

北京市中心城区道路尘土中铂族元素的污染特征

徐玲玲^{1,2}, 高博^{1*}, 陆瑾¹, 周怀东¹, 郝红¹, 王晓君^{1,2}

(1. 中国水利水电科学研究院水环境研究所, 北京 100038; 2. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021)

摘要:为研究北京市中心城区铂族元素(PGEs)的污染状况,于2009年12月采集了二环道路尘土样品。样品经王水消解和阳离子交换树脂分离纯化后,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了道路尘土中PGEs的含量。结果表明,二环道路尘土中,Pd的含量为17.40~458.75 ng·g⁻¹(平均值为126.66 ng·g⁻¹),Pt的含量为10.04~182.89 ng·g⁻¹(平均值为65.25 ng·g⁻¹),Rh的含量为4.00~68.04 ng·g⁻¹(平均值为22.67 ng·g⁻¹)。与国内外其它城市相比,Pt含量偏低,Pd和Rh含量处于中等水平。总体而言,近几年道路尘土中Pd含量有了较大幅度的升高。中心城区的PGEs平均含量从大到小的顺序为:西二环≈东二环>北二环>南二环,主要受机动车流量控制。不同粒径的道路尘土中PGEs含量不同,0.125~0.25 mm粒径范围内尘土中的PGEs含量最高,而粒径<0.063 mm的尘土中PGEs含量较低。采用粒径<0.063 mm尘土中的PGEs含量来评价整个道路尘土中的PGEs含量容易导致结果偏低,从而低估其在环境的污染水平。

关键词:阳离子交换树脂;铂族元素;电感耦合等离子体质谱;道路尘土

中图分类号:X131.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)03-0736-06

Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Dust in Central Urban Area of Beijing

XU Ling-ling^{1,2}, GAO Bo¹, LU Jin¹, ZHOU Huai-dong¹, HAO Hong¹, WANG Xiao-jun^{1,2}

(1. Department of Water Environment, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China; 2. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to survey platinum group elements (PGEs) contamination in central urban area of Beijing, dust samples were collected from the second ring road in December 2009. The road samples were digested with aqua regia and separated and purified with cation exchange resin, and the resulting solutions were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results showed that the concentrations of Pd, Pt and Rh in road dust ranged from 17.40–458.75 ng·g⁻¹ (126.66 ng·g⁻¹), 10.04–182.89 ng·g⁻¹ (65.25 ng·g⁻¹), 4.00–68.04 ng·g⁻¹ (22.67 ng·g⁻¹) respectively. In comparison with international cities, Pd and Rh concentrations in Beijing road dust were middle level and Pt concentration was lower. Pd concentration was rapidly increased in recent years. The concentrations of PGEs in four locations of the second ring road were arranged in the following order: West ≈ East > North > South, which were controlled with the traffic intensity. Size partitioning indicated that the 0.125–0.25 mm fraction had the higher PGEs concentrations than other fractions and the <0.063 mm fraction had the lower PGEs concentration. These data suggest that autocatalyst PGEs flux estimates into the environment will be significantly underestimated if only a fine grain size fraction (<0.063 mm) is analyzed.

Key words: cation exchange resin; platinum group elements (PGEs); ICP-MS; road dust

为了减轻汽车尾气排放对城市环境的污染,美国于1975年开始在汽车上安装汽车催化转化器(vehicle exhaust catalysts, VECs),1993年欧洲国家也开始安装汽车催化转化器,现在这种举措正在被发展中国家引入^[1]。但是在三元催化转化器的使用过程中由于机械磨损、化学反应等原因会向环境排放含有铂族元素(PGEs)的微粒。已有的研究证明,汽车催化转化器的使用与环境中PGEs浓度的升高存在着明显的相关关系^[2~9]。目前,在城市环境中的不同介质中^[3,5,10~17]以及积雪中^[18,19]都发现了PGEs浓度的增加,这对城市生态环境和人体健康造成了潜在的威胁。这种现象已经引起了研究者的广泛关注,目前研究的重点集中在PGEs对人体以及

