

泰山地区湿沉降中重金属的空间分布

王艳¹, 刘晓环^{1,2}, 金玲仁³, 岳太星³, 王德众⁴, 王文兴²

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 山东大学环境研究院, 济南 250100; 3. 山东省环境监测中心站, 济南 250113; 4. 山东省泰安气象局, 泰安 271000)

摘要: 为了解泰山地区湿沉降中重金属空间分布特征, 于 2006-01 ~ 2006-12 在泰山山上和山下选择 2 个站点进行降水化学重金属对比分析研究, 对 68 场降水样品用 ICP-MS 分析测定了 Zn、Al、Mn、Fe、Pb、Cu、Ni、Cr、Cd、As 等 10 种重金属. 结果表明, 山上和山下湿沉降中重金属含量较高, 污染显著, 元素 Zn 含量最高, 占有重金属总量的 54% ~ 57%, 平均浓度分别为 92.94 $\mu\text{g/L}$ 和 70.41 $\mu\text{g/L}$, 其次为 Fe、Al、Mn. 有毒重金属中 Pb 的含量较高, 在 2 个站点降水中浓度分别为 8.04 $\mu\text{g/L}$ 和 7.79 $\mu\text{g/L}$. 山上与山下湿沉降重金属的时间变化规律以及浓度比较表明, 2 个站点湿沉降重金属分布特征不同, 受各自站点所处大气环境影响显著. 站点降水的相关性分析表明, 降水中 Al、Mn、Fe、As、Cd、Pb 等元素受 2 个站点降水气团影响显著, 而 Ni、Cu、Zn 则可能还受其他因素影响.

关键词: 泰山; 湿沉降; 重金属; 空间变化

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2562-07

Spatial Variations of Heavy Metals in Precipitation at Mount Taishan Region

WANG Yan¹, LIU Xiao-huan^{1,2}, JIN Ling-ren³, YUE Tai-xing³, WANG De-zhong⁴, WANG Wen-xing²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. Environment Research Institute, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 3. Environmental Monitoring Central Station of Shandong, Ji'nan 250113, China; 4. Taian Bureau of Meteorology, Taian 271000, China)

Abstract: Zn, Al, Mn, Fe, Pb, Cu, Ni, Cr, As, Cd in rain samples collected from two sites at Mount Taishan region were determined by ICP-MS, to evaluate the spatial variation characteristics of heavy metals in precipitation. Individual rain events were sampled for one whole year from Jan. to Dec. 2006. High concentrations of heavy metals were found at both sites, indicating serious heavy metal pollution. Zn was the most abundant element, accounting for 54% ~ 57% of the total metals concentrations. Its volume-weighted mean concentrations of precipitation at Mt-top and Mt-foot sites were 92.94 $\mu\text{g/L}$ and 70.41 $\mu\text{g/L}$ respectively. The following elements were Fe, Al and Mn and their concentrations were much higher than toxic heavy metals (As, Cd and Cd) except Pb (8.04 $\mu\text{g/L}$ and 7.79 $\mu\text{g/L}$ at two sites respectively). Comparison results between two sites suggested that heavy metal characteristics of precipitation at two sites were different, due to the influences of different ambient air conditions. Correlation analysis between two sites showed that Al, Mn, Fe, As, Cd, Pb influenced by air mass origin greatly, while Ni, Cu, Zn affected by other different factors.

Key words: Mount Taishan; precipitation; heavy metals; spatial variation

海洋、土壤等自然源和人为源将大量的污染物排入大气, 这些污染物包括致酸物质(如 SO_2 、 NO_x)、重金属(Pb、Zn、Cd 等)以及持续性有机污染物(POPs). 大气中的重金属主要来源于人为源排放, 包括工业废气、化石燃烧、汽车尾气排放等^[1], 污染物进入大气后, 附着在气溶胶或者颗粒物表面, 随之传输到千里之外或者通过干湿沉降的形式降落到地表, 继而被土壤、水体或者浮游生物吸收, 在生物链中富集, 而对人类造成影响.

