

长江悬浮颗粒物中稳定碳、氮同位素的 季节分布*

吴莹 张经 张再峰[†] 任景玲^{††} 曹建平^{†††}

(华东师范大学河口海岸国家重点实验室 上海 200062)

[†](南通环境保护研究所 南通 226006)

^{††}(青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

^{†††}(江南大学工业生物技术教育部重点实验室 无锡 214151)

提要 在长江南通市区段国控断面(李港对照断面)上自 1996—1999 年每两个月定期采样,测定悬浮颗粒物的碳、氮同位素及其相关参数。研究发现:稳定碳同位素值分布区域在 $-23.6‰$ — $-27.1‰$ 之间;稳定氮同位素多分布在 $1.4‰$ — $5.9‰$ 。两者的季节变化趋势与陆源输入和现场浮游植物的组成和生长状况有关。 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N 比值均不能严格体现物源影响,受到水体中有机质的转化和微生物活动的影响而被改造。借助简单模式,获得估算的陆源贡献随季节变化的规律,并证实在 1998 年夏长江南通的陆源输入有明显的增大,与 1998 年长江大洪水事件吻合。

关键词 碳同位素,氮同位素,悬浮颗粒物,长江

中图分类号 P593

根据不同物质来源的有机质中稳定碳、氮同位素的成分存在的明显差别,可对有机质的物源进行判别(Cifuentes *et al.*, 1988; Goering *et al.*, 1990)。虽然稳定同位素在物理混合中呈现保守行为,然而其成分仍然不可避免地受到生物地球化学过程的改造,例如营养盐的选择性吸收、硝化和反硝化作用和微生物的代谢等(Montoya *et al.*, 1992; Sachs *et al.*, 1999)。因此在使用稳定同位素技术示踪物源时,必须小心谨慎。

长江作为我国第一大河口,其物质输送对东海近岸的生态系统的影响举足轻重(沈焕庭等, 2000; 刘兴泉, 2001),已有不少的工作利用碳同位素进行物源示踪研究,获得了一系列的认识(施光春, 1993; 吴莹等, 2000)。然而对有机质在长江的季节输送的变化规律还知之甚少,有必要结合氮同位素指标,实行季节变化的跟踪,从而深入细致地认识长江物质输送的变化规律及其控制因素。

1 材料与方法

自 1996—1999 年在长江南通市区段国控断面(李港对照断面)上每两个月定期采样。

* 国家重点基础研究专项经费资助项目, G1999043705 号; 国家杰出青年科学基金, 49525609 号; 国家自然科学基金, 40006008 号。吴莹, 女, 出生于 1971 年 5 月, 副教授, E-mail: wuying@sklec.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2001-08-22, 收修改稿日期: 2002-03-05

三个采样点在垂直于江水流向的断面上, A 站位距南岸 500m, B 站位距南岸 1200m, C 站位距南岸 2000m(图 1)。同时采集了排污点样品作为对照。表层水样采集后立即处理, 营养盐用 0.45 μ m 醋酸纤维膜过滤, 滤液酸化保存; 有机质同位素样品用经 500 $^{\circ}$ C 预燃烧过的 0.7 μ m WhatmanGF/F 玻璃纤维膜过滤, 样品在- 20 $^{\circ}$ C 保存。

营养盐分析方法如下: 硝酸氮采用镉-铜柱还原法; 氨氮采用次溴酸钠氧化法, 分析偏差均小于 10% (国家海洋局, 1991)。

有机质样品经无机酸淋洗对无机碳进行清除, 然后在 Carlo-Erba 元素分析仪上测定 POC/PN 含量; 同位素的测定在 Finnigan MAT 公司 DELTA^{plus}/XL 型稳定同位素比值质谱计上进行, 碳、氮

同位素分别以 PDB 国际标准和大气氮为参考标准, 实验室的测定精度是 $\pm 0.2 \times 10^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 长江悬浮颗粒物有机质的稳定碳同位素分布特征

