

马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪

关晖^{1,2}, 肖化云^{1*}, 朱仁果^{1,2}, 郑能建^{1,2}, 瞿玲露^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 对贵州地区(贵阳)和云南地区(昆明、曲靖)的马尾松针叶组织中的无机硫(S_{SO_4})和总硫(S_T)的含量及其 $\delta^{34}S$ 值进行了测定。结果表明, 贵阳地区针叶组织中的无机硫和总硫含量明显高于云南地区, 各采样地大气 SO_2 浓度和针叶无机硫含量存在较好的正相关关系, 但和总硫不存在显著相关关系, 说明针叶组织无机硫含量的变化相对于总硫更能可靠地反映大气硫输入。贵阳地区针叶中无机硫 $\delta^{34}S$ 平均值为 -7.22% , 明显低于云南地区针叶中的无机硫 $\delta^{34}S$ (3.85%), 这与贵阳地区燃煤的硫同位素组成低于云南燃煤的硫同位素组成有关。无机硫和总硫含量在昆明钢铁厂和曲靖火电厂附近针叶中都表现为与离工厂距离呈反比, 而 $\delta^{34}S$ 则表现为在昆明钢铁厂附近随距离变大而偏负; 在曲靖火电厂附近随距离变大而偏正, 这主要是由工厂燃煤来源的大气硫沉降所决定的。

关键词: 针叶; 无机硫; 二氧化硫; 硫同位素组成; 来源

中图分类号: X142; X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)10-3777-05

Sulfur Isotopic Signatures in Leaves of *Pinus massoniana* Lamb. and Source Apportionment

GUAN Hui^{1,2}, XIAO Hua-yun¹, ZHU Ren-guo^{1,2}, ZHENG Neng-jian^{1,2}, QU Ling-lu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: This study analyzed the inorganic sulfur (S_{SO_4}) and total sulfur (S_T) content as well as the isotopic signatures ($\delta^{34}S_{SO_4}$ and $\delta^{34}S_T$) in leaves of *Pinus massoniana* Lamb. collected from Guizhou and Yunnan areas. The results indicated that the S_{SO_4} and S_T content in leaves at Guiyang areas was significantly higher than that at Yunnan areas, and the content of inorganic sulfur in the leaves was found to be directly related to the concentration of ambient sulfur dioxide, but no correlation was seen between the S_T content and the ambient sulfur dioxide, showing the S_{SO_4} content in leaves was more reliable to reflect the ambient sulfur input. The average value of $\delta^{34}S_{SO_4}$ in leaves at Guiyang areas (-7.22%) was significantly lower than that at Yunnan areas (3.85%), which was related to the fact that the sulfur isotopic composition of coal at Guiyang areas is lower than that at Yunnan areas. The S_{SO_4} and S_T content in leaves around Kunming steel and Qujing power plant was inversely proportional to the distance from the factories, while around Kunming steel plant the value of $\delta^{34}S_{SO_4}$ in leaves became more negative when the distance became larger while around Qujing power plant the value of $\delta^{34}S_{SO_4}$ became more positive when the distance became larger, indicating that the S_{SO_4} content and $\delta^{34}S_{SO_4}$ in leaves around Kunming steel and Qujing power plant were controlled by coal sources of atmospheric sulfur deposition.

Key words: leaves of *Pinus massoniana* Lamb.; inorganic sulfur; sulfur dioxide; $\delta^{34}S$; source apportionment

随着产业经济的发展, 因大量人为成因的硫进入大气系统而引起的高大气硫沉降, 已成为全球重大的环境问题之一^[1]。 SO_2 是导致降水呈酸性的主要原因之一, 酸雨污染已给我国经济造成严重损失^[2]。 由化石燃烧排放的大量 SO_2 进入大气后, 通过植物气孔进入叶肉细胞产生水合作用, 形成 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 和 SO_4^{2-} 等形式。 SO_4^{2-} 可以被植物吸收、转化、累积和利用^[3], 并且是主要的 S 利用形式^[4]。 因为大多数植物都有吸收 SO_2 的能力, 分析植物组织硫含量具有更好的灵敏度和重现性^[5]。

