

维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化

徐宇^{1,2}, 肖化云^{1*}, 郑能建^{1,2}, 张忠义^{1,2}, 瞿玲露^{1,2}, 赵晶晶^{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 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 同时测定了从贵阳市区到农村 3 个方向采集的樟树叶、马尾松叶、根际土以及苔藓共计 296 个样品的氮、硫含量, 结合苔藓氮、硫含量估算了相应区域大气氮沉降量和 SO₂ 浓度。结果表明樟树叶氮含量(1.01%~2.37%)和马尾松叶氮含量(0.99%~2.42%)在市区最高, 往外明显降低, 而在较远农村区域(>24 km)又出现回升, 反映了农村地区大气输入的氮有所增加; 叶硫含量变化范围分别为 0.16%~0.43% 和 0.18%~0.32%, 均呈现在市区最高, 向外逐渐降低的趋势, 在距市区最远处(30~36 km)达到最低值, 表明市区的生产生活向大气输入了较高的硫。各区域土壤氮、硫含量均无显著差异, 将樟树、松树叶氮、硫含量分别与大气氮沉降量和 SO₂ 浓度(由苔藓氮、硫值计算)进行线性回归分析, 发现樟树、松树叶氮含量与大气氮沉降量以及樟树、松树叶硫含量与大气 SO₂ 浓度均呈显著正相关($P < 0.05$)。研究表明维管束植物樟树与马尾松叶组织氮、硫含量的变化特征能同时很好地指示贵阳区域大气氮、硫沉降的空间变化。

关键词: 樟树; 马尾松; 石生苔藓; 大气氮沉降; 大气硫沉降; 二氧化硫

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2376-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.06.048

N% and S% in Leaves of Vascular Plants *Cinnamomum camphora* and *Pinus massoniana* Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition

XU Yu^{1,2}, XIAO Hua-yun^{1*}, ZHENG Neng-jian^{1,2}, ZHANG Zhong-yi^{1,2}, QU Ling-lu^{1,2}, ZHAO Jing-jing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: N and S contents in *Cinnamomum camphora* leaves, *Pinus massoniana* Lamb. leaves, epilithic *Haplocladium microphyllum* (Hedw.) Broth. and rhizosphere soil collected along 3 directions from urban area to rural area at Guiyang city in a total of 296 samples were investigated systematically. The level of atmospheric N deposition and atmospheric SO₂ concentrations at each sampling site were calculated according to the quantitative relationship between moss N content and atmospheric N deposition and the quantitative relationship between moss S content and atmospheric SO₂ concentration. Leaves N content in *Cinnamomum camphora* (1.01%~2.37%) and *Pinus massoniana* Lamb. (0.99%~2.42%) showed significant decrease from urban area with the highest atmospheric nitrogen deposition to suburb, while slightly higher leaves N reemerged at rural area beyond 24 km, suggesting increased N deposition occurred in rural area. Leaves S content in *Cinnamomum camphora* (0.16%~0.43%) and *Pinus massoniana* Lamb. (0.18%~0.32%) showed significant decrease from urban area to suburb, the highest level at urban was mainly contributed by the high sulfur released from the production and living of urban areas into the atmosphere, and the lowest level occurred at rural area (30~36km). No significant difference was seen for soil N and S contents. The relationships between the estimated input of atmospheric N deposition and the leaves N content of *Cinnamomum camphora* and *Pinus massoniana* Lamb. at the sites investigated were found to be significant linear correlations, and the relationships between the estimated atmospheric SO₂ concentration and the leaves S content of *Cinnamomum camphora* and *Pinus massoniana* Lamb. were also significant linear correlations ($P < 0.05$). The results indicated that N and S contents in *Cinnamomum camphora* and *Pinus massoniana* Lamb. leaves can be used to show the spatial variation of atmospheric N and S deposition.

Key words: *Cinnamomum camphora*; *Pinus massoniana* Lamb.; epilithic moss; atmospheric N deposition; atmospheric S deposition; sulfur dioxide

经济快速发展的同时,因化石燃料大量使用而造成的高大气氮、硫沉降让生态环境面临着巨大的压力^[1]。大气氮沉降的增加破坏了生态系统的结构和功能,使得植物对环境胁迫的抵御能力降低^[2],增加的硫沉降更会加速植物生理功能发生改变,而

收稿日期: 2015-11-02; 修订日期: 2015-12-30

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(2013CB956703); 国家自然科学基金项目(41425014, 41173027)

作者简介: 徐宇(1990~)男,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: dhsxuyu@163.com