图 2a 显示了长江悬浮颗粒物有机质的稳定碳同位素的季节变化。在多数时间序列点上, A、B 和 C 站的稳定碳同位素的分布比较接近, 不存在明显的差别。然而冬季样品(97.1, 97.3 和 98.1)较其他时间点, 三站之间有明显的差值, 估计与冬季长江径流变小, 局部不确定点源影响的结果。为讨论方便, 取三站的平均值作以下进一步的分析和讨论。从该次调查来看, 稳定碳同位素值变动幅度不大, 其分布区域在- 23.6‰— 27.1‰, 此测定结果与以往长江口调查结果相似(Milliman *et al*, 1984; 吴莹等, 2000), 体现了在该区域陆源有机质和水生植物输入贡献的混合。

有机质的稳定碳同位素分布还呈现季节变化: 冬季(以 1 月的样本为代表), $\delta^{13}\text{C}$ 值较负, 大约在- 25‰— 27‰, 随着春季(以 3 月和 5 月的样本为例)的到来, $\delta^{13}\text{C}$ 值开始增大, 在整个夏季(以 7 月和 9 月的样本为代表)直至秋末(以 11 月的样本为例), $\delta^{13}\text{C}$ 值变动不大, 在- 24‰— 25‰之间变动。从 1997—1999 年的波动来分析, 基本符合上述特征。但是 1998 年 5 月的碳同位素值较 1998 年 3 月和 7 月的值更轻一些。据大通站水文观测资料分析得到: 1998 年 5 月的月平均输沙率较往年同期要高, 表明了长江上中游的陆源输入在 1998 年 5 月有明显增量。

冬季较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布主要归因于陆源输入的贡献, 与之相应的 C/N 比值也大多于

