

城市环境铂族金属分布特性及生态健康风险研究进展

兰青*, 陈英

广东环境保护工程职业学院, 广东 佛山 528216

摘要: 随着铂族金属铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)被广泛应用于汽车尾气催化净化器中, 这三种金属在自然界中的含量逐渐升高。越来越多的研究表明, 这几种曾被认为对环境影响较小的金属的确会带来潜在的生态健康风险。本文概括了国内外城市各种环境介质的含量分布, 重点分析了铂族金属的源解析方法、粒径分布特性、影响其排放的因素和其潜在的生态健康风险。就全世界的城市来看, 灰尘、空气、土壤、沉积物等各种环境介质中铂族金属的含量均有显著提高, 主要来源于汽车三元催化净化器。这三种金属倾向于富集在细颗粒中, 行车模式是影响其排放量的重要因素, 自然界的共存物质可增强它们的溶解性和迁移性, 从而使它们的生物可利用性大大提高。生物体吸收这类金属后, 可与体内的物质发生反应, 形态发生变化, 毒性增强。在以后的研究中, 除了持续跟踪调查这三种金属在环境中的含量水平以外, 还应加强研究这三种金属在环境中的颗粒分布、迁移转化、形态变换、生物可利用性以及生物毒性等, 使我们能够更好地评估其生态健康风险, 并为与之相关的应用研发、防范措施、政策制订提供引导和支持。

关键词: 尾气催化净化器; 铂; 钯; 铑; 分布特性; 生态风险

中图分类号: X13

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906(2013)05-0894-07

引用格式: 兰青, 陈英. 城市环境铂族金属分布特性及生态健康风险研究进展[J]. 生态环境学报, 2013, 22(5): 894-900.

QING Lan, YING Chen. Research progress on the distribution characteristics and ecological health risk of platinum-group metal [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(5): 894-900.

铂族金属中的 Pt、Pd、Rh, 现今被广泛用于汽车尾气催化净化器中, 它们能将汽车尾气中的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(C_xH_y)和氮氧化物(NO_x)催化氧化成无毒或毒性较小的二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)和氮气(N₂)。

纯的铂族金属是不溶、稳定且惰性的, 对环境的影响很小。但越来越多的研究表明: 汽车尾气催化净化器中的铂族金属, 会由于净化器表面的机械磨损以小颗粒的形式释放到环境中, 并且与自然界普遍存在的无机离子或腐殖质等物质配合, 转化成可溶性的铂族化合物^[1-3]。可溶性铂族化合物的迁移转化能力显著提高, 在其迁移转化过程中存在潜在的环境生态风险, 会给植物生长和人体健康带来风险^[4-5]。

美国和欧洲分别在 1975 年和 1986 年开始在汽车中安装尾气催化净化器, 对其在城市中的分布一直有持续研究, 近年来, 对其潜在的生态健康风险研究也日益增多。我国作为新兴的汽车消费大国, 现今已成为世界乘用车的第一大市场, 为了减少汽车尾气对大气的污染, 我国各地政府在 20 世纪 90 年代末开始强制要求所有的新汽车均要安装汽车

催化净化器。但是, 这 20 多年来, 对于随汽车尾气净化器的使用而排放到城市环境中的铂族金属的分布特性及潜在生态风险, 在我国, 研究甚少, 还未引起重视。

本文旨在梳理国内外铂族金属相关文献, 介绍其分布特性及生态风险的研究进展, 为开展并推进相关研究工作提供线索和启发。

1 铂族金属的含量分布

已有的研究表明, 铂族金属已普遍存在于包括灰尘、土壤、空气和沉积物的各种环境介质中^[6-9], 甚至在植物^[10-11]、人体器官^[12-13]和偏远的格陵兰岛上^[14], 也发现了铂族金属的踪迹。这些研究说明铂族金属污染已普遍存在, 并且可在各生态圈层, 包括人体中迁移和转化。

从汽车尾气催化净化器中释放出来的含铂族金属的灰尘颗粒大部分会直接沉积在道路两边, 因此, 道路灰尘一般是铂族金属的直接受体。道路灰尘容易被风或雨雪输送到空气、土壤、沉积物等其它环境中, 增加铂族金属对人类、动植物的暴露风险。

国内外灰尘、空气、土壤和沉积物等不同城市

基金项目: 国家自然科学基金项目(41201503); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20110171120025)

