

文章编号: 1000-2022(2006)05-0650-06

黑云杉林大气 CO₂ 稳定同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析

胡凝, 申双和

(南京信息工程大学 应用气象学系, 江苏 南京 210044)

摘要: 研究 CO₂ 稳定同位素特征可以揭示光合、呼吸作用等众多信息, 从而有助于了解生态系统与环境之间的碳循环过程。利用大气 CO₂ 浓度及其稳定同位素的测定资料, 分析稳定同位素比 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$, 发现两者具有相似的时空分布特征。主要表现在 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在冠层内具有明显的垂直变化趋势, 冠层上部重同位素含量较高, 而底部含量较低。从时间变化看, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在午后到日落具有较高的水平, 而凌晨, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 较低。运用 Keeling 图法分析 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 CO₂ 浓度的关系, 发现 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要受光合和呼吸作用影响, 与 CO₂ 浓度的高低密切相关; 而 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化比较复杂, 因为 $\delta^{18}\text{O}$ 除受光合、呼吸强度影响外, 还取决于环境空气湿度。

关键词: 黑云杉林; 空气 CO₂; $\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$; 光合作用; 呼吸作用

中图分类号: X153 文献标识码: A

Analysis on Stable $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of CO₂ over the Boreal Black Spruce

HU Ning SHEN Shuang-he

(Department of Applied Meteorology, NU IST, Nanjing 210044, China)

Abstract Stable isotopes of CO₂ can reveal much information of photosynthesis and respiration which contributes to the understanding of the carbon cycle between ecosystem and environment. Here, using the data of CO₂ concentration and its stable isotope measurements, after analyzing $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, it is found that $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ have the similar temporally and spatially distributive characters, i.e. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ratios obviously vary with height; generally, the heavier/lighter isotope ratio is higher at the upper/bottom layer of canopy, and temporally $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ratios are highest from afternoon to sunset and lower before dawn with the lowest ratio at the time when air is stable and the CO₂ from the respiration of vegetation and soil reaches the biggest accumulation amount. Finally, by analyzing the relation between $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and CO₂ using the "Keeling Plot", and discussing the contribution of ecosystem source and sink to $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, it is found that $\delta^{13}\text{C}$ is mainly affected by the concentration of CO₂, but $\delta^{18}\text{O}$ is impacted by many factors, except the concentration of CO₂, air humidity is also an important factor.

Key words Boreal Black Spruce; atmospheric CO₂; $\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$; photosynthesis; respiration

收稿日期: 2004-12-08 改回日期: 2005-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30370830)

作者简介: 胡凝 (1978-), 女, 浙江湖州人, 硕士, 研究方向: 农业气象, huning1978@126.com; 申双和 (通信作者), 男, 江苏姜堰人, 教授, 研究方向: 农业气象、生态环境气象, ygzhe@nuist.edu.cn.

0 引言

自工业革命以来, 大气中 CO₂ 浓度逐年增加, 由此引发的一系列气候和环境变化, 已受到人们的广泛关注。森林作为陆地生态系统中的重要组成部分, 它的 CO₂ 稳定同位素研究的发展与应用, 有效地促进了对陆地生态系统以及全球环境中生物与环境之间碳循环的了解^[1]。

自然界中的物质因重和轻同位素的不同而产生差异。研究表明^[2], 空气重同位素的扩散比轻同位素慢, 加上光合作用在固定二氧化碳时优先吸收轻同位素的特点, 引起稳定同位素分馏。因此, 它在大气及植物中的分布能够揭示其循环过程中所包含的物理、化学、代谢、气候、环境等许多方面的信息。

Craig^[3]发现不同物种间碳同位素组成的差异后, 碳同位素比广泛地被用于区分不同的光合作用途径^[4-5], 环境条件的变化很可能导致植物光合作用途径的变化^[6], 由此进一步确证了 δ¹³C 值的大小取决于基因型和生长环境条件的相互作用。