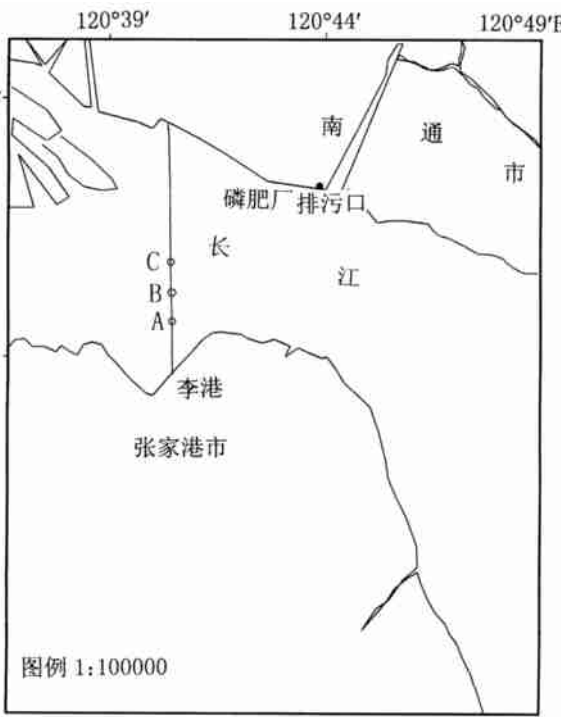


图 1 长江南通市段国控断面采样站位图

Fig. 1 Location map of the study area and sampling sites

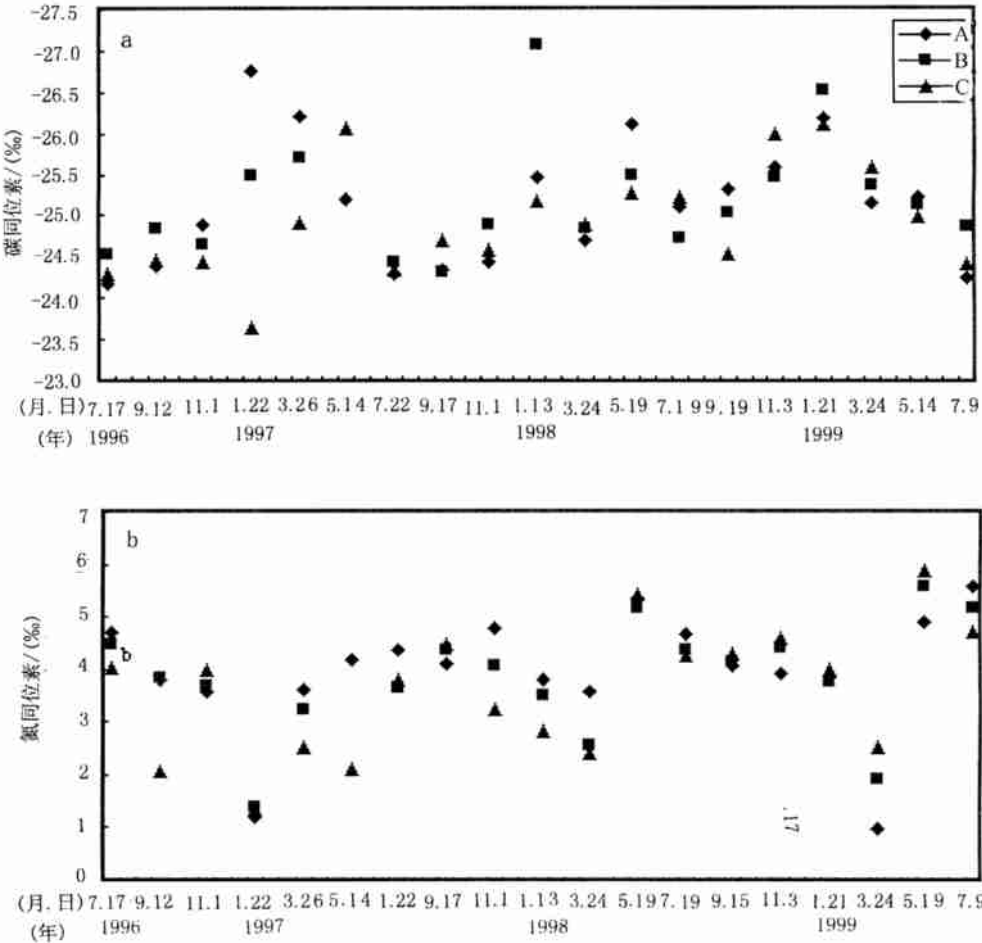


图 2 长江南通悬颗粒物有机质中碳、氮同位素的季节变化(◆为 A 站;■为 B 站;▲为 C 站)
Fig.2 Seasonal variations in stable carbon and nitrogen isotope of FOM in the Changjiang, Nantong

11, 与文献报告的陆源输入特征吻合(Checkley *et al* , 1985)(图 4a)。尽管冬季长江径流有明显的降低, 但是陆源有机质在悬浮颗粒物中占明显优势, 故颗粒物有机质的碳同位素主要体现陆源贡献的特征。随着水温的回升, 水生生物的生长进入旺季, 从而使得 $\delta^{13}\text{C}$ 值在春季明显增大, 水生生物在利用水中溶解无机碳进行光合作用时的同位素分馏效应, 使得水生生物的碳同位素组成会偏重。 $\delta^{13}\text{C}$ 值的极大值多分布在夏秋季节, 与此阶段的高生物量和高生产率有关, 此时水生生物的有机质贡献可能会大于陆源输入。另外长江水体中浮游生物的组成变化也将一定程度地影响颗粒有机质碳同位素的分布, 研究表明在 5 月水体中以绿藻和硅藻为优势种, 而到了 7 月则主要以硅藻为主, 河口区不同物种的生产率和生物量已被证实可影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布(Cifuentes *et al* , 1988; Li *et al* , 1996)。

