒径大于 10μm 的约占 60%~67%,粒径在 3.1μm~10μm 的约占 21%,粒径小于 3.1μm 的约占 13%.这个与本研究结果是吻合的.

2.6 上海中心城区降尘中 Pt 总量估计

上海将外环线以内的 610km²划为中心城区.根据实测结果,2008 年 1 月,中心城区的平均降尘量为 9.1t/(km²·月),则 1 月份的降尘总量为 5551t.根据实验,测得中心城区降尘中 Pt 平均含量为 37.3ng/g,则 Pt 的总沉降量为 2071g.

3 结论

3.1 降尘中 Pt 的含量和车流量有着密切的关系.车流量越大,降尘中 Pt 含量越高.

3.2 与欧美国家相比,上海市区道路降尘中 Pt 污染相对较轻.

3.3 道路降尘中 Pt 含量高于 PM₁₀,提示机动车尾气排放的 Pt 可能主要富集在粗颗粒中.

参考文献:

[1] Ravindra K, Bencs1 L, Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk [J]. Science of the Total Environment, 2004,318:1~43.

[2] Leopold K, Maier M, Weber S, et al. Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash [J]. Environmental Pollution, 2008,156:341~347.

[3] Nischwitz V, Michalke B, Kettrup A. Investigations on extraction procedures for Pt species from spiked road dust samples using HPLC-ICP-MS detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2004,521: 87~98.

[4] Bencs1 L, Ravindra K, Van Grieken R. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003,58:1723~1755.

[5] Elisabeth R, Stephan H, Gerhard S, et al. Ultra-trace analysis of platinum in human tissue samples [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2005,382:1500~1506.

[6] Prichard H M, Sampson J, Jackson M. A further discussion of the factors controlling the distribution of Pt, Pd, Rh and Au in road

- dust, gullies, road sweeper and gully flusher sediment in the city of Sheffield, UK [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407:1715-1725.
- [7] Gómez B, Gómez M, Sanchez J L, et al. Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust [J]. *Science of the Total Environment*, 2001,269:131-144.
- [8] Les'niewska B A, Godlewska Z B, Bocca 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*, 2004,321:93-104.
- [9] 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.
- [10] Wang X, Sun C. Pt and Pd concentrations and source in urban roadside soils from Xuzhou [J]. *China Environ. Geol.*, 2009,56: 1129-1133.
- [11] GB/T 15265 环境空气降尘的测定-重量法 [S].
- [12] Sutherland R A. Platinum-group element concentrations in BCR-723: A quantitative review of published analyses [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007,582:201-207.
- [13] Rauch S, Hemond H F, Peucker E B, et al. Platinum-group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005,39(24):9464-947.
- [14] Kyllönen K, Karlsson V, Ruoho Airola T. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland [J]. *Science of the Total Environment*, 2009,407:2260-2269.
- [15] 鄢明才,迟清华,顾铁新,等.中国东部上地壳化学组成. [J]. *中国科学(D 辑)*, 1997,27(3):193-199.
- [16] Torfs K, Van Grieken R. Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the mediterranean coast [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 15(31):2179-2192.
- [17] Cobelo G A, Turne A, Millward G E. Fractionation and reactivity of platinum group elements during estuarine mixing [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008,42(4):1096-1101.
- [18] 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*, 2003,317:121-135.
- [19] 上海市政府.上海道路交通状况首次全面公布 高架拥挤状况略微加剧. [N/OL]. 2006-4-6. <http://www.shanghai.gov.cn/shanghai/node2314/node2315/node4411/userobject21ai151024.html>.
- [20] Wang J, Zhu R H, Shi Y Z. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area, China [J]. *Environmental Sciences*, 2007,19:29-34.
- [21] 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]. *Science of the Total Environment*, 2007,385:117-131.
- [22] Niemelä M, Perämäki P, Piispanen J, et al. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004,521:137-142.
- [23] Fliegel D, Berner Z, Eckhardt D, et al. New data on the mobility of Pt emitted from catalytic converters [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004,379:131-136.
- [24] Ward N I, Dudding L M. Platinum emissions and levels in motorway dust samples: influence of traffic characteristics [J]. *Science of the Total Environment*, 2004,334-335:457-463.

作者简介: 朱 燕(1983-),女,江苏南通人,中国科学院上海应用物理研究所硕士研究生,主要从事街道灰尘中铂族元素分析研究。

活性炭、杏壳和胡桃壳炭对废水中苯酚的吸附去除率比较

吸附是一个较为有效的、先进的水处理技术.考虑到环境和健康的因素,必须去除工业废水中的有毒物质苯酚.研究人员分别采用实验室级活性炭(ACL)、杏仁壳炭(ASC)以及胡桃壳炭(WSC)作为吸附剂去除苯酚,测试 ASC 和 WSC 混合后对苯酚的去除效果,并与 ACL 的去除效果进行对比.研究通过 1 组平衡吸附试验获得吸附等值线,主要的影响因素包括吸附剂的使用量、PH 值、苯酚的初始浓度以及吸附时间.实验结果显示,ACL、ASC 和 WSC 对污水中苯酚的最大去除率分别为 99.87%、91.36%和 78.17%,对工业废水中苯酚的去除率分别为 99.71%、85.54%和 65.49%.