

王银, 谢露华. 造礁珊瑚骨骼氮同位素研究进展[J]. 地球科学进展, 2023, 38(7): 703-714. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2023.036. [WANG Yin, XIE Luhua. Research progress on nitrogen isotope study in reef-building coral skeleton[J]. Advances in Earth Science, 2023, 38(7): 703-714. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2023.036.]

造礁珊瑚骨骼氮同位素研究进展*

王 银^{1,2,3}, 谢露华^{1,2*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:造礁珊瑚这一生物碳酸岩作为珊瑚礁生态系统的主体, 具有对环境变化十分敏感、文石骨骼年际生长纹层清晰、年生长率高、易于精准定年、能够可靠记录其生长环境变化等特点, 是研究环境变化的重要载体之一。由于人类对沿海的过度开发, 近几十年来, 全球范围内的珊瑚在不断退化。氮作为营养元素之一, 能够用作了解珊瑚生命生长活动的指标, 氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)能很好地反映氮源变化和氮的生物地球化学循环, 如记录近岸氮排放和氮循环等。国内外已经发表了较多关于珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的研究, 但尚缺少综述性文章。从氮源示踪、氮循环和骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 测试手段综述造礁珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的研究现状, 认为目前多数研究集中在珊瑚记录氮源变化历史方面, 且主要关注人为因素对珊瑚生态系统的影响。未来应该发挥珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 示踪的能力, 开展更多不同海域和不同时间尺度的珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 研究, 探索建立新的测试技术, 结合其他地球化学指标以区分生理信号和环境信号的重叠。这对利用珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 重建古海洋环境和研究现今的环境污染问题都有着重要意义。

关 键 词:造礁珊瑚; 生态系统; 氮同位素; 氮源; 氮循环

中图分类号: P736.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-8166(2023)07-0703-12

1 引 言

造礁珊瑚是一种极其重要的生态资源, 主要分布于热带和亚热带浅海海域。造礁珊瑚活体具有独特的生理结构和特定的生态位置(既能作为生产者亦能作为消费者), 不仅能为各种海洋生物提供庇护空间, 帮助调节相关鱼类的竞争和捕食活动^[1-2], 还能与其他生物形成一个以珊瑚为核心的高生物多样性的生态系统——珊瑚礁。许多鱼类会依赖活的珊瑚栖息地^[3], 小到浮游动植物, 大到鱼类

等生物都与珊瑚息息相关, 因此造礁珊瑚在海洋生态系统中是独一无二的存在。不仅如此, 造礁珊瑚骨骼为生物碳酸岩, 作为大气 CO_2 的碳汇, 能减缓大气 CO_2 的增加, 成为抵御全球变暖的屏障之一^[4]。因此, 作为海洋中生物多样性和初级生产力最高的生态系统^[5], 珊瑚礁具有保护海岸线、保护生物多样性、吸收和储存大气 CO_2 、净化环境和维持生态系统平衡等功能, 能够为人类提供渔业和旅游资源, 兼具经济价值和生态环境价值^[6-8], 开发潜力巨大。

过去几十年来, 大规模珊瑚白化和死亡事件的

收稿日期: 2023-04-06; 修回日期: 2023-05-31.

* 基金项目: 广州市科技计划项目“流溪河上游至珠江广州段河水硫酸盐和硝酸盐源汇的多种同位素示踪”(编号: 201804010344); 国家自然科学基金项目“硫酸根三氧同位素激光氟化一质谱仪在线测试技术及应用于珠江河水硫酸根示踪研究”(编号: 41673009)和“滨珊瑚年分辨率地球化学指标的古气候意义评估”(编号: 41203067)资助。

作者简介: 王银(1999-), 女, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事同位素地球化学研究. E-mail: wangyin@gig.ac.cn

* 通信作者: 谢露华(1983-), 男, 湖南邵阳人, 高级工程师, 主要从事同位素地球化学技术及地表过程研究. E-mail: lhxie@gig.ac.cn

发生频率显著增加^[9-11],而且预计在持续的气候变化下继续增加^[12-14],海洋热浪和酸化是导致珊瑚覆盖率降低的主要驱动因素^[9]。此外,当地的压力因素如营养输入和过度捕捞等人为活动,也影响着珊瑚礁的健康和恢复力^[15]。大堡礁^[16]、佛罗里达^[17]和珊瑚三角区(印度尼西亚、菲律宾和所罗门群岛呈现的三角形水域)^[18]都发生着由海水温度升高引起的珊瑚白化,当海水升温趋缓时,这些地区珊瑚白化依然存在,原因是人类活动引起的氮富集。全球范围内的珊瑚都处在气候变暖和人类活动加剧的双重压力下,南海珊瑚也不例外,中国珊瑚礁在过去 50 多年来退化幅度高达 80%,不少区域现代活珊瑚的覆盖度小于 20%^[19],因此有必要重视人为活动对珊瑚构成的威胁。

早在 20 世纪 60 年代,研究表明生物体中氮同位素组成可以用来指示其食物来源,因此氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)在生态学中作为良好的示踪剂而受到重视^[20]。现今海洋有机物(包括颗粒物、浮游生物和底栖生物等) $\delta^{15}\text{N}$ 已成功应用于示踪海洋食物网动态变化,如氨基线、氮富集和氮循环等研究^[21]。国内相关研究有杨国欢等^[22]用 $\delta^{15}\text{N}$ 计算徐闻珊瑚礁鱼类的营养级;朱文涛等^[23]利用碳氮同位素确定大亚湾珊瑚礁区主要消费者生物种类的营养级范围。由于缺乏能够准确且长久保存 $\delta^{15}\text{N}$ 记录的合适载体,想要追溯过去几十年甚至数百年来海洋 $\delta^{15}\text{N}$ 记录并不容易,而珊瑚骨骼具备这样的条件。造礁珊瑚骨骼中的有机物主要成分是氨基酸和脂质^[24],研究表明,造礁珊瑚骨骼中的有机物在数万年的时间尺度上不会发生较大改变^[25-26]。因此,造礁珊瑚能够提供长时间尺度(造礁珊瑚生长年限通常为几十至几百年)且可靠的 $\delta^{15}\text{N}$ 记录。

到目前为止,珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的研究已取得很多成果,但仍然缺少系统的综述性文章。本文通过分析总结几十年来发表的造礁珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 研究的文献,试图从氮源示踪和氮循环两个方面厘清珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 的研究原理,对比不同海域造礁珊瑚的骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的研究实例,并介绍现有的造礁珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 测试手段,尝试总结目前存在的问题并对未来研究进行展望。

2 珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 研究进展

氮元素作为生命必需的营养元素之一,贯穿珊瑚的整个生命活动过程。早期珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 的研究主要是分析活体珊瑚最表层软组织中的 $\delta^{15}\text{N}$ ^[27],其氮含

量比较高(占干重的 $0.40\%\pm 0.19\%$, $n=43$,三亚活体滨珊瑚样品,未发表数据),因此测试起来比较容易。而珊瑚骨骼中的有机氮由于含量太低($0.001\%\sim 0.050\%$ ^[28]或约 $2\ \mu\text{mol/g}$ ^[29]),受测试技术限制而未能很好地开展研究^[30]。

珊瑚骨骼氮含量虽然很低,但是随着测试技术的发展,毫克级^[28]的珊瑚粉末就能实现其 $\delta^{15}\text{N}$ 测试,过去 20 年以来,不断有学者研究改进珊瑚骨骼内有机物的前处理步骤,让骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 成为研究海洋环境的一种可靠工具。珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 一般用来识别珊瑚所接受的自然氮源、人为氮源以及记录氮源的变化历史,具体通过下面 3 个部分来介绍。

2.1 $\delta^{15}\text{N}$ 指示珊瑚氮来源

活体珊瑚主要通过吸收周围海水环境中的溶解氮(Dissolved Nitrogen, DN)和颗粒氮(Particulate Nitrogen, PN)来获得氮,途径有:①与珊瑚共生的虫黄藻从周围海水吸收并保留溶解的无机氮(铵和硝酸盐)^[31];②虫黄藻利用进入水体的溶解有机氮,并将其转化为可以利用的有效氮(氨基酸^[32]、铵或尿素^[33]),再被珊瑚虫利用;③捕食浮游生物^[29],摄入富含氮的颗粒^[34]。

