

有机物对红外光谱技术测定植物叶片和 茎秆水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的影响*

孟宪菁¹ 温学发^{1**} 张心昱¹ 韩佳音¹ 孙晓敏¹ 李晓波²

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所 中国科学院生态系统网络观测与模拟重点实验室 北京 100101;

2. 北京理加联合科技有限公司 北京 100096)

摘要 植物叶片、茎秆和土壤水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 是研究土壤-植被-大气系统生态水文循环过程的重要示踪剂。与传统的稳定同位素质谱(IRMS)技术相比,稳定同位素红外光谱(IRIS)技术具有测量速度快、运行成本低等优势,将促进稳定同位素生态学的发展。但是利用低温真空蒸馏抽提技术获得的植物叶片和茎秆水中含有甲醇和乙醇类有机污染物,造成 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的 IRIS 测量值偏离 IRMS 测量值(2.64±0.43)%和(3.6±0.8)%,超过了仪器精度。本研究利用纯水混入不同浓度的色谱纯甲醇或乙醇,结合 Los Gatos 公司的光谱分析软件确定甲醇(NB)和乙醇(BB)类物质污染程度的光谱度量值,建立了 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的光谱污染校正方法。研究表明,同一台分析仪建立的校正曲线无明显的时间漂移;不同分析仪建立的校正曲线存在显著差异;IRIS 校正值与 IRMS 测量值的交叉验证表明,IRIS 测定冬小麦和夏玉米叶片和茎秆水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 可以被准确地校正,与 IRMS 的差值分别为(-0.11±0.12)%和(-0.7±0.4)%。

关键词 稳定同位素红外光谱技术 光谱污染校正 叶片水 茎秆水 低温真空蒸馏抽提技术 $\delta^{18}\text{O}$ δD
中图分类号: S154.1 文献标识码: A 文章编号: 1671-3990(2012)10-1359-07

Potential impacts of organic contaminant on $\delta^{18}\text{O}$ and δD in leaf and xylem water detected by isotope ratio infrared spectroscopy

MENG Xian-Jing¹, WEN Xue-Fa¹, ZHANG Xin-Yu¹, HAN Jia-Yin¹, SUN Xiao-Min¹, LI Xiao-Bo²

(1. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Chinese Academy of Sciences; Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. LICA United Technology Limited, Beijing 100096, China)

Abstract There is considerable interest in the use of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of leaf (δ_{L}), xylem (δ_{X}) and soil water (δ_{S}) as important tracers in analyzing the role of terrestrial biosphere in eco-hydrological cycle. Isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS) has emerged as a faster, more cost-effective and field-deployable method for water stable isotope analysis. However, previous studies have also demonstrated the potential for large errors in IRIS. These errors included considerable deviation from isotope ratio mass spectrometry (IRMS) values in the range of (2.64±0.43)% for $\delta^{18}\text{O}$ and (3.6±0.8)% for δD when water stable isotopes were cryogenically extracted from plants/soils with methanol/ethanol-based organic contaminants. As this study focused mainly on establishing correction methods, deionized water spiked with varying amounts of methanol (MeOH, 10~800 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) and ethanol (EtOH, 2~40 $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$) was used to create correction curves for $\delta^{18}\text{O}$ and δD associated with metrics of narrow-band (MeOH, NB) contamination and broad-band (EtOH, BB) determined using Spectral Contamination Identifier (of Los Gatos Research Inc. software, United States). The results showed that while no significant time drift ($P > 0.01$) existed in correction curves of liquid water $\delta^{18}\text{O}$ and δD analyzer (Los Gatos Research Inc.), it varied significantly from other analyzers ($P < 0.01$). The lightly contaminated (NB < 4 000 and BB < 1.2) δ_{L} and δ_{X} of winter wheat (*Triticum aestivum* L.) and summer maize (*Zea mays* L.) were accurately corrected. The mean differences in isotope ratios between corrected IRIS and measured IRMS were (-0.11±0.12)% for $\delta^{18}\text{O}$ and (-0.7±0.4)% for δD . The study discussed the