国外对降水中重金属的监测非常重视, 欧洲^[2~5]、北美洲^[6~9]、亚洲^[10~14]等许多国家都开展了湿沉降中重金属的监测和研究工作, 并且几个较大的国际组织如 EMEP (Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe)、Helsinki Commission (Baltic

Marine Environment Protection Commission)、AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Program)、OSPAR Commission (Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic) 也已经对重金属进行了长期规范的监测工作^[2]. 国内对降水中重金属的研究也已经报道, 胡健等^[1]通过分析贵阳市降水中的重金属, 探讨了贵阳市降水中的重金属特征, 并分析了降水中重金属的来源及变化规律. 刘昌岭等^[15]研究了黄海及东海海域降水的 Cu、Pb、Zn 和 Cd, 分析了重金属的季节变化特征以及不同的重金属干、湿沉降的不同作用, 探明了在黄海海域降水对重金属元素向

收稿日期: 2007-06-18; 修订日期: 2007-08-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422203)

作者简介: 王艳(1968 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境化学, E-mail: wy@sdu.edu.cn

海洋的输送起主要作用.祝惠英等^[16]则研究了山东省酸雨城市青岛降水中的 Pb,探讨了降水中 Pb 的变化规律.香港理工大学和中国科学院地质研究所^[17]于 2001~2002 年间在我国珠三角地区研究了当地的重金属的总沉降情况,并通过 Pb 同位素的分析研究了当地大气中 Pb 的来源.虽然我国降水中的重金属研究已经有了一定的研究成果,但是关于高山降水的重金属特别是多种重金属元素同时研究却鲜见报道.

近年来,华东和华北地区已经受到酸雨影响,泰山地区酸雨的观测研究发现,泰山地区湿沉降污染不容乐观^[18].本研究于 2006-01~2006-12 在泰山地区选择山上和山下 2 个站点进行了降水采样以及重金属的测定,对比分析了上下 2 个观测点降水中重金属的特征,以期揭示该地区大气降水中重金属的空间分布特征,为决策部门提供一定的理论依据.

1 材料与方法

1.1 采样点

在泰山上下共设 2 个采样点.泰山位于山东省中部,主峰玉皇顶海拔 1 545 m,为山东省内的最高山,也是华北平原太行山以东海拔最高的山.山上采样点设于泰山山顶的气象站的模拟场内,位置 E 117°06′、N 36°16′,观测场内除部分气象观测设备外没有特别高大的障碍物,不会对采样造成影响.山下观测点位于泰安农业气象试验站的模拟场内,海拔 128.6 m,位于泰山脚下城市郊区,位置 E 117°09′、N 36°10′,该站点正处于泰安市上风向,受城市影响较小.

1.2 样品的采集

采用 PE 塑料袋采样,采样桶放置的相对高度为 1.5 m,采集 2006-01~2006-12 全部降水.观测期间,每次降水开始,立即将备用的聚乙烯塑料袋套在聚乙烯塑料桶上,并记录采样时间.取每次降水的全过程水样(降水开始至结束).为避免干沉降的影响,当降水停止时立刻取回装有雨水或雪样的聚乙烯塑料袋,并测定 pH 值和电导率.采样器附近设置 1 个雨量计,同时测定每次降水的降水量.

1.3 样品处理

样品采集后,对降水量 > 1 mm 的样品用 0.45 μm 的滤膜过滤后,取部分水样加体积比为 1% 的硝酸保护于 4℃ 条件下保存待测.

实验中采样用聚乙烯塑料袋、过滤用滤膜以及贮存使用的聚乙烯塑料瓶在使用前均需处理,并进

行平行样分析,用体积比为 20% 的 HNO_3 浸泡 48 h,然后用超纯水清洗数次后,放在密封袋中运送至采样点或者保存.滤膜在使用前先用超纯水(Millipore, $\Omega = 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)浸泡 1 d,烘干后备用.使用时,先过滤 300~500 mL 超纯水后再进行水样的处理.

1.4 样品分析

分析每场降水 pH、电导率以及降水中元素 Zn、Fe、Al、Mn、Pb、Cu、As、Ni、Cd 和 Cr,同时测定空白,整个过程平行样分析.pH 测定使用 PHS-3C 型精密 pH 计;电导率的测定使用 DDS-307 型电导率仪;重金属元素的测定均使用 ICP-MS(Agilent 7500a),测定方法参考欧洲空气污染物长距离传输监测与评价计划(EMEP)推荐分析方法^[19].元素定量方法采用内标法,内标物质为 Sc、Ge、In 和 Bi.

