

云贵高原湖泊颗粒有机物稳定氮同位素的季节和剖面变化特征*

王 静^{1,2}, 吴丰昌^{1,2**}, 黎 文¹, 王立英¹, 郭建阳¹, 傅平青¹, 张润宇¹

(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: 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘 要: 以贵州省两个高原湖泊(红枫湖和百花湖)为例, 利用颗粒态有机物稳定氮同位素比值($\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$)的季节及水体剖面变化反映揭示了湖泊氮源变换以及内部生物地球化学作用, 为研究湖泊系统氮的循环转化提供有用信息. 结果发现: 红枫湖表层颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 变化范围是 3.7‰–14.9‰; 百花湖表层颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 变化范围为 1.3‰–8.7‰. 红枫湖在冬季(2月)和夏末秋初(9月)出现高值; 百花湖则在冬季(2月)出现最低值, 夏末秋初(9月)出现高值. 红枫湖 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值的季节性变化规律恰好与无机氮源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化规律一致, 冬季高 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值的原因是其枯水期受工业废水中富含 ^{15}N 的无机氮源的影响, 而春季低 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值的原因则是受内源硝化作用产生的富含 ^{14}N 的无机氮源的影响. 百花湖冬季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值低的原因是受生活污水中具有较低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的有机颗粒的影响. 同时, 湖泊水体剖面 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 和 C/N 比值相结合可以示踪湖泊系统内部特殊的生物地球化学过程.

关键词: 颗粒态有机物; 稳定氮同位素; C/N; 百花湖; 红枫湖

Seasonal variation and vertical characteristics of the $\delta^{15}\text{N}$ of particulate organic matter in Lake Hongfeng and Lake Baihua, Guizhou Province

WANG Jing^{1,2}, WU Fengchang^{1,2}, LI Wen¹, WANG Liying¹, GUO Jianyang¹, FU Pingqing¹ & ZHANG Runyu¹

(1: *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P.R.China*)

(2: *Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P.R.China*)

Abstract: The stable nitrogen isotopic ratios of particulate organic matter ($\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$) was used to elucidate the seasonal variation and vertical characteristics of the different dissolved inorganic nitrogen sources and autochthonous biogeochemistry processes in two lakes (Hongfeng and Baihua) in Guizhou Province, China. The $\delta^{15}\text{N}$ values of surface POM seasonally varied from 3.7‰ to 14.9‰ in Lake Hongfeng and from 1.3‰ to 8.7‰ in Lake Baihua. It indicated that source of POM was greatly varied in these two lakes during study period. In Lake Hongfeng, the higher $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ values appeared in winter (February, 2004) and summer (September, 2003). The highest $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ values in winter were attributed to the input of high contents and ^{15}N -enriched inorganic nitrogen from industry wastes. During spring, the $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ values decreased when phytoplankton uptake ^{14}N -enriched inorganic nitrate generated by nitrification in the interior Lake Hongfeng. The variation of $\delta^{15}\text{N}$ values in surface POM coincided well with the variation of $\delta^{15}\text{N}$ values of inorganic nitrogen sources. It suggested that the variation of $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ mainly influenced by inorganic nitrogen sources, which might resulted from the impact of allochthonous human activities. In Lake Baihua, the higher values of $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ appeared in summer (September, 2003) while the values were low during winter season. These high and low values were possibly aroused by the growth of primary production and large ^{15}N -depleted organic particles input from sewage respectively. In addition, the combination of $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ and C/N values in the vertical profile can be used to trace some special biogeochemistry processes in lacustrine ecosystem.

Keywords: Particulate organic matter; $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$; C/N; Lake Baihua; Lake Hongfeng

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-102)、中国环境科学研究院专项“地表环境中有机氮的循环过程与环境质量”(2007KYYW01)和国家自然科学基金项目(4052511, 40632011, 40703022)联合资助. 2007-09-19收稿; 2007-12-21收修改稿. 王静, 女, 1979年生, 博士研究生; E-mail: beta000@163.com

** 通讯作者; E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn.

研究湖泊系统内颗粒态有机物能够为湖泊系统碳氮循环提供重要信息^[1-9]。颗粒态有机质的稳定氮同位素比值($\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$)是指示湖泊系统内部氮循环过程中相关生物地球化学过程的重要工具。如湖泊内部发生的一系列反应(硝化作用、反硝化作用、同化作用、异化作用等)引起氮同位素的分馏会反馈到湖泊颗粒态有机质氮同位素的组成上^[3,10-11];有机质的矿化分解过程也会造成颗粒态有机氮同位素分馏;脱氨基过程中异养细菌自身的生物量也会改变有机质氮同位素的组成^[12]等。因此,湖泊水体颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 变化可以为湖泊内部营养元素被利用情况以及颗粒物向水体深部输移过程中发生的相关生物地球化学过程提供重要信息^[1-5]。同时,它还能够为汇水区域内天然和人为活动保留较为详细和完整的信息^[13-14]。

