

DOI: 10.5846/stxb201404080670

王婧,袁洁,谭香,李思悦,张全发.汉江上游金水河悬浮物及水体碳氮稳定同位素组成特征.生态学报,2015,35(22): - .

Wang J, Yuan J, Tan X, Li S Y, Zhang Q F. Stable isotope composition of particulate organic matters and dissolved nitrate in the Jinshui River, Upper Han River Basin. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(22): - .

汉江上游金水河悬浮物及水体碳氮稳定同位素组成特征

王婧^{1,2},袁洁^{1,2},谭香¹,李思悦¹,张全发*

1 中国科学院武汉植物园水生植物与流域生态重点实验室, 武汉 430074

2 中国科学院大学, 北京 10049

摘要:金水河位于南水北调中线工程水源地的汉江上游,研究其污染物来源及分布规律对水源地水资源保护尤为重要。本文研究了不同水文季节金水河中悬浮颗粒物 C 和 N 稳定同位素值、水体硝酸盐与铵盐含量及其 N 稳定同位素特征。结果表明:金水河流域可溶性氮素与悬浮颗粒物的来源具有明显的空间性和季节性差异,并且流域内叶绿素浓度、水体浊度、悬浮物浓度都会对河流碳氮素稳定同位素值造成影响,主要体现在环境因子的变化制约着水体中硝化和反硝化生物对氮素的可利用性。结果显示:1) 水体中悬浮颗粒物的碳稳定同位素为 -8.027‰ — 14.57‰ ,平均值为 2.59‰ ;氮稳定同位素范围为 -7.50‰ — 7.34‰ ,平均值为 4.33‰ ,表明悬浮颗粒物的来源主要为外源性土壤有机质与内源性水生植物残体的混合;2) 河流水体中铵盐与硝酸盐 N 稳定同位素范围分别为 -5.86‰ — 17.20‰ ,平均值为 5.02‰ 及 -1.48‰ — 15.86‰ ,平均值为 5.75‰ ;水体可溶性氮素主要来源为大气沉降、河流水生生物以及地表径流所带入的化肥农药等;3) 悬浮颗粒物含量不仅随着河流径流量的季节性变化而变化,还随着人为干扰强度的加强而呈递增的趋势,水体悬浮颗粒物含量最高达到 $(9.883\pm 3.45)\text{mg/L}$ 。而 NH_4^+ 及 NO_3^- 的浓度也呈现出相同的趋势,含量分别为 $0.07\text{—}0.45\text{mg/L}$,平均值为 0.25mg/L ; $0.08\text{—}0.44\text{mg/L}$,平均值为 0.37mg/L 。稳定同位素测定为河流生态系统提供了一个整合时空氮素来源和转移循环过程的综合指标,揭示了环境因子对河流生态系统氮循环的影响过程与机制。

关键词:金水河;悬浮颗粒物;碳氮稳定同位素;营养元素;人为活动

Stable isotope composition of particulate organic matters and dissolved nitrate in the Jinshui River, Upper Han River Basin

WANG Jing^{1,2}, YUAN Jie^{1,2}, TAN Xiang¹, LI Siyue¹, ZHANG Quanfa*

1 Key Laboratory of Aquatic Botany and Watershed Ecology, Wuhan Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China

2 The University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China

Abstract: Nitrogen and carbon are important elements regulating the structure and function of river ecosystems; therefore, determining their sources has important implications for integrated river basin management. Since physical processes and human activities can lead to different isotopic signatures in organic matter, the characteristics of the stable isotopes of carbon and nitrogen could be used to determine carbon and nitrogen sources in riverine systems. The upper Han River is the water source area for the Middle Route of the South-to-North Water Diversion Project (MR-SNWTP); hence, identifying pollutant origins in the riverine system is critically important for the interbasin water transfer project. In this study, we investigated the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of particulate organic matter (POM) and $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrogen including nitrate-

基金项目:国家自然科学基金委员会(31130010, 31200354); 国家十二五科技支撑计划资助(2012BAC06C03)

收稿日期:2014-04-08; 网络出版日期:2015-04-20

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: qzhang@wbcas.cn

nitrogen (N-NO_3^-) and ammonium nitrogen (N-NH_4^+) to trace the sources of organic matter in the river ecosystem. The study site was the Jinshui River with a length of 87 km and drainage area of 730 km² in the upper Han River during 2012—2013. Furthermore, we measured chlorophyll content, turbidity, and the concentrations of N-NH_4^+ and N-NO_3^- in the river system using YSI 6920. The results demonstrated spatial variability in POM, with higher content in the moderately disturbed zone and intensely disturbed zone than in the slightly disturbed zone. The concentration of ammonium showed seasonality with minimal concentrations (0.07 mg/L) in the spring and maximum concentrations (0.45 mg/L) in winter, whereas the maximum concentration of nitrate was 0.44 mg/L in winter and the minimal value was 0.08 mg/L in summer. The carbon isotope value of POM also showed an obvious seasonality, in decreasing order of spring, summer, winter, and fall. The turbidity reached its maximum in summer from the heavily rainfall in the same season due to the monsoon climate. The Chl/turbidity ratio could be used to identify the contribution of algae to the total particulate organic materials in the river. Algae, which have a higher carbon isotope value (-21.18‰ — -27.14‰) than terrestrial organic matter (-27.34‰ — -28.83‰), were the main source of POM. POM with an N isotope range of -8.03‰ — 14.5‰ primarily originated from soil organic matter and plankton. The dissolved nitrate with isotope ranges of -5.86‰ — 17.20‰ for ammonium and -1.48‰ — 15.86‰ for nitrogen in the riverine system primarily originated from precipitation, plankton, and fertilizer. Also, larger values for $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ and $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ were observed in the growing season (i.e., spring/summer), which was possibly due to the seasonally higher chlorophyll concentration (i.e., high algae density in the river). Additionally, the low nitrate stable isotope value and low concentration of ammonium and nitrate in summer were possibly due to nitrification and alga uptake in the riverine system. Moreover, microbial denitrification could increase the nitrate stable isotope value and decrease nitrate concentrations; our results showed that the maximum $\delta^{15}\text{N}$ value appeared in winter due to the low temperatures. The research implies that N-loading from the catchment reflects the upland land use pattern along the riverine system, and the isotopic technique could be an effective approach for quantifying pollutant sources in river systems.