2 结果与讨论

2.1 降水 pH 值与电导率

2.1.1 降水 pH 值

观测期间,泰山地区降水酸度变化有一定规律,较高 pH 值一般出现在 2~5 月份,酸度较弱,6~9 月份酸度开始增强,9 月份 pH 值有最小值,随后酸度又有所减弱,根据该地区降水量的分布情况,5~8 月份雨量较大(山上山下 5~8 月份雨量分别为 640.5 mm 和 475.5 mm,全年雨量分别为 743.1 mm 和 536.5 mm),占全年降水量的 86%~88%,降水酸度在 4.5~5 之间,对环境有一定影响.从年均值上看,山下降水的 pH 雨量加权均值为 4.42,山上为 4.53,属于强酸雨(图 1).

2.1.2 降水电导率

图 2 为山上和山下降水电导率雨量加权均值月分布情况.山上降水电导率均值变化较为平缓,变化范围不大,在 30~70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间;山下降水各个月份电导率波动较大,在 20~280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,春季 4、5 月份受北方沙尘影响电导率偏高,一般在 70~80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,夏季由于雨量较大,电导率稍低,约 30~40 $\mu\text{S}/\text{cm}$,9 月份出现了全年降水电导率的最大值.山上电导率的加权平均值为 42.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$,山下加权均值为 51.59 $\mu\text{S}/\text{cm}$,山下降水的污染程度略大于山上.

2.2 重金属的浓度特征

泰山山上和山下站点 2006 年降水的重金属观测结果见表 1 和表 2.

山上降水中,Zn、Fe、Al、Mn、Pb 含量较大,加权均值(volume weighted mean, VWM)分别为 92.94、

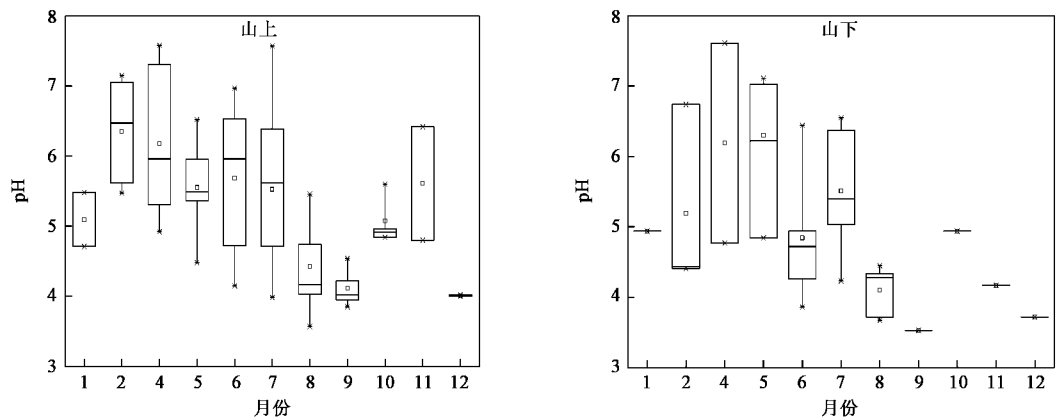


图 1 山上和山下降水 pH 值的比较

Fig.1 Comparison of pH of precipitation between Mt-top and Mt-foot sites

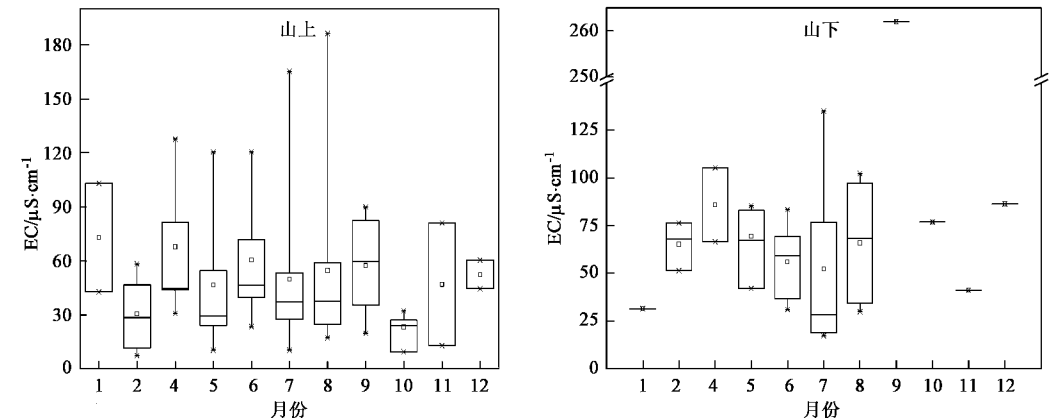


图 2 山上和山下降水电导率的比较

Fig.2 Comparison of conductivity of precipitation between Mt-top and Mt-foot sites