国外有关湖泊内部颗粒物有机氮同位素的研究相对较多。Ostrom等^[1]对Superior湖水体中的硝酸盐、颗粒态以及沉积有机物的元素组成及同位素值进行了测定以推测它们的来源及循环转化过程,结果发现颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 主要受营养吸收与微生物降解过程引起的同位素分馏的控制。Lehmann等^[4]对Lugano湖颗粒物的 $\delta^{15}\text{N}$ 的剖面及季节性变化进行了研究,试图验证稳定同位素技术示踪富营养化湖泊内部生物地球化学过程以及有机物来源的有效性,并评估其保留高生产力湖泊生态系统中初级生产力以及硝酸盐被利用情况的可靠性。Shelly^[9]对Cougar湖的研究结果表明工业污水来源的无机氮影响颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 变化。国内湖泊的相关研究较少,目前只有Xu等^[6]对比了云南贫营养化湖泊抚仙湖和富营养化湖泊星云湖的颗粒态有机物碳氮同位素的差异。

红枫湖和百花湖是位于云贵高原的两个梯级水库,氮污染非常严重,治理迫在眉睫。研究氮的循环转化能够为治理提供理论依据。肖化云等利用无机硝酸盐稳定氮同位素研究了红枫湖内部的硝化和反硝化作用^[7-9],同时示踪了红枫湖的季节性污染^[15]。黎文等^[16]对两湖有机氮含量的剖面及季节性变化做了比较详细的研究。但是,有关氮的第三种存在形态——颗粒态氮却缺乏相应的研究。本研究通过对两湖颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 和C/N比值的季节以及剖面变化,并结合前人对两湖的相关研究,试图探寻颗粒态有机氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 与无机氮源的相关关系,进一步了解湖泊系统内部氮的生物地球化学过程,以期为湖泊内部氮的循环转化提供有用信息。

1 研究方法

1.1 采样点选择以及样品采集

采样工作于2003年1月至2004年8月进行。红枫湖位于贵州高原的中部,湖面呈狭长形状,选择南湖(HF-S)和北湖(HF-N)的湖心作为采样点,代表了整个湖泊的基本特征。南湖主要有羊昌河、后六河和麻线河等河流汇入,北湖主要有桃花园河和麦包河等河流汇入,这些河流主要接受大量来自农田和工厂(贵州化肥厂和平坝化肥厂)的硝酸盐并把它输入红枫湖中,因此一直被认为是红枫湖硝酸盐的主要外源^[9]。百花湖位于红枫湖的下游,选择水动力条件比较强的湖心(BH-1)和水动力条件比较弱的山凹(BH-2)作为研究对象,代表了不同区域的基本特征(图1)。百花湖除接受红枫湖的下泄水外还接受了来自清镇市的大量生活污水。

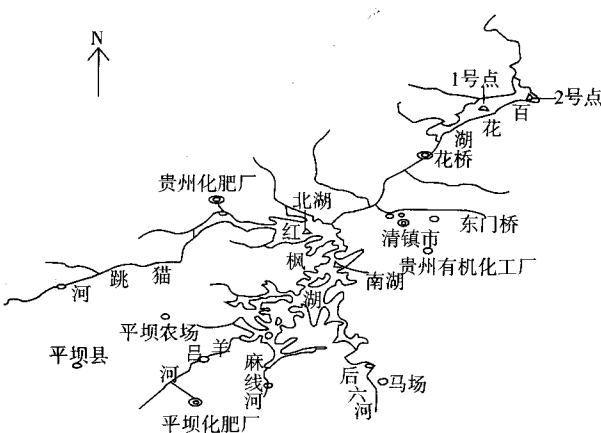


图1 红枫湖、百花湖采样位置示意图

Fig.1 Sampling sites of Lake Hongfeng and Baihua

对红枫湖(HF-S, HF-N)和百花湖(BH-1, BH-2)水体剖面用 Niskin 采样器分层采集水样,每两个月采样一次,湖水垂向剖面的采样间距在不同的季节稍有不同,一般为2或

3m. 用 GF/F 玻璃纤维滤膜(预先于 450℃ 烧 4–6h)收集悬浮颗粒物, 滤膜冷冻保存. 滤液装于聚乙烯瓶中, 在 4℃ 条件下保存并尽快测定.