生物体毒性机制和生理效应等方面^[20~23]。

北京作为我国的首都,截至2009年12月18日机动车保有量已突破400万辆,并且在今后的一定时期内仍将保持较快的增长速度。因此,城市环境内机动车排放的PGEs所造成的环境问题不容忽视。已有研究发现城市环境介质中的铂族元素随着机动车辆的增加而出现不同程度的增加^[24]。国内早期的

收稿日期:2010-03-30;修订日期:2010-08-09

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403403);国家自然科学基金创新研究群体基金项目(50721006);中国水利水电科学研究院优秀青年科技人员科学研究专项(环集0904)

作者简介:徐玲玲(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制理论及技术,E-mail:xulingling1108@163.com

* 通讯联系人,E-mail:gaobo@iwhr.com

研究比较了 2002 年和 2004 年北京市道路尘土中的 PGEs 含量水平^[25],发现 2 年间随着机动车数量快速增长,城区内环境介质中的 PGEs 浓度产生了明显的升高.因此,研究目前北京市中心城区环境中 PGEs 的污染特征具有重要的意义.本研究以北京市中心城区道路尘土为调查对象,采用王水消解、阳离子交换树脂分离纯化后,由 ICP-MS 测定的方法对该区域的地表道路尘土中 PGEs 含量进行了测定和分析,评价了北京市目前中心城区道路尘土的 PGEs 含量、分布及富集水平,探讨了尘土中 PGEs 各元素的粒径效应,以期今后的 PGEs 污染的防治提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

考虑到中心城区的机动车流量,本研究的中心城区设定为市区二环道路沿线,采样时间为 2009 年 12 月,共采集道路尘土样品 22 个.采样工具有毛刷、聚乙烯铲和聚乙烯样品袋等,采样工具用稀硝酸清洗.用毛刷收集沿道路边 0.5 m 以内的道路尘土,聚乙烯铲截取后装入聚乙烯样品袋.北二环的采样点位置为:积水潭桥西、积水潭桥东、德胜门西大街、德胜门桥、鼓楼桥、雍和宫桥、雍和宫桥东、小街桥;东二环为:东直门桥南、建国门桥北、广渠门桥北、光明桥南;南二环为:玉蜓桥、永定门桥西、右安门桥东、右安门桥;西二环为:西直门桥、西直门桥南、北京北站、官园桥、月坛北桥、白纸坊桥.另外,为了研究特定行业的污染情况,对北京市郊区的海淀驾校也进行了采样.海淀驾校共采集 4 个样品,分别为:驾校广场(HJ1)、A 停车场(HJ2)、路试考场(HJ3)和 B 停车场(HJ4).

采集的样品弃去大块沙石和树叶枝条等杂质,自然状态下风干后在 105℃ 下烘至恒重,过 60 目筛后装入聚乙烯袋中干燥保存.另外,随机选取 4 个样品进行粒径分析实验,本研究所选的粒径范围分别为: < 0.063 mm、0.063 ~ 0.125 mm、0.125 ~ 0.25 mm、0.25 ~ 0.5 mm.

1.2 样品分析与测试

1.2.1 试剂

实验中所使用的 HCl 和 HNO₃ 为国产微电子级(MOS 级,北京化学试剂研究所),所有实验用水由 Milli-Q 高纯水发生器制得(>18.2 MΩ·cm).铂族元素储备液为 Pt、Rh、Pd 混合标准溶液(阿法埃莎,美国).

1.2.2 样品的前处理

准确称量 2 g 样品于 100 mL 的锥形瓶中,加入 20 mL 新配置的王水,静置过夜后先低温加热,后升温赶酸,蒸至近干时加入 20 mL 新配置的王水;然后继续加热至 10 mL 时,加入约 5 mL 水使溶液分散,待溶液冷却后将样品和残渣转移至 50 mL 容量瓶;用高纯水定容至 50 mL,摇匀后静置 1 d.采用阳离子交换树脂对消解样品中的 PGEs 元素进行分离提纯^[26].取 4 mL 消解后样品,蒸发至干,加入 1 mL 浓 HCl 蒸发至干,用 0.5 mol/L HCl 提取并离心后过 Dowex AG50W-X₈ (200 ~ 400 目)强酸性阳离子交换树脂柱,树脂柱床高度为 4 cm,淋洗液为 6 mL 0.5 mol/L HCl.