因此,在已知各种氮源的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征时,生物体 $\delta^{15}\text{N}$ 可以用来有效区分海洋食物网中氮的自然源和人为源^[35]。大气氮气和海洋固氮所产生的氮,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 0% ^[36];上升流区硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $4\%\sim 12\%$ ^[37];生物的同化作用过程会导致 ^{15}N 有 $1\%\sim 3\%$ 的富集^[38];废水处理和排放过程发生的氮转化会导致水中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高,原因是废水处理过程中发生的硝化和反硝化反应,微生物对铵的利用和同位素分馏会导致残余溶解性无机氮(Dissolved Inorganic Nitrogen, DIN)的 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高 $6\%\sim 22\%$ ^[39]。而处于这些环境变化中的珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 能记录氮源和氮的变化过程,如 Sammarco 等^[40]发现滨珊瑚(*Porites* sp.)软组织的 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在一种离岸距离的梯度变化,揭示了近岸珊瑚主要接受陆源人为氮的输入,中陆架珊瑚主要接受海洋固氮,近海珊瑚主要接受上升流带来的氮;Yamamuro 等^[41]比较了日本石垣岛珊瑚礁的各种有机物,发现珊瑚氮源来自固氮作用;Heikoop 等^[42]研究了滨珊瑚软组织的 $\delta^{15}\text{N}$,发现 ^{15}N 的富集指示了未处理污水的输入。

2004 年 Hoegh-Guldberg 等^[43]通过珊瑚礁营养富集实验,首次证实了骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 追踪营养历史的可行性,通过研究珊瑚组织、共生藻类以及骨骼的 $\delta^{15}\text{N}$ 在接受特定营养物质之后的变化,发现骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 也

能反映周围营养物质组成的变化,而且相较于珊瑚软组织和共生藻类的 $\delta^{15}\text{N}$ 只能指示珊瑚当下的营养信息,珊瑚骨骼则能更长时间地保存营养信号。此后,研究人员开始将长寿的滨珊瑚作为主要研究对象来重建营养输入历史,并且可以追溯到人类对珊瑚礁产生重大影响之前的时期,例如Marion等^[28]研究印尼的珊瑚礁发现受到农业化肥影响的珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 和处于人为污水排放区域的珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 相对于背景值存在明显波动;Uchida等^[44]通过研究Palau地区珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 一年的变化,发现其冬季接受由公海带来的高 $\delta^{15}\text{N}$ 值的硝酸盐,夏季则吸收藻类固定的氮,存在季节性变化。除了造礁珊瑚的骨架 $\delta^{15}\text{N}$ 能够记录人为氮源的输入外,软珊瑚的内部骨针也具备同样的作用,来自中国三亚的黑珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化趋势就反映了城市废水的排放^[45]。

2.2 $\delta^{15}\text{N}$ 揭示珊瑚共生系统的氮循环

珊瑚共生系统内部的循环主要涉及共生微生物与珊瑚宿主之间的氮转移。在知道氮是如何转移之前需要清楚珊瑚的生存模式,其主要分为3种状态:光自养、异养和混合营养模式。光自养是指处于充足光照下的珊瑚,依赖共生藻类进行光合作用产生的营养物质为生^[46],珊瑚软组织相对于共生藻在营养学方面存在公认的 ^{15}N 富集^[47],Swart等^[48]观察到来自佛罗里达的石珊瑚软组织的 $\delta^{15}\text{N}$ 值比虫黄藻的高1.5‰,与先前Owens^[49]的研究结果一致。异养模式是珊瑚的营养来源变成了捕食浮游生物或沉降下来的颗粒有机物^[50],从依靠共生藻类变成了自主捕食,按食物链的富集效应,捕食者比被捕食者的 $\delta^{15}\text{N}$ 值高3.5‰^[51-52],这种生存模式一般在光的可用性较低的情况下发生^[50,53]。混合营养模式则是珊瑚既依赖共生藻类的光自养,也依赖浮游动物的异养^[54],但这时珊瑚和共生藻类的 ^{15}N 不遵循食物链的富集规则^[47],因为在共生珊瑚中,珊瑚以废物的形式排出大量带有 ^{14}N 的铵,被共生藻类同化成氨基酸,然后又释放回珊瑚体内^[47,55],这就是吸收了 ^{14}N 的虫黄藻和珊瑚软组织的 $\delta^{15}\text{N}$ 值低于其摄食食物 $\delta^{15}\text{N}$ 值的原因。

来自Hog珊瑚礁的 $\delta^{15}\text{N}$ 数据^[30]表明,礁上的珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值与在礁上收集的浮游生物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值接近,同样有悖于 $\delta^{15}\text{N}$ 值随食物链富集的现象^[51],说明共生藻类对代谢铵的再利用情况仍能反映在珊瑚骨骼上,也印证了珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 特征与珊瑚软组织的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征相吻合这一观点^[56]。Muscatine等^[57]发现的共生珊瑚有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值低于非共生珊瑚的,

Ren等^[58]观察到的共生有孔虫 $\delta^{15}\text{N}$ 值也低于非共生有孔虫,这里的共生可以理解为混合营养模式,非共生理解为异养模式,都可以解释为低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的铵保留在共生生物中,导致与非共生生物相比具有更低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。此外,这种内部循环在珊瑚骨骼上保存的信息还能指示氮循环的效率:Lesser等^[59]发现生产力的提高会导致珊瑚共生系统的氮循环效率降低,珊瑚通过摄食获得氮,将铵(低 $\delta^{15}\text{N}$ 值)排出共生系统,导致珊瑚骨骼产生更高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。所以,当珊瑚在富营养条件下,低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的铵排放速率的加快会让共生体不被全部吸收掉^[60],造成珊瑚共生系统的氮循环效率降低;而在贫营养条件下,有研究表明珊瑚会正向调节DIN同化^[61],珊瑚共生系统因此有效地回收氮,氮循环效率也会随之提高。因此贫营养条件相比富营养条件,高的氮循环效率也会使珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值降低。

2.3 珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 研究氮源与氮循环历史

基于上述短时间尺度上珊瑚利用氮过程的阐述,为了获得多年的环境记录,还可以从长时间尺度上研究珊瑚氮源与氮循环历史。为此,本文归纳总结了已发表的12个长时间序列(>20年)珊瑚骨骼样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 数据(表1)。这些珊瑚样品位置覆盖太平洋、印度洋和大西洋(图1),根据珊瑚离海岸线的距离以及是否直接接受人为污染的输入来综合判断珊瑚的位置,为了方便叙述按照近岸(受人为活动影响较大)和近海(受人为活动影响较小)对珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化展开分类讨论。近岸和近海的珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 变化存在显著差异:近岸珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 相对于近海珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 变化幅度更大。近岸受人类活动影响频繁,珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 变化幅度一般大于3‰(图2);而近海珊瑚由于处在开阔的海洋,氮源单一稳定,其 $\delta^{15}\text{N}$ 变化幅度一般在1.5‰之内(图3)。

图2显示1940—2010年近岸珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化情况,在长时间尺度上更容易观察到 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化趋势。来自巴厘岛和日本河流入海口处的近岸珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈现下降趋势,其原因主要为农业化肥的大量使用,Ame珊瑚^[28]和日本Todoroki珊瑚^[63]的 $\delta^{15}\text{N}$ 值都是在1980年后开始下降[图2(a)和图2(b)],对应了同时段两地施用了大量人工化肥。人工合成氮肥贫 ^{15}N ,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围为-3‰~3‰^[70-72]。在这种外来营养盐(氮)输入的情况下,珊瑚吸收氮肥,最终反映到骨骼有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值就会降低。

而人类污水以及废水处理厂排放来源的氮会导致近岸珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值出现升高的趋势,这是因

表 1 珊瑚样品信息和 $\delta^{15}\text{N}$ 数据统计
Table 1 Coral sample information and $\delta^{15}\text{N}$ data statistics