Farquhar 等^[7-9]对光合作用过程中碳同位素效应机制的研究, 为大气 CO₂ 同位素组成研究, 以及陆地 C₃ 植物光合代谢合水分利用的研究奠定了理论基础。许多研究已证实, δ¹³C 值可以间接地揭示植物的水分利用效率^[10], 探讨植物适应干旱能力的强弱^[11]。

近年来, 光合作用过程中的氧同位素效应机制也开始逐渐为人们所知^[12]。但由于光合作用过程中氧同位素的分离过程复杂, 影响因子众多, 因而不像碳同位素那样受到重视。

在我国, 由于技术设备和其他一些因素的限制, 稳定同位素研究的发展受到一些影响, 90 年代初才开始利用质谱同位素技术开展一些生理生态学研究^[13], 大气 CO₂ 稳定同位素组成的研究还处于起步阶段, 有关这方面的文献几乎没有。

本文利用在加拿大北方森林生态系统的空气 CO₂ 及其稳定同位素比资料分析系统中 CO₂ 稳定同位素随时间和空间的变化特征及其生理生态的影响, 并结合 Keeling 图法分析 δ¹³C、δ¹⁸O 和 CO₂ 浓度的关系, 讨论生态系统源 (汇) 对碳、氧同位素比值变化的贡献。

1 资料与方法

1.1 资料来源

本文所使用的资料来自 Fraserdale (81° 34' W,

49° 53' N) 和 BOREAS-SSA-OBS (105° 07' W, 53° 59' N) (以下简称 BOREAS) 地区, 这里地处温带, 生长期短暂, 植被为黑云杉林。1998—2000 年, 不同季节在 Fraserdale 对 CO₂ 和 δ¹³C、δ¹⁸O 进行了 8 次采样测定, 同位素比的精度分别为 0.02‰ 和 0.05‰, 采样高度为距地面 20 m, 间隔时间 2 h。1994 年在 BOREAS 地区 0.5 m 和 9 m 高度上对 CO₂ 浓度及其 δ¹³C 和 δ¹⁸O 进行取样观测, 间隔时间 30 min。

1.2 使用方法

在自然界中, 任一元素的重同位素含量比轻同位素低得多, 用绝对量来表示同位素组成比较困难, 所以常用相对量来表示同位素组成, 也就是同位素比率, 定义为^[12]

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(R_{\text{C, sample}} - R_{\text{C, standard}})}{R_{\text{C, standard}}} \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(R_{\text{O, sample}} - R_{\text{O, standard}})}{R_{\text{O, standard}}} \times 1000\text{‰} \quad (2)$$

式中: $R_{\text{C, sample}}$, $R_{\text{C, standard}}$, $R_{\text{O, sample}}$, $R_{\text{O, standard}}$ 分别表示样品和标准的碳、氧同位素比值。

对于稳定同位素的研究, 著名的 Keeling 关系图法^[14-15]描述了稳定同位素组成与 CO₂ 浓度的关系, 由冠层上方测定的 CO₂ 浓度值可以推算 δ¹³C (或 δ¹⁸O), 还可以获得相应的森林系统呼吸出的 CO₂ 中的同位素组成 δ_h。

假设生态系统中某种物质的同位素组成由背景大气中该同位素的组成和生态系统中源 (汇) 所添加或者移除的成分这两个部分组成,

$$\delta_s = C_a (\delta_a - \delta_e) / C_s + \delta_e \quad (3)$$

式中: C_e , C_a 和 C_s 表示生态系统、大气和系统源 (汇) 所贡献的该物质的浓度; δ_e , δ_a 和 δ_s 表示生态系统、大气和源 (汇) 中该物质的同位素组成, 而 δ_s 实际上就是生态系统中源 (汇) 的净收支值。