Key Words: Jinshui River, POM, stable isotope of carbon and nitrate, human activities

氮是河流初级生产力的限制营养元素^[1],其浓度的高低影响流富营养化过程^[2-3]。水体氮素主要以颗粒态与溶解态两种形式存在,确定其来源及时空变化特征,对小流域最佳管理模式的建立有重要意义。由于水体中氮素迁移与转化过程复杂,传统方法主要是结合土地利用及水化学特征确定氮素来源,但得到的结果具有一定的局限性。利用天然存在的碳、氮稳定同位素特征,则可以通过特有的稳定同位素范围值进行辨识,从而快速、精确地判断水体碳、氮来源^[3-8]。目前国外学者使用碳氮稳定同位素值分析得出美国 Delaware 河口的悬浮颗粒物来源为水生生物残体与陆地土壤组成的混合端源^[8];苏格兰 Tay 河流氮素来源为陆生有机质、水生生物及海口营养盐^[9];加拿大圣劳伦斯河河流氮元素主要来源为降雨^[7]。我国在利用稳定同位素研究河流物质来源方面起步较晚,目前的相关工作主要集中在长江、黄河有机碳的来源与季节变化^[10-11]、以及东江、珠江流域内水体悬浮颗粒物的 C、N 稳定同位素组成特征^[12-13]。

南水北调工程是一项水资源优化配置的大型基础水利工程^[14],水源地水质的好坏直接关系到工程效益的发挥。目前,水源地面临一系列的重大生态环境问题包括水土流失、植被毁损、局部水质恶化及降水格局的变化^[15-16]。金水河位于南水北调中线工程水源地的源头,河流水体中营养元素特征及有效识别污染物来源对水源地水质保障尤为重要。前期的研究工作多集中在河流水质的时空格局上^[17-18],近年来又研究了金水河流域氮湿沉降规律^[19]以及利用稳定同位素辨识金水河颗粒物有机碳来源及各来源贡献程度^[20]。本研究运用稳定同位素地球化学理论及方法,系统研究水体及河流悬浮物中碳氮稳定同位素值特征,并初步探讨河流碳氮同位素的主要来源及其季节性变化。

1 研究区域

金水河位于陕西省秦岭南坡的佛坪县和洋县,地处东经 107°40' E—108°10' E,北纬 33°16' N—33°45' N

[17], 河流总长度 87 km, 流域面积约 730 km² [18][20]。金水河是汉江的一级支流, 发源于佛坪县的岳坝乡光头山南坡, 经过洋县境内的秧田乡、金水镇, 经栗子坝乡流最终经黄金峡峡口汇入汉江。研究区域平均海拔高度 1407 m [21], 全流域无重工业分布, 流域上游位于佛坪国家自然保护区内, 为动植物提供了良好的栖息地, 中游到下游农业用地比例逐渐增加。全流域内气候属北亚热带向暖温带过渡的山地暖温带气候, 并受地形和森林植被的影响, 具有显著的山地森林小气候特征。全流域内森林生态系统保存完整, 流域内植物覆盖度较高, 植被多样性较为丰富, 该区域植被随着海拔增高呈现三个主要植被带, 即: 针叶林, 针叶林阔叶林混交林和阔叶林带, 森林群落主要构成为巴山冷杉 (*Abies fargesii*)、秦岭冷杉 (*Abies chensiensis*)、华山松 (*Pinus armandii*)、油松 (*Pinus tabulaeformis*) 等, 该地区还零星分布着特殊种太白红杉 (*Larix chinensis*); 阔叶林树种主要为栓皮栎林 (*Quercus variabilis*)、锐齿槲栎林 (*Quercus aliena*)、板栗 (*Castanea pleiosperma*) 等; 林下灌木群落主要构成为秦岭箭竹 (*Fargesia qinlingensis*)、巴山木竹 (*Bashania fargesii*)、羊胡子草 (*Eriophorum vaginatum*)、柴续断 (*Phlomis szechuanensis*)、蟹甲草 (*Cacalia pilgeriana*)、茵芹 (*Pimpinella anisum*) 等 [22-25]。流域内土壤分为共分水稻土、黄棕壤、棕壤、暗棕壤和潮土五类, 以黄棕壤和棕壤居多, 各占 47% 以上; 暗棕壤占 1.8%, 水稻土占 0.8%, 潮土所占比例较少 [21]。

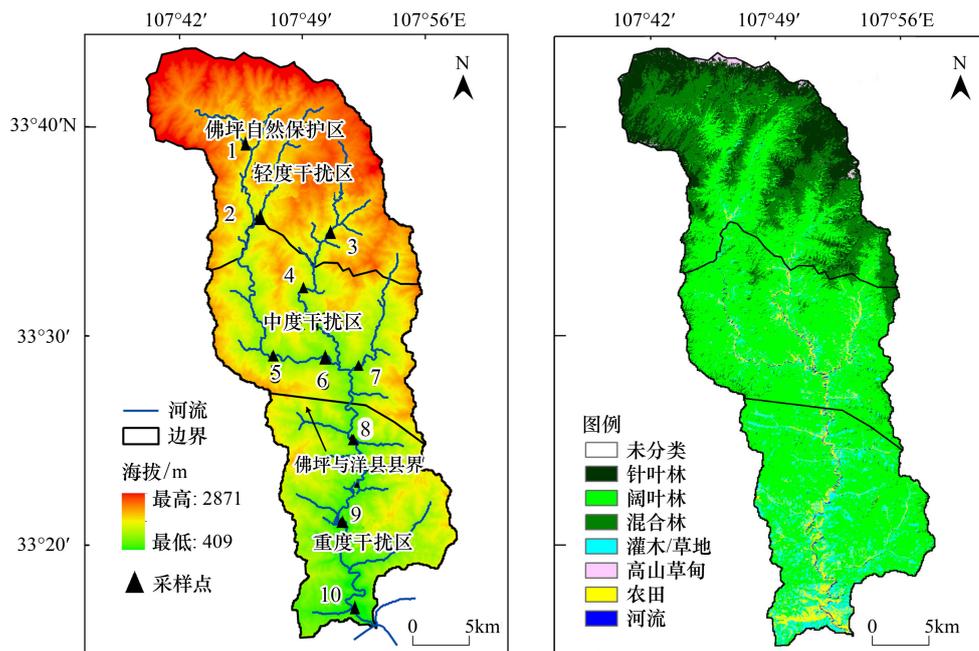


图 1 金水河流域采样点及植被分布 [22]