* 国家自然科学基金项目(91125002, 31070408)和中国科学院知识创新工程重要方向项目青年人才项目(KZCX2-EW-QN305)资助

** 通讯作者: 温学发(1975—), 博士, 副研究员, 主要研究方向为生态系统生态学与稳定同位素生态学。E-mail: wenxf@igsrr.ac.cn
孟宪菁(1984—), 硕士, 实验师, 主要研究方向为稳定同位素生态学。E-mail: mengxj1984@hotmail.com

收稿日期: 2012-05-08 接受日期: 2012-06-28

necessity for further validation of the established correction methods for highly contaminated samples ($NB > 4\ 000$ or $BB > 1.2$). It recommended cross-validation between corrected IRIS and measured IRMS using random investigation of small amounts of each unknown species of plants or soils.

Key words Isotope ratio infrared spectroscopy, Spectral contamination correction, Leaf water, Xylem water, Cryogenic vacuum distillation, $\delta^{18}\text{O}$, δD

(Received May 8, 2012; accepted Jun. 28, 2012)

植物叶片、茎秆和土壤水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 是研究土壤-植物-大气系统生态水文循环过程的重要示踪剂, 对深入研究蒸散组分土壤蒸发和植物蒸腾的区分^[1-3]、植物叶片水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 富集过程与机制^[4-6]、植物水来源判定^[2,7]和露水来源^[8]等具有重要的生态学意义。稳定同位素观测仪器、技术和方法的进步才能促进稳定同位素技术成为解决生态、水文和大气等研究热点与难题问题的重要工具^[9-11]。稳定同位素红外光谱(isotope ratio infrared spectroscopy, IRIS)技术为快速测定植物和土壤水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 提供了新的契机, 其分析速度和运行成本等优于传统的稳定同位素质谱(isotope ratio mass spectrometry, IRMS)技术^[12-13]。

目前, IRIS 的液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 商业分析仪主要是基于离轴整合光腔输出光谱(off-axis integrated cavity output spectroscopy, OA-ICOS, Los Gatos Research Inc.)和波长扫描光腔衰荡光谱(wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy, WS-CRDS, Picarro Inc.)技术。低温真空蒸馏抽提技术是从植物叶片、茎秆和土壤中提取水的方法, 抽提过程中通常会混入一些与水分子具有相似光谱吸收峰的甲醇(MeOH)和乙醇(EtOH)类物质, 易引起 IRIS 的光谱污染而造成同位素测量误差超过仪器精度^[14-17]。研究表明, OA-ICOS 技术的光谱污染造成 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 富集^[14-15,17], 而 WS-CRDS 技术的光谱污染造成 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 贫化^[13-16], 无法获得准确的植物和土壤水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 。

活性炭吸附法可以去除水样中一些有机污染物, 但由于活性炭对低分子甲醇和乙醇类物质的吸附能力较差^[18], 未能明显改善 IRIS 技术的测量误差^[14,16-17]。IRIS 分析仪制造商 Los Gatos 和 Picarro 公司各自研发了光谱分析软件作为诊断甲醇和乙醇类物质光谱污染的快速定量方法。Schultz 等^[17]首次基于 Los Gatos 光谱污染诊断软件获得甲醇和乙醇类物质光谱污染度量值并建立光谱污染校正曲线, 使 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 测量误差分别由校正前的 3.06‰和 9.0‰分别减小至-0.18‰和 3.4‰, 但未探讨校正曲线是否存在时间漂移以及是否在各分析仪间通用的问题, 同时也未解决 δD 的校正问题。

利用低温真空蒸馏抽提技术获得的华北平原冬小麦和夏玉米叶片和茎秆水中含有甲醇和乙醇类有

机污染物, 造成 IRIS 的测量误差超过了仪器精度。因此, 本研究利用相同来源的纯水混入不同浓度的色谱纯甲醇和乙醇, 结合 Los Gatos 公司的光谱分析软件确定甲醇和乙醇污染程度的光谱度量值, 建立 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的光谱污染校正方法, 评价光谱污染校正曲线是否存在时间漂移以及在不同型号分析仪间的通用性, 并将光谱污染校正的华北平原冬小麦和夏玉米叶片和茎秆水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的 IRIS 测定结果与 IRMS 测定结果进行交叉验证, 为 IRIS 技术在土壤-植物-大气系统生态水文过程研究的应用奠定基础并提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 甲醇和乙醇溶液的配制

