

珠江三角洲马尾松年轮重金属含量年代变化

旷远文, 周国逸, 温达志*, 陈少薇, 李祥光

(中国科学院华南植物园, 广州 510650)

摘要:采用树木年轮化学分析手段,探讨了肇庆鼎湖山(相对清洁区)和南海西樵山(污染区)马尾松(*Pinus massoniana* L.)不同时期木质部6种重金属(Cu、Zn、Ni、Cd、Cr和Pb)含量的年代变化。结果表明:西樵山马尾松林地表层土壤Cu、Zn、Cd和Pb含量均超过其在广东省表层土壤环境背景值,鼎湖山马尾松林地表层土壤除Cd外其余重金属含量在背景值范围内;鼎湖山和西樵山马尾松木质部中Cu、Zn、Cr和Pb含量均呈现从心材到边材上升的分布格局,反映了珠江三角洲环境中可供植物利用的重金属在过去有了增加。Cu、Zn、Ni,特别是Cr和Pb的最大含量出现在1990年后形成的木质部中,两地环境(土壤和大气)中重金属含量增加是导致马尾松木质部重金属含量上升的主要原因;在相同时期形成的木质部中,西樵山马尾松木质部Cu、Cr和Pb的含量大于鼎湖山,Zn、Ni和Cd含量则小于鼎湖山,这与环境重金属含量差异有关,也与马尾松对不同重金属的富集能力有关。马尾松年轮化学分析的结果能够提供珠三角地区重金属的历史变化信息。

关键词:树轮化学分析; 鼎湖山; 西樵山; 马尾松; 重金属

中图分类号:X835

文献标识码:A

文章编号:1005-3395(2007)05-0383-07

Historical Changes in Heavy Metals in Tree-rings of Masson Pine (*Pinus massoniana*) in the Pearl River Delta, South China

KUAN Yuan-wen, ZHOU Guo-yi, WEN Da-zhi*, CHEN Shao-wei, LI Xiang-guang

(South China Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Heavy metals (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr and Pb) in the tree-rings of Masson pine (*Pinus massoniana*) growing in Dinghushan (relatively clean area) and Xiqiaoshan (polluted area) were determined in 5 year increments, respectively. Surface soil beneath the sampled trees at Xiqiaoshan elevated concentrations of Cu, Zn, Cd and Pb compared with their background values in Guangdong Province, whereas at Dinghushan, had lowed metal concentrations in the ranges of the background values except Cd. Contents of Cu, Zn, Ni, Cr and Pb increased steadily in tree-rings from the heart-wood to sap-wood at both sites, reflecting the increase in the bio-availability in the Delta area during the past decades. Peaks in Cu, Zn, Ni and most obviously Cr and Pb, were found in rings formed after 1990. It was suggested that the recent increase of the heavy metals in soil and atmosphere in the Delta was the main source contributed to the elevation of the heavy metals in the pine rings. In the rings formed during the same period, content of Cu, Cr and Pb at Xiqiaoshan were constantly higher, whereas Zn, Ni and Cd, consistently lower than those at Dinghushan, which was not only related to the difference of the metals content in the environments, but also to the difference of accumulation ability of the metals in the pine. The results indicated

收稿日期:2007-03-14 接受日期:2007-05-17

基金项目:国家自然科学基金项目(30570349), 中国科学院知识创新工程交叉方向性项目(KSCX2-SW-133), 中国科学院华南植物园启动基金, 广东省仪器测试基金项目资助

* 通讯作者 Corresponding author

that tree ring chemistry of Masson pine could provide information concerning historical changes of heavy metals in soil and atmosphere in the Delta.

Key words: Dendrochemistry; Dinghushan; Xiqiaoshan; *Pinus massoniana*; Heavy metals

改革开放以来,珠江三角洲凭借区位优势和政策优惠,经济飞速发展,在广东乃至全国经济改革和城市化进程方面都扮演着示范和引领角色^[1]。然而,珠江三角洲快速工业化和城市化进程中对能源需求以及消耗的不断增加,导致该区形成了典型的城市群复合污染,给自然生态系统服务功能的维持以及社会、经济的可持续发展带来极大困难和挑战。基于此,以大气污染物排放种类和浓度为主要内容的常规监测体系在地方和国家层面都得到了不断完善和发展,积累了丰厚的资料。重金属污染的监测在近年来也开始实施,然而,由于受监测手段和技术水平限制,区域性重金属变化的长期连续资料在许多地方仍十分匮乏。

