



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103616477 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310566551. X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2013. 11. 13

CN 101926267 A, 2010. 12. 29,

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 102511362 A, 2012. 06. 27,

地址 550002 贵州省贵阳市观水路 46 号

CN 103074411 A, 2013. 05. 01,

(72) 发明人 吴沿友 杭红涛 谢腾祥 王瑞

US 2008161593 A1, 2008. 07. 03,

陆叶 张开艳 姚凯 刘莹

审查员 谢林

刘丛强 王宝利

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 吴无惧

(51) Int. Cl.

G01N 33/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种测定大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成的方法

(57) 摘要

本发明公开一种测定大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成的方法,其特征在于:第一,测定不同厂家生产的碳酸氢钠作为示踪剂;第二,将其分别加入到营养液中,营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10mM, pH 为 8.30;第三,将以上配制的溶液同时培养生长周期一致的植物,培养 24 小时后,分别测定两种同位素标记的营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}C$ 值,为 δ_1 和 δ_2 值;第四,将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程

$$f_b = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{c1} - \delta_{c2}},$$
 计算出加入的碳酸氢钠占

溶液中总无机碳的份额 f_b ;第五,判断 f_b 值是否小于 0.6, 取 f_b 值小于 0.60 时实验所获取的各测定

值,带入方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_2 \delta_{c1}}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出

δ_a 这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}C$ 的平均值;第六,将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{ca} = \delta_a + \Delta_{CO2(air) - HCO3(aq)}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{ca} 。

CN 103616477 B

1. 一种测定大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成的方法, 其特征在于:

第一, 测定不同厂家生产的碳酸氢钠, 选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

第二, 将其分别加入到营养液中, 营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30, 同位素标记 1 的溶液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c1} , 同位素标记 2 的溶液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c2} ;

第三, 将以上配制的溶液同时培养生长周期一致的植物, 培养 24 小时后, 分别测定两种同位素标记的营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 为 δ_1 和 δ_2 值;

第四, 将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{c1} - \delta_{c2}}$, 计算出加入的碳酸氢钠占溶液中总无机碳的份额 f_B ;

第五, 判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值小于 0.60 时实验所获取的各测定值, 带入方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出 δ_a 这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值;

第六, 将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$, $\Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$ 的值取 1.1‰, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

一种测定大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种测定大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成的方法,属于生态环境系统监测、治理与修复领域。

背景技术

[0002] 从工业革命开始到现在,CO₂浓度增加了31%。有确切的证据表明,这些增长主要源自交通、取暖、发电等人类活动中化石燃料的燃烧。由CO₂引起的温室效应增加占目前温室效应增加的三分之二。在距今10000到250年间,大气中CO₂的浓度非常稳定,维持在260~280ppmv之间。过去的250年中CO₂浓度增加到了370ppmv,其中大部分增长出现在最近几十年。诸多因素清楚的表明,人类活动是温室气体浓度增加的主要原因。例如,目前温室气体浓度增加率与人类排放的变化率之间有着很好的一致性,并且这在大气几千年的历史中是未曾出现过的。另外,大气二氧化碳中的碳同位素组成和二氧化碳在大气中分布的变化趋势与人类活动的排放是一致的。

[0003] 由交通、取暖、发电等人类活动中化石燃料的燃烧释放的二氧化碳中的碳同位素组成与生物释放、碳酸盐溶蚀以及大气层本身的二氧化碳碳同位素组成各不相同,研究大气碳同位素组成变化规律对揭示研究区域在过去、现在以及未来二氧化碳变化趋势,对预测人类活动对未来环境变化的影响,避免和控制具有破坏性的气候环境变化,为治理和恢复生态环境及推动全球可持续发展具有重要的意义。

[0004] 以往测定大气中二氧化碳稳定碳同位素组成的方法主要是收集待测区域的气体,进行碳同位素的测定。这种方法由于待测区域的气体的复杂性以及随时间的可变性,难以获得具有区域特征的大气二氧化碳稳定碳同位素组成值;只能获取某些时间点的值,并且这些值因为大气中气体的复杂性带来一定程度的测定误差。因此,建立一种能代表区域特征的大气中二氧化碳稳定碳同位素组成的测定方法,对研究全球变化具有重要的意义。本发明就是基于同位素双向标记法,利用植物能利用碳酸氢根离子的特性开发出一种测定大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成的方法。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是,提供一种利用双向碳同位素标记技术快速获取大气二氧化碳平均稳定碳同位素组成的方法,以克服现有技术难以获得具有区域特征的大气二氧化碳稳定碳同位素组成值、只能获取某些时间点的值等不足。