20 世纪 50 年代以来, 稳定硫同位素已经成为研究示踪物质来源和走向的有力工具。 苔藓植物硫含量和硫同位素由于其特殊的形态结构和生物学特

性而被广泛应用于大气环境的指示以及大气沉降物质输入的研究中^[6-10]。 然而, 由于苔藓植物的生境的特殊性, 造成在选取该类植物指示大气硫沉降时受其限制。 近年来, 研究者开始利用植物叶片组织(特别是针叶类)中总硫和硫酸盐含量来指示大气硫沉降^[5, 11-14]。 因此, 本研究拟利用不同地区的松针叶片(马尾松)作为研究对象, 对其总硫含量、无机硫含量及其硫同位素组成($\delta^{34}S_T$ 和 $\delta^{34}S_{SO_4}$) 进行分析, 以了解针叶中硫浓度、同位素组成与大气沉降

收稿日期: 2013-01-28; 修订日期: 2013-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173027, 41273027)

作者简介: 关晖(1987~) 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: guanhui007@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xiaohuayun@vip.skleg.cn

的关系,探讨影响植物组织硫同位素组成变化的原因,揭示松针叶片硫含量和硫同位素指示大气硫沉降的可靠性,以期为进一步开展应用植物组织监测大气硫沉降以及研究大气硫沉降的生态环境效应打下理论基础。

1 材料与方法

1.1 研究区域

主要研究区域包括贵阳地区(贵阳市区、黔灵山、森林公园),昆明地区(昆明市区、安宁市区、晋宁山区)和曲靖地区。市区的样品主要采集于市中心公园与马路旁,曲靖地区样品主要采集于城郊。此外,还选择了两个特定点源(昆明钢铁厂和曲靖火电厂)按照离工厂的距离进行采样。

1.2 样品采集和处理

选取的植物种类为马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.)选取树龄相近且生长都超过5 a的植物进行采样。采样时间为2012年2月23日~2012年4月30日,共采集针叶样品56个,植物根际土壤样品23个。采集到的新鲜针叶装入干净的自封袋中,运回实验室后自然风干。用超纯水(Milli-Q)反复冲洗以彻底去除表面吸附的尘土和颗粒物。在70℃烘24 h,用粉碎机粉碎,过100目筛。土壤样品自然风干后,用研钵粉碎,过100目筛。

1.3 浓度和同位素测定

针叶组织硫含量 $\omega(S)$ (%,以干质量计)用元素分析仪(German)测定。通过对Sigmas8626-100 g硫标准样进行分析,其测量精度优于0.1%。针叶中硫酸盐的浓度用湿硝化硫酸钡比浊法分析^[15]。针叶 $\delta^{34}S_T$ 测定采用艾氏卡试剂分离并转化为硫酸钡的方法制备样品^[16]。针叶 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 测定采用湿硝化硫酸钡比浊法制备样品,然后都用连续流同位素质谱仪CF-IRMS(EA-IsoPrime,型号为Euro3000,GV instruments)测定硫同位素组成。测定数据采用以国际硫同位素CDT标准标定的国家硫同位素标准(硫化银)进行校正,测量误差小于 $\pm 0.2\text{‰}$ ($n=5$)。

2 结果与讨论

2.1 针叶总硫和组织中无机硫含量的变化特征

各地区针叶中无机硫含量的变化范围为0.001%~0.24%,总硫含量的变化范围为0.10%~0.28%。贵阳地区(贵阳市区、黔灵山、森林公园)针叶组织中无机硫含量(平均值0.11%)和总硫含量(平均值0.20%)都明显高于云南地区(曲靖、昆明、安宁、晋宁)针叶组织中无机硫含量(平均值0.04%)和总硫含量(平均值0.16%),见表1。贵阳地区(贵阳市区、黔灵山、森林公园)无机硫含量所占总硫的比例达50%以上,明显高于云南地区(曲靖、昆明、安宁、晋宁)。本研究各地区植物根际土壤总硫含量变化不大。