1.2.3 PGEs 含量测定

PGEs 的测定采用 Elan DRC-e 型 ICP-MS(美国 PE 公司),元素测定所选用的同位素分别为 ¹⁰³Rh、¹⁰⁵Pd、¹⁹⁵Pt.为了检验分析质量,采用 GBW 07289(GPt-2)和 GBW 07294(GPt-7)进行实验流程质量控制. Pd、Pt 和 Rh 的检出限分别为 0.30、0.10、0.09 ng·g⁻¹,回收率为 85% ~ 125%,相对标准偏差低于 5%.

2 结果与讨论

2.1 北京市中心城区 PGEs 的含量水平

北京市中心城区 22 个尘土样品 PGEs 含量测定结果见表 1.结果表明:中心城区二环道路尘土中 Pd 含量高于 Pt 和 Rh. Pd、Pt 和 Rh 的浓度范围分别为:17.40 ~ 458.75 ng·g⁻¹、10.04 ~ 182.89 ng·g⁻¹和 4.00 ~ 68.04 ng·g⁻¹,其平均浓度分别为 126.66、65.25 和 22.67 ng·g⁻¹,远高于北京的背景值.同时,较大的标准偏差说明 PGEs 在中心城区分布具有不均一性,这说明目前城市环境影响 PGEs 的因素较多. PGEs 浓度最高值出现在西二环的西直门桥采样点.东、西、南、北二环沿线道路尘土中 PGEs 浓度的最高点分别位于:东直门桥南、西直门桥、右安门桥西和小街桥.

表 1 北京中心城区道路尘土中 PGEs 的含量

Table 1 PGEs concentrations of road dust collected in central urban areas of Beijing

数值	Pd / ng·g ⁻¹	Pt / ng·g ⁻¹	Rh / ng·g ⁻¹	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
最小值	17.40	10.04	4.00	0.19	1.49	1.82
最大值	458.75	182.89	68.04	2.86	5.22	12.30
平均值	126.66	65.25	22.67	0.64	2.93	5.76
标准偏差	101.64	46.21	16.23	0.55	0.86	2.10
背景值 ^[25]	1.02	0.73	1.49	—	—	—

北京市道路尘土中的 PGEs 含量与国内外其它城市对比结果见表 2. 与国外其它城市比较发现, Pt 的含量较低, Pd 和 Rh 元素的含量处于中等水平. 其中, 美国圣地亚哥、英国谢菲尔德、德国法兰克福和瑞典的 Pt 含量明显高于北京; 意大利罗马、瑞典哥德堡的 Pd 含量也远远高于北京. 其原因可能是由于我国从 2000 年才开始在机动车上安装三元催化转化器, 而在西方国家(如美国和欧洲)早二三十年就开始使用三元催化转化器. 另外, 由于不同的采样方法、不同粒径的样品, 不同的前处理都会影响测定的结果.

与国内其他城市对比, 北京道路尘土中 PGEs 含量与上海道路尘土中的含量相当. 与北京已有的研究^[25]相比发现, 2002 ~ 2004 年期间, 道路尘土中 Pt 和 Rh 含量明显升高, Pd 含量略有降低. 而 2002 年与 2009 年北京道路尘土中 Rh 含量没有明显的变化. 值得注意的是, 从 2004 ~ 2009 年期间, 道路尘土中 Pt 含量降低, Pd 含量从 32.06 ng·g⁻¹ 大幅升高到 126.66 ng·g⁻¹. 另外, 道路尘土中 Pt/Pd、Pd/Rh 和 Pt/Rh 的比值也发生了明显的变化, 2004 年 Pt/Pd、Pd/Rh 和 Pt/Rh 比值分别为 4.9、0.3 和 1.2, 而 2009 年则分别为 0.5、5.6 和 2.9, 这主要是因为北京市在不同时期使用了不同类型的 VECs, 而不同类型的 VECs 中各元素的比例结构是不同的. 我国目前主要以使用富 Pd 型 VECs 为主, 这也与国内上海市相关研究结果一致^[32].