近年来,利用植物组织化学分析结果来诊断环境污染和监测环境变化已被诸多生态学家和环境学者广泛采用。树木是人类生态环境的重要组成部分,树木的生长和它所处的土壤、水分、气候和生物环境密切相关,不同年代生长的年轮真实地记录了外界的环境信息。国外学者利用树木年轮元素含量来研究环境污染已经开展了很多工作^[2-10]。国内学者自 20 世纪 90 年代开始研究树木年轮与环境的关系,也取得一些研究成果^[11-17]。随着实验手段和分析技术的完善和发展,树木年轮化学分析(Dendroanalysis 或 Dendrochemistry)已成为重建环境污染历史的重要工具之一。针叶树种,尤其是松类,因分布广泛,轮形清晰,较多地应用于监测大气污染对森林健康影响^[18-20],是开展年轮化学分析的主要材料^[22]。马尾松(*Pinus massoniana* L.)在我国南方分布广泛,生长迅速,对大气污染,尤其是对酸沉降污染比较敏感。研究表明,珠江三角洲马尾松木质部 K、Al、Ca、Mg 等元素含量的历史变化与该地区酸雨密切相关^[8],表明马尾松年轮能精确记录环境变化的信息。本研究以珠江三角洲肇庆鼎湖山(相对清洁区)和南海西樵山(污染区)马尾松为对象,采用年轮化学分析手段探讨 6 种重金属(Cu、Zn、Ni、Cd、Cr 和 Pb)含量在年轮中的年代变化格局,为利用年轮化学分析结果重建区域环境污染历史提供生物学途径。

1 研究地概况

马尾松树轮分别采自肇庆鼎湖山自然保护区和南海西樵山自然保护区海拔相近的针阔混交林。鼎湖山自然保护区(112°34'E, 23°10'N)地处肇庆市,距广州 86 km, 大气降水 pH 值在 4.35–5.65 间, 平均值 4.90, 酸雨频率在 62.7% 以上^[23], 马尾松样树采自五棵松针阔混交林。西樵山自然保护区(112°56'E, 23°55'N)距广州市 45 km, 地处佛山市南海区, 为珠江三角洲酸沉降比较严重地区, 该地区最近 15 a 来大气环境质量呈持续恶化趋势^[24], 供试马尾松采自西樵山射击场附近针阔混交林。

2 研究方法

为使分析用样本在整个区域具有代表性,采样前分别对样地进行勘查,选择山脊上对生境变化敏感的林缘木作为样本。所选样本均要求健康、成熟、优势木。样本与样本间相距 100 m 以上,为避免人为干扰影响,所有样本均尽量在远离道路处采集。2002 年底分别在每个样地选择 5 株样本,整株伐倒后,在基部截取约 20 cm 厚圆盘,在圆盘非工作面上标明采集地点、采集时间、方位、树木生长状况、生长环境等,运回实验室。同时采集样本根部周围 0–20 cm 深土壤,带回实验室,风干,磨碎,供化学分析用。

树轮样本经风干,磨平,抛光后,用 Windendro 年轮扫描系统定年。定年后沿心材到边材方向以 5 个生长轮为一个时间段,用电动微雕刀小心将 5 a 形成的木质部剔取下来。每次剔取后微雕刀用 10% HNO₃ 和双氧水逐次清洗。木质部样品在 70℃ 烘干到恒重,称样(精确到 0.0001 g)到聚四氟乙烯杯(Teflon),加入 10 ml 纯 HNO₃, 放入奥地利产 Multiwave 3000 微波消解系统中消解。消解过程自动结束后,将冷却消解溶液转入 50 ml 容量瓶中,用去离子水反复洗涤消解管,定容。用美国 Perkin 公司产 ICP(Optima 2000) 测定溶液中 Cu、Zn、Ni、Cd、Cr 和 Pb 含量。测定过程中用地矿部物化探研究所提供的

