

机动车排放铂族元素环境地球化学研究综述

唐从国¹, 瞿玲露^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

铂族元素(简称 PGEs)系指元素周期表上紧密相邻的第五、六周期和Ⅷ族的锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)、铂(Pt)和钯(Pd)。PGEs 在地壳中的丰度极低且在低温下化学性质十分稳定, 一直被认为是表生条件下的惰性元素, 不发生明显的化学迁移。然而, 随着 PGEs 在机动车催化转化器中的广泛应用, 由机动车向环境排放 PGEs 可能造成的潜在环境影响在世界范围内引起了极大的关注。催化转化器(Catalytic Converter)是安装在汽油车排气系统中, 通过催化剂进行氧化和/或还原反应, 降低排气中 CO、HC 化合物和 NO_x 排放量的装置。而催化转化器中起决定性作用的就是 PGEs(催化层一般含有 0.08% 的 Pt, 0.04% 的 Pd 和 0.005%~0.007% 的 Rh)。由于 PGEs 催化剂最低要在 350℃ 时才能正常工作, 当温度很高的汽车尾气通过催化转化器时, 会使表层的催化剂薄层老化和磨损/烧蚀, 从而导致 PGEs 向环境大量排放。另外还有一些因素, 诸如催化转化器过热, 行驶中的操作不当, 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机动车 PGEs 排放量的成倍增长^[1]。尽管机动车催化转化器所释放的 PGEs 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 Pb 的量要低得多, 但与其在地壳中的丰度(背景值)相比却显得非常高^[2]。因而关于 PGEs 这种新型污染物质在环境中的存在形态、迁移、转化以及其在生物体内的生物利用度和生物累积效应及其最终对人类和生态系统健康的潜在影响成了近年来一个研究热点。

由于机动车催化转换器机械磨损或热变形等因素, PGEs 主要以毫米级铝氧化物颗粒为载体, 以纳米级 PGEs 金属或氧化物微粒(Pt>95%, Pd>85%, Rh>90%)向环境释放^[3]。机动车催化转换器排放 PGEs 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^[4]。现代三元催化转换器排放 PGEs 的速率比早期的丸状二元催化转换器小 2~3 个数量级^[5]。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 PGEs 速率的准确测定非常困难, 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 PGEs 的排放速率^[4]。

Johnson 等(1975)^[6]最早报道美国加州高速公路附近大气中 Pt 的浓度低于 0.05 pg/m³; 欧洲在机动车催化转换器应用之前也没有发现大气 Pt 的浓度超出当时分析方法的检测极限(0.05~1 pg/m³)^[7]。之后在德国的研究表明, 在 1991~1992 年间城区大气 Pt 的浓度为 0.02~5.1 pg/m³, 而在高速公路上空大气 Pt 浓度达到 30 pg/m³, 其中 Pt 主要以 0.5~8 μm 的颗粒物出现^[8]。

在过去十年中道路灰尘的组成发生了剧烈的变化, 因为道路灰尘反映近期交通污染物排放强度。具体来说, 是 Pb 的浓度大幅减少而同时 Pt、Rh 和 Pd 的浓度开始增加到可检测范围并呈现稳定增加的态势^[9]。Riga-Karandinos 等(2006)^[10]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 PGEs 的浓度。结果表明, 高速公路旁和城区土壤中 PGEs 浓度值远远超过背景值, Pt/Pd 比值平均值为 1.2, 与已知催化转换器的 Pt/Pd 比值(1~2.5)^[4]一致, 说明土壤中 PGEs 的共同源为机动车催化转换器。

PGEs 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 Pt, 而不是真正的植物吸收。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。还有一些用 Pt 营养液或培养基来种植植物以研究 Pt 的植物吸收, 研究结果显示这些贵金属能进入植物的不同器官, 吸收 Pt 的强弱为根>茎>叶^[11]。Schäfer 等(1998)^[12]的研究表明 PGEs 从污染土壤到植被有一个可量测的转移, 根据 Sauerbeck(1989)对转换系数(Transfer Coefficient)的定义,

Pt、Rh 和 Pd 的生物活性介于不活动—中等活动元素范围内，如 Cu，相对大小为 Pd>Pt>Rh，因此 Pd 为 PGEs 中生物有效性 (Bioavailability) 最高的元素。Djingova 等 (2003) [13] 报道了德国高速公路沿岸蒲公英、车前草、黑麦草、苔藓和蘑菇中不同程度富集 PGEs，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 PGEs 的污染程度；卷心菜中 Pt 的转换系数为 0.004~0.008，与 Hees 等 (1998) 对草的研究结果类似。

参考文献:

- [1] Schäfer J and 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.
- [2] Helmers E and Kümmerer K. Platinum group elements in environment: anthropogenic impact. *Environmental Science & Technology*[J]. *Pollution Research*, 1997, 412: 99
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Farago M E, Kavanagh P, Blanks R, et al. Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354: 660-663.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Schäfer J, Eckhardt J D, Berner Z A, et al. Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 3166-3170.
- [10] 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.
- [11] Ballach H J and 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.
- [12] Schäfer J, Hannker D, Eckhardt J D, et al. Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 215: 59-67.
- [13] 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.