表 2 北京市与其他城市道路灰尘 PGEs 的含量对比 /ng·g⁻¹

Table 2 Comparison of PGEs concentrations in road dust in Beijing and other cities /ng·g⁻¹

城市/国家	Pt	Pd	Rh	文献
圣地亚哥(美国)	100 ~ 680	38 ~ 280	—	[29]
奥卢(芬兰)	71.9	—	15.5	[30]
谢菲尔德(英国)	146	—	164	[31]
法兰克福(德国)	170	6 ~ 117	—	[32]
瑞典	213	56	74	[33]
奥地利	47	3.2	2.82	[34]
哥德堡(瑞典)	196	80	93	[35]
罗马(意大利)	14.4 ~ 62.2	102 ~ 504	1.9 ~ 11.1	[36]
日本	170	297	—	[4]
斯蒂利亚(澳大利亚)	81	6	13	[37]
德国	232	108	—	[14]
上海(中国)	34.42	117.88	29.42	[38]
北京(中国 2002)	15.89	34.21	22.74	[25]
北京(中国 2004)	97.16	19.92	79.66	[25]
北京(中国)	65.25	126.66	22.67	本研究

海淀驾校内道路旁地表尘土 PGEs 含量的测定结果见图 1. 结果表明, 海淀驾校 Pd、Pt、Rh 的平均含量分别为: 7.12、7.97 和 1.64 ng·g⁻¹, 高于北京市尘土背景值, 路试考场(HJ3) > 驾校广场(HJ1) > B 驾校停车场(HJ4) > A 驾校停车场(HJ2), 这主要因为路试考场和驾校广场机动车辆较多, 且是驾校学员学车的主要场所. 驾校内路试考场地表尘土样品 PGEs 浓度最高, 其中 Pt 浓度达到了 24.12 ng·g⁻¹. 由于该驾校位于北京西北郊区, 周边社会车流量不大, 因此驾校内的机动车排放应是该区域内道路尘土中 PGEs 的主要来源.

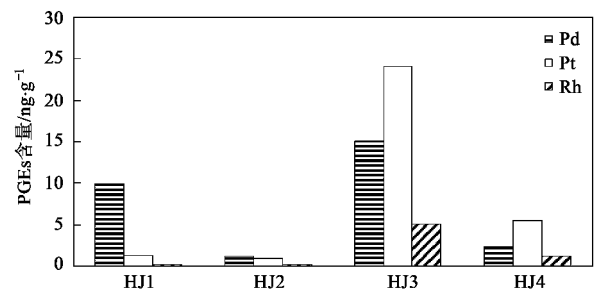


图 1 海淀驾校道路尘土中 PGEs 浓度分布

Fig. 1 Distribution of PGEs concentrations in road dust in Haidian driving school

Pt/Pd 和 Pt/Rh 浓度比值可以用来识别城市环境介质中 PGEs 来源. 北京中心城区的 Pt/Pd 和 Pt/Rh 浓度比值的范围分别为 0.19 ~ 2.86 和 1.49 ~ 5.22, 平均值分别为 0.64 和 2.93 (表 1), 该比值与欧洲汽油机动车三元催化剂的排放特征一致, 而 Pt/Rh 浓度比值则明显低于美国汽油机动车 VECs 的排放 (Pt/Rh ~ 10)^[39], 说明目前北京市机动车所配备 VECs 的类型可能与欧洲相似. PGEs 元素之间的相关性分析结果表明, 道路尘土中 Pd、Pt 和 Rh 元素存在较好的相关性 (见图 2), 这也说明它们来源一致. 除机动车排放外, 道路周围并没有其它 PGEs 来源, 因此, 北京市道路尘土中 PGEs 来源于机动车排放, 与前人研究结果一致^[25].

