渤海及北黄海河流悬浮颗粒碳氮同位素时空分布及源解析

于　靖[1,2], 张　华[1]

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 选择流入渤海和北黄海的 36 条主要河流为研究对象, 对比了平水期、丰水期和枯水期水体中悬浮颗粒物和河流表层沉积物的碳和氮稳定同位素的地球化学特征, 并对颗粒物有机质碳和氮来源进行分析。结果表明, 水体悬浮有机质碳同位素总体上表现为 $\delta^{13}C_{平水期}>\delta^{13}C_{丰水期}>\delta^{13}C_{枯水期}$的特点, $\delta^{15}N$ 值呈 $\delta^{15}N_{丰水期}>\delta^{15}N_{平水期}>\delta^{15}N_{枯水期}$的特点。渤海和北黄海的主要入海河流悬浮颗粒物有机质的来源具有明显的季节性差异, 悬浮颗粒有机质碳平水期(春秋季)来源以 C3 植物、土壤有机质和水生藻类为主, 丰水期(夏季)碳的各来源中浮游植物的贡献率明显增大, 枯水期(冬季)则表现为陆源 C3 植物分解和水源性有机质的混合来源; 悬浮颗粒态氮的来源与季节性降水量、生活污水、合成化肥及河流内源性水生植物密切相关。

关键词: 悬浮颗粒物; 碳稳定同位素; 氮稳定同位素; 季节性特征; 源解析

中图分类号: X522　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2017)05-0093-10

DOI: 10.11759/hykx20160914003

碳氮等生源元素从陆地进入河流及其在河流生态系统中的运移构成了区域生物地球化学循环的重要组成部分[1]。这些生源元素按照其存在形态可划分为溶解态和颗粒态两大类, 总悬浮颗粒物(TSM)是水生态系统的重要组成部分, 可以反映流域土壤侵蚀及土壤有机碳和流域植被的动态变化, 是颗粒态营养物质和污染物的重要载体[2-3]。其中, 颗粒态有机碳(POC)和颗粒态氮(PN)是河流输送营养物质的主要形态之一, 有研究表明, 河流中 90%以上的营养物质来自于悬浮颗粒物的有机质分解[4]。由于河流悬浮颗粒态碳氮在平水期、丰水期和枯水期 3 个不同季节的水文时期表现出明显的季节性差异, 导致河流生态系统不同季节颗粒态碳氮的来源有差异, 颗粒物对营养物质的输送也有不同的变化规律。因此, 对河流中悬浮颗粒物中有机质(POM)在不同季节的来源进行研究可以了解不同时期河流水体营养盐负荷并有效地从源头对营养盐输入进行控制。

河流悬浮颗粒有机质来源主要有外源(陆地植物碎屑、土壤有机质和生活污水等)和内源(浮游植物、水生藻类等)两大类[5]。不同来源的悬浮颗粒态有机质具有特定的碳、氮稳定同位素特征值, 因此, 稳定同位素示踪技术对研究河流生态系统中不同来源的碳和氮循环具有非常重要的作用。近年来, 碳氮稳定同位素技术已被广泛应用到河流及河口区颗粒态有机质的源解析及迁移规律的研究中[6-8]。

渤海和北黄海是我国北方重要的海域, 入海大小河流有 100 多条, 这些河流每年携带大量的有机质和营养盐进入渤海和北黄海, 而颗粒态有机碳、氮是河流输入营养盐的重要载体。近 10 年来, 工业和农业的快速发展使人类活动对流域和海域的干扰加剧, 渤海和北黄海的水环境发生了较大的变化, 目前关于渤海和北黄海入海河流单个流域研究较多, 但对整个区域入海河流不同季节的汇总研究较少。因此, 研究 36 条主要入海河流颗粒态碳和氮在不同季节的输入特征及有效识别颗粒态有机质来源对渤海及北黄海水质的改善尤为重要。本研究通过系统分析渤海和北黄海主要入海河流不同季节水体悬浮颗粒物中有机碳和氮稳定同位素的季节性丰度特征, 探讨了不同水文时期主要河流悬浮颗粒物中有机碳和氮的来源及其季节性差异。

收稿日期: 2016-09-14; 修回日期: 2017-02-20

基金项目: 中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-14); 中国科学院战略性先导专项(XDA11020305)

[Foundation: Key Deployment Project of Chinese Academy of Sciences, No.KZZD-EW-14; Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, No. XDA11020305]

作者简介: 于靖(1989-), 女, 山东烟台人, 博士研究生, 主要从事环境水文过程与模拟研究, 电话: 15653819170, E-mail: jyu@yic.ac.cn; 张华, 通信作者, 男, 研究员, 电话: 0535-2109180, E-mail: hzhang@yic.ac.cn

1 研究区域概况

本研究区域的 36 条河流为渤海和北黄海的所有入海河流中径流量较大的河流，年径流量占所有入海河流径流量的 65%以上[9]，区内主要包括流入北黄海的 4 条河流和流入渤海的 32 条河流(图 1)。渤海河流入海总径流量为 890×10^8 m^3/a [10]，渤海汇水区按流域可分为辽河流域、海河流域和黄河流域，该研究区域属于北温带季风性气候，年平均降水在 500~600 mm[10]，降水集中在夏季 7-8 月，各河流的径流量具有明显的季节性差异。本研究选取了辽宁营口、河北秦皇岛、天津塘沽和山东垦利四个具有代表性的降雨监测站，位置如图 1 所示。本研究区地貌主要以平原为主，其次为丘陵和山地。农业开发历史悠久，部分地区土壤侵蚀严重，森林、耕地和居民建设用地为研究区内的主要土地利用类型，且空间差异显著。研究区内工业发达，沿岸有辽宁沿海经济带、京津冀经济带、山东半岛蓝色经济区等沿海热点开发区，经济的快速发展引起入海河流水体的严重污染，中国水资源公报显示，2014 年辽河区和黄河区水质为中，海河区水质为劣[11]，污染状况严重。