2 结果与分析

2.1 δ¹³C

2.1.1 冠层内 δ¹³C 的时空变化特征

图 1 是 BOREAS-SSA-OBS 地区 0.5 m 和 9 m 高度处 CO₂ 浓度及 δ¹³C 的观测值。可见, 冠层内的 δ¹³C 值与 CO₂ 浓度一样存在显著的昼夜变化, 且与 CO₂ 浓度显著的负相关。以 9 m 资料为例, 夜间呼吸出来的 CO₂ 不断累积, 凌晨时 CO₂ 浓度达到日最高值 $364.3 \times 10^{-6} \sim 433.5 \times 10^{-6}$, 此时 δ¹³C 值降到日最低值 $-10.84\text{‰} \sim -8.24\text{‰}$ 。日出后, 随着光

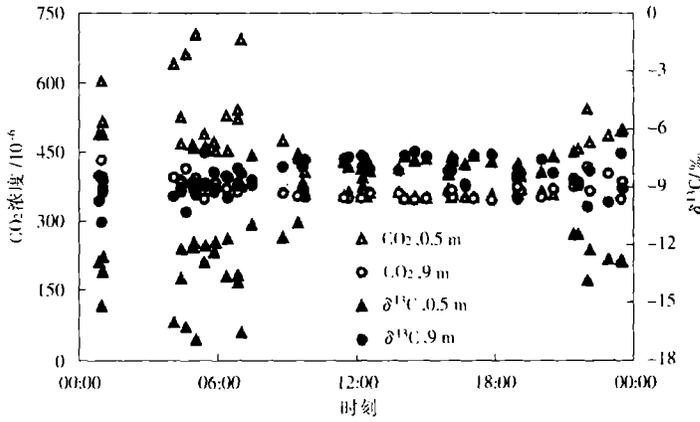


图 1 不同高度 CO₂ 和 δ¹³C 的日变化 (BROEAS-SSA-OBS)

Fig 1 Diurnal variations of CO₂ and δ¹³C at 0.5 m and 9 m in BROEAS-SSA-OBS

合作用的增强, CO₂ 浓度降低, 而 δ¹³C 值升高, 午后 CO₂ 达到日最低值 $345.4 \times 10^{-6} \sim 363.5 \times 10^{-6}$, 对应 δ¹³C 的日最高值 $-8.17\% \sim -7.15\%$, 此时呼吸作用和光合作用基本平衡, 使 δ¹³C 值变化比较稳定。

导致冠层内 CO₂ 浓度和 δ¹³C 值昼夜变化的原因主要有: 1) 光合作用: 在植物光合作用期间, 由于 CO₂ 进入气孔的扩散分馏, 以及在羧化反应点的分馏, 使大气中的 ¹³CO₂ 富集, 而合成的干物质中含有更多的 ¹²CO₂; 2) 呼吸作用: 通过氧化作用消耗植物体内的光合产物, 释放出更多较轻的 CO₂, 使空气中 CO₂ 的同位素比减小。

就整个冠层的垂直分布上来说, δ¹³C 值在冠层中从上方到底部逐渐减小, 最小值往往出现在地表附近。有研究表明^[18-19], 土壤呼吸作用是造成这种垂直梯度的主要原因, 根呼吸、土壤有机物氧化分解产生的 CO₂ 中 δ¹³C 值接近 -21% , 土壤微生物的 δ¹³C 值稍高, 尤其夜间空气层结稳定, 植物和土

壤呼吸出的 CO₂ 逐渐累积, 导致冠层内较大的垂直梯度; 白天由于空气湍流混合作用, δ¹³C 值的垂直差异并不明显。

其次, δ¹³C 在不同季节也略有差异。图 2a 中, 夏季为 δ¹³C 值高峰区, 为 $-7.71\% \sim -8.01\%$ 这正好是 Fraserdale 地区的生长季。由于缺乏冬季资料, δ¹³C 的最小值在春季, 为 $-8.48\% \sim -8.50\%$ 变化也较为平稳。这表明: 生长季植物光合作用对 ¹³C 的分馏作用旺盛, δ¹³C 值偏高; 随着气温的降低, 植物的各种生理活动减弱, 同位素比也随之降低, 趋于稳定。