地区	珊瑚岩芯	珊瑚种属	经纬度	研究时段	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{15}\text{N}$ 变化主因	参考文献
Bail	Ame	<i>Porites</i> sp.	115.6°E, 8.3°S	1970—2001年	4.8±0.3	化肥	[28]
Bail	Sanur	<i>Porites</i> sp.	115.2°E, 8.6°S	1970—2001年	8.5±0.4	污水	[28]
Hong Kong	HK001	<i>Porites</i> sp.	114.3°E, 22.3°N	1980—2007年	11.5±0.6	污水	[62]
近岸	Todoroki	<i>Porites</i> sp.	124.1°E, 24.4°N	1958—2010年	4.9±0.2	化肥	[63]
Guam	GMT014	<i>Porites</i> sp.	144.7°E, 13.3°N	1958—2014年	7.4±0.3	污水	[64]
Rarotonga	Muri	<i>Porites</i> sp.	159.7°W, 21.3°S	1960—2014年	7.1±2.5	含水层反硝化作用	[65]
Rarotonga	Avarua Reef	<i>Porites</i> sp.	159.8°W, 21.2°S	1880—2014年	6.7±2.5	含水层反硝化作用	[65]
Bermuda	Hog Reef	<i>Diploria labyrinthiformis</i>	64.8°W, 32.4°N	1880—2012年	3.8±0.5	硝酸盐	[30]
GBR	Magnetic Island	<i>Porites</i> sp.	146.9°E, 19.2°S	1820—1987年	6.8±0.3	硝酸盐	[66]
近海	Tatsukushi	—	132.8°E, 32.7°N	1859—2008年	7.2±0.2	硝酸盐	[67]
GBR	Havannah	<i>Porites</i> sp.	146.5°E, 18.8°S	1680—2012年	6.0±0.7	固氮作用	[68]
DongSha	Atoll	<i>Porites</i> sp.	116.8°E, 20.6°N	1968—2013年	7.2±0.7	化石燃料	[69]

注：“—”表示未命名。

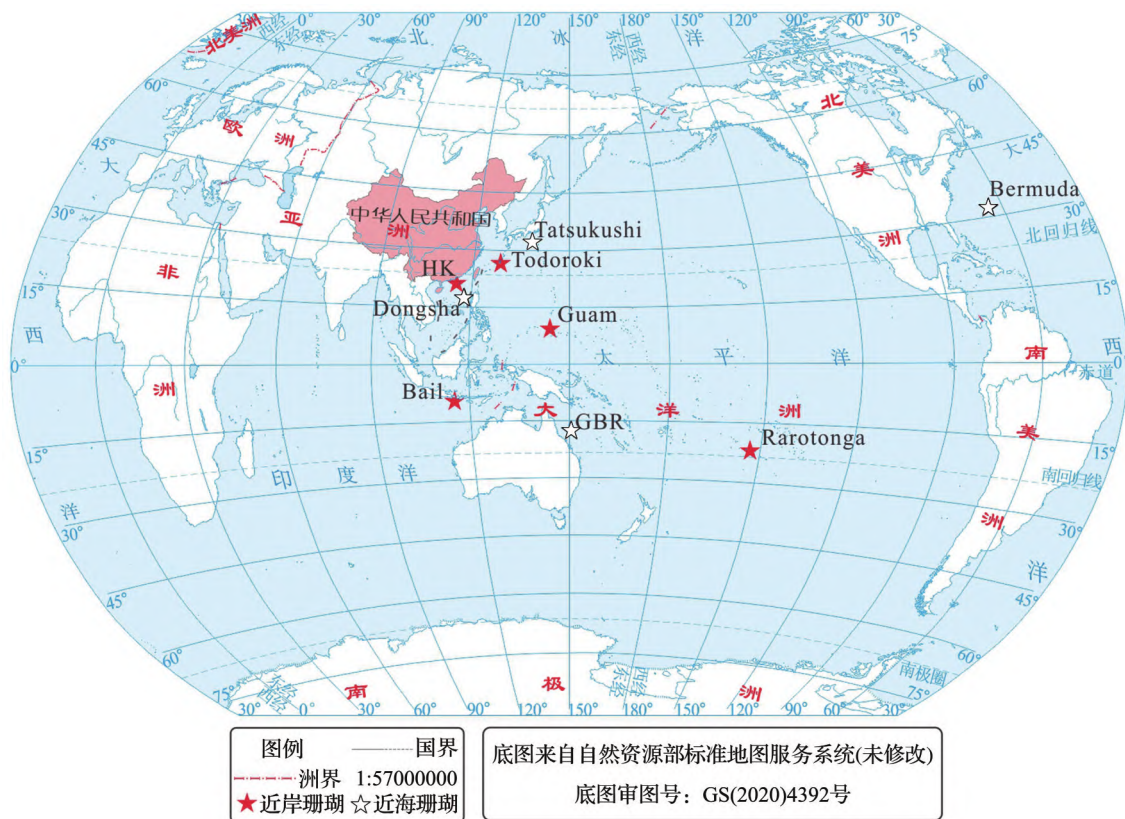


图 1 珊瑚研究区域

Fig. 1 The location of coral research

为在该类水的转化过程(硝化和挥发)中会导致 DIN 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高^[51,73]。巴厘 Sanur 岛^[28]、中国香港地区^[62]和美国关岛(Guam)^[64]的一些近岸珊瑚分别在 1980 年、1960 年和 1987 年都记录了排污行为,也都反映在珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 数据上[图 2(c)、图 2(d)和图 2

(f)]。此外,还发现太平洋 Rarotonga 的农业用地上施用的氮肥渗入含水层,在低氧的含水层中发生反硝化作用,产生高 $\delta^{15}\text{N}$ 值的 DIN 流入泻湖,最终被珊瑚吸收^[65][图 2(e)]。然而,相对于人为排放的时间,这种含水层富集结束进入生态系统存在滞后现

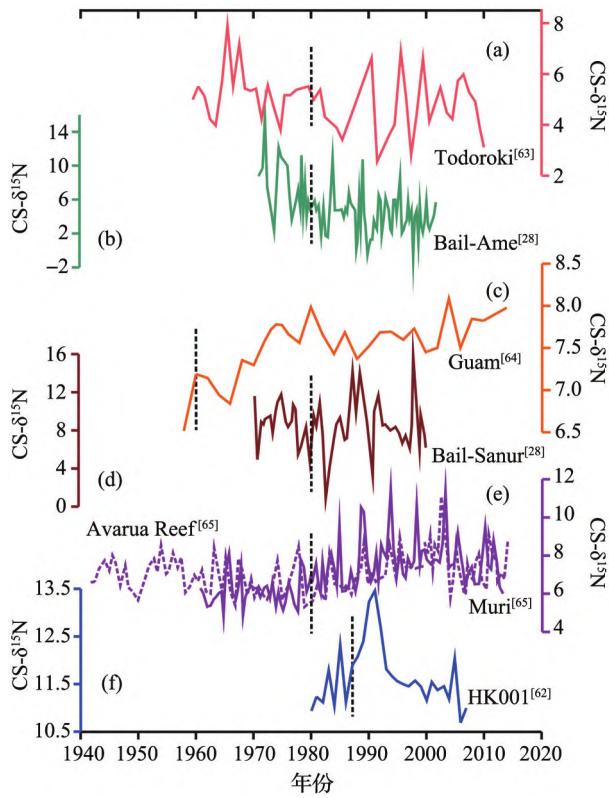


图 2 近岸珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 年代变化

Fig. 2 Interannual variation of near-shore coral skeletal $\delta^{15}\text{N}$

黑色虚线代表显著人为活动的开始时间

The black dotted line represents the start time of the intensive human activities

象,主要体现在珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化至少延后几年^[65,74]。

远离人为活动,主要接受自然氮源的近海珊瑚,其骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 变化幅度都较为稳定,升降趋势并不明显,图 3(a)和图 3(b)大堡礁的 Magnetic Island 和百慕大(Bermuda)的珊瑚所处环境远离人为活动,珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 主要反映周围海水硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$,在百年时间尺度上未发生超过 1.5‰ 的变化。自然源中也有能降低珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 的氮源,只是相对于人为因素能在较短时间内(几年到几十年)改变珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 来说,自然固氮则需要通过近百年的时间使其产生变化[图 3(c)]。细菌固氮的原理是将有机氮和无机氮引入珊瑚礁环境,使其与大气氮气达到平衡,或者接近 0‰^[28]。Erler 等^[68]利用 1940—2012 年大堡礁 Havannah 岛珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化[1‰ 的下降,图 3(c)]确定了固氮对海岸氮库的贡献。理论上近海珊瑚主要依赖于自然氮源,受人为活动影响较小,但 Ren 等^[69]的研究发现人为污染还可以通过大气媒介输入到珊瑚环境中,南海东沙滨珊瑚