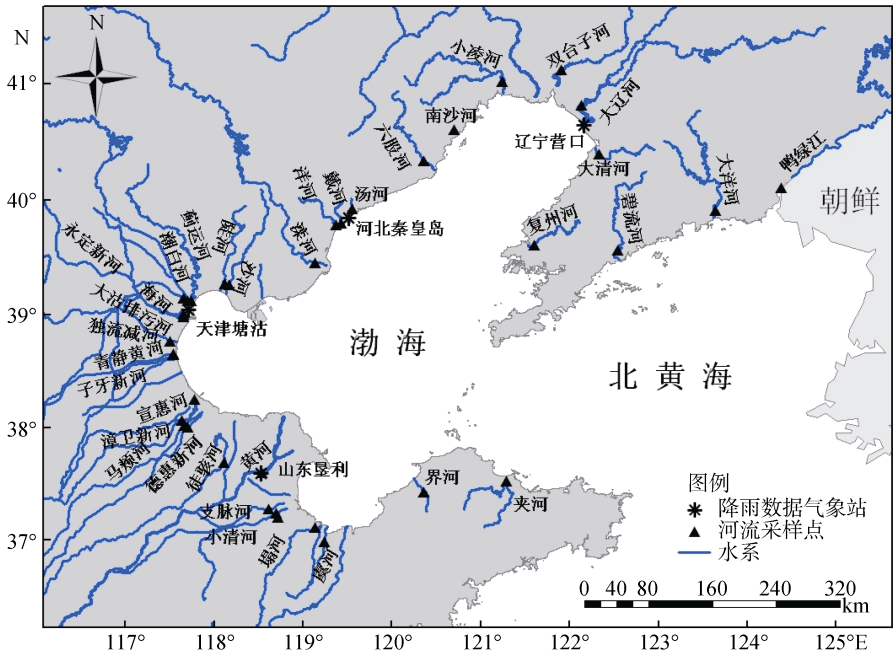


图 1 研究区地理位置及采样站位

Fig. 1 Location of study area and sampling stations in 36 rivers

2 材料与方法

2.1 样品采集

样品采集工作分别于 2015 年 5 月(平水期)、8 月(丰水期)和 12 月(枯水期)3 个时段进行，3 个水文时期分别收集了 36 条河流共 108 个河水样品，每个采样点河水采集约 1 L。采样点位于各主要河流的入海河口，且无倒灌海水的影响。用预处理过的 GF/F 玻璃纤维滤膜(450℃灼烧 4 h，恒温恒湿 24 h 至恒重)收集水体表层悬浮颗粒物，每个采样点过滤 4 张膜分别用于 PN 和 POC 测定，将滤膜于–20℃条件避光保存待进一步分析，滤液装入聚乙烯瓶中冷冻保存至实验室分析。

2.2 前处理及分析方法

将带有悬浮颗粒物的 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜经过冷冻干燥机干燥后称重。一部分膜样品用于悬浮颗粒氮测定，另一部分滤膜放入盛有 6 mol/L 浓盐酸的干燥器中熏蒸 24 h，以除去样品中的碳酸盐，再放入 50℃条件下烘 48 h，赶除 HCl。

经过上述处理后的膜样品，用元素分析仪(Elementar vario MACRO cube，德国)和稳定同位素质谱仪(Finnigan DELTA^{plus} XL，美国)分别测定悬浮颗粒物有机碳、氮含量及其稳定同位素组成，计算公式为：

$$\delta^{13}C(‰)=[R(^{13}C/^{12}C_{sample})/\ R(^{13}C/^{12}C_{VPDB})-1]\times1000$$

$$\delta^{15}N(‰)=[R(^{15}N/^{14}N_{sample})/\ R(^{15}N/^{14}N_{air})-1]\times1000$$

式中，R ($^{13}C/^{12}C_{sample}$)和 R ($^{15}N/^{14}N_{sample}$)分别代表样

品中重同位素(^{13}C and ^{15}N)与轻同位素(^{12}C and ^{14}N)的比值; R ($^{13}C/^{12}C_{VPDB}$)为国际标准物质 VPDB (Vienna Peedee Belemnite)中碳的重同位素与轻同位素的比值, R ($^{15}N/^{14}N_{air}$)为空气中氮的重同位素与轻同位素比值($\delta^{15}N$=0‰)。工作标样为咖啡因(IAEA 600), 其 ^{13}C 和 ^{15}N 值分别为–27.77‰和+1.0‰, 碳和氮的分析误差分别是±0.2‰和±0.4‰。

数据相关性分析与制图分别使用 SPSS 17.0 和 Origin 8.6。

3 结果与讨论

3.1 入海河流悬浮颗粒物及碳氮含量的季节性特征

3.1.1 悬浮颗粒物浓度

渤海及北黄海 36 条主要入海河流水体悬浮颗粒物浓度的季节变化如图 2a 所示。平水期悬浮颗粒物浓度范围在 7.29~427.95 mg/L, 均值为 57.82 mg/L±88.09 mg/L, 丰水期颗粒物含量的离散程度明显较小, 为 6.12~121.47 mg/L, 均值为 37.41 mg/L±30.52 mg/L, 枯水期悬浮颗粒物浓度均值最低(33.28 mg/L±59.83 mg/L), 浓度范围在 2.20~225.10 mg/L 之间, 表明 36 条河流的水体悬浮颗粒物浓度的季节性变化格局为平水期>丰水期>枯水期。事实上, 在枯水期除宣惠河(225.10 mg/L), 大洋河(223.72 mg/L)和徒骇河(180.05 mg/L)三条河流之外, 其余河流悬浮物浓度在 2.20~47.61 mg/L 之间, 明显低于平水期和丰水期, 主要原因与研究区域季风性气候引起的季节性降水量相关。由图 3 可见, 四处监测站平水期和丰水期为两个降雨量明显较大的时期, 降雨引起两岸颗粒物冲刷进入河道, 同时降雨还会引起河道内沉积物再悬浮进入水体, 因而在降水丰富的平水期和丰水期表现为高悬浮颗粒物浓度。虽然丰水期降水对流域地表土壤的冲刷作用加强, 引起入海河流水体颗粒物含量升高, 但与平水期相比, 河流流量明显增大是丰水期颗粒物含量不高的一个原因。再者由于夏季入海河流周围地表植被覆盖率高, 对土壤较大颗粒的阻滞能力较高, 增加了进入水体直径小于 0.45 μm 的小颗粒胶状物质[12], 因此, 丰水期悬浮颗粒物含量较平水期没有呈现显著的升高。流入渤海和北黄海的河流枯水期出现在冬季, 冬季降雨量减少引起各流域土壤冲刷及流失减少, 且冬季河流内源水生藻类及浮游植物等死亡, 所以水中悬浮颗粒物浓度值偏低。

