

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019053102

侯松, 曾悦, 税伟, 等. 水环境中铂族元素的环境化学行为[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2055-2064.

HOU Song, ZENG Yue, SHUI Wei, et al. Environmental chemical behaviors of platinum group elements in aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(8): 2055-2064.

水环境中铂族元素的环境化学行为^{*}

侯 松¹ 曾 悦^{1,2,3**} 税 伟^{1,2,3} 陈秋琰¹

(1. 福州大学环境与资源学院, 福州, 350116; 2. 福州大学空间数据挖掘与信息共享教育部重点实验室, 福州, 350116;
3. 福建省水土流失遥感监测评估与灾害防治重点实验室, 福州, 350116)

摘 要 水环境中, 由于人为来源导致铂族元素(PGE)的浓度不断增加. 人们普遍认为 PGE 是惰性的, 不会对环境造成危害, 但水环境中 PGE 易发生化学迁移, 转化为毒性更大的形态, 增加生物可利用性. 基于国内外 79 篇文献, 概述了水环境 PGE 的环境行为, 梳理了 PGE 的来源分布, 探讨了 PGE 入海通量的变化和水生生物的毒性效应, 分析了 PGE 的形态变化及影响因素. 针对已有的研究成果和存在不足, 对未来 PGE 的研究方向提出展望.

关键词 铂族元素, 水环境, 来源分布, 影响因素, 生态毒性.

Environmental chemical behaviors of platinum group elements in aquatic environment

HOU Song¹ ZENG Yue^{1,2,3**} SHUI Wei^{1,2,3} CHEN Qiuyan¹

(1. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou, 350116, China;

2. Key Lab of Spatial Data Mining & Information Sharing of Ministry of Education, Fuzhou University, Fuzhou, 350116, China;

3. Fujian Provincial Key Laboratory of Remote Sensing of Soil Erosion, Fuzhou University, Fuzhou, 350116, China)

Abstract: The concentrations of platinum group elements (PGE) in aquatic environment have been increasing due to human activity. It is generally assumed that anthropogenic PGE behaves in inert manner and does not pose a hazard to the environment. However, PGE might easily be mobilized and transformed into more toxic forms, enhanced their bioavailability in the aquatic environment. Based on 79 literatures, this paper summarized the research about the PGE in aquatic environment, outlined the environmental behavior of PGE, introduced the source distribution and changes of flux into the sea of PGE, discussed the toxicological response of aquatic organisms, and analysed the Speciation and influence factors of PGE. The purpose of this review was to attract more attention to the effect of PGE. In addition, in view of the existing research results and limitations, the future research directions of PGE were also outlined.

Keywords: platinum group elements (PGE), aquatic environment, source distribution, influence factor, ecological toxicity.

铂族元素(platinum group elements, PGE)包含铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)和钇(Y)

2019 年 5 月 31 日收稿(Received: May 31, 2019).

^{*} 福建省自然科学基金(2018J01745, 2013J01045)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (2018J01745, 2013J01045).

^{**} 通讯联系人, Tel: 0591-22866071, E-mail: yzeng@fzu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 0591-22866071, E-mail: yzeng@fzu.edu.cn

6 种元素,与金、银两种元素合称“贵金属”.贵金属在地壳中含量极其微小且提取困难,但由于特殊的性能(高熔点、抗腐蚀、抗氧化性、良好的催化性、稳定的电热性等)而广泛应用于汽车催化剂^[1]、化工催化^[2]和医学^[3]等领域,导致环境中 PGE 的浓度逐渐升高.在大气^[4-5]、土壤^[6-7]、植物^[8]、道路灰尘^[9]和南极雪^[10]中,均发现了 PGE 的踪迹.一直以来人们普遍认为单质态的 PGE 不会对环境造成危害,却忽略了 PGE 在水环境中的化学迁移,从而导致水生生物的富集和毒性效应^[11-12].Pt、Pd 和 Rh 受人类活动影响最为显著,因此本文主要针对这 3 种元素展开讨论^[13-15].

20 世纪 80 年代以来,PGE 在不同环境介质中的浓度不断增加.在生物地球化学过程中,人为来源的 PGE 一部分以溶解态的形式进入水体,通过食物链的传递影响生物体的存活、繁殖等生理过程^[16-17],另一部分以纳米颗粒的形式释放到水环境中,造成水生生物的毒性效应^[18-19].与此同时,随着人为来源的排放,河水及河口中 PGE 的浓度普遍升高.而河流河口是污染物进入海洋的重要通道,河流入海通量对沿海地区的港口和生态环境具有直接的影响^[20].国内学者兰青等^[21]、李培苗等^[22]对不同环境介质中 PGE 来源、分布及生物地球化学行为的最新成果进行了总结.本文在此基础上以水环境为主,对 PGE 的来源分布、影响因素、入海通量和生态效应进行概况,梳理多年来国内外关于水环境中 PGE 的研究成果,并指出未来发展的方向.

1 水环境中 PGE 的来源 (Sources of PGE in aquatic environment)

人类活动排放到环境中的 PGE 主要源于汽车催化剂、工业生产和医院污水等 3 个方面.其中,汽车催化剂方面主要是汽车尾气在净化过程释放的 PGE;工业生产方面 PGE 主要来源是贵金属加工生产、石油化工催化剂、电子工业生产和首饰加工等;医院污水中 PGE 主要源于抗癌药物中顺铂、卡铂和奥沙利铂的使用.

为了减少机动车在行驶过程中向环境排放有害物质,汽车尾气催化转化器(vehicle exhaust catalysts, VECs)使用了 PGE 作为催化剂材料,可大幅度地净化汽车尾气^[23].由于高温、机械磨损、化学反应等作用,汽车发动机排放的 PGE 微粒逐渐增多,大部分直接沉积在道路的两边,而道路灰尘则是汽车尾气排放最直接的表现形式^[24].一部分灰尘通过风、雨、雪的沉降作用被输送到空气当中,而另一部分灰尘会随着地表水径流进入水体,从而使 PGE 进入水环境中.

随着科技的发展,PGE 在贵金属生产、电子工业和石油化工等行业的作用越来越明显^[25-26].其中,纳米 PGE 作为一种新型纳米材料,因具有相当大的比表面积以及新异的物理和化学特性被广泛地应用,导致 PGE 纳米粒子释放到水环境中,从而增大水生生物的毒性效应^[27].在一定生物地球化学条件下,PGE 纳米粒子溶解进入水体、沉积物,继而进入水生动植物体内中,最终通过食物链富集进入人体,产生新的环境问题.