Fig. 1 The sampling location and the land cover in the Jinshui river [22]

2 数据来源及采样方法

2.1 样品采集

根据流域内人为活动强度的空间差异 [22], 在金水河自上而下选择了十个样点, 分别为: 杨家坪 (T1)、大古坪 (T2)、黑龙潭 (T3)、岳坝 (T4)、女儿坝 (T5)、栗子坝 (T6)、吕关河 (T7)、刘家坝 (T8)、两坝之间 (T9)、和金水镇 (T10) (图 1), 其中采样点 T1—T3 位于佛坪国家级自然保护区内, 森林覆盖率高, 人为干扰较小, 为轻度干扰区; 采样点 T4—T7 为中度干扰区; 采样点 T8—T10 人口较为集中, 有城镇分布和较高比例农田, 为重度干扰区。2012 年—2013 年期间, 分别在秋季 (2012 年 11 月)、冬季 (2013 年 2 月)、春季 (2013 年 4 月)、夏季 (2013 年 7 月) 共进行四次取样 [20-21]。流域内径流的水源补给主要来自大气降水 [16, 23], 根据降雨特点, 河流分为丰水期 (7 月—10 月)、枯水期 (12 月—3 月) 和平水期 (4 月、5 月和 11 月), 因此结合流域内径流变化

及农作物生长规律,确定采样时间为平水期两次,丰水期一次,枯水期一次。水样采集处距离水面 0.2—0.5m,沿水流方向每隔五米取 500mL 共五个样品混合为一个样品装入高密度聚乙烯壶中,壶口不留空气。

2.2 实验方法

实验中水体 NH_4^+ 及 NO_3^- 预处理方法为微量定氮蒸馏法^[24-26]。水体中叶绿素、浊度 (Nephelometric Turbidity Units, NTU)、 NH_4^+ 及 NO_3^- 含量均由 YSI6920 水质检测仪现场测定。水样经过 150℃ 灼烧后的 0.45 m 的 whatman GF/F 纤维素滤膜过滤,将带有悬浮颗粒物的 whatman GF/F 纤维素膜放入 6 mol/L HCL 的干燥器中,熏蒸 24 小时以去除碳酸盐,清洗至中性后烘干用于测定水体悬浮物中碳氮稳定同位素特征。土壤样品经过玛瑙研钵研磨至过 100 目筛,用 HCL 去除土壤中无机碳待测。过滤后的水样经过微量蒸馏定氮法蒸馏出水体中 NH_4^+ 及 NO_3^- 后干燥结晶。经过处理后的土壤样品、悬浮物样品以及富集到 NH_4^+ 及 NO_3^- 样品送至武汉植物园公共实验平台 Delta V advantage 稳定同位素仪测定稳定同位素值。自然界中,任一元素的重同位素含量与轻同位素相比差很多,因而用绝对丰度来表示某种物质的同位素组成比较困难。所以通常用相对量来表示物质的同位素组成,即同位素比率(‰):

$$\delta R(\text{‰}) = [R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1] \times 1000$$

式中 R 样品为 C、N 元素的重轻同位素丰度之比 ($^{13}\text{C}_{\text{样品}}/^{12}\text{C}_{\text{标准}}$ 、 $^{15}\text{N}_{\text{样品}}/^{14}\text{N}_{\text{标准}}$)。R_{标准} 分别为国际通用标准物重轻同位素丰度比。碳稳定同位素以 PDB 国际标准为参照;氮稳定同位素以空气中氮气为参照标准。测量精度为 0.01 ‰。数据分析与制图使用 Sigmaplot 12.0。

3 结果与讨论

3.1 河水浊度、颗粒悬浮物及叶绿素浓度变化

浊度在夏季达到最高值 14.65 ± 1.94 NTU,而在春季达到最低值 0.39 ± 0.54 NTU (图 2)。秋季和冬季的浊度分别为: 2.68 ± 2.27 NTU、 1.33 ± 1.45 NTU。夏季浊度的极大值主要是由于季风性气候与引起的季节性降水所致。

图 3 显示金水河悬浮颗粒物浓度季节变化格局为:春季 ($9.883 \text{ mg/L} \pm 3.45$) > 夏季 ($6.811 \text{ mg/L} \pm 12.46$) > 冬季 ($5.048 \text{ mg/L} \pm 1.06$) > 秋季 ($1.465 \text{ mg/L} \pm 3.14$),与浊度变化规律有所差异,主要原因是浊度不仅包含水中不同大小、比重、形状的悬状物,更包括胶体物质和微生物杂质,夏季水体中浊度与悬浮颗粒物的浓度差异主要为

水体中直径小于 $0.45 \mu\text{m}$ 的胶状物质较多,所以浊度偏大,而悬浮颗粒物值较小。再者该区域在夏季降水量达到全年最高值,也就是处于金水河流域的丰水期时,由于夏季地表植被覆盖率高,对土壤的阻滞能力较高,减少了土壤对悬浮颗粒物的贡献,增加了进入水体的胶状物质。浊度在夏季呈现最大值,而悬浮颗粒物浓度在春季呈现最大值。说明在轻度干扰区和中度干扰区内土壤侵蚀程度较轻,水生生物才是影响水体悬浮颗粒物浓度的主要因素。

