

应用近红外光谱技术重建南极湖泊初级生产力变化的一种新方法

陈倩倩¹, 刘晓东^{1*}, 刘文齐², 姜 珊¹

1. 中国科学技术大学极地环境研究室, 安徽 合肥 230026

2. 中国科学技术大学理化科学试验中心, 安徽 合肥 230026

摘要 为探求快速、廉价、无损、同步的光谱技术在南极古湖沼研究中的可能性, 本文分析了南极中山站附近采集的一根湖泊沉积柱样品的近红外反射光谱数据, 通过主成分(PCA)统计分析方法, 发现主成分因子载荷值与反映湖泊生产力变化的环境指标 S2(有机质热解烃类化合物指标, 指示湖藻类来源有机质)在深度剖面上具有一致的变化趋势, 两者表现出显著的正相关关系, 表明近红外光谱技术可用于快速恢复南极湖泊古生产力变化记录。对比光谱曲线 650~700 nm 处的谷面积与 S2 的关系, 发现光谱数据的 PCA 分析法较常规的谷面积法更能够作为反映湖泊初级生产力变化的有效指标。本研究结果为在偏远的南极地区开展湖泊古环境变化研究提供了一种新的快捷方法和技术途径。

关键词 近红外光谱; 湖泊初级生产力; 湖泊沉积物; PCA 分析; 南极

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2688-04

引言

近红外光谱技术(near infrared reflectance spectroscopy, NIRS)是利用有机物在其近红外光谱区内的光学特性快速估算化学成分含量的一种技术^[1]。近红外反射光谱分析因具有快速、简便、无损、廉价等一系列特点, 近年来被广泛地应用于各种环境介质的化学组成和古环境变化方面的研究。极地地区是全球环境变化的敏感区域, 极地发育的湖泊沉积物记录了生态环境演化历史, 保存了与全球变化有关的不同时空尺度的古环境信息, 是研究古生态环境演化的良好载体^[2]。南北极地理位置偏远, 用于地球化学分析的样品珍贵且样品量少, 由于近红外光谱技术所特有的一系列优点而显示出了巨大的应用前景^[3]。极地湖泊初级生产力变化记录的恢复是古湖沼学研究的重要内容。Michelutti 等发现北极湖泊沉积物反射光谱曲线在 675 nm 处反射谷面积与叶绿素含量存在显著线性关系, 据此推断出北极湖泊初级生产力随着全球变暖而增加^[4]。随后的研究结果进一步证实近红外光谱法是快速重建高纬度北极湖泊生产力和营养状态变化的一种有效方法^[5-8], 但到目前为止, 还很少见到该方法对南极湖泊沉积样品开展古生产力变化重建的研究报道。

本工作以采自南极中山站莫愁湖的 MC2 沉积柱样品为

研究对象, 对室内光谱仪测量得到的紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)反射光谱数据进行分析, 并通过主成分(PCA)统计学方法和传统的谷面积法的对比研究, 探讨近红外反射光谱技术在重建南极湖泊初级生产力变化研究中的应用。

1 实验部分

1.1 仪器

实验使用的是日本岛津产(SHMADZU)的深紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR Recording Spectrophotometer), 型号 DUV-3700。

1.2 样品制备与光谱采集

用于光谱学分析的湖泊沉积柱 MC2 柱样采自南极中山站区莫愁湖(69°22' S, 76°23' E), 柱长 85 cm, 沉积柱在湖中心用 PVC 管采集。详细的采样方法、沉积物岩性特征和采样区域地理特征可参见文献^[9]。样品采集后均按 1 cm 间隔分样。

样品的室内光谱分析过程如下: 分析前将样品研磨过 200 目, 并在 105 °C 下烘 2 h, 将烘干的 MC2 系列样品放入载样槽内, 然后将制备好的载样槽放入仪器的样品仓, 以 1 nm 为采样间隔, 测定样品在 380~2 500 nm 波段的漫反射光谱。详细的实验方法参见文献^[3]。

收稿日期: 2011-01-17, 修订日期: 2011-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40876096 和 41076123)和中央高校基本科研业务费专项项目(WK2080000004)资助