PGE 在医学领域上也有突出的贡献.其中,顺铂、卡铂和奥沙利铂广泛用于癌症治疗^[28].由于服用抗癌药的患者尿液中排放出约 70% 的铂剂量,包括 24%—32% 的顺铂,72%—82% 的卡铂,以及 28%—44% 的奥沙利铂^[29].而大多数医院并没有对废水进行单独处理,导致尿液直接汇流至医院污水中,造成水体污染,从而也成为 PGE 在水环境中的另一个来源.

2 水环境中 PGE 的分布及通量 (Distribution and flux of PGE in aquatic environment)

2.1 不同水体中 PGE 分布

国内外学者已经开展了 PGE 的研究,根据国内外不同水体中 PGE 的含量水平(均值),汇总于表 1. Pt、Pd、Rh 金属在地壳中丰度值都非常地低,分别为 0.4、0.4、0.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[43].国内外对水环境 PGE 的研究主要集中在雨水、污水、沉积物、河水、河口水以及海水等区域.由表 1 可知,海水中的 PGE 含量远低于河口附近的水体浓度,导致这种原因的可能是海水中理化环境、赋存形态比较稳定,而河口处水体则受到河水和海水两方面理化因素的不同,导致河口处的水体在浓度上表现出差异性.

不同的水体中,PGE 的累积表现出相对差异性.雨水中的 PGE 呈现季节性变化,污水中高浓度的 PGE 含量则由医院废水所导致,沉积物则表现出较长时间的累积,河水和河口水的 PGE 浓度均高于海水.Mashio 等^[30]发现,东京雨水中溶解 Pt 浓度在 1 月至 3 月较高,这可能与雨水 pH 值有关.这一结论与

我国新疆地区的研究一致,刘玉燕等^[31]发现,冬季 Pt 和 Pd 的浓度均高于其他季节.而 Rh 在冬季则浓度较低,此外 Pd 的沉积通量最高(约为 $5.47\times 10^3\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$),分别是 Rh 和 Pt 通量的 18 倍和 16 倍,这可能与冬季煤炭燃烧排放有关.而污水中 Pt 含量主要由医院废水所导致.Vyas 等^[39]表明,抗癌药物排泄产生到地表水中 Pt 浓度可能超过自然输入.Ghafuria 等^[38]研究发现,Shahid Beheshti 和 Hazrat Masoumeh 医院污水中 Pt 浓度高达 $5000\text{--}762000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3000\text{--}629000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.污水中铂可能对水生生物具有潜在的毒性作用.因此,必须考虑监测医院污水中的细胞毒性药物的残留物.Lenz 等^[29]研究发现,服用抗癌药的病人,在尿液中排放约 70%的铂剂量,而医院自来水中未检测到 Pt,因此污水中所测得的 Pt 可能来自于抗癌药物以及病人的排泄物.

表 1 PGE 在不同水体中的浓度
Table 1 Concentrations of PGE in different water areas

样品类型 Type of sample	采样点 Site of sample	时间 Time	Pt	Pd	Rh	参考文献 Reference
雨水 Rainwater	东京大学,日本 University of Tokyo, Japan	2002.1—11	0.023—0.120 ¹	—	—	[30]
	昌吉学院,中国 Changji University, China	2011.12— 2012.12	Mean;1.71 ¹	Mean;26.73 ¹	Mean;1.49 ¹	[31]
河口水 Estuarine Water	Lérez 河口,蓬特韦德拉 西班牙 Lérez River estuary, Pontevedra Spain	2008.4	0.041—0.121 ¹	—	—	[32]
	吉伦特河口,法国 Gironde Estuary, France	2012.11、2013.3	0.068—0.164 ¹ 0.080—0.120 ¹	—	—	[33]
	荒川河口,日本 Arakawa River Estuary, Japan	2003.3	6.123—6.899 ¹	—	—	[35]
	塔古斯河口,葡萄牙 Tagus Estuary, Portugal	2010	0.5—9.5 ²	—	—	[34]
沉积物 Sediment	Avondale Creek 流域, 昆士兰北部 Avondale Creek catchment, North Queensland	2002.10— 2004.8	Mean;104 ²	Mean;64 ²	—	[36]
	Rother and Don 河流,英国 Rother and Don Rivers, UK	2007	2—35 ²	2—14 ²	1—3 ²	[37]
	Humber 河口,英国 Humber Estuary, UK	2007	6—8 ²	5—8 ²	1—2 ²	[37]
	Shahid Beheshti 医院,伊朗 Shahid Beheshti Hospital, Iran	2015	5000—762000 ¹	—	—	[38]
污水 Sewage	Hazrat Masoumeh 医院,伊朗 Hazrat Masoumeh Hospital, Iran	2015	3000—629000 ¹	—	—	[38]
	Derriford 医院,英国 Derriford Hospital, United Kingdom	2012.6—7	Mean;890 ¹	—	—	[39]
	Yazawa 河,日本 Yazawa River, Japan	2016.10.18	—	Mean;34 ¹	—	[40]
河水 River Water	Yuzawa 河,日本 Yuzawa River, Japan	2016.10.18	—	Mean;43 ¹	—	[40]
	荒川,日本 Arakawa River, Japan	2003.4、2004.3	0.029—1.269 ¹	—	—	[30]
	多摩川,日本 Tama River, Japan	2010.9、2011.2	0.022—0.907 ¹	—	—	[30]
	大西洋北部、中部和西南部 North, Central and South West Atlantic Ocean	2010—2011	Mean;0.043 ¹	—	—	[41]
海水 Seawater	日本海和鄂霍次克海, 太平洋西北部 Japan Sea and Okhotsk, Western North Pacific	2010.6—7	0.039—0.049 ¹	—	—	[42]

-未测.-No measured;¹水样单位为 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The unit of water samples was $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; ²沉积物样品(干质量)单位为 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.The unit of sediment samples was $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight.