在相对稳定的光照和温度下,叶绿素浓度的变化主要受水体中营养盐的制约,在夏季温度与营养盐达到最适范围内,叶绿素含量较高。文中引入叶绿素浓度与浊度的比值 K (表 1) 来反映水生植物对河流悬浮颗粒物贡献程度,K 值越大,说明浮游植物占总悬浮颗粒物比例越大^[27]。金水河叶绿素浓度在夏季及秋季较高,而冬季的浓度则最低。K 值在春季与秋季较大,说明在此春季与秋季藻类植物对水体悬浮颗粒物相对贡献较大,而在夏季与冬季贡献较少。夏季浮游植物对悬浮颗粒物相对贡献较小主要是由于夏季季风性洪水引起的水土流失所致,而冬季浮游植物对悬浮颗粒物相对贡献较小则主要是由于冬季温度较低,光合作用较弱所致。同时,从流域上游至下游,K 值明显减小 (表 1),表明流域内人为活动对悬浮泥沙的贡献自上而下逐渐增大。

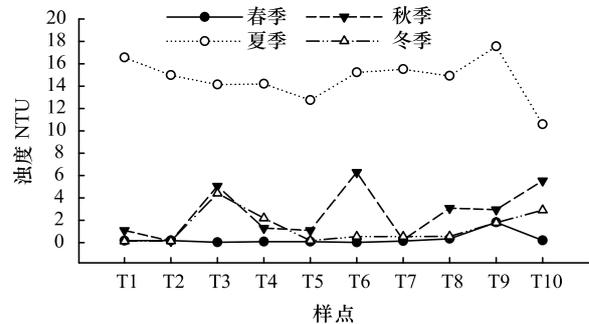


图 2 金水河流域各季节水体浊度变化趋势

Fig. 2 The tendency of turbidity in four season

此外,叶绿素浓度可以间接反映河流中水生生物对悬浮颗粒物来源的贡献程度。有研究表明,水生生态系统中生物及其残体的碳稳定同位素值范围处于 $-20.52\text{‰} - -26.51\text{‰}$ ^[4-7,28,29],而在本文中叶绿素为主要贡献来源的采样点(如 T2, T7)悬浮颗粒物中各季节碳稳定同位素范围值为: $-21.18\text{‰} - -27.14\text{‰}$,而以水体中泥沙为主要贡献物的样点(如 T8, T9)悬浮颗粒物中各季节碳稳定同位素为: $-27.34\text{‰} - -28.83\text{‰}$,可以看出,以水生生物为主要贡献物的悬浮颗粒物对应较低的稳定同位素值,利用稳定同位素方法可以有效指示流域悬浮颗粒物来源贡献。

3.2 水体铵盐、硝酸盐浓度季节变化

金水河水体中 NH_4^+ 含量明显少于 NO_3^- 含量。 NH_4^+ 浓度总体呈现从轻度干扰区到重度干扰区缓慢增加的趋势(图 3),且其浓度季节变化表现明显,春季($0.45 \pm 0.01 \text{ mg/L}$) > 夏季($0.41 \pm 0.10 \text{ mg/L}$) > 秋季($0.07 \pm 0.01 \text{ mg/L}$) > 冬季($0.06 \pm 0.01 \text{ mg/L}$)。夏季处于丰水期,径流量与水体中叶绿素浓度较大,并且生物活性较高,水体中硝化速率增加导致水体中 NO_3^- 含量增加,而反硝化效率作用越强,则累积在水体中的 NH_4^+ 越多^[30,31]。水体中的硝酸盐含量呈现出冬季($0.48 \pm 0.15 \text{ mg/L}$) > 秋季($0.12 \pm 0.18 \text{ mg/L}$) > 春季($0.08 \pm 0.24 \text{ mg/L}$) > 夏季($0.08 \pm 0.01 \text{ mg/L}$) 的趋势。在自然过程中,水生生物的作用体现的水体铵盐与硝酸盐的浓度变化范围是确定的,从而呈现在稳定同位素值上也比较另外,在重度干扰区内,农田内化肥受到风力或者雨水冲刷进入水体,也会导致较高浓度的 NO_3^- 出现。