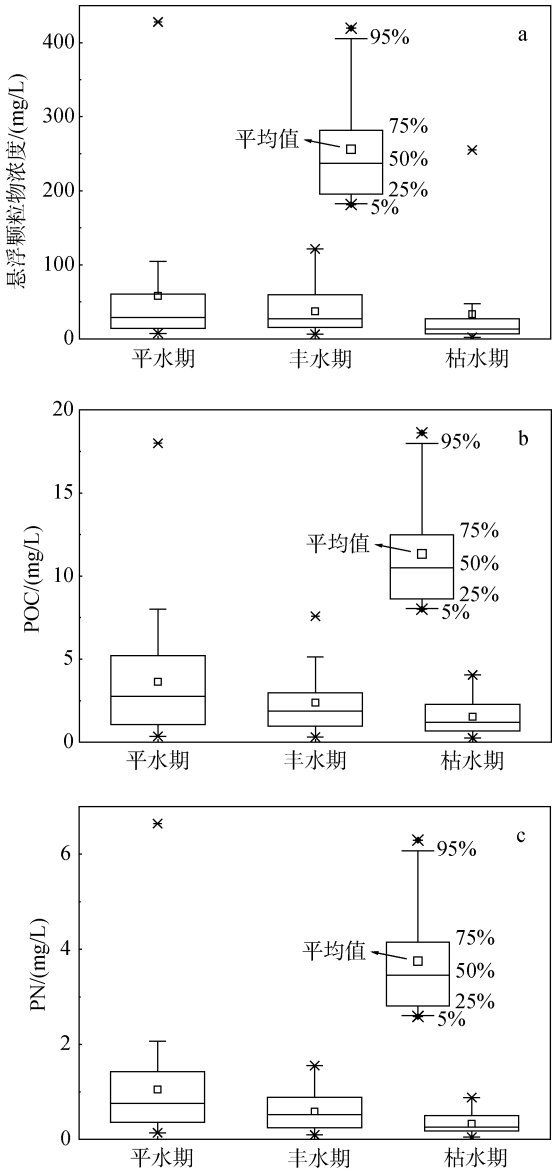


图 2 渤海及北黄海入海河流水体悬浮颗粒物、PN、POC 含量的季节性变化

Fig. 2 Seasonal changes of total suspended particulate matter, PN, and POC in rivers flowing into the Bohai Sea and the North Yellow Sea

3.1.2 POC 和 PN

图 2b 显示了各条河流采样点 POC 浓度季节变化规律。36 条河流的 POC 整体变化趋势为平水期>丰水期>枯水期, 其中平水期 POC 浓度范围在 0.35~17.99 mg/L, 丰水期和枯水期各河流 POC 浓度分别在 0.30~7.58 mg/L 和 0.25~4.04 mg/L 之间, 3 个时期的 POC 浓度均值分别为 3.63 mg/L±3.35 mg/L、2.38 mg/L±1.82 mg/L 和 1.53 mg/L±1.03 mg/L。从图2c可以看出, PN 在各季节分布趋势与 POC 相近, 平水期浓度范围为 0.14~6.65 mg/L, 均值为 1.04 mg/L±1.13 mg/L; 丰水期PN

浓度为0.09~1.55 mg/L, 均值为0.58 mg/L±0.39 mg/L; 枯水期浓度范围在 0.04~0.88 mg/L, 均值为 0.32 mg/L。

POC 浓度在枯水期含量较低, 主要原因为冬季藻类等内源物质明显减少, 导致颗粒有机碳含量明显下降; 但在丰水期, 水体中 POC 浓度较平水期整体有下降的趋势, 这可能是由于平水期河流水生藻类大量繁殖引起 POC 浓度较高, 说明平水期河流水生植物可能是颗粒有机碳的来源, 而丰水期强降雨(图 3)产生的地表径流从陆源输入了大量的无机颗粒物, 引起河流水体浊度增加, 透光度下降, 抑制了水藻等内源水生植物的生长, 减少了内源对水体 POC 的贡献量, 另一方面, 夏季地表植物处于生长旺盛期且地表覆盖率高, 地表有机颗粒对水体 POC 的输入相对平水期和枯水期较少, 减少了陆源对河流 POC 的贡献率。因此, 在丰水期, 河流水体中的 POC 浓度可能受内源贡献减少及陆源有机质输入降低两方面的综合影响。