海水中溶解 Pt 随着海水深度的增加而增加,表明海岸沉积物是沿海水域溶解 Pt 的潜在来源.Suzuki 等^[42]研究发现,日本海和鄂霍次克海中溶解 Pt 的含量约为 $0.039\text{--}0.049\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,且在北太平洋呈保守的垂直分布.相比较近海沉积物 PGE 的研究,对河流和湖泊沉积物中 PGE 的研究则较多.河流沉积物中金属含量受母质、沉积物类型和人为来源的影响较大.Pratt 等^[36]研究发现,澳大利亚北部沿海集水器道路沉积物中 Pt 和 Pd 的平均浓度为 $104\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $64\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,均存在一定地富集,表明有人为因素的影响.Mashio 等^[30]研究发现,荒川水体中 Pt 的浓度最高达到 $1.269\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,荒川河是人口稠密的区域,Pt 的浓度可能反映人为来源的作用.赵梅超等^[40]研究发现,Yazawa 和 Yuzawa 河水体中 Pd 的平均浓度高达 $34\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $43\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,可能受到石灰输入的影响,该河流附近的工厂在生产过程中使用了石灰样品,样品中含有 $10.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 Pd.因此,人为来源和道路径流是造成河流水体污染的主要因素.

2.2 入海通量

早期的入海物质通量是指通过水文观测数据估算的河流下游的物质通量,这个概念对于研究陆地和海洋相互作用及其环境效应是不准确的.由于河口区,PGE 发生吸附、降解等过程,使得真正的入海物质通量与河流下游物质通量之间,存在数量上和时空分布上的差别^[20].因此,完整的河流入海物质通量概念包括:河流入河口物质通量、河口区域物质通量和河口入海物质通量的 3 个部分.通过不同的计算方法可以对入海通量进行估算,比如耦合模型算法、模型算法、传统方法和观测法等.而 PGE 入海通量的研究主要运用观测法进行估算.

Pt 的通量计算是 PGE 入海通量的研究重点,通过量化河流和河口的输入,可以推算 Pt 的入海通量.Mashio 等^[30]在 Tokyo Bay 和 Otsuchi Bay 中采用了标准的河口混合模型,计算了溶解 Pt 的通量.对于总通量 Pt 的计算,由总溶解铂(Pt_D)和总颗粒铂(Pt_P)的通量总和进行估算.Cobelo-García 等^[33]在不同的水文条件下,沿着 Gironde 河口表层水的盐度梯度测量了 Pt_D 和 Pt_P ,Gironde 河口总通量 Pt_D 和 Pt_P 则由水体浓度分别乘以水体流量和悬浮颗粒物来估算,并且在不同的盐度梯度下, Pt_D 浓度值最大^[33].

Pt 入海通量的研究可以估算 Pt 在海洋中停留的时间.Soyol-Erdene 等^[44]对东亚主要河流中 Pt 的浓度进行分析,把每条河流的平均浓度乘以其在河口的相应年平均排放量,来计算每条河流的溶解 Pt 通量.停留时间的研究表明,海洋停留时间受到浓度和入海通量的影响.目前为止,如果忽略河口区变化的话,海洋中溶解 Pt 的来源最重要是河流的输入,但是 Pt 也可以通过与有机物的相互作用在河口被吸收,这导致 Pt 在河口停留的时间更长,从而影响 Pt 在海洋中的停留时间^[44].

3 PGE 对水生生物的危害(Risks of PGE on aquatic organisms)

PGE 以金属单质形式排放,在一定生物地球化学条件下,它们可以溶解进入水体、土壤、沉积物中.通过沉淀、吸附、络合等作用在水体中迁移转化,从而被生物富集进入植物、动物、生物体液组织中,影响生物体的存活、繁殖等生理过程^[45].最终随着食物链传递而逐级放大并进入人体,产生潜在的、难以预测的环境和健康问题.

3.1 对水生植物的影响

水生植物对 PGE 的吸收和积累主要集中在实验室暴露研究,其中对 Pt 和 Pd 的研究较多,而 Rh 鲜少报道.Pt 和 Pd 的暴露浓度与生物体累积量有关,且在不同形态和低浓度暴露下对水生植物都造成损伤.Diehl 等^[46]通过可溶性 Pt 的暴露研究表明,*E.canadensis* 体内 Pt 的浓度随着暴露浓度的增加而增加,且在浓度范围内没有观察到金属沉淀.在低浓度的暴露研究发现,Pd 对植物的生理生化过程、生长发育过程和遗传物质均产生毒害.Vannini 等^[47]研究表明,Pd 对藻类 *P.subcapitata* 会产生生理和分子效应,使其在生长和形态上受到损伤.当 K_2PdCl_4 浓度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Pd 能诱导藻类损伤. K_2PdCl_4 浓度为 $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,损伤更为明显; K_2PdCl_4 浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,细胞发生变性.当改变 Pt 的形态时,对藻类的抑制呈现不同状态.Sørensen 等^[48]发现纳米 Pt 对 *P. subcapitata* 的生长速率抑制和氧化应激作用超过了溶解 Pt,表明纳米 Pt 具有特异性毒性.*P. subcapitata* 对纳米 Pt 更敏感,负荷也更高,可能是由于 Pt 与该藻类富含多糖的细胞壁结合较好所致.因为微藻类细胞壁主要由蛋白质、多糖和脂质组成,并且主要含有一COOH、—OH、—NH₂等功能基团,共同组成了细胞表面的负电荷,容易与金属离子结合^[49].

3.2 对水生动物的影响

PGE 对水生动物的影响范围包括寄生虫、腹足类、双壳类、环节动物、甲壳类和脊椎动物^[50].不同水生动物 PGE 的含量水平(均值),总结于表 2.

根据不同水生动物的累积显示,Pd 在水生动物体内含量最高,Pt 次之,而 Rh 最低(表 2).此外,在水生生物中,双壳类动物对 PGM 具有较强的聚积能力^[54].Sures 等^[52]对鳞鲃(*Barbels*)的肝脏、肾脏和鱼鳃器官进行 PGE 浓度检测,均发现 Pd 的含量最高,其次是 Pt 和 Rh.Zimmermann 等^[55]把斑马贻贝(*Dreissena polymorpha*)软组织分别放在自来水和腐殖质液体中,结果发现,含有腐殖质的贻贝体内含有较高浓度的 PGE,若放在含有 PGE 的盐溶液(PtCl_4 、 PdSO_4 、 RhCl_3)中,发现 PGE 的吸收速率和生物积累的排列顺序为 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$ ^[56].Essumang 等^[54]对罗非鱼(*Tilapia*)、褐色虾虎鱼(*Brown goby*)、虾(*Shrimp*)和牡蛎(*Oysters*)中 PGE 的平均浓度进行比较,发现罗非鱼比虾虎鱼高.在所有罗非鱼中,PGE 浓度的排列顺序为 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$.而牡蛎体内 PGE 浓度随时间变化平均浓度比虾类增加 56%,牡蛎是静止或缓慢运动的生物体,由于它们生活在海底,与沉积物的密切接触极大地提高了 PGE 的水平.

