

柴达木盆地盐湖化学特征的对应分析

任永丽¹, 吕启勋² (1. 青海师范大学民族师范学院, 青海西宁 810008; 2. 青海民族学院化学系, 青海西宁 810007)

摘要 应用对应分析研究了柴达木盆地盐湖的水化学特征。实证分析结果表明, 对应分析能揭示出样品来源与变量之间的内在联系, 柴达木盆地盐湖的水化学特征属于硫酸镁亚型和氯化物型。

关键词 柴达木; 盐湖; 对应分析; 水化学特征

中图分类号 O661.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517 - 6611 (2009) 21 - 10061 - 02

Correspondence Analysis of Hydrochemistry Characteristics of Salt Lakes in Qardam Basin

REN Yong-li et al (Nationality Teacher's College of Qinghai Normal University, Xining, Qinghai 810008)

Abstract Hydrochemistry characteristics of salt lakes in Qardam Basin was studied based on correspondence analysis. The results of practical analysis indicated that it could reveal the inner link between sample point and variable. Hydrochemistry characteristics of salt lakes in Qardam Basin belonged to magnesium sulphate subtype and chloride type.

Key words Qardam Basin; Salt lakes; Hydrochemistry characteristics; Correspondence analysis

近几年来, 一些多元统计数据分析方法, 如主成分分析、因子分析以及判别分析等被应用于湖水水化学特征的研究^[1-4]。但这些方法的一个明显局限性就是样本与变量(盐湖的化学组成)总是分别考虑的。针对这一局限性, 以因子分析为例, 20 世纪 70 年代提出了对应分析方法^[5]。该方法综合了 R 型和 Q 型因子分析的优点, 经过一定的数学变换, 可以把变量和样品的载荷反映在相同的公因子轴上, 这样就把变量和样本联系起来便于分析、解释和推断。笔者应用该方法研究柴达木盆地盐湖化学特征, 揭示了柴达木盆地盐湖与其化学组成、分布地之间的相关关系, 旨在为合理解释柴达木盆地盐湖化学特征提供科学依据。

1 对应分析的原理

对应分析的详细数学模型可参考有关文献^[6-7]。笔者简单介绍其原理。设有 n 个样本和 p 个指标的原始测量数据矩阵 $X = \{x_{ij}\}_{n \times p}$, 且 $x_{ij} > 0$, 其主要计算步骤如下。

(1) 将原始测量数据矩阵 X 按行、列求和, 并求出总和 T 。

$$\text{行和 } x_{i \cdot} = \sum_{j=1}^p x_{ij} \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

$$\text{列和 } x_{\cdot j} = \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad (j=1, 2, \dots, p)$$

$$\text{总和 } T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p x_{ij} = \sum_{i=1}^n x_{i \cdot} = \sum_{j=1}^p x_{\cdot j}$$

(2) 计算“中心-对称”矩阵 $Z = \{z_{ij}\}_{n \times p}$ 。

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - x_{i \cdot} \cdot x_{\cdot j} / T}{\sqrt{x_{i \cdot} \cdot x_{\cdot j}}} \quad (i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, p)$$

(3) 进行 R 型因子分析。 $A = Z^T Z$, 取前 m 个特征根(贡献率要求大于 80%), 即取 m 个公因子, 计算其相应的单位化特征矢量 e_1, e_2, \dots, e_m , 从而得到 R 型因子载荷矩阵, 并在两两因子轴平面上作变量的散点图。

(4) 进行 Q 型因子分析。可以证明 $B = ZZ^T$ 与 A 有相同的特征根。因此对 (3) 中 A 的前 m 个特征根计算相应于 B 矩阵的特征矢量 $e_i^* = Ze_i \quad (i=1, 2, \dots, m)$, 并将 e_i^* 单位化, 从而得到 Q 型因子载荷矩阵, 在 R 型因子轴平面上作相应的样品散点图。