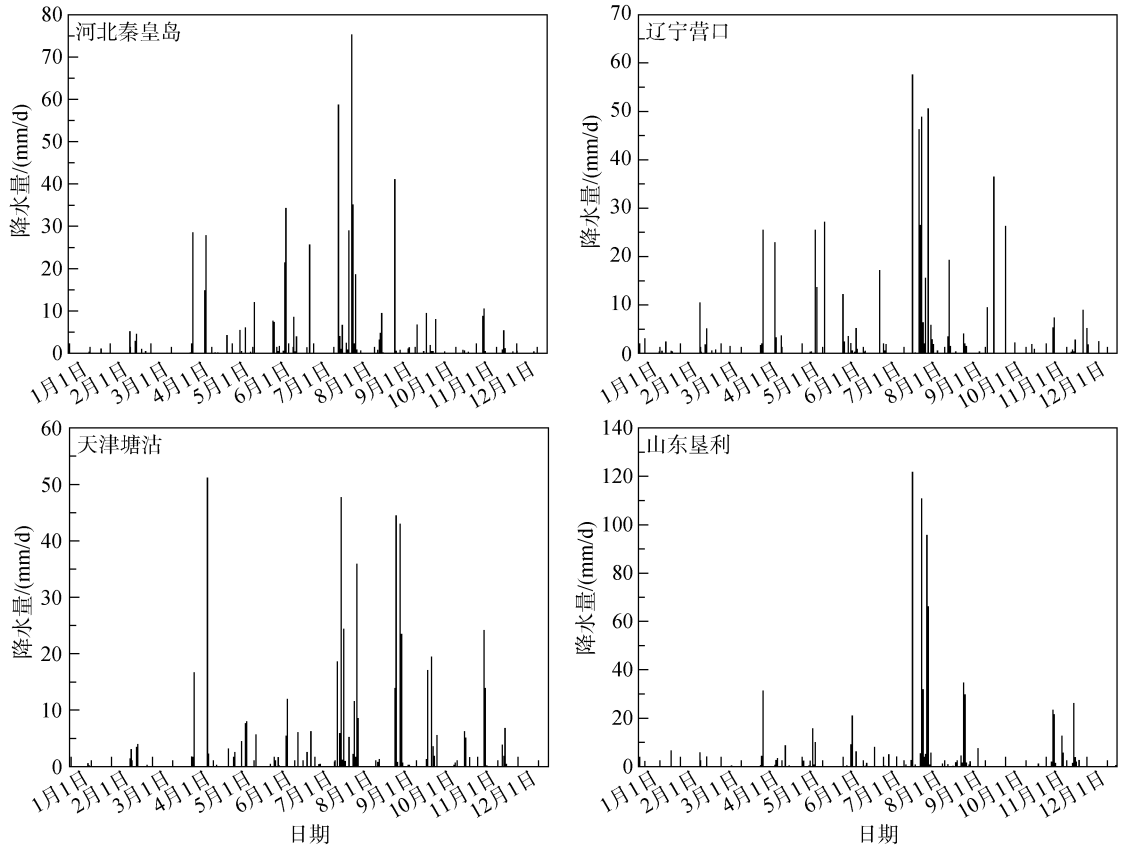


图 3 环渤海四个站位 2015 年降雨量变化

Fig. 3 Annual changes of rainfall in four stations around the Bohai Sea

3.1.3 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$

各河流水体悬浮颗粒 $\delta^{13}C$ 在不同水文时期的分布差异明显(图 4), $\delta^{13}C_{POM}$ 平水期分布范围为–30.75‰~–19.30‰, 均值为–25.56‰±2.98‰, 丰水期范围为–34.19‰~–19.27‰, 均值为–27.93‰±3.82‰, 枯水期 $\delta^{13}C_{POM}$ 范围偏“负”, 在–34.90‰~–22.20‰, 均值为–28.88‰±3.41‰。各河流水体悬浮有机质碳同位素总体上表现为 $\delta^{13}C_{平水期}>\delta^{13}C_{丰水期}>\delta^{13}C_{枯水期}$的特点, 这是由于平水期和丰水期水生生物生长旺盛, 引起了 $\delta^{13}C$ 的分馏。研究表明, $^{12}CO_2$ 比 $^{13}CO_2$ 扩散速度快, 且水生生物在进行光合作用时核酮糖 1, 5-二磷酸羧化酶(RuBPCase)及磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶(PEPCase)优先选择吸收 $^{12}CO_2$[13], 进而使河流环境的 $\delta^{13}C$ 偏“重”所致。据此可知, 平水期和丰水期相对较高的生物量是导致多数研究河流 $\delta^{13}C$ 偏“正”的原因; 而枯水期较“轻”的 $\delta^{13}C$ 表明, 陆源输入的有机质在河流悬浮颗粒物中占明显优势。由图 4 可见, 3 个水文时期中, 丰水期 $\delta^{13}C$ 值的离散程度最大而平水期和枯水期变化幅度较小, 说明丰水期有机质来源更为多样化, 结合 $\delta^{13}C$ 所处范围分析(图 7), C3 植物和水生藻类均是颗粒态有机碳的主要贡献者, 这与丰水期强降雨(图 3)导致的陆源有机质被大量冲刷进入河流

有关，同时也反映了不同季节流域土壤侵蚀的差异性。

由图 4 可知，不同水文时期，渤海及北黄海的入海河流中水体悬浮颗粒 $\delta^{15}N$ 值范围不同，各入海河流平水期 $\delta^{15}N_{POM}$ 变化范围为–5.30‰~16.41‰，丰水期为–1.46‰~18.57‰，枯水期为–11.59‰~13.13‰，$\delta^{15}N$ 值的季节性变化幅度(30.16‰)较大，表明河流中悬浮颗粒态氮的来源可能具有较大的季节性差异。总体来看，呈 $\delta^{15}N_{丰水期}>\delta^{15}N_{平水期}>\delta^{15}N_{枯水期}$的特点，平水期与丰水期的 $\delta^{15}N_{POM}$ 范围相差不大，丰水期氮同位素值略高于平水期，枯水期 $\delta^{15}N_{POM}$ 明显偏“轻”，均值仅为 4.59‰。研究表明，受农业源影响的 $\delta^{15}N$ 值<10‰，而受工业污染的河流 $\delta^{15}N$ 值>10‰[14]，本研究中丰水期有 13 条河流的 $\delta^{15}N$ 值都高于 10‰表明夏季工业废水和生活污水对入海河流的贡献率相对较高，但是氮在迁移过程中难免受到生物地球化学作用，会发生硝化反硝化作用、同化异化作用而引起氮同位素分馏进而影响到有机质中氮同位素的组成[15]。Kendall 等[16]1998 年发现生物地球化学过程中生物体活动更倾向于利用轻同位素引起环境中重同位素丰度增加。在本研究区域内，平水期和丰水期河流温度较枯水期高，水体中生物活动旺盛，消耗更多的 $\delta^{14}N$，因此平水期和丰水期的生物地球化学过程对比 $\delta^{15}N_{POM}$ 的影响枯水期高，表现为 $\delta^{15}N_{POM}$ 值在平水期和丰水期高于枯水期。

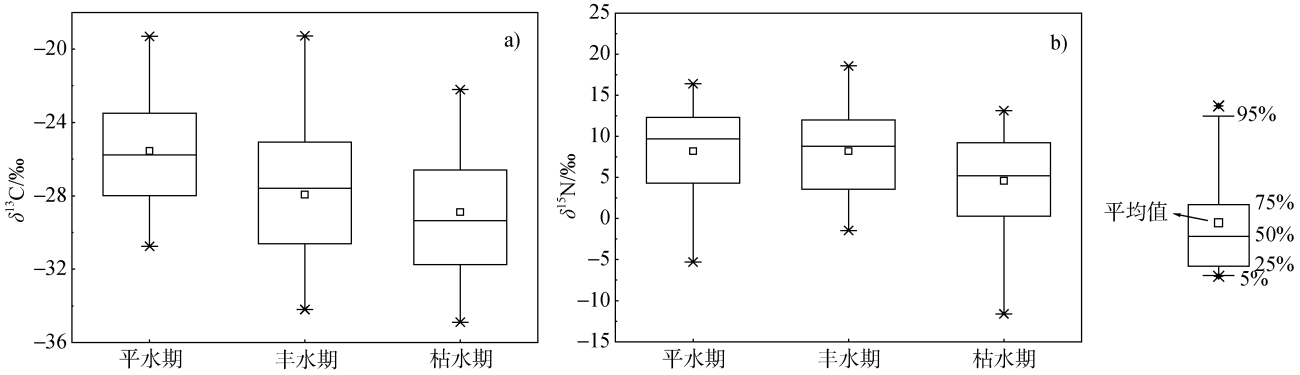


图 4　渤海及北黄海入海河流水体悬浮颗粒物中 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 的季节性变化

Fig. 4　Seasonal changes of $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ in total suspended particulate matter in rivers flowing into the Bohai Sea and the North Yellow Sea

3.1.4　悬浮颗粒与有机碳关系

有研究表明[17]，悬浮颗粒物浓度低，POC 含量较高，反映河流水生植物(水藻等)有可能是这些颗粒有机碳的来源，这是因为悬浮颗粒物浓度低，水体可见光较多，有利于水生生物的大量繁殖；当悬浮颗粒含量较高时，河流水体浑浊度高，可见光减少，影响到河流水生植物和藻类的生长，引起 POC 浓度低，此时水体中悬浮颗粒态有机碳主要来源于陆源土壤侵蚀带来的矿物质。从图 5 可以看出，平水期、丰水期和枯水期不同时期河流的悬浮颗粒物浓度与 POC 之间存在指数衰减的趋势。其中，平水期和枯水期的河流水体中的 TSM 浓度较低时，POC 浓度明显较高，说明水生藻类等河流内源有机质对总有机质的贡献率较高；而夏季丰水期悬浮颗粒浓度与 POC 之间的变化趋势则不如平水期和枯水期显著，说明丰水期的河流悬浮颗粒有机碳的来源组成较为复杂，可能受多种有机质来源的综合影响。