国家一级标准物质杨树叶(GBV07604-GSV-3)进行实验质量控制。

土壤用氢氟酸、高氯酸和稀硝酸消解、定容后,用 ICP 测定 6 种重金属元素含量。

3 结果和分析

3.1 根部表层土壤重金属含量

表 1 为两地马尾松根部表层土壤 6 种重金属平均含量。鼎湖山 Ni 和 Cd 含量显著高于西樵山, Cu 和 Pb 含量则显著低于西樵山。西樵山林地马尾松根部土壤中 Pb 含量为 $77.42\text{--}112.81 \text{ mg kg}^{-1}$, 其平均值是鼎湖山马尾松根部表层土壤平均值的 7.3 倍; 西樵山马尾松根部土壤中 Cu 平均含量比鼎湖山高出近 4 倍。Zn 和 Cr 在两地马尾松林表土层中的含量则没有统计性差异。比较 6 种重金属在广东省表层土壤中的自然背景值 (Cu: 9.30 mg kg^{-1} ; Zn: 44.70 mg kg^{-1} ; Ni: 18.60 mg kg^{-1} ; Cd: 0.033 mg kg^{-1} ; Cr: 37.5 mg kg^{-1} ; Pb: 24.21 mg kg^{-1})^[25]发现, 西樵山马尾松根部土壤中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 含量分别超出了它们在广东省自然背景值的 3.8、1.5、5.7 和 4.1 倍, 暗示森林土壤重金属有较大的外来输入源。由于西樵山下即为佛山市工业区, 区内布满石油、化工、冶金和建材等生产企业, 企业排放的污染物经过大气干湿沉降后输入到土壤中, 是造成西樵山土壤重金属含量超过自然背景值的最可能原因。鼎湖山马尾松根部表层土壤 6 种重金属平均含量除 Cd 外, 其余 5 种重金属含量均未超出它们在广东省表层土壤的环境背景值, 表明鼎湖山马尾松林所接受的外来重金属沉降水平要远低于西樵山。但鼎湖山马尾松林地土壤中 Cd 平均含量远超出西樵山林地土壤 Cd 平均含量, 是广东省土壤自然背景值的 10 余倍, 高含量的 Cd 是采样的偶然性, 还是该地区周边可能存在 Cd 排放源造成, 应进一步研究。

3.2 马尾松木质部重金属含量变化趋势

通过精确定年, 鼎湖山 5 株马尾松年龄为 48–60 a, 最大生长年限为 1943–2002; 西樵山 5 株马尾松年龄为 44–49 a, 最大生长年限 1954–2002。图 1 是两地马尾松木质部 6 种重金属含量随时间的变化趋势。两地马尾松木质部中 Cu 含量表现出从心材到边材的相同变化规律, 在 1990 年前形成的木质部中含量持续上升, 到 1990 年达最大, 在随后的 15 a 内两地 Cu 含量接近且下降。两地木质部中 Cu 最高含量都出现在 1985–1990 期间形成的木质部中。从马尾松整个木质部来看, 鼎湖山马尾松木质部 Cu 含量介于 $0.28\pm0.03\text{--}1.20\pm0.65 \text{ mg kg}^{-1}$ 间, 而西樵山在 $0.36\pm0.05\text{--}1.39\pm0.34 \text{ mg kg}^{-1}$ 间。两地马尾松木质部 Cu 含量相差最大的时期是 1971–1985 年的 15 a, 鼎湖山马尾松中 Cu 含量上升最快时段是 1976–1985 年间, 而西樵山是 1981–1990 年间。

Zn 含量在马尾松木质部中的年代变化格局存在着地域的差异性, 但最低含量都出现在最早形成的木质部中。鼎湖山马尾松木质部中 Zn 含量随时间推移呈现上升–下降–上升的变化趋势, 含量最大的时期分别出现在 1956–1960 年和 1991–1995 年的两个时期, 在经历两个高峰后含量均有所下降。整个木质部 Zn 含量范围在 $5.50\pm1.67\text{--}21.30\pm12.99 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间。与鼎湖山不同的是, 西樵山马尾松木质部 Zn 含量存在着明显的从木质部髓心到边材的升高趋势, 上升最快的时期是 1980–1990 年的 10 a, 其含量范围在 $3.93\pm1.48\text{--}12.52\pm1.56 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间。在相同历史时期形成的木质部中, 鼎湖山的 Zn 含量高于西樵山, 两地相差最大的时段是在 1951–1955 年, 鼎湖山是西樵山的 3.4 倍。随时间推移, 鼎湖山马尾松木质部中 Zn 与西樵山的差距逐渐缩小, 到 1986–1990 年间, 两地的 Zn 含量接近。

Ni 在两地马尾松木质部中随时间变化的趋势存在不同。鼎湖山马尾松木质部中的 Ni 含量从

表 1 鼎湖山和西樵山马尾松根部土壤($0\text{--}20 \text{ cm}$)重金属平均含量 (mg kg^{-1})

Table 1 Contents of 6 heavy metals in the soils ($0\text{--}20 \text{ cm}$ depth) around the trees from Dinghushan and Xiqiaoshan (mg kg^{-1})

	Cu	Zn	Ni	Cd	Cr	Pb
鼎湖山 Dinghushan	$8.96\pm1.68\text{b}^*$	35.99 ± 20.34	$12.49\pm3.26\text{a}$	$0.55\pm0.12\text{a}$	9.13 ± 3.20	$13.49\pm8.27\text{b}$
西樵山 Xiqiaoshan	$35.73\pm10.61\text{a}$	67.97 ± 32.56	$4.33\pm0.82\text{b}$	$0.19\pm0.14\text{b}$	10.18 ± 7.52	$98.95\pm14.98\text{a}$