2.2 北京市中心城区尘土中 PGEs 含量空间分布特征

北京中心城区二环沿线不同方向上的道路尘土样品中, PGEs 的平均含量不同 (图 3). 总体来讲, 北京中心城区 4 个方向上 PGEs 含量排序从大到小依次为: 西二环 ≈ 东二环 > 北二环 > 南二环, 这与环线的车流量大小大致相符, 说明道路尘土中 PGEs 含

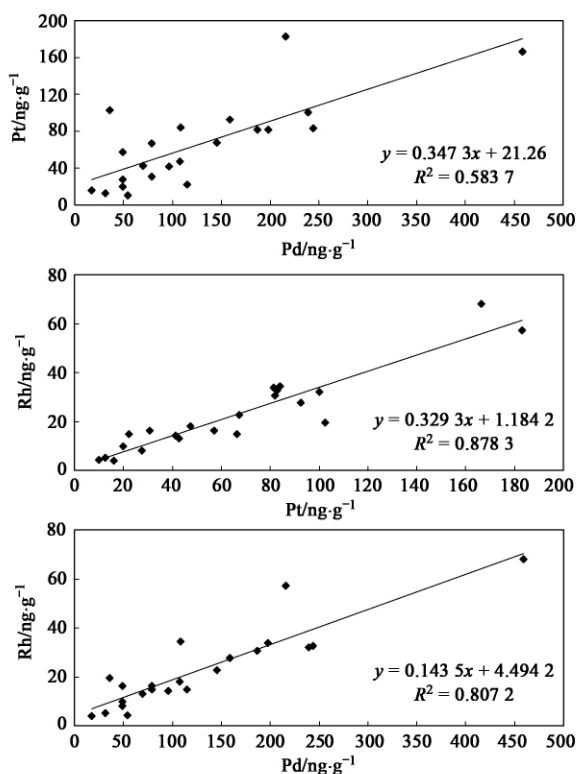


图2 北京市中心城区道路尘土中 PGEs 元素的相关性分析

Fig. 2 Correlations between Pt, Pd and Rh in road dust

collected in central urban areas of Beijing

量主要受车流量控制,车流量大的路段其道路尘土的 PGEs 含量也相应增大,这与国外研究的结果一致^[40]。另外,PGEs 排放量也受其它因素的影响,例如催化剂使用时间和车速,新催化剂的 PGEs 排放量大于旧催化剂,匀速行驶的低于经常变速行驶的,低速行驶的低于高速行驶的^[27,41,42]。

