

环境中人为来源的铂族元素及其迁移转化研究进展*

李培苗^{1,2} 高学鲁^{1**}

(¹中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室/山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东烟台 264003; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 铂族元素(PGEs)在汽车尾气催化转换器(VECs)、工业催化剂和制药学领域的广泛应用,致使PGEs尤其是铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)在某些区域已经成为新型环境污染物.由于环境样品中Pt/Pd、Pt/Rh与VECs中活性成分比例有较好的相关性,因此PGEs污染主要来源于应用了铂族金属的VECs.研究显示,过去的30年里,气溶胶、水生态系统(河水、雨水、地下水、海水、沉积物)、土壤、路尘和生物有机体等不同环境介质中PGEs浓度均显著增加.人们普遍认为铂族元素是惰性的,暴露于环境中的PGEs的健康风险很小,但PGEs毒性和生物可利用性的研究表明,在多种生物地球化学过程作用下,人为排放的PGEs易发生迁移,转化为毒性更大的形态,增加生物可利用性,通过食物链传递对人类产生潜在的健康风险.本文对不同环境介质中PGEs来源、分布及生物地球化学行为的最新成果进行了总结,认为PGEs人体健康风险标准制定、PGEs标准物质的研制、近海沉积物中PGEs的研究、PGEs对滩涂贝类的毒性、食物中PGEs的污染现状及人体健康风险评估等是今后PGEs研究的重要领域.

关键词 铂族元素 人为排放 分布 毒性 迁移 环境风险

文章编号 1001-9332(2012)12-3514-12 **中图分类号** X5 **文献标识码** A

Migration and transformation of anthropogenic platinum group elements in environment: A review. LI Pei-miao^{1,2}, GAO Xue-lu¹ (¹Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes/Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, Shandong, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2012, 23(12): 3514-3525.

Abstract: Anthropogenic platinum group elements (PGEs) are widely applied in vehicle exhaust catalytic converters (VECs), industrial catalysts, and pharmaceuticals, making the PGEs, especially Pt, Pd, and Rh, become the newly environmental pollutants in some fields. Given the positive correlations between the Pt/Pd and Pt/Rh ratios in various environmental samples and the active components of VECs, the VECs containing PGEs as catalysts are regarded as the primary source of PGEs pollution. Sufficient reports indicated that in the past three decades, there was a significant increase of PGEs concentrations in diverse environmental matrices like airborne particulate matters, aquatic ecosystem components (*e. g.*, river water, rain water, groundwater, seawater, and sediments), soils, road dusts, and organisms. It was generally assumed that anthropogenic PGEs behave in inert manner, and the health risks associated with the environmental exposures to PGEs are minimal. However, the recent studies on PGEs toxicity and environmental bioavailability indicated that once entering environment, anthropogenic PGEs might easily be mobilized and transformed into more toxic forms under the actions of various biogeochemical processes, and thereby, enhanced their bioavailability and posed potential health risks to human beings through food chain. This paper summarized the research results about the sources, distribution, and biogeochemical behaviors of PGEs in various environmental media, and it was considered that to establish the standards of PGEs for human health risks, to develop standard substances of PGEs for environmental measurements, to study the PGEs in the sediments of marginal seas, and to assess the toxicity of PGEs to marine mol-

* 山东省科技发展计划项目(2012GHY11535)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JC203)资助.

** 通讯作者. E-mail: xlgao@yic.ac.cn

2012-02-23 收稿, 2012-08-30 接受.

lusk, the present contamination status of PGEs in foods, and the risks of PGEs to human health would be the hot research topics in the future.

Key words: platinum group elements (PGEs); anthropogenic emission; distribution; toxicity; migration; environmental risk.

铂族元素(platinum group elements, PGEs)包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、铑(Rh)、钌(Ru) 6 种元素. 它们具有相似的理化性质, 以其特殊的性能著称, 因资源珍稀, 与金、银合称“贵金属”. 这 6 种金属元素在地壳中的丰度值分别为 Pt $0.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Pd $0.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Rh $0.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Os $0.05 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Ir $0.05 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Ru $0.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ [1].

PGEs 因具有许多有用的特性(高熔点、抗腐蚀、良好催化性、高力学阻力、高塑性以及特殊接触反应性能等), 而在汽车、石油、电气、化工以及医学领域、首饰生产等行业中得以广泛应用. 当今世界经济日新月异, 对 PGEs 的需求量越来越大, 随着 PGEs 在各行业中使用量的快速增加, 其向环境中的排放量也显著增加, 成为一类新型的人为重金属污染物 [2-5]. 环境中的 PGEs 受人为活动影响尤为显著的是 Pt、Pd 和 Rh, 因此本文关于环境中 PGEs 研究的综述主要针对这 3 种元素.

1 人类活动排放到环境中的 PGEs 的来源

目前人类活动排放到环境中的 PGEs 主要来源于汽车催化剂、工业催化剂和医院污水, 其中汽车催化剂方面主要是废气流的净化过程中释放的 PGEs; 工业催化剂方面主要涉及氨的氧化、原油重整、硫酸生产、有机化合物的加氢、工业废气流净化等过程; 医院污水中 PGEs 主要来源于抗肿瘤药物中顺铂、卡铂的使用, 以及新一代 Pt 抗癌药物的研究和医学试验 [2-3].

道路运输作为人类活动的重要组成部分, 在促进人类文明进步的同时, 也向环境中排放了大量的碳氧化物、氮氧化物、硫化物、芳香烃和重金属等有害物质, 对自然环境造成了很大危害 [2]. 为了减少道路运输过程中向环境排放的有害物质, 汽车发动机中相继应用多种催化技术. 由于催化技术的应用, 汽车废气中排放到环境中的有害物质(一氧化碳、未完全燃烧的碳氢化合物和氮氧化物)可大约减少 90% [6], 从而减少了汽车尾气中有害气体对环境的危害. 汽车发动机产生的废气中有毒化合物的转化主要是在 Pt、Pd、Rh 的催化下完成的, 少数情况下也会加入 Ru 和 Ir. 1994 年所生产的 Pt 有 42% 被应用

到汽车发动机中, 以提高汽车尾气中有毒化合物的转化率 [7]. 全球应用于汽车的 Pt、Pd、Rh 总量分别从 1998 年的 56.0 t、152.1 t、15.0 t 增加到 2010 年的 97.2 t、169.5 t 和 22.5 t, 分别占 2010 年 Pt、Pd、Rh 总需求量的 39.7%、56.6% 和 83.0%, 其中 2007 年 128.9 t Pt、27.6 t Rh 和 2010 年 169.5 t Pd 的需求量, 达到历史最高水平 [8-9]. 从长远来看, 汽车燃料电池和氢化技术可能进一步增加 PGEs 的需求 [10]. 尾气催化转换器(vehicle exhaust catalytic converters, VECs)在汽车中的应用使原有污染物大为减少的同时, 也由于高温、化学反应、机械摩擦等原因, 使含 PGEs 的颗粒物随尾气排放, 向环境中引入了新的污染物, 成为环境中 PGEs 最主要的污染源 [11].