表1 不同采样点的针叶和土壤的硫含量以及硫同位素组成

Table 1 Sulfur contents and $\delta^{34}S$ values of leaves at different sampling sites

采样点	针叶 S_{SO_4} 含量/%	针叶 $\delta^{34}S_{SO_4}$ /‰	针叶 S_T 含量/%	针叶 $\delta^{34}S_T$ /‰	土壤 S_T 含量/%
贵阳市区	0.12 ± 0.05	-6.20 ± 0.95	0.21 ± 0.04	-3.92 ± 2.45	0.04
黔灵山公园	0.11 ± 0.02	-9.48 ± 1.36	0.19 ± 0.01	-7.55 ± 1.42	0.02 ± 0.003
贵阳森林公园	0.11 ± 0.03	-5.99 ± 0.43	0.20 ± 0.009	-3.89 ± 1.01	0.05 ± 0.03
曲靖市区	0.04 ± 0.03	-2.68 ± 1.19	0.14 ± 0.03	-3.40 ± 1.57	0.05 ± 0.01
昆明市区	0.04 ± 0.02	4.76 ± 0.93	0.15 ± 0.03	4.60 ± 2.04	0.03 ± 0.009
安宁市区	0.06 ± 0.04	1.86 ± 2.44	0.23 ± 0.04	4.00 ± 1.72	0.042
晋宁山区	0.02 ± 0.02	4.93 ± 1.32	0.13 ± 0.02	8.59 ± 1.25	0.01 ± 0.006
昆明钢铁厂(10 m)	0.16	4.95	0.33	8.12	0.023
昆明钢铁厂(1 000 m)	0.02	3.4	0.15	5.88	0.02
昆明钢铁厂(8 000 m)	0.002	3.84	0.1	4.6	0.017
曲靖火电厂(10 m)	0.042	-3.46	0.123	-1.51	0.023
曲靖火电厂(500 m)	0.019	-2.93	0.115	-1.05	0.025
曲靖火电厂(2 000 m)	0.016	-1.87	0.108	-1.28	0.018
曲靖火电厂(10 000 m)	0.006	-1.81	0.113	-0.32	0.034

两个点源附近马尾松针叶中无机硫和总硫含量总体表现为随着离工厂距离的变大而降低,如距离昆明钢铁厂10 m处针叶中无机硫和总硫含量分别为0.16%和0.33%,8 000 m处含量仅为0.002%

和0.10%(图1),这与已有的研究结果相一致^[17,18]。针叶中无机硫含量所占总硫的比例也随着离工厂距离的变大而降低,如离昆明钢铁厂10 m处占50%,而8 000 m处仅占2%。根际土壤总硫含量

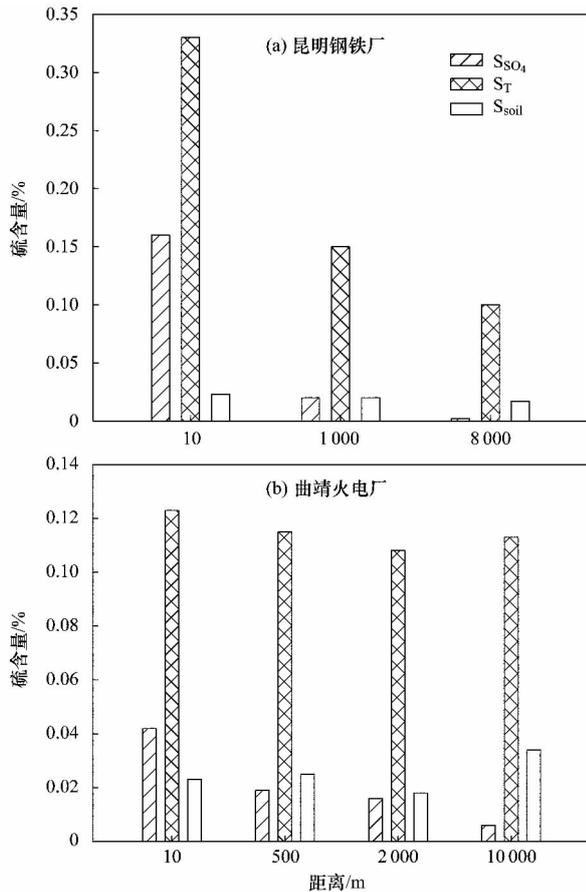


图1 点源附近针叶无机硫、总硫和土壤总硫的含量变化
Fig. 1 Variation of inorganic sulfur and total sulfur concentrations in leaves and total sulfur concentrations in soil near Kunming steel and Qujing power plant