表 2 PGE 在水生动物的平均浓度
Table 2 Mean concentrations of PGE in aquatic animal

水生动物 Aquatic animal	部位 Organs	Pt/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pd/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	Rh/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献 Reference
<i>Barbels</i> 鳞鲃	肝	0.2	7.1	1.8	[52]
	肾脏	0.2	1.0	0.4	[52]
	鱼鳃	0.1	0.3	0.1	[52]
<i>Asellus aquaticus</i> 栉水虱	软组织	38.0	155.4	17.9	[53]
<i>Tilapia</i> 罗非鱼	软组织	37	103	6	[54]
<i>Brown goby</i> 色虾虎鱼	软组织	11	43	1	[54]
<i>Oysters</i> 牡蛎	软组织	44	131	3	[54]

-未测.-No measured.

3.3 纳米铂的毒性效应

由于铂及其化合物具有遗传性毒性和致敏性,对细胞和组织产生危害^[57-58],所以当前的研究热点则围绕纳米铂颗粒(Pt-NP)展开并逐步深入.

Pt-NP 对胚胎发育具有毒性效应.在 Pt-NP 暴露在动物胚胎后,看似健康的胚胎中能观察到金属积累,表明 Pt-NP 在生物体内存在风险并可能导致毒性.Asharani 等^[59]用斑马鱼胚胎研究 Pt-NP 的发育效应,并进行了毒性分析.研究发现, Pt-NP 导致死亡率上升,而孵化延迟、心率、触觉均明显减弱.对照组内并没有观察到孵化延迟并且总死亡率低于 3%,而胚胎暴露于 Pt-NP 后,死亡率随浓度增加而增加,最高达到 $10\% \pm 7.1\%$,而 Pt-NP 处理的胚胎孵化率最高下降了 $50\% \pm 9.9\%$.在 24 hpf(高倍视野)时, Pt-NP 处理的胚胎在绒毛膜内开始出现混浊液体.随着潜伏期发展到 48 hpf,暴露于 Pt-NP 的胚胎表现出液体的浊度增加.此外,暴露于 Pt-NP 的胚胎心跳从 48 hpf 降低,在 72 hpf 时变得更加明显.对于幼虫的触觉反应,在浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pt-NP 在触觉反应中表现出非常轻微的下降.这些结果表明 Pt-NP 在生物体内存在风险并导致毒性.这种致毒的原因可能是纳米粒子与蛋白质的结合导致稳定或降解^[60],或与脱氧核糖核酸的相互作用而产生遗传毒性^[61].

纳米粒子对生物体的毒性作用取决于其化学性质、形状和大小.由于纳米粒子的表面更大,纳米粒子的毒性比一般形态的要高.一般来说,小颗粒的表面更大,毒性更强^[62].不同粒径的 Pt-NP 对水生生物的影响也存在差异.Hlavkova 等^[63]对水生生态系统中不同营养水平的生物进行了测试,并从粒径角度评价其毒性效应.不同生物体包括生产者(浮萍)、消费者(水蚤、大型蚤)和分解者(细菌、弧菌、费氏弧菌),不同粒径选取 $\text{Pt}_1(3.1\text{—}10 \text{ nm})$ 、 $\text{Pt}_2(4.2\text{—}21 \text{ nm})$ 和 $\text{Pt}_3(8.7\text{—}24.4 \text{ nm})$.对所有被测生物来说,毒性最大的是最小尺寸 Pt_1 .所有受试样品的毒性最高的是细菌,毒性最低水蚤.因此, Pt-NP 生态毒性随粒径的不同存在明显差异.

4 水环境中 PGE 赋存形态及影响因素 (Speciation and influence factors of PGE in aquatic environment)

通过对比不同水体 PGE 的分布,发现海水中 PGE 的含量远低于河口附近的水体,这可能与 PGE 形态变化有关^[32].另一方面,PGE 暴露在水生生物的研究发现,盐度、溶解性有机物和无机配体等不同参数对生物体的吸收、积累和生物有效性均产生影响^[50].因此,探究水环境 PGE 的赋存形态和影响因素,有助于了解 PGE 在水环境的迁移和生物利用性等生物地球化学行为.

4.1 pH 值的影响

pH 值不仅对 PGE 的络合形态发生变化,还影响 PGE 在树脂上的吸附.刘凯等^[64]发现,Pt 在树脂上的回收率为 85%—95%呈稳定状态.当 pH 值为 5.6—6.4 时,树脂上 Pd 的回收率仅为 45%—65%;pH 值为 7 时,回收率可达 90%以上,但 Rh 的回收率始终低于 70%;在 pH=7 时,其可稳定在 65%左右.因此 pH 导致 Rh 的回收率低于 Pt 和 Pd.而 Pt、Pd 的复合物主要由 $[MCl_3OH]^{2-}$ 、 $[MCl_4]^{2-}$ (其中 M 是 Pd 或 Pt) 组成,Rh 的复合物主要由 $Rh(OH)_3$ 组成.PGE—OH 配合物含量随着 pH 值增大而增加,而 PGE—Cl 配合物含量则随 pH 值减小而增加.因此,从实际的情况分析,pH 最终能影响 PGE 的络合形态.主要表现在,当 pH=7.5 左右,Pd、Pt 在水中的络合物以 $M—Cl$ 为主;而在 pH>8 的条件下,随着 OH^- 的增加,Pd、Pt 自然出现了 $M—Cl—OH$ 型配合物;而 Rh 则形成一种络合物沉淀 $Rh(OH)_3$,且沉淀随盐度的增加而增加^[65].

以真实河水做为实验模拟,发现 pH 对 PGE 的分配情况表现出差异性.考虑到河流和河口的悬浮物颗粒浓度的差异,Turner^[66]通过模拟实验得出河口和河水处 PGE 的变化规律,在河水中,随着 pH 的增加,水相中 Rh 去除量增加、Pt 去除量减少,然而在所研究的 pH 范围内,Pd 在颗粒相中未检测到.在盐度为 28‰河口水中,随着 pH 增加,Rh、Pt 去除量也增加,但是 Pd 的去除量对 pH 不敏感.