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

SO₂ 和 NO₂ 协同作用下对树木的伤害,比 SO₂ 和 NO₂ 单独作用时更大^[3],如同时存在较高浓度的 SO₂ 和 NO₂ 时会加速作物产量的下降^[4],大气中增加的氮氧化物(NO_x)和硫氧化物(SO_x)甚至能增加人体花粉过敏的几率^[5]。城市是经济生产和能源消耗的核心地区,城市及其周边区域的生态环境比自然生态系统更为脆弱敏感,高大气氮、硫沉降的影响可能更为严重,因此,同时监测城市地区大气氮、硫的沉降水平和变化对城市大气氮、硫污染的防治和深入理解大气氮、硫沉降的生态环境效应具有重要意义。

苔藓植物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^[6]。但由于苔藓植物特殊的生境,使得在特定地区选取该类植物指示大气氮、硫沉降时有所限制。高等植物叶片能直接吸收大气中的 SO₂ 和 NO₂^[7],并将它们转化成相应的硫酸盐和硝酸盐,再经还原过程最后参与氨基酸和蛋白质的合成^[8]。研究认为,即使在植物生长期叶氮含量增加有所限制的情况下,高等植物叶化学组成,尤其是氮含量的变化仍能很好地指示大气氮沉降的变化^[9]。近年来,用高等植物叶片,尤其是松叶硫含量指示大气硫沉降的研究也日益增多^[10,11],而且,更为重要的是植物叶片中硫的积累与氮的供应密切相关,高氮、硫沉降下植物叶片对氮和硫的积累机制会发生变化^[7,12,13],这便需要探究植物叶片同时对大气氮、硫沉降的响应情况。

酸雨的主要成分就是来自大气中的氮氧化物和硫氧化物,但过去主要是分别针对大气氮氧化物和硫氧化物的来源和沉降量进行研究,缺乏对大气氮、硫沉降的同步研究且前人较多使用苔藓或松科植物作为生物指示物来探究苔藓组织和针叶对氮或硫的响应情况^[14,15]。本文以有过酸雨污染历史的贵阳市为例,选取城市中存在较多的维管束植物樟树(阔叶)和马尾松为研究对象,对其叶氮、硫含量进行分析,同时测定对应区域的苔藓氮、硫含量作为参考,进而了解维管束植物樟树和马尾松叶总氮、硫含量与大气氮、硫沉降的关系,主要目的在于反映贵阳市大气的氮、硫沉降量和空间变化,揭示维管束植物叶片氮、硫含量能同时指示大气氮、硫沉降的可靠性,以期为继续开展应用植物组织监测大气氮、硫沉降和研究大气氮、硫沉降的生态环境效应提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

本研究区域为贵阳,地处我国生态环境较脆弱的西南喀斯特地区,地势南北高、中部低,平均海拔 1 250 m,纬度低,具有明显的高原性季风气候,系亚热带湿润温和型气候的特点,市区位于苗岭北坡的一个山间小盆地内,四周群山环抱,市区全年以静风为主,平均风速较小。贵阳市以樟树作为主要的绿化植物,松树在市区和郊区分布广泛。

1.2 样品采集和处理

选取的植物种类为樟树(*Cinnamomum camphora*)和马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.),苔藓为细叶小羽藓 [*Haplocladium microphyllum* (Hedw.) Broth.]。为了减少樟树或者松树种内的差异和因根在土壤中生长深度的不同而造成营养吸收上的巨大差别,樟树选取长势相同、树龄相近且生长都超过 8 a,树高约为 5 m 的进行采样,松树选取长势相同、树龄相近且生长都超过 8 a,树高约为 10 m 的进行采样。所有树叶都是当年生的成熟叶。对于苔藓,所有样品均生于没有薄土的岩石表面,避免与其他草本植物混生且不受树冠和建筑物的遮挡,同时充分考虑不受地表水冲刷和其他局部污染源(如农村粪堆、城市宠物排泄、踩踏等)的影响,市区采样点集中在城市山体附近,离开市区后所选采样点避免了主要公路的影响。采样时间为 2015 年 5 月 10 日至 2015 年 6 月 31 日,共采集樟叶样品 103 个,针叶样品 92 个,苔藓样品 26 个,根际土壤样品 75 个,图 1 为采样点分布情况。采集的样品放入自封袋带回实验室,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,再用冻干机冻 72 h,然后用粉碎机粉碎,过 100 目筛。土壤样品自然风干后,用研钵粉碎,过 100 目筛。