表 1 山上降水重金属浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Concentrations of heavy metals in precipitation at Mt-top/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$											
站点	项目	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cr
泰山 山上	Max	112.60	57.74	187.50	3.88	7.71	338.00	9.01	2.67	30.01	ND
	Min	ND	1.78	ND	0.18	0.49	21.59	0.17	0.07	0.27	ND
	VWM	18.87	10.11	29.36	0.82	2.74	92.94	1.72	0.52	8.04	ND
	比例 %	11.43	6.12	17.78	0.50	1.66	56.29	1.04	0.31	4.87	0.00

29.36、18.87、10.11 和 8.04 $\mu\text{g/L}$ ，分别占重金属总量的 56.29%、17.78%、11.43%、6.12% 和 4.87%，5 种元素在山上降水重金属总量中所占比例达到了 95%，是国外高山站点降水中（如德国 Zn、Fe、Mn、Pb 浓度为 6.57、22.12、1.77 和 1.10 $\mu\text{g/L}$ ^[2]）对应重金属含量的几倍至十几倍；其中 Zn 不但浓度最高，浓度的变化范围也是最大的，达到 21.59 ~ 338.00 $\mu\text{g/L}$ ，其它元素浓度最大值与最小值间也有几倍甚至十几倍的关系，表明降水中重金属的来源非常复杂，受泰山周围的电厂、燃料燃烧等影响。有毒重金属除 Pb 以外，As、Ni、Cd、Cr 等相对 Zn 等重金属含量

低，均在 3 $\mu\text{g/L}$ 以下，与德国^[2]（As：0.09、Ni：0.29、Cr：0.1 $\mu\text{g/L}$ ）、斯洛伐克^[2]（As：0.32、Ni：0.53、Cr：0.23 $\mu\text{g/L}$ ）、葡萄牙^[2]（Ni：0.81 $\mu\text{g/L}$ ）等的高山站点浓度相比，山上降水中有毒重金属含量稍高，但是差别不显著。

山下降水中，Zn 元素雨量加权均值为 70.41 $\mu\text{g/L}$ ，含量最大，其次为 Al、Mn、Fe、Cu 和 Pb，雨量加权均值分别为 17.92、11.81、10.75、8.12 和 7.79 $\mu\text{g/L}$ 。As、Ni 及 Cd 属于微量元素，浓度分别为 1.58、1.50 和 0.74 $\mu\text{g/L}$ 。

与国内外降水站点对比，泰山山下站点降水各

种重金属浓度相对较高,距离最近的日本站点重金属浓度最小,重金属浓度均在 20 ng/L^[10] 以下,山下重金属浓度与日本重金属浓度相差达到了 1 个数量级左右.同其他观测点相比,泰山降水中的 Ni、Cu 等重金属元素的浓度与其他地区^[2,3,6,7,12] 的结果相差不大;元素 Al 和 Fe 虽然在泰山地区的降水中占的比例较高,仅仅次于元素 Zn,但是从世界范围来看,两者的浓度并不属于很高的浓度.但是另外的 5 种重金属 Zn、Cd、Pb、As、Mn 的浓度相对较高,除了法国巴黎站点^[3] 和我国贵阳市^[1] 降水的部分重金属数据与山下降水相当外,这 5 种元素大概是 EMEP^[2]、约旦^[12]、墨西哥^[6]、美国^[7] 等站点浓度的 2~10 倍左

右,说明山下这 5 种元素的污染已经相当严重,特别是有毒重金属的污染.

表 2 中同时列出了我国国家地表水环境质量标准的重金属浓度值,标准中对地表水中 Mn、Fe、Cu、Zn、Pb、Cd、As 及 Cr 等元素的浓度进行了限制.对于我国北方地区来说,大气降水是地表水的重要补给来源,山下降水中元素 Zn 的浓度高于标准值,因此对于泰山脚下地表水中的元素 Zn 来说,大气降水是一个重要的污染因素.对于 Cd、Pb、Cu 来说,虽然浓度均值小于标准值,但是浓度最大值也都大于或者接近国家标准,同样对地表水中的重金属有一定的贡献.