4.2 盐度的影响

盐度会改变 PGE 在颗粒物-水-沉积物中的迁移方式.在河口区水体的颗粒物中,Rh 的含量为 62%—80%,远高于水体中 17%的含量;相反,Pt 对颗粒吸收的影响最小,50%存在于颗粒物中,50%留在水体中;Pd 则为 80%存在于水相中,仅有 20%迁移到颗粒物中^[67].

随着盐度发生变化,PGE 在颗粒物-水中的分配也发生变化,为了探究这种分配变化,研究者引用了分配系数 $K_D(L \cdot kg^{-1})$ 的概念来量化颗粒与水的相互作用, K_D 定义为颗粒状可交换的金属浓度与水相金属溶解的比率.Cobelo-García^[67]研究发现,随着盐度的增加 Rh 与 Pd 的 K_D 值增加,而 Pt 的 K_D 值则降低,从无机角度来看,可能是中性物种到一系列负电荷物种的转变所引起的,被吸附的 Pt 在吸附解吸平衡过程中从颗粒中释放出来,并在高盐度区转化为 $[PtCl_5(OH)]^{2-}$.Pd 则形成了憎水性更强的络合物,促进了其向沉积物和颗粒物上的迁移.Rh 形成的沉淀则易被吸附在颗粒物上.

4.3 络合作用的影响

4.3.1 无机配体的络合作用

PGE 与无机配体(如 Cl^- 、 OH^- 、 NH_3 、 S^{2-})会发生络合作用并且以 $M—Cl$ 、 $M—OH$ 型存在.在淡水中,Pd 无机形态主要以中性氢氧化物 $[Pd(OH)_2(H_2O)_2]^0$ 为主,在海水中,Pd 无机形态以 $[PdCl_4]^{2-}$ 和 $[PdCl_3(OH)]^{2-}$ 形式存在,而 Pt 在海水中的络合程度以 $[PtCl_4]^{2-}$ 形式占据主导地位然而 Rh 在河水和海水中的颗粒活性最强,其次是淡水中的 Pt 以及海水中的 Pd^[67].在强共价配体(如 OH^- 、 NH_3 、 S^{2-} 、 H_2S^- 等)的存在下,它们的共价结合亲合性比 Cl^- 更强在,形成的物种将包括混合配体化合物.例如 MCl_3OH^{2-} (其中 M 是 Pd 或 Pt).由于 Pt 对共价配体的亲和力比 Pd 强,且 OH^- 显示出强烈的共价键.因此,在海水中 $[PtCl_3OH]^{2-}$ 可能是一个比 $[PdCl_3OH]^{2-}$ 更重要的物种^[68].

热力学计算机模型也能预测 PGE 与无机离子形成络合物.氢氧化物可以促进 PGE 在氧化环境中的运输,而二硫化物配合物可以在环境中输送 Pt 和 Pd.在接近中性至碱性条件下,混合的氨—氯化物物质也可有助于在高盐溶液中输送 Pt 和 Pd^[69].PGE 在海水中的无机形态以氯化物和混合水合物为主.可预测溶解后的 Rh 在海水中会形成相对强的氯化配合物($[RhCl_{6-x}(H_2O)_x]^{x-3}$, $x=0—6$)^[70].

4.3.2 溶解性有机质的络合作用

PGE 与溶解性有机质能形成有机络合物.溶解有机质是由腐殖质和一些生化组分(碳水化合物、乙

醇、氨基酸、烃类、脂肪酸)组成的有机混合物.由于此类物质的给电子特性,能与 PGE 形成有机络合物.

PGE 离子与大分子有机化合物的结合可以改变金属离子的亲水性,从而改变水相转移的过程.通过对一些分子有机化合物如 EDTA、胆汁化合物的研究发现,EDTA 在酸性条件下,PGE 向脂质相的转移显著增强.在自然条件下,EDTA 形成配合物的能力随着 pH 值的增大而提高.此外,PGE 与天然有机配体结合极强,无论是否存在离子表面活性剂,对污染水体中的迁移和转换都有重要影响.在淡水中,SDS(十二烷基硫酸钠)抑制了金属 Pd 有机络合物的絮凝作用,而 HDTMA(十六烷基三甲基溴化铵)则促进了金属 Pd 有机络合物的絮凝作用.在海水中,由于无机离子对这些相互作用的屏蔽和盐化作用,两种表面活性剂都增强了金属络合物的絮凝作用.吸附型表面活性剂对河口颗粒物吸附 Pd 的影响很大^[71].而对于 Rh,从河口的水相中去除的过程是通过吸附阳离子羟基氯化物和沉淀不稳定的聚合羟基配合物进行的^[67].此外,通过乙酸铵萃取吸附表明,PGE 的交换性可按照 Pd>Pt>Rh 的顺序下降,说明与天然有机配体的络合对吸附过程产生影响^[72].

4.4 悬浮颗粒物的影响

水体中悬浮颗粒物(suspended particulate matter, SPM)的粒径大小会直接影响 PGE 的迁移和转化,一般而言,较小的颗粒容易迁移、溶解.环境介质所带的电荷会影响颗粒物的团聚.更重要的是,沉积物中含有各种的有机组分(浮游动植物、微生物、生物体碎屑)和无机组分(矿物碎屑、泥沙),它们均可以和 PGE 相互反应,通过吸附、絮凝等过程改变 PGE 颗粒物的大小^[73-74].

在河口浑浊带,对颗粒与水相互作用的研究发现,颗粒大小和浓度的变化似乎是控制分配的原因.随着颗粒浓度的增加,虽然 PGE 从水相中的去除量增加,但是出现了颗粒浓度效应,即分布系数却随着 SPM 浓度的增加而降低, K_d 的这种降低不能用吸附等温线的非线性来解释,这种异常现象归因于多种原因,可能存在胶体形式的吸附物,或者在高颗粒浓度下,大量较粗的颗粒具有较低的吸附能力,或者是颗粒聚集和分解对颗粒浓度的依赖性,导致 K_d 和 SPM 存在反向关系^[75].研究结果提高了我们对 PGE 在河口浑浊带中迁移的理解和预测能力^[76].