2.2 长江悬颗粒物有机质的稳定氮同位素分布特征

正如图 2b 所示, $\delta^{15}\text{N}$ 在 A、B 和 C 站之间的差别更小, 稳定氮同位素多分布在

1.4 ‰— 5.9 ‰, 与其他一些河口的氮同位素接近(表 1)。季节波动的特征是冬季或早春存在 $\delta^{15}\text{N}$ 的极小值, 往往接近于 1。有研究表明陆源有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 分布多在 2.7 附近 (Peterson *et al*, 1985; Thornton *et al*, 1994)。随着生物活动的繁茂, $\delta^{15}\text{N}$ 的值随之升高, 一般 5 月份存在极大值, 而整个夏秋期间, $\delta^{15}\text{N}$ 显示的是平稳分布, 几乎没有什么波动。

尽管 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以反映不同物源的贡献, 然而无机氮在吸收固定过程中的分馏会反馈到有机质的同位素组成。有研究显示: 在藻类培养中, 加入不同而过量的无机氮, 氮同位素的分馏可达 - 16 ‰— - 7 ‰ (Owers, 1985)。因此, 利用不同类型的无机氮, 会使得有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 存在明显差异。然而长江南通站藻类的生长不存在氮限制问题, NO_3^- 含量常年分布在 20—45 μM , 冬季 NH_4^+ 的浓度 > 5 μM , 仅在夏秋季处于低值 (图 3)。冬季藻类对 NO_3^- 的吸收利用, 使得有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 变轻, 夏秋季则转向 NH_4^+ 和 NO_3^- , 其中 > 80% 的 NH_4^+ 来自水体中营养盐的再生, 而这一过程往往带来富集 ^{15}N 的 NH_4^+ , 从而使得有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 增大。因此 $\delta^{15}\text{N}$ 体现的是物源信息和生物地球化学过程的综合。

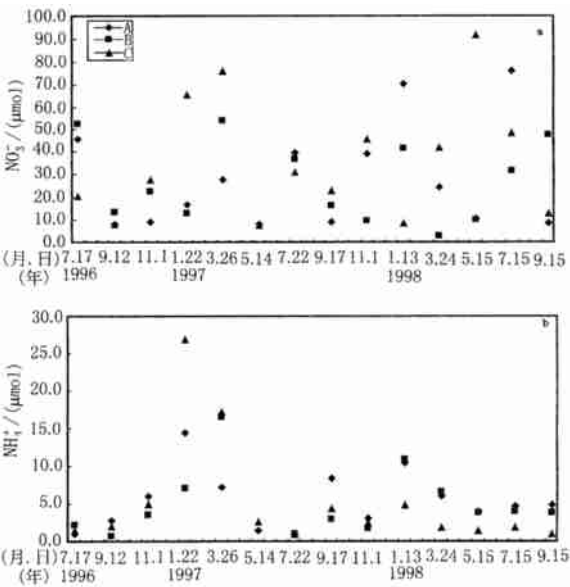


图 3 长江南通水体中溶解态硝酸盐和氨盐的季节变化

Fig.3 Seasonal variations nitrate and ammonia in the Changjiang, Nantong

表 1 世界若干河口区氮同位素的分布

Tab 1 The distribution of nitrogen isotopes in the worldwide estuaries

河 流	样品类型	氮同位素 (‰)	参考文献
Delaware 河口 (美国)	悬浮颗粒物	2.3—7.5	Cifuentes <i>et al</i> , 1988
Tay 河口 (苏格兰)	悬浮颗粒物	0.2—4.0	Thornton <i>et al</i> , 1994
Forth 河口 (苏格兰)	沉积物	5.0—6.2	Graham <i>et al</i> , 2001
Guayas 河口 (南美)	悬浮颗粒物	5.0	Cifuentes <i>et al</i> , 1996
Amazon (南美)	悬浮颗粒物	3.2—6.1	Mayer <i>et al</i> , 1998

