

交通源重金属污染研究进展

邵莉¹, 肖化云², 吴代赦¹, 唐从国²

(1. 南昌大学环境与化学工程学院, 南昌 330031;

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要:随着我国经济社会、高速公路的飞速发展,居民人均拥有汽车及机动车保有量都大大增加了,研究交通源重金属污染显得越来越重要。本文介绍了交通源重金属的来源,对交通源重金属的排放量及影响因素、公路旁各环境介质中的重金属、重金属的形态和生物有效性、重金属对人体健康的影响进行了综述。为交通源重金属污染的研究提供了一定的思路。

关键词:交通源重金属;排放量;形态;生物有效性;健康影响

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2012)03-0445-15

近年来,随着我国高速公路的迅速发展、汽车保有量急剧增加,交通源重金属引起的大气、土壤和农作物的污染成为人们关注的热点。大气颗粒物中的重金属污染物具有不可降解性,它通过干湿沉降可转移到地表土壤和地表水体中,并通过一定的生物化学作用,转移到动植物体内^[1-9],导致各种人体机能障碍,造成人体内免疫调节失衡,毒害神经系统^[10-15]。研究交通源重金属污染特征显得越来越重要。

北京市公园道路粉尘、表层土壤、公路附近绿化地土壤铅、铜、锌含量超过北京市土壤背景值^[16,17]。李波等^[18]采集沪宁高速公路两侧土壤及小麦样品进行重金属污染监测,结果表明,沪宁高速公路两侧距路肩250m范围内土壤和小麦已受不同程度铅污染。

高浓度的铂族元素浓度在大气颗粒物^[19,20]、道路灰尘^[21,22]、路旁土壤^[23,24]、河流沉积物^[25]、污水管淤泥^[26]、路旁植被^[27]、大型无脊椎动物^[28]、职业人群^[29],甚至格陵兰岛积雪^[30]中被检测出来;而且有证据表明铂族元素在环境中的化学活性和生物活性均比预期高^[31]。Gómez等^[32]的研究表明欧盟一些城市大气中的铂族元素浓度在过去15年内增加

了2个数量级以上,且在不远的将来还会更高;Djingova等^[27]研究了德国高速公路两旁植被中的铂族元素含量,结果表明铂族元素含量比引入机动车催化转换器前增长了近200倍;Barbante等^[30]对比研究了格陵兰岛近代积雪和古代冰芯中的铂族元素浓度值,发现20世纪90年代中期积雪中铂族元素浓度大约是7000年前冰芯中的40~120倍,这一研究成果表明:铂族元素浓度值在这样一个远离人类聚居的高海拔地区的急剧增长说明由机动车催化转换器所产生的铂族元素污染的规模之巨大和影响范围之宽广。

1 交通源重金属来源

交通源重金属主要来源于汽油、润滑油的燃烧,汽车轮胎、刹车里衬的机械磨损,汽车尾气催化转换器的老化磨损等。常见的来自于交通源的重金属主要有铜、锌、镉、锑、钡、镍、铅、钒、钼和锰。另外,在大气、水、土壤和植物中也检测出来来自于汽车尾气催化转换器的铂、钯、铑。

Sternbeck等^[33]通过研究隧道中大气颗粒物中重金属浓度,认为铜、锌、镉、锑、钡和铅这几种金属主要来源于交通。Harrison等^[34]研究了路边环境

收稿日期:2011-10-11;改回日期:2012-03-18

基金项目:国家自然科学基金(40573006)。

第一作者简介:邵莉(1978—),女,讲师,硕士,主要从事大气环境化学研究。E-mail: shaoli@ncu.edu.cn.

中一些痕量元素的粒径分布情况,PM10中锰、铜、锌、钼、钡和铅与NOX相关性较好,证明了这几种重金属主要来源于交通活动。

Ely等^[35]发现美国公路两侧土壤中的铂、铈和钡与由交通污染产生的镍、铜、锌和铅等重金属元素之间有很好的相关性,而与土壤中其它的痕量元素没有相关性。Riga-Karandinos等^[36]研究了希腊大雅典地区四种类型(城区、郊区、农村和高速公路旁)表层土壤(0~5 cm)中铂族元素的浓度,结果表明高速公路旁和城区土壤中铂族元素浓度值远远超过背景值,铂/钡比值平均值为1.2,与已知催化转换器的铂/钡比值(1~2.5)^[37]一致,说明土壤中铂族元素的共同源为机动车催化转换器。Eckhardt和Schfer^[38]统计分析显示铂、铈和钡的相关性很好($R > 0.97$),说明它们具有相同的来源—交通源。

1) 锌

交通活动产生的锌主要有几种来源:轮胎添加剂、润滑油添加剂、金属腐蚀。氧化锌是汽车轮胎的重要添加剂,可以改善橡胶与钢丝的粘合性能,提高橡胶的热传导性能,阻止霉菌生物或紫外线对橡胶的侵蚀。在汽车的润滑油中会添加含锌的化合物(如锌的羧酸盐、磺酸盐),作为抗氧化剂、清洁剂和分散剂^[39, 40]。轮胎和润滑油是交通活动释放锌的主要来源。另外,润滑油在高温下与空气接触氧化后形成的有机酸、醇、酮和醛等有机物会腐蚀金属,释放出锌、铜、镉、镍、铜和钼^[16, 39]。

2) 铅

自从开始使用无铅汽油后,大气中铅的浓度明显下降^[41],但在道路两侧的大气、灰尘、土壤中仍然可以监测到铅。这是因为铅与土壤和沉积物亲和性很好,不易迁移^[42],以前使用含铅汽油时沉降在土壤表面的颗粒物会再次悬浮起来,使得大气颗粒物中铅污染会持续下去,公路交通造成的土壤铅污染仍会在相当一段时间内持续下去。汽车轮轴轴承摩擦、制动衬面摩擦还会释放出铅^[43]。

3) 锰

道路两侧大气颗粒物中的锰主要来源于汽油中添加的锰基抗爆剂。我国1999年12月28日颁发了《车用无铅汽油GB17930-1999》国家标准,该标准中明确规定只允许使用以甲基环戊二烯三羰基锰(简称MMT)形态存在的锰基抗爆剂,我国自2000年1月1日起全国实现车用汽油无铅化。MMT代替用作汽油抗爆剂。MMT是无铅汽油燃油成分之

一,作为添加剂可以有效增加辛烷值,提高汽油燃烧率;同时作为燃烧氧化剂,可减少一氧化碳和其他有害物质的排放。Loranger^[41]比较了加拿大蒙特利尔市交通流量不同的几个地点的总悬浮颗粒物(TSP)中的锰和铅从1981年到1992的浓度变化,加拿大从1976年开始使用MMT,直到1990年MMT完全取代含铅抗爆剂,锰的浓度从1981年到1991年每年增长约10%,铅的浓度每年下降约30%。

4) 铜、铈、钡

交通活动产生的铜、铈、钡主要来源于制动板的磨损^[40, 44]。也就意味着重型车释放的铜、铈、钡比轻型车多^[33]。在汽车制动系统中,铜基摩擦片越来越多取代石棉摩擦块,铜、铈和钡是制动衬面的成分(5%~20%铜,1%~5%铈,15%钡)^[41, 44, 45]。铜可以控制热传递,铈(Sb₂S₃)作为润滑剂添加到制动片中用来减少抖动,硫酸钡可以增加刹车片的密度。另外,Sb₂O₃在橡胶的硫化过程中做为阻燃剂^[46]。在润滑油(尤其是柴油机)中添加钡的化合物,作为清洁剂、抗氧化剂、阻蚀剂;在柴油中添加钡的化合物,作为阻燃抑烟剂^[47]。

Sternbeck^[33]认为交通源重金属(铜、锌、镉、铈、钡和铅)主要来源于汽车磨损,而不是燃料燃烧。刹车片磨损被认为是铜、铈和钡的主要来源。

5) 镉

镉在公路两侧大气颗粒物中浓度低于铜。镉盐主要作为含锌添加剂的杂质存在于汽车轮胎^[18, 43, 46, 48-50]和润滑油中^[51],金属被腐蚀后也会释放出镉^[39-41]。