4.5 铁载体的影响

铁是大多数生物必需的微量元素,决定着生物体酶的促进作用.在大多数环境中,缺铁不是由浓度低而造成的,而是由铁的生物利用率低引发的,而细菌分泌的铁载体螯合剂去铁氧胺-B(desferrioxamine-B, DFO-B)却可以提高铁的生物利用率^[77].铁载体是由细菌、真菌和植物产生的低分子有机化合物,而 DFO-B 与催化转换器排放 Pd 的络合物可能增加元素进入环境的迁移率.为了验证 PGE 在环境中的潜在迁移,Dahlheimer 等^[78]对 PGE 的氧化物与 DFO-B 的溶解性进行研究,研究表明尽管速度很慢,DFO-B 确实影响 PGE 的溶解度.在 pH 为 7 的条件下,DFO-B 显著提高了 PGE 的溶解度,其溶解度大小为 Pd>Pt>Rh.虽然催化转换器排放的 PGE 释放到路边主要为单质状态,但 Pd 和 Pt 单质金属比它们的氧化物更难溶解,但它们仍然受到 DFO-B 的影响.因此,DFO-B 可能对研究 PGE 毒性和生物累积性的提供实质性的依据.

4.6 其他因素的影响

随着 Ca^{2+} 浓度增加,PGE 会产生不同的效应,即 PGE 随着 Ca^{2+} 浓度增加呈现出分配系数 K_d 的增加.Turner^[66]通过模拟实验发现,Pd 的去除需要附加吸附物质,可能由于 Ca^{2+} 与 Pd 竞争溶解有机物质上的结合位点,直接或间接地通过含水和/或吸附的有机物质上影响溶解的离子;Rh 吸附的显著增加表明, Ca^{2+} 有机官能团结合位点的竞争而加剧. Ca^{2+} 存在的情况下,Rh 的过滤保留是显著的,因此有机结合的不稳定和凝结可能导致 Rh 沿着 Ca^{2+} 梯度的去除;与 Pd 和 Rh 一样,在 Ca^{2+} 存在下,Pt 的去除也在增加.

电荷或者电位的改变也会影响 PGE 的吸附.颗粒 Pt 与水接触会受到颗粒表面和无机含水物质之间静电作用的控制^[67].土壤水中形成不溶性的铂-腐殖酸络合物也会影响铂类化合物的化学行为.在室温环境下,Pt 被氧化成铂-水羟络合物,根据能斯特方程可以用 Pt 标准电位变化来解释,从方程式可以看出随着标准电位的降低,形成铂配合物的稳定性就越高^[79].例如: $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$ $E = +1.2 \text{ V}$, $\text{PtS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + \text{S}^{2-}$, $E = +0.83 \text{ V}$.

5 研究展望 (Research prospect)

PGE 广泛存在于湖泊、河流、河口和海洋等水环境中.在生物地球化学过程作用下,人为排放的 PGE 易发生化学迁移,转化为毒性更大的形态,对水体污染和生态安全带来威胁.如今,PGE 研究虽然已取得一定地进展,但未来还需要在以下几个方面进行深入:

(1)PGE 研究区域的系统化.在以往的研究中,研究区域较少出现从陆地到海洋的探讨过程,把河流-河口-海洋三者联系在一起,对探讨整个流域 PGE 环境行为的研究具有全面深刻性.此外,与其他重金属相比,PGE 在水体中的浓度相对较低,准确地检测及分析仍是一项挑战.

(2)PGE 入海通量的源解析.对于入海通量的研究,学者们仅估算了溶解 Pt 的通量,将来可以补充 Pd 和 Rh 的变化通量,从而对 PGE 的时空变化及来源做进一步分析.目前对 PGE 的入海通量研究仅探讨了河流河口向海洋输入的途径,较少考虑大气湿沉降对 PGE 迁移以及入海通量的影响.

(3)PGE 在水底泥沙和水体悬浮颗粒物中生物富集模型的研究.PGE 进入水环境后,在悬浮颗粒物的吸附下,PGE 从水相向固相的迁移转化,并在沉积物中不断累积,对底栖生物健康和生态系统构成潜在威胁.由于水体中氧化还原电位发生改变,水体底泥的颗粒态 PGE 会重新释放到水体中,造成二次污染.此外,水底的泥沙颗粒和水体悬浮颗粒物与 PGE 的迁移和生物有效性等方面具有内在关联.因此,加强 PGE 在水底泥沙和水体悬浮颗粒物中生物富集模型的相关研究,有助于预测生物体在未来对水环境中 PGE 的响应和变化.

(4)纳米颗粒在水环境中的分散和聚集行为.纳米 PGE 作为一种新型纳米材料,因具有相当大的比表面积和新异的物理化学特性被广泛地应用.纳米技术也成为 21 世纪发展最快速的一个技术领域.今后的研究应当聚焦纳米态 PGE 与生物体的毒性效应,同时加强对低浓度纳米粒子的长期暴露性研究,以此确定环境中生物可利用性的浓度,有助于对纳米态 PGE 进行风险评估.

参考文献 (References)

- [1] FIRMANSYAH M L, KUBOTA F, YOSHIDA W, et al. Application of a novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst leach liquor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(9):3845-3852.
- [2] SUN L, WANG, B, WANG Y D. A Schottky-junction-based platinum nanoclusters@silicon carbide nanosheet as long-term stable hydrogen sensors[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473:641-648.
- [3] PUJA P, KUMAR P. A perspective on biogenic synthesis of platinum nanoparticles and their biomedical applications[J]. *Spectrochimica Acta Part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 211:94-99.
- [4] RINKOVEC J, PEHNEC G, GODEC R, et al. Spatial and temporal distribution of platinum, palladium and rhodium in Zagreb air[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636:456-463.
- [5] LIU Y Y, FU B, SHEN Y X, et al. Seasonal properties on PM₁ and PGEs (Rh, Pd, and Pt) in PM₁[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9: 1032-1037.
- [6] LIU Y Y, WANG Z C, ZHANG L, et al. Spatial and temporal distribution of platinum group elements (PGEs) in roadside soils from Shanghai and Urumqi, China[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2015, 15(9):1947-1959.
- [7] LEE H Y, CHON H T, SAGER M, et al. Platinum pollution in road dusts, roadside soils, and tree barks in Seoul, Korea[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2012, 34(1):5-12.
- [8] KOMENDOVA R, JEZEK S. The distribution of platinum in the environment in large cities: A model study from Brno, Czech Republic [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(7):3109-3116.
- [9] 王娟,朱若华,施燕支.北京市区公路旁尘土中铂族元素的化学形态[J]. *环境化学*, 2007, 26(4): 528-530.
WANG J, ZHU R H, SHI Y Z. Speciation of platinum group elements in dust near highway in Beijing[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(4):528-530 (in Chinese).
- [10] SOYOLERDENE T O, HUH Y, HONG S, et al. A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: Volcanic and anthropogenic sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14):5929-5935.
- [11] ESSUMANG D K. Bioaccumulation of platinum group metals in dolphins, *Stenella* sp. caught off Ghana[J]. *Journal of the Limnological Society of Southern Africa*, 2008, 33(3):255-259.
- [12] TURNER A, PEDROSO S S, BROWN M T. Influence of salinity and humic substances on the uptake of trace metals by the marine macroalga, *Ulva lactuca*: experimental observations and modelling using WHAM. *Mar Chem* [J]. *Marine Chemistry*, 2008, 110(3): 176-184.
- [13] DUBIELLAJACKOWSKA A, KUDAK B, POLKOWSKA Z, et al. Environmental fate of traffic-derived platinum group metals[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2009, 39: 251-271.
- [14] SEN IS, PEUCKER-EHRENBRINK B. Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46:8601-8609.
- [15] 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.
- [16] ESSUMANG D K, DODOO D K, ADOKOH C K, et al. Bioaccumulation of platinum group metals on some fish species (and) in the Pra estuary of Ghana[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry Reviews*, 2008, 90(3):625-638.