1.3 浓度测定

所有样品重新干燥后称取 20 ~ 40 mg,用 Elementar 公司的 Vario MACRO cube 元素分析仪(German)测定其氮、硫含量(质量分数,以干质量计),其测量精度优于 0.1%。所有实验和分析在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完成。

2 结果与讨论

2.1 样品总氮含量的变化特征和指示意义

图 2 显示了贵阳地区从市中心往外每 6 km 范

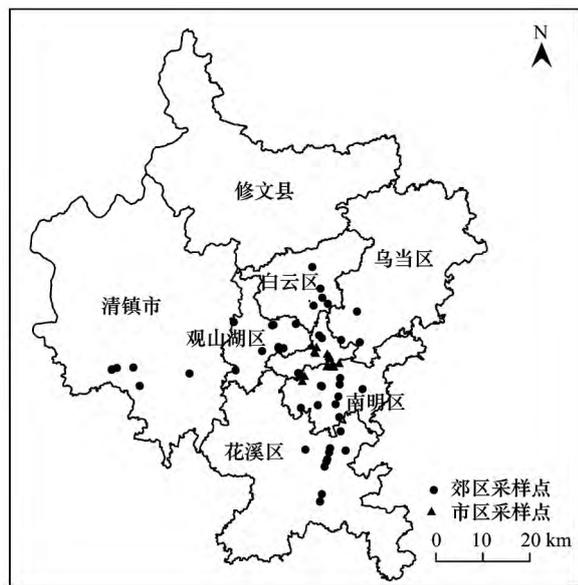


图1 贵阳地区采样点分布示意

Fig. 1 Map showing sampling locations in Guiyang area

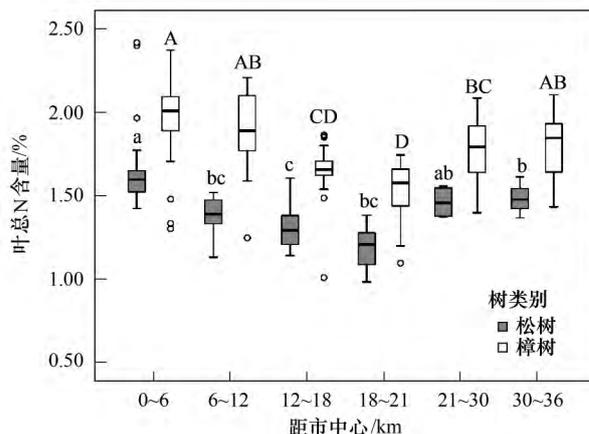


图2 贵阳地区从市中心往外樟树和松树叶氮含量空间变化

Fig. 2 Spatial variations of N content in *Cinnamomum camphora* and *Pinus massoniana* Lamb. leaves with the distance from the Guiyang center

围内樟树和松树氮含量的空间变化特征。各区域樟树叶和松叶总氮含量的变化范围分别为 1.01% ~ 2.37% 和 0.99% ~ 2.42% ,贵阳区域樟树叶氮含量最高值(2.37%) 出现在市区 0~6 km 范围,该值低于南昌市 [大气氮沉降水平大于 40 kg·(hm²·a)⁻¹] [16] 测得的平均樟树叶氮含量(3.09%) [17] ,而均值(1.77%) 高于美国 California 州 Modesto、Stockton 以及 Lodi 地区的樟树叶氮含量均值 1.56% (1.17% ~ 1.96%) [18]。松叶氮含量在 18~24 km 范围内最低 [用苔藓氮含量估算的该区域大气氮沉降量为 11.68 kg·(hm²·a)⁻¹],均值为 1.19% ,该值与大气氮沉降水平为 13 kg·(hm²·a)⁻¹ 的瑞典 Gardsjon 地区针叶氮含量(1.3%) 相当,而氮沉降相对最高的市区针叶氮含量均值也相对最高(1.68%) ,但该值低于大气氮沉降水平为 59 kg·(hm²·a)⁻¹ 的荷兰 Ysselsteyn 地区针叶氮含量(2.6%) [19]。因此,该研究区域不同地点的维管束植物樟树和马尾松叶总氮含量差异可以反映大气氮沉降的差异。