首先将同一来源的去离子水利用超纯水系统(simplicity UV, Millipore Inc.)进行纯化后, 利用 99.9%色谱纯级的甲醇和乙醇制备不同浓度的甲醇(MeOH , $10\sim 800\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)和乙醇(EtOH , $2\sim 40\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液。

甲醇浓度($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)梯度为 10、20、30、40、60、80、100、120、140、160、200、240、280、320、350、380、400、420、450、480、500、520、550、580、600、620、640、660、680、700、720、740、760、780 和 800, 共 35 个浓度。乙醇浓度($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)梯度为 2、6、10、15、20、25、30、35 和 40, 共 9 个浓度。每个浓度均设 3 次重复, 共制备 132 个甲醇和乙醇溶液样品。

1.2 光谱污染校正曲线的时间漂移检验

利用 Los Gatos 公司液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分析仪(DLT-100, Los Gatos Research Inc.; 系列号 08-0048, 简称为 LGR1)测定上述不同浓度的甲醇和乙醇溶液样品, 共测定 3 次(依次简称为 Test1、Test2 和 Test3), 每次间隔 15 d。每个样品每次测定 6 个重复。分析仪的腔室温度为 $24.0\sim 25.9\ ^\circ\text{C}$, 进样体积为 $0.7\sim 0.8\ \mu\text{L}$ 。样品密封、避光并于 $4\ ^\circ\text{C}$ 低温冷藏保存, 尽量保证醇类物质不挥发。该仪器的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的长期测量精度优于 0.3‰和 2.0‰。

1.3 光谱污染校正曲线在分析仪间的通用性检验

利用 Los Gatos 公司另外一台液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分析仪(DLT-100, Los Gatos Research Inc.; 北京理加

联合科技有限公司提供, 简称为 LGR2)测定上述不同浓度甲醇和乙醇溶液样品 1 次, 每个样品每次测定 6 个重复。综合对比 LGR1、LGR2 和 Schultz 等^[17]所使用的 Los Gatos 公司液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分析仪(简称为 LGR3)建立的光谱污染校正曲线。

1.4 光谱污染样品的校正结果与稳定同位素质谱仪的交叉验证

采集华北平原中国生态系统研究网络(Chinese Ecosystem Research Network, CERN)栾城农业生态试验站(37°53'N, 114°41'E, 海拔 50 m^[19])的冬小麦和夏玉米不同生长时期叶片、茎秆和土壤样品^[6,8], 利用低温真空蒸馏抽提技术获得植物和土壤水样品^[20], 利用 Los Gatos 公司液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分析仪(LGR1)测定所有水样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 。随机选取 162 个植物叶片和茎秆水样品利用稳定同位素质谱仪(Finnigan MAT253)进行测定, 该仪器的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的长期测量精度优于 0.3‰和 2.0‰。

2 结果与分析

2.1 光谱污染校正曲线在不同测量时间上的一致性

利用 Los Gatos 公司提供的光谱分析软件获得表示乙醇类污染程度的宽带光谱度量值(broad-band metric, *BB*)和表示甲醇类污染程度的窄带光谱度量值(narrow-band metric, *NB*), 建立 *BB* 和 *NB* 光谱度量值与 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 补偿量的光谱污染校正曲线。这里 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 补偿量定义为利用 IRIS 方法测量时, 被混入甲醇或乙醇类的水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与相同来源的纯水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的差值, 用符号 $\Delta\delta$ 表示^[17]。如果 $\Delta\delta > 0$, 表现为甲醇或乙醇类引起同位素富集; 如果 $\Delta\delta < 0$, 表现为甲醇或乙醇类引起同位素贫化。