比较稳定,不随着离工厂距离变化而变化。

2.2 针叶组织中无机硫、总硫含量与大气 SO_2 和土壤总硫的关系

结合最近几年该研究区域大气 SO_2 浓度的报道^[19~21],各地区大气 SO_2 浓度和针叶无机硫含量存在较好的正相关关系 ($y = 0.724x + 0.0107$, $P < 0.05$),但各地 SO_2 浓度和针叶总硫含量不存在显著相关关系(图2)。针叶组织无机硫含量的变化相对于总硫更能可靠地反映大气硫输入。Bao 等^[22] 研究发现,受煤燃烧污染地区的樟树叶片中的无机硫含量比背景区要高出 15%,并且在污染区无机硫所占总硫的质量分数达 54%,背景区是 31%。有研究表明,植物叶片中有机硫反映硫同化,而无机硫则反映叶片中硫的积累。植物长期暴露于高 SO_2 环境中,趋向于增加无机硫的含量和总硫的含量,而有机硫含量通常比较稳定,受到影响较小^[15]。针叶中的无机硫一部分来自于土壤,一部分来自于叶片吸收大气 SO_2 ,在叶绿体内氧化形成 SO_4^{2-} ^[23]。但不同地

区的植物根际土壤的总硫浓度差异不大(表1),钢铁厂和火电厂外植物根际土壤的总硫浓度差异也很小(表1)。因此,从土壤中吸收的硫在不同采样点之间没有明显的不同,叶片无机硫含量的变化可以归因于大气 SO_2 浓度的变化。

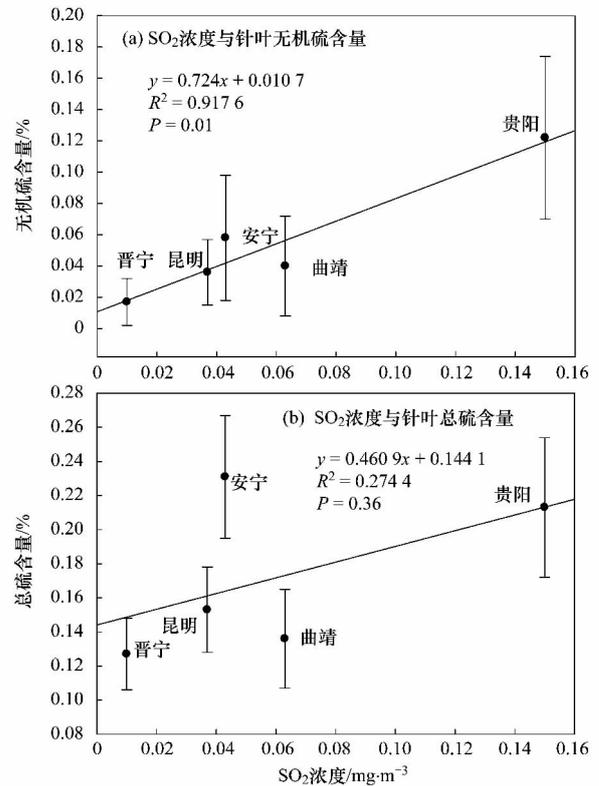


图2 大气 SO_2 浓度与针叶无机硫和总硫含量的关系
Fig. 2 Relationship between SO_2 concentration and inorganic sulfur and total sulfur concentrations in leaves

