

杨永兴, 李晓林, 李玉兰, 等. 2007. 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, 27(5): 810-816

Yang Y X, Li X L, Li Y L, et al. 2007. Survey of platinum contamination in aerosol particles from ambient air in Shanghai [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 27(5): 810-816

上海市大气气溶胶中铂元素污染状况调查

杨永兴^{1,2}, 李晓林^{1*}, 李玉兰¹, 谈明光¹, 毛雪英³, 陆文忠¹, 张桂林¹, 李燕¹

1 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

2 中国科学院研究生院, 北京 100049

3 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

收稿日期: 2006-06-13 修回日期: 2007-01-15 录用日期: 2007-03-07

摘要: 为调查上海市大气气溶胶中铂元素的污染状况, 用 PM_{10} -2 型可吸入颗粒物采样器采集了上海市大气气溶胶样品, 采样时间分别为 2003-12~2005-12. 用微波消解密闭系统消解样品, 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定了大气气溶胶中 Pt 的含量. 分析结果表明, 同清洁对照点 (0.65 ± 0.16) pg m^{-3} 相比, 上海市中心区大气中 Pt (1.69 ± 0.93) pg m^{-3} 的污染是明显的; 装有三元催化转化器的汽车尾气中 Pt 的含量均在 100ng g^{-1} 以上, 远远高于大气气溶胶样品 (人民广场平均值 21.7ng g^{-1}); 不同交通密度区 Pt 含量分析结果表明, Pt 含量与交通密度紧密相关, 这说明装有三元催化器的汽车尾气是气溶胶中 Pt 污染的主要来源; 此外, 上海市大气气溶胶中 Pt 呈现季节性变化, 并受气象条件影响. 同世界其它城市相比, 上海市气溶胶中铂元素污染程度还较低, 但是这种潜在的重金属污染应该引起重视.

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS); 气溶胶; 铂; 三元催化转换器

文章编号: 0253-2468(2007)05-0810-07 中图分类号: X513 文献标识码: A

Survey of platinum contamination in aerosol particles from ambient air in Shanghai

YANG Yongxing^{1,2}, LI Xiaolin^{1*}, LI Yulan¹, TAN Mingguang¹, MAO Xueying³, LU Wenzhong¹, ZHANG Guilin¹, LI Yan¹

1 Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3 Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 13 June 2006 received in revised form 15 January 2007 accepted 7 March 2007

Abstract In order to survey platinum contamination in urban airborne particles, aerosol samples were collected from December 2003 to December 2005 in Shanghai. The aerosol samples were digested using a microwave digestion system, and the resulting solutions were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The analytical results showed that (a) the average Pt concentration in the city center of Shanghai was 1.69 ± 0.93 pg m^{-3} , (b) the level of Pt in the city center of Shanghai is obviously higher than those in control samples (0.65 ± 0.16 pg m^{-3}), and (c) the Pt concentrations in exhaust samples collected from vehicles installed with three-way catalytic converters were over 100ng g^{-1} , which was much higher than those in the aerosol samples (mean value of 21.7ng g^{-1} in People's Square). The results show that automobile exhaust was the main emission source of Pt contamination in urban air. The Pt concentrations in the aerosol mainly depended on the traffic density and meteorological conditions. Compared to other cities in the world, the level of Pt contamination in the atmosphere of Shanghai is rather low; however, attention should be given to preventing further contamination.

Keywords microwave digestion; ICP-MS; aerosol; Pt; three-way catalytic converter

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 10375084; No. 10490182); 中科院知识创新工程项目 (No. KJ951-A1-101-1)

Supported by the National Nature Science Foundation of China (No. 10375084; No. 10490182) and CAS knowledge innovation project (No. KJ951-A1-101-1)

作者简介: 杨永兴 (1979-), 男, 硕士; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: lix@sinap.ac.cn

Biography: YANG Yongxing (1979-), male, * Corresponding author, E-mail: lix@sinap.ac.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 引言 (Introduction)