作者简介: 兰青(1976 年生), 女, 博士, 研究方向为毒害污染物环境行为和污染控制。E-mail: 13632356134@139.com

*通讯联系人

收稿日期: 2013-04-21

环境中铂族金属的含量水平 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值及质量分数范围), 总结于表 1。

在地壳中, Pt、Pd、Rh 三种金属的自然背景水平分别为 0.4、0.4 和 $0.06\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[36], 从表 1 中可以看出, 国内外城市不同环境中这三种金属的含量水

平均比自然背景值高出 1 到 2 个数量级, 并且随着时间的推移在明显升高, 如北京道路灰尘中, 从 2002 年到 2004 年, Pt 和 Rh 的含量水平大约增加了 4 到 5 倍; 德国空气中, 从 1999 年到 2005 年, Pt 和 Rh 的含量水平大约分别增加了 30 倍和 10 倍。

表 1 国内外城市各环境介质中铂族金属的质量分数 ($w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$, 均值及质量分数范围)
Table 1 Platinum-group metal levels in different environmental medias in the world ($w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$, mean and ranges)

Type	City/Country/Sampling year	Particle Size	Pt	Pd	Rh	Reference
Road dust	Beijing, China, 2002	<150 μm	13.9 (4.21-39.5)	30.8 (6.61-116)	17.1 (2.76-97.1)	[15]
	Beijing, China, 2004	<150 μm	66.7 (3.96-356)	11.9 (1.60-124)	64.0 (10.4-236)	
	Hong Kong, China, 2003	<2000 μm	205	-	-	[16]
	Perth, Australia, 2002-2003	<63 μm	207 (20.5-419)	185 (19.8-440)	42 (3.70-91.4)	[17]
	Bialystok, Poland, 2000-2001	<75 μm	111	32.8	19.7	[18]
	Madrid, Spain, 1998-2000	<63 μm	317	-	74	
	Göteborg, Sweden, 1998-2000	<63 μm	325.5	70.8	101.8	
	Munich, Germany, 1998-2000	<63 μm	178.8	-	31.2	[19]
	Sheffield, UK, 1998-2000	<63 μm	57.7	-	-	
	London, UK, 1998-2000	<63 μm	73.7	-	-	
	Rome, Italy, 1998-2000	<63 μm	34.0	202.7	4.8	
	Rome, Italy, 1998-1999	<63 μm	(1.50-62.2)	(11.8-504)	(0.50-11.1)	[20]
	Madrid, Spain, 1998-1999	<63 μm	317 (31-2252)	-	74 (11-182)	[21]
	Göteborg, Sweden, 1998	<63 μm	196	80	93	[22]
	Karlsruhe, Germany, 1997	-	(112-166)	(12.7-27.2)	(16.6-43.3)	[23]
	London, UK	63-250 μm	110	3.39	12.4	[9]
Tunnel dust	Graz, Austria, 1994	<90 μm	55	4.0	10.3	[24]
	Styria, Austria, 1994	<90 μm	62.5	17.4	9.4	[25]
Air	Germany, 1999	-	6	33.9	1.2	[26]
	Germany, 2005	-	159	37.8	10	
	Germany, 2001-2002, major street	<22 μm	23.0 (2.4-55.4)	14.7 (<0.6-44.3)	3.9 (<0.5-11.6)	
	Germany, 2001-2002, major street	<10 μm	15.7 (8.7-28.4)	25.1 (9.4-29.3)	2.9 (1.8-4.5)	