(5) 根据具体问题进行分析、解释和推断。

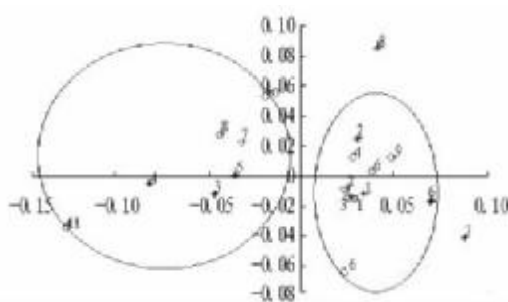
2 柴达木盆地盐湖化学特征的对应分析

2.1 数据来源 柴达木盆地盐湖化学特征对应分析研究所需用的原始数据, 包括盐湖卤水(含晶间卤水)的化学组成和所属的水化学类型, 均取自文献[8]。考虑到柴达木盆地盐湖中没有碳酸盐型盐湖, 硫酸盐硫酸钠亚型盐湖也只有一例, 因此笔者随机选取部分硫酸盐硫酸镁亚型盐湖(7 个)和全部的氯化物盐型盐湖(4 个)组成对应分析样本(表 1)。

2.2 数据预处理 化学组成作为对应分析的变量指标。采用对数变换方法压缩指标后, 再采用指标变量除以其标准差的方法, 对数据进行无量纲化处理, 以保证结论的准确性。

2.3 对应分析计算结果与分析

2.3.1 运算结果。 对应分析算法采用 MATLAB 编程, 已在 T6000 微机(PIV-M, CPU: 1.6GHz)调试通过。主要运算结果: R 型因子分析计算结果见表 2; Q 型因子分析计算结果见表 3; 主因子载荷平面聚点见图 1。



注: “*”表示指标化学组成; “◇”表示样本盐湖。

Note: * stands for the chemical composition of indices; ◇ stands for samples of salt lakes.

图 1 对应分析因子和因子二载荷平面聚点

Fig. 1 The plane accumulation point for the related analysis factors and their two loads of primary factors

2.3.2 运算结果分析。

(1) 关于对应分析中的量纲问题。对应分析中的量纲问题, 许多专门的多元统计分析著作均未作出明确的表述。笔者考虑到在由原始数据出发进行 R 型因子分析时的特征值有量纲, 而 Q 型因子分析时的特征值无量纲(对应样本, 无量纲), 2 种分析方法并不对称。这样, 同一物理量用不同的