为减轻汽车尾气排放对大气的污染,含贵金属铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)的三元催化转换器被广泛安装在汽车上.在使用过程中,三元催化剂能有效地将机动车尾气中的CO、NO_x和碳氢化合物转化成无毒或低毒的CO₂、N₂、H₂O,虽然这种催化转换器在净化空气方面功不可没,但在使用过程中由于机械磨损、化学反应等原因会排放出含有铂族元素(PGE)的微粒(Jeanette *et al.*, 2003; Zereini *et al.*, 2001; 张澍等, 2005).虽然金属态的铂元素是生物惰性的,但是水溶性的铂化合物具有生物活性.已有研究表明,汽车尾气中有10%左右的铂可溶于生理盐水(Barefoot 1999); Pt在环境中会发生复杂的转化(Rauch *et al.*, 2004),可能形成有害人体健康的物质.相关研究也表明,铂的化合物具有致突变效应(WHO, 1991), Barefoot在可溶性铂生物活性动物实验中发现铂能够与血浆中的蛋白结合(Barefoot 1999); 张澍也论述了含铂颗粒物对人体健康有急慢性毒性、致敏性和致癌作用(张澍等, 2005).因此,随着含Pt气溶胶被吸入人体,部分Pt势必会进入人体代谢过程,对人体产生潜在的危害.人体从环境中接触致癌物,平均潜伏期为15~20年,如水俣病(汞中毒)和骨痛病(镉中毒)从发现症状到发现污染根源分别用了15年和57年(程介克等, 1993),所以有必要及时关注Pt这种重金属污染.最近欧美科学家已经对土壤、冰雪、大气气溶胶中的贵金属污染开展了一系列研究(Whiteley *et al.*, 2003; Barbante *et al.*, 2001; Zereini *et al.*, 2001),而在我国相关研究还没有开展.上海作为我国的特大型城市,人口密集、交通密度大,汽车尾气污染相对严重,而且从2002年8月开始针对汽车污染物排放实施欧洲II号标准,这意味着大量含铂、钯、铑的三元催化转换器已在汽车上安装使用(张澍等, 2005).铂族元素在环境中将不断积累.本工作首次评价了上海市大气气溶胶中铂元素污染状况.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 气溶胶样品的采集

实验用PM₁₀-2型可吸入颗粒物采样器采集气溶胶样品,样品收集在聚四氟乙烯(PTFE,直径为90mm)膜上,每个样品采样时间为2周左右,为防止

采样过程中采样器流量的变化造成采样体积误差,将JDB4-SB型流量计(千分之一精度)与采样仪连接,通过采样始末流量计流量计数可以计算采样体积.上海市气溶胶样品采自4个采样点:上海应用物理研究所(郊区清洁对照点),普陀区(居民住宅和交通混合区),钢铁研究所(工业区)和人民广场(市中心交通密集区).为了定点监测大气气溶胶中Pt含量的长期变化趋势,在人民广场连续采样时间为2003-12~2005-12,为了考察不同道路车辆密度情况与Pt浓度的关系,在4个采样点同时采样共采集4套样品,采样时间分别为2005-01、2005-03、2006-01、2006-03.

2.2 汽车尾气样品采集

汽车尾气样品采集在上海内燃机研究所的标准实验台架上进行,采样时汽车在标准实验台架上处于全速状态下(5500 r min⁻¹,所用汽油为93#汽油),用铜管将尾气从排气管引出,接冷凝器、水气分离器后导入一密封箱内,通过已校正的大流量空气采样器(CYQ 26型)收集颗粒物于200mm×250mm玻璃纤维滤膜上.在上述条件下,分别对普通桑塔纳、大众Golf 6、桑塔纳3000、桑塔纳2000和本田雅阁2.3等5种车型的轿车采样,采样时间为2004-11~2005-04.

2.3 样品分析方法

大气气溶胶样品保存在电子干燥柜中,消解时取PTFE采样膜的1/4放入高压密闭微波消解系统(意大利Milestone公司),用王水(V_{HCl}:V_{HNO₃} = 3:1)加氢氟酸消解.汽车尾气样品用王水消解,处理过程与气溶胶样品一致.消解后的样品溶液用X-7型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国热电公司)测定Pt元素,其主要仪器工作条件为:等离子体功率1150W,进样速率0.85 L min⁻¹,跳峰模式,3点单峰采样,积分时间10ms,重复3次,¹⁹¹Ir分析内标.实验采用数学校正法扣除Hf对Pt的干扰(Gomez *et al.*, 2000; Rauch *et al.*, 2001).由于Pt元素含量甚微,为了防止玷污,实验全过程均在空气清洁度为1000级的清洁实验室进行,实验所用酸为Mos级或电子级,试验用水采用Milli-Q超纯水(>18.2 MΩ·cm, 25℃).全过程空白样的监测结果显示Pt的空白值为(1.0±0.1) ng L⁻¹,远低于所测试的气溶胶样品中Pt的含量.由Pt空白值,计算出Pt分析检出限为0.3 ng L⁻¹(按3σ计算).