6) 镍

Johansson^[46]、Allen等^[52]认为道路两侧大气中的镍80%以上来自于汽车尾气,90%以上的铅来自于汽车尾气。润滑油在高温下与空气接触氧化后形成的有机酸、醇、酮和醛等有机物会腐蚀金属,释放出锌、铜、镉、镍、铜和钼^[39]。Yasir Faiz^[48]认为油泵的磨损也会释放出镍。

7) 铂族元素

汽车尾气催化转化器由一个金属外壳,一个网底架和一个催化层(一般含有0.08%的铂,0.04%的钡和0.005%~0.007%的铈^[53]组成,可除去HC、CO和NO_x三种主要污染物质的90%(所谓三元是指除去这三种化合物时所发生的化学反应)。当废气经过净化器时,铂和钡催化剂就会促使HC

与 CO 氧化生成水蒸汽和二氧化碳;铈催化剂会促使 NO_x 还原为氮气和氧气^[54]。

催化剂是催化转化器的核心部分,由主催化剂、助催化剂组成,贵金属如铂、钯、铑常作为主催化剂,铈、钡、锆和镧常作为助催化剂。

温度很高的汽车尾气通过催化转换器时,会使催化转换器表层的催化剂薄层老化和磨损,从而导致铂族元素向环境大量排放。另外还有一些因素,诸如催化转换器过热,操作不当,剧烈磕碰以及使用含铅、硅、磷的润滑油或添加剂等都会导致铂族元素排放量的成倍增长^[31]。

由于机动车催化转换器机械磨损或热变形等因素,铂族元素主要以毫米级铝氧化物颗粒为载体,以纳米级铂族元素金属或氧化物微粒(铂>95%,钯>85%,铑>90%)向环境释放^[55, 56]。62%~67%颗粒的直径>10 mm,21%的颗粒的直径在 3.1~10 mm 范围内,13%的颗粒的直径<3.1 mm^[37]。

2 交通源重金属排放量及影响因素

交通源释放重金属的量与机动车组成(轻型车、重型车)、车流量、行驶状况(加速、刹车、车速)等有关,还与燃料、润滑油中添加成分有关。Sternbeck 等^[33]估算了交通源重金属的释放因子,见表 1。

Michigan^[57]究表明,在高、中、低车流量(日车流量分别为:大于 20000,8000 至 20000,小于 8000)地带,沿线土壤铅含量均值分别高达 320 μg·g⁻¹, 320 μg·g⁻¹, 250 μg·g⁻¹,在距公路两侧 50~70 m 内是被污染的主要范围。

Laschober^[58]对重型车和轻型车释放量进行比较,重型车释放量是轻型车的 5~6 倍。Trang

^[59]比较了不同路况处重金属释放量的大小。高速公路车速最快,尾气多,磨损重,重金属释放量最大;其次是环形路口,然后是市区。车速与重金属释放量相关系数可以达到 0.94。

在环岛、红绿灯及交叉路口处,由于汽车频繁的刹车、启动,汽车尾气和磨损(轮胎、刹车板)增加,释放的重金属也大大增加^[40, 46]。当气温较高时,轮胎磨损会更严重,释放的锌会更多^[60]。在堵车、停车启动频繁的地方(比如环岛、城市交通主干道),重金属,尤其是铅、铜、锌释放量会增加,这可能是因为铅、铜、锌主要来源于磨损(轮胎、刹车板)。

据最近可靠的研究成果对机动车催化转换器铂族元素排放因子的估计,铂的排放量为 65~180 ng·km⁻¹^[22],按全球约 5 亿辆安装了催化转换器的汽车,每辆车的平均行驶里程为 15000 km·a⁻¹,可粗略估算出每年由机动车催化转换器排放的铂大约为 0.5~1.4 t·a⁻¹^[28]。尽管机动车催化转换器所释放铂族元素的绝对量比其它由道路交通产生的重金属,如含铅汽油燃烧释放的铅的量要低得多,但与其在地壳中的自然丰度(背景值)相比却显得非常高^[63]。

机动车催化转换器排放铂族元素的速度受机动车的行驶速度、引擎类型、催化转换器的类型和年龄以及燃料添加剂等因素的影响^[35]。在机动车刚刚启动时,含铂、钯、铑的催化转化器颗粒会被大量释放出来^[65]。1977 年的一项研究结果显示在高速公路上行驶的汽车排放铂的速率为 0.19 μg·km⁻¹^[66],而 1992 年的研究结果^[55]比 1977 年的少了 10~100 倍。Artelt 等^[37]发现根据操作条件和催化转换器年龄的不同,机动车排放铂族元素的速率介于 0.009~0.124 μg·km⁻¹之间。柴油车释放

表 1 不同重金属的排放因子

Table 1 Average emission factors of different traffic-related heavy metals μg·veh⁻¹·km⁻¹

金属	Christer Johansson ^[46] , 2009	Sternbeck ^[33] , 2002	Laschober ^[58] , 2004	Valiulis ^[61] , 2002	Westerlund ^[62] , 2001	Allen ^[52] , 2001
Zn	260	205	34.2	114	350	1.7
Cu	542	172	30.2	98	1317	/
Pb	41	36.9	9.5	19	187	/
Mn	110	/	/	/	/	/
Sb	144	31.8	/	/	/	/
Cr	41	/	/	/	/	/
Cd	/	0.289	/	/	/	/
Ba	/	136	/	/	/	/
Ni	6.5	/	1.8	/	/	/

铂族元素的速度是汽油车的 10 到 100 倍^[67]。Palacios 等^[22]对轻型汽车新的汽油型催化剂的引擎测试研究表明,其排放铂,钯和铑的平均速率分别为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$, $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 和 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$; 对相应老化的催化剂的测试表明铂,钯和铑的排放速率分别下降了 13, 16 和 26 倍。机动车在城区的行驶速度通常都比较低, Helmers 和 Küemmerer^[63]测定的铂的排放速率为 $0.065 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$; 这个数值远远低于 Zereini 等^[64]测定的 $0.270 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 。显然由于在实验室进行的测试与机动车真实行驶条件之间的差异导致了对机动车排放铂族元素速率的准确测定非常困难^[54]。但研究结果都表明机动车高速行驶和催化转换器过热都会加速铂族元素的排放速率^[37]。

3 公路旁各环境介质中的重金属

公路旁大气颗粒物、道路灰尘、路边表层土壤中重金属的浓度见表 2。由表 2 可见不同地点, 交通状况不同, 重金属浓度差异较大。Thorton^[68]在 1991 年测定的伦敦道路灰尘中铅的含量很高, 这主要是因为使用含铅汽油。

Chen 等^[70]测得北京市路边土壤中重金属浓度锌最高, 其次是铬、铅、铜、镍、镉; 道路灰尘^[48, 60]、大气颗粒物^[33, 74]中重金属浓度排序也有着类似特征。

3.1 气溶胶中重金属

Tomoaki^[75]实验结果表明, 北京市总悬浮颗粒物中重金属浓度是日本东京的 1.7~21.8 倍。Pas-

tuska^[76]测定了波兰南部某城市十字路口 PM_{10} 中与 $\text{PM}_{2.5}$ 中 7 种重金属 (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb) 浓度, 并与背景值比较。 PM_{10} 中重金属浓度大约是背景值的十倍, $\text{PM}_{2.5}$ 大约为 2 到 3 倍。Slezakova^[77]研究了葡萄牙路边气溶胶中 17 种重金属浓度, PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属浓度约为背景值的 3~44 倍和 3~27 倍。

Zereini^[78]等研究表明, 除了 Co、V、Ce 和 Mn, 路边大气颗粒物中 Pb、Cd、Ni、Zn、As、Sb、Cu 和 Cr 的浓度都远高于背景值; 虽然铂族元素的浓度远低于其它金属, 但铂族元素和铈的富集程度最高, 比如铈在主要道路旁的富集因子达到 1500。

大气颗粒物中铂族元素的浓度很低, 分析比较困难, 这限制了对大气颗粒物中铂族元素的研究。在汽车装配尾气净化器之前, 大气中铂族元素的浓度低于检测限 ($0.05\sim 1 \text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[55, 79]。之后在德国的研究表明, 在 1991~1992 年间城区大气铂的浓度为 $0.02\sim 5.1 \text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 而在高速公路上空大气铂浓度达到 $30 \text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[19]。Zereini^[80]等研究发现大气中铂和铑的含量在十年内 (1988~1999) 分别增加了 46 和 27 倍; 尽管钯催化剂的使用量在 1997 年时比铂和铑催化剂少的多, 但大气中钯的浓度已经与 20 世纪 90 年代初铂的浓度相当了。