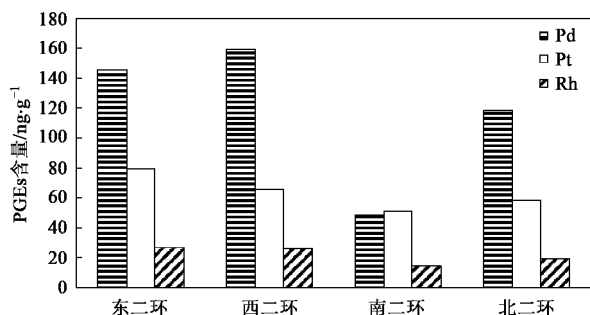


图3 北京市中心城区尘土中 PGEs 元素的浓度分布

Fig. 3 Distribution of PGEs in

road dusts in central urban areas of Beijing

2.3 北京市中心城区道路尘土 PGEs 的粒径效应

为了揭示尘土中 PGEs 的粒径效应,对 4 个尘土样品不同粒径 PGEs 含量进行了测定,测定结果

见图 4。结果表明:中粒径部分尘土的 PGEs 浓度最高。具体为:粒径范围为 0.125 ~ 0.25 mm 的道路尘土中 PGEs 含量最高,Pd、Pt、Rh 在 0.125 ~ 0.25 mm 粒径范围的平均浓度分别为 145.69、73.74、23.20 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其次是粒径范围为 0.063 ~ 0.125 mm 部分,Pd、Pt、Rh 的浓度分别为 125.73、54.38、19.25 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$;而道路尘土中 < 0.063 mm 粒径范围内的 PGEs 含量较低,略高于 > 0.5 mm 部分。3 种元素的粒径分布规律基本相同。这与其它研究结果一致^[43]。PGEs 的粒径效应明显与其他重金属不同,其原因有待于进一步的研究。值得注意的是,用粒径 < 0.063 mm 尘土中的 PGEs 浓度来评价道路尘土的 PGEs 含量将有可能导致测定结果偏低,从而低估其在城市环境中的富集程度。

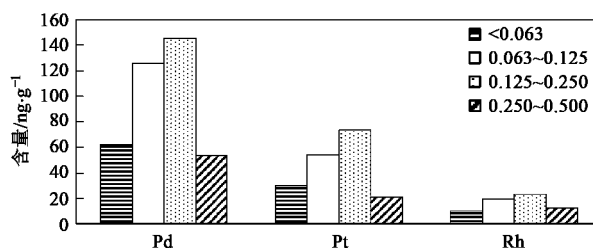


图4 北京市中心城区尘土中不同粒径 PGEs 的浓度分布

Fig. 4 Grain-size partitioned PGEs concentrations in road

dust collected in central urban areas of Beijing

3 结论

(1) 北京市中心城区道路尘土中 Pd、Pt、Rh 的含量范围分别为:17.40 ~ 458.75、10.04 ~ 182.89、4.00 ~ 68.04 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其平均浓度分别为 126.66、65.25 和 22.67 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与国外其它城市相比,Pt 的含量偏低,Pd 和 Rh 的含量处于居中水平。总体趋势为道路尘土中 Pt 含量略微下降,Pd 含量明显升高。

(2) 北京中心城区二环路不同方向上 PGEs 含量不同,其含量大小依次为:西二环 ≈ 东二环 > 北二环 > 南二环。PGEs 含量主要受车流量控制。

(3) 不同粒径的道路尘土中 PGEs 含量各不相同。0.125 ~ 0.25 mm 粒径范围内尘土中的 PGEs 含量最高,0.063 ~ 0.125 mm 粒径范围内的尘土次之,粒径 < 0.063 mm 和 0.25 ~ 0.5 mm 的尘土中 PGEs 含量最低。

参考文献:

- [1] Kylander M, Rauch S, Morrison G. Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana [J]. Journal of Environmental Monitoring 2003 5(1): 91-95.