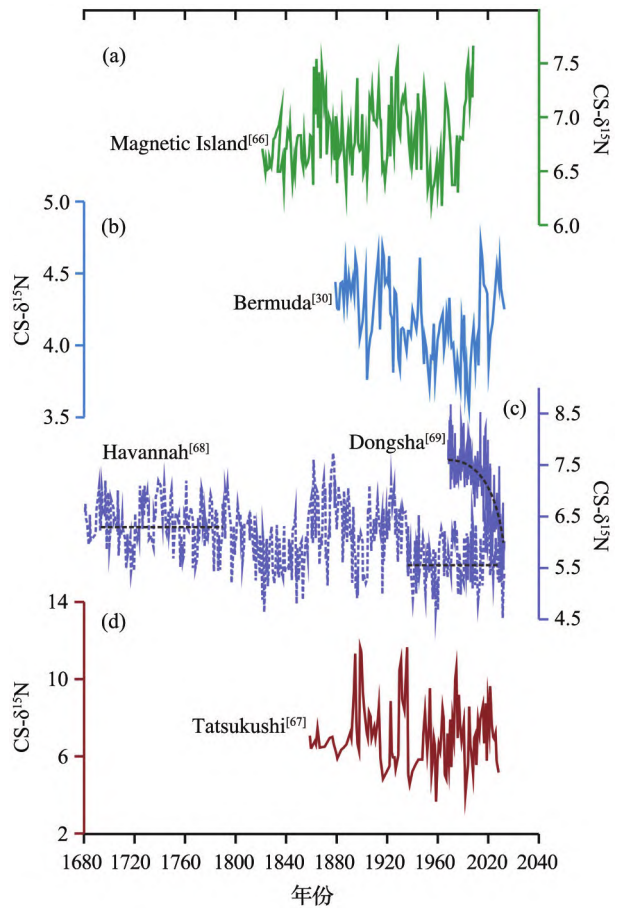


图 3 近海珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 年代变化

Fig. 3 Interannual variation of offshore coral skeletal $\delta^{15}\text{N}$

黑色虚线指示变化趋势

The black dotted line indicates the trend of change

$\delta^{15}\text{N}$ 值自 2010 年以来下降的主要原因是化石燃料燃烧导致的人为大气氮沉降(Anthropogenic Atmospheric N, AAN)的增加[图 3(c)]。这是由于石油和化石燃料燃烧产生的低 $\delta^{15}\text{N}$ 值颗粒氮,一方面沉降到地表水体中,随后通过陆地径流输入沿海水域,另一方面也通过大气远距离传输再沉降进入海水,成为珊瑚的一种主要氮源。由此可见,距离已经不能成为珊瑚免受人为压力的保障,几百公里外的近海珊瑚依然会受到人为活动的干扰,珊瑚的生存环境需要受到重视。

在这些近海珊瑚中,日本 Kochi 市 Tatsukushi 湾的一处近海珊瑚,主要接受自然海水硝酸盐,但是其 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化范围为 2‰~12‰,变化幅度甚至高于一些近岸珊瑚,通过周围环境考察排除了河水和陆地输入的影响,发现其 $\delta^{15}\text{N}$ 主要反映近海海水硝酸盐的变化,记录了携带较低 $\delta^{15}\text{N}$ 硝酸盐(2‰~3‰)的黑潮的周期性运输^[67,75][图 3(d)]。因为大洋

环流是一个一直存在的残余硝酸盐再分配过程,通过海水混合和平流,一个区域组分的吸收也会影响其他区域硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ ^[76],导致主要氮源是海水硝酸盐的珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 变化也不会很稳定,特别是处于海流交换处的珊瑚。因此,珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 还能反映一些气候事件(厄尔尼诺和拉尼亚现象)引起的海水运动带来的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 变化^[77],但是一般会选择可以生长千年的非造礁珊瑚(即软珊瑚)来指示气候环境,中国南海的黑角珊瑚也被用于研究这类问题^[78]。

图4将已发表的长序列珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 值按照不同氮源进行了统计分类。处于近岸的珊瑚,绝大部分都受到了20世纪70~80年代沿海城市快速发展所带来的影响,使得珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 发生了大幅度改变,图2(b)和图3(c)中 $\delta^{15}\text{N}$ 值降低趋势说明珊瑚氮源可能来自人工化肥和化石燃料等,升高趋势则说明氮源可能来自污水排放[图2(f)],且受人类污水影响的珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 值基本都高于天然海水DIN的区间(图4)。而处于近海的珊瑚,接受高 $\delta^{15}\text{N}$ 值的营养物的途径则是浮游动植物产生的颗粒有机氮(Particle Organic Nitrogen, PON)或者海流携带的硝酸盐^[30],接受低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的营养物的途径一般为固氮作用^[68]。

2.4 珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 变化的控制因素

从珊瑚的生存条件来看,最容易考虑到的因素是光照。早年研究发现,在一定深度(30 m)下,随着光照的减弱,珊瑚内部溶解氮池吸收变少,同位素分馏增加,珊瑚组织 $\delta^{15}\text{N}$ 值降低^[50]。但是对于生活在0~5 m的浅水珊瑚,光照因素引起的分馏程度

相对较低($\Delta^{15}\text{N}_{\text{tissue-DIN}}=0\sim 1\text{‰}$)^[79]。Muscatine等^[27]报告了 $\delta^{15}\text{N}$ 值随深度的增加而减少,其关键因素是光照而不是深度,一般随深度的增加光合有效辐射(Photosynthetically Active Radiation, PAR)也会逐渐减弱。然而在到达一定深度(50 m)或者在非常低的光照条件下,珊瑚的 $\delta^{15}\text{N}$ 值又会变高,这是因为珊瑚宿主直接吸收的来自虫黄藻的DIN($\delta^{15}\text{N}$ 值较低)会减少,即珊瑚由光自养转变为异养模式生存^[50]。因此,光照不仅直接影响珊瑚内部的氮同位素分馏,还是控制珊瑚生存方式的主因。

人为氮源甚至自然氮源对珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 造成的变化幅度比光导致的氮同位素分馏(0~1‰)大。根据上述近岸和近海珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的差异来看,氮源是珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 变化的一个主要控制因素。对于近岸地点,这些珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化较大,这是因为可利用的陆地营养来源多样,如农业化肥^[28]和化石燃料^[69]都是导致珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 值降低的营养来源,人类废水^[64]则是珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 高值的来源。在近海环境中,珊瑚更可能受公海硝酸盐^[30]、冷水入侵^[67]、固氮作用^[68]或大规模上升流^[80]等影响,使珊瑚 $\delta^{15}\text{N}$ 值发生较大变化。这种珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 值区域的差异本质上是营养来源的不同,还会导致珊瑚的 $\delta^{15}\text{N}$ 出现季节性变化^[69],以及纬度效应^[81]等特征。

3 珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 测试方法

珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 测试方法主要有3种(图5):直接分析法、分步加热法和还原法(包括微生物还原法和化学还原法)。以下对这3种测试流程进行介绍和对比分析。

3.1 直接分析法

Hoegh-Guldberg等^[43]将珊瑚文石研磨成粉,加入HCl溶解 CaCO_3 ,然后加入NaOH中和溶液,并用反渗透水透析,分离聚集盐中的有机物,最后冻干反渗透溶液,通过元素分析仪(Elemental Analyzer, EA)一同位素比值质谱(Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS)进行分析(图5)。Marion等^[28]和Muscatine等^[57]采用同样的处理方法来测定珊瑚骨架中有机物的 $\delta^{15}\text{N}$,该方案的测试精度为0.4‰(1 σ)。但是由于氮在珊瑚文石中含量很低(0.001%~0.05%)^[28],因此 $\delta^{15}\text{N}$ 分析需要大量(>750 mg)的珊瑚骨骼样品,处理起来并不简便。而且这种处理方法在分离聚集有机物之前的过滤步骤中会发生 ^{15}N 的丢失,影响测量结果。总的来说,这种测试方法存在2个缺点:一是珊瑚骨骼样品需求量大;二是处

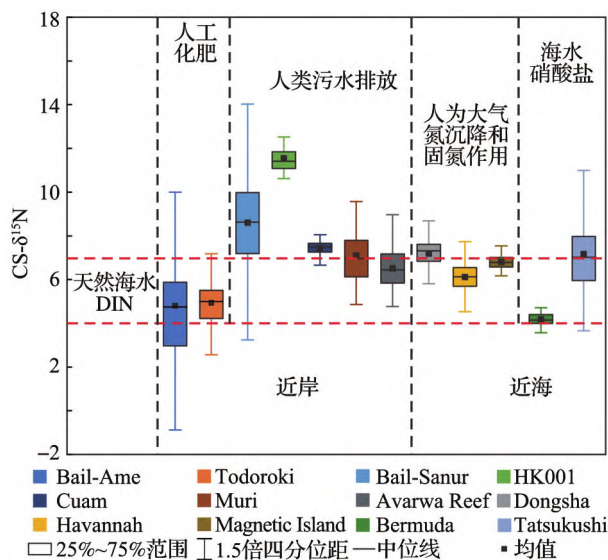


图4 发表的长序列珊瑚骨骼 $\delta^{15}\text{N}$ 的统计图

Fig. 4 Statistical figure of published long-serial coral skeletal $\delta^{15}\text{N}$