	Germany, 2001-2002, side street	<22 μm	6.0 (1.3-17.2)	6.0 (<0.6-38.9)	0.9 (<0.5-2.2)	[6]
	Germany, 2001-2002, side street	<10 μm	6.2 (4.1-9.5)	8.9 (5.1-15.6)	0.7 (0.7-1.1)	
	Germany, 2001-2002, nonurban	<22 μm	5.1 (0.4-26.6)	2.8 (<0.5-11.2)	0.5 (<0.1-2.8)	
	Germany, 2001-2002, nonurban	<10 μm	5.2 (3.0-7.9)	7.8 (4.7-11.7)	0.8 (0.3-1.5)	
	Boston, USA, 10000 cars/day,	PM ₁₀	9.4 (0.6-17)	11 (1.0-2.6)	2.2 (0.5-5.9)	
	Boston, USA, 20000 cars/day,	PM ₁₀	6.2 (0.6-36)	7.1 (0.8-39)	1.3 (0.3-5.9)	[27]
	Mexico, 2003	PM ₁₀	9.3±1.9	11±1.4	3.2±2.2	[28]
	Hong Kong, China, suburban, 2004	TSP	8.8	-	-	[29]
	Hong Kong, China, roadside, 2004	TSP	24.1	-	-	
	Sweden, <10000 cars/day, 1999	PM ₁₀	2.1 (0.9-3.0)	1.8 (<0.6-4.4)	0.6 (1.3-4.3)	
	Sweden, 70000 cars/day, 1999	PM ₁₀	14.1 (7.6-19.2)	4.9 (1.3-9.7)	2.9 (1.3-4.3)	[30]
	Sweden, <10000 cars/day, 1999	PM _{2.5}	2.7 (1.4-6.3)	1.4 (0.7-2.5)	0.5 (0.3-0.6)	
	Sweden, 70000 cars/day, 1999	PM _{2.5}	5.4 (3.9-7.2)	1.5 (0.7-2.2)	1.6 (1.0-2.7)	
Soil	Beijing, China, 2007		39.8 (7.60-126)	20.8 (3.38-57.5)	10.1 (0.97-31.4)	
	Guangzhou, China, 2007		35.1 (6.56-90.9)	39.9 (6.68-120)	12.1 (1.99-31.7)	
	Hong Kong, China, 2007		62.2 (15.4-160)	38.7 (6.93-107)	10.8 (1.61-34.5)	
	Macao, China, 2007	<2000 μm	12.8 (3.58-21.9)	14.6 (2.01-27.3)	3.04 (0.44-5.63)	[31]
	Qingdao, China, 2007		7.28 (3.72-9.72)	7.31 (3.26-13.4)	2.25 (1.00-2.88)	
	Mumbai, India, 2007		6.24 (3.20-9.40)	15.5 (1.32-42.4)	0.64 (0.24-1.36)	
	Kolkata, India, 2007		5.59 (2.59-9.43)	2.83 (1.31-4.07)	1.03 (0.40-2.27)	
	South Bend, US	< 250 μm	64.44	18.52	3.35	
	South Bend, US	250-500 μm	11.26	4.62	1.38	[11]
	South Bend, US	500-1000 μm	17.54	6.34	1.11	
	São Paulo, Brazil, 2002	< 2000 μm	(0.31-17.4)	(1.1-58)	(0.07-8.2)	[32]
	Perth, Australia, 2002-2003	< 63 μm	(13.9-153)	(9.4-100)	(1.2-26.6)	[17]
Sediment	Manoa, Hawaii, US., 1999	< 63 μm	56.4 (4.44-293)	17.7 (2.08-105)	5.57 (0.36-20.1)	[33]
	Palolo, Hawaii, US., 2000	< 63 μm	70.2 (8.54-506)	16.4 (3.37-70.3)	6.23 (0.48-64.1)	[33]
	Nuuanu, Hawaii, US., 2002	< 63 μm	51.8 (4.1-174)	29.1 (1.7-101)	5.18 (0.24-15.8)	[34]
	Perth, Australia, 2002	< 63 μm	52.5 (9.03-104)	29.8 (5.4-61.2)	8 (1.6-17.2)	[35]