- [2] Barefoot R R. Determination of platinum at trace levels in environmental and biological material [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31** (2): 309–314.
- [3] Chen W, Morrison M. Platinum in road dusts and urban river sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 1994, **146–147**: 169–174.
- [4] Helmers E, Mergel N. Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998, **362** (6): 522–528.
- [5] 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 and Technology*, 1999, **33** (18): 3166–3170.
- [6] Rauch S, Lu M, Morrison G M. Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35** (3): 595–599.
- [7] Boch K, Shuster M, Risse G, *et al.* Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, **459** (2): 257–265.
- [8] Jensen K H, Rauch S, Morrison G M, *et al.* Platinum group elements in the feathers of raptors and their prey [J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 2002, **42** (3): 338–347.
- [9] Rauch S, Hemond H F. Sediment-based evidence of platinum concentration change in an urban lake near Boston, Massachusetts [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37** (15): 3283–3288.
- [10] 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** (6–9): 693–696.
- [11] Farago M E, Kavanagh P, Blanks R, *et al.* Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, **354** (5–6): 660–663.
- [12] Schäfer J, Puchelt H. Platinum-group-metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, **64** (1–3): 307–314.
- [13] Zereini F, Skerstupp B, Rankenburg K, *et al.* Anthropogenic emission of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) into the environment: concentration, distribution and geochemical behavior in soils [A]. In: Alt F, Zereini F (eds). *Anthropogenic Platinum-Group-Element Emissions and their Impact on Man and Environment* [C]. Berlin: Springer Verlag, 1999, 73–83.
- [14] 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 and Technology*, 2001, **35** (10): 1996–2000.
- [15] Rauch S, Motelica-Heino M, Morrison G M, *et al.* Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, **15** (4): 329–334.
- [16] Rauch S, Morrison G M. An environmental case history of platinum group metals [A]. In: Cornelis R, Crews H, Donard O, *et al.* (eds). *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health* [C]. Cambridge (UK): The Royal Society of Chemistry, 2001, 176–187.
- [17] Dongarrá G, Varrica D, Sabatino G. Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy) [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, **18** (1): 109–116.
- [18] Van De Velde K, Barbante C, Cozzi G, *et al.* Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34** (19): 3117–3127.
- [19] Barbante C, Veyseyre A, Ferrari C, *et al.* Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35** (5): 835–839.
- [20] Gómez B, Palacios M A, Gómez M, *et al.* Levels and risk assessment for humans and ecosystem 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.
- [21] Moldovan M, Palacios M A, Gómez 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.
- [22] Ravindra K, Bencs L, Van G R. Platinum group elements in the environment and their health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **318**: 1–43.
- [23] Ek K H, Morrison G M, Rauch S. Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **334–335**: 21–38.
- [24] Pan S H, 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** (14): 4248–4252.
- [25] 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 Science*, 2007, **19** (1): 29–34.
- [26] 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** (7): 1485–1501.
- [27] Palacios M, Gómez M M, Moldovan M. Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **257** (1): 1–15.
- [28] 刘玉颜, 刘敏, 程书波. 上海市道路灰尘中铂族元素 (PGEs) 富集特征 [J]. *环境化学*, 2009, **28** (6): 918–923.

- [29] Hodge V F ,Stallard M O. Platinum and palladium in roadside dust [J]. Environmental Science and Technology ,1986 **20**(10) : 1058-1060.
- [30] Niemela M ,Peramaki P ,Piispanen J ,et al. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS [J]. Analytica Chimica Acta 2004 **521**(2) : 137-142.
- [31] Jackson M T ,Sampson J ,Prichard H M. Platinum and palladium variations through the urban environment evidence from 11 sample types from Sheffield ,UK [J]. Science of the Total Environment , 2007 **385**: 117-131.
- [32] Zereini F ,Skerstupp B ,Alt F ,et al. Geochemical behavior of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations [J]. Science of the Total Environment ,1997 **206**: 137-146.
- [33] Rauch S ,Morrison G M. Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers [J]. Science of the Total Environment ,1999 **235**: 261-268.
- [34] Müller M ,Heumann K G. Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt ,Pd ,Ru ,Ir) in environmental samples [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry ,2000 , **368**(1) :109-115.
- [35] Motelica-Heino M ,Rauch S ,Morrison G M ,et al. Determination of palladium and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS [J]. Analytica Chimica Acta 2001 **436**(2) : 233-244.
- [36] 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**(5) : 525-528.
- [37] Schramel P , Zischka M , Muntanu H , et al. Collaborative evaluation of the analytical state-of-the-art of platinum ,palladium and rhodium determinations in road dust [J]. Journal of Environmental Monitoring 2000 **2**(5) :443-446.
- [38] 刘玉燕 ,刘敏 ,程书波. 道路灰尘铂族元素含量的短期变化过程分析 [J]. 环境科学学报 2009 **29**(9) :1864-1870.
- [39] 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 and Technology 2004 **38**(2) :396-402.
- [40] Cicchelia D , De V 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**: 121-131.
- [41] Artelt S , Kock H , Konig H P , et al. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters [J]. Atmospheric Environment ,1999 ,**33**(21) : 3559-3567.
- [42] Merget R ,Rosner G. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters [J]. Science of the Total Environment 2001 **270**: 165-173.
- [43] Sutherland R A ,Pearson D G ,Otley 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**(3) : 503-515.