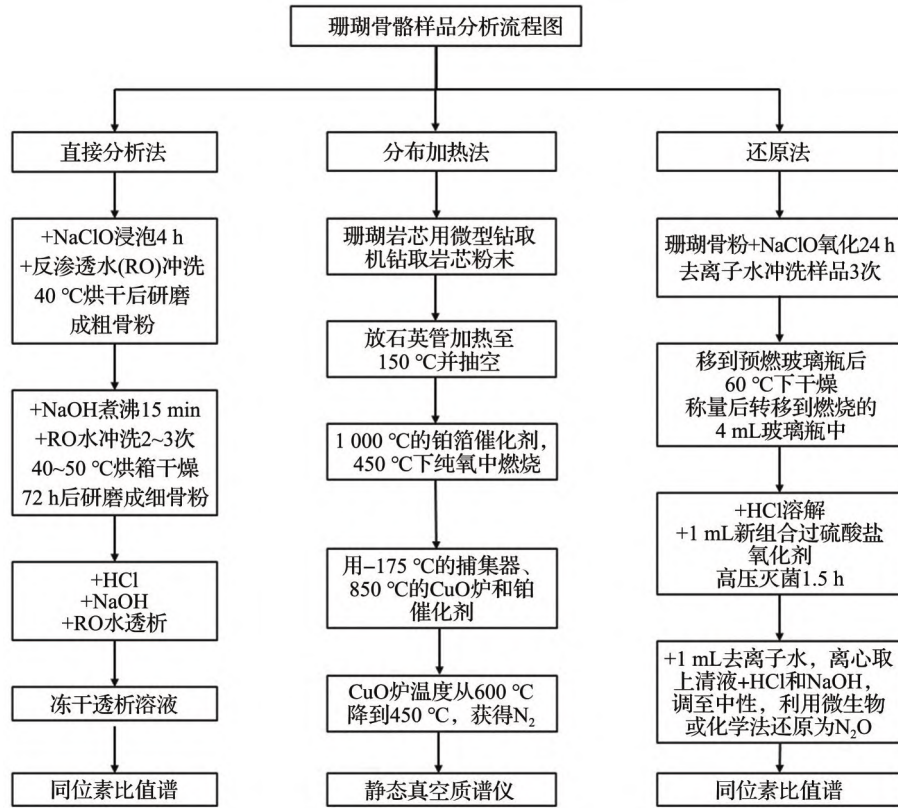


图5 珊瑚骨骼 δ¹⁵N 分析流程图

Fig. 5 Analysis flow chart of coral skeletal δ¹⁵N

理过程影响珊瑚 δ¹⁵N 测试的准确度(表2)。

3.2 分步加热法

Uchida 等^[44]开发了一种新的方法:分步加热—静态真空质谱法(图5)。该方法采用分步加热法破坏文石的结构,将有机氮燃烧成 N₂,然后在该加热系统上,使用静态真空质谱仪测量产物 N₂ 的 δ¹⁵N。由于使用了静态真空质谱仪,相对于之前的方案,灵敏度大大提高,样品量也降为 35 mg,但精度仍然不高,总体精度大于 1.0‰(1σ),且需要多个步骤(表2)。

Uchida 等^[44]对珊瑚骨粉的加热处理分了3种:

450 °C、900 °C 和 450~900 °C 阶段加热,分别测量了3种处理方式下骨粉释放的氮含量和 δ¹⁵N 值,得出 900 °C 的加热步骤(后2种处理方式)所释放的氮含量(30~50 μg/g)与巴厘岛珊瑚骨架中报告的有机氮含量(10~500 μg/g)^[28]相符合。Yamazaki 等^[82]在此基础上,将加热步骤改为4天内逐步加热到 200 °C、450 °C、550 °C、700 °C、800 °C、900 °C 和 1 000 °C,并收集每个加热温度所释放的氮气进行测量,得到珊瑚骨骼总氮含量达 98 μg/g。在分析珊瑚的钙化过程中,发现有机物一般保存在需要较高温度(900~1 000 °C)才能打开的内部骨骼中^[83]。且对于

表2 珊瑚骨骼 δ¹⁵N 分析方法对比

Table 2 Comparison of analysis methods for coral skeleton δ¹⁵N

分析方法	直接分析法	分步加热法	还原法	
			微生物还原法	叠氮化钠还原法
样品用量/mg	>750	35	5~10	5~10
精度/‰	0.4	1.0	0.2	0.2
优点	步骤少,操作简单	灵敏度较高;样品需求量相对较少	灵敏度高;样品需求量少,精度高	灵敏度高;精度也高
缺点	骨骼样品需求量大;处理过程存在氮损耗,精确度不高	精度相对较低;费力需要多步骤	培养微生物花费时间较长,较为费时费力	使用有毒化学品,污染环境

(来自上新世的)化石珊瑚, 1 000 °C加热阶段释放的氮含量高于900 °C加热阶段的氮含量^[82], 因此仅对珊瑚骨粉进行900 °C的加热处理, 或许测量的氮信息并不完整, 后面改进的200~1 000 °C的阶段加热方法的结果相对来说更加准确。

3.3 还原法

还原法是将珊瑚骨骼有机氮还原成 N_2O , 在气体同位素质谱仪上测定 $\delta^{15}N$ 的方法。Wang等^[30]在Ren等^[58,84]发展的有孔虫壳有机氮 $\delta^{15}N$ 方法的基础上, 建立了一种新的测量珊瑚骨骼有机氮 $\delta^{15}N$ 的方法, 既能将珊瑚文石样品用量控制在5~10 mg以内, 又能将精度控制在0.2‰之内。该方法主要流程如下(图5): 珊瑚骨骼粉末在清洗表面污染物后, 经过酸洗溶解, 用碱性过硫酸盐溶液将脱钙过程中释放的有机氮氧化成硝酸盐, 然后利用微生物的反硝化过程将硝酸盐转化为 N_2O , 然后使用吹扫捕集系统分析浓缩 N_2O , 最后在气体同位素质谱仪上测定 $\delta^{15}N$ 。该方法样品需求量少(5~10 mg), 可以实现高分辨率(季节到月)^[69]珊瑚 $\delta^{15}N$ 的研究, 精度高(0.2‰), 但是需要培养微生物, 较为费时费力(表2)。

在珊瑚骨骼有机氮被氧化成硝酸盐之后, 在原理上还可以通过化学方法还原成 N_2O , 再利用同位素质谱仪实现 $\delta^{15}N$ 测试, 即化学还原法, 该方法主要用到叠氮化钠还原法^[81], 使用海绵状镉(或活性镉粉)将硝酸盐还原为亚硝酸盐, 然后在乙酸缓冲溶液中使用叠氮化钠进一步还原为 N_2O , 再从水样中净化 N_2O , 并使用自动系统低温捕获, 随后释放到气相色谱柱中, 最后在同位素质谱仪上对 N_2O 进行分析。叠氮化钠还原法灵敏度高, 测试精度高(0.2‰), 但是使用有毒化学品, 对环境不友好(表2)。

2015年, 我们在实验室建立了硝酸盐的还原法, 并将其应用到南海大气颗粒物硝酸盐来源测定^[85], 以及珠江口水体硝酸盐的来源及生物地球化学^[86]研究中。在此基础上, 进一步对水体硝酸盐氮(氧)同位素多种前处理及不同的仪器测试技术发展进行了综述^[87]。

最近有研究者开发了三价Ti还原法^[88]应用于水体硝酸盐的 $\delta^{15}N$ 测量中: 使用 $TiCl_4$ 将样品瓶中的硝酸盐直接一步还原为 N_2O 气体, 再用红外光谱法或激光光谱法测量 N_2O 的 $\delta^{15}N$ 。三价Ti还原法生成的 N_2O 气体同样可以在同位素质谱仪中准确测定 $\delta^{15}N$ 。三价Ti还原法测试精度高, 易于操作、成本低, 不需要有毒化学品或培养厌氧细菌, 我们认为或许可以将该方法引入到珊瑚骨骼 $\delta^{15}N$ 的测试中。