[0006] 本发明采取以下技术方案:它包括以下步骤:

[0007] 第一,测定不同厂家生产的碳酸氢钠,选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于10‰的碳酸氢钠作为同位素标记1和同位素标记2的示踪剂;

[0008] 第二,将其分别加入到营养液中,营养液中碳酸氢钠浓度设置为10 mM, pH为8.30,同位素标记1的溶液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{C1} ,同位素标记2的溶液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{C2} ;

[0009] 第三,将以上配制的溶液同时培养生长周期一致的植物,培养 24 小时后,分别测定两种同位素标记的营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值,为 δ_1 和 δ_2 值;

[0010] 第四,将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程

$$f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{ca} - \delta_{c2}},$$

计算出加入的碳酸氢钠占溶液中总无机碳的份额 f_B ;

[0011] 第五,判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值小于 0.60 时实验所获取的各测定值,带

入方程
$$\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2},$$
 计算出 δ_a 这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值;

[0012] 第六,将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0013] 在第一步骤中,首先测定不同厂家生产的碳酸氢钠,选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂,加入培养液中的碳酸氢钠 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值越大,则空气中二氧化碳进入到溶液中碳酸氢根离子的效应更容易辨识,易于后期实验数据采集。

[0014] 在第二步骤中,将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到营养液中,营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30,同位素标记 1 的溶液中碳酸氢根离子的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c1} ,同位素标记 2 溶液中碳酸氢根离子的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c2} 。该步骤中,配制的碳酸氢钠浓度为 10 mM, pH 为 8.30,使得培养液呈碱性环境下保证有充分的碳酸氢根离子与空气中二氧化碳进行交换,避免因营养液中的碳酸氢根离子过少造成测量误差大,或碳酸氢根离子过多而导致溶液中碳酸氢根离子过于饱和难与二氧化碳交换等问题。

[0015] 在第三步骤中,将以上配制的培养液同时培养生长一致的植物,培养 24 小时后,分别测定两种同位素标记的营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值,为 δ_1 和 δ_2 值。该步骤中,保证被培养的植物生长一致,而且要同时培养在同一待测环境中。

[0016] 在第四步骤中,将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{ca} - \delta_{c2}}$, 计算出加入的碳酸氢钠占溶液中总无机碳的份额 f_B 。

[0017] 在第五步骤中,判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值小于 0.60 时实验所获取的各测定值,带入方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 δ_a ; 该步骤中要求 f_B 值要小于 0.60, 一方面以保证碳酸氢根离子与空气二氧化碳充分交换,便于后期数据估算,另一方面,使得二氧化碳水解平衡向着生成碳酸氢根的方向发展,保证后期 $\Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$ 的取值。

[0018] 在第六步骤中,将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。该步骤中,因二氧化碳水解形成碳酸氢根离子存在同位素分馏, 25℃ 时在平衡状态下约为 8.5‰, 由于植物的快速吸收利用, 使得二氧化碳水解平衡向着生成碳酸氢根的方向发展, 此时 $\Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$ 的值取 1.1‰。故本实验计算出的 δ_a 值仅为大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值, 因此, 大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 值即为 $\delta_a + 1.1\text{‰}$ 。

[0019] 本发明的优点如下：

[0020] 1) 本方法能快速获取不同时间不同环境下的大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成；

[0021] 2) 本方法步骤少，计算简单；

[0022] 3) 本方法能够克服现有技术难以获得具有区域特征的大气二氧化碳稳定碳同位素组成值、只能获取某些时间点的值等不足；

[0023] 4) 本方法由于利用了植物快速吸收利用碳酸氢根离子的特性，使二氧化碳水解成碳酸氢根离子的速度加快，且不平衡，一方面便于二氧化碳水解形成碳酸氢根离子的稳定碳同位素分馏值的获取，另一方面保证有足够的碳酸氢根离子来自于空气二氧化碳，因此，获得的数据可靠。

