

贵阳市春、冬季大气颗粒物中铂族元素的污染特征

张勇¹,董娴^{2,3},漆亮⁴,陈卓^{2,3,*}

(1. 遵义医学院 医学与生物学研究中心, 贵州 遵义 563003; 2. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;
3. 贵阳市大气细粒子和大气污染化学重点实验室, 贵阳 550001;
4. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 本文在贵阳市市中心区和郊区设置两个采样点位,采集春季和冬季 PM₁₀、PM_{2.5}样品,在封闭溶样装置中采用 HF 和王水消解,利用电感耦合等离子体质谱法测定颗粒物中铂族元素的含量,研究了大气颗粒物中铂族元素的污染特征。结果表明,市中心区样品中铂族元素的浓度大于郊区,其含量与交通密度有关;与 Pt 和 Rh 相比,颗粒物中 Pd 的浓度更高,Pd 具有较大的溶解性,可能会给人类健康带来更严重的危害;颗粒物中铂族元素的浓度呈现季节性变化,冬季大于春季。与国外其他城市相比,贵阳市大气颗粒物中铂族元素的污染程度较低,但这种潜在的重金属污染应引起重视。

关键词: 大气颗粒物;铂族元素;电感耦合等离子体质谱法;污染特征

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2018)03-0251-06 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2018.46.033

含有贵金属 Pt、Pd、Rh(PGE)的三元催化转化器被广泛安装在汽车的排气装置上,以减少汽车尾气中 CO、NO_x 以及碳氢化合物的排放,但在使用过程中由于受到高温、机械磨损等因素影响,它的有效成分会以金属小颗粒的形式排放到大气环境中,导致环境中铂族元素的含量积累和增加^[1-3]。已有研究表明以气溶胶形式存在的铂族元素对人体健康有急慢性毒性、致敏性和致癌作用^[4-6]。

近年来国外已对大气颗粒物、土壤、降尘、水体沉积物中的铂族元素开展了一系列研究^[7-10],而国内相关研究很少,目前仅个别城市报道了道路降尘中铂族元素的含量及 PM₁₀ 中铂元素的污染特征^[11-13]。贵阳市为一典型的喀斯特山区城市,地处高原山间盆地,人口密集,交通密度大,汽车尾气污染比较严重,PGE 污染不容忽视。在前期的研究工作中,本课题组已经建立了一次溶样电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定大气颗粒物中微量元素及铂族元素的方法^[14]。本文通过采集贵阳市春、冬季大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品,检测分析大气颗粒物中 Pt、Pd、Rh 的含量,首次评价了贵阳市大气颗粒物中 PGE 的污染状况,为防治 PGE 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

在贵阳市设置 2 个采样点位:云岩区师大(市中心区)和花溪大学城(郊区)。采样器放置于教学楼楼顶,距离地面高度约 15 m,周围没有明显高楼遮挡,无局部污染源,采样点位如图 1 所示。

采样仪器为武汉天虹电子仪器有限公司生产的中流量空气采样器(TH-150 A),气体流速 100 L/min,样品收集在聚四氟乙烯(PTFE,Φ=90 mm)滤膜上,每个样品采样时间为 96 h。

本次研究分为春、冬两季采样,冬季采样时间为 2014 年 12 月至 2015 年 2 月,春季采样时间为 2015 年 3 月至 5 月。共采集样品 70 个,市中心区、郊区冬季采集样品分别为 24 个、10 个;春季采集样品分别为 26 个和 10 个。

1.2 样品分析

样品保存在干燥器中,消解时用陶瓷剪刀取 1/4 采样膜剪碎后置于消解罐内,用王水、氢氟酸高压密闭消解,消解后将消解液蒸干,再加 4 mL 0.5

收稿日期: 2017-03-17; 改回日期: 2017-07-07。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21767007); 遵义科合社字(2017)10号。