- [17] MULHOLLAND R, TURNER A. Accumulation of platinum group elements by the marine gastropod *Littorina littorea* [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(4):977-982.
- [18] ABDEL-TAWWABA M, RAZEKB N A, ABDEL-RAHMANB A M. Immunostimulatory effect of dietary chitosan nanoparticles on the performance of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.) [J]. *Fish and Shellfish Immunology*, 2019, 88:254-258.
- [19] AUGUSTEA M, BALBIA T, MONTAGNAA M, et al. *In vivo* immunomodulatory and antioxidant properties of nanoceria ($n\text{CeO}_2$) in the marine mussel *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 2019, 219:96-102.
- [20] 王金坑.入海污染物总量控制技术与方法[M].北京:海洋出版社,2013.
- WANG J K. Control technology and method of total amount of pollutants entering the sea [M]. Beijing: China Ocean Press, 2013 (in Chinese).
- [21] 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.
- LAN Q, CHEN Y. Research progress on the distribution characteristics and ecological health risk of platinum-group metal [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(5):894-900 (in Chinese).
- [22] 李培苗,高学鲁.环境中人为来源的铂族元素及其迁移转化研究进展[J]. *应用生态学报*, 2012, 23(12):514-525.
- LI P M, GAO X L. Migration and transformation of anthropogenic platinum group elements in environment: A review [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(12):514-525 (in Chinese).
- [23] SPADA N, BOZLAKER A, CHELLAM S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 735(14):1-8.
- [24] 高博,陆瑾,周怀东,等.北京市高校内道路尘土中铂族元素(PGEs)污染特征[J]. *环境化学*, 2011, 30(6):1204-1205.
- GAO B, LU J, ZHOU H D. Pollution characteristics of platinum group elements (PGEs) in road dust of universities in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(6):1204-1205 (in Chinese).
- [25] LINDE S J L, FRANKEN A, PLESSIS J L D. Urinary excretion of platinum from South African precious metals refinery workers [J]. *Occupational & Environmental Medicine*, 2018, 75(6):422-436.
- [26] DUBIELLAJACKOWSKA A, POLKOWSKA Ż, NAMIEŃNIK J. Platinum group elements in the environment: Emissions and exposure [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 199:111-135.
- [27] NAVARRO E, BAUN A, BEHRA R, et al. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi [J]. *Ecotoxicology*, 2008, 17:372-386.
- [28] KAREL F, MORTIER S T F. C., JANIS B, et al. Modelling and sensitivity analysis of urinary platinum excretion in anticancer chemotherapy for the recovery of platinum [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2016, 4:46-56.
- [29] LENZ K, HANN S, KOELLENSPERGER G, et al. Presence of cancerostatic platinum compounds in hospital wastewater and possible elimination by adsorption activated sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 345:141-152.
- [30] MASHIO A S, OBATA H, TAZOE H, et al. Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan [J]. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 2016, 180:160-167.
- [31] LIU Y Y, TIAN F F, LIU C, et al. Platinum group elements in the precipitation of the dry region of Xinjiang and factors affecting their deposition to land: The case of Changji City, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, 6(2):178-183.
- [32] COBELO-GARCÍA A, LÓPEZ-SÁNCHEZ D E, ALMÉCJA C, et al. Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula) [J]. *Marine Chemistry*, 2013, 150(2):11-18.
- [33] COBELO-GARCÍA A, LÓPEZ-SÁNCHEZ D E, SCHÄFER J, et al. Behavior and fluxes of Pt in the macrotidal Gironde Estuary (SW France) [J]. *Marine Chemistry*, 2014, 167:93-101.
- [34] COBELO-GARCÍA A, NEIRA P, MIL-HOMENS M, et al. Evaluation of the contamination of platinum in estuarine and coastal sediments (Tagus Estuary and Prodelta, Portugal) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(3):646-650.
- [35] OBATA H, YOSHIDA T, OGAWA H. Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 580(1):32-38.
- [36] PRATT C, LOTTERMOSER B G. Mobilisation of traffic-derived trace metals from road corridors into coastal stream and estuarine sediments, Cairns, northern Australia [J]. *Environmental Geology (Berlin)*, 2007, 52(3):437-448.
- [37] PRICHARD H M, JACKSON M T, SAMPSON J. Dispersal and accumulation of Pt, Pd and Rh derived from a roundabout in Sheffield (UK): From stream to tidal estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 401(1):90-99.
- [38] GHAFURIA Y, YUNESIAN M, NABIZADEH R, et al. Environmental risk assessment of platinum cytotoxic drugs: A focus on toxicity characterization of hospital effluents [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(9):1983-1990.
- [39] VYAS N, TURNER A, SEWELL G. Platinum-based anticancer drugs in waste waters of a major UK hospital and predicted concentrations in recipient surface waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493:324-329.
- [40] ZHAO M C, WADA N, SHINOZAKI H, et al. Monitoring of the palladium concentration in river water and sediment at an acidic hot spring spa area in Gunma prefecture [J]. *Analytical Sciences*, 2018, 34(12):1357-1364.
- [41] LÓPEZ-SÁNCHEZ D E, COBELO-GARCÍA A, RIJKENBERG M J A, et al. New insights on the dissolved platinum behavior in the Atlantic Ocean [J]. *Chemical Geology*, 2019, 511:204-211.
- [42] SUZUKI A, OBATA H, OKUBO A, et al. Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2014, 166:114-121.
- [43] WEDEPOHL K H. The composition of the continental-crust [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1995, 59:1217-1232.
- [44] SOYOL-ERDENE T O, HUH Y. Dissolved platinum in major rivers of East Asia: Implications for the oceanic budget [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2012, 13(6):1-3.
- [45] BENCS L, RAVINDRA K, GRIEKEN R V. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2003, 58:1723-1755.
- [46] DIEHL D B, GAGNON Z E. Interactions between essential nutrients with platinum group metals in submerged aquatic and emergent plants [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2007, 184:255-267.
- [47] VANNINI C, DOMINGO G, MARSONI M, et al. Physiological and molecular effects associated with palladium treatment in *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2011, 102:104-113.