同一列数据后不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。Values within each column followed by different letter are significant difference at $P<0.05$ level. * 平均值±标准误差 Mean±SE

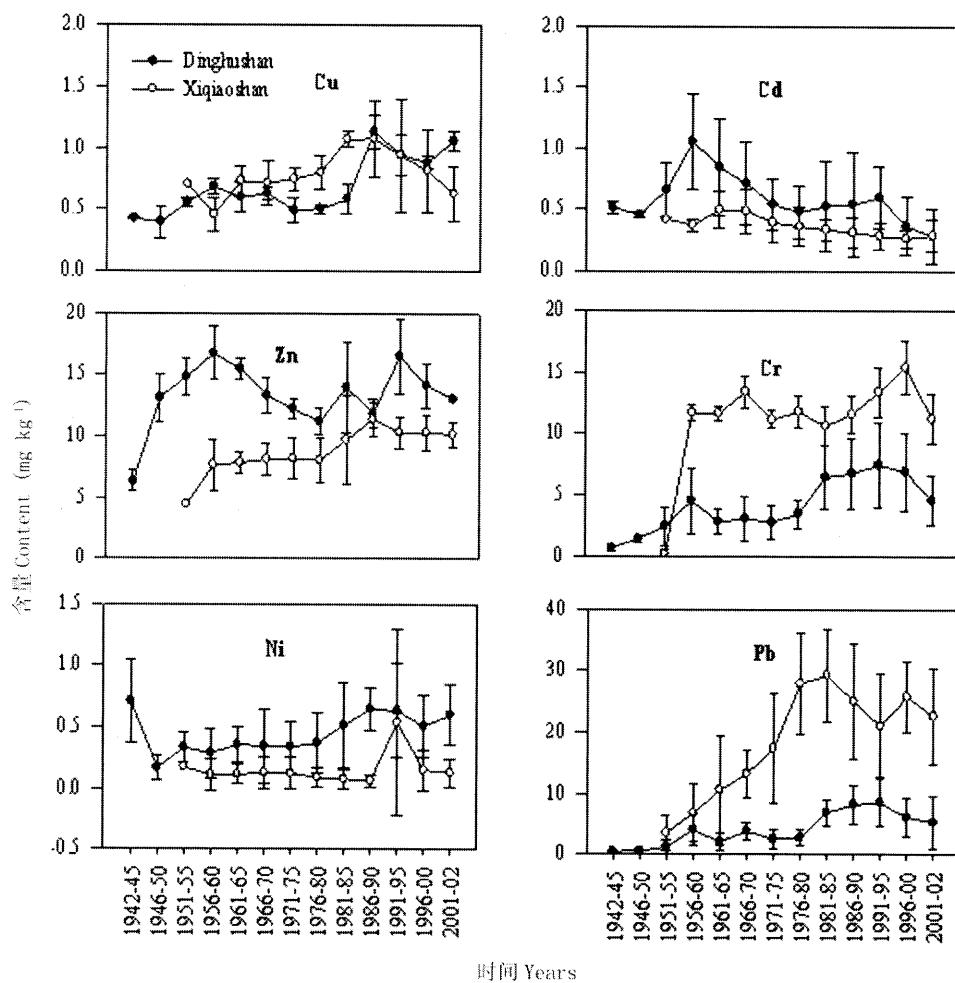


图 1 鼎湖山和西樵山马尾松木质部中 6 种重金属含量随时间变化趋势

Fig. 1 The contents of the 6 metals in the rings of masson pine from Dinghushan and Xiqiaoshan

1946—1950 年时段一直保持着缓慢上升趋势，最高含量出现在最近形成的生长轮中；西樵山马尾松中 Ni 含量则没有明显上升趋势，最高含量仅出现在 1991—1995 年的木质部中。在整个生长时段内，相同年份形成的木质部 Ni 含量均呈现鼎湖山 (0.11 ± 0.07 — 0.93 ± 0.19 mg kg⁻¹) 大于西樵山 (0.04 ± 0.02 — 1.22 ± 0.09 mg kg⁻¹) 的特征。

Cd 含量在两地马尾松木质部中的变化趋势与其它重金属不同，从髓心到边材缓慢下降，越晚形成的木质部中 Cd 含量越低。在相同时期内，鼎湖山马尾松木质部 Cd 含量高于西樵山，揭示两地环境中马尾松可吸收 Cd 源存在着差异。