表 1 列出了不同测量时间(Test1、Test2 和 Test3)建立的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的乙醇(*BB*)类物质的光谱污染校正曲线。不同测量时间的 *BB* 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 均呈显著线性关系($r^2 > 0.96$, $P < 0.001$)。利用协方差分析(ANCOVA)和最小显著性差异法(LSD)比较不同测量时间的 *BB* 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 各组方程之间的差异, 结果表明不存在统计学上的显著差异即无显著时间漂移, 校正曲线的稳定性不受分析仪本身系统误差的影响。图 1a 描述了不同测量时间合并后的 *BB* 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 光谱污染校正曲线。纯水混入不同比例的乙醇, 主要引起 ^{18}O 的贫化即 $\Delta\delta^{18}\text{O} < 0$, 受乙醇类物质污染的水样 $\delta^{18}\text{O}$ 可以被校正。

然而, 乙醇类物质对 δD 的影响存在不确定性, 不同测量时间无法建立 *BB* 与 $\Delta\delta\text{D}$ 显著的线性关系(表 1)。图 1b 为不同测量时间直接合并后的 *BB* 与 $\Delta\delta\text{D}$ 光谱污染校正曲线。当 *BB* < 1.2 时即相应的乙醇浓度 < 20 mL·L⁻¹, δD 表现为极弱的贫化, 但影响不超过 1‰, *BB* 与 $\Delta\delta\text{D}$ 呈显著线性关系($r^2 = 0.883$, $P < 0.05$), 当 *BB* > 1.2 时即相应的乙醇浓度 ≥ 20 mL·L⁻¹, $\Delta\delta\text{D}$ 表现为富集, 且离散性约 2‰, 无法建立显著的校正曲线($P > 0.05$)。值得注意的是, 通常大多数植物和土壤水样品中乙醇类物质浓度 < 20 mL·L⁻¹^[17], δD 可以被校正。

表 1 也列出了不同测量时间(Test1、Test2 和 Test3)建立的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的甲醇(*NB*)类物质的光谱污染校正曲线。由于甲醇分子结构和大小与水分子更接近, 在使用 IRIS 方法测量时甲醇类物质比乙醇类物质存在更大的光谱污染。为了充分说明所有浓度点甲醇类物质(10~800 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)的光谱污染状况, 且考虑现有的实际水样被诊断出的 *NB* 值一般不超过

表 1 不同测量时间 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的甲醇(*NB*)和乙醇(*BB*)类物质的光谱污染校正曲线

Table 1 Correction curve equations of methanol-based (*NB*) and ethanol-based (*BB*) in $\delta^{18}\text{O}$ and δD from different measurement times

| | Test1 | Test2 | Test3 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <i>BB</i> (<i>y</i>)~ $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (<i>x</i>) | $y = -0.140x + 0.985$ a $r^2 = 0.964$ 0, $P < 0.001$ | $y = -0.162x + 0.994$ a $r^2 = 0.967$ 0, $P < 0.001$ | $y = -0.143x + 1.016$ a $r^2 = 0.974$ 0, $P < 0.001$ |
| <i>NB</i> _{<4 000} (<i>y</i>)~ $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (<i>x</i>) | $y = 0.466 \times (1+x)^{4.127^4}$ a $r^2 = 0.999$ 6, $P < 0.001$ | $y = 0.191 \times (1+x)^{4.548^9}$ a $r^2 = 0.999$ 0, $P < 0.001$ | $y = 0.543 \times (1+x)^{4.086^8}$ a $r^2 = 0.999$ 2, $P < 0.001$ |
| <i>NB</i> _{≥4 000} (<i>y</i>)~ $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (<i>x</i>) | $y = 1.255 \times (1+x)^{3.739^1}$ a $r^2 = 0.997$ 4, $P < 0.001$ | $y = 0.326 \times (1+x)^{4.273^9}$ a $r^2 = 0.996$ 1, $P < 0.001$ | $y = 0.612 \times (1+x)^{4.021^9}$ a $r^2 = 0.995$ 0, $P < 0.001$ |
| <i>BB</i> (<i>y</i>)~ $\Delta\delta\text{D}$ (<i>x</i>) | $y = 0.050x + 1.171$ $r^2 = 0.136$ 0, $P > 0.05$ | $y = 0.032x + 1.195$ $r^2 = 0.064$ 0, $P > 0.05$ | $y = 0.120x + 1.177$ $r^2 = 0.463$ 0, $P > 0.05$ |
| <i>NB</i> _{<4 000} (<i>y</i>)~ $\Delta\delta\text{D}$ (<i>x</i>) | $y = 0.046 \times (1+x)^{4.465^5}$ a $r^2 = 0.996$ 5, $P < 0.001$ | $y = 0.481 \times (1+x)^{3.528^3}$ a $r^2 = 0.994$ 7, $P < 0.001$ | $y = 0.204 \times (1+x)^{3.805^1}$ a $r^2 = 0.986$ 7, $P < 0.001$ |
| <i>NB</i> _{≥4 000} (<i>y</i>)~ $\Delta\delta\text{D}$ (<i>x</i>) | $y = 0.351 \times (1+x)^{3.681^9}$ a $r^2 = 0.991$ 1, $P < 0.001$ | $y = 0.842 \times (1+x)^{3.396^4}$ a $r^2 = 0.993$ 0, $P < 0.001$ | $y = 0.210 \times (1+x)^{3.782^6}$ b $r^2 = 0.978$ 9, $P < 0.001$ |