3 结果 (Results)

本次研究测定了 2003-12~2005-12月采集的上海人民广场 46个大气气溶胶样品和 5个汽车尾气样品,及 4个不同采样点同时采集的 4套车辆密度样品(表中为平均值).其测试结果列于表 1.为了

检验分析质量,采用铂族元素标准物质 GBW 07290 (橄榄岩,国家一级标准物质)和 BCR-723(道路扬尘 Road Dust 国际标准物质)做对照分析,其测定值分别为 $(6.0 \pm 1.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(78.2 \pm 5.9) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,与标准值 $(6.4 \pm 0.9) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(81.3 \pm 3.3) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 吻合,这表明分析工作是可靠的.

表 1 元素铂的分析结果表

Table 1 Analytical results of platinum

样品编号 (Samples number)	样品名 (Samples)	Pt含量 (Pt concentration) / ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)	采样起止时间 (Sampling time)	采样点 (Sampling points)	备注 (Remark)
1	气溶胶样品	1.80±0.17	2003-12-13~2003-12-18	上海人民广场	
2	气溶胶样品	2.46±0.11	2003-12-18~2003-12-27	上海人民广场	
3	气溶胶样品	1.56±0.10	2003-12-27~2004-01-03	上海人民广场	
4	气溶胶样品	2.45±0.07	2004-01-03~2004-01-11	上海人民广场	
5	气溶胶样品	2.66±0.22	2004-01-11~2004-01-19	上海人民广场	
6	气溶胶样品	0.90±0.06	2004-01-19~2004-01-26	上海人民广场	
7	气溶胶样品	0.59±0.03	2004-01-26~2004-02-07	上海人民广场	
8	气溶胶样品	2.13±0.06	2004-02-07~2004-02-20	上海人民广场	
9	气溶胶样品	0.88±0.05	2004-02-20~2004-03-05	上海人民广场	
10	气溶胶样品	0.78±0.05	2004-03-05~2004-03-20	上海人民广场	
11	气溶胶样品	4.14±0.02	2004-03-20~2004-03-29	上海人民广场	
12	气溶胶样品	2.48±0.08	2004-03-30~2004-04-16	上海人民广场	
13	气溶胶样品	0.51±0.04	2004-04-16~2004-04-28	上海人民广场	
14	气溶胶样品	1.11±0.03	2004-04-29~2004-05-18	上海人民广场	
15	气溶胶样品	0.59±0.03	2004-05-19~2004-06-05	上海人民广场	
16	气溶胶样品	0.94±0.05	2004-06-05~2004-06-22	上海人民广场	
17	气溶胶样品	0.79±0.02	2004-06-23~2004-07-19	上海人民广场	
18	气溶胶样品	0.43±0.03	2004-07-20~2004-08-10	上海人民广场	
19	气溶胶样品	1.00±0.03	2004-08-10~2004-08-30	上海人民广场	
20	气溶胶样品	1.94±0.06	2004-09-01~2004-09-22	上海人民广场	
21	气溶胶样品	1.56±0.03	2004-09-23~2004-10-10	上海人民广场	
22	气溶胶样品	1.11±0.03	2004-10-11~2004-10-28	上海人民广场	
23	气溶胶样品	4.64±0.08	2004-10-28~2004-11-22	上海人民广场	
24	气溶胶样品	2.28±0.07	2004-11-23~2004-12-02	上海人民广场	
25	气溶胶样品	0.49±0.06	2004-12-06~2004-12-10	上海人民广场	
26	气溶胶样品	1.64±0.06	2004-12-10~2004-12-16	上海人民广场	
27	气溶胶样品	1.52±0.05	2004-12-17~2005-01-04	上海人民广场	
28	气溶胶样品	1.96±0.14	2005-01-04~2005-01-20	上海人民广场	
29	气溶胶样品	2.58±0.02	2005-01-21~2005-02-05	上海人民广场	
30	气溶胶样品	1.06±0.04	2005-02-05~2005-02-28	上海人民广场	
31	气溶胶样品	2.37±0.06	2005-03-03~2005-03-24	上海人民广场	
32	气溶胶样品	1.53±0.02	2005-03-25~2005-04-11	上海人民广场	
33	气溶胶样品	1.47±0.07	2005-04-15~2005-04-29	上海人民广场	
34	气溶胶样品	1.13±0.02	2005-04-29~2005-05-12	上海人民广场	
35	气溶胶样品	1.15±0.03	2005-05-12~2005-05-27	上海人民广场	
36	气溶胶样品	0.92±0.02	2005-05-27~2005-06-14	上海人民广场	
37	气溶胶样品	1.97±0.07	2005-06-14~2005-06-28	上海人民广场	