3.2 道路灰尘、土壤和植物中重金属

在过去十年中道路灰尘的组成发生了剧烈地变化, 道路灰尘反映了近期交通污染物排放强度; 具体来说, 是铅的浓度大幅减少而同时铂、铑和钯的浓度

表 2 公路旁大气颗粒物、道路灰尘、路边表层土壤中重金属浓度

Table 2 The concentrations of heavy metals in different roadside environmental media

重金属	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Mn	Sb
大气 (ng/m^3)								
Birmingham, UK, 2003 ^[34]	0.5	12	2.5	27	29	13	6.4	
Gothenburg, Sweden, 2002 ^[33]	1.0	417		104	542	312	171	75
道路灰尘 (mg/kg)								
Istanbul, Turkey, 2004 ^[69]	1.9	208		212	527		398	
Thessaloniki, Greece, 2009 ^[25]	4	269		207	463		192	
Hong Kong, 2001 ^[60]	3.7	173		181	1450			
London, 1991 ^[68]	4.2	115		1354	513			
Islamabad, Pakistan, 2009 ^[48]	5.0	52	23	104	116			
土壤 (mg/kg 干土壤)								
Istanbul, Turkey, 2004 ^[69]	2.3	122.3	30	185.8	593		397	397
Beijing, 2010 ^[70]	0.2	29	26	35	92			
Ireland, 2010 ^[71]		16	22	40	81			
Saudi Arabia, 2009 ^[72]			46	47	222			
Kampala City, Uganda, 2006 ^[73]	1.1			45	140			
Islamabad, Pakistan, 2009 ^[48]	5.9	25	32	62	91			

开始增加到可检测范围并呈现稳定增加的态势^[26]。

土耳其伊斯坦布尔高速公路道路灰尘中铅、铜、锌和镉的浓度超过了对应背景土壤中的最大值,已经产生污染^[69]。香港城市土壤及道路灰尘中的镉、铜、铅和锌都增加了,尤其是镉和铅的富集更为明显,道路灰尘中重金属浓度比土壤中更高^[60]。伊斯兰堡高速公路道路灰尘中重金属污染指数由高到低依次为:铜、铅、锌、镉和镍,镉和镍污染指数处于低水平,铅、锌和铜的污染指数中等^[48]。

公路交通引起的土壤植物环境系统中的重金属污染日趋严重,也成为了热点问题。重金属通过叶片气孔或叶片损伤部位被植物体吸收,在土壤中的迁移造成农作物污染,进而会通过食物链的作用对人产生巨大的潜在危害。

公路两侧土壤已受到不同程度的重金属污染^[18, 81-83],路旁农作物也受到重金属污染^[82, 84]。沪宁高速公路两侧的小麦和稻米已受到一定程度重金属污染,主要以铅污染为主,部分路段镉超标^[18, 85, 86]。宁连高速两侧土壤已受铅、铜和镍污染,小麦铅污染严重^[85]。公路旁茶叶也受到了铅污染^[87]。崇明岛公路两侧蔬菜样品中Pb、Cd超标^[88, 89]。沈大高速公路旁粮食和水果已受到不同程度的铅镉污染^[90]。绥满公路两侧土壤也以镉污染为主,Zn, Cu, Pb, As为轻度污染^[91]。郑汴公路两侧土壤重金属含量明显高于背景值,土壤Cd、Pb和Zn污染。郑汴公路两侧的小麦已经发生不同程度的重金属污染,Pb的污染最为严重,Cu污染次之,Cd、Cr污染较轻,Zn没有发生污染^[92]。据Erel^[93]估计,Pb在土壤的残留时间超过100年。虽然现在世界上许多国家都使用无铅汽油,但土壤中已积累的Pb将长期影响公路两侧土壤环境以及植物。

土壤和植物中的重金属含量与距离路边的距离呈显著负相关,污染主要集中在公路两侧20 m范围内^[94-96],但公路重金属污染对公路两侧农田土壤—农作物的影响范围可达200 m^[18, 81, 82, 84, 92, 94-96]。

Hodge和Stallard^[97]发现:交通量很大的街道及高速路路边植物叶片上收集的灰尘中铂和钯的浓度是最大的,甚至可以接近1和0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Zereini和Zientek^[98]用石墨炉原子吸收法测定了德国土壤中的铂、钯和钯的含量,平均值分别为10 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Schäfer和Puchelt^[23]研究了德国西南部高速公路、公路和城区街道

两侧土壤中铂、钯和钯的浓度和分布模式;结果显示所有表层土壤(0~2 cm)样品中的铂族元素浓度均远远大于其自然背景值,铂的浓度从几百 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 到距公路边缘20 m处达到背景值几 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;钯和钯的最大浓度分别为35 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和10 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;另外,在格棱兰岛和阿尔卑斯山脉的雪样中检测出铂、钯和钯的浓度从1975年以来已经增加了近40倍、120倍和80倍^[30, 99, 100],研究成果说明在北半球通过对流层存在一个大规模的铂族元素的扩散和污染,而这又与机动车催化转换器在全球的应用直接相关。在污染严重的墨西哥城,交通繁忙地区土壤中铂族元素的浓度超过其自然背景值2个数量级,且与交通强度密切相关^[38]。意大利巴勒莫城中和周边地区松针中的铂和钯的浓度比其地壳背景值高2个数量级^[100]。

国内在这方面也开展了一些研究工作。韩华云等^[101]用石墨炉原子吸收法测定了郑州市大气飘尘中钯的含量,结果为 $1.35\times 10^{-4}\sim 1.41\times 10^{-4}\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;Kan和Tanner^[102]用DRC-ICP-MS法测定了香港道路灰尘中的铂含量,结果显示尘土中铂含量与道路的交通强度呈明显正相关关系;施燕支等^[103]用ICP-MS法测定了北京地区环境尘土中铂族元素的含量。

4 交通源重金属的生物累积

蔬菜对重金属的吸收量表现出复杂的交互作用,蔬菜营养品质指标也表现出清洁区优于路边地区;吴双桃等^[104]研究表明,公路两侧蔬菜地土壤以镉污染为主,铅是蔬菜中的主要污染元素,蔬菜对铅的富集规律是叶菜类>茄果类>瓜菜类>根茎类。许炼烽等^[105]研究蔬菜中重金属残留时发现,蔬菜中各元素的残留水平:Pb>Hg>Zn>Cd>Cr>As>Cu,而各类蔬菜的残留顺序为叶菜类>根菜类>果菜类,其中受污染较严重的菠菜、芹菜和白菜等铅、锌的超标率都为100%。

由于无机及有机胶体对阳离子的吸附、代换、络合及生物作用的结果,大部分被固定在耕作层中,一般很少迁移至40 cm以下^[106]。重金属在土壤中的迁移受到作物吸收的影响,会向作物根部迁移,从而表现出作物根际土壤中的重金属含量较高,造成农作物污染,进而会通过食物链的作用对人产生巨大的潜在危害。

铂族元素对暴露在其中的动植物以及人类自身

的影响目前还知道的非常少。传统生物监测方法直接研究植物表面沉降的铂,而不是真正的植物吸收^[3]。这种方法的研究结果受天气条件的影响特别大,特别是不可避免的降水冲刷^[63]。还有一些用铂营养液或培养基来种植植物以研究铂的植物吸收,研究结果显示这些贵金属能进入植物体的不同器官,吸收铂的强弱为根>茎>叶^[4]。Schäfer等^[31]的研究表明铂族元素从污染土壤到植被有一个可量测的转移,根据 Sauerbeck^[5]对转换系数(植物体内某元素与土壤中该元素的浓度比)的定义,铂、铑和钯的生物活性介于不活动~中等活动元素范围内,如铜(很稳定:Pb, Cr, Hg,中等活动性:Cu, Ni,活动性好可植物利用:Zn, Cd),相对大小为钯>铂>铑,钯在不同植物体内的的转化系数大约 0.1~0.5,铂转化系数范围大约 0.01~0.1,铑转化系数范围大约为 0.01~0.05,因此钯为铂族元素中生物有效性最高的元素。Djingova等^[27]报道了德国高速公路沿岸蒲公英、车前草、黑麦草、苔藓和蘑菇不同程度富集铂族元素,其中苔藓最富,但在公路旁不是总能找到它,而蒲公英和车前草最能反映相应道路灰尘中铂族元素的污染程度;卷心菜中铂的转换系数为 0.004~0.008,与 Hees T等^[6]对草的研究结果类似。