Cr 含量在两地马尾松木质部中都随时间推移而上升，除 1951—1955 年外，相同时段形成的木质部中，西樵山马尾松 Cr 含量 (0.14 ± 0.11 — 18.08 ± 3.88 mg kg⁻¹) 远远高出鼎湖山马尾松 Cr 含量 (0.61 ± 0.19 — $9.78 \pm$

7.14 mg kg⁻¹)，在 1955 年后的 9 个时段中，西樵山马尾松 Cr 含量分别是鼎湖山的 2.6、4.1、4.4、4.0、3.4、1.6、1.7、1.8 和 2.2 倍。尽管两地年轮中 Cr 最高含量都出现在最后形成的生长年轮中，但西樵山马尾松木质部 Cr 含量的上升速度非常快，尤其在 1985—2000 年期间，而鼎湖山 Cr 含量上升缓慢。

Pb 含量在两地马尾松木质部中的变化模式相同，随时间推移出现持续上升，含量最低的部位是树木髓心。自 20 世纪 70 年代后，西樵山马尾松木质部 Pb 含量持续攀升，木质部中 Pb 含量 (10.58 — 29.23 mg kg⁻¹) 远高于鼎湖山 (2.12 — 8.57 mg kg⁻¹)。相同时段内形成的木质部中，西樵山是鼎湖山的 3—5 倍。从整个生长年限看，西樵山马尾松木质部 Pb 含量变化可划分为 3 个明显阶段：1965 年前，Pb 含量低于 10.0 mg kg⁻¹；1965—1975 年，含量上升到 10 — 20 mg kg⁻¹；1975 年以后，是上升最快的时段，Pb 在

20.0 mg kg⁻¹以上。鼎湖山马尾松木质部 Pb 含量在整个生长期均处于 10.0 mg kg⁻¹以下。

4 讨论

相同地理区域内土壤重金属含量的差异指示了重金属沉降量和输入源的不同。研究表明,工业污染物排放导致的大气重金属沉降量增加可以引发森林表层土壤重金属的累积^[26]。近 30 a 来,珠江三角洲的城市化和工业化使土壤重金属含量不断增大^[27],近期研究表明,珠江三角洲因汽车尾气排放造成的大气 Pb 污染严重。以佛山为例,飞尘中 Pb 含量高达 0.2%~2.65%,在以燃煤为主要动力的珠江三角洲,燃煤电厂排灰中重金属含量已大大超标^[28]。鼎湖山和西樵山马尾松林表层土壤重金属含量的差异与两地工业发展水平密切相关,鼎湖山地处肇庆市,西樵山地处佛山市,佛山市无论在工业规模和工业污染排放量上均大于肇庆市,以大气 SO₂ 排放量为例,1995 年佛山市排放 SO₂ 10.28 万吨,而肇庆市仅为佛山的十分之一左右^[29]。环境监测同时证实,近 15 a 来佛山市市区大气质量已经呈现了持续恶化的态势^[24],工业废物排放已严重影响了自然生态系统的结构和功能,对当地植被造成了严重危害^[30],导致鼎湖山和西樵山马尾松针叶的 Cu、Cr 和 Pb 等重金属含量已经大大超过了广东省马尾松针叶重金属含量的自然背景值^[31~32]。

植物能通过根系从土壤溶液中吸收金属,也可通过叶片气孔和树皮皮孔吸收金属。树木年轮的金属含量与树木生长环境高度相关,不同生长期形成的年轮中重金属含量反映了环境污染的变化^[5,33~34],可用于评估森林受重金属污染程度和外界环境重金属沉降的历史变化。经历了快速工业化和城市化发展的珠江三角洲是开展树木年轮化学研究的典型地域。由于逐个生长年轮中化学元素含量受木质阳离子束缚力、边材向心材传送效率和土壤理化性质的影响^[35],在边材占多数的树种中,以多个年轮为一个分析时段所得到的元素含量可能更有说服力^[36],为了将金属元素在年轮中横向迁移引起的含量不确定性降低,以 5 个生长年轮作为一个分析时段足以说明金属在年轮中的真实变化情况^[37]。