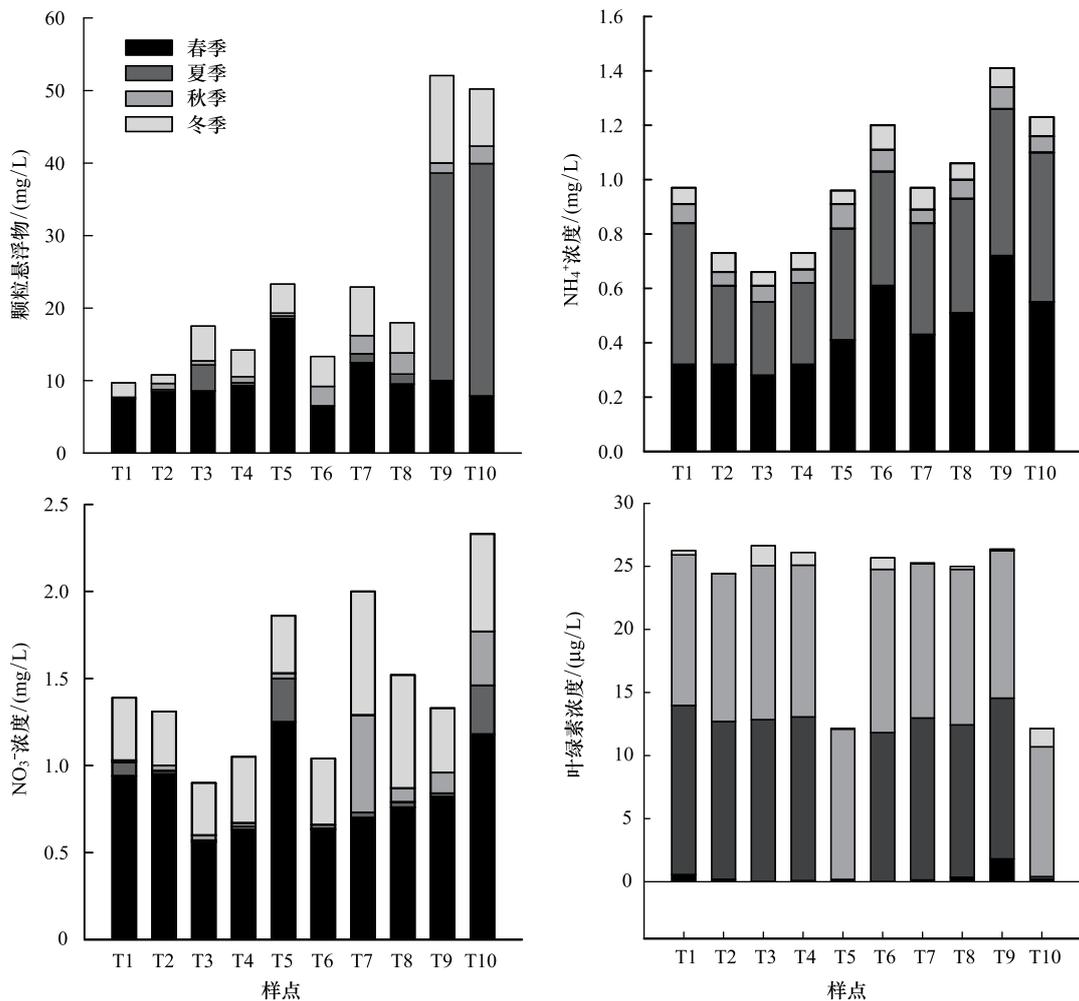


图3 金水河水体悬浮颗粒物浓度范围、水体中 NH_4^+ 、 NO_3^- 及叶绿素浓度变化范围

Fig. 3 The content of POM, NH_4^+ , NO_3^- and Chlorophyll

表 1 各季节叶绿素浓度与浊度比值

Table 1 The ratio of Chlorophyll and turbidity in disturbance

采样点 Site	叶绿素 Chlorophyll/浊度 Turbidity (K)				平均值 Average
	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Fall	冬季 Winter	
T1	23.53	0.81	10.94	0.23	20.11
T2	64.68	0.84	90.08	0.21	
T3	46.33	0.91	2.42	0.36	
T4	35.44	0.91	9.25	0.46	16.09
T5	41.67	0.01	10.94	0.17	
T6	27.00	0.77	2.06	1.69	
T7	75.21	0.83	51.00	0.11	
T8	35.43	0.81	4.01	0.11	8.58
T9	2.50	0.73	3.96	0.07	
T10	52.95	0.02	1.86	0.50	
平均值 Average	40.47	0.66	18.65	0.39	

3.3 水体中悬浮颗粒物稳定同位素特征值

水体中悬浮颗粒物是各种端元贡献的有机物质和其转化轨迹综合作用的结果,不同端元的有机物质的同位素值范围不同,可以由此判断河流水体悬浮物质来源^{[8][30-33]}。我们使用 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}$ 和叶绿素浓度之间的相互关系来判定水体悬浮物质的来源。春季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}$ 平均值依次为 $2.64\text{‰} \pm 4.04\text{‰}$ 、 $-24.78\text{‰} \pm 2.02\text{‰}$; 夏季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}$ 依次为 $-8.03\text{‰} \pm 0.43\text{‰}$ 、 $-26.98\text{‰} \pm 0.23\text{‰}$; 秋季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}$ 依次为 $-6.59\text{‰} \pm 1.54\text{‰}$ 、 $-26.97\text{‰} \pm 0.23\text{‰}$; 冬季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}$ 依次为 $14.57\text{‰} \pm 10.54\text{‰}$ 、 $-24.85\text{‰} \pm 5.05\text{‰}$ 。由图 4 所示,由叶绿素浓度与水体悬浮物碳氮稳定同位素值的关系都指示金水河悬浮颗粒物的主要来源分为两个端元(图 4)^[34-37],其中冬季与春季来源于土壤有机质,而夏季与秋季来源于水生生物残体与土壤的混合端元。此外,悬浮颗粒物稳定氮同位素值与秋季水体中叶绿素浓度相关性较高(秋季 $R=0.651$, $P<0.01$),与夏季和冬季水体中叶绿素浓度呈负相关关系(夏季 $R=-0.337$, $P<0.05$; 冬季 $R=-0.423$, $P<0.05$),而在春季相关性不大(春季 $R=0.036$),说明水生植物在夏季作为内源性氮源对水体颗粒悬浮物的贡献较大;土壤有机质的贡献在各个季节都有较大比例的贡献,水生藻类在冬季对悬浮颗粒物贡献最小。同时颗粒悬浮物 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}$ 比值离散程度较大,在夏季相关性较强($R=0.779$, $P<0.01$),其他季节相关性较弱。金水河颗粒悬浮物中 C、N 在夏季的主要来源为外源性,而在其他季节则是外源与内源性端元混合构成,即陆源土壤有机质与水生生物残体。

3.4 水体中硝酸盐与铵盐稳定同位素值来源分析

悬浮颗粒物稳定氮同位素值 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 与水体 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 在四季均呈现较弱的负相关关系。相对来讲,冬季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 与水体 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值离散程度较大,可初步判定反硝化作用与外源氮输入的影响更为明显^[9],同时冬季水体中 NO_3^- 浓度较高, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值较 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 小,说明河水中反硝化作用显著^[31],农田和生活污水的排入使悬浮颗粒物氮同位素值富集。除此之外,在生物活动旺盛的季节内,水体中生物作用频繁,颗粒有机质矿化分解作用显著,水生生物倾向于利用水体中的无机氮盐,在此过程中,还有较多的水生生物进行反硝化作用,故反应后剩余的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 相对较高,而降低水体中 NO_3^- 浓度^[36]。水体中发生的硝化作用时,高浓度 NH_4^+ 存在会降低硝化速率^[38]。

一般地,水域生态系统由于在夏季生物活性高和水生植物吸收利用强而引起的同位素分馏作用会增加夏季的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值,而微生物的反硝化作用会增加 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值及降低硝酸盐浓度。而本研究显示金水河的硝酸盐浓度及硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 的最小值均出现在夏季,而它们的最大值均出现在冬季(图 3、图 4)。可能是因