续表

样品编号 (Samples number)	样品名 (Samples)	Pt含量 (Pt concentration) / (pg m^{-3})	采样起止时间 (Sampling time)	采样点 (Sampling points)	备注 (Remark)
38	气溶胶样品	1.24 ± 0.05	2005-06-28 ~ 2005-07-22	上海人民广场	
39	气溶胶样品	1.62 ± 0.05	2005-07-22 ~ 2005-08-11	上海人民广场	
40	气溶胶样品	1.60 ± 0.03	2005-08-11 ~ 2005-09-06	上海人民广场	
41	气溶胶样品	1.27 ± 0.05	2005-09-06 ~ 2005-09-28	上海人民广场	
42	气溶胶样品	1.33 ± 0.05	2005-09-28 ~ 2005-10-16	上海人民广场	
43	气溶胶样品	3.37 ± 0.06	2005-10-16 ~ 2005-11-01	上海人民广场	
44	气溶胶样品	3.37 ± 0.08	2005-11-08 ~ 2005-12-01	上海人民广场	
45	气溶胶样品	2.17 ± 0.05	2005-12-12 ~ 2005-12-20	上海人民广场	
46	气溶胶样品	2.13 ± 0.15	2005-12-20 ~ 2005-12-31	上海人民广场	
47	气溶胶样品	1.28 ± 0.44	2005-01、2005-03 2006-01、2006-03	普陀区	同时采样 4次平均值
48	气溶胶样品	1.58 ± 0.70	2005-01、2005-03 2006-01、2006-03	上海人民广场	同时采样 4次平均值
49	气溶胶样品	0.65 ± 0.16	2005-01、2005-03 2006-01、2006-03	上海应用物理所	同时采样 4次平均值
50	气溶胶样品	1.16 ± 0.60	2005-01、2005-03 2006-01、2006-03	上海钢铁研究所	同时采样 4次平均值
54	汽车尾气	3.7 ± 0.1 (ng g^{-1})	2004-11 ~ 2005-12	上海内燃机研究所	普桑
55	汽车尾气	102.5 ± 5.6 (ng g^{-1})	2004-11 ~ 2005-12	上海内燃机研究所	桑塔纳 3000
56	汽车尾气	258.3 ± 3.3 (ng g^{-1})	2004-11 ~ 2005-12	上海内燃机研究所	Goll. 6大众
57	汽车尾气	6049.1 ± 38.4 (ng g^{-1})	2004-11 ~ 2005-12	上海内燃机研究所	本田雅阁 2.3
58	汽车尾气	3971.8 ± 28.8 (ng g^{-1})	2004-11 ~ 2005-12	上海内燃机研究所	桑塔纳 2000

4 讨论 (Discussion)

4.1 上海人民广场大气气溶胶中 Pt 元素含量变化趋势

对 2003-12 ~ 2005-12 两年间在上海市中心区人民广场连续采集的 46 个气溶胶样品做了 Pt 元素分析(表 1),从 Pt 的分析结果可以看出, Pt 含量最高值为 4.64 pg m^{-3} ,而最低值为 0.43 pg m^{-3} ,其平均值为 1.69 pg m^{-3} 。虽然测得的数值中有个别值波动较大,但是在 2003 年 12 月到 2005 年 12 月两年间,上海市中心城区大气气溶胶中 Pt 含量并没有明显增加。这是因为机动车尾气中排放出的 Pt 附着在大气颗粒物中,而大气颗粒物的浓度受风和降雨等气象条件影响(杨书申等, 2005),风和降雨作用会导致大气中的 Pt 随颗粒物扩散与沉降,从而延缓了其在大气气溶胶中的积累。因此,铂元素在大气环境中的积累是缓慢的,短时期内大气中 Pt 元素含量并没有明显增高。Zereini 等人(2001)研究了德国奥芬巴赫和法兰克福 2 城市 1988 ~ 1998 十年来气溶胶中 Pt 含量的变化,发现 Pt 含量由 1988 年不到 10 pg m^{-3} 增至 1998 年的 100 pg m^{-3} 左右,由