2.3 针叶中无机硫和总硫的硫同位素组成的变化特征

各地区针叶中无机硫硫同位素组成的变化范围为 $-14.53\text{‰} \sim 7.28\text{‰}$,总硫硫同位素组成的变化范围为 $-10.55\text{‰} \sim 10.81\text{‰}$ 。贵阳地区(贵阳市区、黔灵山、森林公园)的针叶组织中无机硫和总硫硫同位素组成明显偏负,平均值分别为 -7.22‰ 和 -5.12‰ 。云南地区除曲靖外(昆明、安宁、晋宁)的针叶组织中无机硫和总硫硫同位素组成明显偏正,平均值分别为 3.85‰ 和 5.73‰ (表1)。总体来看,针叶中总硫硫同位素组成和无机硫硫同位素组成变化趋势是一致的,总硫硫同位素组成比无机硫硫同位素组成平均高 $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$ 。

针叶中无机硫和总硫硫同位素组成表现为随着离钢铁厂的距离变大而降低,距离昆明钢铁厂 10 m 处针叶中无机硫和总硫硫同位素组成分别 4.95‰

和 8.12‰, 8 km 处硫同位素组成分别为 3.84‰和 4.60‰. 曲靖火电厂附近针叶中无机硫和总硫同位素组成较昆明钢铁厂整体偏负, 而且表现为随距离变大而升高(图 3). 昆明钢铁厂和曲靖火电厂附近针叶中总硫同位素组成和无机硫同位素组成变化趋势是一致的, 总硫同位素组成比无机硫同位素组成高 1‰~3‰.

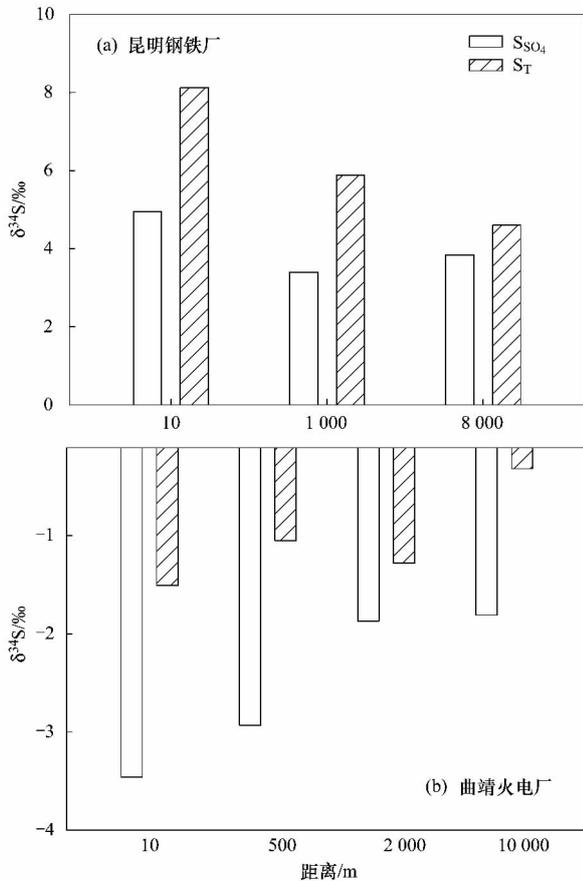


图 3 点源附近针叶中无机硫和总硫同位素组成变化

Fig. 3 Variation of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{34}\text{S}_T$

in leaves near Kunming steel and Qujing power plant

2.4 硫来源示踪及硫同位素分馏

植物组织在吸收气态和可溶性硫化物一般不会伴随同位素的选择吸收, 基本不发生同位素分馏^[24]. 对实验室培养的绿藻和实地种植的芥蓝的初步研究表明, 植物中 SO_4^{2-} 的同化和还原过程发生很小的同位素的分馏^[25]. 因此植物组织硫同位素组成可以用于指示主要点源或区域硫源的影响.