Test1、Test2 和 Test3 间依次相隔 15 d; 利用协方差分析(ANCOVA)和最小显著性差异法(LSD)比较各组方程之间的差异, 同行公式后不同小写字母代表校正曲线之间差异显著($P < 0.01$)。通常 *BB* > 1, *NB* > 0。Interval of Test1, Test2 and Test3 was 15 d. Differences from correction curves were achieved using analysis of covariance (ANCOVA) and least significant difference (LSD) test. Correction curves in the same row followed by different small letters are significant different at 0.01 level. Most of *BB* values > 1, and *NB* values > 0.

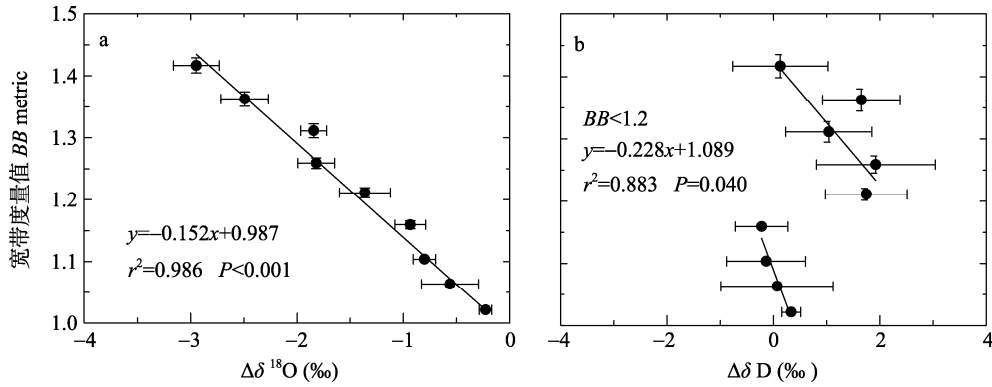


图 1 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的乙醇(BB)类物质的光谱污染校正曲线

Fig. 1 Ethanol-based (BB) correction curve equations in $\delta^{18}\text{O}$ and δD

图中上下误差棒是由乙醇样品同一浓度点获得的光谱度量值的标准偏差,左右误差棒是同位素补偿量的标准偏差。Up-down error bars indicate standard deviations of BB contamination metrics from the same amounts of ethanol samples, and left-right error bars indicate standard deviations of the offsets in $\delta^{18}\text{O}$ and δD .

4 000^[15,17], 这里采用与 Schultz 等^[17]相同的分段拟合的办法(分为 $NB < 4 000$ 和 $NB \geq 4 000$ 两部分)建立甲醇类污染校正曲线,以期获得更准确的光谱污染校正结果。