此也可以看出,虽然大气中的 Pt 在短时期内积累不明显,但随着长期大量使用含 Pt 催化转换器, Pt 在大气中的积累将会变得明显。因此,有必要关注这种潜在的重金属污染。

4.2 大气气溶胶中 Pt 含量在不同季节的变化

从人民广场 2004 和 2005 年各月份气溶胶中 Pt 平均含量值可以看出, Pt 含量在不同季节有所变化(图 1): 5 ~ 9 月份 Pt 浓度明显偏低,且波动较小,即在夏秋两季偏低,而在冬春季节含量偏高,且波动较大。本次工作我们同时监测了人民广场 2004 年至 2005 年大气中 PM_{10} 颗粒物的月平均浓度(图 2)。比较图 2 和图 1,可以看出 2004 年和 2005 年 PM_{10} 的月平均浓度变化也是夏秋两季偏低,而冬春季节偏高,与 Pt 月平均浓度变化呈现一致性。殷小雯(2005)通过对上海市 2002 年以来 PM_{10} 颗粒物浓度变化研究也证实上海市大气 PM_{10} 浓度有同样的季节性变化的特征。大气中 Pt 浓度变化与大气中颗粒物浓度变化一致,说明颗粒物是 Pt 在气溶胶中存在的载体。这些含 Pt 微颗粒进入大气后,在空气中的滞留与其它空气颗粒物一样受气象条件影响。杨书申等(2005)研究了中国典型城市(包括上海) 2004

年大气颗粒物浓度与气象条件的关系,证明降雨是导致颗粒物浓度降低的主要原因.上海市近30年的气象统计资料表明,上海地区夏秋两季雨量明显高于春冬季节(中国气象科学数据共享服务网),上海地区这种气候特征决定了上述颗粒物浓度变化趋势.

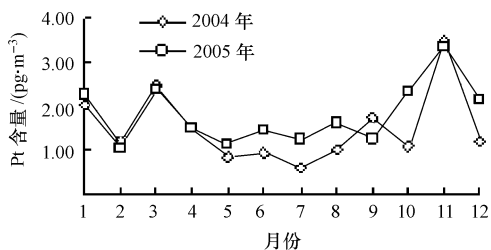


图 1 人民广场气溶胶中 2004-2005 年各月份 Pt 平均含量变化

Fig 1 Average Pt concentrations in each month from 2004 to 2005 in People's Square

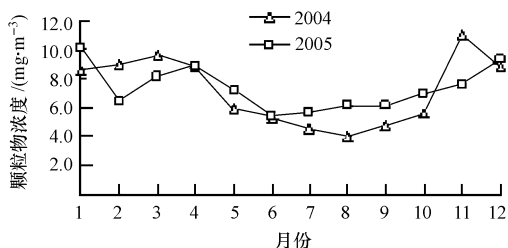


图 2 人民广场气溶胶中 2004-2005 年各月份 PM₁₀ 浓度变化

Fig 2 average PM₁₀ concentrations in each month from 2004 to 2005 in People's Square

4.3 上海市不同采样点大气气溶胶中 Pt 含量的变化

图 3 为上海市 4 个采样点 4 次同时采集的 4 套样品中 Pt 元素平均含量,可以看出大气气溶胶中 Pt 含量因采样点的不同而不同.其中,上海应用物理研究所采样点位于上海市郊区、远离公路、四周为农田,270km²所区多被树林覆盖,受交通条件影响小,是清洁对照点;其 Pt 含量最低,为 0.65 pg·m⁻³,可以视为背景值.普陀区采样点位于居民生活和交通混合区,交通密度较大, Pt 含量为 1.28 pg·m⁻³.人民广场采样点位于上海市中心区,交通密度最大,其 Pt 含量为 1.58 pg·m⁻³,比背景值高出近 3 倍;同背景值比较,上海市市中心区大气气溶胶中 Pt 的污染是明显的.钢铁研究所采样点位于宝山钢铁工业区,距公路较远,其 Pt 含量为 1.16 pg·m⁻³.