作者简介: 陈倩倩, 女, 1987 年生, 中国科学技术大学极地环境研究室博士研究生, e-mail: chenqq@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: ycx@ustc.edu.cn

1.3 数据处理

大量研究证明, 北极湖泊沉积物近红外反射光谱曲线在 675 nm 附近由于叶绿素强烈的吸收作用, 导致该波长附近出现明显的反射波谷, 利用谷面积处理法, 即通过简单数学公式计算样品的近红外反射光谱在 650~700 nm 间的反射谷面积, 可有效重建湖泊初级生产力变化历史^[7]。采用同样方法处理了南极莫愁湖 MC2 沉积柱样品[如图 1(b)], 计算出每个样品的光谱曲线在 650~700 nm 间的谷面积。同时, 对全部光谱数据开展主成分分析(PCA), 其主要目的是消除众多信息共存中相互重叠的信息, 实现数据降维, 是光谱分析中最常用的一种线性映射方法^[10]。采用 SPSS14.0 软件对沉积柱样品的光谱数据进行了 PCA 分析, 分别得到两个主成分。

2 结果与讨论

2.1 沉积物样品的近红外反射光谱

图 1(a) 是南极莫愁湖 MC2 沉积柱样品的典型反射光谱曲线。从图 1 可以看出, 同一组沉积物样品的反射光谱形态大体一致, 只是反射率存在一定的差异。其中, 样品的反射光谱在 600~700 nm 之间出现一个明显的低谷, 这是由于叶绿素 a 在此处强烈的吸收作用导致的; 在 1 500 和 1 800 nm 处各出现一个波峰, 这与水或者羟基的吸收有关; 而 2 000 nm 处出现的小波峰以及 2 200~2 400 nm 波段出现一个明显的波谷, 这可能与沉积剖面中各种来源的有机质组成有关^[11]。有研究表明, 有机质含量是影响反射率的重要因素, 高含量的有机质将影响沉积物的颜色, 进而影响样品的反射率^[12]。因此, 反射率的差异反映了湖泊沉积物中有机质含量的高低, 与湖泊生产力关系密切。Sanei 和 Goodarzi^[13] 的研

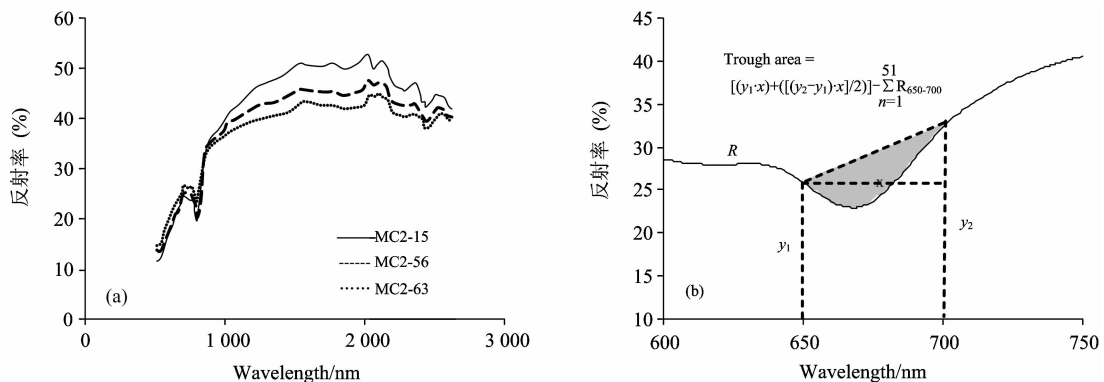


Fig. 1 Typical reflectance spectra of the MC2 sediment samples (numbers following the core code MC2 and representing sampling depths) and the calculation method of trough area in range of 650~700 nm