1.2 实验分析与测试方法

硝酸根(NO_3^-), 氨根(NH_4^+)以及叶绿素(Chl.a)含量的测定参考黎文博士论文^[17]. 过滤2000–3000ml水后的滤膜先用1mol/L的盐酸淋洗除去可能存在的无机碳酸盐, 然后用去离子水淋洗至中性, 用刀刮下滤膜表面附着的有机颗粒物. 收集到的有机颗粒物放入50℃烘箱内烘干48h, 烘干后研磨成粉. 称取3–5mg粉末状有机颗粒物在Perkin Elmer公司PE2400 II型元素分析仪上测定碳、氮含量. 剩余的有机颗粒物放入石英管中, 加入2g氧化铜(850℃灼烧1h)和1.5g铜(真空纯化)后在真空线上封管后, 置于850℃马弗炉中燃烧5h, 缓慢冷却至室温后取出. 用稳定同位素质谱仪(FinniganMAT公司, MAT 252型)测定稳定氮同位素比值. 在质谱仪的前端放置U型不锈钢管, 用液氮分离氮气和和其它杂气, 分离后的氮气进入质谱仪中进行测定. 有机颗粒物中的稳定氮同位素计算公式: $\delta^{15}\text{N} = 1000 [(R_{\text{待测物质}}/R_{\text{标准物质}}) - 1]$, R 为 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. 氮稳定同位素以相对于国际标准一大气氮的 δ 值表示.

2 结果与讨论

2.1 两湖表层颗粒态有机物稳定氮同位素比值($\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$)的季节性变化

由红枫湖和百花湖中颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 的季节性变化(图2)可知, 红枫湖表层颗粒态有机物 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 的变化范围为3.7‰至14.9‰. HF-S采样点 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 季节性变化曲线上出现两个高值: 冬季(2月)和夏末秋初(9月); HF-N采样点 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 也在同一月份出现高值. 不同的是, HF-S采样点9月出现的高值(11‰)比2月出现的高值(13.7‰)小; HF-N采样点9月出现的高值(14.9‰)比2月出现的高值(8.6‰)大; 百花湖颗粒态有机物 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 的变化范围为1.3‰至8.7‰, 变化趋势与红枫湖不同. 9月出现高值, 而2月则出现最低值(1.3‰). 它们的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 变化范围与其它已报道湖泊中颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值(表1)相似. 其中, Lugano湖的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值变化范围最大, 冬季有最高值20‰, 这与其受人为活动影响富营养化严重, 外源输入富含 ^{15}N 的有机颗粒有关^[4]; 与此相反, 贫营养化湖泊如中国云南的抚仙湖, 美国的 Superior 湖和 Michigan 湖, 其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 变化范围则相对较小. 该研究发现红枫湖也出现较高的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值, 这种现象可能是外源输入富含 ^{15}N 的无机氮源或有机颗粒所致, 由此也进一步说明稳定氮同位素可用于评价水生生态系统的营养状况^[11,18].

表1 几个湖泊有机颗粒物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布
Tab.1 The $\delta^{15}\text{N}$ of particulate organic matter in several lakes

湖泊	$\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$	文献来源
Superior 湖(美国)	2.5‰–6.9‰	Ostrom <i>et al.</i> , 1998 ^[1]
Ontario 湖(美国)	5‰–12‰	Hodell <i>et al.</i> , 1998 ^[3]
Michigan 湖(美国)	3‰–9‰	Mccusker <i>et al.</i> , 1999 ^[5]
Lugano 湖(瑞士)	–5‰–20‰	Lehmann <i>et al.</i> , 2004 ^[4]
抚仙湖(中国云南)	3.6‰–5.7‰	Xu <i>et al.</i> , 2005 ^[6]
红枫湖(中国贵州)	3.7‰–14.9‰	本研究
百花湖(中国贵州)	1.3‰–8.7‰	本研究

Hodell等^[3]和Lehmann等^[4]曾报道水体中颗粒态有机物 $\delta^{15}\text{N}$ 值的季节性变化可以反映其源的变化. 我们对两湖表层(0–5m)颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的季节变化的研究也发现其来源的变化. 红枫湖 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值在冬季较高, HF-S大约为12‰, HF-N大约为8.5‰(图2a). 这与Lehmann等^[4]对Lugano湖的研究中冬季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 达最高值20‰相似. 他们认为 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值高的原因是外源输入了难降解或者富含 ^{15}N 的有机颗粒. 而我们的研究中HF湖冬季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 高的原因是受到了外源富含 ^{15}N 的无机氮源的影响. 冬春季HF湖中的无机氮源表现了明显的外源河流(工业废水)混合作用特征^[9]. 除贵州化肥厂排污沟以及受平坝化肥厂工业

废水影响的羊昌河外, 其余入湖河流基本断流. 此时红枫湖南湖的主要无机氮外源以羊昌河为主, 红枫湖北湖则还受贵化排污沟高硝酸盐含量的影响. 羊昌河接受了平坝化肥厂的工业污水, 其硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值全年平均为13.74‰, 而铵态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为10.21‰, 贵化排污沟硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为12.1‰(数据来自肖化云)^[15].