环境中 PGEs 的第 2 个来源是电子工业、化学工业、玻璃生产等工业催化领域 [11]. 1994 年生产的 Pt 有 5% 用于电子行业、4% 用于化学工业、4% 用于玻璃生产, 以提高工业生产过程中的转化率 [7]. 全球应用于工业催化领域的 Pt、Pd、Rh 总量分别从 1998 年的 104.4 t、79.0 t、2.2 t 变化为 2010 年的 106.9 t、75.5 t 和 4.0 t, 其中 2000 年 122.7 t Pt、2006 年 95.7 t Pd 和 2010 年 4.0 t Rh 的需求量, 达到历史最高水平 [8-9]. 2010 年, 得益于经济形势的好转及产能的扩大, 工业领域对 Pt、Pd、Rh 的需求上升至 52.6 t、76.8 t、4.0 t, 其中, 电子产业增长至 6.8 t、43.9 t、0.1 t, 化工行业增加至 13.8 t、12.3 t、2.1 t [9]. 而冶金工业, 尤其是镍铜处理厂是环境中 PGEs 工业领域来源最重要的贡献者.

环境中 PGEs 的第 3 个来源是医院污水. 1994 年生产的 Pt 有 6% 用于牙医学领域、含 Pt 药物生产及其他行业 [7]. 全球应用于医学领域的 Pt 总量分别从 2007 年的 7.2 t 增加到 2010 年的 7.9 t. 2006—2010 年, 用于牙医学的 Pd 总量保持平稳(分别为 19.3、19.6、19.4、19.8 和 18.0 t), 受长期实施的牙防和保健措施, 以及树脂、烤瓷、金属牙更广泛应用的影响, 2010 年略有下降 [8-9]. 自 1978 年顺铂、卡铂、草酸铂、乐铂等含 Pt 抗癌药物相继引入并成功用于多种癌症的治疗 [7] 以来, 应用于抗癌药物的 Pt 的消耗量显著增加, 新一代毒副作用更小、靶向性和

药效更强的抗癌药物的研究及临床试验也在积极进行,前景令人满意^[12]. 这类含 PGEs 药物都成为环境中 PGEs 的潜在来源. 有研究表明,癌症病人大量使用这些含 PGEs 的药物,经排泄排出大约 70% 的 PGEs (包括 24% ~ 32% 顺铂、72% ~ 82% 卡铂和 28% ~ 44% 奥沙利铂),其尿中 Pt 浓度为正常水平的 40 倍,而这些病人的尿和排泄物最终汇入医院的下水道,由于医院污水大都未经过专门处理,因此,医院污水的排放也成为环境中 PGEs 的一个来源^[7,13]. 令人欣慰的是,与其他人为来源(特别是汽车排放的 PGEs)相比,医院排放的污水对环境中 PGEs 的增加贡献很小. 据统计,欧洲五国(德国、比利时、意大利、奥地利、荷兰)医院的 Pt 总排放量仅为装备 VECs 汽车排放量的 3.3% ~ 12.3%^[14].

2 环境介质中 PGEs 的浓度分布

20 世纪 80 年代以来,PGEs 在环境中的浓度尤其是城市环境中的浓度不断增加,绝大部分人为来源的 PGEs 被直接排放到大气和土壤中. 在一定生物地球化学条件下,它们可溶解进入水体、土壤、沉积物,继而进入植物、动物、生物体液组织中,最终通过食物链富集进入人体,产生潜在的、难以预测的、新的环境问题和健康问题,因此引起了人们对有关环境和生物样品中 Pt、Pd、Rh 浓度分布的极大关注和广泛研究.

2.1 大气中的 PGEs

研究发现,大气中 PGEs 直接来源于 VECs 中三效催化剂活性成分的排放. VECs 排放的 PGEs 在大气气溶胶中会长期处于悬浮状态,粒径较大的(>10 μm)颗粒由于重力作用发生沉降,而粒径较小的(<0.3 μm)颗粒则会随风扩散迁移,扩大污染,使 PGEs 的分布越来越广,Rauch 等^[15]研究发现,格陵兰岛积雪中已有 Pt、Pd、Rh 检出,虽然只有 ng 级,但对比 1990 年,这一数值已增加了 40 ~ 120 倍. 而在汽车催化剂引入之前的 1975 年,Johnson 等^[16]首次报道高强度交通暴露区域大气样品中 Pt、Pd 浓度分别 <0.05 pg · m⁻³、<0.06 pg · m⁻³. 引入催化剂前的欧洲 Pt 的浓度水平更是在当时已知分析技术的检出限以下(0.05 ~ 1.0 pg · m⁻³)^[3].

最近十几年来,国外众多学者研究了大气环境中 PGEs 浓度. 尽管方法不尽相同,但测定结果都表明,大气中 PGE 浓度由于 VECs 使用量的增加而明显升高,许多国家地区大气中 PGEs 的浓度水平达到了数十甚至数百 pg · m⁻³,2000 年至今,先后已有

较多相关论文成果发表^[17-26],但国内关于大气中 PGEs 的研究相对较少,需要加大这方面的研究力度. 而国外这方面的研究就相对较多、较深入:德国城市慕尼黑 1995 年和 1996 年所测样品 PGEs 平均浓度为 (21.5 ± 13.8 pg · m⁻³),最高浓度为 62 pg · m⁻³,其中最拥挤路段的公交车内空气中 Pt 浓度已达到 33 pg · m⁻³^[17]. 令人不安的是,Zereini 等^[27]研究发现,1988—1998 的 10 年间,德国城市(法兰克福和奥芬巴赫)大气气溶胶中 Pt 和 Rh 的浓度增长迅速,分别增加了 46 和 27 倍,1998 年测得 Pt 的最大浓度已达到 246 pg · m⁻³. Schafer 等^[28]研究发现,大气中 PGEs 浓度的短期变化跟风 and 降雨有关,而其长期变化与汽车 VECs 中三效催化剂活性成分的比例有关. Artelt 等^[29]研究发现,大气中 PGEs 浓度还与操作条件和 VECs 的使用年限有密切关联,由于它们的差异,汽车尾气中 Pt 浓度为 7000 ~ 123000 pg · m⁻³,与 Pt 排放因子 9000 ~ 124000 pg · m⁻³一致;Pt 排放因子还与汽车行驶速度、转化器的使用年限有关,对新转化器,随速度由 80 km · h⁻¹ 提高到 130 km · h⁻¹,Pt 排放量明显增加 6 倍以上;另外,与以 80 km · h⁻¹ 速度开车相比,在交通拥堵的城市开车,Pt 的排放更高,对环境危害更大. 这些研究对城市路段限速、车辆分流以及制定车辆报废年限有着重要的参考意义. 杨永兴等^[30]调查了上海市大气气溶胶中 Pt 的污染状况,结果表明,相对于清洁对照点的 Pt 浓度 (0.65 ± 0.16 pg · m⁻³),市中心区大气中的 Pt 浓度明显增高;配有 VECs 的汽车尾气颗粒物中 Pt 的浓度均在 100 ng · g⁻¹ 以上,远远高于大气气溶胶样品(人民广场平均值 21.7 ng · g⁻¹);不同交通密度区 Pt 浓度与交通密度紧密相关,表明配有 VECs 的汽车排放的 PGEs 是大气气溶胶中 Pt 的主要来源. 此外,大气气溶胶中 Pt 浓度还受气象条件影响,并呈季节性变化,虽然同世界其他城市比,PGEs 污染程度还较低,但应足够重视这种潜在的新型重金属污染. 英国卫生与安全机构对患哮喘病的铂精矿加工工人的调查表明,空气里尘埃中 Pt 的浓度不应高于 5 × 10⁶ pg · m⁻³^[12]. 大气中 PGEs 的浓度随样品点的位置改变变化较大,且受天气情况、交通密度影响. 世界其他城市的相关研究结果见表 1.