贵阳市区 0~6 km 范围内樟树和松树平均氮含量均为最高(分别为 1.95% 和 1.68%) ,叶氮含量均从市区往外逐渐降低,最低值均出现在离市中心 18~24 km(该区域人为活动干扰小) 的范围,随着距离的延伸,樟树和松树叶氮含量都出现回升,但均值都低于市区,这可能反映了城市的生产生活带来了相对较高的大气氮沉降,但市区的主要氮污染物大部分在 20 km 以内沉降,只有少量继续向外扩散或迁移 [20] ,而在较远的农村地区,农业活动增强,农业氮释放增加,导致当地大气氮沉降略微升高,该结果与城市市区大气氮沉降高、郊区低的普遍情况一致 [21, 22]。又由于在土壤氮含量无明显差异的情况下(表 1),非污染区域(18~24 km) 樟树和松树叶氮含量相对最低(对应的叶片氮含量也均相对最低),而该区域松针氮含量均值为 1.19% ,该值仍高于土壤氮含量为 0.59% 的美国 Harvard 森林(非污染区) 松针叶氮含量(1.00%) [23] ,更远高于背景区南昆山马尾松叶氮含量(0.1% ~ 0.2%) [24] ,这些说明了贵阳地区已经普遍受到人为活动带来的大气氮

表 1 不同采样点植物和土壤的氮、硫含量¹⁾

Table 1 N and S contents of leaves from different sampling sites

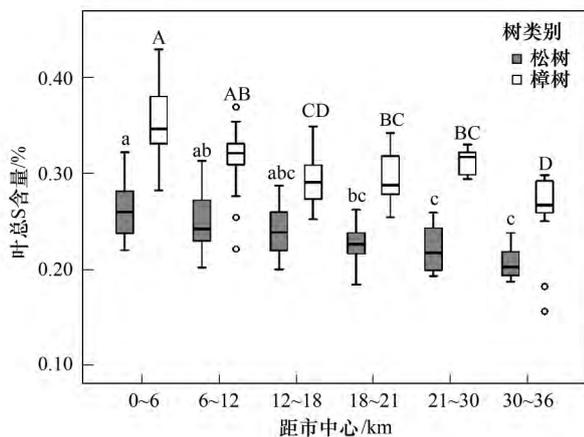
距离/km	样品数(n)		氮含量(DW) /%				硫含量(DW) /%			
	樟树	松树	樟树	樟树根际土	松树	松树根际土	樟树	樟树根际土	松树	松树根际土
0~6	22	20	1.95 ± 0.27	0.24 ± 0.07(a)	1.68 ± 0.27	0.22 ± 0.07(a)	0.35 ± 0.03	0.06 ± 0.01(b)	0.26 ± 0.03	0.04 ± 0.02(b)
6~12	20	15	1.89 ± 0.23	0.20 ± 0.09(a)	1.39 ± 0.11	0.20 ± 0.05(a)	0.33 ± 0.09	0.05 ± 0.03(b)	0.25 ± 0.03	0.04 ± 0.01(b)
12~18	23	20	1.65 ± 0.17	0.15 ± 0.07(a)	1.32 ± 0.12	0.29 ± 0.15(a)	0.29 ± 0.02	0.05 ± 0.01(b)	0.23 ± 0.02	0.06 ± 0.03(b)
18~24	13	19	1.53 ± 0.20	0.15 ± 0.07(a)	1.19 ± 0.13	0.18 ± 0.05(a)	0.30 ± 0.03	0.06 ± 0.04(b)	0.22 ± 0.02	0.06 ± 0.05(b)
24~30	12	6	1.76 ± 0.20	0.19 ± 0.04(a)	1.46 ± 0.07	0.25 ± 0.07(a)	0.31 ± 0.01	0.06 ± 0.01(b)	0.22 ± 0.02	0.04 ± 0.02(b)
30~36	13	12	1.82 ± 0.20	0.23 ± 0.04(a)	1.49 ± 0.07	0.22 ± 0.05(a)	0.26 ± 0.04	0.06 ± 0.02(b)	0.21 ± 0.02	0.06 ± 0.04(b)

1) 有相同字母的值之间没有显著性差异(P < 0.05)

输入的影响。

2.2 样品总硫含量的变化特征和指示意义

大气硫沉降能直接影响植物组织的硫含量,在高大硫沉降量的地区维管束植物叶组织也有着高的硫含量,有研究发现松科植物长期暴露于高 SO₂ 环境中,趋向于增加针叶中总硫的含量^[11,25]。图 3 显示了贵阳地区从市中心往外每 6 km 范围内樟树和松树硫含量的空间变化特征,各区域樟叶和松叶总硫含量的变化范围分别为 0.16% ~ 0.43% 和 0.18% ~ 0.32%,均值分别为 0.31% 和 0.23%。市区樟树叶硫含量均值相对最高(0.35%),该值远高于污染较严重的上海市区(年均 SO₂ 浓度为 40 μg·m⁻³)樟树叶硫含量(0.17%)^[26],在 30 ~ 36 km 范围内松树叶硫含量均值最低(0.21%),但该值仍高于作为背景区的南昆山(距广州市区 90 km)马尾松叶硫含量(0.17%)^[27],说明贵阳市受到了较高硫沉降的影响。从图 3 中可以看出樟树和松树叶硫含量从市区向外均呈现逐渐降低的趋势,在离市区最远的 30 ~ 36 km 范围内樟树和松树叶硫含量均值都达到最低值,分别为 0.26% 和 0.21%。高等植物叶硫含量这种由污染源向外显著降低的规律与前人的研究结果一致^[27,28]。说明维管束植物樟树和马尾松叶组织硫含量能反映大气硫沉降量以及空间分布特征。