上述3种主要的分析方法(直接分析法、分步加热法及还原法), 都存在各自的优缺点(表2)。研究者可以综合考虑实验室条件和珊瑚 $\delta^{15}N$ 分辨率(珊瑚粉末用量)等方面, 对分析方法进行选择和优化。

4 存在问题和展望

上述测定珊瑚有机物 $\delta^{15}N$ 的方法旨在从珊瑚文石骨骼中提取和分析“有机物”。许多珊瑚有机物研究的主要困难在于很难区分珊瑚真正分泌的有机物和其他钻入珊瑚骨骼的生物留在珊瑚中的有机物^[89], 以前使用的许多分析方案并没有充分清洁珊瑚骨骼样本, 那么非珊瑚来源的有机氮或外来有机氮(Foreign Organic Nitrogen, FON)这些潜在的污染物, 很可能会影响到珊瑚有机物 $\delta^{15}N$ 的真实性。Wang等^[30]介绍的新的珊瑚骨骼有机氮的测试方法中提到珊瑚骨骼表面很容易被外来氮污染, 未经清洗的珊瑚粉比清洗后的珊瑚粉含有更多的氮, 且 $\delta^{15}N$ 值有所不同。2016年Erler等^[66]证明了FON低含量高 $\delta^{15}N$ 值在不清洁骨骼表面的情况下确实会导致珊瑚骨骼 $\delta^{15}N$ 数据失真, 从而带来有争议的结论。因此在珊瑚骨骼 $\delta^{15}N$ 测试过程中, 需要对珊瑚骨骼的前处理过程进行规范。

本文综述了珊瑚骨骼 $\delta^{15}N$ 在氮源与氮循环方面的研究内容, 珊瑚骨骼 $\delta^{15}N$ 成为记录过去海洋环境和生物地球化学变化的一个有力工具, 我们提出未来的研究设想:

(1) 在珊瑚生态系统这样的高效循环系统中, 利用 $\delta^{15}N$ 技术系统性地对每个过程氮的迁移转化进行研究, 帮助我们理解珊瑚礁生物的营养以及影响珊瑚礁生长的因素, 并提供理论支持。

(2) 需要开展更多的不同海域和不同时间尺度的珊瑚骨骼 $\delta^{15}N$ 研究。

(3) 结合多种同位素技术, 比如有机碳同位素(光合作用过程)和钼同位素(生物过程)等, 研究氮生物地球化学过程及氮富集引起的环境污染问题, 并区分珊瑚骨骼 $\delta^{15}N$ 指示的生理信号和环境信号。

参考文献(References):

- [1] WEBSTER M S, HIXON M A. Mechanisms and individual consequences of intraspecific competition in a coral-reef fish [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2000, 196: 187-194.
- [2] STEWART B D, JONES G P. Associations between the abundance of piscivorous fishes and their prey on coral reefs: implications for prey-fish mortality [J]. *Marine Biology*, 2001, 138 (2): 383-397.
- [3] COKER D J, WILSON S K, PRATCHETT M S. Importance

- of live coral habitat for reef fishes[J]. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 2014, 24(1): 89-126.
- [4] WARE J R, SMITH S V, REAKA-KUDLA M L. Coral reefs: sources or sinks of atmospheric CO₂? [J]. *Coral Reefs*, 1992, 11(3): 127-130.
- [5] REAKA-KUDLA M L. "The global biodiversity of coral reefs: a comparison with rain forests" in biodiversity II: understanding and protecting our biological resources [M]. Washington, D.C.: Joseph Henry Press, 1997: 83-108.
- [6] WANG Lirong, YU Kefu, ZHAO Huanting, et al. Economic valuation of the coral reefs in South China Sea [J]. *Tropical Geography*, 2014, 34(1): 44-49. [王丽荣, 余克服, 赵煥庭, 等. 南海珊瑚礁经济价值评估[J]. 热带地理, 2014, 34(1): 44-49.]
- [7] WU Bin, ZHANG Zhanlu. Comprehensive management system of coastal tidal flats based on ecosystem integration [J]. *China Land Science*, 2017, 31(3): 21-27. [吴彬, 张占录. 基于生态系统一体化的海岸滩涂综合管理体制研究[J]. 中国土地科学, 2017, 31(3): 21-27.]
- [8] YU Kefu, ZHANG Guangxue, WANG Ren. Studies on the coral reefs of the South China Sea: from global change to oil-gas exploration [J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(11): 1287-1293. [余克服, 张光学, 汪稔. 南海珊瑚礁: 从全球变化到油气勘探: 第三届地球系统科学大会专题评述[J]. 地球科学进展, 2014, 29(11): 1 287-1 293.]
- [9] OLIVER E C J, DONAT M G, BURROWS M T, et al. Longer and more frequent marine heatwaves over the past century [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-12.
- [10] HUGHES T P, ANDERSON K D, CONNOLLY S R, et al. Spatial and temporal patterns of mass bleaching of corals in the Anthropocene [J]. *Science*, 2018, 359(6371): 80-83.
- [11] HUGHES T P, KERRY J T, CONNOLLY S R, et al. Ecological memory modifies the cumulative impact of recurrent climate extremes [J]. *Nature Climate Change*, 2019, 9(1): 40-43.
- [12] van HOOIDONK R, MAYNARD J A, PLANES S. Temporary refugia for coral reefs in a warming world [J]. *Nature Climate Change*, 2013, 3(5): 508-511.
- [13] SKIRVING W J, HERON S F, MARSH B L, et al. The relentless March of mass coral bleaching: a global perspective of changing heat stress [J]. *Coral Reefs*, 2019, 38(4): 547-557.
- [14] LI X R, DONNER S D. Lengthening of warm periods increased the intensity of warm-season marine heatwaves over the past 4 decades [J]. *Climate Dynamics*, 2022, 59(9/10): 2 643-2 654.
- [15] UTHICKE S, THOMPSON A, SCHAFFELKE B. Effectiveness of benthic foraminiferal and coral assemblages as water quality indicators on inshore reefs of the Great Barrier Reef, Australia [J]. *Coral Reefs*, 2010, 29(1): 209-225.
- [16] WOOLDRIDGE S A, DONE T J. Improved water quality can ameliorate effects of climate change on corals [J]. *Ecological Applications*, 2009, 19(6): 1 492-1 499.
- [17] WANG L, SHANTZ A A, PAYET J P, et al. Corals and their microbiomes are differentially affected by exposure to elevated nutrients and a natural thermal anomaly [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2018. DOI:10.3389/fmars.2018.00101.
- [18] TODD P A, ONG X, CHOU L M. Impacts of pollution on marine life in Southeast Asia [J]. *Biodiversity and Conservation*, 2010, 19(4): 1 063-1 082.
- [19] YU Kefu. Coral reefs in the South China Sea: their response to and records on past environmental changes [J]. *Science China Earth Science*, 2012, 55: 1 217-1 229. [余克服. 南海珊瑚礁及其对全新世环境变化的记录与响应[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(8): 1 160-1 172.]
- [20] HAN Tao, YU Kefu, TAO Shichen. Isotopes of carbon, nitrogen, boron in reef coral as proxies of ocean acidification [J]. *Tropical Geography*, 2016, 36(1): 48-54. [韩韬, 余克服, 陶士臣. 造礁珊瑚碳、氮、硼同位素的海洋酸化指示意义[J]. 热带地理, 2016, 36(1): 48-54.]
- [21] GILLIKIN D P, LORRAIN A, JOLIVET A, et al. High-resolution nitrogen stable isotope sclerochronology of bivalve shell carbonate-bound organics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 200: 55-66.
- [22] YANG Guohuan, SUN Xingli, HOU Xiuqiong, et al. Applications of stable isotope methods in coral reef ecosystem studies [C]//2011 International Conference on Machine Intelligence (ICMI 2011). Manila, Philippines, 2011: 10. [杨国欢, 孙省利, 侯秀琼, 等. 稳定同位素在珊瑚礁生态系统的应用研究[C]//2011 国际机器智能大会 (ICMI 2011). 菲律宾, 马尼拉, 2011: 10.]
- [23] ZHU Wentao, QIN Chuanxin, MA Hongmei, et al. Stable isotope analysis of simple food web in coral reef ecosystem of Daya Bay [J]. *Chinese Journal of Fisheries*, 2020, 44(7): 1 112-1 123. [朱文涛, 秦传新, 马鸿梅, 等. 大亚湾珊瑚礁生态系统简化食物网的稳定同位素[J]. 水产学报, 2020, 44(7): 1 112-1 123.]
- [24] INGALLS A E, LEE C, DRUFFEL E R M. Preservation of organic matter in mound-forming coral skeletons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(15): 2 827-2 841.
- [25] GOODFRIEND G A, HARE P E, DRUFFEL E R M. Aspartic acid racemization and protein diagenesis in corals over the last 350 years [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(10): 3 847-3 850.
- [26] ALLEMAND D, TAMBUTTÉ É, GIRARD J P, et al. Organic matrix synthesis in the scleractinian coral *Stylophora pistillata*: role in biomineralization and potential target of the organotin tributyltin [J]. *Journal of Experimental Biology*, 1998, 201(13): 2 001-2 009.
- [27] MUSCATINE L, PORTER J W, KAPLAN I R. Resource partitioning by reef corals as determined from stable isotope composition [J]. *Marine Biology*, 1989, 100(2): 185-193.
- [28] MARION G S, DUNBAR R B, MUCCIARONE D A, et al. Coral skeletal δ¹⁵N reveals isotopic traces of an agricultural revolution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(9): 931-944.
- [29] HOULBRÈQUE F, TAMBUTTÉ E, RICHARD C, et al. Importance of a micro-diet for scleractinian corals [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2004, 282: 151-160.