2.2 水生生态系统中的 PGEs

过去人们普遍认为,以单质形态人为排放到环境中的 PGEs 不能溶解于水环境中,但 PGEs 在一定条件下可以溶于水并产生迁移. Lee^[31] 和 Goldberg

等^[32]对太平洋海水早期的研究发现 Pt、Pd 浓度非常低。Hodge 等^[33]研究发现,表层海水中 Pt 浓度较低($0.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),至 4500 m 深度时,浓度增加至 $0.25 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但随后的十几年间,水生态系统(河水、雨水、地下水、海水、沉积物)中 PGEs 的研究均显示浓度有所增加(Pt 最高浓度达 $1600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[34]。此外,多种环境参数(pH、Eh、 Cl^- 、有机质配合离子)可以增加 PGEs 的生物可利用性。Dahlheimer 等^[35]研究发现,水环境中铁载体(desferrioxamine-B, DFO-B)的存在可以显著增强各种 pH 条件下 PGEs 尤其是 Pd 的溶解性,而且可以增强 PGEs 氧化物甚至金属 Pt、Pd 在水环境中的溶解性,利于 PGEs 的迁移。Zereini 等^[27]研究表明,德国法兰克福和奥芬巴赫气溶胶中 PGEs 几乎不溶于水,但约 10% 的 Pt 可溶于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl,这说明当水质酸化时更容易溶解 PGEs,加重环境污染。另外,相对于 VECs 的 PGEs 排放,虽然医院废水对环境中 PGEs 浓度增加的贡献较小(Pt、Rh 浓度分别为 <2.2 和 $<0.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),但不容忽视^[36]。20 世纪 80、90 年代,国外关于水生生态系统中的 PGEs 浓度研究结果表明,雨水、地表径流中 PGEs 主要来源于公路运输汽车尾气排放物(磨损的 PGEs 颗粒)的沉积,浓度均有所增加;近 10 年来的研究相对较少,需要研究者再度予以关注。

随着装配 VECs 的汽车数量的增长,沉积物样品中 PGEs 的浓度也在显著累积。国内外报道较多的是河流、湖泊沉积物中 PGEs 的浓度,而有关陆源污染的最终汇聚地——近海海洋沉积物的研究则鲜有报道。目前可查阅到的文献只有 Tuit 等^[37]对波士顿海港沉积物中 PGEs 的研究。Tuit 等^[37]为查究城市沿海环境中人为 Pt 和 Pd 来源及其地球化学行为,使用美国地质调查所(USGS)液压阻尼取样器采集了波士顿海港不同时间(1987、1993 和 1996 年)的沉积物柱状样品,通过镍硫火法试金法进行预处理,以 ICPMS 测定,结果证实,人为活动使波士顿海港沉积物中 Pt 和 Pd 的环境浓度相对于背景浓度增加了 5 倍,表明人为富集能明显影响近海 PGEs 库存;VEC 是波士顿海港沉积物中 Pt 和 Pd 的主要来源,而污泥和污水 PGEs 释放流量与表层沉积物 Pt、Pd 浓度的不符则不能排除它还有其他来源;Pt 和 Pd 消耗量的增减与沉积物中的浓度没有明显的相关性,但 Pt/Pb 和 Pd/Pb 之比表明 Pt 和 Pd 入港通量可能不会像其他金属一样随污泥输入的中止而减少;此外,研究结果不能说明 Pt 和 Pd 可以对近代沉

降和运输进行示踪;沉积物成分的不稳定性使得对 PGEs 生物地球化学行为的研究十分必要,为后续的研究指明了方向。相较于近海海洋沉积物 PGEs 的研究,对湖泊、水域道路沉积物中 PGEs 的研究则较多。Rauch 等^[38]通过对湖泊沉积物样品定年研究对比了汽车尾气催化器引入前后的浓度及累积,认为人为活动导致上层沉积物中 Pt 浓度增加,而其增加量主要由于汽车尾气净化装置的引入,20 世纪 90 年代的 Pt 通量约为 VECs 引入前的 10 倍。

Sutherland 等^[39]研究发现,夏威夷马诺阿和帕鲁鲁城市集水器道路沉积物中 Pt 浓度分别为 $4.4 \sim 293 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $8.5 \sim 506 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,Pd 浓度为 $2.1 \sim 105 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.4 \sim 70.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,Rh 浓度为 $0.4 \sim 20.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.5 \sim 60.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,说明夏威夷这两个相邻集水区的道路沉积物中 Pt、Pd、Rh 已明显富集,其浓度和富集速率存在明显的人为因素。Rauch 等^[40]测定结果显示,波士顿附近城市湖泊沉积物中 Pt、Pd、Rh 浓度分别为 (0.6 ± 0.3) 、 (3.0 ± 1.6) 和 $(0.174 \pm 0.019) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其累积速率(1992—2002)是汽车催化器引入之前的 6~16 倍。对比 1890 年至今的数据,表明汽车催化剂释放的 PGEs 已经进入到沉积物中。

2.3 路尘、土壤中的 PGEs

Hodge 等^[33]1986 年发现美国圣地亚哥道路灰尘中 Pt 和 Pd 的最高浓度分别达到了 680 和 $280 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,与地壳元素丰度值^[1]相比,路尘中 PGEs 已明显富集。此后,国外很多学者纷纷对道路灰尘及路边土壤 PGEs 进行了大量细致的研究,均发现有明显的 PGEs 富集现象。国内学者也对路尘、土壤中的 PGEs 做了较多工作,尤其是富集规律的研究,以了解 PGEs 的迁移转化途径。Wang 等^[41]采用王水加热回流敞口消解 ICP-MS 测定法对 2002 年和 2004 年收集的北京市道路灰尘样品中 PGEs 做了相关研究,Pt、Pd、Rh 的浓度最大值分别是参照点的 396、89 和 44 倍,路尘中 PGEs 分布准确反映了污染水平,并与当地的交通状况吻合,样品结果中 Rh 和 Pt 有较好的相关性($R^2 = 0.9396$),认为北京主路沿线路尘中高浓度 PGEs 可能来源于 VECs 的磨损。刘玉燕等^[42]研究结果表明,2007 年上海市道路灰尘 Pt、Pd、Rh 浓度分别达到 $34.89 (0.36 \sim 108.6) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $107.72 (12.98 \sim 241.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $27.68 (4.50 \sim 61.05) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,分别是参照点的 65.83、11.12、18.33 倍,PGEs 平均浓度高出地壳丰度值^[1]两个数量级以上,与其他城市道路灰尘 PGEs 水平

相比, Pt 浓度较低, Pd 和 Rh 浓度处于中间水平(表 1), 不同类型道路 PGEs 浓度水平表现为: 快速路(包括环线)>主干道>次干道>高速公路>郊区公路, 车流量越大, PGEs 浓度越高, PGEs 间(Pt/Pd、Pt/Rh、Pd/Rh)相关性很好(R^2 分别为 0.9013、0.9028、0.9567), 说明汽车 VECs 排放是道路灰尘 PGEs 的主要来源, 而 VECs 类型变化则是主要原因。