铂族元素在动物体内富集的程度:钯>铂>铑,尤其是钯在试验的老鼠和鳗鱼的肝和肾中会被富集。汽车尾气铂族元素中的铂被老鼠吸收部分高达 20%~30%。汽车尾气铂族元素中的铂通过置换含巯基蛋白质上的锌和镉与生物体组织和血液内的蛋白质结合。

借助径流铂族元素能进入水生生境并在河流和湖泊沉积物中累积^[7]。水生生物以河流沉积物为食,铂族元素已被证明会在等足目动物、鳗鱼、贻贝等动物中富集^[8]。Zimmermann等^[9]用含有道路灰尘的水养殖贻贝,试验结果表明铂族元素在贻贝中的生物富集系数为钯>铂>铑,且加入腐殖酸能显著提高铂族元素的生物有效性。Iavicoli等^[29]的研究显示暴露在交通污染中的交警尿液中铂含量比其他城市人群高,而这可能导致潜在的健康威胁。

模拟汽车尾气中含铂族元素的颗粒物,把这种颗粒物溶于 0.9% NaCl 溶液中,用气管内滴注法注入试验老鼠体内,90 天之后,在老鼠的血液、尿液、粪便和所有重要的器官中都发现了铂,而且这种超细的铂颗粒的生物利用率可以达到 30%^[37]。

5 重金属在各环境介质中的形态及生物有效性

重金属的赋存形态决定了重金属的环境行为和生物效应。Tessier等^[108]将沉积物或土壤中金属元素的形态用连续提取法将提取物分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物结合态、有机物硫化物结合态以及残留的硅酸盐态。可交换态重金属是吸附在粘土、腐殖质以及其它成分上的重金属,其对环境变化敏感、易于迁移转化、被植物吸收,因此对食物链具有较大的影响;碳酸盐结合态指碳酸盐沉淀结合的重金属;高活性的铁锰氧化物比表面积大,极易吸附或共沉淀阴离子和阳离子,在土壤 pH 值降低时,以铁锰氧化结合态存在的重金属就容易被释放出来;土壤中存在各种有机质,如动植物残体、腐殖质,及矿物颗粒的包裹层等,这些有机质自身具有较大螯合重金属离子的能力,又能以有机膜的形式附着在矿物颗粒的表面,改变了矿物颗粒的表面性质,在不同程度上增加了吸附重金属的能力,有机结合态存在的重金属与可交换态和铁锰氧化结合态比较,更不容易被释放出来。具有潜在的危害性。残渣态重金属一般存在于原生矿物和次生矿物的晶格中,主要来源于土壤矿物,性质稳定,在自然条件下不易释放,能长期稳定在土壤中,不易为植物吸收,故在整个土壤生态系统中对食物链影响较小。1987年,欧共体标准局在 Tessier 法的基础上提出 BCR 三步提取法^[109],BCR 法把重金属赋存形态分成 4 种,乙酸可提取态、可还原态、可氧化态及残渣态。与 Tessier 法相比,BCR 连续分级提取法将 Tessier 分类法中的可交换态和碳酸盐结合态两项结合为一项,成为 HAc 可提取物,其余各形态的分类基本保留不变。

钱枫等^[110]研究了城市交通环境大气可吸入颗粒物主要化学组成;结果表明,PM₁₀ 中重金属元素的生物有效性系数大小为 Cd > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr。Cd 和 Zn 比其他 4 种重金属元素更易迁移转化,且生物有效性更强,危害也将更大,而 Cd 的毒性要大于 Zn,更值得关注。其他研究也得出了类似结论:Charlesworth^[111]研究发现街道降尘中重金属生物有效性顺序为 Cd > Zn > Cu > Pb > Ni;Li^[60]对香港的道路降尘进行了形态分析发现,Pb 和 Zn 主要存在于碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态,而大部分 Cu 则存在于有机物结合态中,重

金属的迁移性: $Cd > Zn > Pb > Cu$, 道路灰尘中重金属比城市土壤中的迁移性好; Tokalioğlu^[112] 研究发现街道降尘中重金属的可迁移性顺序: $Cd > Zn > Pb > Co > Mn > Ni > Cu > Cr$; Banerjee^[113] 分析了印度德里道路灰尘中重金属的迁移性: $Cd > Zn \approx Pb > Ni > Cu > Cr$ 。Ewen^[40] 研究表明道路灰尘中锌在可交换态和铁锰氧化物结合态中比例较高, 具有较好的迁移性、生物可利用性。冯茜丹^[114, 115]、张慧峰^[116] 研究结果也显示, 镉、锌的生物可利用性远高于其他金属。Ni, Cr, Cu 主要以残渣态存在, 对环境危害小^[116]。铅元素在污染颗粒中主要以残渣态和铁-锰结合态存在, 比较稳定、不易迁移和转化, 对周围环境和人体的危害比较持久^[117]。也有研究认为 Cu, Zn, Pb, Cd 的可生物利用性都较高^[118]。王再岚^[119] 研究认为国道两侧土壤中 Cr, Ni, Cu, Pb 和 Zn 五种重金属元素有效态大小序列为: $Zn > Pb > Ni, Cr > Cu$, 与重金属元素在不同植物不同器官中的含量大小序列 $zn > cu > Ni, cr, AS, Pb > cd > Hg$ 趋于一致, 揭示了植物对土壤中重金属元素的吸收和利用与重金属元素有效态所占的百分比有关系。重金属的化学形态在一定的环境条件下, 可发生转化。吕玄文等^[120] 的研究表明, 在氧化或还原条件下, 重金属的化学形态可发生相互转化, 同时其对环境的危害性也发生了相应的改变。

尽管机动车催化转换器排放的铂族元素主要以惰性的金属态存在, 但它们在环境中可能经过快速的化学或生物化学转变而成为可溶性的铂族元素盐^[28, 121, 122]。检测机动车催化转换器释放的颗粒物发现大约 99% 的铂为金属态, 1% 的铂为氧化态, 可能是 Pt^{4+} ^[123]。铂的金属和氧化物在大气环境中是最为惰性的物质之一, 但当其与土壤物质接触时其化学活性会显著增加^[23]。Lustig 等^[124] 的研究表明腐殖质能相当大地增加大气中纳米级铂族元素的化学活性, 隧道尘土中的铂能在数小时内被几种不同分子量的腐殖酸固定。即使是在还原条件下, 当加入阴离子或配位剂后, 铂在去离子水中的低溶解度会明显增加^[125]。一项关于路边铂族元素的可溶性试验研究表明, 铂族元素可能不是以金属态存在或者是其一旦沉降到环境中形态就已经快速地发生了改变^[122]。

机动车催化转换器排放的铂族元素不仅仅以惰性的金属态存在, 还会以氧化态、氯化物状态存在,

还会与碳酰基结合。König 等^[55] 测定水溶性铂族元素的含量可以占到汽车排放尾气中铂族元素的 10%; Moldovan M 等^[67] 测定水溶性铂的含量可以达到近 10%, 钯和铑可以达到 40%。Artlet 等^[123] 测定铂族元素的水溶性部分是 1%。燃料中添加的硫还会增加铂族元素的可溶性^[126, 127]。

溶解从隧道中收集的灰尘时^[124], 灰尘中的铂有 3.9% 溶于水, 当把这种灰尘置于有机溶剂中时, 灰尘中的铂有 3.1% 溶于该有机溶剂; 但是, 当把一些铂盐类(铂黑, K_2PtCl_4 , $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 溶于该有机溶剂时, 铂并没有溶于该有机溶剂。这个现象说明了隧道灰尘中的溶于有机溶剂的铂并不是上述这些铂的盐类, 他们很可能是铂的有机化合物。这些铂的有机化合物应该是由土壤中存在的腐殖质氧化铂形成的。当隧道中收集的灰尘与土壤接触反应后, 水溶性铂的比例会从 3.9% 下降到 1% 左右, 这主要是因为土壤中含有腐殖质、含硫氨酸络合剂等物质, 会与铂络合成不溶于水的物质。接触反应后道路灰尘中铂在 EDTA 中可溶解比例从 10% 升高到 53%^[124]。