[0024] 本发明的基本原理为：

[0025] 稳定碳同位素的强烈分馏特征是识别不同无机碳来源的基础。自然界中碳元素有两种稳定同位素： ^{12}C 和 ^{13}C ，它们的天然平均丰度分别为 98.89% 和 1.11%。稳定碳同位素组成通常用 $\delta^{13}\text{C}$ (‰) 表示，自然界中 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化为 -90‰ ~ +20‰。稳定碳同位素的强烈分馏特征有利于识别不同无机碳来源。质量平衡原理以及同位素混合模型和化学计量学方法，是定量识别不同无机碳源的基础。

[0026] 两端元的同位素混合模型可以表示为：

$$[0027] \quad \delta_i = \delta_{\text{Ca}} - f_{\text{Bi}} \delta_a + f_{\text{Bi}} \delta_{\text{ci}} \quad (1)$$

[0028] 这里 δ_i 为培养植物一定时间后培养液中无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， δ_a 为空气中二氧化碳溶解到培养液中无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， δ_{ci} 为初始培养液中碳酸氢根离子的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， f_{Bi} 为培养植物一定时间后培养液中外源碳酸氢根离子占培养液中总无机碳源的份额。

[0029] 很显然，必须知道 δ_{ci} ， δ_i 和 f_{Bi} 方可求出 δ_a ，因此，本发明利用两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异较大的碳酸氢钠作为标记分别添加在营养液中同时在待测环境中培养生长一致的植物，以双向标记稳定碳同位素技术来估算标记的碳酸氢根离子占溶液中总无机碳的比例，由此计算 δ_a ，再依据 δ_a 得出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成。

[0030] 对于同位素标记 1 来说，方程 (1) 表示如下式：

$$[0031] \quad \delta_1 = \delta_{\text{Ca}} - f_{\text{B1}} \delta_a + f_{\text{B1}} \delta_{\text{c1}} \quad (2)$$

[0032] 这里 δ_1 为添加第一种已知 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳酸氢钠到营养液中培养植物一定时间后的营养液中 $\delta^{13}\text{C}$ 值， δ_a 为这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值， δ_{c1} 为第一种碳酸氢钠的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， f_{B1} 为培养植物一定时间后培养液中第一种添加的外源碳酸氢根离子占培养液中总无机碳源的份额。

[0033] 对于同位素标记 2 来说，方程 (1) 表示如下式：

$$[0034] \quad \delta_2 = \delta_{\text{Ca}} - f_{\text{B2}} \delta_a + f_{\text{B2}} \delta_{\text{c2}} \quad (3)$$

[0035] 这里 δ_2 为添加第二种已知 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳酸氢钠到营养液中培养植物一定时间后的营养液中 $\delta^{13}\text{C}$ 值， δ_a 为这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值， δ_{c2} 为第二种碳酸氢钠的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， f_{B2} 为培养植物一定时间后培养液中第二种添加的外源碳酸氢根离子占培养液中总无机碳源的份额。

[0036] (2) 和 (3) 两个方程中， $f_{\text{B}} = f_{\text{B1}} = f_{\text{B2}}$ ，(2) 和 (3) 联立求解

$$[0037] \quad f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{ca} - \delta_{c2}} \quad (4)$$

[0038] 这里计算的 f_B 值为培养液培养植物一定时间后培养液中添加的外源碳酸氢根离子占培养液中总无机碳源的份额。

[0039] f_B 值在 0-1 之间, f_B 越大则表明空气中二氧化碳进入到培养液中较少, 二氧化碳进入到培养液中得越少, 则难以准确地测定出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 (δ_a)。 f_B 越小则表明空气中二氧化碳进入到培养液中越多, 二氧化碳进入到培养液中得越多, 越便于准确地测定出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 (δ_a)。因此, 我们选择培养能快速利用碳酸氢根离子的植物, 以期达到让空气中的二氧化碳较多地进入到培养液中。通过多次实验, 确定 f_B 的临界值为 0.6, 当 f_B 小于 0.6, 方可将以上数据带入方程 (5) 式。

$$[0040] \quad \delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2} \quad (5)$$