在没有外源输入的自然条件下,大多数树种木质部中的阳离子含量存在随树龄增加而降低的自

然趋势^[38]。西樵山和鼎湖山马尾松木质部中 Cu、Zn、Ni、Cr 和 Pb 含量随时间推移出现的升高趋势的可能原因是:1) 酸沉降引起土壤酸化,降低土壤 pH 值,提高了土壤重金属可溶性,使重金属代替土壤营养元素(如 Ca、Mn)从根系进入植物体内,如土壤酸化后,Pb 比 Ca 更容易被植物吸收利用^[39]。监测资料表明,近 20 a 广东省降水 pH 值不断下降,珠江三角洲森林土壤可溶性 Al 含量持续上升^[40]。两地马尾松木质部中重金属含量的变化趋势可能与土壤酸化有关;2) 大气重金属沉降量的增加导致重金属通过针叶气孔进入到植物体内的数量增加,同时必然造成土壤重金属的累积,加大根系的吸收量。如果仅从树木本身生理特性来分析,按照阳离子在树木中的自然分布属性,在离髓心越远的部位,其含量应越低。Cd 和 Pb 在树木年轮中很难发生迁移,Zn 和 Cr 虽然具有轻微迁移性^[38],但是 5 个生长轮为一个分析时段的采用,降低了这种迁移对分析结果的影响。由此推断,外界环境中可供马尾松吸收利用的重金属量的增加是导致马尾松木质部重金属含量上升格局形成的主要外在因子。两地马尾松木质部中 Cd 含量在年轮中随时间推移呈下降的趋势,其可能原因是在没有外界 Cd 输入的情况下,随着土壤中可供植物吸收的 Cd 不断减少,年轮中 Cd 含量自然下降。6 种重金属含量在马尾松木质部中的年代变化格局指示了珠江三角洲环境中重金属污染的变化历史。

通过树木年轮化学分析结果来反映环境污染变化时,除考虑不同时期重金属的植物可利用量变化外,还必须从树木对不同元素的富集能力(以富集系数表示)来探讨不同金属在年轮中的分布格局。相同时期形成的木质部中,鼎湖山(相对清洁区) Zn、Ni 和 Cd 含量高于西樵山(污染区),Cr 和 Pb 则显著低于西樵山,其原因可以从它们在马尾松木质部中的富集系数(木质部中某元素含量与表层土壤中该元素含量的比值)来阐释。图 2 列出了 6 种重金属在两地马尾松木质部中的富集系数,发现两地马尾松对不同重金属表现出不同的富集特征,除 Cd 和 Pb 外,Cu、Zn、Ni 和 Cr 在两地马尾松木质部中的富集系数呈现显著的差异性。对于 Cu、Zn 和 Ni 而言,由于它们在鼎湖山的富集系数显著大于西樵山,导致了在相同时期形成的马尾松木质部中其含量高于西樵山(图 1)。Cd 在两地马尾松木质部的富

集系数没有显著差异,但由于 Cd 在两地都具有较高的富集系数(图 2),在土壤表层中比 Cu、Zn、Pb 有更大的移动性,因而使得 Cd 能更容易被植物根系吸收^[4],在鼎湖山土壤 Cd 含量高于西樵山的条件下,相同时期鼎湖山马尾松木质部中 Cd 含量自然大于西樵山(图 1)。Cr 含量在两地土壤没有显著差异,虽然鼎湖山 Cr 的富集系数显著大于西樵山(表 1,图 2),但 Cr 在两地马尾松木质部中仍表现出西樵山远远大于鼎湖山的特征,可能原因只能从西樵山比鼎湖山有更大的 Cr 排放源来解释。两地 Pb 的富集系数相近,外来 Pb 排放输入也是造成西樵山马尾松木质部 Pb 含量远大于鼎湖山的主要原因。

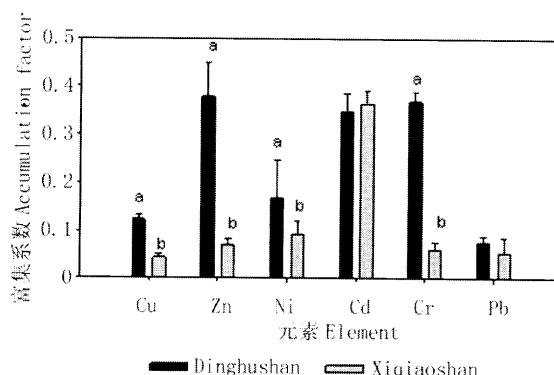


图 2 重金属在鼎湖山和西樵山马尾松木质部中的富集系数
Fig. 2 Accumulation factors of the heavy metals in the masson pine from Dinghushan and Xiqiaoshan

对西樵山和鼎湖山两地不同时期生长年轮中重金属含量的相关分析表明(相关表略),鼎湖山马尾松木质部中 Cu 与 Zn、Cr、Pb、Ni, Zn 与 Cd、Cr、Cr 与 Pb、Ni, Pb 与 Ni 浓度之间呈现显著的正相关性。西樵山马尾松木质部中 Cu 与 Zn、Ni, Zn 与 Cd、Cr、Pb, Cd 与 Pb 含量呈现显著正相关性。这种相关性对必需元素而言(Cu 和 Zn),是元素对细胞的结构与功能的作用所引起的,对非必需元素(Ni、Cr、Pb)而言,则可以解释为受共同的环境因子所影响(如环境中这些重金属存在着相同的排放源),说明引起两地马尾松木质部重金属含量变化的外因是相同的,环境中植物可利用重金属量的变化记录在树木的木质部中。因此,利用马尾松年轮化学分析结果来追踪环境重金属的历史变化,为重建区域环境污染历史提供了生物学途径。在明确污染元素总量随时间变化的基础上,对污染元素进行源解析,将是未来年轮化学研究的方向之一。