由于土壤含有氧化物、碳酸盐和复合有机质, 具有较高的阳离子交换容量, 对金属具有高的涵蓄能力, 通常被认为是不同元素排入环境的重要的汇。目前, 作为污染物的主要储存地, 世界各地的土壤正在受到 PGEs 的污染^[43-44], 而由于土壤的高吸附性, 使得土壤对地下水来说, 又等同于过滤装置, 因此土壤中 PGEs 的浓度要高于水体和大气气溶胶中的浓度。已有研究表明, 土壤尤其是靠近公路的土壤中 VECs 释放的 PGEs 浓度正迅速增长^[3,45]。德国法兰克福 A5 高速公路旁土壤中 Pt、Pd、Rh 比 1994 年的测定值分别增加了 2、15、1.6 倍, 且 Pt、Pd 在土壤中可以检测到的深度已达 12 和 16 cm。就单个土壤剖面而言, 土壤 PGEs 浓度随着深度的增加、与公路距离的增大而降低, 说明土壤中 PGEs 的空间分布受采样点地理位置影响^[46]。西澳大利亚珀斯路边土壤中 Pt、Pd、Rh 浓度为 30~420、13~440 和 3.5~91 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于空白土壤样品的背景值, 主要是由于它们作为催化剂的主要成分在不同区域广泛迁移引起的^[45]。希腊雅典高速公路旁边土壤样品中 Pt、Pd 平均浓度为 141.1 和 125.9 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 与之相比, 城市街道中土壤样品浓度低 35%, 农村和城市郊区公路旁土壤中 Pt 和 Pd 平均浓度则分别低至 2.0 和 1.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明在过去 10 年里, 上层土壤中由于 VECs 引起 Pt、Pd 的积累增加^[47]。德国布伦瑞克城外一条时速 80 $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 公路旁边上层土壤中 Pt、Pd、Rh 最高浓度分别达到 50.4、43.3 和 10.7 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 另一条时速 50 $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 公路旁边上层土壤中 Pt、Pd、Rh 最大浓度分别为 88.9、77.8 和 17.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 3 条布伦瑞克中心有许多红绿灯的拥挤街道旁边土壤中 Pt、Pd、Rh 最高浓度分别达到 261、124 和 38.9 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 较 1999 年的分析结果相比, PGEs 浓度已有明显增加, 且与交通密度有明显的关联^[48]。此外, 在低 pH 的雨水、有机质及微生物的作用下, 土壤中的 Pt 和 Pd 可以进入到生物和环境体系中, 也可以通过地表径流进入到水体^[49]。

2.4 生物体中的 PGEs

环境中 PGEs 的大量增加, 不可避免地会对暴

露其中的生物体产生影响。在生物体内, PGEs 的分布有一定的规律。研究表明, PGEs 可以被植物吸收利用, 并且植物不同的部位对 PGEs 的吸收利用程度不同。将植物培植在水溶性钯化合物的营养液中, 植物的不同部位富集 Pt 的能力通常为: 根>叶>茎>果实。Pt 是以一种植物可利用的形式被根部吸收而在上部贮存和富集^[50]。刘玉燕等^[51]研究发现, 上海市道路植物中 Pt、Pd、Rh 平均浓度分别达到 0.57、6.39 和 2.66 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 路边植物对道路灰尘 PGEs 吸附能力表现为 Pt>Pd>Rh, 其中, 对 Pt、Pd 吸附作用非常明显, 对 Rh 几乎不存在吸附作用; 路边植物对土壤 PGEs 的吸收能力为 Pd>Rh>Pt, 其中 Pd 的生物有效性最大。由于树皮能有效地积累气溶胶和大气总悬浮颗粒物中的污染物, 常被作为大气污染物的被动生物指示剂。Becker 等^[52]研究了农村、城市和邻近工业区的梧桐树、山毛榉树、白杨和七叶树的树皮, 结果表明, 无污染树皮(Pt<0.01 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、污染树皮(Pt 浓度达到几个 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、农区草(Pt: 0.1~0.3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)及暴露于交通区草(Pt: 0.8~3.0 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)中的 Pt 浓度处在相同的数量级。但 Dongarrá 等^[53]研究发现, 意大利巴勒莫的松针中 Pt 和 Pd 浓度(Pt: 1~102 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; Pd: 1~45 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)高于地壳丰度两个数量级, 且松针中 PGEs 的分布非常不均一, 其分布模式与该地区大气 PM(particulate matter)中 PGEs 的分布相似, 可以作为环境中 PGEs 的生物指示剂; 据估算, 每年巴勒莫市区 Pt、Pd 排放量约 136、273 g, 应引起足够的重视。

在动物体内也检测出了 PGEs。朱若华等^[54]优化微波消解条件, 用 ICP-MS 在北京多条河流、湖泊、公园水体中鱼体内检测到高于环境背景值浓度的 PGEs。Jensen 等^[55]和 Ek 等^[56]在鸟类的羽毛、血液、肝脏、肾脏、卵和粪便中都检测到了 PGEs, 羽毛中 Pt、Pd、Rh 浓度分别达到 1.8、2.1 和 0.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 血液中 Pt、Pd、Rh 浓度分别达到 3.44、1.23 和 0.67 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 肝脏中 Pt、Pd、Rh 浓度分别达到 0.2、0.7 和 0.5 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 肾脏中 Pt、Pd、Rh 浓度分别达到 0.2、0.3 和 0.3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 卵中 Pt、Pd、Rh 浓度分别达到 0.72、0.49 和 0.54 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 粪便中 Pt、Pd、Rh 浓度分别达到 0.28、0.49 和 0.53 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 血液、羽毛已出现明显的富集, 但 PGEs 不会像 Cu、Cd 和 Zn 那样大量富集在肝脏和肾脏内, 表明摄食吸入和暴露于含 PGEs 的大气中直接增加了鸟类羽毛、血液中 PGE 的浓度。Mulholland 等^[57]通过对照试验研究短期(5 d)暴露于 PGEs 的海生腹足玉黍螺(*Littorina*

littorea) 中 PGEs 的积累和营养转移,样品冷冻干燥后,经微波消解,以 ICPMS 测定,结果显示,加标 20 mg · L⁻¹ PGEs 的海水中,藻类摄入 PGEs 的顺序为 Rh 和 Pt>Pd,玉黍螺摄入 PGEs 的顺序为 Pd≥Pt≥Rh,重金属最大累积量出现在内脏和肾脏中;通过对比喂食污染藻类的玉黍螺发现,其 Rh、Pd 积累顺序为 Rh >Pd,Pt 积累检测不到,说明玉黍螺对 Rh、Pd 的积累主要来源于食物相,Pt 积累主要来源于水相. Sures 等^[58-59]先后研究报道了斑马贝 (*Dreissena polymorpha*) 和欧洲鳗 (*Anguilla anguilla*) 在路尘浓度为 100 g · L⁻¹ 的水中暴露 24 周和 4 周后,3 种 PGEs 在斑马贝软组织均有不同程度地检出 (Pd>Pt>Rh),在欧洲鳗肝脏中检测到的 Pd 浓度为 (0.18±0.05) ng · g⁻¹ (湿质量),其肾脏中 Pd 浓度低于检出限,首次证明了水生生物对汽车 VECs 排放的 Pd 具有生物可利用性,揭示了 Pt、Pd、Rh 可以在贝类中累积,由于欧洲鳗富含营养、斑马贝物美价廉,所以

PGEs 极有可能在食用欧洲鳗、斑马贝的人体中富集,对人体健康产生潜在的危害. 这些研究成果均不同程度地表明生物样品中的 PGEs 已经大量富集. 不同国家的生物样品中 Pt、Pd、Rh 的浓度见表 1.