- [30] WANG X T, SIGMAN D M, COHEN A L, *et al.* Isotopic composition of skeleton-bound organic nitrogen in reef-building symbiotic corals: a new method and proxy evaluation at Bermuda[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 148: 179-190.
- [31] MUSCATINE L, FALKOWSKI P G, DUBINSKY Z, *et al.* The effect of external nutrient resources on the population-dynamics of zooxanthellae in a reef coral[J]. *Proceedings of the Royal Society Series B-Biological Sciences*, 1989, 236 (1 284) : 311-324.
- [32] FERRIER M D. Net uptake of dissolved free amino acids by four scleractinian corals[J]. *Coral Reefs*, 1991, 10(4): 183-187.
- [33] FURLA P, ALLEMAND D, SHICK J M, *et al.* The symbiotic anthozoan: a physiological *Chimera* between *Alga* and animal [J]. *Integrative and Comparative Biology*, 2005, 45 (4) : 595-604.
- [34] MILLS M M, LIPSCHULTZ F, SEBENS K P. Particulate matter ingestion and associated nitrogen uptake by four species of scleractinian corals[J]. *Coral Reefs*, 2004, 23(3): 311-323.
- [35] PETERSON B J, FRY B. Stable isotopes in ecosystem studies [J]. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 1987, 18: 293-320.
- [36] CAO Di. A stable isotopic evidence of nutrient sources and dynamics for nearshore coral reefs in China [D]. Xiamen: Xiamen University, 2017. [曹迪. 基于稳定同位素的 中国近岸珊瑚礁海区营养盐的来源及动态变化[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.]
- [37] ZHOU N, LIU S M, SONG G D, *et al.* Responses of nutrient biogeochemistry and nitrogen cycle to seasonal upwelling in coastal waters of the eastern Hainan Island[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2022, 41(6): 99-113.
- [38] ANDERSON W T, FOURQUREAN J W. Intra- and interannual variability in seagrass carbon and nitrogen stable isotopes from south Florida, a preliminary study[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 185-194.
- [39] LINDAU C W, DELAUNE R D, PATRICK W H, *et al.* Assessment of stable nitrogen isotopes in fingerprinting surface water inorganic nitrogen sources[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1989, 48(3): 489-496.
- [40] SAMMARCO P W, RISK M J, SCHWARCZ H P, *et al.* Cross-continental shelf trends in coral $\delta^{15}\text{N}$ on the Great Barrier Reef: further consideration of the reef nutrient paradox[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1999, 180: 131-138.
- [41] YAMAMURO M, KAYANNE H, MINAGAWAO M. Carbon and nitrogen stable isotopes of primary producers in coral reef ecosystems[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(3) : 617-621.
- [42] HEIKOOP J M, RISK M J, LAZIER A V, *et al.* Nitrogen-15 signals of anthropogenic nutrient loading in reef corals[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(7): 628-636.
- [43] HOEGH-GULDBERG O, MUSCATINE L, GOIRAN C, *et al.* Nutrient-induced perturbations to $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in symbiotic dinoflagellates and their coral hosts[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2004, 280: 105-114.
- [44] UCHIDA A, NISHIZAWA M, SHIRAI K, *et al.* High sensitivity measurements of nitrogen isotopic ratios in coral skeletons from Palau, western Pacific: temporal resolution and seasonal variation of nitrogen sources[J]. *Geochemical Journal*, 2008, 42(3): 255-262.
- [45] WU D, ZHANG F F, ZHANG X D, *et al.* Stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in black coral as new proxies for environmental record[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 164. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2021.112007.
- [46] WALL C B, KALUHIOKALANI M, POPP B N, *et al.* Divergent symbiont communities determine the physiology and nutrition of a reef coral across a light-availability gradient[J]. *The ISME Journal*, 2020, 14(4): 945-958.
- [47] REYNAUD S, MARTINEZ P, HOULBRÈQUE F, *et al.* Effect of light and feeding on the nitrogen isotopic composition of a zooxanthellate coral: role of nitrogen recycling [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2009, 392: 103-110.
- [48] SWART P K, SAIED A, LAMB K. Temporal and spatial variation in the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of coral tissue and zooxanthellae in *Montastraea faveolata* collected from the Florida reef tract[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(4): 1 049-1 058.
- [49] OWENS N J P. Natural variations in ^{15}N in the marine environment[J]. *Advances in Marine Biology*, 1988, 24: 389-451.
- [50] HEIKOOP J M, DUNN J J, RISK M J, *et al.* Relationship between light and the $\delta^{15}\text{N}$ of coral tissue: examples from Jamaica and Zanzibar[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43 (5): 909-920.
- [51] MINAGAWA M, WADA E. Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48 (5): 1 135-1 140.
- [52] VANDERKLIFT M A, PONSARD S. Sources of variation in consumer-diet $\delta^{15}\text{N}$ enrichment: a meta-analysis [J]. *Oecologia*, 2003, 136(2): 169-182.
- [53] HEIKOOP J. Environmental signals in coral tissue and skeleton: examples from the Caribbean and Indo-Pacific[D]. Canada, Hamilton: McMaster University, 1997.
- [54] MIES M, GÜTH A Z, TENÓRIO A A, *et al.* In situ shifts of predominance between autotrophic and heterotrophic feeding in the reef-building coral *Mussismilia hispida*: an approach using fatty acid trophic markers [J]. *Coral Reefs*, 2018, 37 (3) : 677-689.
- [55] MUSCATINE L, D'ELIA C F. The uptake, retention, and release of ammonium by reef corals[J]. *Limnology and Oceanography*, 1978, 23(4): 725-734.
- [56] ERLER D V, WANG X T, SIGMAN D M, *et al.* Controls on the nitrogen isotopic composition of shallow water corals across a tropical reef flat transect [J]. *Coral Reefs*, 2015, 34 (1) : 329-338.
- [57] MUSCATINE L, GOIRAN C, LAND L, *et al.* Stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of organic matrix from coral skeleton[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(5): 1 525-1 530.