2.1.2 δ¹³C 与 CO₂ 浓度的关系

如表 1 所示, δ¹³C 与 CO₂ 浓度之间有着非常密切的相关性, 复相关系数达 0.95 以上。这是 ¹³C 有相对稳定的碳同位素源, 呼吸作用释放出来的 CO₂ 与光合作用同化的 CO₂ 中碳同位素成分基本相同, 因而 CO₂ 浓度变化是 δ¹³C 值的变化最直接的表现^[16]。

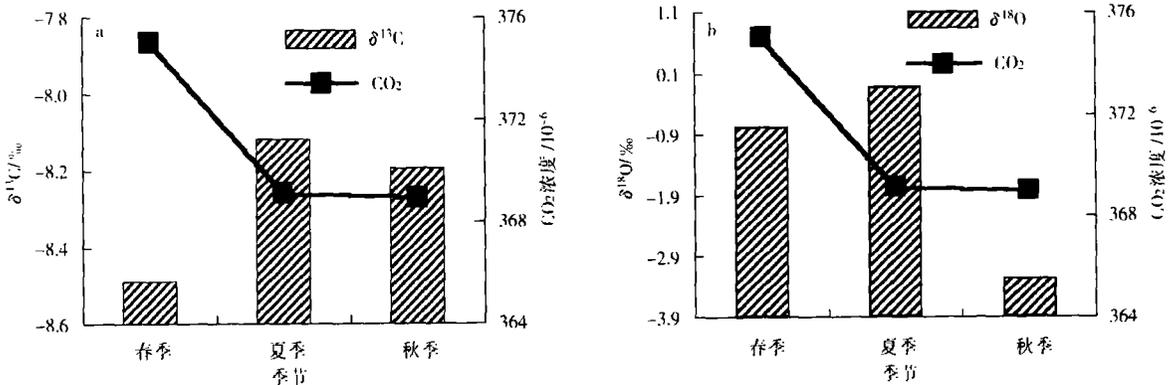


图 2 Fraserdale 地区不同季节 δ¹³C (a) 和 δ¹⁸O (b) 的平均值

Fig 2 Mean δ¹³C (a) and δ¹⁸O (b) for different seasons at Fraserdale

表中 C_a (δ_i - δ_s) 总为正, 即当 CO₂ 浓度增加时, δ¹³C 总是减小, 这种变化的速率在白天大于夜间, 冠层底部大于冠层顶部, 生长季大于休眠季。δ_s 总为负, 代表了生态系统是大气同位素的源, 同样 δ_i

在白天略小于夜间, 冠层下方略小于冠层上方, 生长季略小于休眠季。这种现象是否隐含着生态系统功能的作用, 目前还没有这方面的研究。

表 1 由 (3) 式计算的 δ¹³C 与 CO₂ 浓度的关系
Table 1 Relations between δ¹³C and CO₂ calculated by (3)

地区	时间	高度 /m	回归方程 ¹⁾	R ²
Fraserdale	白天	20	y = 6594.9 / x - 26.02	0.969
	夜间	20	y = 6465.8 / x - 25.69	0.975
	生长季	20	y = 6541.0 / x - 25.86	0.988
	休眠季	20	y = 6459.1 / x - 25.69	0.955
BOREAS	昼夜	0.5	y = 6559.0 / x - 26.11	0.994
	昼夜	9	y = 6278.1 / x - 25.34	0.989