第一作者简介: 张勇(1988-),男,硕士,从事环境化学研究。E-mail: 787484866@qq.com。

* 通讯作者: 陈卓(1971-),女,教授,主要从事环境化学研究。E-mail: chenzhuo19@163.com

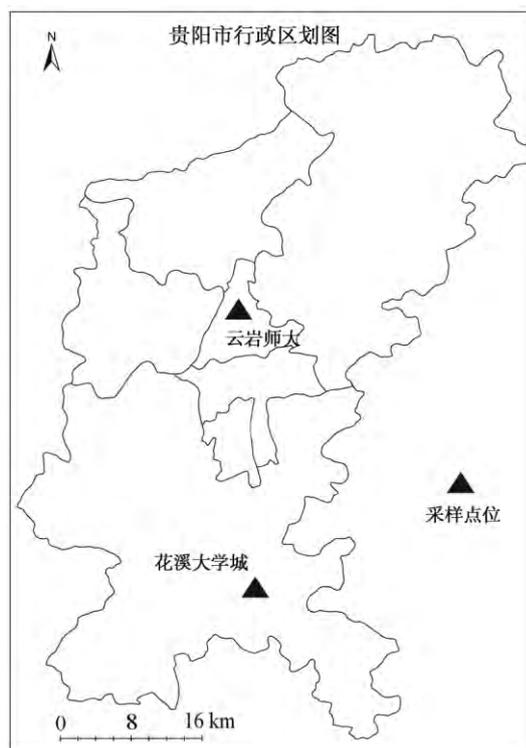


图1 采样点位置

Fig.1 Location of Sampling

mol/L HCl 溶解残渣,最后将溶液通过 Dowex 50 W X8 阳离子树脂和 P507 萃淋树脂混合交换柱,基体元素及干扰元素被交换柱吸附,铂族元素通过交换柱。分离后的样品溶液以 Ir 为内标元素,用 Bruker Aurora M90 电感耦合等离子体质谱仪(美国布鲁克·道尔顿公司)测定样品中铂族元素的含量。具体操作见文献[14]。

1.3 质量控制与质量保证

由于大气颗粒物中铂族元素的含量较低,为防止污染,实验所用的酸均经过两次亚沸蒸馏提纯,实验用水为 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ·cm, 25 °C)。全流程空白用 PTFE 空白膜与样品同样处理,监测

结果显示空白值远低于所测试大气颗粒物中铂族元素的含量。由铂族元素的空白值计算出 Pt、Pd、Rh 的分析检出限分别为 0.000 4 μg/g、0.000 5 μg/g、0.007 3 μg/g(绝对浓度值 3 倍标准偏差除以样品量,所采集的样品质量约为 10 mg,因此,样品量按 10 mg 计算)。为考察实验过程中铂族元素结果的准确度,选用道路扬尘国际标准物质 BCR-723 做对照分析, Pt、Pd、Rh 测定值分别为 (79.2±5.6) ng/g、(5.2±0.4) ng/g、(11.5±0.5) ng/g,与标准值 (81.3±3.3) ng/g、(6.0±1.8) ng/g、(12.8±1.2) ng/g 吻合,表明分析结果稳定可靠。

2 结果与讨论

2.1 贵阳市大气颗粒物中铂族元素含量特征

贵阳市两个采样点采集的 PM₁₀、PM_{2.5} 样品中铂族元素的浓度及统计数据结果见表 1。由表 1 可知,样品中 Pd 的浓度最高, Rh 的浓度最小, Pt、Pd、Rh 三种元素的平均浓度大小顺序为: Pd>Pt>Rh,这与国外研究报道的结果一致^[9,15]。本研究 PM₁₀ 中 Pt/Rh 的比值介于 1.91~6.55 之间,平均值为 4.12, PM_{2.5} 中 Pt/Rh 比值介于 1.86~8.44 之间,平均值为 4.00。但早期对铂族元素研究的文献报道表明,土壤、水体沉积物及道路扬尘中 Pt/Rh 的比值约为 5,与汽车三元催化剂中 Pt/Rh 的比值一致^[16],这与本研究中 Pt/Rh 的比值差异明显。这是因为早期三元催化剂的主要成分是 Pt 和 Pd,但由于 Pd 更稳定,有更优良的性质,使得 Pd 在汽车催化剂中用量不断增加,目前汽车的三元催化剂的组成主要是 Pd 和稀土的氧化物,这就可能导致颗粒物中 Pt/Rh 的比值发生改变,同时,这种改变也导致环境中 Pd 的浓度更高。而 Pd 的生物可接受率及溶解性均较大,因此,这种改变可能会给人类健康带来更严重的危害。