几种环境介质中,道路灰尘样品主要反映较短时间内城市环境中铂族金属的含量水平,而土壤和沉积物则可以反映一段历史时间内城市环境中铂族金属的稳定积累水平。从表1也可以看出,不同城市中,土壤和沉积物的铂族金属含量水平较为一致,而道路灰尘中的含量水平差异较大。

2 铂族金属的源解析

城市环境中,除了汽车三元催化净化器以外,贵金属冶炼厂、珠宝加工厂和牙医诊所等也是铂族金属的可能释放源,因此,在进行相关课题的研究时,环境采样点应远离上述区域,避免这些可能释放源对检测数据造成干扰。

在确定铂族金属的来源时,大部分文献采用Ely等人2001年提出的方法^[11]。Ely等经过调查发现,汽车三元催化器中铂族金属用量一般是: $Pt > Pd > Rh$,并在2001年提出了Pt、Pd和Rh三种铂族金属在汽车三元催化器中的经典用量比,即,Pt/Pd值在1~2.5之间,Pd/Rh值在4~9之间,Pt/Rh值在5~16之间,用这些经典比值可画出三种铂族金属的二元对数图,如图1所示。

因此,确定铂族金属是否来自于汽车三元催化

器,可以通过绘制样品中铂族金属含量的二元对数图进行两方面的分析:一是分析三种金属含量水平的相互关系,如果三种金属在二元对数图中体现较强的线性相关性,则可以推断来自于同一类的释放源;二是分析三种金属在二元对数图中的落点分布,如大部分落在灰色区域内,则可以判断来自于汽车的三元催化器。

但也有不少研究报道了三者含量顺序为: $Pd > Pt > Rh$,如罗马的灰尘样品^[19,37],圣保罗和孟买的土壤样品^[31-32]。另外,也有研究报道伦敦土壤样品中的顺序为: $Pd > Rh > Pt$ ^[38]。这些样品中,铂族金属之间的含量比值不一定在Ely等总结的经典比值范围内,因此其在二元对数图中的分布不一定落在灰色区域范围内,但它们的含量之间却呈现较强的线性相关,同时,采样点周围没有其它可能的释放源,因此,文献也判断它们来自于汽车三元催化器。

实际上,为了达到最优的性价比并且更有效地去除汽车尾气中的有害物质,相关研究者一直在优化三元催化器中的铂族金属含量比例,从最初较为固定的比值,到如今的各有不同。不同国家的汽车制造商,如美国、欧洲和日本等选用的铂族金属用量比例并不相同,甚至在同一条生产线上也有可能选用不同的铂族金属用量比例^[11,39-40]。

虽然在整个80年代,三元催化净化器中的Pt用量一般高于Pd,但在90年代后期,随着技术的发展,Pd在净化器中的用量逐渐增多^[26,35]。与Pt相比,Pd不仅便宜,不易中毒^[39,41],而且在净化尾气方面更加有效,能够满足更严格的排放标准^[39,42]。因此,部分文献报道的铂族金属含量比值不一定符合经典的用量比值,是可以理解的。

3 铂族金属的粒径分布特性

颗粒的粒径大小会直接影响颗粒物的迁移和转化,一般而言,较小的颗粒容易迁移,容易溶解,也容易被动植物以及人体吸收。因此,了解铂族金属在不同颗粒粒径的分布对全面评估其在自然环境中的迁移和转化,以及对人体健康的潜在影响非常重要。

表1中列出了不同文献数据中样品的颗粒粒径大小,大部分的文献研究主要集中在 $< 63 \mu m$ 这一粒径范围,对铂族金属在不同粒径中的含量分布研究较少,这使得文献结果之间的比较不易进行。

从已有的研究来看,Horowitz认为,粒径和浓度之间的典型关系一般是:随着粒径降低,浓度升高,即,大颗粒中的污染物浓度 C (Corse)一般小于小颗粒中的污染物浓度 F (Fine),即: $C/F < 1$ ^[43]。大部分文献中,铂族金属在大小颗粒中的含量比满足 $C/F < 1$ ^[11,44-45],这说明铂族金属更易富集在小颗

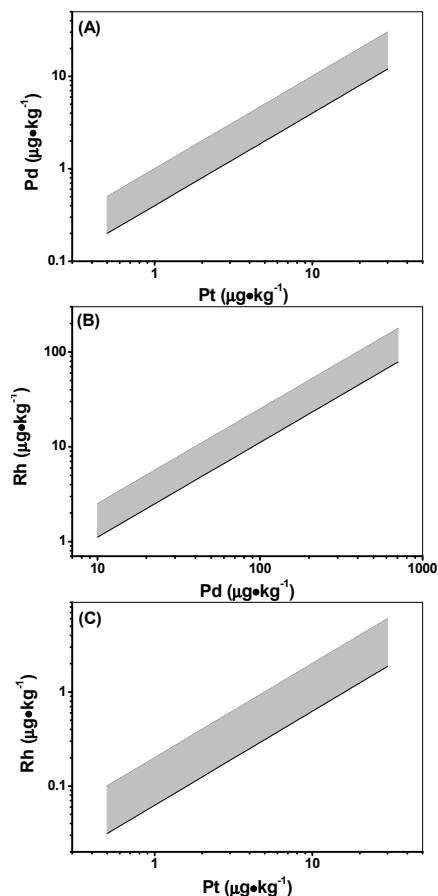


图1 经典三元催化净化器中三金属二元对数图

Fig. 1 Bivariate logarithmic-scattergram of typical three-way catalytic converter