高于应用物理所.这说明钢铁工业不是大气中 Pt 污染的主要排放源. Ely 等人 (2001) 研究了美国不同道路旁表层土壤中铂族元素含量,结果表明采样点离道路垂直距离越远, Pt 含量下降趋势越明显. Rauch 等人 (2001) 分别用碰撞采样器和低流量采样器同时采集瑞典哥德堡市不同交通条件下气溶胶样品,对碰撞采样器采集的 PM₁₀ 分析结果表明,在车辆高密度区 Pt 平均含量为 14.1 pg·m⁻³,而在车辆低密度区 Pt 平均含量为 2.1 pg·m⁻³;对低流量采样器采集样品分析结果表明,在车辆高密度区 Pt 平均含量为 28 pg·m⁻³,而在车辆低密度区 Pt 平均含量为 3.6 pg·m⁻³,郊区则为 1.4 pg·m⁻³.本研究与国外的研究都表明,大气气溶胶中 Pt 含量与车辆密度紧密相关,说明汽车尾气是大气中 Pt 污染的主要排放源.

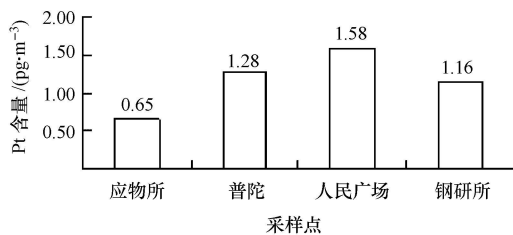


图 3 不同采样点气溶胶中 Pt 含量

Fig 3 Pt concentrations from different sampling sites

4.4 汽车尾气中 Pt 元素含量

图 4 为不同型号汽车排放的尾气中 Pt 元素含量.可以看出不同型号汽车排放的尾气中 Pt 含量不同.普通桑塔纳型轿车没有安装三元催化转化器,其尾气中 Pt 含量最低,为 3.70 ng·g⁻¹,低于上海市中心区大气气溶胶中 Pt 的平均含量 ((21.7 ± 10.3) ng·g⁻¹);其它 4 种车型轿车都安装有三元催化转化器,其中桑塔纳 3000 和大众 Go1.6 的尾气

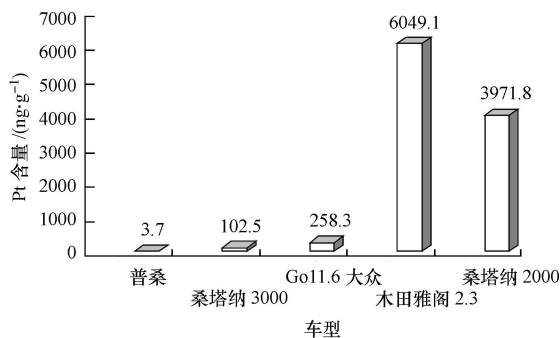


图 4 不同车型汽车尾气中 Pt 的含量

Fig 4 Pt concentrations in car exhaust

中 Pt 含量分别为 102.5 和 258.3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于大气气溶胶中 Pt 的含量; 而桑塔纳 2000 和本田雅阁 2.3 的尾气中 Pt 含量更是高达 3972 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 6049 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 虽然装有三元催化器的汽车尾气中 Pt 含量受催化转换器型号、催化转换器使用时间、车速等因素影响而有所不同 (Zerini *et al.*, 2001), 但它们都远远高于大气气溶胶中 Pt 的平均浓度 (21.7 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 这说明装有三元催化器的汽车尾气是大气中 Pt 污染的主要排放源.

4.5 上海市铂元素富集因子 (Enrichment Factor, EF) 分析

为进一步研究上海市大气气溶胶中铂元素的来源, 对上海市人民广场 PM_{10} 气溶胶样品进行富集因子分析. 考虑到 Al_2O_3 是三元催化转换器中有效成分的载体 (Bocca *et al.*, 2006), 所以 Al 作参比元素受到人为活动的影响较大, 本文选用 Ti 作参比元素. 用符号 A 表示元素的丰度, 富集因子定义为 (王晓蓉, 1997):

$$EF = \frac{A_{\text{Pt 气溶胶}} / A_{\text{Ti 气溶胶}}}{A_{\text{Pt 地壳}} / A_{\text{Ti 地壳}}} \quad (1)$$

式中, $A_{\text{Pt 气溶胶}}$ 、 $A_{\text{Ti 气溶胶}}$ 分别为气溶胶中 Pt、Ti 的丰度, $A_{\text{Pt 地壳}}$ 、 $A_{\text{Ti 地壳}}$ 分别为地壳中 Pt、Ti 的丰度; 气溶胶中 Pt、Ti 丰度取自上海人民广场 PM_{10} 的测定值, 而地壳中 Pt、Ti 的丰度参照鄢明才等人的研究结果 (鄢明才等, 1997). 计算得到 EF 为 486.3, $EF \gg 1$, 所以气溶胶中 Pt 元素偏高是由人为原因造成的. 富集因子分析间接表明, 装有三元催化转换器的机动车尾气是铂元素污染的来源.