隧道灰尘中的铂容易被有机物质氧化, 主要的原因是它具有超细纳米级的粒径。模拟汽车尾气中的铂, 当含有铂的颗粒直径为 3.4 nm 时, 铂的溶解度为 22%, 当含有铂的颗粒直径为 25 nm 时, 铂的溶解度为 2%^[125]。

将 4 nm 的铂颗粒涂到氧化铝颗粒上模拟汽车尾气排放的含有铂族元素的颗粒, 再将其置于纯水中, 铂的可溶部分为 0.4%, 当溶于 0.9% 的 NaCl 溶液时, 溶解度为 10%。这主要是因为道路灰尘中含铂的颗粒粒径很小^[37], 0.1~20 微米, 很容易被氧化。

钯在环境中的溶解性大于铑和铂, 而且钯越来越多的替代铂作为汽车尾气催化剂, 因此更需要对钯进行深入研究^[122]。

当与腐殖质接触后, 铂水溶解性降低, 钯和铑的水溶解性却会升高, 这是因为腐殖质和铂形成了不溶于水的化合物, 而腐殖质与钯和铑生成了溶于水的物质^[125]。

总之, 当尾气中铂族元素与自然中存在的有机物如腐殖质在一起, 就会被耦合^[64]。而且, 汽车尾气中的铂族元素是以纳米级超细颗粒存在的, 这样更容易被氧化。这都会增加铂族元素在环境中的迁移性, 会对生物造成更大伤害。

6 重金属对人体健康的影响

环境中的重金属主要通过呼吸道和消化道进入人体。公路灰尘的粒径较小,在一定外力条件下,很容易再次扬起,大量的重金属吸附在灰尘中,造成灰尘中重金属含量显著增加并通过呼吸道和皮肤被人体吸收或直接摄入,在人体内被消化、吸收,产生累积,对人体健康产生危害。大气颗粒物通过干湿沉降可转移到地表土壤和地面水体中,并通过一定的生物化学作用,将重金属转移到动植物体内。许多工业发达国家,大气沉降对生态系统中重金属累积贡献率在各种外源输入因子中排列首位。

重金属对人体的毒害作用已被很多研究所证实^[128]。重金属可通过食物链进入人体,对人体造成极大伤害,如过量的铅对人体多种器官均有毒害作用^[129];长期食用镉含量高的食品会引起人体肾脏功能紊乱,导致死亡率上升,寿命缩短^[130];铜和锌是人体的必需微量元素,但是摄入过量的铜可影响人体的生殖系统,影响婴儿的免疫功能^[131]。

有学者研究了重金属元素对细胞的损害机理发现,重金属元素的氧化损伤机制在其对生物的毒理效应过程中起主导作用^[132]。重金属会造成人体内免疫调节失衡,炎症性细胞因子产生过多或过少,激活淋巴细胞免疫分型。这会导致慢性炎症和自身免疫性疾病。重金属还对神经有毒害作用^[10]。

铅进入血液后,与蛋白质相结合,形成可溶性磷酸铅、甘油磷酸铅等有机铅化合物,在体内循环,可为肝、肾、脑、胰等内脏器官组织吸收,这些器官中的铅又可以不溶性的三磷酸铅的形式沉积到骨骼中^[133]。Pb 有很强的亲组织性,影响和损害人体许多器官和系统,如,肾脏、肝脏、生殖系统、神经系统、泌尿系统、免疫系统以及细胞的基本生理过程和基因表达^[134]。常见症状有贫血、失眠、头痛头昏、烦躁、肌肉无力、抽搐、幻觉以及儿童的智力低下、行为障碍、妇女不孕和停经等,严重时则可以致死^[135]。Kozlowski^[11]研究发现多发性硬化症(中枢神经系统和免疫有关的发炎及去髓鞘疾病)患者头发内的铅和汞的浓度增高。

镉可在肾中蓄积,使肾功能衰退,从而影响维生素 D 的活性,导致骨骼软化、骨骼畸形,日本所发生的“骨痛病”就是由于镉所引起的^[136-138]。新的研究表明,镉在很低浓度的时候就会导致骨质疏松症^[140-142]。镉中毒还会引发肾小管功能障碍、肾性

贫血^[136-138]。镉在人体内的生命周期可以长达 20 到 30 年,还会引起自身免疫性疾病,如自身免疫性风湿病^[89]。

铜、锌对生物来说是必需的,它们参与了细胞的代谢过程。然而,人体内铜、锌的浓度必需被严格控制,因为铜的氧化还原活性会产生有毒的自由基,这些自由基能与人体内的脂肪、蛋白质这些有机物反应。在许多神经退行性疾病的发病机理中,过渡金属起了很重要的作用^[11]。在正常浓度范围内,控制锌从细胞内输入输出的适应性机制很有效,不易引起锌在体内的累积。然而过量锌也会毒害神经系统,锌的毒害性主要表现在它会取代其他金属(如铝、铁、铜),从而毒害神经系统。Zatt 等^[13]研究发现,帕金森症患者头发中铁含量明显低于正常人,锌含量高于正常人。帕金森症遗传易感人群在长期接触锰之后,大脑老化会加快,易引起帕金森症^[14]。钡可以引起多发硬化症和神经退行性疾病(比如传染性海绵样脑病和肌萎缩性侧束硬化症)^[13, 15]。

铂的金属态和氧化态都不会造成人体的过敏反应,只有一些可溶性的盐类会导致过敏反应。因为在汽油添加剂中含有卤素,所以在汽车尾气中会有铂的卤素配位体的离子化合物存在^[67]。研究表明,铂的化合物中只有 Pt(II)会与人体血液中的蛋白质结合,Pt(IV)会在绑定之前转化为 Pt(II)。铂通过蛋白质被传送到肝、肾,在被排泄之前在这儿富集。在肝、肾中,Pt(II)与金属硫蛋白(一种低分子量的半胱氨酸)结合^[125, 143, 144]。Pt(II)与金属硫蛋白结合常数是镉和锌的 30 和 107^[144]。Pt(II)通过置换蛋白质中的镉和锌,与金属硫蛋白结合。铂会引起过敏性反应,主要症状有风疹、接触性皮炎、呼吸系统功能混乱(从打喷嚏、呼吸短促、发绀到严重的哮喘)。短期接触导致的过敏性反应可能会随着敏感源的消失而消失,但长期接触导致的过敏性反应也许永远也不会消失(WHO)^[145]。

钡和铊盐类的毒性与铂的类似盐类的毒性相比,要分别小 3 倍、30 倍^[67]。钡的盐类也会引起皮肤、眼部和呼吸道过敏。

钡的一些盐类会导致变应性接触性皮炎,也有报道铊盐类导致的职业接触皮炎^[146-149]。钡的过敏反应总是和镍过敏伴生^[148, 149]。

7 结论与建议

催化转化器技术问题和不合理汽油的使用造成

PGEs的排放量增加。这可能提示我们,在发展中国家因为基础设施问题及政策问题,铂族元素浓度增加可能更严重。而我国作为一个经济发展速度、机动车保有量和新建公路增长速度都非常快的发展中国家,且我国分别于2000和2002年起强制机动车使用无铅汽油和安装三元催化转换器,开展环境中PGEs的研究就显得势在必行了。到目前为止,对铂族元素的生物地球化学行为,对人体健康的影响还不是很清楚,还需要进一步深入研究。

交通源镉很大部分以可交换态和碳酸盐结合态

存在,可迁移性很高,镉的污染应该受到越来越多的关注。

十字路口、盘旋路和路况较差的公路,由于车流量大、车辆行驶缓慢、刹车现象频繁、尾气排放加重、轮胎磨损严重,造成严重的重金属污染。而绿化带可以通过滞留、吸附和过滤等方式净化空气,有效阻止重金属颗粒物的进一步扩散,对公路两侧土壤的重金属污染有很好的防治作用,并缩小污染范围,鉴此,可考虑在公路两侧一定范围内建设绿化带。公路主干道一定范围内不适宜种植粮食作物。