2.3 PCA 分析结果与初级生产力变化关系

主成分分析(PCA)是从大量的光谱数据中提取出较少含有最主要信息变量的一种有效方法。因此, 我们对 MC2 沉积物样品的全部光谱数据进行了主成分分析(PCA), 并且提取了两个主因子, 贡献率分别为 50.7% 和 49.2%, 累计贡献量达 99% 以上, 表明主成分分析得到的两个因子包含了 MC2 反射光谱数据 99% 以上的信息。两个主因子的因子载

荷表明, 岩石裂解分析是识别湖泊有机质来源的一种有效方法, 其中裂解得到的参数 S2 是有机质热解烃类化合物, 代表了湖泊内生藻类来源有机质, 能有效指示湖泊初级生产力变化历史。

2.2 谷面积分析结果与初级生产力变化关系

叶绿素 a 存在于所有的湖泊藻类植物中, 其浓度经常用于估算湖泊初级生产力变化, 也是反映水体营养化程度的一个重要指标^[14], 因此, 保存在湖泊沉积物中的叶绿素 a 浓度变化可以反映历史时期湖泊初级生产力演化历史^[7]。利用近红外光谱技术对湖泊沉积物的研究结果发现, 675 nm 附近由于叶绿素强烈的吸收作用, 导致该波段附近出现明显的反射波谷。Michelutti 等的研究表明, 650~700 nm 处反射谷面积大小和北极湖泊中藻类含量多少相对应, 即可以反映湖泊古生产力的大小^[4]。根据 Alexander 等^[7] 的方法计算了南极 MC2 沉积样品在 650~700 nm 处反射谷面积, 并和反映湖泊生产力变化的 S2 环境指标在深度剖面上进行了对比, 结果如图 2(a)。MC2 样品反射光谱 650~700 nm 的谷面积与 S2 参数在深度剖面上呈现出一定的正相关关系, 相关系数为 0.51, 如图 2(b)。根据 Liu 等^[9] 的研究, 莫愁湖周围基岩的化学风化和生物风化作用极其微弱, 湖泊中陆源有机质在总有机质中的比例非常小。现场采样和分样记录也表明, MC2 沉积柱中含有大量的较新鲜未经分解的黄绿色藻类物质^[15]。MC2 沉积柱有机质几乎全部来源于湖泊中死亡的藻类物质, 样品中总有机碳(TOC)含量高达 20% 左右, 这一结果与裂解有机地球化学分析结果非常一致。因此, 可推测莫愁湖沉积样品中湖藻生物量相对较高(对应 S2 高值), 颜色偏暗, 导致反射率降低, 从而在 650~700 nm 处出现强烈的吸收峰, 在反射光谱曲线上表现出明显的波谷特征, 且谷面积较大[图 1(a)]。

荷呈反相关关系, 相关系数达到 -0.998, 其中因子 1 载荷值和反映生产力变化的 S2 数据在深度剖面上具有非常一致的变化趋势, 两者相关系数达到 0.85(图 3), 说明主因子 1 主要代表了湖泊初级生产力变化对光谱曲线的影响, 另外一个因子可能指示了陆源岩性物质输入的影响。前文已经提到, 有机质含量和来源是影响反射率的重要因素, 因此, 反射率的差异反映了湖泊沉积物中有机质含量的相对高低, 与湖泊

生产力关系密切。PCA 分析是基于保留样品几乎所有信息基础上的全数据分析,因此能够较为真实地反映出沉积物沉积时期的湖泊状态。PCA 分析主因子 1 载荷值和指示生产力