4.6 上海市气溶胶中 Pt 污染水平及与世界其它城市的比较

上海市人民广场采样点位于城市交通密集区域, 其气溶胶中 Pt 的平均含量为 $(1.69 \pm 0.93) \text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 虽然大气气溶胶中 Pt 的含量受采样时间、地点、天气变化和交通状况的影响因素很大, 其平均水平可以大致了解其大气气溶胶中 Pt 的污染状况.

将上海市人民广场气溶胶中 Pt 的平均含量同世界其它大城市相比较 (均为 PM_{10}) (Rauch *et al.*, 2005) (图 5), 可以看出上海市中心区大气气溶胶中 Pt 含量低于其它国家, 其中瑞典哥德堡 (Rauch *et al.*, 2001)、西班牙马德里及罗马 (Gomez *et al.*, 2006) 大气气溶胶中 Pt 含量远远高于上海. 由于这些国外城市大气气溶胶中 Pt 含量数据大多是 4 年前甚至更早发表的数据, 因此, 其现在大气气溶胶

中 Pt 含量估计会更高. 这说明我国的大气气溶胶中 Pt 的污染程度较低. 这可能与我国机动车尾气排放标准的实施较晚有关: 上海从 2003 年 3 月开始实施欧洲 II 号标准, 而该项标准在 2004-07-01 才在全国范围内实施, 因此, 我国机动车上三元催化转换器的安装率不高. 而在西方国家, 如美国早在 1975 年就开始使用三元催化转换器, 至今已有 30 年, 在欧洲三元催化转换器也使用了 20 多年 (张澍等, 2005). 这也说明, 随着长期大量使用含 Pt 催化转换器, Pt 会在大气环境中不断积累.

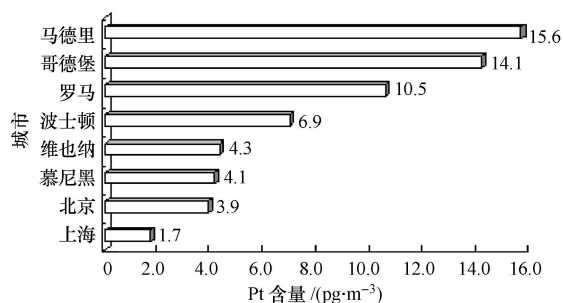


图 5 世界各城市大气气溶胶中 Pt 含量

Fig 5 Pt concentrations in aerosol in cities around the world

5 结论 (Conclusions)

1) ICPMS 测定气溶胶中的铂元素具有良好的检出限 ($0.3 \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$), GBW 07290 和 BCR-723 两种含铂元素标准物质对照分析结果证实数学校正法可以很好的扣除 ICPMS 测定中 H_2O 复合离子对 Pt 的干扰, 实验数据具有良好的可靠性.

2) 2003-12 ~ 2004-12 上海人民广场地区气溶胶中个别样品铂元素含量值之间的波动较大, 但其整体增长趋势不大. 气溶胶中 Pt 含量存在季节性变化, 夏秋偏低, 春冬偏高, 与气溶胶中颗粒物浓度变化趋势相同, 而两者均受上海地区特殊的气候特征所影响.

3) 不同采样点同时采样分析结果表明, 大气气溶胶中铂元素含量与交通密度紧密相关. 结合汽车尾气样品分析及铂元素富集因子分析表明, 气溶胶中的铂元素来自汽车尾气这种人为排放源.

4) 目前上海市气溶胶中的铂元素污染水平较世界其它城市还比较低, 但是随着我国汽车工业的发展, 越来越多的三元催化转换器将被使用, 这种潜在的重金属污染应该引起人们的关注.