2.3 长江悬浮颗粒物有机质的物源分析

为了进一步剖析长江悬浮颗粒物有机质的物源分布, 在图 4 中显示了碳、氮同位素和 C/N 比值及颗粒氮含量的关系。C/N 比值多被用来指示有机质的潜在物源分布, 例如浮游植物的 C/N 比值是 7.7—10.1, 细菌等物质 C/N 比值分布在 2.6—4.3, 高等植物一般拥有很高的 C/N 比值, 可高达 50 以上, 因此通常陆源和海源有机质的 C/N 比值分别是 > 12 和 6—9 (Cifuentes *et al*, 1996)。假如 C/N 比值能严格体现物源影响, 那么碳同位素应与

C/N 比值有比较理想的正相关关系。然而实际结果并非如此(图 4a)。其可能的原因就是水体中有机质的转化和微生物活动,使得 C/N 比值也在此过程中得到改造(升高或降低)(Owens, 1985)。这个趋势在氮同位素和 C/N 比值的图 4b 中也得到了证实,较高的 C/N 比值对应着较高的氮同位素。在氮同位素和颗粒氮含量的关系中(图 4c),由于微生物活动,使得颗粒氮含量降低,而氮同位素值却是增加的(Thornton *et al*, 1994)。

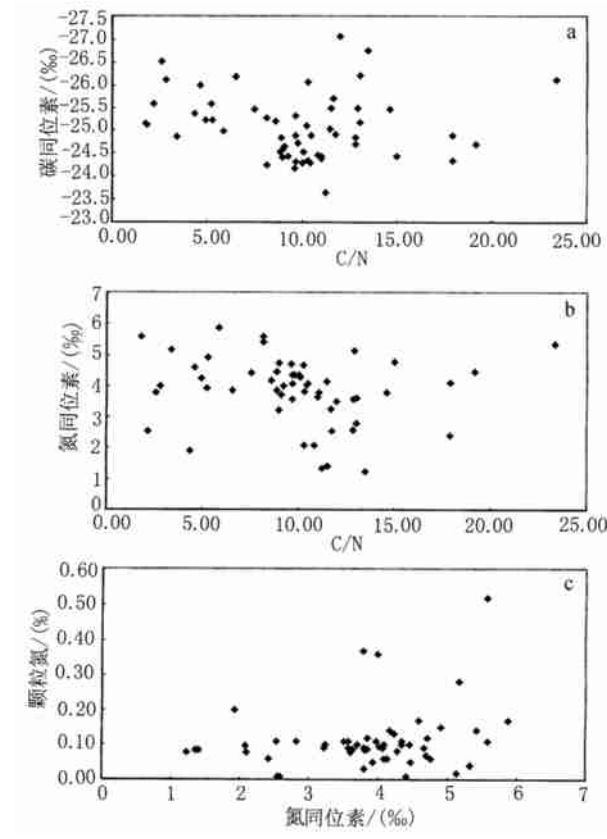


图 4 长江南通颗粒有机质的稳定同位素与 C/N、颗粒氮(%)之间的相关性

Fig. 4 Compositional fields of particulate organic matter based on bivariate plots of isotopic and elemental data. (a) C/N vs carbon isotope; (b) C/N vs nitrogen isotope; and (c) nitrogen isotope vs PN%

从碳、氮同位素分布中很难判别 1998 年夏季的长江洪水事件,然而从 F_t 的变动则清晰指明了在 1998 年夏长江南通的陆源输入有明显的增大(F_t 约为 40%),与长江洪水事件吻合。

3 结论

3.1 长江南通 A、B 和 C 站的碳、氮同位素的季节变化的规律相近,其分布范围是:稳定碳同位素值变动幅度不大,其分布区域在 - 23.6‰ — 27.1‰; 稳定氮同位素多分布在 1.4‰ — 5.9‰。两者的季节变化趋势与陆源输入和现场浮游植物的组成和生长状况有关。

由于采样点靠近城市,生活污水的影响是存在的,从获得结果($\delta^{13}C$: - 26.7‰, $\delta^{15}N$: 2.3‰, C/N 比值: 12.6)来看,其分布与常规监测点有着相近的阈值,很难作为明显的一物源端元来从模式中计算其贡献。考虑到相对长江大流量和高悬沙,生物降解和再生过程剧烈,因此在物源示踪中,可将生活污水排放的影响忽略不计。