注: 1) x 表示 CO₂ 浓度, y 表示 δ¹³C

夜间没有光合作用, δ_s 实际上就是森林呼吸出的 CO₂ 中碳同位素比 δ_r, 由 BOREAS 和 Fraserdale 的资料可获得黑云杉林呼吸出的 CO₂ 中碳同位素成分约为 25 ‰。不同的植物 δ_r 值不同, 但根据冯虎元等^[6]的观点, δ_r 随着环境变化而变化。由 (3) 式计算的夜间资料的结果, δ_r 值在冠层底部为 -26.33 ‰, 冠层上方为 -24.82 ‰, 休眠季为 -24.52 ‰, 生长季为 -26.42 ‰。这是因为生成的 CO₂ 最大程度的继承其母质的碳同位素组成^[17], 使植物吸收 δ¹³C 值小的 CO₂ 源后呼吸出 CO₂ 的 δ¹³C 值更小。

2.2 δ¹⁸O

2.2.1 δ¹⁸O 的时空变化特征

如图 3 δ¹⁸O 在冠层内与 δ¹³C 值一样具有明显的垂直变化趋势。一般来说冠层上部的重同位素含

量较高, 底部含量较低, 垂直差异有时可以达到 4 ‰。从时间变化来看, 冠层内的 δ¹⁸O 一般在午后到日落较高, 而凌晨的 δ¹⁸O 值较低, 这同样是由空气稳定度造成的, 因而在地表附近日较差为 7 ‰左右。从季节变化来看, 夏季光合作用强, 7 月仍旧是同位素比最高的月份, 秋季 δ¹⁸O 值下降很快, 平均只有 -3.3 ‰。

但不同的是 δ¹⁸O 值的变化并不像 δ¹³C 那样与 CO₂ 浓度有着一一对应的关系。研究认为^[13], δ¹⁸O 不仅与 CO₂ 浓度变化有关, 还受降水、蒸发等过程影响。因为 ¹⁸O 不仅存在于 CO₂, 而且也存在于 H₂O 中, 尤其是来自于根部呼吸作用和土壤中微生物呼吸作用释放的 ¹⁸O 受土壤 H₂O 中氧同位素的影响更明显^[18], 从而使空气 CO₂ 中的 ¹⁸O 带有土壤水的同位素信号, 因此影响空气 CO₂ 中 ¹⁸O 的因素除了光

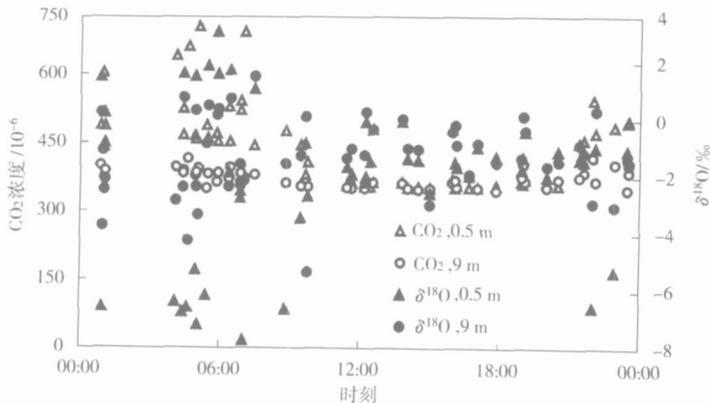


图 3 不同高度 CO₂ 和 δ¹⁸O 的日变化 (BOREAS)

Fig 3 Diurnal variations of CO₂ and δ¹⁸O at 0.5 m and 9 m in BOREAS-SSA-OBS

合作用和呼吸作用外,还包括叶片和土壤中 CO₂和 H₂O的氧同位素平衡反应过程,δ¹⁸O与 CO₂之间的线性关系不可能好。

2.2.2 δ¹⁸O与 CO₂浓度的关系

由于 δ¹⁸O的影响因子多而复杂,不同月份、不同年份、不同地点 δ¹⁸O与 CO₂浓度之间的关系差异很大。若分月份考虑(如表 2所示),休眠季的相关性最好,2000年 4月的 R²可以达到 0.796 8,但是 1999年 6月,回归方程的斜率为负,截距为正。