参考文献

- Shen J F. Urban and regional development in post-reform China: The case of Zhujiang Delta [J]. Progr Plant, 2002, 57:91–140.
- Eklund M. Cadmium and lead deposition around a Swedish battery plant as recorded in oak tree rings [J]. J Environ Qual, 1995, 24: 126–131.
- Hagemeyer J, Lohrie K. Distribution of Cd and Zn in annual xylem rings of young spruce trees (*Picea abies* (L.) Karst) grown in contaminated soil [J]. Trees, 1995, 9:195–199.
- Hagemeyer J, Weinand T. Radial distribution of Pb in stems of young Norway spruce trees grown in Pb-contaminated soil [J]. Tree Physiol, 1996, 16:591–594.
- Watmough S A. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis [J]. Environ Pollut, 1999, 106:391–403.
- Watmough S A, Hutchinson T C. Changes in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years [J]. Environ Pollut, 1999, 104:79–88.
- Watmough S A, Hutchinson T C. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England [J]. Sci Total Environ, 2002, 293:85–96.
- Hou A M(侯爱敏), Peng S L(彭少麟), Zhou G Y(周国逸). Concentrations and correlation of eight important elements in the annual rings of *Pinus massoniana* in Dinghushan [J]. Chin J Ecol (生态学杂志), 2002, 21(1):6–9. (in Chinese)
- David J, Bellis K, Satake M N, et al. Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 50-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan [J]. Sci Total Environ, 2002, 295:91–100.
- Kagawa A, Aoki T, Okada N, et al. Tree-Ring Strontium-90 and Cesium-137 as potential indicators of radioactive pollution [J]. J Environ Qual, 2002, 31:2001–2007.
- Qian J L, Ke S Z, Huang J S, et al. Correlation between chemical elements in tree rings and soils [J]. Pedosphere, 1993, 3(4):309–319.
- Ke S Z, Qian J L, Zhu Y X, et al. Study on mode of correlation between chemical element contents in tree rings and soils near tree roots [J]. Pedosphere, 1994, 4(1):19–21.
- Huang H Y(黄会), Jiang D M(蒋德明), Lin Z Q(林治庆). Study on the relation of tree-ring Cd-content with environmental pollution [J]. Chin Environ Sci (中国环境科学), 1993, 13(1): 11–16. (in Chinese)
- Jiang G M(蒋高明). The application of *Pinus tabulaeformis* tree rings in revealing the pollution history of Chengde City [J]. Acta Phytocen Sin (植物生态学报), 1994, 18 (4):314–321. (in Chinese)
- Yu B (喻斌), Huang H Y (黄会). Variation of tree-ring in urban environment and its relation to industrial development [J]. Chin J Appl Ecol (应用生态学报), 1994, 5(11):72–77. (in Chinese)
- Nie R L(聂瑞丽), Luo H J(罗海江), Zhao C Y(赵承义), et al.