3.2　悬浮颗粒物碳氮同位素丰度及来源辨析

3.2.1　颗粒态碳和氮来源季节差异

河流有机碳和氮的不同来源具有各自特定的同位素值域范围，颗粒碳和氮的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 值在很大程度上取决于物源的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 值。天然水体颗粒态有机质碳和氮主要有自生有机质和外源输入有机质两种来源。一般认为，C3 植物的 $\delta^{13}C$ 范围为–36‰~ –23‰，C4 植物 $\delta^{13}C$ 范围为–18‰~ –10‰[18]，陆生植物有机质 $\delta^{15}N$ 为 3‰~7‰[19]；土壤有机质 $\delta^{13}C$ 为–25‰~ –22‰[20]，$\delta^{15}N$ 为 0‰~5‰[19]，浮游植物 $\delta^{13}C$ 为–42‰~ –24‰，水生大型藻类 $\delta^{13}C$ 为–28‰~ –18‰[19]，水源性有机质的的 $\delta^{15}N$ 值为 4‰~10‰[21]。另外，人造氮化肥 $\delta^{15}N$ 为 0±3‰[17]，人畜排泄物 $\delta^{15}N$ 为 10‰~20‰[22]，大气沉降的 $\delta^{15}N$ 为 0.2‰~0.8‰，工业废水和生活污水等一般大于 10‰[14]。

根据氮同位素的特征值结合图 6 分析，平水期、丰水期和枯水期各条河流悬浮颗粒 $\delta^{13}C$ 值处于 C3

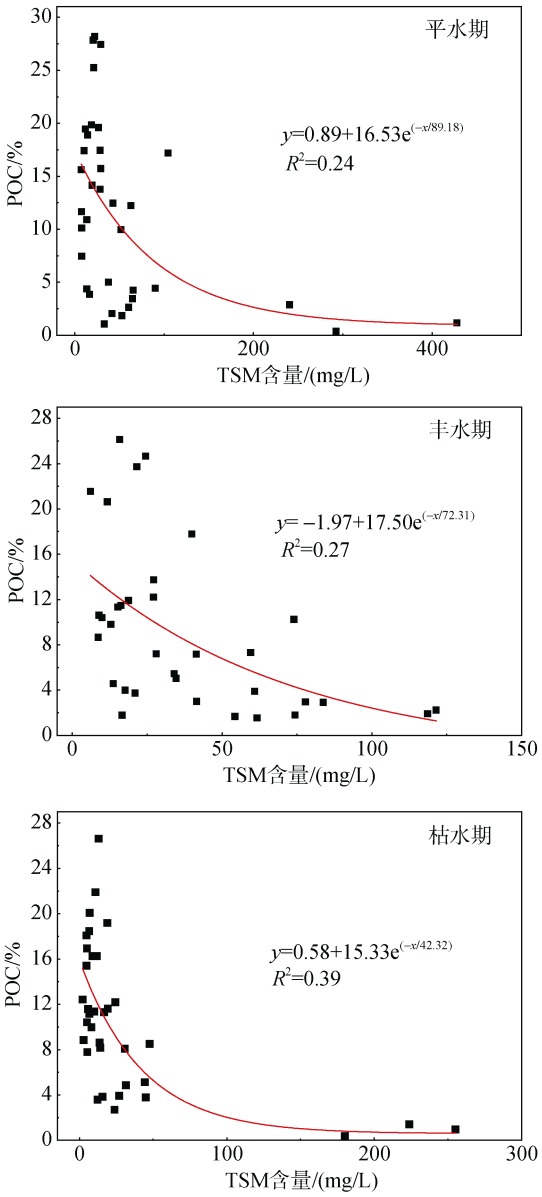


图 5　TSM 含量与 POC 的关系图

Fig. 5　Relationship between TSM content and POC

植物、土壤颗粒有机质和自生有机质(浮游植物和水生藻类)范围内，因此认为环渤海和北黄海的主要河流水体悬浮有机质碳主要来源于陆生和自生两个来源。而不同水文时期各条河流 δ^{15}N 落入陆源值域的河流数量有差别，所表现出来的差异在于陆源输入的贡献率有季节性差异。丰水期河流内源生物量大量增加，部分河流 δ^{13}C 更接近浮游植物，表明该时期悬浮颗粒物碳的来源中浮游植物的贡献率较大，从 δ^{15}N 值来看，汛期河流受降雨影响，接纳更多了陆源氮，表现为丰水期人畜排泄物等生活污水贡献率明显升高，多数河流 δ^{15}N 值更趋近于生活污水 δ^{15}N 值范围；平水期入海河流的 δ^{13}C 值主要位于 C3 植物，土壤有机质和水生藻类值域内，表明受三种来源的综合影响。枯水期 δ^{13}C 与平水期相比，更趋近于 C3 植物源，同时，枯水期更“负”的 δ^{15}N 值反映了冬季陆源贡献率相对较大，且枯水期 30 条河流 δ^{15}N 值都在 10‰以下，认为工业废水和生活污水对入海河流悬浮颗粒态氮无重要贡献。这与 δ^{13}C 值的讨论具有一致性，表明冬季水体悬浮颗粒物有机质受降水量减少和水生植物死亡影响，碳主要来源为 C3 植物分解和水源性有机质的混合来源。

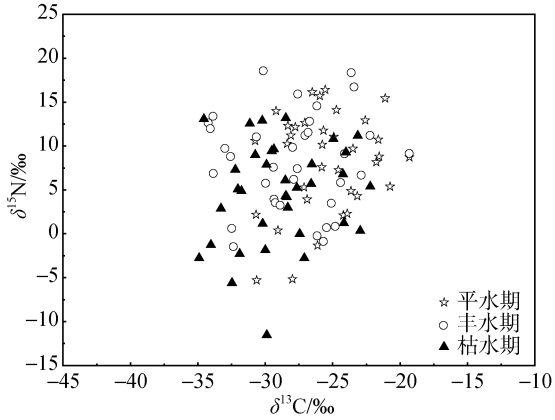


图 6　不同季节河流水体悬浮颗粒物的 δ^{13}C 和 δ^{15}N 分布

Fig. 6　δ^{13}C vs δ^{15}N plot of the seasonal distribution in suspended particulate matter of rivers