作者简介 任永丽(1963-), 女, 山东莱州人, 副教授, 从事应用化学教学和科研工作。

收稿日期 2009-04-07

量纲,其数量值有变化,对应分析的结果也可能有变化,将影响最后结论。为此,笔者采用指标变量除以其标准差的方法,对原始数据进行了无量纲化处理,以保证结论的准确性。

显然,对应分析采用通常的中心化或标准化方法无量纲化处理是不行的。因这样处理原始数据后,其列和将等于零,使中心-对称矩阵 Z 变得无意义,也就无法进行对应分析了。

表 1 柴达木盆地盐湖的化学组成

Table 1 Chemical component of salt lakes in Qardam Basin

| 序号 No. | 湖名 Name of lakes | 水化学类型 Hydrochemistry types | 离子含量 Ion content | | | | | | | mg/L | |
|-----------|---------------------|-------------------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| | | | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | CO ₃ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | |
| 1 | 茶卡盐湖 | 硫酸镁亚型 | 80 231 | 4 473 | 26 506 | 124.5 | 187 705 | 23 625 | 172.7 | 26.5 | |
| 2 | 柯柯盐湖 | 硫酸镁亚型 | 80 044 | 4 618 | 27 396 | 231.0 | 190 519 | 23 433 | 131.0 | 38.0 | |
| 3 | 尕海 | 硫酸镁亚型 | 27 333 | 250 | 4 176 | 304.6 | 45 260 | 13 088 | 141.9 | 33.9 | |
| 4 | 大柴达木湖 | 硫酸镁亚型 | 88 387 | 3 222 | 9 697 | 453.0 | 15 5892 | 16 567 | 122.0 | 175.0 | |
| 5 | 小柴达木湖 | 硫酸镁亚型 | 106 386 | 3 520 | 13 414 | 417.0 | 18 346 | 31 584 | 247.0 | 0 | |
| 6 | 尕斯库勒湖 | 硫酸镁亚型 | 76 948 | 4 511 | 29 592 | 406.0 | 175 757 | 45 235 | 471.0 | 190.0 | |
| 7 | 昆特依 | 氯化物盐型 | 53 765 | 12 219 | 37 917 | 7 286.0 | 216 859 | 835 | 6.5 | 68.0 | |
| 8 | 钾湖 | 氯化物盐型 | 4 096 | 5 367 | 90 213 | 10 820.0 | 293 406 | 42 | 27.1 | 136.6 | |
| 9 | 德宗马海 | 硫酸镁亚型 | 107 431 | 3 164 | 15 689 | 175.1 | 175 420 | 52 849 | 426.4 | 386.9 | |
| 10 | 察尔汗 | 氯化物盐型 | 71 360 | 12 110 | 28 667 | 1 017.0 | 201 555 | 6 414 | 0 | 332.2 | |
| 11 | 东陵湖 | 氯化物盐型 | 1 620 | 20 | 94 420 | 51 860.0 | 365 080 | 20 | 0 | 0 | |

表 2 主因子的 R 型因子载荷

Table 2 The load of R type factors of principal factors

| 序号 No. | 指标变量 Index variable | 特征值 Eigenvalue | 特征值贡献比例//% | | 第一主因子载荷 The load of the first principal factor | 第二主因子载荷 The load of the second principal factor | 第三主因子载荷 The load of the third principal factor |
|-----------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------------|--------|---|--|---|
| | | | Contribution proportion of eigenvalue | % | | | |
| 1 | Na ⁺ | 0.026 333 | 61.37 | 61.37 | 0.033 267 | -0.011 592 | 0.023 000 |
| 2 | K ⁺ | 0.010 147 | 23.65 | 85.02 | 0.030 07 | 0.024 674 | 0.024 887 |
| 3 | Mg ²⁺ | 0.003 620 6 | 8.44 | 93.46 | -0.046 96 | -0.012 202 | -0.003 987 |
| 4 | Ca ²⁺ | 0.002 085 6 | 4.86 | 98.32 | -0.081 702 | -0.005 130 | -0.008 763 |
| 5 | Cl ⁻ | 0.000 601 55 | 1.40 | 99.72 | -0.036 077 | 0.000 404 | -0.011 142 |
| 6 | SO ₄ ²⁻ | 0.000 118 75 | 0.20 | 99.92 | 0.069 022 | -0.017 306 | 0.019 725 |
| 7 | CO ₃ ²⁻ | 0.000 092 | 0.000 8 | 100.00 | 0.087 647 | -0.041 464 | -0.038 367 |
| 8 | HCO ₃ ⁻ | 0.000 00 | 0.000 0 | 100.00 | 0.041 16 | 0.084 908 | -0.019 857 |

表 3 主因子的 Q 型因子载荷

Table 3 The load of Q type factor of principal factors

| 序号 No. | 第一主因子载荷 The load of the first principal factor | 第二主因子载荷 The load of the second principal factor | 第三主因子载荷 The load of the third principal factor | 序号 No. | 第一主因子载荷 The load of the first principal factor | 第二主因子载荷 The load of the second principal factor | 第三主因子载荷 The load of the third principal factor |
|-----------|---|--|---|-----------|---|--|---|
| | | | | | | | |
| 2 | 0.023 327 | -0.008 876 1 | 0.003 924 7 | 8 | -0.044 271 | 0.027 106 | -0.027 560 |
| 3 | 0.024 786 | -0.014 633 | -0.012 168 | 9 | 0.048 429 | 0.012 595 | -0.015 696 |
| 4 | 0.027 958 | 0.012 341 | -0.005 203 7 | 10 | -0.019 193 | 0.052 825 | 0.035 992 |
| 5 | 0.022 863 | -0.064 076 | 0.024 099 | 11 | -0.126 260 | -0.034 264 | -0.007 822 1 |
| 6 | 0.037 974 | 0.002 852 2 | -0.015 170 | | | | |

注: 序号对应表 1 中湖名。

Note: No. is corresponding to the name of lakes.