而从上述分析中也可得出,碳同位素较氮同位素和 C/N 比值更不易受生物活动的影响,因此利用碳同位素分布来估算不同物源的贡献。假设长江有机质的输入贡献仅为陆源和水生生物的影响,那么颗粒有机质中来自陆源的成分的计算表达是可以写成: $X = F_t X_t + F_m X_m$ 。其中 X 、 X_t 、 X_m 分别代表样品、陆源端点(- 27.1)和水生生物端点(- 23.6), F_t 和 F_m 代表的是陆源贡献和水生生物贡献,计算结果见图 5。从图 5 分析冬季陆源输入(F_t 约为 50%)较夏秋季(F_t 约为 20%)要高,再次证明该区域颗粒有机质为陆源有机质和水生植物输入贡献的混合,并且冬季以陆源输入为主。尽管

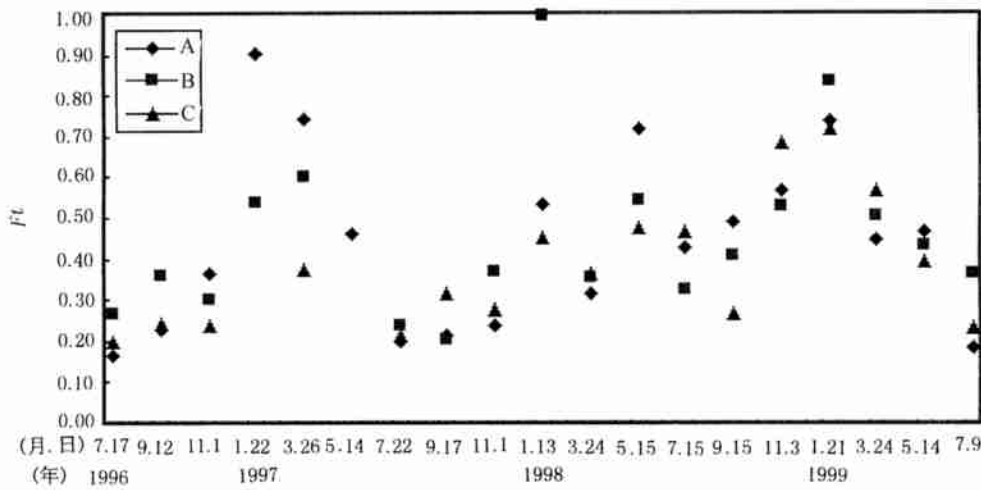


图 5 长江南通悬浮颗粒有机质中陆源贡献估算值的季节变化

Fig. 5 Seasonal variations of estimated of terrestrial inputs (F_t) of POM in the Changjiang, Nantong

3.2 研究发现 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N 比值均不能严格体现物源影响, 受到水体中有机质的转化和微生物活动的影响而被改造, 体现的是物源信息和生物地球化学过程的综合。

3.3 借助简单模式, 利用碳同位素分布来估算不同物源的贡献。获得估算的陆源贡献随季节变化的规律, 并证实在 1998 年夏长江南通的陆源输入有明显的增大, 与 1998 年长江大洪水事件吻合。

参 考 文 献

刘兴泉, 2001. 东海 PN 断面夏季温盐及化学要素的分布特征. 海洋与湖沼, 32(2): 204—212

沈焕庭, 张超, 茅志昌, 2000. 长江入河口区水沙通量变化规律. 海洋与湖沼, 31(3): 288—294

吴 莹, 张 经, 曹建平, 2000. 长江流域有机碳同位素地球化学特征. 青岛海洋大学学报, 30(2): 309—314

施光春, 1993. 长江口悬浮颗粒物有机碳的稳定同位素. 海洋学报, 12(1): 49—52

国家海洋局, 1991. 海洋监测规范. 北京: 海洋出版社, 1—88

Checkley DM, Entzeroth L C, 1985. Elemental and isotopic fraction of carbon and nitrogen by marine planktonic copepods and implications to the marine nitrogen cycles. J Plankton Res, 7: 553—568