3.2.2　碳氮来源空间差异

各入海河流在 3 个水文时期的 $\delta^{13}C_{POM}$ 空间分布如图 7 所示，不同河流分别在 3 个时期具有显著的 δ^{13}C 空间分布差异。就平水期而言，独流减河(–19.30‰)、夹河(–20.74‰)δ^{13}C 偏“正”，均大于–21‰，而潮白河(–30.75‰)、汤河(–30.68‰)和大清河(–30.64‰)的 δ^{13}C 偏“负”，均在–30‰以下，说明空间因素也是控制河流悬浮颗粒有机碳的来源之一。需要特别指出的是黄河丰水期 δ^{13}C(–23.92‰)明显高于平水期 δ^{13}C(–24.37‰)，这是因为丰水期黄河上游调水调沙导致汛期河流水体中泥沙含量突增，明显以陆地侵蚀源贡献有机质为主。已研究表明[2]，降水和地形是影响 δ^{13}C 分布空间差异的重要空间因素。一方面，降水量的差异变化引起流域土壤流失是控制流域入海河流水水体颗粒态碳和氮的主要因素，表现为降水量越大，地表径流冲刷带入河流的土壤有机质比例升高，引起悬浮颗粒态有机质 δ^{13}C 值升高；另一方面，地形的差异表现为土壤的贫瘠程度及土壤有机质含量的不同，因而在地表径流冲刷作用的影响下

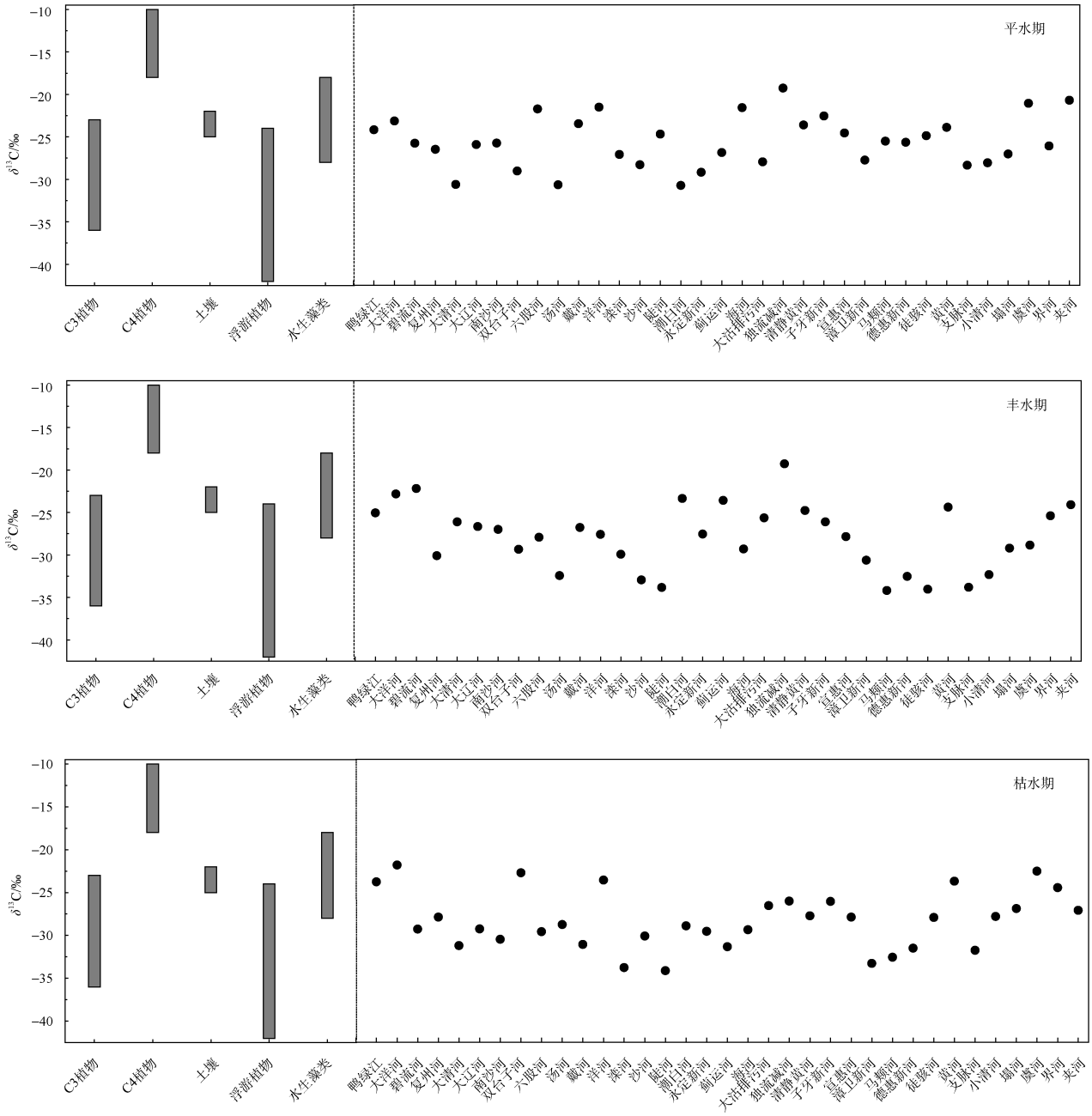


图 7　不同季节入海河流水体悬浮颗粒物的 δ^{13}C 分布

Fig. 7　Seasonal distribution of δ^{13}C in suspended particulate matter in rivers

陆源土壤及植物残体颗粒等外源有机碳的输入存在明显差异，表现为越容易发生水土流失的河流流域悬浮颗粒态 δ^{13}C 值偏高。本研究中，丰水期和枯水期与平水期的 δ^{13}C 分布具有不完全一致的变化趋势，且在流量较大的河流中上述规律尤为明显，复州河(丰水期: –26.51‰; 平水期: –30.11‰; 枯水期: –28.46‰)，大辽河(丰水期: –25.95‰; 平水期: –26.67‰; 枯水期: –29.88‰)，滦河(丰水期: –27.12‰; 平水期: –29.93‰; 枯水期: –34.54‰)，海河(丰水期: –21.61‰; 平水期: –29.30‰; 枯水期: –29.99‰)，黄河(丰水期: –23.92‰; 平水期: –24.37‰; 枯水期: –24.16‰)等几条大河丰水期 δ^{13}C 值明显高于平水期和枯水期，这一结果表明不同水文时期的降水差异引起的陆源输入差异是控制河流悬浮颗粒有机碳来源重要的空间因素。