粒中,但是,也有一些文献报道的结果显示 $C/F \geq 1$ ^[4,9,34]。

出现这些不一致的结果可能是因为铂族金属在不同粒径颗粒中的分配受到很多复杂因素的影响。催化净化器的使用年龄和引擎的工作状况会直接影响释放出的铂族金属的粒径大小^[46]。环境介质所带的电荷会影响颗粒物的团聚^[9]。更重要的是,大气颗粒物、灰尘、土壤和沉积物等各环境介质中含有各种各样的有机/无机化合物,它们可能与铂族金属相互反应,通过吸附、解析或配合等过程改变铂族金属颗粒物的大小^[1,47-48]。

实际上, C/F 值还可以表征污染物在不同颗粒粒径中的浓度分布均匀程度。在分析数据时,固定细颗粒粒径,计算不同粗颗粒粒径与固定细颗粒粒径的 C/F 。比值越大,越接近 1,说明该铂族金属在不同粒径之间的浓度分布差异越小,分布较为均匀;反之,比值越小,说明该铂族金属在各粒径之间的浓度分布不是很均匀,并且更易分配在小颗粒中。

另外,还可以通过计算铂族金属在不同粒径中的质量分担比例,从而推知铂族金属的富集倾向。将样品过筛分级后,用以下方法计算质量分担比例^[34]:

$$GSF_{load} = \left[\frac{PGE_i \times GS_i}{\sum_{n=i}^6 PGE_i \times GS_i} \right] \times 100 \quad (\text{假设})$$

样品被筛分成 6 个不同的粒径范围)

其中: PGE_i 是铂族金属 (Pt、Pd、Rh) 在某一特定粒径范围中的质量分数; GS_i 是这一特定粒径范围的样品质量在总样品中所占的质量比例;不同粒径的 GSF_{load} 总和应该等于 100%, GSF_{load} 越高,说明该种金属在此粒径范围的质量分担比例越高。对于同一粒径而言,如果某种金属在此粒径颗粒中的质量分担比例较其它金属高,则说明此种金属容易富集在此粒径范围内。

现今,对铂族金属在不同颗粒粒径中的分布研究较少,对铂族金属在不同颗粒粒径中的分配模式机制还不清楚,因此,应该针对铂族金属在不同粒径之间的分配规律进行更加系统和更加细致的研究,以期更好地理解铂族金属在各环境介质中的粒径分配机制,为评估其迁移转化,以及有可能的生态、人体健康风险提供更为全面的理论依据。

4 影响铂族金属排放量的因素

根据已有文献的研究,影响三元催化器中铂族金属排放量的因素较多,如交通密度、地形地貌、车的行驶状况,车速、催化剂使用年龄、燃料添加

剂种类等等^[11,46]。

值得一提的是,在早期,曾有文献直接用车流数据推算铂族金属的释放速率,进而推算铂族金属的排放含量^[23,49]。

但是,后期的不少研究却表明,相对于车流密度,行车速度、行车模式对铂族金属的排放量影响更大。至今,已有不少研究通过测试不同路段的铂族金属含量,如匀速路段、拥挤路段、红绿灯处、公交车站等,发现:当交通堵塞或刹车频繁启动时,会有更多的铂族金属释放到环境中,这或许是由于此类行车模式对净化器的磨损较大,从而导致更多铂族金属的释放^[26,32,35,38;50-51]。

因此,综合已有的研究结果来看,单纯从车流密度、行车速度等参数来模拟评估铂族金属的排放量是不全面的,应该收集更多不同实际路段相邻环境的铂族金属含量数据,进行统计分析,获得表示行车模式与排放量相关关系的参数和函数,用实际数据进行核算,对相关参数校正优化后,才能更为准确地模拟推算相似环境中的铂族金属含量。

5 铂族金属的生态风险

现有的研究表明,铂族金属的生态风险主要表现在两个方面,一是颗粒效应和自然界共存物质增强了铂族金属的溶解性和迁移性,从而提高了这类金属的生物可利用性;二是这类金属被有机体吸收后对生物体产生了不良影响。

早期的研究显示,大约只有 1% 的铂族金属以溶解态 (如 Pt^{4+}) 的形式释放到环境中^[1,48],其它的以金属态释放,而纯的铂族金属不溶、稳定且惰性,因此认为铂族金属的生物可利用性很低,对环境的影响很小。