Cifuentes L A, Sharp J H, Fogel M L, 1988. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware Estuary. Limnology and Oceanography, 33: 1102—1115

Cifuentes L A, Coffins R B, Solorzano L *et al.*, 1996. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 43: 781—800

Goering J, Alexander V, Hauenstock N, 1990. Seasonal variability of stable carbon and nitrogen isotope ratios of organisms in a North Pacific Bay. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 30: 239—260

Graham M C, Eaves M A, Farmer J G *et al.*, 2001. A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 52: 375—380

Li D J, Wang S M, Jin W H, 1996. Ecological characteristics of phytoplankton in Changjiang Estuary. In: The Proceeding of International Symposium on Resource Environment Sustain and Development in Northeast Asia and its Adjacent Region. Shenyang,

- Mayer L M, Keil R G, Macko S A *et al.*, 1998. Important of suspended particulate in riverine delivery of bioavailable nitrogen to coastal zones. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(4): 573—579
- Milliman J D, Xie Q C, Yang Z S, 1984. Transport of particulate organic carbon and nitrogen from the Yangtze River to the ocean. *American Journal of Science*, 284: 824—834
- Montoya J P, Wiebe P H, McCarthy J J, 1992. Isotopic fractionation during nitrate uptake by marine phytoplankton grown in continuous culture. *J Plankton Res*, 17: 439—464
- Owens N J P, 1985. Variations in the natural abundance of ^{15}N in estuarine suspended particulate matter: a specific indicator of biological processing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 20: 820—825
- Peterson B J, Howarth R W, Garritt R H, 1985. Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs. *Science*, 227: 1361—1363
- Sachs J P, Daniel J R, Goericke R, 1999. Nitrogen and carbon isotopic ratios of chlorophyll from marine phytoplankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1431—1441
- Thomson S F, McManus, 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as sources indicators of organic matter provenance in estuarine systems evidence from the Tay estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38: 219—233

SEASONAL VARIABILITY OF STABLE CARBON AND NITROGEN ISOTOPE OF SUSPENDED PARTICULATE MATTER IN THE CHANGJIANG RIVER

WU Ying, ZHANG Jing, ZHANG Zai-Feng⁻, REN Jing-Ling⁻, CAO Jian-Ping^{***}

(State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062)

⁻(Institute of Environmental Protection of Nantong, Nantong, 266006)

^{**}(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

^{***}(The Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Wuxi, 214151)

Abstract Samples of suspended particulate matter were collected along the Nantong section, the Changjiang River, every two months during 1996—1999. Stable carbon and nitrogen isotopes and elemental C/N ratios were studied for source tracing of particulate organic matter. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ compositions of SPM from the section varied from -23.6‰ to -27.1‰ and 1.4‰ to 5.9‰ , respectively. There were no significant differences in the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ compositions between the sampling sites. The seasonal variation reflected the control of terrigenous inputs and *in situ* primary production. $\delta^{15}\text{N}$ and C/N ratio could provide limited information on the source because the original POM source signature may be lost or overprinted by biochemical alteration. Only $\delta^{13}\text{C}$ ratios are reliable and a simple model of $\delta^{13}\text{C}$ is used to estimate the proportions of terrigenous contribution for different seasons. Compared with the data published in literature, the $\delta^{15}\text{N}$ composition of SPM in the Changjiang River is comparable with other estuaries. A simple model is used to estimate the contribution and variation of terrigenous organic matter inputs for the study area. Higher terrestrial inputs were observed in the summer of 1998, in response to a major flood event which occurred during that period of time.

Key words Stable carbon/ nitrogen isotopes, Suspended particulate matter, Temporal variability, Changjiang River