- Tree ring analysis of the dynamic variation of air pollution in Beijing [J]. Environ Monit Chin (中国环境监测), 2001, 17(4): 20–24. (in Chinese)
- [17] Wu Z M(吴泽民), Gao J(高建), Huang C L(黄成林), et al. Dynamic characters of sulphur and heavy metals concentrations in *Pinus taiwanensis* growth rings [J]. Chin J Appl Ecol(应用生态学报), 2005, 16(1):820–824. (in Chinese)
- [18] Ewa U, Kurczyńska W D, Wielaw W. The influence of air pollutants on needles and stems of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees [J]. Environ Pollut, 1997, 98:325–334.
- [19] Giertych M J, Temmerman L O D, Rachwol L. Distribution of elements along the length of Scots pine needles in a heavily polluted and a control environment [J]. Tree Physiol, 1997, 17:697–703.
- [20] Kurczynska E U, Dmochowski W, Wloch W, et al. The influence of air pollutants on needle and stems of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees [J]. Environ Pollut, 1997, 98:325–334.
- [21] Yilmaz S, Zengin M. Monitoring environmental pollution in Erzurum by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles [J]. Environ Internat, 2004, 29:1041–1047.
- [22] Berger T W, KÖllensperger G, Wimmer R. Plant-soil feedback in spruce (*Picea abies*) and mixed spruce-beech (*Fagus sylvatica*) stands as indicated by dendrochemistry [J]. Plant Soil, 2004, 264: 69–83.
- [23] Liu J X (刘菊秀), Zhang D Q (张德强), Zhou G Y(周国逸), et al. Preliminary study on the chemical properties of bulk precipitation, through fall, stem flow and surface water in major forest types at Dinghushan under acid deposition [J]. Chin J Appl Ecol (应用生态学报), 2003, 14(8):1223–1228. (in Chinese)
- [24] Guang G C(关共湊). The present situation of acid precipitation in Foshan City and its prevention [J]. J Foshan Univ (Nat Sci) (佛山科学技术学院学报: 自然科学版), 2001, 19(1):45–48. (in Chinese)
- [25] Li J(李健), Zheng C J(郑春江). Handbook of Data for Environmental Background Values [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1989:200–216.(in Chinese)
- [26] Pichtel J, Sawyerr H T, Krystyna C. Spatial and temporal distribution of metals in soils in Warsaw, Poland [J]. Environ Pollut, 1997, 98(2):169–174.
- [27] Wong S C, Li X D, Zhang G, et al. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China [J]. Environ Pollut, 2002, 119:33–44.
- [28] Zhu B Q, Chen Y W, Peng J H. Pb isotopic geochemistry of urban environment in Pearl River Delta [J]. Appl Geochem, 2001, 16 (4):409–417.
- [29] Guangdong Statistical Bureau (广东省统计局). Guangdong Sta-
- tistical Yearbook [M]. Beijing: Chinese Statistical Press, 1996: 151–152. (in Chinese)
- [30] Wen D Z(温达志), Kuang Y W(旷远文), Liu S Z(刘世忠), et al. Vegetation damage by long-term air pollution at a rural site in the Pearl River Delta in South China [J]. J Trop Subtrop Bot (热带亚热带植物学报), 2003, 11(4):386–392. (in Chinese)
- [31] Kuang Y W(旷远文), Wen D Z(温达志), Zhou G Y(周国逸), et al. Distribution of elements along the length of different-aged needles of *Pinus massoniana* (L.) at Dinghushan [J]. Acta Phytocor Sin(植物生态学报), 2006, 30(1):33–39. (in Chinese)
- [32] Kuang Y W, Wen D Z, Zhou G Y, et al. Needle age and regions within needles determine the distribution of elements in needles of *Pinus massoniana* (Lamb.) [J]. Environ Pollut, 2007, 45:146–153.
- [33] Marcantonio F, Flowers G, Thien L, et al. Lead isotopes in tree-rings: Chronology of pollution in Bayou Trepagnier, Louisiana [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32:2371–2376.
- [34] Anderson S, Chappelka A H, Flynn K M, et al. Lead accumulation in *Quercus nigra* and *Q. velutina* near smelting facilities in Alabama, USA [J]. Water Air Soil Pollut, 2000, 118:1–11.
- [35] Wimmer R, McLaughlin S B. Possible relationships between chemistry and mechanical properties in the microstructure of red spruce xylem [C] // Dean J S, Meke D M, Swetnam T W. Tree Rings, Environment and Humanity. Tuscon: Radiocarbon, 1996: 659–668.
- [36] Smith K T, Shortle W C. Tree biology and dendrochemistry [C]// Dean J S, Meko D M, Swetnam T W. Tree Rings, Environment and Humanity. Tuscon: Radiocarbon, 1996:629–635.
- [37] Bondietti E A, Momoshima N, Shortle W C, et al. A historical perspective on divalent cation trends in red spruce and the hypothetical relationship to acidic deposition [J]. Can J For Res, 1990, 20:1850–1858.
- [38] Prohaska T, Stadlbauer C, Wimmer R, et al. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS [J]. Sci Total Environ, 1998, 219:29–39.
- [39] Bittel J, Miller R J. Lead, cadmium, and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite, and kaolinite [J]. J Environ Qual, 1974, 3:250–253.
- [40] Liu J X (刘菊秀), Zhou G Y(周国逸). Effects of cumulative acidification of soil on element transfer in *Pinus massoniana* Lamb. forest at Dinghushan [J]. J Zhejiang Univ (Agri Life Sci) (浙江大学学报: 农业与生命科学版), 2005, 31(4):381–391.(in Chinese)
- [41] Watmough S A, Dickinson N M. Dispersal and mobility of heavy metals in relation to tree survival in an aerially contaminated wood land soil [J]. Environ Pollut, 1995, 90:135–142.