表 2 山下降水重金属浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$											
Table 2 Concentrations of heavy metals in precipitation at Mt-foot/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$											
站点	项目	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Al	Mn	Fe	Cr
泰山山下	Max	3.54	50.03	76.64	258.80	5.71	9.09	223.10	46.55	221.7	ND
	Min	ND	0.20	0.83	29.00	ND	0.08	ND	1.73	ND	ND
	VWM	0.74	8.12	7.79	70.41	1.50	1.58	17.92	11.81	10.75	ND
	比例 %	0.57	6.22	5.96	53.90	1.15	1.21	13.72	9.04	8.23	0.00
地表水		1	10	10	50	20	50	—	100	300	10

2.3 重金属浓度的空间分布

图 3 为山上和山下 2 个站点降水重金属浓度的比较情况.从图 3 中可以看出,由于分别受区域大气环境和局地污染影响,山上和山下 2 个站点降水中 Cu、Fe、Ni 及 Zn 元素之间有显著差别,Al、Mn、As、Pb

等元素浓度差别不大.山下站点降水元素 Cu 和 Ni 浓度分别是山上降水的 3 倍和 2 倍,山下站点大气受局地污染源影响明显,Fe 和 Zn 在山上站点的高浓度则可能是由于未知污染源的污染物长距离传输对泰山山上站点周围大气中重金属来源的贡献.

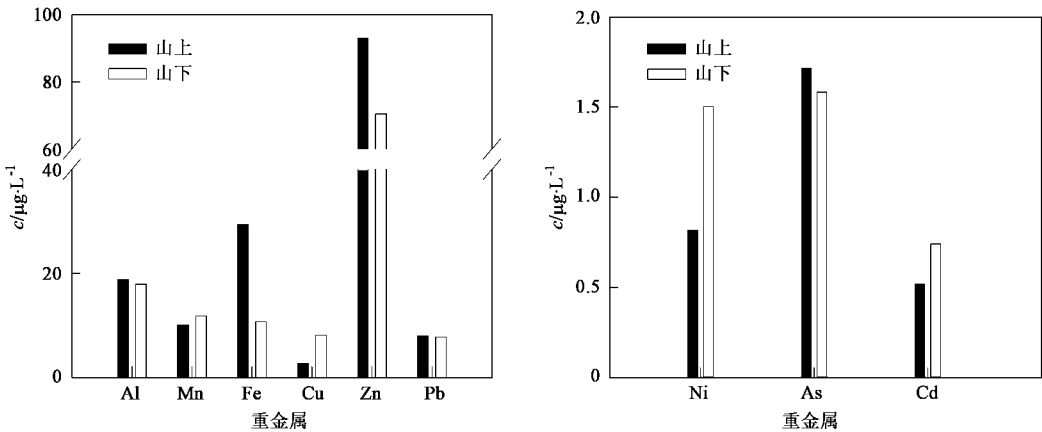


图 3 山上山下降水重金属比较
Fig.3 Comparison of heavy metals in precipitation between Mt-top and Mt-foot sites

2.4 重金属浓度的时间变化

图 4 为泰山降水中重金属 Al、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 的时间变化.

图 4(a)和 4(b)表明,Ni、Cd 在山上全年降水中浓度变化不大;As 和 Pb 季节变化较明显,夏季和秋

季含量低,春季和冬季分别由于沙尘暴和冬季燃料燃烧取暖的影响含量高于夏季和秋季;Zn、Al、Mn、Fe、Cu 的含量同样在春季 4、5 月份左右浓度偏高,夏季由于较大的降水量对重金属的冲刷和稀释作用含量偏低,而由于某些特殊因素影响导致秋季降水