参 考 文 献

- [1] 杜佩轩,田晖,韩永明,等. 城市灰尘粒径组成及环境效应[J]. 岩石矿物学杂志, 2002, 21(1): 93-98.
- [2] 朱永官,等. 土壤与植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 化工出版社. 1996: 168-174.
- [3] Wäber M, Laschka D, Peichl L. Biomonitoring of traffic related platinum-emissions; the method of the standardized culture of grass in the area of Munich[J]. UWSF-Z Umweltchem Ökotox, 1996, 8: 3-7 (in German).
- [4] Ballach H J, Wittig G R. Reciprocal effects of platinum and Pb on the water household of poplar cuttings[J]. Environmental Science Pollution Research, 1996, 3: 1-10.
- [5] Sauerbeck D. Der Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. In: Behrens D and Wiesner J Ed. Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden[J]. Frankfurt Main: Dechema-Fachgespr? che. 1989 (in German).
- [6] Hees T, Wenclawiak B, Lustig S, et al. Distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in environmental and clinical matrices; Composition, analytical techniques and scientific outlook-Status report[J]. Environmental Science Pollution Research, 1998, 5: 105-111.
- [7] Laschka D, Striebel T, Daub J, et al. Platinum in ainwater discharges from roads[J]. UWSF-Z Umweltchem ?kotox, 1996, 8: 124-129.
- [8] Sures B, Zimmermann S, Messerschmidt J, et al. Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere with emphasis on palladium Laschka D. Ecotoxicology, 2002, 11: 385-392 German).
- [9] Zimmermann S, Alt F, Messerschmidt J, et al. Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2002, 21: 2713-2718.
- [10] Lawrence D A, McCabe Jr M J. Immunomodulation by metals[J]. International Immunopharmacology, 2002, 2:293-302.
- [11] Kozlowski H, Janicka-Klos A, Brasun J, et al. Copper, iron, and zinc ions homeostasis and their role in neurodegenerative disorders (metal uptake, transport, distribution and regulation)[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2009, 253: 2665-2685.
- [12] Leffel E K, Wolf C, Poklis A, et al. Drinking water exposure to cadmium, an environmental contaminant, results in the exacerbation of autoimmune disease in the murine model[J]. Toxicology, 2003, 188: 233-50.
- [13] Zatta P, Lucchini R, Rensburg S J. The role of metals in neurodegenerative processes: aluminum, manganese, and zinc [J]. Brain Research Bulletin, 2003, 62:15-28.
- [14] Forte G, Alimonti A, Violante N. Calcium, copper, iron, magnesium, silicon and zinc content of hair in Parkinson's disease[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2005, 19:195-201.
- [15] Purdey M. Chronic barium intoxication disrupts sulphated proteoglycan synthesis: a hypothesis for the origins of multiple sclerosis[J]. Med Hypotheses, 2004, 62:746-54.
- [16] 韩东昱, 岑况, 龚庆杰. 北京市公园道路粉尘 Cu、Pb、Zn 含量及其污染评价[J]. 环境科学研究, 2004, 17(2): 10-13, 21.
- [17] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 117-122.

- [18] 李波, 林玉锁, 张孝飞, 等. 沪宁高速公路两侧土壤和小麦重金属污染状况[J]. 农村生态环境, 2005, 21(3): 50—53, 70.
- [19] Alt F, Bambauer A, Hoppstock K, *et al.* Platinum traces in airborne particulate matter: determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1993, 346: 693—696.
- [20] Rauch S, Lu M, Morrison G M. Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 595—599.
- [21] Wei C, Morrison G M. Platinum in road dusts and urban river sediments[J]. Science of the Total Environment, 1994, 146/147:169—174.
- [22] Palacios M A, Gómez M, Moldovan M, *et al.* Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces[J]. Science of the Total Environment, 2000, 257: 1—15.
- [23] Schäfer J, Puchelt H. Platinum-group-metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 64: 307—314.
- [24] Zereini F, Skerstupp B, Rankenburg K, *et al.* Anthropogenic emission of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) into the environment: concentration, distribution and geochemical behavior in soils[M]. In: Alt F, Zereini F Ed. Anthropogenic platinum-group-element emissions and their impact on man and environment. Berlin: Springer Verlag. 1999.
- [25] 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 mobilization and high resolution ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15: 329—334.
- [26] Schäfer J, Eckhardt J D, Berner Z A, *et al.* Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGES) in different environmental compartments[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33: 3166—3170.
- [27] 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: 235—246.
- [28] Moldovan M, Rauch S, Gómez M, *et al.* Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*[J]. Water Research, 2001, 35: 4175—4183.
- [29] Iavicoli I, Bocca B, Petrucci F, *et al.* Biomonitoring of traffic police officers exposed to airborne platinum[J]. Occupational and Environmental Medicine, 2004, 61: 636—639.
- [30] Barbante C, Veyssière A, Ferrari C, *et al.* Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 835—839.
- [31] Schäfer J, Hannker D, Eckhardt J D, *et al.* Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGES) by plants[J]. Science of the Total Environment, 1998, 215: 59—67.
- [32] Gómez P, Palacios M A, Gómez M, *et al.* Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities[J]. Sci Total Environ 2002;299:1—19.
- [33] Sternbeck J, Sjödin A, Andr asson K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension results from two tunnel studies[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(30): 4735—474.
- [34] Harrison R M, Tilling R, Call en Romero M S, *et al.* A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 2391—2402.
- [35] 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 & Technology, 2001, 35: 3816—3822.
- [36] Riga-Karandinos A N, Saitanis C, Arapis G. First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soil in Athens, Greece[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2006, 172: 3—20.
- [37] Artelt S, Kock H, K onig H P, *et al.* Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 3559—3567.
- [38] Eckhardt J D, Sch ofer J. PGES-Emissionen aus Kfz-Abgaskatalysatoren[M]. In: Matschullat J, Tobschall H J, Voigt H J Ed. Geochemie und Umwelt. Heidelberg: Springer. 1997 (in German).
- [39] Kemp K. Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 189: 227—232.
- [40] Ewen C, Maria A, Anagnostopoulou, *et al.* Monitoring of heavy metal levels in roadside dusts of Thessaloniki, Greece

- in relation to motor vehicle traffic density and flow[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 157: 483—498.
- [41] Loranger S, Zayed J. Manganese and lead concentrations in ambient air and emission rates from unleaded and leaded gasoline between 1981 and 1992 in Canada: A comparative study[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 9: 1645—1653.
- [42] Stead K, Hares R J, Ward N I. Sequential extractions, fractionation studies—what are they defining? In: J. Nriagu (Ed.), *Eleventh annual international conference on heavy metals in the environment (2000)*[C]. University of Michigan, School of Public Health (pp. 1—27). Ann Arbor: J. Nriagu.
- [43] Weckwerth G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of cologne (Germany)[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 5525—5536.
- [44] Lagerweff J V, Specht A W. Contamination of roadside soil and vegetation with Cadmium, Nickel, Lead and Zinc[J]. *Environmental Science & Technology*, 1970, 4: 583—586.
- [45] Fujiwara F, Rebagliati R J, Marrero J, *et al.* Antimony as a traffic—related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97: 62—67.
- [46] Johansson C, Norman M, Burman L. Road traffic emission factors for heavy metals[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 4681—4688.
- [47] Miguel E D, Llamas J F, Chacón E, *et al.* Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(17): 2733—2740.
- [48] Faiz Y, Tufail M, Tayyeb Javed M, *et al.* Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan[J]. *Microchemical Journal*, 2009, 92: 186—192.
- [49] Kowalczyk G S, Gordon G E, Rheingrover S W. Identification of atmospheric particulate sources in Washington, D. C., using chemical element balances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16: 79—90.
- [50] Stigliani W M, Anderberg S. Industrial Metabolism at the regional level: the rhine basin[R]. *International Institute for Applied Systems Analysis*, 1992, 4—8.
- [51] Carlosena A, Andrade J M, Prada D. Searching for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorized traffic influence[J]. *Talanta*, 1998, 47: 753—767.
- [52] Allen J O, Mayo P R, Hughes L S, *et al.* Emissions of size segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott tunnel[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 4189—4197.
- [53] Hoffman J. Precious metal technologies[M]. In: Thernae A E, Gondolier I H Ed. *Process metallurgy*, vol. 5. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. 1989.
- [54] Riga-Karandinos A N and Saitanis C. Biomonitoring of concentrations of platinum group elements and their correlations to other metals[J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2004, 22: 1—17.
- [55] König H P, Hertel R F, Koch W, *et al.* Determination of the platinum emissions from three-way catalyst-equipped gasoline engine[J]. *Atmospheric Environment*, 1992, 26: 741—745.
- [56] Moldovan M, Gómez MM, Palacios M A. Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14: 1163—1169.
- [57] Michigan D, Quah R F, Meigs J W, *et al.* The relationship of environmental lead to blood lead exposure[J]. *AmJdis Child*, 1997, 127: 167—170.
- [58] Laschober C, Limbeck A, Rendl J, *et al.* Particulate emissions from on-roadvehicles in the Kaisermuhlen-tunnel (Vienna, Austria)[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 2187—2195.
- [59] Trang T T, Duong, Lee B K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 554—562.
- [60] Li X D, Poon C S, Liu PS. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1361—1368.
- [61] Valiulis D, Cerburnis D, Sakalys J, Kvietkus K. Estimation of atmospheric trace metal emissions in Vilnius City, Lithuania, using vertical concentration gradient and road tunnel measurement data[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 6001—6014.
- [62] Westerlund K G. Metal Emissions from Stockholm Traffic Wear of Brake Linings[R]. Report from SLB-Analysis no. 3. The Stockholm Environment and Health Protection Administration, 2001.