误差线上方不同字母表示樟树组间(大写字母表示)和松树组间(小写字母)平均值有显著差异; P < 0.05

图 3 贵阳地区从市中心往外樟树叶和松树叶硫含量空间变化
Fig. 3 Spatial variations of S content in *Cinnamomum camphora* and *Pinus massoniana* Lamb. leaves with the distance from the Guiyang center

作为西南的经济、文化、政治中心之一的贵阳市曾有过严重的酸雨污染历史,如今市区及周边许

多二氧化硫排放量大的企业也已经关闭或搬迁到偏远的乡镇,但生活二氧化硫排放量削减幅度低于工业源,因此,硫沉降水平仍然较高的具体原因是:一方面居民、服务行业由于餐饮、取暖等生活需要,大量燃烧矿物燃料排放烟气造成低空大气污染,而且民用炉灶和小型锅炉数量多、分布广、燃烧条件差、烟气就近排放,另一方面贵阳年均风速较小,而 SO₂ 浓度与风速成反比,加之又地处黔中山地丘陵中部,对污染物的扩散不及时,最终造成区域性的严重 SO₂ 污染。

2.3 樟树和松树叶氮、硫含量与大气氮沉降量和 SO₂ 浓度的关系

瞿丽雅等^[29]曾应用苔藓袋技术对贵阳市区 13 个点的大气 SO₂ 浓度进行过指示研究,发现 SO₂ 浓度(x)和苔藓硫含量(y)显著正相关(y = 0.0026x + 0.231, P < 0.05)。用市区的苔藓样品硫含量估算的市区大气 SO₂ 浓度为 53.46 μg·m⁻³与 2009 年贵阳大气 SO₂ 浓度(58 μg·m⁻³)相符^[30],观山湖夏季 SO₂ 浓度均值为 40 μg·m⁻³^[31]与对应区域(12 ~ 24 km)估算的 SO₂ 浓度值高度一致(表 2)。Xiao 等^[16]归纳了不同地区不同藓氮含量(y)和大气氮沉降(x)的平均变化关系(y = 0.052x + 0.7325, P < 0.001),根据该综合关系和对应地区石生藓的氮含量对本研究区域各采样点的大气氮沉降通量进行了计算(表 2),其结果与 Xiao 等^[16]、刘学炎等^[32]对贵阳地区的氮沉降量估算结果一致,表 3 中也归纳了已有报道的该研究区域大气氮沉降量和 SO₂ 浓度数据,与估算结果一致。

将用苔藓氮、硫含量估算的大气氮沉降量以及大气 SO₂ 浓度分别与樟树和松树叶氮、硫含量进行拟合发现,樟树和松树叶氮含量与大气氮沉降量均存在显著相关关系,樟树和松树叶硫含量与大气 SO₂ 浓度同样也存在显著相关关系(图 4)。不同地区的植物根际土壤的总氮、硫浓度差异均无显著差异(表 1),所选择的樟树长势相同树龄相近,松树也同样是长势相同树龄相近,因此,植株从土壤中吸收的氮、硫在不同采样点之间没有明显的不同,叶片氮、硫含量的变化可以归因于氮沉降和大气 SO₂ 浓度的变化,关晖等^[35]的研究也表明了大气 SO₂ 浓度的变化是导致不同区域针叶硫含量变化的主要原因之一。

此外,也有部分研究者利用不同种类的高等植物指示大气氮、硫沉降的变化^[10,22,36],但关于不同种类植物对大气氮、硫的吸收和吸附能力差异还不

表 2 不同采样点大气氮沉降量和 SO₂ 浓度估算值

Table 2 Estimation of atmospheric N deposition and SO₂ concentration in different sampling sites