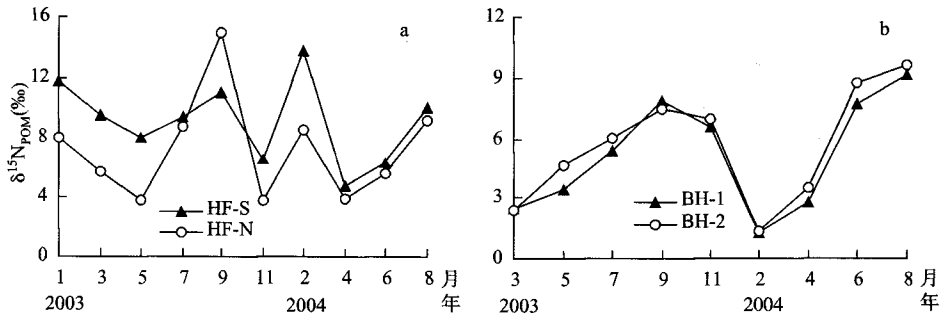


图2 红枫湖(a), 百花湖(b)表层(0-5m)颗粒态有机物 $\delta^{15}\text{N}$ 季节性变化
Fig.2 The $\delta^{15}\text{N}$ of POM in surface (0-5m) layer of Lake Hongfeng and Baihua from January 2003 to August 2004

受高 $\delta^{15}\text{N}$ 值无机氮源影响的有机颗粒富含 ^{15}N , 因此颗粒态有机氮最高值12‰与无机氮源的同位素值接近. 1-5月 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 逐渐减小, 原因是随着雨季的来临以及农业活动的增加, 雨水的稀释作用使得工业污水的作用逐渐减小, 外部无机氮源逐渐表现为农业径流, 其硝酸根的 $\delta^{15}\text{N}$ 降低到8.11‰^[15], 它对红枫湖无机氮源的贡献越来越小. 同时, 雨水的冲刷作用携带大量陆源有机质进入湖泊, 湖泊内部有机质发生降解(硝化)作用^[9]生成的富含 ^{14}N 的无机氮源贡献越来越大. 此时浮游植物吸收利用富含 ^{14}N 的无机氮源, 因而使得主要由浮游植物组成的表层颗粒物 $\delta^{15}\text{N}$ 值降低. 这与Shelly^①对Cougar湖的研究类似, 由于降雨的影响, 使得工业污水对湖泊的贡献变化, 从而影响到了 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 的变化. 5月以后, 随着浮游植物继续同化吸收硝酸盐, 新生成的有机体越来越富集 ^{15}N . 同时, 湖泊表层水体发生有机质降解(硝化作用)使得剩余有机质越来越富集 ^{15}N , 从而使得表层颗粒物的 $\delta^{15}\text{N}$ 越来越大, 9月达高值. 夏末初秋, 湖水热分层开始逐渐消失, 湖水表层中的生物开始死亡并向下沉降, 湖水表层的颗粒物组成发生变化. 表层湖水中POM主要由陆源有机碎屑组成, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 值相对较低. 枯水期红枫湖入湖河流中的工业污水中高 $\delta^{15}\text{N}$ 值的无机氮源对下游湖水(HF-N)的污染程度会随着湖水远离污染源的距离的增加而减小. 因此, 冬春季HF-N采样点的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值普遍比HF-S采样点低, 尤其是2月其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 高值远远小于HF-S采样点的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值. 夏季红枫湖表层发生强烈的硝化作用, 生成的硝酸盐富含 ^{14}N , 因此HF-N接受HF-S富含 ^{14}N 的无机氮源, 生成的有机体 $\delta^{15}\text{N}$ 值也相对较低. HF-N采样点9月出现异常高值(高于HF-S采样点), 可能是此时POM富集了较重的 ^{15}N .

百花湖(图2b)的最高值与最低值与红枫湖不同. 其最低值至1‰出现在枯水期, 说明外源输入的POM的 $\delta^{15}\text{N}$ 值非常低. 百花湖作为红枫湖的下游, 除了接受红枫湖的下泄水外, 还接受清镇市的生活污水. 对其入湖前采样点花桥2004年2月采的样品测定的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值为1.9‰可以证明有较低 $\delta^{15}\text{N}$ 的POM输入. 因此我们认为生活污水颗粒有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 大约为2‰, 与Sweeney等^[19]对生活污水有机颗粒的测定结果2.5‰和Thornton^[20]的测量结果2.3‰相似, 其值远远小于受工业污水高 $\delta^{15}\text{N}$ 无机氮源影响的颗粒有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值(大约为12‰). 3月以后, 随着浮游植物的大量生长, 颗粒物中浮游植物越来越富集 ^{15}N , 其 $\delta^{15}\text{N}$ 值增大, 9月达最大值. 秋季后湖泊表层的颗粒物主要表现为陆源有机碎屑输入, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 减小.