变化的 S2 数据表现出高度相关性,表明光谱数据的 PCA 分析可以用于古湖泊初级生产力记录的重建,获得的主因子载荷值变化能够间接指示湖泊初级生产力的大小。

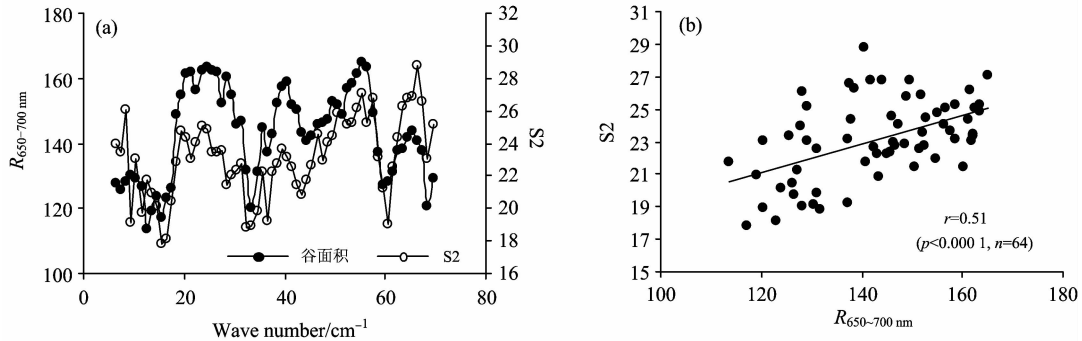


Fig. 2 Relationship between the depth-profile changes of 650~700 nm trough area and S2 in the MC2 sediment cores (a) and their correlation (b)

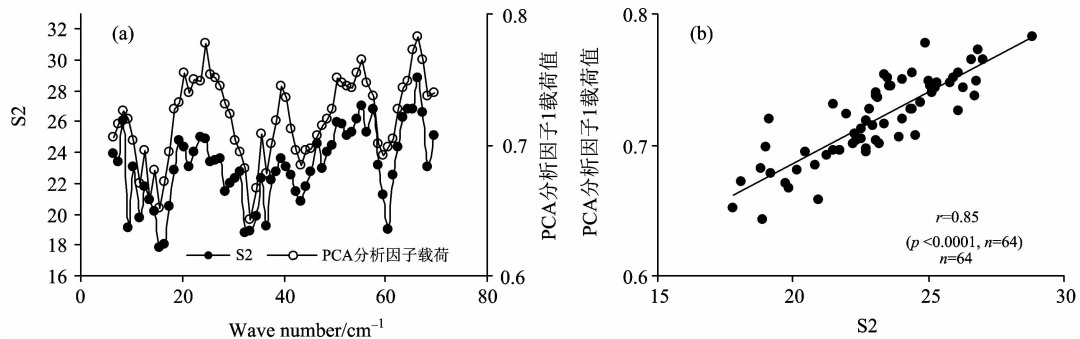


Fig. 3 Relationship between the depth-profile changes of PCA loadings and S2 in the MC2 sediment cores (a) and their correlation (b)

2.4 PCA 分析与谷面积法比较

比较主成分(PCA)分析与谷面积法对光谱数据的分析结果(图 2 和图 3),发现在南极湖泊沉积物中 PCA 分析结果与反映湖泊初级生产力变化的环境指标 S2 相关性程度更高。这可能与以下两点原因有关:首先,谷面积法只采用了光谱分析中 650~700 nm 波段之间的光谱数据,没有充分利用其他有效光谱分析的数据,具有一定的局限性,而 PCA 分析充分运用了 380~2 500 nm 之间的所有数据点,两个主成分几乎保留了数据中的全部信息,更具有整体性和代表性;另外,叶绿素 a 含量的高低与其在沉积物中的保存条件有关,色素不但对光影响敏感,同时也与氧化还原环境变化有关。尽管南极极端寒冷环境有利于沉积色素的保存,但沉积物中叶绿素的微弱分解作用也可能会影响反射光谱 650-700 nm 波段对湖泊初级生产力变化的真实记录,而 PCA 分析的全数据可能会削弱这方面的影响。比较两种方法对 MC2 沉积样品的近红外光谱数据分析结果,我们发现 PCA 分析较传

统的谷面积分析法能更准确地反映湖泊初级生产力的变化,因此,对近红外全光谱数据的 PCA 分析是快速准确重建湖泊初级生产力变化的一种更有效方法。

3 结 论

近红外光谱技术是一种无损、快速测定样品的漫反射光谱的方法,可以应用于南极极端沉积环境下古湖泊初级生产力变化记录的重建。对比 PCA 全数据分析方法和谷面积法对近红外光谱数据的分析结果,发现南极湖泊沉积物的近红外反射光谱数据的 PCA 分析结果与反映湖泊初级生产力变化的 S2 指标之间的关系较传统的谷面积法更好,表明 PCA 分析结果更能准确反映湖泊初级生产力的变化历史。

致谢:样品野外采集工作得到中国南极考察野外项目的资助!感谢考察队友对野外采样工作的大力支持!