距离 /km	样品数 (n)	石生苔藓氮含量 (DW) /%	大气氮沉降 /kg·(hm ² ·a) ⁻¹	石生苔藓硫含量 (DW) /%	大气 SO ₂ 浓度 /μg·m ⁻³
0~6	5	2.41 ± 0.16	32.22 ± 3.11	0.37 ± 0.02	53.40 ± 6.89
6~12	5	1.86 ± 0.15	21.63 ± 2.86	0.35 ± 0.02	47.54 ± 6.29
12~18	5	1.66 ± 0.03	17.84 ± 0.59	0.33 ± 0.01	39.01 ± 4.74
18~24	4	1.34 ± 0.12	11.68 ± 2.26	0.33 ± 0.02	38.07 ± 7.38
24~30	3	1.72 ± 0.04	19.01 ± 0.83	0.33 ± 0.02	37.69 ± 7.54
30~36	4	1.92 ± 0.24	22.90 ± 4.56	0.31 ± 0.03	29.23 ± 9.99

表 3 不同区域大气氮沉降量和 SO₂ 浓度变化

Table 3 Variations of atmospheric N deposition and SO₂ concentration in different areas

距离 /km	文献报道大气氮沉降值 /kg·(hm ² ·a) ⁻¹	文献报道大气 SO ₂ 浓度 /μg·m ⁻³
0~6	30.18 ^[33] ; 29.21 ± 6.17 ^[32]	50~60 ^[34] ; 58 ^[30]
12~24	11.95 ± 3.95 ^[32]	40 ^[31]
24~36	14.31 ± 5.11 ^[32]	

是很清楚 相关的研究也非常少 本研究首次应用不同维管束植物叶氮、硫含量同时指示区域大气氮、硫沉降,为维管束植物叶组织氮、硫含量指示区域大气氮硫沉降提供了更加有利的理论支撑,具有推动高等植物叶片监测区域大气氮、硫沉降从定性向定量发展的意义,为进一步研究大气氮、硫沉降对西南喀斯特地区城市生态系统营养元素循环的影响提供理论指导.