综上所述, 冬季和春季(枯水期) $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 主要受外源人为活动(工业污水和生活污水)影响明显, 而在夏季和秋季(丰水期和平水期)则受陆源有机物与湖泊内部生物共同作用. 不同的是, 冬春季HF湖有机颗粒物受的是来源于工业废水的高 $\delta^{15}\text{N}$ 值无机氮源的影响, 而BH湖则受低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的生活污水的影响. 这与

① <http://www.siu.edu/~rbrugam/Shelly.pdf>

肖化云^[9]对红枫湖硝酸盐不同季节来源的研究结果相似(冬春季一定程度上受外源河流输入的影响, 而其他季节则主要受湖泊内部的生物地球化学过程控制), 从而进一步证明了表层颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值很大程度上受无机氮源的控制. 因此, 红枫湖颗粒态有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 同样可以指示人为活动产生的富含 ^{15}N 的工业污水的影响.

2.2 湖泊不同分层期 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 的剖面变化以及C/N

不同来源的有机颗粒物具有不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值, 这就为利用同位素判断源提供了前提, 但不同物源的同位素特征值也有交叠的部分^[20-21], 因此需要借助别的参数进一步区分. C/N比值就可以用作区分不同物源. 不同来源的有机质其C/N比值具有明显的差异. 浮游植物的C/N比值是5-8^[21-22]; 大多数细菌等微生物的C/N比值分布在3-5之间^[23]; 陆地植物具有较高的C/N比值, 通常大于15^[21-22]; 土壤有机质的C/N比值分布在8-15^[23]. 因此, 通过测定有机颗粒物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和C/N比值可以推测有机颗粒的来源. 同时, 湖泊内部的某些生物地球化学过程也会影响 $\delta^{15}\text{N}$ 和C/N比值的变化, 因此结合水体中无机氮浓度(主要是 NH_4^+ , NO_3^-), 溶解氧(DO)浓度, 叶绿素(Chl.a)含量, C/N比值以及 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 变化揭示湖泊不同热分层时期水体剖面发生的生物地球化学反应以及有机颗粒物源的变化. 由于红枫湖剖面变化更加明显, 因此, 我们选择红枫湖为对象, 具体说明不同热分层时期水体剖面 $^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 的变化趋势, 并分析其变化原因.

颗粒态同位素值的变化可以反应湖泊内部各种生物地球化学作用的影响^[1-9], 在不同的时期其具有不同的剖面变化, 为讨论方便, 依据湖泊的物理化学性质变化划分为4个阶段^[17]: 春季(3-5月)出现明显地温跃层; 夏季(6-8月)温跃层不明显, 但仍然存在热分层; 秋季(9月)热分层逐渐结束; 秋末冬初(10-12月)水体完全混合进入全同温期.

2.2.1 春季出现明显温跃层时HF湖C/N, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 剖面变化 两湖3-5月开始热分层, 并且在中下部水体出现明显的温跃层. 以HF-N采样点3月为例说明温跃层对颗粒态有机物氮同位素的影响. HF-N采样点3月水体剖面4-14m出现明显的温跃层, 该层中硝酸根和氨根离子浓度逐渐增加. 14m以下温度及无机离子浓度基本保持不变^[17]. 从图3a可以看出, 4m以上, 由于浮游植物开始生长, 优先吸收 ^{14}N , 生成的POM的 $\delta^{15}\text{N}$ 较小. 4m以下藻类停止生长, 温跃层中溶解氧浓度仍然很大, 因此沉降在此的有机颗粒在细菌的作用下发生有氧降解, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值略有增加. 湖的底层(14m以下), 由于温跃层的存在使得上下层的交换被阻断, 因此湖的底部仍保留之前的较重的同位素信息. 但整个剖面的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 不大, 且POM主要受外源输入的富含 ^{15}N 的有机颗粒物控制. C/N比值也可以证实这一点, 表层水体即使有浮游植物开始生长, 其C/N比值仍然较大. 中部水体由于降解作用的产生, C/N比值增加.

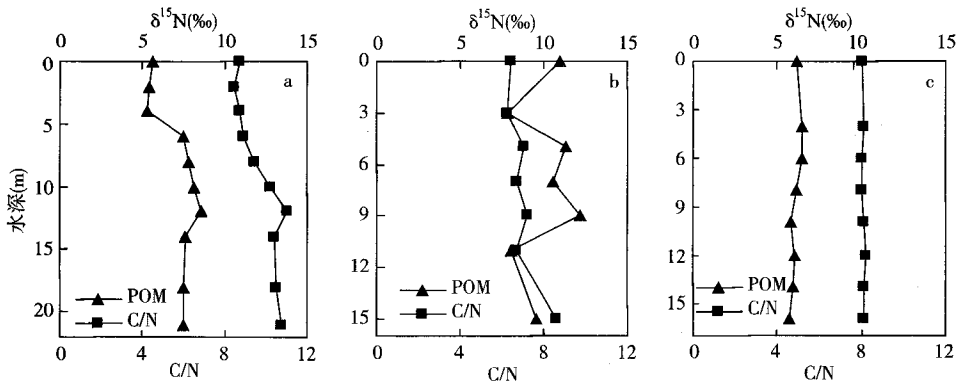


图3 HF-N 3月(a), HF-S 9月(b), HF-S 11月(c) $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 和C/N剖面分布