由图 8 不难发现，各条河流颗粒态氮的来源具

有明显的空间差异。复州河(平水期: 16.13‰, 丰水期: 18.57‰, 枯水期: 13.13‰)和南沙河(平水期: 10.15‰, 丰水期: 11.21‰, 枯水期: 12.50‰)$\delta^{15}N_{POM}$ 值 3 个时期都大于 10‰, 表明工业废水和生活污水对这两条河流悬浮物氮贡献较大, 且无明显的季节性差异。黄河 $\delta^{15}N_{POM}$ 值在 3 个时期都较低, 处于陆源输入氮的影响范围内。在相对较小的虞河和塌河中, 丰水期 $\delta^{15}N$ 值分别为 3.25‰、3.55‰, 明显低于平水期 15.43‰、12.65‰, 表现为土壤和氮肥的输入影响变大, 这是因为水生植物和藻类的繁殖与其在中等以上河流中相比, 会受到轻微的限制, 陆地侵蚀物质在这 3 条河水中占主导。

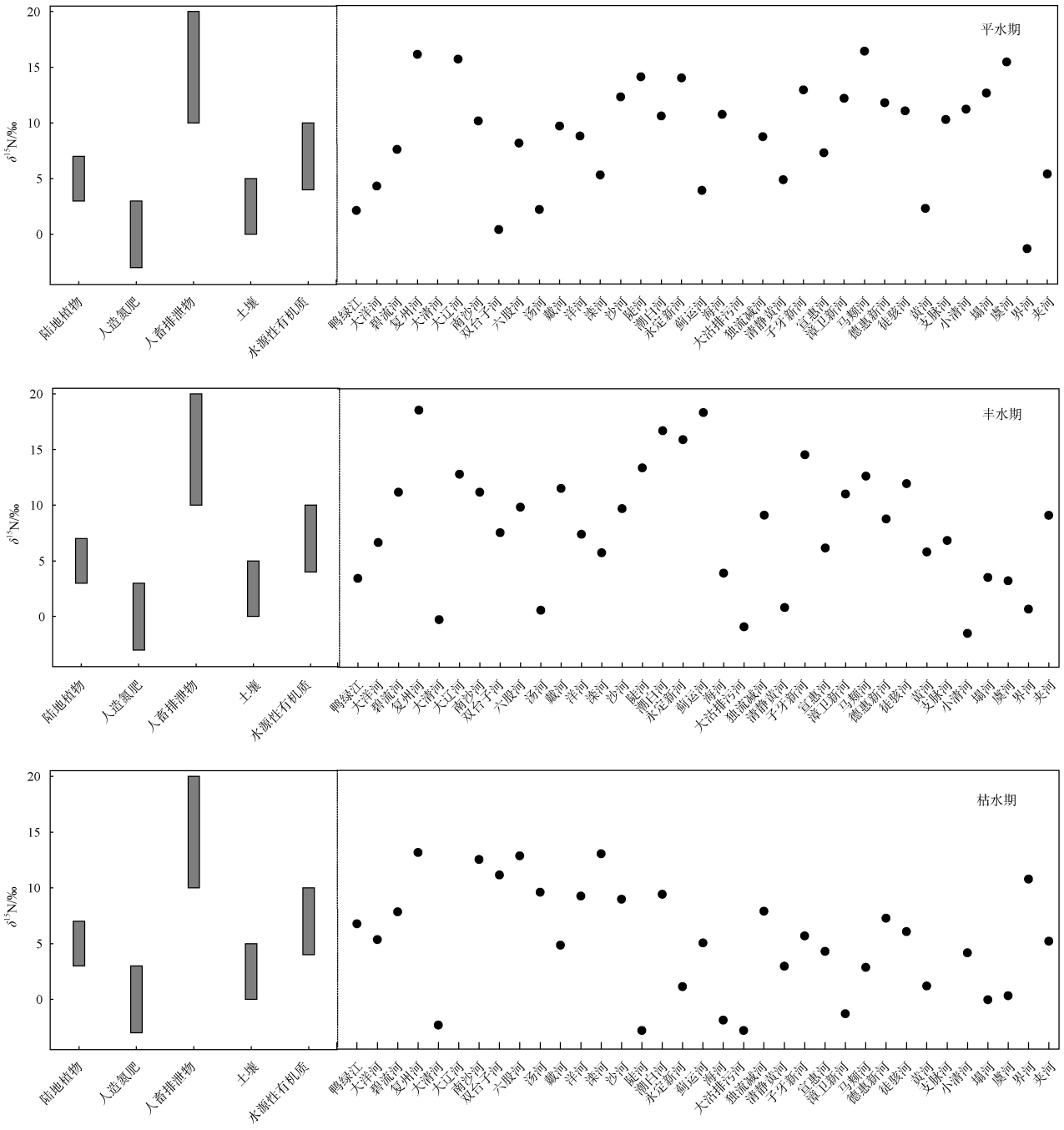


图 8　不同季节入海河流水体悬浮颗粒物的 $\delta^{15}N$ 分布

Fig. 8　Seasonal distribution of $\delta^{15}N$ in suspended particulate matter in rivers

4 结论

流入渤海和北黄海的主要河流中悬浮颗粒物浓度的季节性变化格局为平水期>丰水期>枯水期; POC 含量在平水期、丰水期和枯水期范围分别为 0.35~17.99 mg/L, 0.30~7.58 mg/L, 0.25~4.04 mg/L, 整体变化趋势为平水期>丰水期>枯水期; PN 的季节性变化趋势与 POC 一致。

入海河流中悬浮颗粒有机质碳的来源具有一定的季节性差异。水体悬浮颗粒有机碳平水期主要受 C3 植物, 土壤有机质和水生藻类 3 种来源的综合影响; 丰水期由于水生生物量的突增, 颗粒态碳的来源中浮游植物的贡献率较大, 其中黄河丰水期明显陆地侵蚀土壤有机质贡献明显增大; 枯水期受降水量减少和水生植物死亡影响, 碳来源表现为陆源 C3 植物分解和水源性有机质的混合来源。

入海河流中悬浮颗粒态氮的来源存在季节性差异。平水期土壤氮来源及水生植物等水源性氮贡献率较高; 丰水期径流量增大, 人畜排泄物等生活污水输入氮的贡献率明显增加; 枯水期人造氮肥的氮输入比例明显上升。本研究表明利用稳定同位素手段能够示踪河流中碳和氮的季节性分布特征, 达到污染源解析的目的。

参考文献:

[1] 曹磊, 宋金明, 李学刚, 等. 黄河三角洲典型潮汐湿地碳、氮、磷生物地球化学特征[J]. 海洋科学, 2015, 39(1): 84-92.
Cao Lei, Song Jinming, Li Xuegang, et al. Biogeochemical characteristics of soil C, N, P in the tidal wetlands of the Yellow River Delta [J]. Marine Sciences, 2015, 39(1): 84-92.