3 PGEs 的毒性及其生物地球化学行为

许多研究表明,在过去的十几年间,PGEs 在土壤、植物、水体、沉积物等环境样品中的浓度显著增加^[2,38]. 汽车 VECs 所排放的 PGEs 主要以金属颗粒的形态存在,所以长期以来,人们普遍认为 PGEs 是无毒的,早年的研究结果也未表明 PGEs 具有生物活性. 但英国学者研究发现,以气溶胶形式存在的 Pt 化合物可以引起打喷嚏、咳嗽、胸闷、哮喘等呼吸系统疾病和风、湿疹等皮肤过敏疾病;PGEs 还可导致细胞损伤、基因中毒^[69]. Pt 化合物的毒性主要与存在形态有关,溶解度高的 Pt 盐 (PtCl₄、PtCl₂ 等) 比溶解度低的 Pt 化合物 (PtO、PtO₂ 等) 毒性高得多,

表 1 不同城市环境和生物样品中的 Pt、Pd、Rh 浓度
Table 1 Concentrations of Pt, Pd, Rh in environmental and biologic samples in different cities

样品类别 Sample category	国家/地区 Country/Region	Pt	Pd	Rh	参考文献 Reference
气溶胶 Aerosol	中国/北京 China/Beijing	21.8	—	7.44	[26]
气溶胶 Aerosol	中国/广州 China/Guangzhou	10.9	—	4.68	[26]
PM10 Particulate Matter (<10 μm)	奥地利/维也纳 Austria/Vienna	4.3	2.6	0.4	[24]
PM10 Particulate Matter (<10 μm)	西班牙/马德里 Span/Madrid	15-19	5.1-32	9.1-27	[60]
PM10 Particulate Matter (<10 μm)	意大利/罗马 Italy/Rome	14.1	58.0	2.83	[61]
路尘 Road-dust	英国/谢菲尔德 UK /Sheffield	146	164	—	[62]
路尘 Road-dust	印度/海得拉巴 India/Hyderabad	14.6	18.1	2.3	[63]
路尘 Road-dust	中国/上海 China/Shanghai	57.21	188.05	41.73	[64]
土壤 Soil	中国/香港 China/HongKong	62.2	38.7	10.8	[26]
土壤 Soil	意大利/罗马 Italian/Rome	11.2±4.1	—	—	[65]
土壤 Soil	英国/谢菲尔德 UK/Sheffield	164	272	—	[62]
土壤 Soil	美国/马诺阿 US/Manoa	56.4	17.7	5.57	[39]
苔藓 Mosses	奥地利 Austria	7.07±9.97	2.8±5.2	0.6±0.8	[66]
地衣 Lichens	阿根廷/南巴塔哥尼亚 Argentina/South Patagonia	0.016-2.734	—	0.063-1.298	[67]
草 Grass	芬兰 Finland	1.7±0.3	—	0.7±0.1	[68]
叶子 Leaves	中国/广州 China/Guangzhou	3.52	1.55	1.16	[26]
水体 (昆玉河) Water (Kunyu River)	中国/北京 China/Beijing	1.51	50.0	4.70	[54]
水体 (永定河) Water (Yongding River)	中国/北京 China/Beijing	1.03	4.06	3.88	[54]
水体 (八一湖) Water (Bayi Lake)	中国/北京 China/Beijing	1.52	18.1	5.85	[54]
河流沉积物 River sediment	英国/谢菲尔德 UK/Sheffield	17	15	—	[62]
湖泊沉积物 Lake sediment	英国/谢菲尔德 UK/Sheffield	7	6	—	[62]
河流沉积物 River sediment	美国/帕鲁鲁 US/Palolo	70.2	16.4	6.23	[39]
鱼体 (八一湖) Fish (Bayi Lake)	中国/北京 China/Beijing	—	0.13	1.88	[54]
鱼体 (昆玉河) Fish (Kunyu River)	中国/北京 China/Beijing	0.44	1.71	2.28	[54]
鱼体 (朝阳公园) Fish (Chaoyang Park)	中国/北京 China/Beijing	1.76	0.13	2.65	[54]

— 未测 No measured. 除气溶胶样品单位为 pg · m⁻³、水样单位为 ng · L⁻¹ 外,其他环境样品 (干质量) 单位均为 ng · g⁻¹ The unit of aerosol and water samples was pg · m⁻³ and ng · L⁻¹, respectively, while that of the other environmental samples was ng · g⁻¹ based on dry mass. 植物样品均为干质量下浓度 The concentration of plant samples all calculated on dry mass.

Pt(II) 由于与氨基酸和蛋白质结合能力较强而毒性比 Pt(IV) 高, 可溶性尤其是卤化态 Pt 盐毒性大于金属态 Pt; Pd 类化合物的急性毒性较低, 因具有水溶性, PdCl₂ 毒性大于 PdO(水中不溶), Pd 盐可以引起食欲减退、行为失调、肺部出血、肾脏损害、胃黏膜硬化、心脑血管疾病、肠部生化改性、甚至死亡, 最主要的危害是致敏性^[70]. Gagnon 等^[71]对强饲不同浓度 Pt 盐 4 周的小白鼠测试发现, Pt 会引起 DNA 损伤、肾小球萎缩, 诱导肾上腺中嗜酸性粒细胞的发展; 供试小白鼠产生了淋巴细胞功能亢进(随着 Pt 剂量的增加, 脾脏大小发生变化), 表明其具有高度 Pt 免疫反应; Pt(II) 等金属离子可以形成蛋白质的协调配合物, 影响自身蛋白质的加工和表达, 导致自身反应性 T 细胞的激活, 引发自身免疫性疾病. Frazzoli 等^[72]用酵母菌在细胞水平上研究 PdCl₂、PtCl₂ 和 RhCl₃ 对需氧呼吸的潜在影响, 发现金属浓度与急性呼吸抑制密切相关(抑制作用随浓度升高而增加), 产生不利影响的 Pt、Pd、Rh 最低剂量分别为 120、161 和 60 ng · g⁻¹, 其中 Rh 的毒性最强.

传统上一直存在这样一种错误的观点: 认为表生条件下是惰性元素、以单质状态进入环境的 PGEs 不会发生明显的化学迁移, 从而对生态环境造成很大损害. 但越来越多的研究表明: 在多种生物地球化学作用下, 有相当一部分单质态的 PGEs 能够转化成离子态, 进入土壤、水体、沉积物, 从而引起生态环境的退化, 并通过食物链传递对人的健康构成潜在威胁^[2-5, 56, 73-75]. 以单质态进入环境的 PGEs 在复杂的地理环境(酸化土壤)和生理环境(血液、胃液等组织液)下, 可以发生溶解、迁移、转化, 增加对环境的危害. 氨基酸和肽化化合物的存在可以增加颗粒 Pd 的溶解性, EDTA、腐殖质和胆汁的存在可以提高 PGEs 的脂溶性, 而生物有机体富含脂肪, 更容易产生生物积累. 研究表明, 斑马贝对 Pd 的高生物积累就源于 Pd 的强脂溶性^[76]. Dahlheimer 等^[35]研究发现, 铁运载体在 pH 为 7 的情况下有效增加了 PGEs 的溶解性, 且其溶解的顺序为 Pd>Pt>Rh, 使 PGEs 很容易发生迁移, 对环境产生更严重的危害. Zimmermann 等^[77]研究表明, 暴露于含加标重金属的自来水中 26 周的斑马贝中, 重金属生物积累因子顺序为 Cu>Cd>Ag>Pd>Sb>Pb>Fe>Pt>Rh, 试验体系中加入腐植酸后, 绝大多数重金属的生物可利用性增加; PGEs 与传统重金属在有机体内发生转移难易程度

的研究结果显示, Pd 的转移系数 TF(transfer factor) 分别是 Sb、Pb、Fe 的 3、3 和 10 倍, 仅比 Cd 的毒性略低(TF_{Pd} : TF_{Cd} = 1 : 4), 毒性最大, Pt 和 Rh 的毒性稍低(TF_{Pt} : TF_{Pb} = 1 : 5, TF_{Rh} : TF_{Pb} = 1 : 8), PGEs 的毒性顺序为: Pd>Pt>Rh. 这些现象在养殖废水(富含添加了腐植酸的水产饵料)肆意排放、海洋环境日益恶化的今天, 尤其应引起研究者的高度关注.