Fig.3 Vertical profile of the $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ and C/N values during March (a) at HF-N site and September (b), November(c) at HF-S site

2.2.2 夏季湖泊底部出现厌氧层时HF湖C/N, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 剖面变化 由于热分层的出现, 使得上下水体的交换受到限制, 底部由于细菌的呼吸作用使得DO越来越低, 最后出现厌氧层. 同时气温的不断升高, 水体中

的温跃层逐渐消失, 但两湖6-8月还是存在明显的热分层. 黎文^[26]研究发现, HF-N采样点7月水体的热分层主要发生在5m处, 且15m以下底部水体出现厌氧层. $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 剖面变化(图4a)可以看出, 0-5m浮游植物生长, 其同位素变化不大, 平均值为8.8‰($n=3$). 5m以下受湖水透明度的影响, 浮游植物无法生长, 但在表水层水动力作用下, 表层藻类被带到斜温层中下部, 由于浮游植物能够迅速发生降解, 将一定比例的颗粒物转化为溶解为溶解物质^[24-25], $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 逐渐富集¹⁵N. 15m以上POM与硝酸根的 $\delta^{15}\text{N}$ 变化趋势相似^[7], 说明颗粒物的 $\delta^{15}\text{N}$ 主要受浮游植物吸收硝酸根作用的影响. 从C/N也可以证实上述推测, 由于POM始终主要由浮游植物贡献, 因此其C/N比值变化很小. 15m以下底部水体出现厌氧层, 反硝化作用可能发生. Yoshioka等^[26]和Cole等^[11]研究发现, 厌氧层由于硝酸根离子发生反硝化作用以及氨根离子挥发作用, 都会使得溶解无机氮具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 大约为10‰-22‰. 然而从图中可以看出, 硝酸根的 $\delta^{15}\text{N}$ 值并不大且变化较小, 因此该层中并未发生反硝化作用, 而是保留着前一个季节富含¹⁴N, C/N比值较大的有机颗粒物.

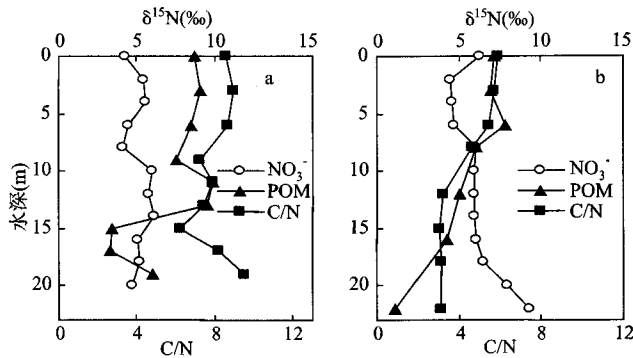
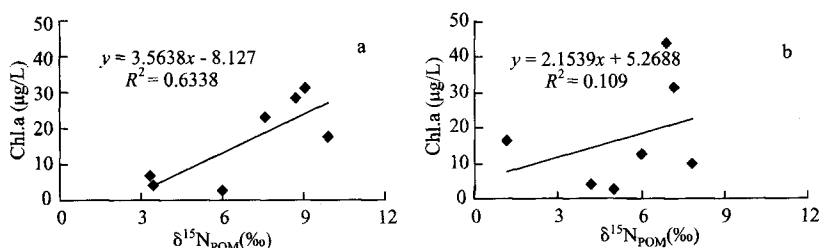


图4 HF-N 7月(a), HF-S 7月(b) $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 以及C/N剖面分布
($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ 数据参考肖化云^[7])

Fig.4 Vertical profile of the $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ and C/N values during July at HF-N site(a) and HF-S site(b)