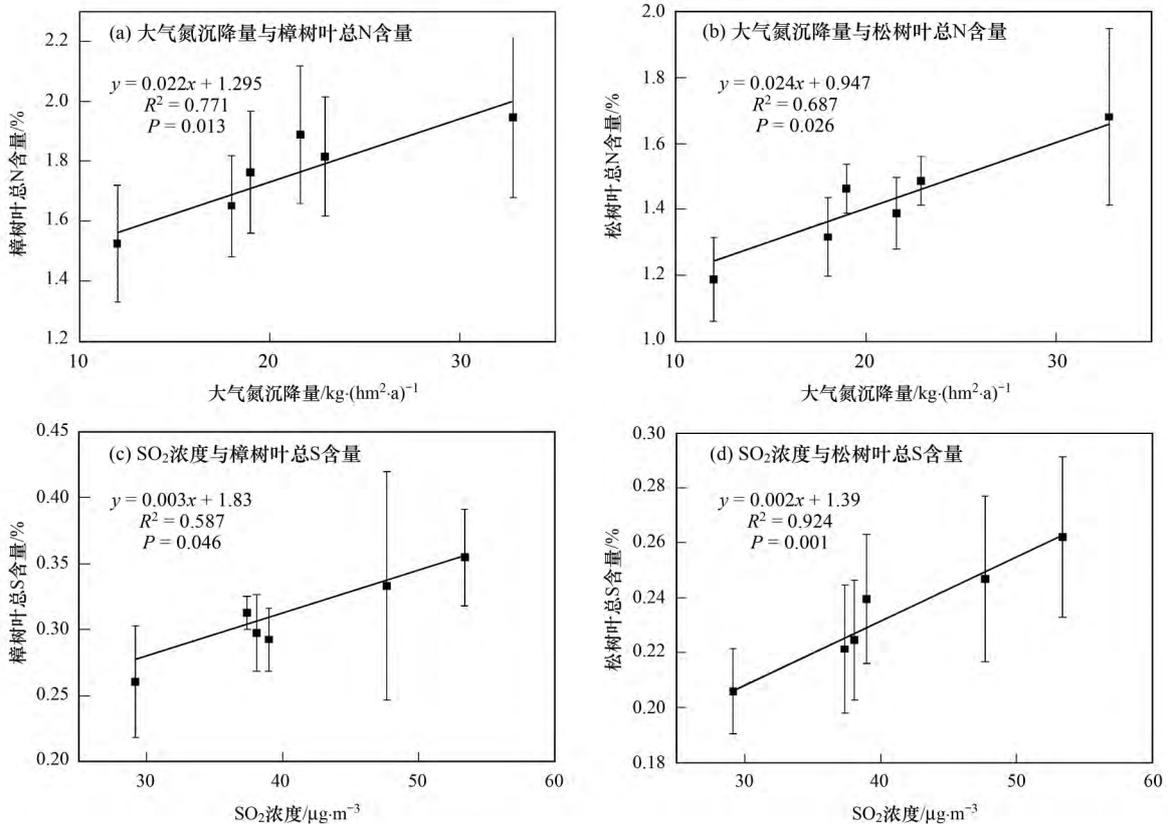


图 4 叶总氮含量与大气氮沉降量以及叶总硫含量与大气 SO₂ 浓度的定量关系

Fig. 4 Quantitative relation between atmospheric N deposition and leaves total N content and quantitative relation between SO₂ concentration and leaves total S content

3 结论

(1) 维管束植物樟树和马尾松叶总氮、硫含量

能够对大气氮、硫沉降同时作出响应,可以同时反映贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化:市区的大气氮沉降量最高,往外逐渐降低,最低值出现在离市

中心 18 ~ 24 km 距离范围内,再往外由于农业氮源的输入使得大气氮沉降有轻微回升; 城市的生产生活给贵阳市区带来了最高的大气硫,往外逐渐降低,在有较少硫污染源的城郊和农村区域有着最低的大气硫。

(2) 可以利用石生苔藓的氮、硫含量较为准确地估算该研究区域大气氮沉降量和 SO₂ 浓度,将估算结果分别与樟树、松树叶氮、硫含量进行拟合,发现樟树和松树叶氮含量与大气氮沉降量均存在显著相关关系,樟树和松树叶硫含量与大气 SO₂ 浓度也存在显著相关关系,而植物从土壤中吸收的氮、硫在不同采样点之间没有明显的不同,进一步说明维管束植物叶片大气生物监测方法有效的特点。

参考文献:

- [1] He H, Wang Y S, Ma Q X, et al. Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO₂ to sulfate in heavy pollution days [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4172, doi: 10.1038/srep04172.
- [2] Sheppard L J, Leith I D, Crossley A, et al. Stress responses of *Calluna vulgaris* to reduced and oxidised N applied under 'real world conditions' [J]. Environmental Pollution, 2008, 154(3): 404-413.
- [3] Wellburn A, Higginson C, Robinson D, et al. Biochemical explanations of more than additive inhibitory effects of low atmospheric levels of sulphur dioxide plus nitrogen dioxide upon plants [J]. New Phytologist, 1981, 88(2): 223-237.
- [4] Murray F, Wilson S, Qifu M. Effects of SO₂ and NO₂ on growth and nitrogen concentrations in lucerne and barrel medic [J]. Environmental and Experimental Botany, 1994, 34(3): 319-328.
- [5] Sousa R, Duque L, Duarte A J, et al. In vitro exposure of *Acer negundo* pollen to atmospheric levels of SO₂ and NO₂: effects on allergenicity and germination [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2406-2412.
- [6] Xiao H Y, Xie Z Y, Tang C G, et al. Epilithic moss as a bio-monitor of atmospheric N deposition in South China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2011, 116(D24): D24301, doi: 10.1029/2011JD016229.
- [7] Manninen S, Huttunen S. Response of needle sulphur and nitrogen concentrations of Scots pine versus Norway spruce to SO₂ and NO₂ [J]. Environmental Pollution, 2000, 107(3): 421-436.
- [8] Murray F, Wilson S, Monk R. NO₂ and SO₂ mixtures stimulate barley grain production but depress clover growth [J]. Environmental and Experimental Botany, 1992, 32(3): 185-192.
- [9] Phoenix G K, Emmett B A, Britton A J, et al. Impacts of atmospheric nitrogen deposition: responses of multiple plant and soil parameters across contrasting ecosystems in long-term field experiments [J]. Global Change Biology, 2012, 18(4): 1197-1215.
- [10] 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.
- [11] Dmuchowski 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] Holopainen J K, Kainulainen E, Oksanen J, et al. Effect of exposure to fluoride, nitrogen compounds and SO₂ on the numbers of spruce shoot aphids on Norway spruce seedlings [J]. Oecologia, 1991, 86(1): 51-56.
- [13] Gebauer G, Giesemann A, Schulze E D, et al. Isotope ratios and concentrations of sulfur and nitrogen in needles and soils of *Picea abies* stands as influenced by atmospheric deposition of sulfur and nitrogen compounds [J]. Plant and Soil, 1994, 164(2): 267-281.
- [14] Dueck T A, Dorèl F G, Ter Horst R, et al. Effects of ammonia, ammonium sulphate and sulphur dioxide on the frost sensitivity of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1990, 54(1): 35-49.
- [15] Schaberg P G, Perkins T D, McNulty S G. Effects of chronic low-level N additions on foliar elemental concentrations, morphology, and gas exchange of mature montane red spruce [J]. Canadian Journal of Forest Research, 1997, 27(10): 1622-1629.
- [16] Xiao H Y, Tang C G, Xiao H W, et al. Mosses indicating atmospheric nitrogen deposition and sources in the Yangtze River Drainage Basin, China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2010, 115: D14301, doi: 10.1029/2009JD012900.
- [17] Xiao H Y, Wu L H, Zhu R G, et al. Nitrogen isotope variations in camphor (*Cinnamomum camphora*) leaves of different ages in upper and lower canopies as an indicator of atmospheric nitrogen sources [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(2): 363-367.
- [18] Perry E, Hickman G W. A survey to determine the leaf nitrogen concentrations of 25 landscape tree species [J]. Journal of Arboriculture, 2001, 27(3): 152-159.
- [19] Gundersen P, Emmett B A, Kjonaas O J, et al. Impact of nitrogen deposition on nitrogen cycling in forests: a synthesis of NITREX data [J]. Forest Ecology and Management, 1998, 101(1-3): 37-55.
- [20] Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q, et al. Atmospheric transport of urban-derived NH_x: Evidence from nitrogen concentration and δ¹⁵N in epilithic mosses at Guiyang, SW China [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(5): 715-722.
- [21] 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.
- [22] Power S A, Collins C M. Use of *Calluna vulgaris* to detect signals of nitrogen deposition across an urban-rural gradient [J].