研究表明, 环境中的 PGEs 对生物体有较大的危害. 鸟类血液中 PGEs 浓度高于粪便和鸟蛋, 同时, 肝脏和肾脏中浓度并不高, 表明 PGEs 并没有通过金属硫蛋白通路进行生物积累. 但 PGE 浓度在鸟体内的迁移梯度为 Pd>Rh>Pt; 而进入血液的 PGEs 中 Pd 和 Rh 更容易转移到蛋、肝和肾, 并且 Pd 还容易进入羽毛, 形成较高的生物积累^[56]. Zimmermann 等^[78-81]和 Sures 等^[82]在 2003—2005 年间进行了大量有关生物暴露于 PGEs 的研究, 发现欧洲鳗(*Anguilla anguilla*)、棘头虫(*Paratenuisentis ambiguus*)、斑马贝等都具备作为环境中 PGEs 污染指示器的功能. Singer 等^[83]对比了传统重金属(Pb、Cd)与新型重金属(Pt、Pd、Rh)诱导热休克蛋白产生的临界浓度, 其顺序为 Rh<Pd≤Pb<Pt<Cd; 相同浓度下, 暴露于 Pd 的斑马贝热休克蛋白产量最高, 是对照组的 25 倍; 而暴露于 Pt、Rh、Cd、Pb 的斑马贝热休克蛋白产量, 分别为对照组的 19、19、6、12 倍, 最终认定 Pd 诱导热休克蛋白的产生更具潜力, 为研究者较快捷地判定环境中是否发生 PGEs 污染(斑马贝体内热休克蛋白量是否异常)提供了可能.

环境中人为来源的 PGEs 对人体健康也构成很大威胁. 排放到环境中的 PGEs 进入人体后, 在各种离子或化合物作用下, 其可吸收性增加并转化为有毒形态, 如肺液中的氯离子可以使 PGEs 形成卤代化合物, 对细胞损伤有巨大的潜在威胁. Schmid 等^[84]使用人类支气管上皮细胞检测 PGEs 细胞活性及其诱导释放活性氧的能力, Pt(IV)、Pt(II) 和 Pd(II) 的半致死量 LC₅₀ 分别为 0.05、0.4 和 0.4 mmol · L⁻¹, 其中 Pt(IV) 和 Pt(II) 会引起活性氧产量的增加, 而 Pd(II) 和 Rh(III) 则对其无影响. Gagnon 等^[85]研究证实, 鸡胚脑中 Pt 的积累速度比肝脏中更快, 这可能是由于缺失发育完善的血脑屏障引起的. 鉴于人在出生时血脑屏障未发育完善, 所以 PGEs 可能会对新生儿和婴幼儿的脑发育产生不良影响. 研究表明, 长期暴露在 PGEs 环境中容易患上

多动症和老年痴呆症, Pt 盐与哮喘、结膜炎、皮炎湿疹的发生密切相关, 因此, 长期暴露于 PGEs 环境中的老人、孩子的健康值得关注, 对环境中铂族金属的监测十分必要^[86]. 使用人工体液检测金属的生物可利用性的研究可很好地展现有害风险与环境因素的相关性. Colombo 等^[87]将人工肺液暴露于道路尘埃、汽车催化剂研磨物和 PGEs 氢氧化物中来估量人类呼吸道溶解的金属量, 发现 pH 4.5 的人工肺液中 PGEs 的生物可吸收量最大, 分别溶解 36% 的 Pt 和 88% 的 Rh, 汽车催化剂则溶解不到 8%, 氢氧化物样品溶解 10%. 由于 Pt 在道路尘埃中浓度最高, 所以它在呼吸道中的释放量最高, 需要格外重视. Colombo 等^[88]在另一研究中的结果表明, 胃肠环境能够溶解道路尘埃样品中 15.7% ~ 16.7% 的 Pt 和 63.6% ~ 67.5% 的 Rh; 汽车催化剂粉末和氢氧化物样品中 Pt、Pd 和 Rh 的生物可利用性在胃环境到肠道环境稍微增加, 但均不超过 3%, 两种样品中这 3 种元素的生物可利用性顺序为: Pd > Rh > Pt. 这是由于肺液和胃液中都存在氯离子, 样品中的 PGEs 在肺液和胃液中可能形成 PGEs 的氯化物而逐渐溶解^[87-88]. 因此, 尽管人为活动来源的 PGEs 主要以金属态排放到环境中, 但在多种生物地球化学作用下很容易发生溶解、迁移, 形成具有高生物可利用性的形态, 对人体健康构成直接或间接的威胁, 需要加以高度关注^[89-91].

PGEs 在环境中的迁移可以归纳为以下几种主要途径: 1) 从大气进入植物体, Becker 等^[52]和 Dongarrá 等^[53]研究证实了这一迁移途径; 2) 从土壤进入植物体, 刘玉燕等^[51]发现, Pt 比 Pd、Rh 更容易以可利用的形式被植物吸收、富集; 3) 从大气进入动物体, Ek 等^[56]发现 PGEs 在暴露于含铂族元素大气的鸟类的羽毛中已有检出; 4) 从大气进入土壤、水体, 大气中粒径较大的 PGEs 通过沉降实现由气相进入固相、液相的迁移; 5) 从水体进入动物体, Sures 等^[59]在暴露于含路尘水中 26 周的斑马贝软组织中检出了 PGEs, 因此摄食贝类的人类和其他动物会因食物链传递而面临健康风险; 6) 从食物相进入动物体, Mulholland 等^[57]通过试验证实, 玉黍螺对 Rh、Pd 的积累主要来自食物相; 7) 从大气进入人体, Wichmann 等^[48]研究显示, PGEs 细颗粒物与长期暴露于其中的人群的某些疾病的发病率和死亡率有一定关系.

4 研究展望

我国沿海城市经济发展迅速. 随着国Ⅲ、国Ⅳ排放标准的相继执行, 装配 VECs 的汽车数量越来越多, 环境中 PGEs 浓度正急剧增加. 汽车尾气排放是环境中 PGEs 的主要来源, 但是当前我国尚无 PGEs 污染的标准, PGEs 对生物有机体特别是人类健康的影响还不是十分清晰, 未来需要重点研究 PGEs 在生物有机体尤其是人类组织、体液中的毒理学原理, 以便进行人体健康风险评估, 制定相关标准.

近 30 年来, 国内外学者对大气、水、路尘、土壤、生物体等环境介质中的 PGEs 作了较多的研究报道, 最近 10 年对生物体健康也投入较大的关注. 但作为陆-海交互界面、陆源污染物的最终的“汇”——近海洋沉积物中 PGEs 的研究则较少见诸报道, 应加以重视. 而环境中 PGEs 的迁移、转化及毒性与 PGEs 的存在形态有关, 但相关研究较少; 标准物质对于测试方法有着不可替代的重要意义, 然而目前某些环境样品中 PGEs 的分析测定还没有可供参考比对的标准物质, 今后应该着重加以研究.