[0041] 因此, 可以通过测定同位素标记 1 的碳酸氢根离子的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 δ_{c1} 与同位素标记 2 的碳酸氢根离子的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 δ_{c2} , 同时测定添加对应标记的碳酸氢根离子的培养液培养植物一段时间后的溶液中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 即测定出 δ_1 和 δ_2 值, 依 (5) 式可计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 δ_a 。

[0042] 再加 δ_a 换算成大气二氧化碳平均稳定碳同位素组成 δ_{ca} 。换算表达式为:

$$[0043] \quad \delta_{ca} = \delta_a + \Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})} \quad (6)$$

[0044] 在 (6) 中, δ_{ca} 为大气二氧化碳平均稳定碳同位素组成, $\Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$ 为在非平衡状态下, 由碳酸氢根离子到二氧化碳的碳同位素分馏值。 $\Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$ 在平衡状态下约为 8.5‰, 由于植物的快速吸收利用, 使得二氧化碳水解平衡一直向着生成碳酸氢根的方向发展, 因此 $\Delta_{\text{CO}_2(\text{air})-\text{HCO}_3(\text{aq})}$ 的值取 1.1‰。

具体实施方式

[0045] 本发明的实例: 它包括以下步骤:

[0046] 第一, 测定不同厂家生产的碳酸氢钠, 选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

[0047] 第二, 将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到营养液中, 营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30, 同位素标记 1 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c1} , 同位素标记 2 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c2} ;

[0048] 第三, 将以上配制的营养液在待测环境下同时培养生长周期一致的植物, 培养 24 小时后, 分别测定两种同位素标记的营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 分别记为 δ_1 和 δ_2 值;

[0049] 第四, 将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{ca} - \delta_{c2}}$, 计算出加入的碳酸氢钠占营养液中总无机碳的份额 f_B ;

[0050] 第五, 判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值小于 0.60 时实验所获取的各测定值, 带入

方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 δ_a ;

[0051] 第六, 将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{\text{CO}_2(\text{air}) - \text{HCO}_3(\text{aq})}$ 即 $\delta_{Ca} = \delta_a + 1.1\text{‰}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0052] 实施例 1

[0053] 第一, 测定不同厂家生产的碳酸氢钠, 选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

[0054] 第二, 将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到 Hoagland 营养液中, 营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30, 同位素标记 1 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c1} , 同位素标记 2 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c2} ;

[0055] 第三, 将以上配制的营养液在待测环境 1 下同时培养生长周期一致的的诸葛菜, 培养 24 小时后, 分别测定两种同位素标记的 Hoagland 营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 分别记为 δ_1 和 δ_2 值;

[0056] 第四, 将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{c1} - \delta_{c2}}$, 计算出加入的碳酸氢钠占营养液中总无机碳的份额 f_B ;

[0057] 第五, 判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值 小于 0.60 时实验所获取的各测定值, 带入方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 δ_a ;

[0058] 第六, 将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{\text{CO}_2(\text{air}) - \text{HCO}_3(\text{aq})}$ 即 $\delta_{Ca} = \delta_a + 1.1\text{‰}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0059] 实施例 2

[0060] 第一, 测定不同厂家生产的碳酸氢钠, 选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

[0061] 第二, 将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到 Hoagland 营养液中, 营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30, 同位素标记 1 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c1} , 同位素标记 2 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{c2} ;

[0062] 第三, 将以上配制的营养液在待测环境 2 下同时培养生长周期一致的的芥菜型油菜, 培养 24 小时后, 分别测定两种同位素标记的 Hoagland 营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 分别记为 δ_1 和 δ_2 值;

[0063] 第四, 将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{c1} - \delta_{c2}}$, 计算出加入的碳酸氢钠占营养液中总无机碳的份额 f_B ;

[0064] 第五, 判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值 小于 0.60 时实验所获取的各测定值, 带入方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 δ_a ;

[0065] 第六,将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{CO_2(air)-HCO_3(aq)}$ 即 $\delta_{Ca} = \delta_a + 1.1\text{‰}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0066] 实施例 3

[0067] 第一,测定不同厂家生产的碳酸氢钠,选择两种 $\delta^{13}C$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

[0068] 第二,将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到 Hoagland 营养液中,营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30,同位素标记 1 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}C$ 值为 δ_{c1} ,同位素标记 2 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}C$ 值为 δ_{c2} ;