通讯作者简介: 李晓林 (1955—), 男, 博士, 研究员, 主要从

事核技术及其应用方面研究. Tel: 021-59554770, E-mail: lix@sinap.ac.cn

References

- Barbante G, Veyseyre A, Femari C, *et al.* 2001. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium [J]. *Environmental Science and Technology*, 35: 835-839
- Barefoot R R. 1999. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 18(11): 702-707
- Bocca B, Caini S, Smidowski P, *et al.* 2006. Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina [J]. *Science of the Total Environment*, 358: 255-264
- Cheng J K, Liu J J, Jang Z C. 1993. *Trace Analysis* [M]. Beijing: Chemistry Industry Press (in Chinese)
- Ely J C, Neal C R, Kulpa C F, *et al.* 2001. Implications of platinum-group element accumulation along U. S. roads from catalytic-converter attrition [J]. *Environmental Science and Technology*, 35(19): 3816-3822
- Gomez B, Palacios M A, Gomez M, *et al.* 2002a. 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*, 299: 1-19
- Gomez B, Palacios M A, Gomez M, *et al.* 2002b. Platinum, palladium and Rhodium contamination in airborne particulate matter and road dust of European cities: Risk assessment evaluation [J]. *Science of the Total Environment*, 299: 1-19
- Gomez M B, Gomez M M, Palacios M A. 2000. Control of interferences of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 404: 285-294
- Cosden J M, Schif J, Byme R H. 2003. Fractionation of Platinum Group Elements in Aqueous Systems: Comparative Kinetics of Palladium and Platinum Removal from Seawater by *Ulva lactuca* L. [J]. *Environmental Science and Technology*, 37: 555-560
- Rauch S, Hemond H F, Peucker-Ehrenbrink B, *et al.* 2005. Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts [J]. *Environmental Science and Technology*, 39(24): 9464-9470
- Rauch S, Lu M, Morrison G M. 2001. Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles [J]. *Environmental Science and Technology*, 35: 595-599
- Rauch S, Paulsson M, Wilkiska M, *et al.* 2004. Short-term toxicity and binding of platinum to freshwater periphyton communities [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47: 290-296
- Wang X R. 1997. *Environmental Chemistry* [M]. Nanjing: Nanjing University Press (in Chinese)
- WHO. 1991. *Environmental Health Criteria 125: Platinum* [M]. Geneva: World Health Organization International Programme on Chemical Safety
- Whiteley J D, Murray F. 2003. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dust and roadside soils from Perth, Western Australia [J]. *the Science of the Total Environment*, 317: 121-135
- Yan M C, Chi Q H, Gu T X, *et al.* 1997. Chemical composition of upper crust in eastern China [J]. *Science in China*, 27(3): 193-199 (in Chinese)
- Yang S S, Shao L Y, Xiao Z H, *et al.* 2005. The analysis of air quality and relationship between particles mass concentrations and meteorology condition of the typical cities in China 2004 [J]. *Journal of Zhongyuan Institute of Technology*, 16(5): 5-9 (in Chinese)
- Yin X W. 2005. Feature change of PM₁₀ concentration in the air of Shanghai since 2002 [J]. *Journal of Shanghai Institute of Technology*, 3(5): 175-178 (in Chinese)
- Zerini F, Wiseman C, Friedrich Alt, *et al.* 2001. Platinum and Rhodium Concentrations in Airborne Particulate Matter in Germany from 1988-1998 [J]. *Environmental Science and Technology*, 35: 1996-2000
- Zhang S, Li X L, Song W M. 2005. Health risk of platinum particles released from automobile exhaust [J]. *Foreign Medical Sciences Hygiene*, 32(4): 206-209 (in Chinese)

中文参考文献

- 程介克, 刘锦春, 江祖成. 1993. *痕量分析* [M]. 北京: 化学工业出版社
- 王晓蓉. 1997. *环境化学* [M]. 南京: 南京大学出版社
- 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 1997. 中国东部上地壳化学组成 [J]. *中国科学*, 27(3): 193-199
- 杨书申, 邵龙义, 肖正辉, 等. 2005. 中国典型城市 2004年大气质量及颗粒物浓度与气象条件关系分析 [J]. *中原工学院学报*, 16(5): 5-9
- 殷小雯. 2005. 上海市 2002年以来空气中可吸入颗粒物浓度变化特征 [J]. *上海应用技术学院学报*, 3(5): 175-178
- 张澍, 李晓林, 宋伟民. 2005. 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*, 32(4): 206-209