(2) 盐湖样本容量。随机选取部分硫酸盐硫酸镁亚型盐湖(7个)和全部氯化物盐型盐湖(4个)共计11个盐湖组成对应分析样本,是出于统计学上的考虑。有关技术规范指出,研究不同产地样本的某种统计规律,其样本容量至少为10个,才能保证分析结果具有统计学意义^[9]。

(3) 柴达木盆地盐湖与其化学组成、分布地之间的相关关系。对应分析把 R 型和 Q 型因子分析结合起来,是把指标和样本同时反映到相同因子轴的图形上,对指标和样本一起进行分析的方法。因此,对应分析能够揭示出样本来源与变量之间的内在联系,从而找出柴达木盆地盐湖与其化学组

成、分布地(样本来源)之间的相关关系。由图 1 可知,8 个化学组成指标和 11 个盐湖样本可以分成 2 类(用椭圆示意)。指标变量 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻ 和 1、2、3、4、5、6、9 盐湖样本等比较靠近(可用图 1 右边的椭圆示意),说明茶卡盐湖、柯柯盐湖、尕海、大柴达木湖、小柴达木湖、尕斯库勒湖、德宗马海 7 个硫酸镁亚型盐湖主要与 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻ 3 个化学组成相关。指标变量 Mg²⁺、Ca²⁺ 和 Cl⁻ 比较靠近,同时 7、8、10 和 11 号盐湖样本与这 3 个化学组成比较靠近(可用图 1 左边的椭圆示意),表明化学组成 Mg²⁺、Ca²⁺ 和 Cl⁻ 对昆特依、钾湖、

(下转第 10072 页)

3 结论与讨论

植物样品中生物碱的提取受很多因素的影响,如溶剂选择、回流时间、回流温度、回流次数、酸化程度、萃取次数、是否乳化等。目前,在试验中一般通过增加回流次数、控制温度、提高酸化时的研磨程度、增加萃取次数、减少乳化发生等措施来提高生物碱的提取率。在酸化时,通过增加研磨次数,使浸膏研细并均匀分散于酸液中,这有利于生物碱充分形成生物碱盐直到剩余物酸溶解完全,经反复处理至生物碱试管沉淀反应为阴性。在萃取过程中,尽可能地把杂质萃取完全。碱化后,萃取直到最后一次萃取液检验无生物碱为止(经改良碘化铋钾试剂喷雾不显色)^[6]。

披针叶黄华生物碱中含有大、中、小极性不同的生物碱。对披针叶黄华萃取粗碱的 TLC 检查表明,氯仿萃取部分生物碱种类较多,各萃取段总共含有至少 5 种生物碱成分,经与黄华碱、臭豆碱、金雀花碱标准品对照,披针叶黄华萃取部分均含有与标准品相似的斑点。

GC-MS 连用技术的工作原理是:一方面利用色谱柱作为高效分离手段,分离的纯的或比较纯的流出物,送进质谱仪中;另一方面利用质谱的高分辨定性鉴定手段,一一检测出流出物是何种化合物^[7]。由于披针叶黄华生物碱的氯仿部分分量太少,要分离得到单体化合物相对困难,而且时间有限,因此披针叶黄华的这部分粗碱适于气相色谱检测的极

性段用于 GC-MS 分析,结果共检测出 14 种化合物。

在检测出的 14 种生物碱中没有赵宝玉等所分离出的野决明胺碱、菱叶野决明碱、高野决明碱、阿金廷碱^[3]。其原因可能有 2 个:一是该研究所用披针叶黄华原料太少,加上操作过程中的损失,从而使这些碱未能检测出来;二是在进行 GC-MS 分析时,由于先前的溶剂已挥干,检测者用甲醇作为溶剂来溶解被检样品,而部分碱等主要溶于氯仿中,由此导致一些生物碱不能通过 GC-MS 检测出来。此外,GC-MS 本身也存在误差,加之一些生物碱在图谱库中不存在也会造成检测不出的结果。