表 1 PM₁₀、PM_{2.5} 中铂族元素的分析结果Table 1 Contents of platinum group elements in PM₁₀ and PM_{2.5} samplespg/m³

项目	元素	市中心(n=50)			郊区(n=20)			贵阳市(n=70)		
		最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
PM ₁₀	Pd	2.36	24.07	6.31	1.46	8.11	4.05	1.46	24.08	5.18
	Pt	0.96	7.85	2.53	0.76	2.36	1.41	0.76	7.85	1.97
	Rh	0.31	1.46	0.57	0.31	0.62	0.45	0.31	1.46	0.51
	Pt/Rh	1.91	6.55	4.40	1.98	4.65	3.90	1.91	6.55	4.12
PM _{2.5}	Pd	1.38	11.8	3.83	0.97	5.32	2.54	0.97	11.8	3.19
	Pt	0.79	4.76	1.65	0.67	1.79	1.10	0.67	4.76	1.38
	Rh	0.22	0.78	0.39	0.22	0.45	0.33	0.22	0.78	0.36
	Pt/Rh	2.32	8.44	4.28	1.86	5.26	3.72	1.86	8.44	4.00

两个采样点位(市中心区和郊区)大气颗粒物样品中铂族元素的平均浓度见表1。从表1可以看出,两个采样点铂族元素的浓度差异较大,市中心区明显大于郊区。这是因为市中心区采样点周围道路是交通主干道,交通密度非常大,且高层建筑楼群密集,很不利于污染物的扩散,导致汽车尾气污染严重;郊区采样点在花溪大学城校区,远离市区,修建前属于无人居住地带,于2012年新建,人类活动对周围环境的影响较小,交通流量也很小,且大学城周围地势开阔,汽车尾气污染较轻。国外研究也表明,在车流量较大的市区铂族元素的含量明显大于郊区^[9-10]。因此,颗粒物中铂族元素的浓度与交通密度有关,说明含PGE催化剂的汽车尾气是颗粒物中铂族元素的重要排放来源。

杨永兴等^[12]研究了不同型号汽车排放的尾气中Pt元素的含量,发现装有三元催化转化器的汽车尾气是大气中Pt污染的主要排放源。为进一步了解Pd和Rh可能的来源,本文对颗粒物中Pt、Pd、Rh三种铂族元素的相关性进行了研究(见图2)。由图2可知,Pt与Pd、Pt与Rh、Pd与Rh的相关系数(R)值均大于0.8,呈现明显的正相关,表明它们的来源相同,因此,Pd、Rh和Pt均可能来源于汽车的三元催化剂。

2.2 贵阳市大气颗粒物中铂族元素浓度在不同季节的变化特征

不同的气候和气象因素会影响大气颗粒物中污染物的浓度。图3是市中心区采样点春、冬季 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 样品中Pt、Pd、Rh的平均浓度。由图3可知,样品中三种铂族元素的浓度均为冬季大于春季,存在明显的季节变化,与贵阳市 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度的变化趋势一致^[17]。这是因为冬季气温低,太阳辐射较弱,降雨量小,且冬季贵阳市气象特征较为稳定,多微风,风速小,不利于大气颗粒物稀释扩散,导致颗粒物中铂族元素降解缓慢。此外贵阳市地貌属于高原山间盆地,城区四面环山,冬季容易形成逆温天气,加重污染。加之冬季汽车冷启动也会增加尾气排放,从而导致冬季颗粒物中铂族元素浓度更高。

2.3 贵阳市大气颗粒物中铂族元素浓度与世界其他城市的比较

贵阳市颗粒物中铂族元素的浓度由市中心区和郊区铂族元素浓度的平均值代表, PM_{10} 中Pt、Pd及Rh的平均浓度分别为 5.18 pg/m^3 、 1.97 pg/m^3 、