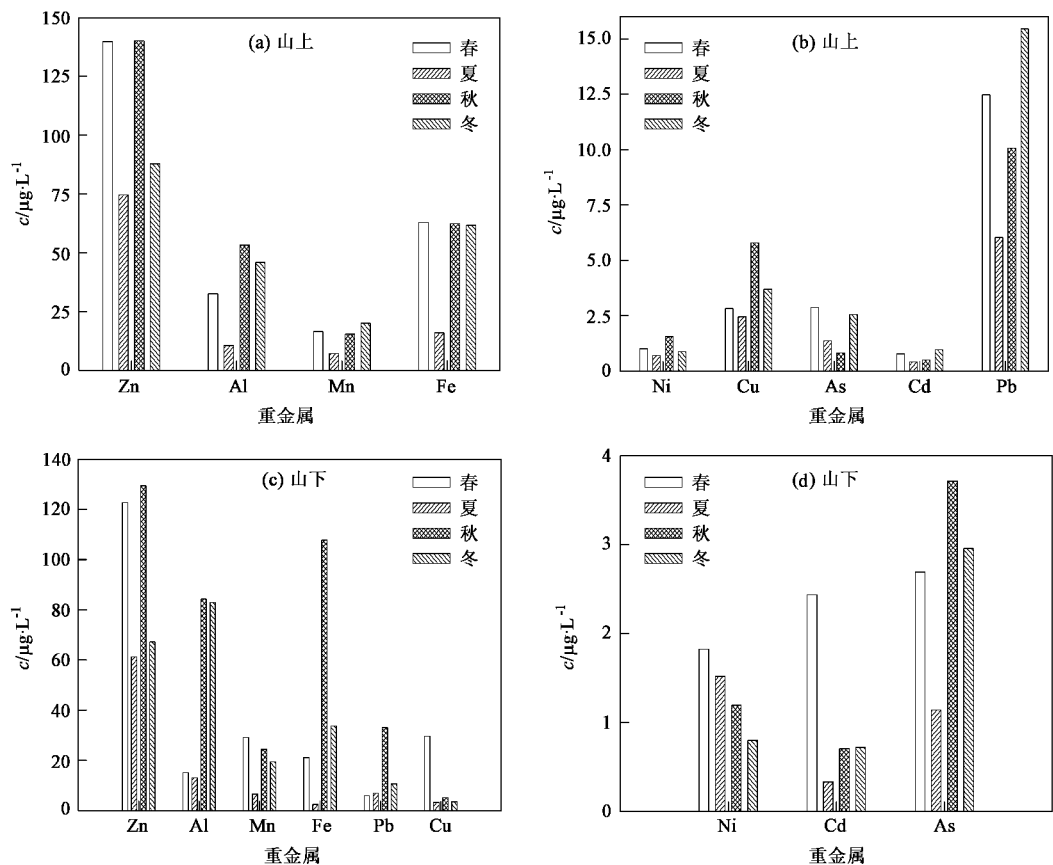


图 4 泰山湿沉降重金属元素时间变化

Fig.4 Temporal variations of heavy metals in precipitation at Mount Taishan region

中这 5 种元素出现较高浓度,甚至高于春季和冬季.图 4(c)和 4(d)表明山下降水 Zn、Al、Mn、Fe 及 As 等主要组分的浓度在夏季 6~8 月份偏小,受夏季降水量影响较大,但是在其他的季节中浓度的变化同山上不同,山下降水其他元素不但元素之间变化规律各有不同并且同一元素在山上和山下 2 站点规律更是不同,表现了观测位置的大气环境(比如局地特殊污染源)对降水的重金属特征的影响.

2.5 相关性

2.5.1 降水元素相关性

对山上和山下降水中 9 种重金属元素分别做相关性分析,显著性水平取 0.01. 分析结果表明(表 3),山上降水重金属元素中,As 和 Cd 的相关系数最大,相关性最强.Ni 与 Cu、Zn 的相关性较强,三者均可能来自与电镀相关的工业.Massei 等^[3]认为 Ni 和 Zn 来源与化石燃料(煤、石油等)的燃烧有关.CITEPA^[20]中介绍说因取暖而排放的 Zn 和 Ni 占大气总排放量的 6% 以上,而在分析元素的四季变化时却发现在冬季取暖期 Ni 与 Zn 的浓度最低(图 4),

所以山上站点大气中的 Ni 与 Zn 的来源可能与冬季取暖的关系不大.Al 与 Fe 相关系数为 0.613,相关性显著,两者可能来源于炼铁厂,位于泰山东北部的济南钢铁厂和东部的莱芜钢铁厂是泰山附近的 2 个大的污染源.山下降水中重金属元素 Al 和 Fe、As 与 Cd、Zn 与 Ni 和 Pb 之间也有很好的相关性,降水中重金属元素的相关性结果在站点间差别不大(见表 4).