- [63] Helmers E, Kümmerer K. Platinum group elements in environment: anthropogenic impact[J]. Environmental Science Pollution Research, 1997, 412: 99.
- [64] Zereini F, Skerstupp B, Alt F, *et al.* Geochemical behavior of platinum group metals (PGES) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations[J]. Science of the Total Environment, 1997, 206: 137–146.
- [65] Ward N I, Dudding A, Lyndon M. Platinum emissions and levels in motorway dust samples: Influence of traffic characteristics[J]. The Science of the Total Environment, 334–335, 2004, 457–463.
- [66] Hill R F, Mayer W J. Radiometric determination of platinum and palladium attrition from automotive catalysts[J]. IEEE Transaction on Nuclear Science, 1977, 24: 2549–2554.
- [67] Moldovan M, Palacios M A, Gomez M M, *et al.* Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters[J]. Sci Total Environ 2002;296:199–208.
- [68] Thornton I. Metal contamination of soils in urban areas[M]. In: P. Bullock & P. J. Gregory (Eds.), Soils in the urban environment, 1991: 47–75. UK: Blackwell.
- [69] Sezgin N, Ozcan H K, Demir G, *et al.* Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway[J]. Environment international, 2004, 29: 979–985.
- [70] Chen X, Xia X H, Zhao Y, *et al.* Heavy metal concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181: 640–646.
- [71] Dao L, Morrison L, Zhang C. Spatial variation of urban soil geochemistry in a roadside sports ground in Galway, Ireland[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408: 1076–1084.
- [72] Kadi M W. “Soil Pollution Hazardous to Environment”: A case study on the chemical composition and correlation to automobile traffic of the roadside soil of Jeddah city, Saudi Arabia[J]. Journal of Hazardous materials, 2009, 168: 1280–1283.
- [73] Nabulo G, Oryem-Origa H, Diamond M. Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda[J]. Environmental Research, 2006, 101: 42–52.
- [74] 顾爱军, 陈静峰. 杭州地区大气气溶胶中重金属含量特征研究[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(3): 46–49, 57.
- [75] Tomoaki O, Jun K, Junya M, *et al.* Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols[J]. Science of the Total Environment, 2004, 330(1–3): 145–158
- [76] Jozef S P, Wioletta RK, Elwira ZZ. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes [J]. Environ Monit Assess (2010) 168:613–627
- [77] Slezakova K, Pereira M C, Reis, M A, *et al.* Influence of traffic emission on the composition of atmospheric particles of different sizes—Part 1: Concentrations and elemental characterization. Journal of Atmospheric Chemistry, 2007, 58: 55–68.
- [78] Zereini F, Alt F, Messerschmidt J, *et al.* Concentration and Distribution of Heavy Metals in Urban Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany. Environmental & Science Technology, 2005, 39, 2983–2989.
- [79] Johnson D E, Tillery J B, Prevost R J. Levels of palladium, platinum and lead in populations of Southern California[J]. Environ Health Perspect, 1975, 12: 27–33.
- [80] 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 & Technology, 2001, 35: 1996–2000.
- [81] 许海, 邵婉晨, 李光辉, 等. 沪宁高速公路(常州段)两侧农田土壤重金属污染状况检测评价[J]. 江苏农业学报, 2009, 25(1): 123–126.
- [82] 杨奕如, 殷云龙, 於朝广, 等. 205国道两侧农田土壤和水稻叶片及糙米中重金属含量的空间分布特征[J]. 植物资源与环境学报, 2009, 18(2): 73–79.
- [83] 林健, 邱卿如, 陈建安, 等. 公路旁土壤中重金属和类金属污染评价[J]. 环境与健康杂志, 2000, 17(5): 284–286.
- [84] 艾海舰, 张雄, 刘翠英, 等. 陕蒙高速两旁粮食作物中重金属含量分析. 安徽农业科学, 2009, 37(18): 8669–8671.
- [85] 李波, 林玉锁, 张孝飞, 等. 宁连高速公路两侧土壤和农产品中重金属污染的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 266–269.

- [86] 王再岚, 何江, 智颖飙, 等. 公路旁侧土壤—植物系统中的重金属分布特征[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2006, 30(4): 15—20.
- [87] 石元值, 马立峰, 韩文炎, 等. 汽车尾气对茶园土壤和茶叶中铅、铜、镉元素含量的影响[J]. 茶叶, 2001, 27(4): 21—24.
- [88] 王初, 陈振楼, 王京, 等. 崇明岛公路两侧蔬菜地土壤和蔬菜重金属污染研究[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(2): 89—93.
- [89] 王初, 陈振楼, 王京, 等. 上海崇明岛交通干线两侧农田土壤和蔬菜 Pb, Cd 污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 634—638.
- [90] 甄宏. 沈大高速公路两侧土壤重金属污染分布特征研究[J]. 气象与环境学报, 2008, 24(2): 6—9
- [91] 孙龙, 韩丽君, 何东坡, 等. 绥满公路两侧森林区土壤—植被重金属的分布特征及污染评价[J]. 林业科学, 2009, 45(9): 72—77.
- [92] 李剑. 郑汴公路两侧土壤—小麦系统重金属污染及迁移[D]. 上海: 中国科学院上海冶金研究所, 2000.
- [93] Erel Y. Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils[J]. Environ Res, 1998, 78: 112—117.
- [94] Swaileh K M, Hussein R M, Abu-Elhaj S. Assessment of heavy metal contamination in roadside soil and vegetation from the west bank[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol, 2004, 47: 23—30.
- [95] Newsome T, Aranuren F, Brinkmann R. Lead contamination adjacent to roadways in Trujillo. Venezuela[J]. Professional Geo-grapher, 1997, 49(3): 331—341.
- [96] Olajire A A, Ayodele E T. Contamination of roadside soil and grass with heavy metals[J]. Environment International, 1997, 23(1): 91—101.
- [97] Hodge V F, Stallard M O. Platinum and palladium in roadside dust[J]. Environment Science and Technology, 1986; 20: 1058—1060.
- [98] Zereini F, Zientek C, Urban H. Concentration and distribution of platinum group elements (PGES) in soil-platinum metal emission by abrasion of catalytic converter materials[J]. UWSF-Z Umweltchem & Toxikol, 1993, 5: 130—134 (in German).
- [99] Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, *et al.* Determination of Rh, Pd and Pt in polar and Alpine snow and ice by double focusing ICP-MS with microconcentric nebulization[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71: 4125—4133.
- [100] Moldovan M, Veschambre S, Davidamouroux. Platinum, palladium, and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France)[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(1): 66—73.
- [101] 韩华云, 林琳, 郝庆秀, 等. 高压消解-石墨炉原子吸收法测定大气飘尘中的微量钯[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(1): 63—64.
- [102] Kan S F and Tanner P A. Determination of platinum in roadside dust samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19: 639—643.
- [103] 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、钨、钯的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 741—746.
- [104] 吴双桃, 朱慧. 市郊公路边土壤和蔬菜中重金属含量特征[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(3): 587—589.
- [105] 许炼烽, 郝兴仁, 冯显湘. 城市蔬菜的重金属污染及其对策[J]. 生态科学, 2000, 3(19).
- [106] 姜永清. 几种土壤对砷酸盐的吸附[J]. 土壤学报, 1983, 20(4): 394—405.
- [107] Ballach H J, Wittig G R. Reciprocal effects of platinum and Pb on the water household of poplar cuttings[J]. Environmental Science Pollution Research, 1996, 3: 1—10.
- [108] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51: 844—851.
- [109] Ure A M, Quevauviller Ph H. Speciation of heavy metals in soils and sediments: an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1—4): 135—151.
- [110] 钱枫, 杨仪方, 张慧峰. 北京交通环境 PM₁₀ 分布特征及重金属形态分析[J]. 环境科学研究, 2011, 24(6): 608—614.
- [111] Charlesworth S, Everett M, McCarthy R, *et al.* A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area; Birmingham and Coventry, West Midlands, U K[J]. Environ-