- [48] SØRENSEN S N, ENGELBREKT C, LUTZHOFT H C, et al. A multimethod approach for investigating algal toxicity of platinum nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50:10635-10643.
- [49] MONTEIRO C M, CASTRO P M L, MALCATA F X. Metal uptake by microalgae: Underlying mechanisms and practical applications[J]. Biotechnology Progress, 2012, 28(2):299-311.
- [50] ZEREINI F, WISEMAN C L S. Platinum metals in the environment[M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [51] ZIMMERMANN S, ALT F, MESSERSCHMIDT J, et al. Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21:2713-2718.
- [52] 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[J]. Environmental Research, 2005, 98:83-88.
- [53] 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.
- [54] ESSUMANG D K, ADOKOH C K, BOAMPONSEM L. Levels of platinum group metals in selected species (*Sarotherodon melanothron*, *Chonophorus lateristriga*, *Macrobrachium vollehovenii* and *Crassostrea tulipa*) in some estuaries and lagoons along the coast of Ghana[J]. Scientific World Journal, 2010, 10(1):1971-1987.
- [55] ZIMMERMANN S, MESSERSCHMIDT J, VON B A, et al. Uptake and bioaccumulation of platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from automobile catalytic converter materials by the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) [J]. Environmental Research, 2005, 98(2):203-209.
- [56] SURES B, ZIMMERMANN S. Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha*[J]. Environmental Pollution, 2007, 146:444-451.
- [57] LI L, HOU Y, YU J, et al. Synergism of ursolic acid and cisplatin promotes apoptosis and enhances growth inhibition of cervical cancer cells via suppressing NF- κ B p65.[J]. Oncotarget, 2017, 8(57):97416-97427.
- [58] RAVINDRA K, BENCS L, GRIEKEN R V. Platinum group elements in the environment and their health risk[J]. Science of the Total Environment, 2004, 318:1-43.
- [59] ASHARANI P V, LIANWU Y, GONG Z, et al. Comparison of the toxicity of silver, gold and platinum nanoparticles in developing zebrafish embryos[J]. Nanotoxicology, 2011, 5(1):43-54.
- [60] CEDERVALL T, LYNCH I, LINDMAN S, et al. Understanding the nanoparticle-protein corona using methods to quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(7):2050-2055.
- [61] ASHARANI P V, MUN G L K, HANDE M P, et al. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells[J]. Acs Nano, 2009, 3(2):279-290.
- [62] DOHNALOVÁ L, DOHNAL V. Nanoparticles and their toxicity[J]. Chemické Listy, 2015, 109:444-450.
- [63] HLAVKOVA D, BEKLOVA M, KOPEL P, et al. Evaluation of platinum nanoparticles ecotoxicity using representatives of distinct trophic levels of aquatic biocenosis[J]. Neuro Endocrinology Letters, 2019, 39(6):465-472.
- [64] LIU K, GAO X L, LI L. Determination of ultra-trace Pt, Pd and Rh in seawater using an off-line pre-concentration method and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2018:212:429-437.
- [65] 刘凯,高学鲁,李力.海水中痕量铂族元素的赋存形态及螯合树脂富集研究进展[J].应用生态学报,2017,28(10):3424-3432.
- [65] LIU K, GAO X L, LI L. Advances in trace platinum group elements speciation and preconcentration of chelate resins in seawater[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2017, 28(10):3424-3432 (in Chinese).
- [66] TURNER A. Particle-water interactions of platinum group elements under estuarine conditions[J]. Marine Chemistry, 2007, 103(1/2):103-111.
- [67] COBELO-GARCÍA A, TURNER A, MILLWARD G E. Fractionation and reactivity of platinum group elements during estuarine mixing[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(4):1096-1101.
- [68] COSDEN J M, BYRNE R H. Comparative geochemistries of Pd II, and Pt II: Formation of mixed hydroxychloro and chlorocarbonato-complexes in seawater[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2003, 67(7):1331-1338.
- [69] COLOMBO C, OATES C J, MONHEMIUS A J, et al. Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2008, 8:1-11.
- [70] SHAMS L, TURNER A, MILLWARD G E, et al. Extra- and intra-cellular accumulation of platinum group elements by the marine microalga, *Chlorella stigmatophora*[J]. Water Research, 2014, 50(1):432-440.
- [71] TURNER A, XU J. Influence of ionic surfactants on the flocculation and sorption of palladium and mercury in the aquatic environment[J]. Water Research, 2008, 42(1):318-326.
- [72] TURNER A, CRUSSELL M, MILLWARD G E, et al. Adsorption kinetics of platinum group elements in river water[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5):1524-1531.
- [73] 张莉,史玲珑.洱海悬浮颗粒物时空分布特征及其环境学意义[J].环境科学研究,2019,32(5):787-794.
- [73] ZHANG L, SHI L L. Spatial and temporal distribution of suspended particulate matter in lake erhai and its environmental significance[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(5):787-794 (in Chinese).
- [74] REITH F, ZAMMIT C M, SHAR S S, et al. Biological role in the transformation of platinum-group mineral grains[J]. Nature Geoscience, 2016, 9(4):294-298.
- [75] TURNER A, MILLWARD G E. Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2002, 55(6):857-883.
- [76] TURNER A, WU K T. Removal of platinum group elements in an estuarine turbidity maximum[J]. Marine Chemistry, 2007, 107:295-307.
- [77] KRAEMER S M. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores[J]. Aquatic Sciences, 2004, 66:3-18.
- [78] 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.
- [79] LUSTIG S, ZANG S, MICHALKE B, SCHRAMEL 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.