但是,近期的研究表明,释放到环境中的小颗粒铂族金属有相当比例显示出明显的生物可利用性。Zereini 等发现空气颗粒物中约有 10% 的 Pt 是可溶的^[52], Moldovan 等也有类似结果^[53]。对于老的净化器,特别是对于 Rh 和 Pd,可溶的比例会更高^[54]。Alt 等发现隧道灰尘中可溶性的 Pt 约占 2.5% 到 6.9%,但在远离道路的灰尘样中,可溶态的 Pt 占到 43%,这说明能够随风迁移到更远处的更细颗粒物具有更好的溶解性^[55]。

除了粒径以外,近来的研究还表明,环境中共存物质也会显著影响铂族金属的生物可利用性。

Dahlheimer 等发现植物或微生物产生的含铁细胞可以在不同 pH 条件下显著提高铂族金属的溶解性,它不仅可以提高铂族氧化物的溶解性,甚至可以提高金属态 Pt 或 Pd 的溶解性,而这类细胞在土壤中普遍存在^[56]。另外,环境中存在的配位剂也可影响铂族金属的溶解性和生物可利用性。

Zimmermann 等发现乙二胺四乙酸(EDTA)可提高 Pt、Pd 和 Rh 的脂溶性,而腐殖质可以提高 Pt 和 Pd 的水溶性^[47]。

Jarvis 等认为 Pd 在环境中容易从金属态转变为氯化化合物,具有较高的迁移性^[9]。在所有铂族金属中, Pd 显示出在环境中较好的可溶性和迁移性,被生物吸收的可能性较高^[9, 12, 47, 57]。

铂族金属被有机体吸收后,形态发生变化,毒性可能增强。Wiseman 和 Zereini 的研究表明,铂族金属可与肺液中的氯化物反应,生成毒性很大且易引起过敏反应的氯化铂族化合物^[54]。另外的研究表明,氯铂酸会严重损害老鼠的肾脏^[58],而金属态的铂,其毒性属于中等^[59]。

将老鼠暴露在不同浓度的氯铂化合物中,发现可导致 DNA 损伤,肾小球紧缩和诱发肾上腺嗜伊红血球的提高^[60],而且发现这些金属可以通过怀孕老鼠的胎盘屏障^[61]。利用人体淋巴做的研究显示,氯铂化合物(PtCl_x)和氯铑化合物(RhCl_3)比氯钯化合物(PdCl_2)具有更强的遗传毒性,相关的机制与诱发氧化损伤有关^[62]。

Frazzoli 等研究了二氯化钯(PdCl_2)、二氯化铂(PtCl_2)和二氯化铑(RhCl_2)对细胞耗氧的干扰^[63],发现这些金属浓度与急性呼吸障碍密切相关,诱发不良反应的最低实验剂量分别是: Pd, $161 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; Pt, $120 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; Rh, $60 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

总体而言,现今针对铂族金属生态风险的研究不多,特别是铂族金属在环境介质和人体体液中的反应活性、其慢性痕量暴露对于人体的临床影响,尤其是对于敏感人群(儿童、老人)的临床影响等还缺乏系统深入的研究。

6 结论

Pt、Pd 和 Rh 属于金属。金属的生态风险,包括对人体健康的影响,近年来一直是热门的话题和课题,如现在备受关注的镉、铅、砷等重金属,由于“镉米”“砷毒”“血铅”“溃坝”等污染事故频发,揭示了重金属污染已经严重威胁到人民的食物和生命安全。事实证明,“先污染后治理”给社会和公众造成的损害是惨痛的,所付出的经济代价比事前防治投资高昂得多。

相对而言,现今 Pt、Pd 和 Rh 在环境中的积累浓度较低,潜在的生态风险较小,但随着时间的推移,这类金属的积累含量会越来越高,而国内在这方面的数据还非常缺乏,有必要持续跟踪调查这三种金属在环境中的含量水平。另外,我们对其在环境中的颗粒分布、迁移转化、形态变换、生物可利用性以及生物毒性等,还知之甚少。因此,有必要加强这方面的研究,使我们能够更好地评估其生态

健康风险,并为与之相关的应用研发、防范措施、政策制订提供引导和支持。

参考文献:

- [1] LUSTIG S, ZANG S, MICHALKE B, SCHRAMMEL P, et al. Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 188: 195-204.
- [2] LUSTIG S, ZANG S, BECK W, et al. Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents[J]. *Microchimica Acta*, 1998, 129: 189-194.
- [3] WOOD S. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) [J]. *Ore Geology Reviews*, 1996, 11: 1-31.
- [4] PALACIOS M A, GÓMEZ M, MOLDOVAN M, et al. Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst[J]. *Microchemical Journal*, 2000, 67: 105-113.
- [5] KÖNIG H P, HERTEL R F, KOCH W, et al. Determination of the platinum emissions from three-way catalyst-equipped gasoline engine. *Atmospheric[J]. Environment*, 1992, 26: 741-745.
- [6] ZEREINI F, ALT F, MESSERSCHMIDT J. et al. Concentration and Distribution of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) in Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 1686-1692.
- [7] 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]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41, 451-456.
- [8] RAUCH S, HEMOND H F, PEUCKER-EHRENBRINK B. Recent Changes in Platinum Group Element Concentrations and Osmium Isotopic Composition in Sediments from an Urban Lake[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 396-402.
- [9] JARVIS K E, PARRY S J, PIPER J M. Temporal and Spatial Studies of Autocatalyst-Derived Platinum, Rhodium, and Palladium and Selected Vehicle-Derived Trace Elements in the Environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 1031-1036.
- [10] 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.
- [11] ELY J C, NEAL C R, KULPA C F, et al. Implications of Platinum-Group Element Accumulation along U.S. Roads from Catalytic-Converter Attrition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 3816-3822.
- [12] MOLDOVAN M, RAUCH S, GOMEZ 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.
- [13] EK K, MORRISON G, RAUCH S. Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 334: 21-38.
- [14] BARBANTE C, VEYSSEYRE 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.
- [15] 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: 29-34.

- [16] KAN S F, 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.
- [17] 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: 77-93.
- [18] LEŚNIEWSKA B A, GODLEWSKA-ŻYŁKIEWIC Z, BOCCA B, et al., Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Białystok area (Poland): a pilot study[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 321: 93-104.
- [19] GÓMEZ B, 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]. *Science of the Total Environment*. 2002, 299: 1-19.
- [20] PETRUCCI F, BOCCA B, ALIMONTI A, et al. Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15: 525-528.
- [21] 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.
- [22] MOTELICA-HEINO M, RAUCH S, MORRISON G M, et al. Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS[J]. *Analitica Chimica Acta*, 2001, 436: 233-244.
- [23] 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.
- [24] SCHRAMEL P, ZISCHKA M, MUNTAU H, et al. Collaborative evaluation of the analytical state-of-the-art of platinum, palladium and rhodium determinations in road dust[J]. *Journal Environmental Monitoring*, 2000, 5: 443-446.
- [25] 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.
- [26] 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: 121-127.
- [27] 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: 9464-9470.
- [28] 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: 7554-7560.
- [29] KAN S F, TANNER P A. Platinum concentrations in ambient aerosol at a coastal site in South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 2625-2630.
- [30] RAUCH S, LU M, MORRISON G M. Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 595-599.
- [31] PAN S, ZHANG G, SUN Y L, et al., Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 4248-4252.
- [32] MORCELLI C P R, FIGUEIREDO A M G, SARKIS J E S, et al. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 345: 81-91.
- [33] SUTHERLAND R A, PEARSON D G, OTTLEY C J. Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds, Hawaii[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22: 1485-1501.
- [34] SUTHERLAND R A, PEARSON D G, OTTLEY 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: 503-515.
- [35] 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.
- [36] WEDEPOHL K H, The composition of the continental-crust[J]. *Geochim Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 1217-1232.
- [37] PETRUCCI F, BOCCA B, ALIMONTI A, et al. Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15: 525-528.
- [38] HOODA P S, MILLER A, EDWARDS A C. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 384: 384-392.
- [39] RAVINDRA K, BENCIS L, GRIEKEN R V. Platinum group elements in the environment and their health risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 318: 1-43.
- [40] CICCHELLA D, VIVO B D, 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: 121-131.
- [41] COLOMBO C, MONHEMIUS A J, PLANT J A. The estimation of the bioavailabilities of platinum, palladium and rhodium in vehicle exhaust catalysts and road dusts using a physiologically based extraction test[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389: 46-51.
- [42] FOGG C.T., CORNELLISSON J.L. Availability of Platinum and Platinum-Group Metals Informantion Circular 9338[M]. U.S. Bureau of Mines, Washington DC., 1992.
- [43] HOROWITZ A.J. A Primer on Sediment-trace Element Chemistry[M], Lewis Publishers Inc., Chelsea., 1991.
- [44] VARRICA D, DONGARRÀ G, SABATINO G, et al. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44: 222-230.
- [45] WEI C., MORRISON G M. Platinum analysis and speciation in urban gullypots[J]. *Analytic Chimica Acta*, 1994, 587-592.
- [46] ARTELT S, KOCK H, KONIG H P, et al. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric[J]. Environment*, 1999, 33: 3559-3567.
- [47] ZIMMERMANN S, MENZEL C M, STUBEN D, et al. Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh independence on the presence of complexing agents[J]. *Environment Pollution*, 2003, 124: 1-5.
- [48] WOOD S. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) [J]. *Ore Geology Reviews*, 1996, 11, 1-31.
- [49] HELMERS E. Platinum emission rate of automobiles with catalytic converters. Comparison and assessment of results from various approaches[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 1997, 4:

- 100-103.
- [50] 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.
- [51] MORTON O, PUCHELT H, HERNÁNDEZ E, et al. Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, 72: 223-227.
- [52] ZEREINI F, WISEMAN C, ALT F, et al. Urban H. Platinum and Rhodium Concentrations in Airborne Particulate Matter in Germany from 1988 to 1998[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 1996-2000.
- [53] 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]. *Science of the Total Environment*, 2002, 296: 199-208.
- [54] WISEMAN C L S, ZEREINI F. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 2493-2500.
- [55] 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.
- [56] DAHLHEIMER S R, NEAL C R, FEIN J B. Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 870-875.
- [57] SURES B, ZIMMERMANN S, MESSERSCHMIDT J, et al. First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 11: 341-345.
- [58] WARD J M, YOUNG D M, FAUVIE K A, et al. Comparative nephrotoxicity of platinum cancer chemotherapeutic agents[J]. *Cancer Treat Reports*, 1976; 60: 1675-1678.
- [59] WHO. Platinum Environmental Health Criteria Series, No. 125. International Programme on Chemical Safety[J]. Geneva: WHO, 1991: 167.
- [60] GAGNON Z E, NEWKIRK C, HICKS S. Impact of platinum group metals on the environment: a toxicological, genotoxic and analytical chemistry study[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2006, 41: 397-414.
- [61] MOORE W, HYSSELL D, CROCKER W, et al. Biological fate of a single administration of 191Pt in rats following different routes of exposure[J]. *Environmental Research*, 1975, 9: 152-158.
- [62] MIGLIORE L, FRENZILLI G, NESTI C, et al. Cytogenic and oxidative damage induced in human lymphocytes by platinum, rhodium and palladium compounds[J]. *Mutagenesis*, 2002, 17: 411-417.
- [63] FRAZZOLI C, DRAGONE R, MANTOVANI A, et al. Functional toxicity and tolerance patterns of bioavailable Pd(II), Pt(II), and Rh(III) on suspended *Saccharomyces cerevisiae* cells assayed in tandem by a respirometric biosensor[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 389: 2185-2194.

Research progress on the distribution characteristics and ecological health risk of platinum-group metal

QING Lan^{*}, YING Chen

Guangdong Vocational College of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China

Abstract: Environmental concentrations of the platinum-group metal (PGM) platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) have been on the rise, due largely to the use of automobile catalytic converters. It has been assumed that the ecological health risks of environmental exposures to PGM are minimal. However, more recent studies indicate that environmental exposures to these metals may indeed pose an ecological health risk. This review concludes the concentration levels of PGM in different environmental media in the word, emphasizing on the sources apportionment of PGM, particle distribution characteristics of PGM, the influences factors on PGM release and the potential ecological health risk of PGM. In the cities of the world, the concentration of PGM in dust, air, soil and sediment all increased greatly. The PGM in the city are mainly from the catalytic converters and tend to enrichment in the fine fraction. The driving condition is the important factor to decide the release of PGM. The emitted PGM may be easily mobilized and solubilised by various compounds commonly present in the environment, thereby enhancing their bioavailability. PGM can be transformed into more toxic species upon uptake by organisms. Further research should be monitor environmental levels of PGM and enhance the research on their particle distribution, transformation processes, speciation change, bioavailability, and associated toxicity to enable us to better assess their potential ecological health risk, to provide guide and support for related applications, needful precautions and policy development.

Key words: catalytic converters; platinum; palladium; rhodium; distribution characteristics; ecological health risk