参考文献

- [1] 郭思加,刘彩霞,赵爱桃,等.宁夏天然草地的有毒有害植物[J].草业科学,1997(6):40-43.
- [2] 中国科学院上海药物研究所.中草药有效成分提取与分离[M].上海:上海科学技术出版社,1983:83-85,95-99.
- [3] 赵宝玉,阮娜,何生虎,等.牧马豆中生物碱的提取分离及鉴定[J].动物医学进展,2003,24(4):87-89.
- [4] 中国医学科学院药物研究所.中草药有效成分的研究(第一分册)[M].北京:人民卫生出版社,1972:9-24.
- [5] 郝乃斌,戈巧英.中国植物杀虫剂的研制与应用[J].植物学报,1999,16(5):495-503.
- [6] 姚新生.天然药物化学[M].北京:人民卫生出版社,2002:171-172.
- [7] BRAUN K, ROMERO J, LIDDELL C, et al. Production of swainsonine by fungal endophytes of locoweed[J]. Mycol Res, 2003, 107:980-988.

(上接第 10062 页)

察尔汗和东盐湖等氯化物盐型盐湖样本水化学特征影响较大。化学组成指标变量 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 孤立散落在图 1 中椭圆之外,与所有的盐湖样本距离较远,表明它们与盐湖的水化学特征关联度不大。以上揭示的柴达木盆地盐湖与其化学组成、分布地之间的相关关系与这些盐湖的实际情况相符。

(4) 柴达木盆地盐湖化学特征解释。柴达木盆地硫酸镁亚型盐湖主要与 Na^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 3 个化学组成相关,它们正是形成硫酸盐型盐湖的显示和条件;而柴达木盆地氯化物盐型盐湖主要与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 3 个化学组成相关,同样也是形成氯化物盐型盐湖的显示和条件,而且显示柴达木盆地氯化物盐型盐湖是以高含量 Mg 为其特征的;化学组成 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 与其盐湖化学特征关联度不大,表明柴达木盆地盐湖发育程度较深,没有碳酸盐类型的水化学特征存在^[10]。这些结论与实际情况相符。

3 结语

采用对应分析研究盐湖化学特征,可以把指标变量化学组成和盐湖样本联系起来。在找出样本来源与指标变量

之间内在联系的基础上,可以揭示柴达木盆地盐湖与其化学组成、分布地之间的相关关系,为合理解释柴达木盆地盐湖化学特征提供科学依据。

参考文献

- [1] 廖奇志,陆晓华.山丹湖环境水化学特征的主因子分析[J].华中理工大学学报,1998,26(11):65-67.
- [2] 李磊,吴启勋,宋萍.盐湖化学类型的判别分析研究[J].盐湖研究,2004,12(1):46-50.
- [3] 朱小娟,普智晓.星湖水环境化学特征的主因子分析[J].海洋湖沼通报,2005(1):6-10.
- [4] 陈志军,张晶.艾比湖水化学特征的因子分析研究[J].盐湖研究,2008,16(2):19-21.
- [5] DAVID M, CAMPIGLIO C, DRLING R. Progress in R-and Q- mode analysis correspondence analysis and its application to the study of geological processes[J]. J. Earth Sci, 1974, 11:131.
- [6] GREENACRE M J. Theory and application of correspondence analysis [M]. London: Academic Press, 1984.
- [7] TAO F M, XIA L X. Stepwise correspondence analysis and study of physical characteristics of Chinese ethnic groups [J]. Journal of Bion Athan Atics, 2003, 18(2): 139.
- [8] 张彭熹.柴达木盆地盐湖[M].北京:科学出版社,1987:81-91.
- [9] 国家食品药品监督管理局.中药注射剂色谱指纹图谱研究操作规程指南(试行)[J].中成药,2000,22(10):671-675.
- [10] 陈忠,马海洲,张西营,等.尕斯库勒湖 DG03 孔碳酸盐含量及其环境意义[J].盐湖研究,2007,15(2):6-7.