[2] 唐艳凌, 章光新. 基于稳定同位素示踪的流域颗粒有机物质来源辨析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(9): 1257-1267.
Tang Yanling, Zhang Guangxin. Identifying sources of particles organic matter in surface water based on stable isotope tracing on basin scale [J]. China Environmental Science, 2010, 30(9): 1257-1267.

[3] 吴昊, 丘仲锋, 张艳萍, 等. 2013 年夏秋季黄、渤海悬浮颗粒物粒径分布特征[J]. 海洋科学, 2015, 39(12): 91-99.
Wu Hao, Qiu Zhongfeng, Zhang Yanping, et al. Distribution characteristics of suspended particle size in the Yellow and Bohai Seas in summer and autumn 2013 [J]. Marine Sciences, 2015, 39(12): 91-99.

[4] Hwang B G, Jun K S, Lee Y D, et al. Importance of DOC in sediment for contaminant transport modeling [J]. Water Science & Technology, 1998, 38(11): 193-199.

[5] Berto D, Rampazzo F, Noventa S, et al. Stable carbon and nitrogen isotope ratios as tools to evaluate the nature of particulate organic matter in the Venice lagoon [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2013, 135(24): 66-76.

[6] Cifuentes L A, Sharp J H, Fogel M L. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary [J]. Limnology and Oceanography, 1988, 33(5): 1102-1105.

[7] Thornton S F, McManus J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratio as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1994, 38(4): 219-233.

[8] Faganeli J, Ogrinc N, Kovac N, et al. Carbon and nitrogen isotope composition of particulate organic matter in relation to mucilage formation in the northern Adriatic Sea [J]. Marine Chemistry, 2009, 114(3): 102-109.

[9] 崔正国. 环渤海 13 城市主要化学污染物排海总量控制方案研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
Cui Zhengguo. Study on scheme of total emission control of main chemical pollutants in 13 cities around Bohai Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.

[10] Sundermann J, Feng S Z. Analysis and modelling of the Bohai sea ecosystem- a joint German- Chinese study [J]. Journal of Marine System, 2004, 44: 127-140.

[11] 中华人民共和国水利部. 2014 年中国水资源公报[Online]. Available: http://www.mwr.gov.cn/zwzc/hygb/szygb/qgszygb/201508/t20150828_719423.html.
The Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. China Water Resources book 2014 [Online]. Available: http://www.mwr.gov.cn/zwzc/hygb/szygb/qgszygb/201508/ t20150828_719423.html.

[12] 王婧, 袁洁, 谭香, 等. 汉江上游金水河悬浮物及水体碳氮稳定同位素组成特征[J]. 生态学报, 2015, 35(22): 7338-7346.
Wang Jing, Yuan Jie, Tan Xiang, et al. Stable isotope composition of particulate organic matters and dissolved nitrate in the Jinshui River, Upper Han River Basin [J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(22): 7338-7346.

[13] 冯虎元, 安黎哲, 王勋陵. 环境条件对植物稳定碳同位素组成的影响[J]. 植物学通报, 2000, 17(4): 312-318.
Feng Huyuan, An Lizhe, Wang Xunling. A review on effect of environmental factors on stable carbon isotope compositon in plants [J]. Chinese Bulletin of Botany, 2000, 17(4): 312-318.

[14] 肖化云, 刘从强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 71-75.
Xiao Huayun, Liu Congqiang. Nitrogen isotope studies on seasonal nitrogen pollution of inflowing rivers of Hongfeng Lake, Guizhou Province [J]. Earth and Environment, 2004, 32(1): 71-75.
[15] Ulseth A J, Hershery A E. Natural abundances of stable isotopes trace anthropogenic N and C in an urban stream [J]. Journal of the North American Benthological Society, 2005, 24 (2): 270-289.
[16] Kendall C, McDonnell J J. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments〔M〕. In Isotope Tracer in Catchment Hydrology. Amsterdam: Elsevier, 1998: 521-576.
[17] 李慧垠, 王广, 季宏兵, 等. 北京水源地水体中颗粒有机质的碳氮同位素研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12): 2663-2671.
Li Huiyin, Wang Guang, Ji Hongbing, et al. Stable carbon and nitrogen isotope composition of particulate organic matter in water source of Beijing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(12): 2663-2671.
[18] Ye X A, Wang J, Chen J. Distribution and deposition characteristics of carbon and nitrogen in sediments in a semi-closed bay area, southeast China [J]. Continental Shelf Research, 2014, 90 (1): 133-141.
[19] Kendall C, Silva S R, Kelly V J. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States [J]. Hydrological Processes, 2001, 15 (7): 1301-1346.
[20] Xia B, Cui Y, Chen B, et al. Carbon and nitrogen isotopes analysis and sources of organic matter in surface sediments from the Sanggou Bay and its adjacent areas, China [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2014, 33(12): 48-57.
[21] Herczeg A L, Smith A K, Dighton J C. A 120-year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C: N, δ^{15}N, and δ^{13}C in sediments [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16 (1): 73-84.
[22] Elizabeth D, Karenl K, Scottd W. Identifying sources of nitrogen to Hanalei Bay, Kauai, utilizing the nitrogen isotope signature of macroalgae [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41 (15): 5217-5223.

Seasonal variations and sources of carbon and nitrogen isotopes in suspended particulate matter in inflow rivers of the Bohai Sea and the North Yellow Sea

YU Jing[1, 2], ZHANG Hua[1]
(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Dce. 14, 2016
Key words: suspended particulate matter; stable organic carbon isotopic; stable nitrogen isotopic; seasonal variations; sources

Abstract: Samples of total suspended particulate matter (TSM) from inflow rivers of the Bohai Sea and the North Yellow Sea over different seasons were collected and analyzed for concentrations of total organic carbon (POC), total nitrogen (PN), and stable isotopic composition (δ^{13}C and δ^{15}N). These isotopic compositions were used for identifying the sources of organic carbon and nitrogen in suspended particulate matter. The results showed that the seasonal variation of δ^{13}C and δ^{15}N in TSM were $\delta^{13}C_{medium\ flow}>\delta^{13}C_{high\ flow}>\delta^{13}C_{low\ flow}$ and $\delta^{15}N_{high\ flow}>\delta^{15}N_{medium\ flow}>\delta^{15}N_{low\ flow}$, respectively. The sources of total suspended particulate organic matter suggested obvious seasonal variations in river inflows. The C3 plant, soil organic matter, and macrophyte were the main mixture sources of organic matter during medium flow (spring and autumn). The contribution of phytoplankton increased during high flow (summer). The suspended organic matter was derived mainly from mixture sources of C3 plant debris and autochthonous organic matter during low flow (winter); sources of suspended particulate nitrogen mainly included seasonal precipitation, municipal sewage, fertilizer, and autochthonous macrophyte.

(本文编辑: 康亦兼)