来自不同地区的燃煤其形成的地质背景不同, 它们的硫同位素组成有很大的差异, 从而造成其燃烧产物中硫同位素组成不同^[26]. 贵阳市燃煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -7.5‰ ^[27], 云南燃煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $13.8\text{‰} \pm 0.6\text{‰}$ ^[28], 明显比贵阳市偏正. 本研究中, 云南地区

针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ (平均值为 3.85‰) 也比贵阳地区针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ (平均值为 -7.22‰) 明显偏正, 表明这些地区针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 主要受到燃煤来源的大气硫沉降的影响. 但是云南地区针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ (3.85‰) 低于燃煤的 $\delta^{34}\text{S}$ ($13.8\text{‰} \pm 0.6\text{‰}$), 这是由于同时受到了土壤硫来源的影响. Winner 等^[29] 发现在天然气冶炼厂附近针叶 (*Picea glauca* 和 *Abies balsamea*) 的 $\delta^{34}\text{S}$ (平均值为 18‰) 要低于苔藓 (平均值为 24‰), 其原因在于受到土壤来源的硫 ($\delta^{34}\text{S}$ $7\text{‰} \sim 12\text{‰}$) 的干扰.

昆明钢铁厂附近针叶中无机硫同位素组成表现为随着离钢铁厂的距离变大而降低. 昆明钢铁厂燃煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 13.8‰ . 越靠近钢铁厂, 大气中 SO_2 浓度越高, 针叶中无机硫含量越高, 针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 受到燃煤来源的大气硫沉降的控制就越大, 因而越高. 而曲靖火电厂位于云南白水, 燃煤来源于富源县 (云贵交界), 燃煤类型与贵州燃煤接近, 燃煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 偏负, 所以针叶中无机硫同位素组成表现为随着离钢铁厂的距离变大而升高. 这进一步表明了针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 受到燃煤来源的大气硫沉降的控制. 在同一点源, 土壤中 $\delta^{34}\text{S}$ 是相近的, 因而不是引起针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 变化的主要原因.

3 结论

(1) 大气 SO_2 浓度和针叶无机硫含量存在较好的正相关关系, 且从土壤中吸收的硫在不同采样点之间没有明显的不同, 因此叶片无机硫含量的变化可以归因于大气 SO_2 浓度的变化. 大气 SO_2 浓度和针叶总硫含量不存在显著相关关系, 说明针叶组织无机硫含量的变化相对于总硫更能可靠地反映大气硫输入.

(2) 贵阳地区针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ (-7.22‰) 与贵阳市燃煤的 $\delta^{34}\text{S}$ (-7.5‰) 非常接近, 表明针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 受到燃煤来源的大气硫沉降的影响较大. 云南地区针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ (3.85‰) 受到云南燃煤来源的大气硫沉降和土壤来源硫的共同影响. 昆明钢铁厂和曲靖火电厂附近针叶中无机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 主要是由工厂燃煤来源的大气硫沉降所决定的.

参考文献:

- [1] 杨新兴, 高庆先, 曲金枝, 等. 我国 SO_2 排放总量控制方法探索与初步评估 [J]. 环境科学研究, 1999, 12(6): 17-20.
- [2] 刘炳江, 郝吉明, 贺克斌, 等. 中国酸雨和二氧化硫污染控制区划及实施政策研究 [J]. 中国环境科学, 1998, 18(1): 1-7.
- [3] 潘如圭, 汪嘉熙, 柳福妹, 等. 城市大气二氧化硫与植物含