表 3 山上降水中重金属间的相关系数矩阵

Table 3 Matrix of correlation coefficient between heavy metals in precipitation of Mt-top									
	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Al	1	0.329	0.613	0.110	0.243	0.412	0.462	0.463	0.602
Mn		1	0.186	0.347	0.259	0.690	0.554	0.554	0.006
Fe			1	0.138	0.240	0.404	0.199	0.254	0.467
Ni				1	0.790	0.603	0.074	0.255	-0.077
Cu					1	0.485	0.026	0.143	-0.006
Zn						1	0.169	0.336	0.025
As							1	0.850	0.491
Cd								1	0.505
Pb									1

表 4 山下降水中重金属间的相关系数矩阵

Table 4 Matrix of correlation coefficient between heavy metals in precipitation of Mt-foot

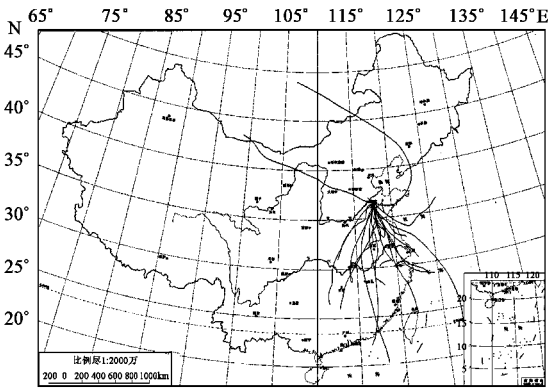
	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Al	1	0.483	0.872	0.090	-0.057	0.167	0.621	0.142	0.746
Mn		1	0.563	0.106	0.185	0.426	0.765	0.516	0.509
Fe			1	-0.003	0.096	0.461	0.687	0.295	0.893
Ni				1	0.704	0.470	-0.213	-0.240	-0.061
Cu					1	0.601	-0.093	0.454	-0.048
Zn						1	0.361	0.208	0.425
As							1	0.527	0.721
Cd								1	0.307
Pb									1

2.5.2 山上山下降水相关性

通过分析山上和山下 2 个站点在 2006 年的气象资料和气流轨迹发现,虽然山上与山下 2 个站点的空间距离不大,但是 2 个站点并不一定同时发生降水事件,而且气象条件比如风向、风速以及雨量和降水强度等有时差别也很大,这对 2 个站点降水间的关系会有很大影响.

本研究根据降水发生的时间和后推气流轨迹(图 5),选择其中的 40 场降水(山上山下各 20 场)进行相关性分析来探讨 2 个站点的相关性,这 40 场降水在山上和山下的发生时间相近且降水发生时气流轨迹的来向基本相同.相关性分析显著性水平取 0.01.分析结果表明(表 5),Al、Mn、Fe、As、Cd、Pb 在 2 个观测点的降水之间都有很好的相关性,相关性系数都在 0.5 以上,可能是由于每次降水发生时同一降水气团共同导致了 2 个观测点降水的发生,这

说明泰山的上下 2 个站点降水中这几种元素之间受降水气团的来向影响明显.Ni、Cu、Zn 这 3 种元素在 2 个站点之间不相关,表明山上和山下降水中这 3



地图来源于国家测绘局,2006-03

图 5 泰山地区气流轨迹模拟

Fig.5 Simulation of air mass back trajectory

表 5 山上和山下降水的相关性分析

Table 5 Matrix of correlation coefficient between heavy metals in precipitation of Mt-top and Mt-foot

	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Al	0.591	0.626	0.626	-0.084	-0.224	0.270	0.746	0.399	0.605
Mn		0.768	0.559	-0.086	-0.167	0.268	0.837	0.374	0.373
Fe			0.552	-0.344	-0.268	0.177	0.653	0.309	0.779
Ni				1	-0.300	-0.197	0.158	-0.121	-0.070
Cu					1	-0.225	0.382	0.129	0.453
Zn						1	0.514	0.338	0.203
As							1	0.612	0.674
Cd								1	0.685
Pb									1

种元素可能还受其他因素比如局地污染影响.

3 结论

(1) 泰山山上和山下 2 站点降水重金属元素 Zn、Fe、Al 及 Mn 为降水中主要元素,在山上和山下降水中浓度分别为 Zn 92.94 (70.41)、Fe 29.36

(10.75)、Al 18.87 (17.92) 以及 Mn 10.11 (11.81) $\mu\text{g/L}$, As、Pb 等相对含量较低,但明显高于国内外其他站点,重金属污染较重.