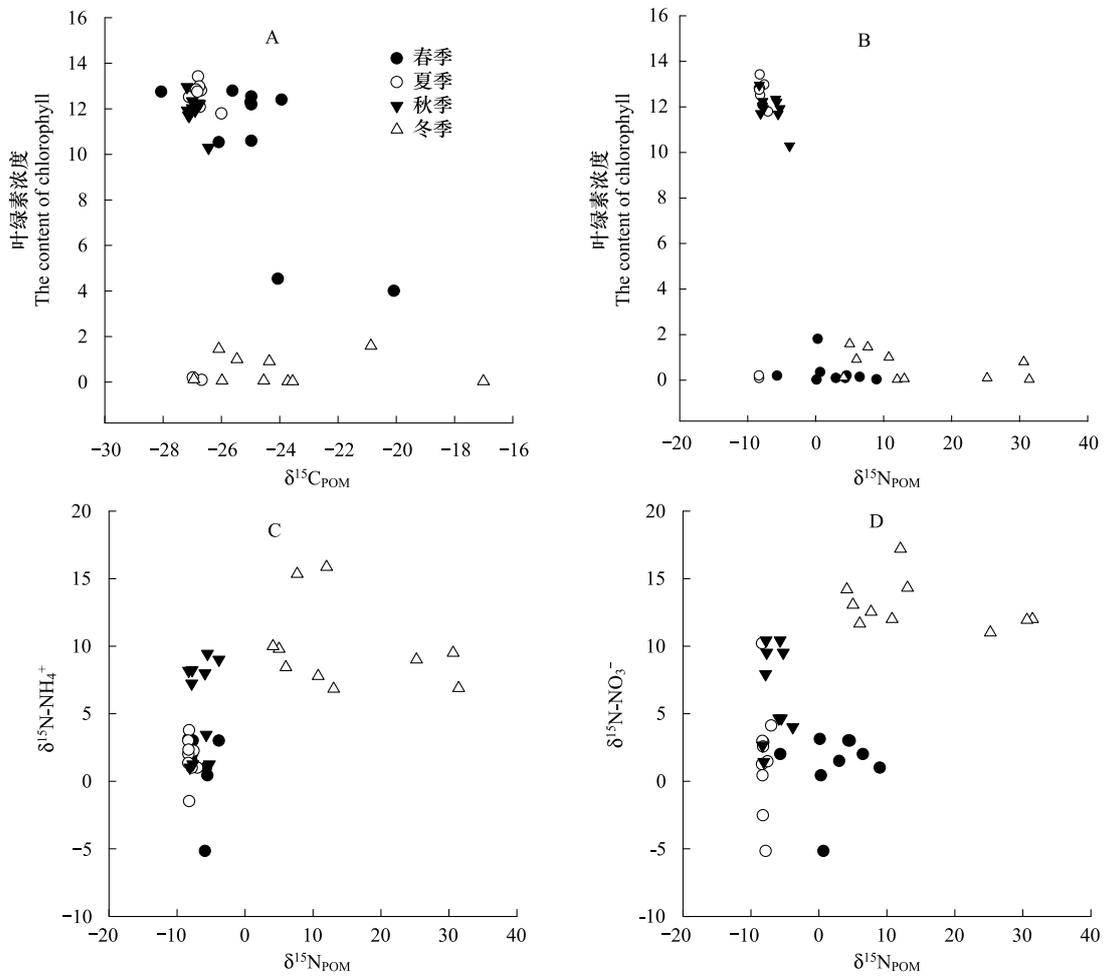


图 4 水体中悬浮颗粒物稳定氮同位素值 $\delta^{13}C_{POM}$ 与叶绿素浓度、 $\delta^{15}N_{POM}$ 与叶绿素浓度、水体 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 、 $\delta^{15}N-NH_4^+$ 相关关系
 Fig. 4 The ratio between $\delta^{13}C_{POM}$ and Chlorophyll, $\delta^{15}N_{POM}$ and Chlorophyll, $\delta^{15}N-NO_3^-$ and $\delta^{15}N-NH_4^+$

为快速的水文循环引起的微生物较短的滞留时间,导致水体的生物过程并不是控制河流溶解态氮的主要因子。另外,有研究指出,河流径流量与可溶性氮素的同位素值有较为明显的正相关关系^[39],而本文中则没有明显相关性,推究其原因大概是 Meyer 等研究的小流域内有大量的生活污水排入,增加了流域内氮素的总纳摄入量,而本文中流域中氮素的主要来源为雨水、陆源有机质和季节性输入的化肥,而没有明显的相关关系。

从图 6 可知,根据水体中 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 与 $\delta^{15}N-NH_4^+$ 稳定同位素值范围可以看出,水体中铵盐与硝酸盐在各个季节的来源体现为外源性,主要三个端元:土壤有机质、湿沉降以及肥料。冬季 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 与 $\delta^{15}N-NH_4^+$ 的稳定同位素值比起其他季节同位素值更高一些,可能是由于在低温环境下,反硝化作用占主要优势,导致 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 的升高^[32-34]。

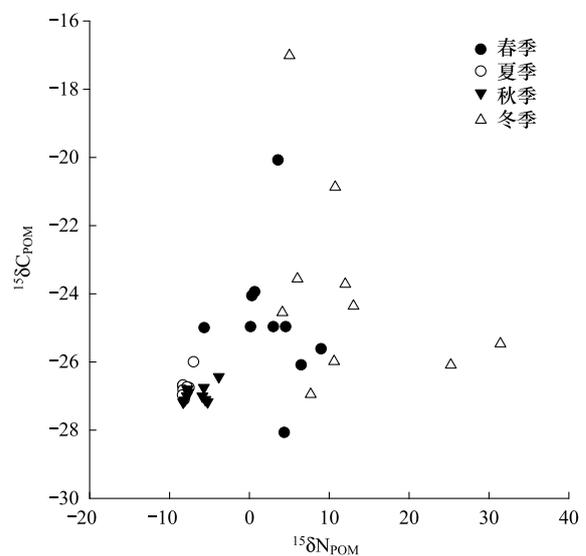


图 5 悬浮颗粒物稳定同位素值相关关系
 Fig. 5 The ratio between $\delta^{13}C_{POM}$ and $\delta^{15}N_{POM}$