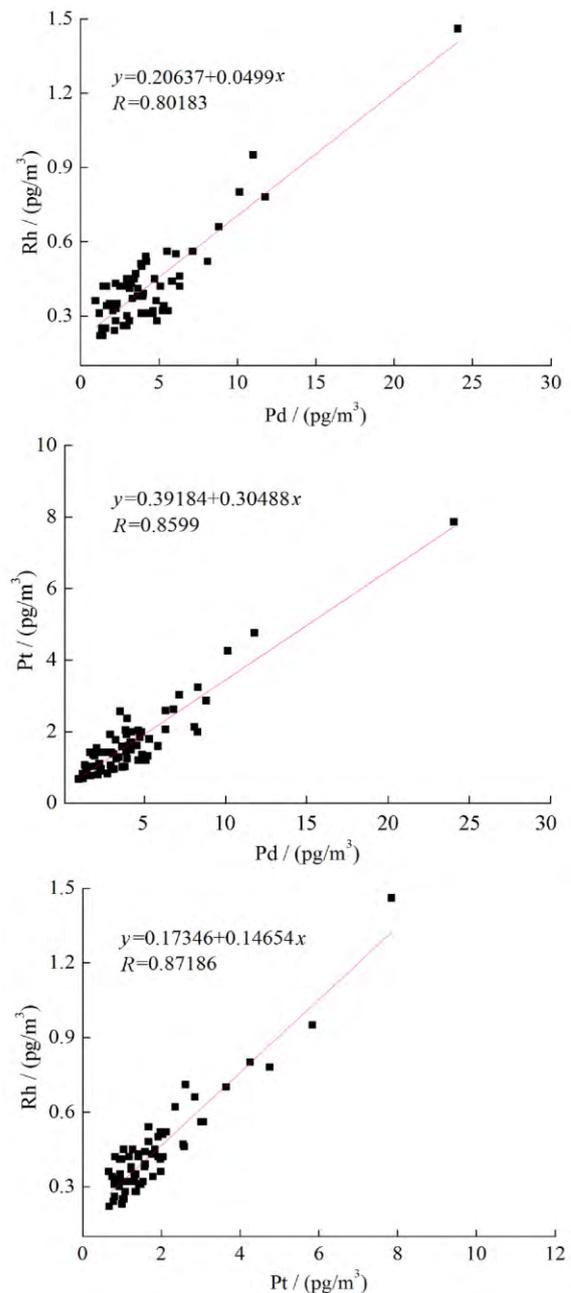


图2 样品中Pd-Pt、Pd-Rh、Pt-Rh相关图

Fig.2 Pots of Pd vs Pt, Pd-Rh, Pt-Rh for the samples

0.51 pg/m^3 ; $PM_{2.5}$ 中分别为 3.19 pg/m^3 、 1.38 pg/m^3 、 0.36 pg/m^3 。我国《环境空气质量标准》中没有颗粒物中铂族元素的浓度标准限值,为了解贵阳市颗粒物中铂族元素的污染程度,本文将 PM_{10} 中铂族元素的平均浓度和世界其他城市进行比较^[9,15,18-20](图4)。由图4可知,贵阳市颗粒物中铂族元素的浓度低于国外其他城市,污染程度较低,这可能与贵阳市经济发展水平较低有关。再者可能与我国机动车三元催化转化器使用较晚有关。