(2) 除了山上和山下站点降水 pH 值变化规律有相似之处外,降水电导率和重金属浓度受站点所处不同大气环境的影响有一定差别,山下降水 Cu 和

Ni 浓度是山上降水的 2~3 倍,而 Fe 和 Zn 的浓度在山上明显高于山下.

(3) 虽然 Zn、Al、Mn 以及 Fe 等重金属在 2 个站点夏季降水中浓度都很低,但是在其他 3 个季节中 4 种重金属浓度的变化则山上山下不同; As、Pb、Cu 等其他元素之间不但变化规律各有不同并且同一元素在山上和山下 2 站点规律更是不同,山上降水重金属浓度特征受区域的影响以及山下降水受某些局地污染源的影响明显.

(4) 重金属元素的相关性在 2 个站点规律类似,但是上下 2 站点 40 场降水的相关性分析表明,山上和山下降水中 Al、Mn、Fe、As、Cd、Pb 等元素受 2 个站点降水气团影响显著,而 Ni、Cu、Zn 则可能还受其他因素影响.

致谢:本次观测和分析得到了泰山气象站王德众和贾汉奎等的大力协助,山东省环境保护监测中心站的岳太星老师也给予了很多的帮助,在此对他们表示衷心感谢!

参考文献:

[1] 胡健,张国平,刘从强.贵阳市大气降水中的重金属特征[J]. 矿物学报,2005, **25**(3): 257 ~ 262.

[2] Wenche Aas, Knut Breivik. Heavy metals and POPs measurements, 2003. (EMEP/CCC- Report 9/2005) [EB/OL]. <http://www.nilu.no/projects/ccc/reports/ccc9-2005.pdf>, 2005-07.

[3] Massei A M, Ollivon D, Tiphagne K, *et al.* Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine River basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2005, **164**: 119 ~ 135.

[4] Morselli L, Olivieri P, Brusori B, *et al.* Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy [J]. Environmental Pollution, 2003, **124**(3):457 ~ 469.

[5] Mendiguchía C, Moreno C, García-Vargas M. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients [J].Chemosphere, 2007, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.082.

[6] García R, Ma T C, Padilla H, *et al.* Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of Mexico, Mexico [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(32):

6088 ~ 6100.

[7] Sabin L D, Lim J H, stolzenbach K D, *et al.* Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment [J]. Water Research, 2005, **39**:3929 ~ 3937.

[8] Mason R P, Lawson N M, Sheu G R. Annual and seasonal trends in mercury deposition in Maryland [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(11): 1691 ~ 1701.

[9] Telmer K, Bonham-Carter G F, Kliza D A, *et al.* The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, **68**(14):2961 ~ 2980.

[10] Nakano T, Morohashi S, Yasuda H, *et al.* Determination of seasonal and temporal variation in the provenance of dissolved cations in rain in Japan based on Sr and Pb isotopes [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(38):7409 ~ 7420.

[11] Sakata R, Marumoto K, Narukawa M, *et al.* Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(3):1691 ~ 1701.

[12] Al-Momani I F, Momani K A, Jaradat Q M, *et al.* Atmospheric deposition of major and trace elements in Amman, Jordan [J]. Environmental Monitoring and Assessment, DOI: 10.1007/s10661-007-9676-4.

[13] Al-Khashman O A. Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(33):6175 ~ 6183.

[14] Hu G P, Balasubramanian R. Wet Deposition Of Trace Metals In Singapore[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2003, **144**: 285 ~ 300.

[15] 刘昌岭,任宏波,陈洪涛,等.黄海及东海海域大气降水中的重金属[J].海洋科学,2003, **27**(9): 64 ~ 68.

[16] 祝惠英,金红,刘嵘,等.青岛市降水中的铅及其变化规律[J].中国环境监测,2001, **17**(1):45 ~ 47.

[17] Wong C S C, Li X D, Zhang G, *et al.* Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(6): 767 ~ 776.

[18] 王艳,葛福玲,刘晓环,等.泰山降水的离子组成特征分析[J].中国环境科学,2006, **26**(4):422 ~ 426.

[19] Norwegian Institute for Air Research . EMEP manual for sampling and chemical analysis (EMEP/CCC-Report 1/95) [EB/OL]. <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>, 2006-05.

[20] CITEPA: substances relative to the contamination by heavy metals [EB/OL]. <http://www.citepa.org/emissions/index.htm>, 2007-05.