References

- [1] ZHANG Zi-kong, CHEN Xue-xiu, REN Peng(张子控,陈雪秀,任鹏). Near Infrared Spectroscopy Technology(近红外光谱分析技术). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press(北京:中国农业科技出版社), 1992.

- [2] LIU Xiao-dong, SUN Li-guang, XIE Zhou-qing, et al(刘晓东, 孙立广, 谢周清, 等). Quaternary Sciences(第四纪研究), 2002, 22(5): 483.
- [3] SUN Jing, LIU Xiao-dong, SUN Li-guang, et al(孙 静, 刘晓东, 孙立广, 等). Chinese Journal of Polar Research(极地研究), 2007, 19(3): 203.
- [4] Michelutti N, Wolfe A P, Vinebrooke R D, et al. Geophysical Research Letters, 2005, 32: L19715.
- [5] Das B, Vinebrooke R D, Sanchez-Azofeifa A, et al. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2005, 62(5): 1067.
- [6] Das B. Aquatic Ecology, 2007, 41(2): 209.
- [7] Wolfe A P, Vinebrooke R D, Michelutti N, et al. Journal of Paleolimnology, 2006, 36(1): 91.
- [8] Michelutti N, Blais J M, Cumming B F, et al. Journal of Paleolimnology, 2010, 43(2): 205.
- [9] Liu X D, Sun L G, Xie Z Q, et al. Boreas, 2007, 36(2): 182.
- [10] Cen H Y, He Y. Trends in Food Science & Technology, 2006, 18(2): 72.
- [11] Butkutė B, Šlepetienė A. Chemija, 2004, 15(2): 12.
- [12] XU Bin-bin(徐彬彬). Soils(土壤), 2000, 32(6): 281.
- [13] Sanei H, Goodarzi F. Appl. Geochem, 2006, 21(11): 1900.
- [14] LI Su-ju, WU Qian, WANG Xue-jun, et al(李素菊, 吴 倩, 王学军, 等). Journal of Lake Science(湖泊科学), 2002, 14: 228.
- [15] LIU Xiao-dong, SUN Li-guang, XIE Zhou-qing, et al(刘晓东, 孙立广, 谢周清, 等). Chinese Journal of Polar Research(极地研究), 2004, 16(4): 295.

Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS): a Novel Approach to Reconstructing Historical Changes of Primary Productivity in Antarctic Lake

CHEN Qian-qian¹, LIU Xiao-dong^{1*}, LIU Wen-qi², JIANG Shan¹

1. Institute of Polar Environment, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Instruments' Center for Physical Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Compared with traditional chemical analysis methods, reflectance spectroscopy has the advantages of speed, minimal or no sample preparation, non-destruction, and low cost. In order to explore the potential application of spectroscopy technology in the paleolimnological study on Antarctic lakes, we took a lake sediment core in Mochou Lake at Zhongshan Station of Antarctic, and analyzed the near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) data in the sedimentary samples. The results showed that the factor loadings of principal component analysis (PCA) displayed very similar depth-profile change pattern with the S2 index, a reliable proxy for the change in historical lake primary productivity. The correlation analysis showed that the values of PCA factor loading and S2 were correlated significantly, suggesting that it is feasible to infer paleoproductivity changes recorded in Antarctic lakes using NIRS technology. Compared to the traditional method of the trough area between 650 and 700 nm, the authors found that the PCA statistical approach was more accurate for reconstructing the change in historical lake primary productivity. The results reported here demonstrate that reflectance spectroscopy can provide a rapid method for the reconstruction of lake palaeoenvironmental change in the remote Antarctic regions.

Keywords Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS); Lake primary productivity; Lake sediments; PCA analysis; Antarctica

(Received Jan. 17, 2011; accepted Apr. 22, 2011)

* Corresponding author