此外, 我国是全球海水养殖最为发达的国家之一, 贝类养殖年产量已达千万吨, 其中最主要的是与近海沉积物密切相关的底栖滤食性贝类. 重金属具有难降解性、生物富集性, 对生态系统和人类健康具有潜在的危害. 人体暴露于重金属主要是通过食物摄入尤其是贝类食物, 并且贝类食物的消费量与重金属在人体内的浓度呈正相关关系. 鉴于此, 世界各国和地区已对贝类中 Cd、Hg、Pb、Cu 等传统重金属的浓度水平做了大量的研究, 并使用相关标准进行了人体健康风险评价^[89-91], 但是对 Pt、Pd、Rh 等新型重金属污染物的研究均处于刚刚起步阶段. 我国作为水产品生产、消费大国, 至今对典型食用贝类中 Pt、Pd、Rh 的浓度水平及由食用造成人体暴露的状况尚无研究, 不利于保障我国人民的食品安全. 因此, 系统研究食用贝类中 Pt、Pd、Rh 的污染现状, 客观评估人体的暴露风险, 积极探索经济贝类中新型重金属 Pt、Pd、Rh 的富集规律及污染途径势在必行.

参考文献

- [1] Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**: 1217 - 1232
- [2] Dubiella-Jackowska A, Kudlak B, Polkowska Z, et al.

- Environmental fate of traffic-derived platinum group metals. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2009, **39**: 251–271
- [3] Ravindra K, Bencs L, Vangrieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the Total Environment*, 2004, **318**: 1–43
- [4] Esteban-Fernández D, Gómez-Gómez MM, Cañas B, *et al.* Speciation analysis of platinum antitumoral drugs in impacted tissues. *Talanta*, 2007, **72**: 768–773
- [5] Moldovan M. Origin and fate of platinum group elements in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **388**: 537–540
- [6] 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
- [7] Pyrzńska K. Monitoring of platinum in the environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, **2**: 99–103
- [8] Jollie D. Platinum 2007 Interim review. Hertfordshire; Johnson Matthey, 2007: 1–33
- [9] Butler J. Platinum 2011. Hertfordshire; Johnson Matthey, 2011: 1–61
- [10] Glaister BJ, Mudd GM. The environmental costs of platinum-PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty? *Minerals Engineering*, 2010, **23**: 438–450
- [11] Dubiella-Jackowska A, Polkowska Ż, Namiećnik J. Platinum group elements in the environment: Emissions and exposure. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, **199**: 111–135
- [12] Guo Q-H (郭启华), Gu X-X (谷学新), Zou H (邹洪). PGM's chemistry and life science. *Chemical Education* (化学教育), 2002(9): 3–5 (in Chinese)
- [13] Schierl R, Rohrer B, Hohnloser J. Long-term platinum excretion in patients treated with cisplatin. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, 1995, **36**: 75–78
- [14] Kümmerer K, Helmers E, Hubner P, *et al.* European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Science of the Total Environment*, 1999, **225**: 155–165
- [15] Rauch S, Morrison GM, Motelica-Heino M, *et al.* Elemental association and fingerprinting of traffic-related metals in road sediments. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**: 3119–3123
- [16] Johnson DE, Tilleery JB, Prevost RJ. Levels of platinum, palladium, and lead in populations of southern California. *Environmental Health Perspectives*, 1975, **12**: 27–33
- [17] Schierl R. Environmental monitoring of platinum in air and urine. *Microchemical Journal*, 2000, **67**: 245–248
- [18] Rauch S, Lu M, Morrison GM. Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 595–599
- [19] Gómez B, Palacios MA, 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. *Science of the Total Environment*, 2002, **299**: 1–19
- [20] Gómez B, Gómez M, Sanchez JL, *et al.* Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust. *Science of the Total Environment*, 2001, **269**: 131–144
- [21] 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. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**: 1686–1692
- [22] Rauch S, Hemond HF, Peucker-Ehrenbrink B, *et al.* Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 9464–9470
- [23] Rauch S, Peucker-Ehrenbrink B, Molina LT, *et al.* Platinum group elements in airborne particles in Mexico City. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**: 7554–7560
- [24] Kanitsar K, Koellensperger G, Hann S, *et al.* Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, **18**: 239–246
- [25] Wichmann H, Anquandah GAK, Schmidt C, *et al.* Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of the Total Environment*, 2007, **388**: 121–127
- [26] Pan SH, Zhang G, Sun YL, *et al.* Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**: 4248–4252
- [27] Zereini F, Wiseman C, Alt F, *et al.* Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 1996–2000
- [28] Schafer J, Eckhardt JD, Berner ZA, *et al.* Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**: 3166–3170
- [29] Artelt S, Kock H, König HP, *et al.* Engine dynamometer experiments: Platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 3559–3567

- [30] Yang Y-X (杨永兴), Li X-L (李晓林), Li Y-L (李玉兰), *et al.* Survey of platinum contamination in aerosol particles from ambient air in Shanghai. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2007, **27**(5): 810–816 (in Chinese)
- [31] Lee DS. Palladium and nickel in north-east Pacific waters. *Nature*, 1983, **305**: 47–48
- [32] Goldberg ED, Hodge V, Kay P, *et al.* Some comparative marine chemistries of platinum and iridium. *Applied Geochemistry*, 1986, **1**: 227–232
- [33] Hodge V, Stallard M, Koide M, *et al.* Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments, and organisms. *Analytical Chemistry*, 1986, **58**: 616–620
- [34] Laschka D, Striebel T, Daub J, *et al.* Platinum in rain-water discharges from roads. *UWSF-Z Umweltchem Ökotox*, 1996, **8**: 124–129
- [35] Dahlheimer SR, Neal CR, Fein JB. Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**: 870–875
- [36] Helmers E, Schwarzer M, Schuster M. Comparison of palladium and platinum in environmental matrices: Palladium pollution by automobile emissions? *Environmental Science & Pollution Research*, 1998, **5**: 44–50
- [37] Tuit CB, Ravizza GE. Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston Harbor. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**: 927–932
- [38] Rauch S, Hemond HF. Sediment-based evidence of platinum concentration changes in an urban lake near Boston, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**: 3283–3288
- [39] Sutherland RA, Pearson DG, Ottley CJ. Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds, Hawaii. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**: 1485–1501
- [40] Rauch S, Hemond HF, Peucker-Ehrenbrink B. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**: 396–402
- [41] Wang J, Zhu RH, Shi YZ. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**: 29–34
- [42] Liu Y-Y (刘玉燕), Liu M (刘敏), Cheng S-B (程书波). Enrichment features of platinum group elements in road dust of Shanghai. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2009, **28**(6): 918–923 (in Chinese)
- [43] Barefoot RR. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 1999, **18**: 702–707
- [44] Morcelli CPR, Figueiredo AMG, Sarkis JES, *et al.* PG- Es and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment*, 2005, **345**: 81–91
- [45] Whiteley JD, Murray F. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, western Australia. *Science of the Total Environment*, 2003, **317**: 121–135
- [46] 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. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**: 451–456
- [47] Riga-Karandinos AN, Saitanis CJ, Arapis G. First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, **172**: 3–20
- [48] Wichmann H, Anquandah GAK, Schmidt C, *et al.* Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of the Total Environment*, 2007, **388**: 121–127
- [49] Lottermoser BG, Morteani G. Sewage sludges: Toxic substances, fertilizers, or secondary metal resources? *Episodes*, 1993, **16**: 329–333
- [50] Zang S-L (臧树良). Progress on analytical investigation of platinum in environmental and biologic samples. *Chemistry Online* (化学通报), 1997, **60**(2): 8–12 (in Chinese)
- [51] Liu Y-Y (刘玉燕), Liu M (刘敏), Cheng S-B (程书波). Accumulation characteristics of PGEs in multimedia from road environment. *Environmental Science* (环境科学), 2009, **30**(10): 3050–3054 (in Chinese)
- [52] Becker JS, Bellis D, Staton I, *et al.* Determination of trace elements including platinum in tree bark by ICP mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2000, **368**: 490–495
- [53] Dongarrà G, Varrica D, Sabatino G. Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Applied Geochemistry*, 2003, **18**: 109–116
- [54] Zhu R-H (朱若华), Liu S-Q (刘少轻), Shi Y-Z (施燕支). Distribution of trace platinum group elements in environmental and biologic samples. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2008, **27**(3): 391–392 (in Chinese)
- [55] Jensen KH, Rauch S, Morrison GM, *et al.* Platinum group elements in the feathers of raptors and their prey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, **42**: 338–347
- [56] Ek KH, Rauch S, Morrison GM, *et al.* Platinum group

- elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Science of the Total Environment*, 2004, **334/335**: 149–159
- [57] Mulholland R, Turner A. Accumulation of platinum group elements by the marine gastropod *Littorina littorea*. *Environmental Pollution*, 2011, **159**: 977–982
- [58] 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. *Environmental Pollution*, 2001, **113**: 341–345
- [59] Sures B, Zimmermann S, Messerschmidt J, *et al.* Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Rh, Pd) in the aquatic biosphere, with emphasis on palladium. *Ecotoxicology*, 2002, **11**: 385–392
- [60] Gómez MB, Gómez MM, Palacios MA. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, **18**: 80–83
- [61] Iavicoli I, Bocca B, Caroli S, *et al.* Exposure of Rome City tram drivers to airborne platinum, rhodium, and palladium. *Journal of Occupational & Environmental Medicine*, 2008, **50**: 1158–1166
- [62] Jackson MT, Sampson J, Prichard HM. Platinum and palladium variations through the urban environment: Evidence from 11 sample types from Sheffield, UK. *Science of the Total Environment*, 2007, **385**: 117–131
- [63] Mathur R, Balaram V, Satyanarayanan M, *et al.* Anthropogenic platinum, palladium and rhodium concentrations in road dusts from Hyderabad city, India. *Environmental Earth Sciences*, 2011, **62**: 1085–1098
- [64] Liu Y-Y (刘玉燕), Liu M (刘敏), Wang Y-J (王玉杰). Distribution characteristics of PGEs in dust from different type roads. *Ecology and Environmental Sciences (生态环境学报)*, 2010, **19** (10): 2414–2418 (in Chinese)
- [65] Angelone M, Spaziani F, Cremisini C, *et al.* Determination of PGE and REE in urban matrices and fingerprinting of traffic emission contamination. Highway and Urban Environment: Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium, Nicosia, Cyprus, 2006: 271–281
- [66] Zechmeister HG, Hagendorfer H, Hohenwallner D, *et al.* Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 7720–7732
- [67] Pino A, Alimonti A, Conti ME, *et al.* Iridium, platinum and rhodium baseline concentration in lichens from Tierra del Fuego (South Patagonia, Argentina). *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, **12**: 1857–1863
- [68] Niemelä M, Perämäki P, Piispanen J, *et al.* Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **521**: 137–142
- [69] Farago ME, Kavanagh P, Blanks R, *et al.* Platinum concentrations in urban road dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom. *Analyst*, 1998, **123**: 451–454
- [70] Rauch S, Paulsson M, Wilewska M, *et al.* Short-term toxicity and binding of platinum to freshwater periphyton communities. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, **47**: 290–296
- [71] Gagnon ZE, Newkirk C, Hicks S. Impact of platinum group metals on the environment: A toxicological, genotoxic and analytical chemistry study. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2006, **41**: 397–414
- [72] 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. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **389**: 2185–2194
- [73] Vaughan GT, Florence TM. Platinum in the human diet, blood, hair and excreta. *Science of the Total Environment*, 1992, **111**: 47–58
- [74] Uozumi J, Ueda T, Yasumasu T, *et al.* Platinum accumulation in the kidney and liver following chemotherapy with cisplatin in humans. *International Urology and Nephrology*, 1993, **25**: 215–220
- [75] Tuit C B, Ravizza GE. Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston Harbor. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**: 927–932
- [76] Zimmermann S, Menzel C M, Stüben D, *et al.* Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh in dependence on the presence of complexing agents. *Environmental Pollution*, 2003, **124**: 1–5
- [77] Zimmermann S, Alt F, Messerschmidt J, *et al.* Biological availability of traffic related platinum group elements (Pd, Pt, Rh) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, **21**: 2713–2718
- [78] Zimmermann S, Baumann U, Taraschewski H, *et al.* Accumulation and distribution of platinum and rhodium in the European eel *Anguilla anguilla* following aqueous exposure to metal salts. *Environmental Pollution*, 2004, **127**: 195–202
- [79] Zimmermann S, Messerschmidt J, Bohlen AV, *et al.* Determination of Pt, Pd and Rh in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry as compared with adsorptive cathodic stripping voltammetry and total-reflection X-ray fluorescence analysis. *Analytica*

- Chimica Acta*, 2003, **498**: 93–104
- [80] Zimmermann S, Messerschmidt J, Bohlen AV, *et al.* Uptake and bioaccumulation of platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from automobile catalytic converter materials by the Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). *Environmental Research*, 2005, **98**: 203–209
- [81] Zimmermann S, Bohlen AV, Messerschmidt J, *et al.* Accumulation of the precious metals platinum, palladium and rhodium from automobile catalytic converters in *Paratenuisentis ambiguus* as compared with its fish host, *Anguilla anguilla*. *Journal of Helminthology*, 2005, **79**: 85–89
- [82] Sures B, Thielen F, Baska F, *et al.* The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd and Rh. *Environmental Research*, 2005, **98**: 83–88
- [83] Singer C, Zimmermann S, Sures B. Induction of heat shock proteins (hsp70) in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) following exposure to platinum group metals (platinum, palladium and rhodium): Comparison with lead and cadmium exposures. *Aquatic Toxicology*, 2005, **75**: 65–75
- [84] Schmid M, Zimmermann S, Krug HF, *et al.* Influence of platinum, palladium and rhodium as compared with cadmium, nickel and chromium on cell viability and oxidative stress in human bronchial epithelial cells. *Environment International*, 2007, **33**: 385–390
- [85] Gagnon ZE, Patel A. Induction of metallothionein in chick embryos as a mechanism of tolerance to platinum group metal exposure. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2007, **42**: 381–387
- [86] Watsky KL. Occupational allergic contact dermatitis to platinum, palladium and gold. *Contact Dermatitis*, 2007, **57**: 382–383
- [87] Colombo C, Monhemius AJ, Plant JA. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, **71**: 722–730
- [88] Colombo C, Monhemius AJ, Plant JA. The estimation of the bioavailabilities of platinum, palladium and rhodium in vehicle exhaust catalysts and road dusts using a physiologically based extraction test. *Science of the Total Environment*, 2008, **389**: 46–51
- [89] Ma T-W (马陶武), Zhu C (朱程), Wang G-Y (王桂岩), *et al.* Bioaccumulation of sediment heavy metals in *Bellamyia aeruginosa* and its relations with the metals geochemical fractions. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2010, **21**(3): 734–742 (in Chinese)
- [90] Cui S (崔爽), Zhou Q-X (周启星), Chao L (晁雷). Absorption and accumulation of heavy metals by plants around a smelter. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2006, **17**(3): 512–515 (in Chinese)
- [91] Chen H-G (陈海刚), Jia X-P (贾晓平), Lin Q (林钦), *et al.* Accumulation and release characteristics of heavy metals in *Crassostrea rivalaris* under mixed exposure. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2008, **19**(4): 922–927 (in Chinese)

作者简介 李培苗,男,1986年生,硕士研究生.主要从事海洋生物地球化学研究. E-mail: pmli@yic.ac.cn

责任编辑 肖红