HF-S采样点的DO变化趋势虽然和HF-N大致相同, 但在7m以下, DO迅速减小到小于0.5mg/L, 而此时的有机碳含量仍然很高, 大约为2.5mg/L^[16], 这种条件十分有利于反硝化作用的进行. 然而夏季红枫南湖水体特有的表层湖水回流现象^[7]却阻碍了反硝化作用的发生. HF-S采样点恰好是水体上涌的地方, 上层高DO含量的水体在循环水的作用下被带到下层水体, 上升的水流使得底部的表层沉积物以及沉降的有机颗粒在中下部水体发生有机质矿化(硝化)作用, 这一作用使得DO逐渐被消耗. 这一点在黎文^[16]对红枫湖DON的全年观测实验中也有所体现. 其研究结果显示HF-S采样点7月水体底部DOM的增加归因于水生颗粒态有机质在这个特殊的水动力条件下发生降解. 颗粒态有机物降解会使得自身的 $\delta^{15}\text{N}$ 增加, 然而事实上POM的 $\delta^{15}\text{N}$ 却是减小的(图4b). 原因可能是此时硝化细菌等微生物活动剧烈. 硝化细菌优先吸收颗粒态有机物矿化降解生成的¹⁴N, 使得自身 $\delta^{15}\text{N}$ 低. 硝化细菌的强烈作用引起的 $\delta^{15}\text{N}$ 降低比沉降有机颗粒物的矿化降解作用引起的 $\delta^{15}\text{N}$ 升高更加明显, 从而使得 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 降低. C/N比也可以证实这种推测, 细菌的硝化作用并不影响自身的C/N比值, 而在有机颗粒物的降解过程中, 有机氮优先降解, C/N会增大^[12]. 12m以下POM的C/N几乎没有变化, 且碳氮比值非常小, 大约为3左右, 说明此时POM主要由细菌等微生物组成(图4b).

2.2.3 Chl.a与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 的相关关系 HF-N采样点7月15m以上水体 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值与Chl.a存在较好的相关关系(图5a, $R^2=0.64$), 说明此时PON主要由浮游植物组成. HF-S采样点7月表层Chl.a含量虽然很高, 但是与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 无明显相关关系(图5b, $R^2=0.11$), 整个水体剖面 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 与Chl.a也没有显著的相关关系, 因此表明浮游植物并不是构成水体POM的主要成分, 而硝化细菌的贡献不容忽视, 这与前面的推测相一致.

图5 HF-N 7月(a)和HF-S 7月(b)叶绿素含量(Chl.a)与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 的相关关系Fig.5 Relationship between the content of chlorophyll-a and $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ during July at HF-N site(a) and HF-S site(b)

2.2.4 夏末初秋分层期结束时HF湖C/N, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 剖面变化 进入秋天, 气温转凉, 表层水温要下降, 热分层结束, 湖水中的浮游植物开始死亡并向下沉降. 整个剖面的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 均较大(大于8‰), 原因是整个浮游植物生长过程是不断富集 ^{15}N (图3b). 表层浮游植物开始死亡并在沉降过程中优先降解, 从而使得垂直剖面上 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 逐渐增加. 湖的底部(10m以下)有机颗粒物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值约为8‰左右, 小于中部水体的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$, 可能原因是底部水体的颗粒物主要来源于沉积物的再悬浮或者保留的是前一个季节沉降到此的颗粒物. 整个剖面上C/N比值略有增大趋势, 这与有机颗粒发生降解有关系.

2.2.5 全同温期HF湖C/N, $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 剖面变化 10-12月湖泊进入全同温期. 11月, 由于水体发生完全混合, 水体中的DO、Chl.a、氨根、硝酸根离子浓度^[17]、C/N比值以及 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 变化稳定(图3c). 由于底层的有机颗粒主要为难降解的陆源有机碎屑以及浮游动植物残体等, 与表层 $\delta^{15}\text{N}$ 较低的陆源有机碎屑混合后 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 仍然较小, 保持在6‰左右, 同时, C/N基本保持值为8.0左右不变.

3 结论

(1) HF湖和BH湖枯水期颗粒态有机物虽然都受外源人为活动产生的一系列污水的影响, 但其污水来源存在明显差异. HF湖外源输入主要为工业污水中富含 ^{15}N 的无机氮源的影响; 百花湖外源输入主要为生活污水中含 ^{15}N 较轻的有机颗粒更加明显. 因此其季节性变化趋势不同.

(2) 两湖的颗粒态有机物主要有下列几种不同的来源, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 值从高到低依次为: 工业废水; 浮游植物; 陆源有机碎屑; 生活污水、细菌等微生物. 其中浮游植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围较大, 主要受无机氮源的影响; 不同季节不同剖面颗粒态有机物的来源组成存在差异, 从而 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在差别.

(3) 6-8月季节性缺氧时期, 水体底部出现厌氧层, 反硝化作用容易发生. 然而HF-S采样点发生特有的水体回流现象阻止了反硝化作用的发生, 由于溶解氧被带到中下部水体, 颗粒态有机物在硝化细菌的作用下进行硝化反应, 同时由于硝化细菌的强烈作用引起的 $\delta^{15}\text{N}$ 降低比沉降有机颗粒物的矿化作用引起的 $\delta^{15}\text{N}$ 升高更加明显, 因此表现为 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 减小, C/N基本不变. HF-N采样点则不存在该水体回流现象, 上部水体主要受硝化作用控制, 虽底部水体出现厌氧层, 然而实际上反硝化作用还未开始发生. 因此, 结合C/N比值以及 $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ 值的剖面变化能够很好的指示湖泊内部发生的生物地球化学作用.