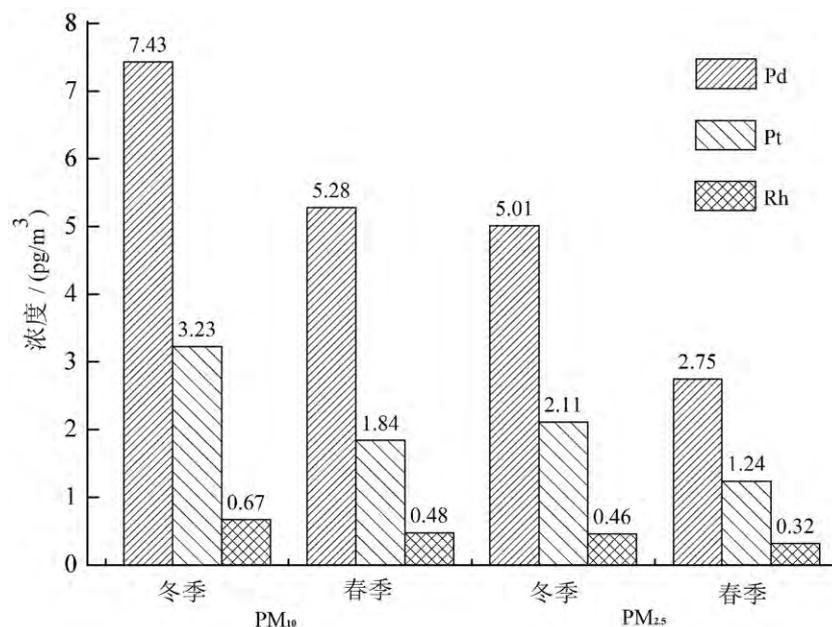


图3 春、冬季 PM₁₀、PM_{2.5} 样品中 Pt、Pd、Rh 的浓度

Fig.3 Concentrations of Pt, Pd and Rh in PM₁₀ and PM_{2.5} samples of Winter and Spring

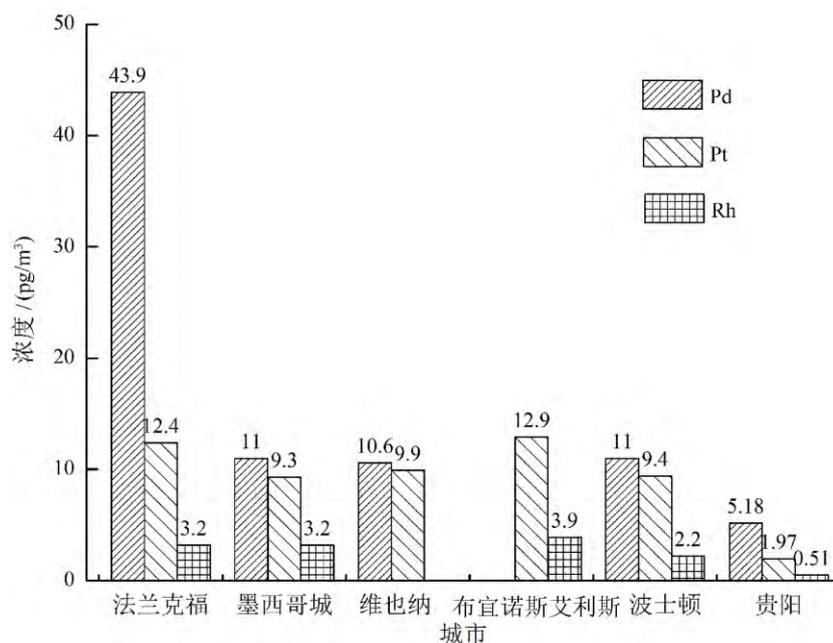


图4 世界大城市 PM₁₀ 中 Pt、Pd、Rh 的浓度

Fig.4 Concentrations of Pt, Pd and Rh in PM₁₀ of major cities around the world

美国、欧洲分别在 1975 年、1986 年开始使用三元催化转化器,即使使用较晚的欧洲,至今也有 30 年。而我国 2004 年机动车尾气排放欧 II 标准才在全国实施,汽车三元催化转化器使用时间较晚。

3 结论

1) 贵阳市大气颗粒物中 Pt、Pd、Rh 三种元素的

平均浓度大小顺序为 Pd>Pt>Rh; 铂族元素的浓度呈现明显季节性变化,冬季大于春季,且与颗粒物的浓度变化趋势一致。

2) 市中心区和郊区采样分析结果表明,铂族元素的浓度与交通密度有关,结合相关性分析表明,大气颗粒物中的铂族元素主要来源于汽车三元催化转化器。

3) 目前,贵阳市大气颗粒物中铂族元素的污染程度较低,但随着经济的快速发展,汽车保有量的迅速增加,更多三元催化转化器的使用,铂族元素的污染可能会逐渐加重,应引起人们的重视。