- 硫量之间关系的研究[J]. 中国环境科学, 1987, 7(1): 31-34.
- [4] Hüve K, Dittrich A, Kindermann G, et al. Detoxification of SO₂ in conifers differing in SO₂ tolerance: A comparison of *Picea abies*, *Picea pungens* and *Pinus sylvestris* [J]. *Planta*, 1995, 195(4): 578-585.
- [5] Lau O W, Luk S F. Leaves of *Bauhinia blakeana* as indicators of atmospheric pollution in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(18): 3113-3120.
- [6] Xiao H Y, Tang C G, Xiao H W, et al. Stable sulphur and nitrogen isotopes of the moss *Haplocladium microphyllum* at urban, rural and forested sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(34): 4312-4317.
- [7] Vingiani S, Adamo P, Giordano S. Sulphur, nitrogen and carbon content of *Sphagnum capillifolium* and *Pseudevernia furfuracea* exposed in bags in the Naples urban area [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129(1): 145-158.
- [8] Nrlagu J O, Glooschenko W A. Isotopic composition of sulfur in mosses across Canada [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26(1): 85-89.
- [9] 刘学炎, 肖化云, 刘丛强, 等. 生长条件对苔藓硫含量和硫同位素组成指示大气硫沉降的影响[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(5): 145-149.
- [10] 朱仁果, 肖化云, 王燕丽, 等. 用苔藓组织硫含量、S/N 比值探讨江西省大气硫沉降[J]. *地球与环境*, 2012, 40(4): 479-484.
- [11] Dmochowski W, Bytnerowicz A. Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles [J]. *Environmental Pollution*, 1995, 87(1): 87-104.
- [12] Cicek A, Koparal A S. Accumulation of sulfur and heavy metals in soil and tree leaves sampled from the surroundings of Tuncbilek Thermal Power Plant [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(8): 1031-1036.
- [13] 张苗云, 王世杰, 马国强. 植物硫同位素与大气环境变化[J]. *同位素*, 2010, 23(1): 59-63.
- [14] 黎建力, 侯恩庆, 左伟东. 陶瓷工业污染区 41 种植物的硫含量特征[J]. *生态科学*, 2011, 30(5): 512-517.
- [15] Kaiser W, Dittrich A, Heber U. Sulfate concentrations in Norway spruce needles in relation to atmospheric SO₂: a comparison of trees from various forests in Germany with trees fumigated with SO₂ in growth chambers [J]. *Tree Physiology*, 1993, 12(1): 1-13.
- [16] 蒋高明, 耿龙年, 陈业材. 植物样品中碳、硫稳定同位素的测试[J]. *植物学通报*, 1995, 12(S2): 230-237.
- [17] Agrawal M, Singh J. Impact of coal power plant emission on the foliar elemental concentrations in plants in a low rainfall tropical region [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2000, 60(3): 261-282.
- [18] Sharma A P, Tripathi B D. Biochemical responses in tree foliage exposed to coal-fired power plant emission in seasonally dry tropical environment [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 158(1-4): 197-212.
- [19] 云南省统计局, 国家统计局云南调查总队. 云南统计年鉴 2011 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011. 257.
- [20] 王红梅, 黄晓. 20 年来昆明市环境空气质量变化趋势及影响因素分析[J]. *环境科学导刊*, 2010, 29(2): 71-74.
- [21] 叶辉, 李存雄, 张勇, 等. 贵阳市白云区与金阳新区春季主要大气污染物分析[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2012, 30(6): 20-23.
- [22] Bao L M, Zhang G L, Zhang Y X, et al. Transfer characterization of sulfur from coal-burning emission to plant leaves by PIXE and XANES [J]. *Chinese Physics C*, 2009, 33(11): 1010-1015.
- [23] Kaplan L R, Rittenberg S C. Microbiological fractionation of sulphur isotopes [J]. *Journal of General Virology*, 1964, 34(2): 195-212.
- [24] Ishii M M. A study of the fractionation of sulphur isotopes in the plant metabolism of sulphates [D]. Canada: McMaster University, 1953.
- [25] Trust B A, Fry B. Stable sulphur isotopes in plants: a review [J]. *Plant, Cell and Environment*, 1992, 15(9): 1105-1110.
- [26] 郭波莉, 魏益民, 潘家荣. 同位素指纹分析技术在食品产地溯源中的应用进展[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(3): 284-289.
- [27] 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠焯, 等. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏[J]. *中国科学 B 辑*, 1992, 22(8): 868-873.
- [28] Xiao H Y, Liu C Q. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(1): 84-93.
- [29] Winner W E, Bewley J D, Krouse H R, et al. Stable sulfur isotope analysis of SO₂ pollution impact on vegetation [J]. *Oecologia*, 1978, 36(3): 351-361.