4 参考文献

- [1] Ostrom NE, Long DT, Bell EM *et al.* The origin and cycling of particulate and sedimentary organic matter and nitrate in Lake Superior. *Chem Geol*, 1998, **152**: 13-28.
- [2] Owen JS, Mitchell MJ, Michener RH. Stable nitrogen and carbon isotopic composition of seston and sediment in two Adirondack lakes. *Can J Fish Aquat Sci*, 1999, **56**: 2186-2192.
- [3] Hodell DA, Schelske CL. Production, sedimentation and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnol Oceanogr*, 1998, **43**: 200-214.

- [4] Lehmann MF, Bernasconi SM, McKenzie JA. Seasonal variation of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate and dissolved carbon and nitrogen in Lake Lugano: Constraints on biogeochemical cycling in a eutrophic lake. *Limnol Oceanogr*, 2004, **49**: 415-429.
- [5] Mccusker EM, Ostrom PH, Osbrom NE *et al.* Seasonal variation in the biogeochemical cycling of seston in Grand Traverse Bay, Lake Michigan. *Org Geochem*, 1999, **30**: 1543-1557.
- [6] Xu J, Li S, Xie P. Differences in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate organic matter from the deep oligotrophic Lake Fuxian connected with the shallow eutrophic Lake Xingyun, People's Republic of China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2005, **74**: 281-285.
- [7] 肖化云, 刘丛强, 李思亮等. 强水动力湖泊夏季分层期氮的生物地球化学循环初步研究: 以贵州红枫湖南湖为例. *地球化学*, 2002, **31**(6): 571-576.
- [8] 肖化云, 刘丛强, 王仕禄等. 硝化和反硝化对湖泊有机质沉积成岩前降解作用的研究. *地球化学*, 2003, **32**(4): 375-381.
- [9] 肖化云, 刘丛强. 湖泊外源氮输入与内源氮释放辨析. *中国科学(D辑)*, 2003, **33**(6): 576-582.
- [10] Owens NJP. Variation in the natural abundance of ^{15}N in estuarine suspended particulate matter: a specific indicator of biological processing. *Estuar Coast Shelf Sci*, 1985, **20**: 820-825.
- [11] Teranes JL, Bernasconi SM. The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by $\delta^{15}\text{N}$ values in lake organic matter—a study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee, Switzerland. *Limnol Oceanogr*, 2000, **45**: 801-813.
- [12] Cifuentes LA, Sharp JH, Fogel ML. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnol Oceanogr*, 1988, **33**: 1102-1115.
- [13] Brabandere LD, Dehairs F, Damme SV *et al.* $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ dynamics of suspended organic matter in freshwater and brackish waters of the Scheldt estuary. *J Sea Res*, 2002, **48**: 1-15.
- [14] Cole ML, Valiela I, Kroeger KD *et al.* Assessment of a $\delta^{15}\text{N}$ isotopic method to indicate anthropogenic eutrophication in aquatic ecosystems. *J Environ Qual*, 2004, **33**: 124-132.
- [15] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染. *地球与环境*, 2004, **32**(1): 71-75.
- [16] 黎文, 吴丰昌, 傅平青等. 贵州红枫湖水体溶解有机质的分布和季节变化. *环境科学*, 2006, **27**(10): 1979-1985.
- [17] 黎文. 贵州山区湖泊水体中溶解有机质的时空分布及其生物地球化学循环——以红枫湖、百花湖为例[学位论文]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
- [18] Gu B, Schelske CL, Brenner M. Relationship between sediment and plankton isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and primary productivity in Florida lakes. *Can J Fish Aquat Sci*, 1996, **53**: 875-883.
- [19] Sweeney RE, Kaplan IR. Natural abundance of ^{15}N as a source indicator of near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Mar Chem*, 1980, **9**: 81-94.
- [20] Thornton SF, Manus JM. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems. *Coast Shelf Sci*, 1994, **38**: 219-233.
- [21] Kendall C, Silva SR, Kelly VJ. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrol Process*, 2001, **15**: 1301-1346.
- [22] Rostad CE, Leenheer JA, Daniel SR. Organic carbon and nitrogen content associated with colloids and suspended particles from the Mississippi River and some of its tributaries. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 3218-3225.
- [23] Paul EA, Clark FE. Soil microbiology and biochemistry. Academic Press: NY, 1989: 273.
- [24] Harris GP. Phytoplankton ecology. London: Chapman and Hall Ltd, 1986.
- [25] Wetzel RG. Limnology. Saunders College Publishing, 1983: 767.
- [26] Yoshioka T, Wada E, Yatsuka S. Isotopic characterization of Lake Kizaki and Lake Suwa. *Japanese J Limnol*, 1988, **49**: 119-128.