- Atmospheric Environment, 2010, **44**(14): 1772-1780.
- [23] Magill A H, Aber J D, Hendricks J J, *et al.* Biogeochemical response of forest ecosystems to simulated chronic nitrogen deposition [J]. *Ecological Applications*, 1997, **7**(2): 402-415.
- [24] Kuang Y W, Sun F F, Wen D Z, *et al.* Nitrogen deposition influences nitrogen isotope composition in soil and needles of *Pinus massoniana* forests along an urban-rural gradient in the Pearl River Delta of south China [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(4): 589-595.
- [25] 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.
- [26] Zeng J R, Zhang G L, Bao L M, *et al.* Sulfur speciation and bioaccumulation in camphor tree leaves as atmospheric sulfur indicator analyzed by synchrotron radiation XRF and XANES [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(3): 605-612.
- [27] Sun F F, Wen D Z, Kuang Y W, *et al.* Concentrations of sulphur and heavy metals in needles and rooting soils of Masson pine (*Pinus massoniana* L.) trees growing along an urban-rural gradient in Guangzhou, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **154**(1-4): 263-274.
- [28] Ohmann L F, Grigal D F. Spatial and temporal patterns of sulfur and nitrogen in wood of trees across the north central United States [J]. *Canadian Journal of Forest Research*, 1990, **20**(5): 508-513.
- [29] 瞿丽雅, 林齐维, 李梅, 等. 苔藓植物含硫量与大气 SO₂ 间对应关系的应用研究 [J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 1994, **12**(1): 45-48.
- [30] Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of rainwater at Guiyang, SW China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2013, **70**(3): 269-281.
- [31] 叶辉, 李存雄, 张勇. 贵阳市二氧化硫浓度变化分析 [J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2015, **37**(2): 103-106.
- [32] 刘学炎, 肖化云, 刘丛强, 等. 基于石生藓类氮含量的贵阳地区大气氮沉降 [J]. *生态学报*, 2009, **29**(12): 6646-6653.
- [33] Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q, *et al.* Stable carbon and nitrogen isotopes of the moss *Haplocladium microphyllum* in an urban and a background area (SW China): the role of environmental conditions and atmospheric nitrogen deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(21): 5413-5423.
- [34] 毛竹, 王浩. 1991-2010 年贵阳市二氧化硫变化趋势、影响因素和防控措施 [J]. *环境科学导刊*, 2013, **32**(5): 71-74.
- [35] 关晖, 肖化云, 朱仁果, 等. 马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(10): 3777-3781.
- [36] Pitcairn C E R, Skiba U M, Sutton M A, *et al.* Defining the spatial impacts of poultry farm ammonia emissions on species composition of adjacent woodland groundflora using Ellenberg Nitrogen Index, nitrous oxide and nitric oxide emissions and foliar nitrogen as marker variables [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **119**(1): 9-21.