参 考 文 献

- [1] 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(10): 1996–2000.
- [2] Pan S, Zhang G, Sun Y, *et al.* Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(14): 4248–4252.
- [3] Zereini F, Wiseman C, Püttmann W. Changes in palladium, platinum, and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 451–456.
- [4] 张澍, 李晓林, 宋伟民. 汽车尾气中含铂颗粒物对健康的影响[J]. *国外医学(卫生学分册)*, 2005, 32(4): 206–209.
- [5] 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.
- [6] Cicchella D, De Vivo B, Lima A. Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: Possible effects of catalytic exhausts[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 308(1): 121–131.
- [7] Wichmann H, Anquandah G A K, Schmidt C, *et al.* Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 388(1): 121–127.
- [8] 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): 121–135.
- [9] Zereini F, Alsenz H, Wiseman C L S, *et al.* Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 416(2): 261–268.
- [10] Morton-Bermea O, Amador-Muñoz O, Martínez-Trejo L, *et al.* Platinum in PM_{2.5} of the metropolitan area of Mexico City[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, 36(5): 987–994.
- [11] 朱燕, 高松, 李晓林, 等. 上海市城区道路降尘中铂元素污染分析及评价[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(10): 1100–1104.
- [12] 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.
- [13] Pan S, Sun Y, Zhang G, *et al.* Spatial distributions and characteristics of platinum group elements (PGEs) in urban dusts from China and India[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 128: 153–157.
- [14] 张勇, 陈卓, 漆亮, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中微量元素及铂族元素[J]. *地球与环境*, 2016, 44(1): 119–123.
- [15] Rauch S, Hemond H F, Peucker-Ehrenbrink B, *et al.* Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9464–9470.
- [16] Palacios M A, Gomez M 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): 1–15.
- [17] 梁隆超, 仇广乐, 陈卓. 贵阳市城区大气颗粒物 PM_{2.5} 的污染特征与季节变化规律[J]. *地球与环境*, 2015, 43(3): 290–295.
- [18] Rauch S, Peucker-Ehrenbrink B, Molina L T, *et al.* Platinum group elements in airborne particles in Mexico City[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7554–7560.
- [19] Puls C, Limbeck A, Hann S. Bioaccessibility of palladium and platinum in urban aerosol particulates[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 55: 213–219.
- [20] Bocca B, Caimi S, Smichowski P, *et al.* Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 358(1): 255–264.

Contamination Characteristics of Platinum Group Elements in Atmospheric Particles in Spring and Winter of Guiyang

ZHANG Yong¹, DONG Xian^{2,3}, QI Liang⁴, CHEN Zhuo^{2,3}

(1. Medical and Biological Research center , Zunyi Medical College , Zunyi 563003 , China;

2. College of Chemistry and Material Science , Guizhou Normal University , Guiyang 550001 , China;

3. Guiyang key Laboratory of Atmospheric Fine Particles and Air Pollution Chemistry , Guiyang 550001 , China;

4. State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China)

Abstract: In order to understanding the contamination characteristics of platinum group elements (PGEs) in atmospheric particles of Guiyang , airborne PM_{10} , $PM_{2.5}$ were collected at two sampling sites (central area and suburb) in Guiyang from Winter to Spring. The samples were digested by HF and aqua regia in Teflon–stainless steel pressure bombs , and contents of platinum group elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The results showed that the highest concentrations of PGEs were measured in samples from the central area site , which could be resulted from the heavy traffic near the center area site; compared to Pt and Rh , Pd , a higher risk element due to its high solubility , showed a much higher content in all samples; concentrations of PGEs exhibited an obviously seasonal variation , their concentrations were higher in Winter than in Spring. Although PGEs levels in atmospheric particles of Guiyang are rather low compared to those of other cities in the world , attentions should be given to prevent further contamination.

Key words: atmospheric particle; Platinum group elements; ICP–MS; seasonal variation