[0069] 第三,将以上配制的营养液在待测环境 3 下同时培养生长周期一致的的诸葛菜,培养 24 小时后,分别测定两种同位素标记的 Hoagland 营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}C$ 值,分别记为 δ_1 和 δ_2 值;

[0070] 第四,将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{c1} - \delta_{c2}}$, 计算出加入的碳酸氢钠占营养液中总无机碳的份额 f_B ;

[0071] 第五,判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值 小于 0.60 时实验所获取的各测定值, 带入方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}C$ 的平均值 δ_a ;

[0072] 第六,将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{CO_2(air)-HCO_3(aq)}$ 即 $\delta_{Ca} = \delta_a + 1.1\text{‰}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0073] 实施例 4

[0074] 第一,测定不同厂家生产的碳酸氢钠,选择两种 $\delta^{13}C$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

[0075] 第二,将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到 Hoagland 营养液中,营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30,同位素标记 1 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}C$ 值为 δ_{c1} ,同位素标记 2 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}C$ 值为 δ_{c2} ;

[0076] 第三,将以上配制的营养液在待测环境 4 下同时培养生长周期一致的的诸葛菜,培养 24 小时后,分别测定两种同位素标记的 Hoagland 营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}C$ 值,分别记为 δ_1 和 δ_2 值;

[0077] 第四,将测得的 δ_{c1} 、 δ_{c2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_B = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{c1} - \delta_{c2}}$, 计算出加入的碳酸氢钠占营养液中总无机碳的份额 f_B ;

[0078] 第五,判断 f_B 值是否小于 0.6, 取 f_B 值 小于 0.60 时实验所获取的各测定值, 带入方程 $\delta_a = \frac{\delta_1 \delta_{c2} - \delta_{c1} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{c2} - \delta_{c1} - \delta_2}$, 计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}C$ 的平均值 δ_a ;

[0079] 第六,将计算的 δ_a 值带入方程 $\delta_{Ca} = \delta_a + \Delta_{CO_2(air)-HCO_3(aq)}$ 即 $\delta_{Ca} = \delta_a + 1.1\text{‰}$, 计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0080] 实施例 5

[0081] 第一,测定不同厂家生产的碳酸氢钠,选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

[0082] 第二,将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到 Hoagland 营养液中,营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30,同位素标记 1 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{C1} ,同位素标记 2 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{C2} ;

[0083] 第三,将以上配制的营养液在待测环境 5 下同时培养生长周期一致的芥菜型油菜,培养 24 小时后,分别测定两种同位素标记的 Hoagland 营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值,分别记为 δ_1 和 δ_2 值;

[0084] 第四,将测得的 δ_{C1} 、 δ_{C2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_{\text{B}} = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{\text{C1}} - \delta_{\text{C2}}}$,计算出加入的碳酸氢钠占营养液中总无机碳的份额 f_{B} ;

[0085] 第五,判断 f_{B} 值是否小于 0.6,取 f_{B} 值小于 0.60 时实验所获取的各测定值,带入方程 $\delta_{\text{a}} = \frac{\delta_1 \delta_{\text{C2}} - \delta_{\text{C1}} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{\text{C2}} - \delta_{\text{C1}} - \delta_2}$,计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 δ_{a} ;

[0086] 第六,将计算的 δ_{a} 值带入方程 $\delta_{\text{Ca}} = \delta_{\text{a}} + \Delta_{\text{CO2(air)}-\text{HCO3(aq)}}$ 即 $\delta_{\text{Ca}} = \delta_{\text{a}} + 1.1\text{‰}$,计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0087] 实施例 6

[0088] 第一,测定不同厂家生产的碳酸氢钠,选择两种 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值大于 10‰ 的碳酸氢钠作为同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂;

[0089] 第二,将同位素标记 1 和同位素标记 2 的示踪剂分别加入到 Hoagland 营养液中,营养液中碳酸氢钠浓度设置为 10 mM, pH 为 8.30,同位素标记 1 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{C1} ,同位素标记 2 的营养液中碳酸氢根离子 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 δ_{C2} ;

[0090] 第三,将以上配制的营养液在待测环境 6 下同时培养生长周期一致的芥菜型油菜,培养 24 小时后,分别测定两种同位素标记的 Hoagland 营养液中稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值,分别记为 δ_1 和 δ_2 值;