- [58] REN H J, SIGMAN D M, THUNELL R C, *et al.* Nitrogen isotopic composition of planktonic foraminifera from the modern ocean and recent sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(4): 1 011-1 024.
- [59] LESSER M P, FALCÓN L I, RODRÍGUEZ-ROMÁN A, *et al.* Nitrogen fixation by symbiotic cyanobacteria provides a source of nitrogen for the scleractinian coral *Montastraea cavernosa*[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2007, 346: 143-152.
- [60] PINIAK G A, LIPSCHULTZ F, McCLELLAND J. Assimilation and partitioning of prey nitrogen within two anthozoans and their endosymbiotic zooxanthellae [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2003, 262: 125-136.
- [61] GROVER R, MAGUER J F, REYNAUD-VAGANAY S, *et al.* Uptake of ammonium by the scleractinian coral *Stylophora pistillata*: effect of feeding, light, and ammonium concentrations [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47 (3) : 782-790.
- [62] DUPREY N N, WANG T X, KIM T, *et al.* Megacity development and the demise of coastal coral communities: evidence from coral skeleton $\delta^{15}\text{N}$ records in the Pearl River Estuary[J]. *Global Change Biology*, 2020, 26(3): 1 338-1 353.
- [63] YAMAZAKI A, WATANABE T, TSUNOGAI U, *et al.* The coral $\delta^{15}\text{N}$ record of terrestrial nitrate loading varies with river catchment land use[J]. *Coral Reefs*, 2015, 34(1): 353-362.
- [64] DUPREY N N, WANG X T, THOMPSON P D, *et al.* Life and death of a sewage treatment plant recorded in a coral skeleton $\delta^{15}\text{N}$ record [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 120 (1/2): 109-116.
- [65] ERLER D V, SHEPHERD B O, LINSLEY B K, *et al.* Coral skeletons record increasing agriculture-related groundwater nitrogen inputs to a South Pacific reef over the past century[J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(16): 8 370-8 378.
- [66] ERLER D V, WANG X T, SIGMAN D M, *et al.* Nitrogen isotopic composition of organic matter from a 168 year-old coral skeleton: implications for coastal nutrient cycling in the Great Barrier Reef Lagoon[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 434: 161-170.
- [67] YAMAZAKI A, WATANABE T, TSUNOGAI U, *et al.* A 150-year variation of the Kuroshio transport inferred from coral nitrogen isotope signature[J]. *Paleoceanography*, 2016, 31(6): 838-846.
- [68] ERLER D V, FARID H T, GLAZE T D, *et al.* Coral skeletons reveal the history of nitrogen cycling in the coastal Great Barrier reef[J]. *Nature Communications*, 2020, 11. DOI: 10.1038/S41467-020-15278-w.
- [69] REN H, CHEN Y C, WANG X, *et al.* 21st-century rise in anthropogenic nitrogen deposition on a remote coral reef[J]. *Science*, 2017, 356: 749-752.
- [70] HEATON T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1986, 59: 87-102.
- [71] KENDALL C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [M]// Isotope tracers in catchment hydrology. Amsterdam: Elsevier, 1998: 519-576.
- [72] UDY J W, DENNISON W C, lee LONG W J, *et al.* Responses of seagrass to nutrients in the great barrier reef, Australia[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1999, 185: 257-271.
- [73] JORDAN M J, NADELHOFFER K J, FRY B. Nitrogen cycling in forest and grass ecosystems irrigated with ^{15}N -enriched wastewater [J]. *Ecological Applications*, 1997, 7(3) : 864-881.
- [74] MURRAY J, PROUTY N G, PEEK S, *et al.* Coral skeleton $\delta^{15}\text{N}$ as a tracer of historic nutrient loading to a coral reef in Maui, Hawaii [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1). DOI: 10.1038/S41598-019-42013-3.
- [75] CASCIOTTI K L, TRULL T W, GLOVER D M, *et al.* Constraints on nitrogen cycling at the subtropical North Pacific Station ALOHA from isotopic measurements of nitrate and particulate nitrogen[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2008, 55(14/15): 1 661-1 672.
- [76] GALBRAITH E D, KIENAST M. The acceleration of oceanic denitrification during deglacial warming [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(7): 579-584.
- [77] LIANG J Y, YU K F, WANG Y H, *et al.* Diazotroph diversity associated with scleractinian corals and its relationships with environmental variables in the South China Sea [J]. *Frontiers in Physiology*, 2020, 11: 615.
- [78] LU Shan. Environmental geochemistry records in black corals of the South China Sea[D]. Shanghai: East China Normal University, 2016. [卢珊. 南海黑角珊瑚近百年环境地球化学记录初探[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.]
- [79] MCCLOSKEY L R, MUSCATINE L, WILKERSON F P. Daily photosynthesis, respiration, and carbon budgets in a tropical marine jellyfish (*Mastigias* sp.) [J]. *Marine Biology*, 1994, 119(1): 13-22.
- [80] WANG X T, SIGMAN D M, COHEN A L, *et al.* Influence of open ocean nitrogen supply on the skeletal $\delta^{15}\text{N}$ of modern shallow-water scleractinian corals[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 441: 125-132.
- [81] YAMAZAKI A, WATANABE T, TSUNOGAI U. Nitrogen isotopes of organic nitrogen in reef coral skeletons as a proxy of tropical nutrient dynamics [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(19). DOI: 10.1029/2011GL049053.
- [82] YAMAZAKI A, WATANABE T, TAKAHATA N, *et al.* Nitrogen isotopes in intra-crystal coralline aragonites [J]. *Chemical Geology*, 2013, 351: 276-280.
- [83] CUIF J P, DAUPHIN Y. Microstructural and physico-chemical characterization of 'centers of calcification' in septa of some Recent scleractinian corals [J]. *Paläontologische Zeitschrift*, 1998, 72(3): 257-269.
- [84] REN H, SIGMAN D M, MECKLER A N, *et al.* Foraminiferal isotope evidence of reduced nitrogen fixation in the ice age Atlantic Ocean[J]. *Science*, 2009, 323(5 911): 244-248.
- [85] XIAO H W, XIE L H, LONG A M, *et al.* Use of isotopic compositions of nitrate in TSP to identify sources and chemistry in South China Sea [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 109:

- 70-78.
- [86] YE F, NI Z X, XIE L H, *et al.* Isotopic evidence for the turnover of biological reactive nitrogen in the Pearl River Estuary, South China [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120(4): 661-672.
- [87] DAI S H, XIE L H, PENG L, *et al.* Determination of nitrogen and oxygen isotopes in nitrates: a minireview [J]. *Analytical Letters*, 2017, 50(13): 2 045-2 057.
- [88] ALTABET M A, WASSENAAR L I, DOUENCE C, *et al.* A Ti (III) reduction method for one-step conversion of seawater and freshwater nitrate into N₂O for stable isotopic analysis of ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁶O and ¹⁷O/¹⁶O [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2019, 33(15): 1 227-1 239.
- [89] RISK M J, LAPOINTE B E, SHERWOOD O A, *et al.* The use of δ¹⁵N in assessing sewage stress on coral reefs [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(6): 793-802.

Research Progress on Nitrogen Isotope Study in Reef-building Coral Skeleton*

WANG Yin^{1,2,3}, XIE Luhua^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Reef-building coral, as a biological carbonate and the main body of coral reef ecosystems, is sensitive to environmental changes, has a clear annual growth layer of aragonite skeleton, a large annual growth rate, is easy to date accurately, and can record changes in their growth environment reliably; hence, it is considered an essential carrier for studying environmental changes. Coral has been degraded worldwide in recent decades due to human overexploitation of the coast. Nitrogen is one of the major nutritional elements used to understand coral growth. Nitrogen isotopes can reflect variations in nitrogen sources and biogeochemical cycles, such as recording nearshore nitrogen loading and nitrogen cycles. Many studies on nitrogen isotopes in coral skeletons have been published worldwide; however, relevant reviews are still lacking. In this study, we focused on coral nitrogen source tracing, the nitrogen cycle, and nitrogen isotope analysis. Currently, most studies have been conducted on the history of variations in coral nitrogen sources and have mainly focused on the impact of human activities on coral ecosystems. In the future, coral skeleton δ¹⁵N should be utilized to conduct more research on coral skeleton δ¹⁵N in different seas and at different time scales and to explore new analytical techniques to distinguish the overlap of physiological and environmental signals in combination with other geochemical indicators, which is of great significance for the reconstruction of the paleoceanographic environment and research on current environmental pollution problems.

Key words: Reef-building coral; Ecosystem; Nitrogen isotope; Nitrogen source; Nitrogen cycle.

* **Foundation item:** Project supported by the Guangzhou Science and Technology “Multi-isotopes trace the sources and sinks of river sulfate and nitrate from upstream of Liuxi River to the station of Guangzhou” (Grant No. 201804010344); The National Natural Science Foundation of China “Sulfate triple oxygen isotopes online analysis on laser fluorination coupled with IRMS and applications in tracing sulfate in river water of Pearl River” (Grant No. 41673009) and “Evaluate the meaning of yearly resolution geochemical proxies reconstructing paleoclimate by Porities coral” (Grant No. 41203067).

First author: WANG Yin (1999-), female, Wuhan City, Hubei Province, Master student. Research area includes isotope geochemistry.

E-mail: wangyin@gig.ac.cn

* **Corresponding author:** XIE Luhua (1983-), male, Shaoyang City, Hunan Province, Associate professor. Research areas include isotope geochemistry technology and Earth surface process. **E-mail:** lxie@gig.ac.cn