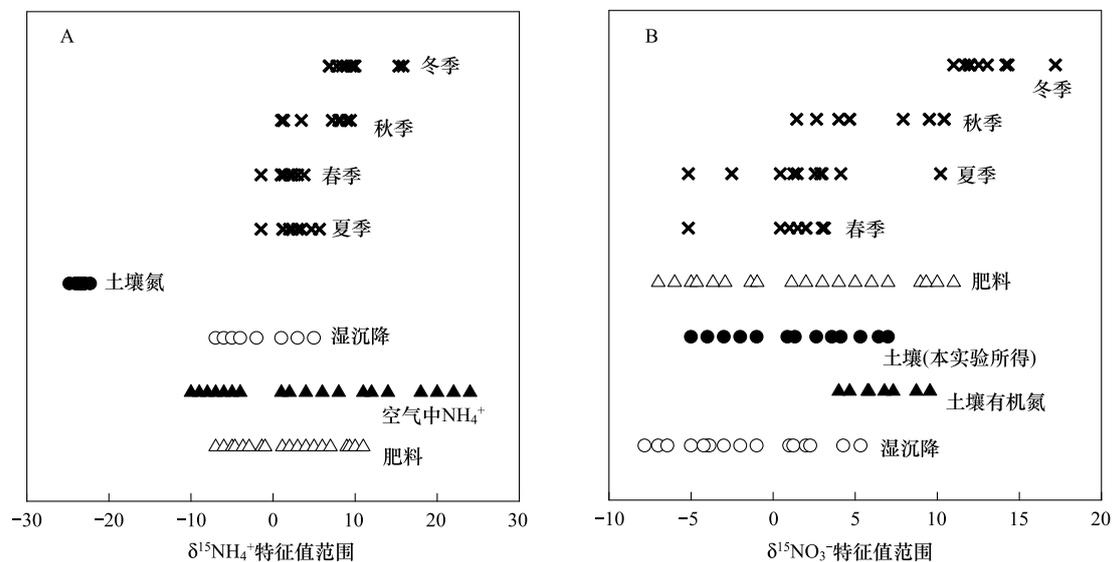


图 6 水体稳定氮同位素特征值, 范围值内交叉符号代表本试验中各季节数据范围^[32,33,34]

Fig. 6 The range of isotopic value of nitrate the cross present the data in this study in four season^[32,33,34]

PS. The isotopic value of soil was unpublished data

注: 本实验土壤为未发表数据, 即每次采集水样的同时取河流两侧土壤样品 20g 分析得到。采集土壤时去除表面浮土, 采集 0—10cm 装入封口袋冷藏直至实验室分析

4 结论

(1) 金水河水体悬浮颗粒物有机质的来源具有空间性与季节性差异。空间性差异体现在从上游至下游, 金水河悬浮颗粒物浓度随着人为干扰的频繁而呈递增趋势; 同时随着河流径流量的季节性变化而变化, 季节性差异表现为悬浮颗粒物浓度值变化呈现春季>夏季>冬季>秋季的趋势。根据稳定同位素值分析, 流域内悬浮颗粒物碳稳定同位素值范围为: -8.027‰ — 14.57‰ , 平均值为 2.59‰ ; 氮稳定同位素值为: -7.50‰ — 7.34‰ , 平均值为: 4.33‰ 。可以判断金水河流域悬浮颗粒物主要来源为外源性土壤有机质与内源性水生植物残体的混合。

(2) 流域内 NH_4^+ 、 NO_3^- 含量具有季节性差异且都处于标准范围内, 显示金水河流域水质尚好。随着季节的变化, 水中 NH_4^+ 含量随季节变化趋势为: 春季>夏季>秋季>冬季, 同时水中 NO_3^- 含量变化趋势为: 冬季>秋季>春季>夏季。河流水体中铵盐与硝酸盐的氮稳定同位素范围分别为 -5.86‰ — 17.20‰ , 平均值为 5.02‰ 及 -1.48‰ — 15.86‰ , 平均值 5.75‰ , 水体氮素稳定同位素来源主要为外源性端元, 主要为大气沉降(雨水)、河流水生生物及随地表径流冲刷入水体中的化肥与农药。

(3) 流域内叶绿素浓度、水体浊度、悬浮物浓度都会对河流碳氮素稳定同位素值造成影响, 主要体现在环境因子的变化制约着水体中硝化和反硝化生物对氮素的可利用性。在较低气温和径流的情况下, 河水中叶绿素浓度偏低, 从而浊度和悬浮物成为河水有机质的主要贡献者, 则河水中硝酸盐 (NO_3^-) 浓度增加, 反硝化作用加强, 造成氮稳定同位素值呈现较低值; 而在气温较高、径流量较大的情况下, 水体中叶绿素浓度较高, 水生生物对河水中硝酸盐及铵盐的利用和消耗增加, 造成硝酸盐浓度降低, 而氮稳定同位素值呈现较高值。本研究使用稳定同位素方法能有效追踪河流中氮素的季节性和空间性特征, 从而达到污染源示踪的目的。

参考文献 (References):

- [1] Seitzinger S P, Kroeze C, Bouwman A F, Caraco N, Dentener F, Styles R V. Global patterns of dissolved inorganic and particulate nitrogen inputs to coastal systems: Recent conditions and future projections. *Estuaries*, 2002, 25(4): 640–655.
- [2] Rundel P W, Ehleringer J R, Nagy K A. *Stable Isotopes in Ecological Research*. New York: Springer, 1989, 68: 196–229.