- ment International, 2003, 29(5) : 563—573.
- [112] Tokalioğlu S, Kartal S. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey)[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(16) : 2797—2805.
- [113] Banerjee A D K. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India[J]. Environ. Pollut, 2002, 123: 95—105.
- [114] 冯茜丹, 党志, 吕玄文, 大气 PM_{2.5} 中重金属的化学形态分布. 生态环境学报. 2011, 20(6—7): 1048—1052.
- [115] 冯茜丹, 刘艳, 党志. 应用化学提取法评价大气颗粒物中重金属的生物有效性[J]. 环境工程学报, 2008, 2(2): 243—248.
- [116] 张慧峰, 钱枫, 宋洋, 等. 城市交通对道路周边土壤重金属污染影响的研究[J]. 河北科技大学学报, 2010, 31(1): 57—61.
- [117] 代革联. 西安市大气沉积颗粒中铅的赋存状态及环境效应[J]. 桂林工学院学报, 2004, 24(3): 277—280.
- [118] 翟云波, 陈琳, 杨芳, 等. 长沙市秋季 TSP 中重金属形态分布和污染评价[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2010, 37(5): 78—82.
- [119] 王再岚. 内蒙古西部公路重金属分布特征研究[D]. 内蒙古大学, 2005.
- [120] 吕玄文, 陈春瑜, 党志, 等. 大气颗粒物中重金属的形态分析与迁移[J]. 华南理工大学学报, 2005, 33(1): 75—79.
- [121] Merget R and Rosner G. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters[J]. Science of the Total Environment, 2001, 270: 165—173.
- [122] Jarvis K E, Parry S J, Piper J M. Temporal and spatial studies of automobile catalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 1031—1036.
- [123] Artlet S, Levsen K, K ? nig H P, *et al.* Engine test bench experiments to determine platinum emissions from threeway catalytic converters. In: Zereini F, Alt F, editors. Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions. Their Impact on Man and Environment[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. p. 33—44.
- [124] Lustig S, Zang S, Michalke B, *et al.* Transformation behavior of different platinum compounds in clay humic soil: speciation investigation[J]. Science of the Total Environment, 1996, 188: 195—204.
- [125] Nachtigall D, Kock H, Artelt S *et al.* Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996, 354: 42—746.
- [126] Rauch S, Morrison G M. An environmental case history of platinum group metals[J]. Science of the Total Environment, 2004, 334—335.
- [127] Chen Y. Trace Element Speciation for Environment, Food and Health[J]. Cambridge (UK): The Royal Society of Chemistry, 2001, 176—87.
- [128] Massadeh A, Al-Shaeifl, Dalalehr, *et al.* Analysis of lead levels in local Jordanian and imported sheepmeat and organs using atomic absorption spectrometry[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 115: 87—93
- [129] Todd A C, Wetmur J G, Moline J M, *et al.* Unraveling the chronic toxicity of lead: an essential priority for environmental health[J]. Environmental Health Perspec, 1996, 104: 141—146.
- [130] Kobayashie, Okubo Y, Suwazono Y, *et al.* Association between total cadmium intake calculated from the cadmium concentration in household rice and mortality among inhabitants of the cadmium-polluted Jinzu River basin of Japan[J]. Toxicology Letters, 2002, 129: 85—91.
- [131] Yamanm, Akdenizi. Sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry for determination of copper in human thyroid tissues[J]. Analytical Sciences, 2004, 20: 1363—1366.
- [132] 朱石麟, 冯茜丹, 党志. 大气颗粒物中重金属的污染特性及生物有效性的研究进展[J]. 地球与环境, 2008, 36(1): 27—31.
- [133] Needleman H L. The future challenge of lead toxicity[J]. Environ. Health Perspec. , 1990, 89: 85—89.
- [134] Yanagisawa H, Wade O. Toxic tubulo-interstitial nephropathies[J]. Nippon Naika Gakkai Zasshi. 1999, 88 (8): 1446—1453.
- [135] Naseem R, Tahir S S. Removal of Pb(II) from aqueous-acidic solutions by using bentonite as an adsorbent[J]. Water Res, 2001, 35: 3982—3986.
- [136] Yamagata N, Shigematsu I. Cadmium pollution in perspective[J]. Bull. Inst. Publ. Health, 1970, 19: 1—27.

- [137] Kasuya M, Aoshima K, Katoh T, *et al.* 1992a. Natural history of Itai-itai disease: a long-term observation on the clinical and laboratory findings in patients with Itai-itai disease[J]. In: Cook, M. E., Hiscock, S. A., Morrow, H., Volpe, R. A. (Eds.), Proceedings of the Seventh International Cadmium Conference New Orleans. Cadmium Association, London, pp. 180—192.
- [138] Kasuya M, Teranishi H, Aoshima K, *et al.* 1992b. Water pollution and by cadmium and the onset of Itai-itai disease [J]. *Water Sci. Technol.*, 1992, 25: 149—156.
- [139] Yamagata N. Cadmium in the environment and in humans. In: Tsuchiya, K. (Ed.), *Cadmium Studies in Japan: A Review*[M]. Elsevier, Amsterdam, 1978, 19.
- [140] Jarup L, Berglund M, Elinder CG, *et al.* Health effects of cadmium exposure — a review of the literature and a risk estimate[J]. *Scand J Work Environ Health*, 1998, 24(1): 1—51.
- [141] Staessen J A, Roels H A, Emelianov D, *et al.* For the public health and environmental exposure to cadmium (PheeCad) study group, environmental exposure to cadmium, forearm bone density, and risk of fractures: prospective population study[J]. *Lancet*, 1999, 353: 1140—1144.
- [142] Alfvén T, Elinder C G, Carlsson M D, *et al.* Low-level cadmium exposure and osteoporosis[J]. *Bone Miner. Res.*, 2000, 15: 1579—1586.
- [143] Einhäuser T J, Galanski M, Keppler B K. Determination of platinum in protein-bound CDDP and DBP by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11: 747—50.
- [144] Zhong W, Zhang Q, Yan Y, *et al.* Reaction of a platinum(II) complex with native Cd, Zn-metallothionein in vitro[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1997, 66:179—85.
- [145] WHO. Environmental Health Criteria 125 — Platinum[S]. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 1991.
- [146] Bedello P, Goitre M, Roncarolo G, *et al.* Contact dermatitis to rhodium[J]. *Contact Dermatitis* 1987, 17: 111 — 112.
- [147] Cuadra J, Grau-Massane's M. Occupational contact dermatitis from rhodium and cobalt[J]. *Contact Dermatitis*, 1991, 25: 182—4.
- [148] Wataha J C, Hanks C T. Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys[J]. *Journal of Oral Rehabilitation*, 1996, 23: 309—20.
- [149] Jappe U, Bonnekoh B, Gollnick H. Persistent granulomatous contact dermatitis due to palladium body-piercing ornaments[J]. *Contact Dermatitis*, 1999, 40: 111—2.

Review on Research on Traffic-Related Heavy Metals Pollution

SHAO Li¹, XIAO Hua-yun², WU Dai-she¹, TANG Cong-guo²

- (1. Environmental and Chemical Engineering College, Nanchang University, Nanchang 330031, China;
2. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: With rapid economic and expressway development, the increased amount of automobiles has led to great concern with traffic-related heavy metals. This review summarizes current knowledge for traffic-related heavy metals concerning emission factors and influence factors, the concentrations and morphological changes in different roadside environmental media, bioavailability and the influence on human health. This paper provides perspective on research on traffic-related heavy metals.

Key words: traffic-related heavy metal; emission factor; morphological change; bioavailability; human health