表 2 由(3)式计算的 Fraserdale地区 δ¹⁸O与 CO₂浓度的关系

Table 2 Relations between δ¹⁸O and CO₂ calculated by (3) at Fraserdale

时间(年-月)	回归方程 ¹⁾	R ²
1998-09	y = 5696.71/x - 19.302	0.219 8
1999-10	y = 280651/x - 80.024	0.605 2
1999-02	y = 9792.21/x - 27.089	0.210 0
1999-06	y = -117461/x + 31.816	0.725 1
1999-07	y = 1424.41/x - 4.2154	0.084 8
1999-09	y = 5790.61/x - 18.519	0.528 9
2000-04	y = 204821/x - 55.072	0.796 8
2000-06	y = 3495.21/x - 9.6756	0.195 1
2000-07	y = 3382.61/x - 9.6188	0.202 9

注: 1)x表示 CO₂浓度, y表示 δ¹³O

2.2.3 δ¹⁸O与饱和水汽压差(VPD)的关系

δ¹⁸O和 VPD存在两种截然不同的关系。图 4a中 δ¹⁸O随着 VPD的升高而升高,因为在叶片蒸腾的地方,¹⁸O比¹⁶O更加富集^[2],空气湿度小时,蒸腾作用旺盛,¹⁸O不断由气孔扩散至大气中。而图 4b中 δ¹⁸O随着 VPD的升高而降低,因为降水极大地丰富了土壤的¹⁸O含量,通过土壤中 CO₂与 H₂O的氧同位素平衡反应过程,最终以分子扩散的方式回到大气中;从方程的斜率看,图 4b系数是图 4a的 5倍,可见降水对 δ¹⁸O的影响远甚于蒸散作用。

3 结论

通过分析 Fraserdale和 BOREAS两个地区森林冠层内大气 CO₂中碳、氧同位素的分布、变化情况以及造成这种变化的原因,发现:

(1) δ¹³C、δ¹⁸O具有相似的时空分布特征,一般来说垂直变化趋势为冠层上部的重同位素含量较高,冠层底部含量较低。从时间变化来看,冠层内的

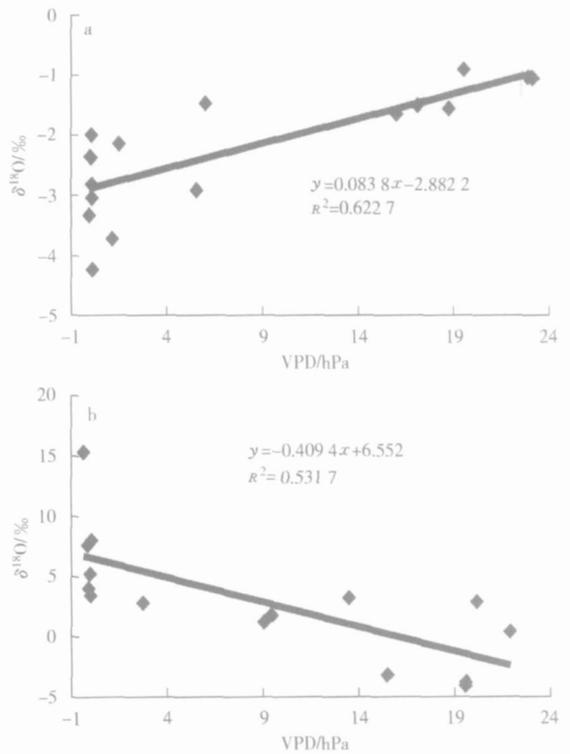


图 4 BOREAS地区 9 m处 δ¹⁸O和 VPD的关系 a 5月; h 7月

Fig 4 Relations of δ¹⁸O and vapor pressure deficit(VPD) at 9 m in BOREAS a May, h July

δ¹³C和 δ¹⁸O在午后到日落具有较高的水平,此时 CO₂浓度最低,而凌晨,δ¹³C和 δ¹⁸O具有较低水平。

(2) ¹³C具有相对稳定的碳源,因而 δ¹³C值主要与 CO₂浓度高低有关。但是影响空气 CO₂中的¹⁸O的因素除了光合作用和呼吸作用过程外,还包括叶片和土壤中 CO₂与 H₂O的氧同位素平衡反应过程,以及降水和土壤水中的¹⁸O,因而关系复杂,难以用方程完全描述。