[0091] 第四,将测得的 δ_{C1} 、 δ_{C2} 、 δ_1 和 δ_2 值带入方程 $f_{\text{B}} = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_{\text{C1}} - \delta_{\text{C2}}}$,计算出加入的碳酸氢钠占营养液中总无机碳的份额 f_{B} ;

[0092] 第五,判断 f_{B} 值是否小于 0.6,取 f_{B} 值小于 0.60 时实验所获取的各测定值,带入方程 $\delta_{\text{a}} = \frac{\delta_1 \delta_{\text{C2}} - \delta_{\text{C1}} \delta_2}{\delta_1 + \delta_{\text{C2}} - \delta_{\text{C1}} - \delta_2}$,计算出这段时间内大气中二氧化碳进入到培养液的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 δ_{a} ;

[0093] 第六,将计算的 δ_{a} 值带入方程 $\delta_{\text{Ca}} = \delta_{\text{a}} + \Delta_{\text{CO2(air)}-\text{HCO3(aq)}}$ 即 $\delta_{\text{Ca}} = \delta_{\text{a}} + 1.1\text{‰}$,计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} 。

[0094] 本发明的实施效果如下:

[0095] 分别用 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -28.87‰ 和 -1.53‰ (PDB) 的碳酸氢钠添加到经过改良的 Hoagland 营养液中,配制成同位素标记 1 营养液和同位素标记 2 营养液。取诸葛菜和芥菜型油菜种子播种到穴盘上,待两种植物萌发长至 4 片真叶后,分别用同位素标记 1 培养液和

同位素标记 2 营养液, 培养生长一致的诸葛菜和芥菜型油菜。培养 24 小时后, 分别测定两种同位素标记相对应的营养液的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值。用本发明方法考察培养植物 24 小时后营养液中添加的碳酸氢根离子占营养液中总无机碳源的份额 f_B , 最后计算出大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca} , 如以下表所示(表 1)。

[0096]

表 1 各实施例中营养液中添加的碳酸氢根离子占营养液中总无机碳源的份额 f_B 以及大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成 δ_{Ca}

实施例	待测环境	δ_{C_1} ‰ PDB	δ_{C_2} ‰ PDB	δ_{C_1} ‰ PDB	δ_{C_2} ‰ PDB	f_B	δ_{Ca} ‰ PDB	δ_{Ca} ‰ PDB
1	1	-1.53	-28.87	-4.70	-21.05	0.60 (0.598)	-9.42	-8.32
2	2	-1.53	-28.87	-6.93	-20.68	0.50	-12.40	-11.30
3	3	-1.53	-28.87	-12.04	-19.38	0.27	-15.90	-14.80
4	4	-1.53	-28.87	-11.28	-20.85	0.35	-16.53	-15.43
5	5	-1.53	-28.87	-11.84	-19.28	0.27	-15.69	-14.59
6	6	-1.53	-28.87	-11.70	-19.34	0.28	-15.65	-14.55

[0097] 从表 1 中可以看出, 6 个不同待测环境, 大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成明显不同, 待测环境 1 受到人类活动的影响最小, 因此, 它的大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成接近大气 CO_2 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 ($\approx -8\%$), 待测环境 2 受到人类活动的影响大于待测环境 1 小于待测环境 3, 4, 5, 6, 因此它的大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成小于大气 CO_2 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值 ($\approx -8\%$), 为 -11.30% 。待测环境 3 和待测环境 4 为同一环境, 测出的大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成差异不大, 分别为 -14.80% 和 -15.43% ; 待测环境 5 和待测环境 6 也为同一环境, 测出的大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成值极为接近, 分别为 -14.59% 和 -14.55% 。而待测环境 3, 4, 5, 6 受人类活动影响较大, 人类的呼吸造成它们的大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成值较大气 CO_2 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值更偏负。这些结果符合实际情况。

[0098] 从以上数据可看出, 利用本发明获取不同环境下大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成具有可靠性。本发明建立了一种有效的方法来获取大气二氧化碳日平均稳定碳同位素组成, 其实验过程简单, 能检测到不同环境下大气二氧化碳稳定碳同位素组成变化, 方便又快捷。