- [3] Gormly J R, Spalding R F. Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the Central Platte Region, Nebraska. *Ground Water*, 1979, 17(3): 291-301.
- [4] 肖化云, 刘丛强. 水样氮同位素分析预处理方法的研究现状与进展. *岩矿测试*, 2001, 20(2): 125-130.
- [5] Chang C C Y, Kendall C, Silva S R, Battaglin W A, Campbell D H. Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2002, 59(12): 1874-1885.
- [6] Li X D, Masuda H, Koba K, Zeng H A. Nitrogen isotope study on nitrate-contaminated groundwater in the Sichuan Basin, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, 178(1-4): 145-156.
- [7] Thibodeau B, Hélie J F, Lehmann M F. Variations of the nitrate isotopic composition in the St. Lawrence River caused by seasonal changes in atmospheric nitrogen inputs. *Biogeochemistry*, 2013, 115(1-3): 287-298.
- [8] Cifuentes L A, Sharp J H, Fogel M L. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnology and Oceanography*, 1988, 33(5): 1102-1115.
- [9] Thornton S F, McManus J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems; evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1994, 38(3): 219-233.
- [10] 蔡德陵, Tan F C, Edmond J M. 长江口区有机碳同位素地球化学. *地球化学*, 1992, (3): 305-312.
- [11] 蔡德陵, 蔡爱智. 黄河口区有机碳同位素地球化学研究. *中国科学: B 辑*, 1993, 23(10): 1105-1113.
- [12] 魏秀国, 沈承德, 孙彦敏, 易惟熙. 珠江水体悬浮物颗粒有机碳稳定同位素组成及分布特征. *地理科学*, 2003, 23(4): 471-476.
- [13] 魏秀国, 卓慕宁, 郭治兴, 朱立安. 东江流域土壤、植被和悬浮物的碳、氮同位素组成. *生态环境学报*, 2010, 19(5): 1186-1190.
- [14] Li S, Liu W, Gu S, Cheng X, Xu Z, Zhang Q. Spatio-temporal dynamics of nutrients in the upper Han River basin, China. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2): 1340-1346.
- [15] 李思悦, 刘文治, 顾胜, 韩鸿印, 张全发. 南水北调中线水源地汉江上游流域主要生态环境问题及对策. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(3): 275-280.
- [16] 卜红梅, 谭香, 张全发. 陕西省金水河中溶解性重金属的分析及污染源识别. *环境化学*, 2009, 28(1): 107-111.
- [17] 卜红梅, 刘文治, 张全发. 多元统计方法在金水河水质时空变化分析中的应用. *资源科学*, 2009, 31(3): 429-434.
- [18] 卜红梅, 党海山, 张全发. 汉江上游金水河流域近 50 年气候变化特征及其对生态环境的影响. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(5): 459-465.
- [19] 王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发. 汉江上游金水河流域湿氮沉降. *环境科学*, 2014, 35(1): 66-72.
- [20] 谭慧娟, 夏晓玲, 吴川, 张全发. 基于碳稳定同位素示踪的金水河颗粒有机碳来源辨析. *生态学报*, [2014-03-07]. <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.5846/stxb201301080059.html>. (未出版刊物)
- [21] 佛坪县地方志编纂委员会. 佛坪县志. 西安: 三秦出版社, 1993.
- [22] Zhang K R, Zhang Y L, Tian H, Cheng X L, Dang H S, Zhang Q F. Sustainability of social - ecological systems under conservation projects: Lessons from a biodiversity hotspot in western China. *Biological Conservation*, 2013, 158: 205-213.
- [23] 孙飞翔, 党坤良, 陈俊娴. 秦岭大熊猫栖息地选择与森林群落. *林业科学*, 2013, 49(5): 147-153.
- [24] Bremner J M, Edwards A P. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: I. Apparatus and procedure for distillation and determination of ammonium. *Soil Science Society of America Journal*, 1965, 29(5): 504-507.
- [25] Bremner J M, Keeney D R. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. *Analytica Chimica Acta*, 1965, 32(1): 485-495.
- [26] Sun M H. Analysis of Dissolved Nitrate Nitrogen Stable Isotope [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [27] 黄以琛, 李炎, 邵浩, 李永虹. 北部湾夏冬季海表温度、叶绿素和浊度的分布特征及调控因素. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2008, 47(6): 856-863.
- [28] Fry, B. Stable isotope diagrams of freshwater food webs. *Ecology*, 1991, 72(6): 2293-2297.
- [29] Halaj J, Peck R W, Niwa C G. Trophic structure of a macroarthropod litter food web in managed coniferous forest stands: a stable isotope analysis with $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$. *Pedobiologia*, 2005, 49(2): 109-118.
- [30] 赵锁志, 孔凡吉, 赵军, 王喜宽, 李世宝, 张青. 内蒙古乌梁素海海底泥总氮空间分布特征. *现代地质*, 2009, 23(1): 82-87.
- [31] Middelburg J J, Nieuwenhuize J. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry*, 1998, 60(3-4): 217-225.
- [32] Kendall C, MacDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology. Access Online via Elsevier, 1998.
- [33] Cifuentes L A, Coffin R, Solorzano L, Cardenas W, Espinoza J, Twilley R. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 43:781-800.
- [34] Zhang J B, Zhu T B, Cai Z C, Müller C. Nitrogen cycling in forest soils across climate gradients in Eastern China. *Plant and soil*, 2011, 342(1-

- 2) : 419-432.
- [35] Cole M L, Valiela I, Kroeger K D, Tomasky G L, Cebrian J, Wigand C, McKinney R A, Grady S P, Carvalho da Silva M H. Assessment of a $\delta^{15}\text{N}$ isotopic method to indicate anthropogenic eutrophication in aquatic ecosystems. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(1) : 124-132.
- [36] Harmelin-Vivien M, Loizeau V, Mellon C, Beker B, Arlhac D, Bodiguel X, Ferraton F, Hermand R, Philippon X, Salen-Picard C. Comparison of C and N stable isotope ratios between surface particulate organic matter and microphytoplankton in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Continental Shelf Research*, 2008, 28(15) : 1911-1919.
- [37] Liu X J, Yu Z M, Song X X, Cao X H. The nitrogen isotopic composition of dissolved nitrate in the Yangtze River (Changjiang) estuary, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 85(4) : 641-650.
- [38] Anderson T H, Joergensen R G. Relationship between SIR and FE estimates of microbial biomass C in deciduous forest soils at different PH. *Soil Biology and Biochemistry*, 1997, 29(7) : 1033-1042.
- [39] Mayer B, Boyer E W, Goodale C, Jaworski N A, van Breemen N, Howarth R W, Seitzinger S, Billen G, Lajtha K, Nadelhoffer K. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints. *Biogeochemistry*, 2002, 57-58(1) : 171-197.