(3)探索空气 CO₂稳定同位素的变化规律的研究在我国刚刚起步,由于本文使用的资料还缺乏降水和土壤水的 δ¹⁸O资料,因此未能建立较好的空气 CO₂中的 δ¹⁸O关系式,这有待今后进一步研究。

致谢: 本文所使用的资料均来自于加拿大多伦多大学陈镜明教授的课题组,在此感谢原始资料收集人员的辛勤劳动。

参考文献:

- [1] Still C J, Berry J A, Cabo M R, et al. The contribution of C₃ and C₄ plants to the carbon cycle of a tallgrass prairie: an isotope approach [J]. *Oecologia* 2003, 136(3): 347-359
- [2] 申双和. 北方黑云杉林冠内空气 CO₂ 浓度及其稳定同位素模拟研究 [D]. 南京: 南京气象学院应用气象学系, 2003 1-14
- [3] Craig H. Carbon-13 variations in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature [J]. *Journal of Geology*, 1954, 62(2): 115-149.
- [4] O' Leary M H. Carbon isotope fractionation in plants [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(4): 553-567.
- [5] 殷立娟, 王萍. 中国东北草原植物中的 C₃ 和 C₄ 光合作用途径 [J]. *生态学报*, 1997, 17(2): 113-123.
- [6] 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
- [7] Farquhar G D, Ehleringer J R, Hubick K T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis [J]. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1989, 40: 503-537.
- [8] Farquhar G D, Lloyd J. Carbon and oxygen isotope effects in the exchange [C] // Ehleringer J R, Hall A E, Farquhar G D. *Stable isotopes and plant carbon-water relations* New York: Academic Press, 1993 47-70
- [9] Flanagan L B, Brooks J R, Vamey G T, et al. Carbon isotope discrimination during photosynthesis and the isotope ratio of respired CO₂ in boreal forest ecosystem [J]. *Global Biogeochemical Cycles* 1996, 10(4): 629-640.
- [10] Farquhar G D, Richards R A. Isotopic composition of plant carbon correlates with water use efficiency of wheat genotypes [J]. *Australian Journal of Plant Physiology*, 1984 11(6): 539-552
- [11] 陈英华, 胡俊, 李裕红. 碳稳定同位素技术在植物水分胁迫研究中的应用 [J]. *生态学报*, 2004, 24(5): 1027-1033.
- [12] Flanagan L B, Brooks J R, Vamey G T, et al. Discrimination against C¹⁸O¹⁶O during photosynthesis and oxygen isotopic ratio of respired CO₂ in boreal forest ecosystem [J]. *Global Biogeochemical Cycles* 1997 11(1): 83-98.
- [13] 郑乐平. 黔中岩溶地区土壤 CO₂ 的稳定碳同位素组成研究. *中国科学: D 辑* [J]. 1999 29(6): 514-519
- [14] Keeling C D. The concentration and isotopic abundance of atmospheric carbon dioxide in rural areas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1958 13(4): 322-334
- [15] Keeling C D. The concentration and isotopic abundance of atmospheric carbon dioxide in rural and marine areas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1961, 24(4): 277-298.
- [16] Hanwood K G, Gillon J S, Roberts A, et al. Determinants of isotopic coupling of CO₂ and water vapour within a *Quercus petraea* forest canopy [J]. *Oecologia* 1999, 119(1): 109-119.
- [17] 郑乐平, 欧阳自远, 张晓岚, 等. 黔中岩溶地区草地土壤 CO₂ 的稳定碳同位素组成 [J]. *环境科学*, 2000, 21(5): 38-41.
- [18] Yakir D, Sternberg L S L. The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange [J]. *Oecologia* 2000 123(1): 297-311.