在 $NB < 4 000$ 和 $NB \geq 4 000$ 条件下,不同时间建立的 NB 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta\delta\text{D}$ 均呈显著非线性关系 ($r^2 > 0.99$, $P < 0.001$)。本研究建立了 NB 与 $\Delta\delta$ 的幂函数方程, $\Delta\delta$ 的实测值与模拟值的差值即随机误差 ε 在允许的长期精度范围内,且 ε 与 NB 无显著相关性 ($r^2 = 0.01 \sim 0.09$, $P > 0.05$),可以校正受甲醇类物质污染的水样 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 。根据 Schultz 等^[17]采用的指数方程拟合, ε 超出了允许的长期精度范围,最大时超出 $\pm 3\sigma$,而且 ε 与 NB 显著相关 ($r^2 = 0.27 \sim 0.41$, $P < 0.05$)。

不同测量时间的 NB 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 的校正曲线不存在统计学上的显著差异。但是,值得注意的是,当 $NB < 4 000$ 即相应的甲醇浓度 $\leq 400 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NB 与 $\Delta\delta\text{D}$ 不同时间的校正曲线无统计学上的显著差异,而当 $NB \geq 4 000$ 即相应的甲醇浓度 $> 400 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NB 与 $\Delta\delta\text{D}$ 的第 3 次测试(Test3)与前两次测试(Test1 和 Test2)相比存在统计学上的显著差异。这可能是由于随样品保存时间延长,甲醇轻微挥发,导致第 3 次测试(Test3)的 NB 低于前两次测试(Test1 和 Test2),且对 δD 的影响显著高于对 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响,具体机制有待进一步探讨。因此,这里将 $NB \geq 4 000$ 时 NB 与 $\Delta\delta\text{D}$ 的第 3 次测试(Test3)的校正曲线剔除,不参与校正曲线的合并。图 2a 和图 2b 描述了不同测量时间合并后的 $NB < 4 000$ 和 $NB \geq 4 000$ 时 NB 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 光谱污染校正曲线。图 2c 和图 2d 描述了不同测量时间合并后的 $NB < 4 000$ 和 $NB \geq 4 000$ 时 NB 与 $\Delta\delta\text{D}$ 光谱污染校正曲线。由图 2 可知,纯水混入甲醇后引起 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 富集($\Delta\delta > 0$),受甲醇类物质污染的水样 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 可以被校正。

2.2 光谱污染校正曲线在不同分析仪上的差异性

表 2 列出了 3 台不同 Los Gatos 公司液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分析仪的光谱污染校正曲线。3 台分析仪之间 NB 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 、 NB 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta\delta\text{D}$ 的校正曲线存在统计学上的显著差异。但是,值得注意的是, LGR1 的 NB 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 校正曲线和 $NB < 4 000$ 时的 NB 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 校正曲线与 LGR3 不存在统计学上的显著差异,可能是由于两者的激光红外检测器的自由基分子吸收光谱相似。LGR1 的其他校正曲线明显不同于 LGR3。LGR2 的校正曲线也明显不同于 LGR1 和 LGR3。说明校正曲线因不同的 Los Gatos 公司液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分析仪而有差别,同一条校正曲线在不同分析仪之间不具有通用性,每台分析仪需要建立自己的校正曲线,而不能采用统一的校正曲线。

2.3 植物叶片和茎秆水的光谱污染校正与稳定同位素质谱法结果的对比

本研究中 IRIS 与 IRMS 方法对纯水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的测量结果接近,分别相差 $(0.02 \pm 0.05)\%$ 和 $(0.4 \pm 1.2)\%$ ($n = 18$, $P > 0.01$)。Brand 等^[13]采用 IRMS 法测定混入 $0 \sim 200 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇或 $0 \sim 50 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇后水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与纯水本身接近,相差未超出仪器精度。通常水中有机污染物不会显著影响 IRMS 方法的测量结果,以 IRMS 的测量值为真实值^[13-14]。

但是,水中有机污染物通常会影响到 IRIS 方法的测量结果^[14,16]。利用 IRIS 方法测定了本研究中 1 079 个植物叶片水、448 个植物茎秆水和 1 383 个土壤水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 。使用 Los Gatos 光谱分析软件诊断出只有 7% 的土壤水样品受到污染,且污染程度很低 ($NB < 1.01$, $NB < 4.0$)。一般认为,土壤水中有机污染物含量很低,IRIS 方法直接测定的土壤水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的土壤水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 接近,误差在仪器精度以内,可以不校正^[14-17]。但是,99% 的植物

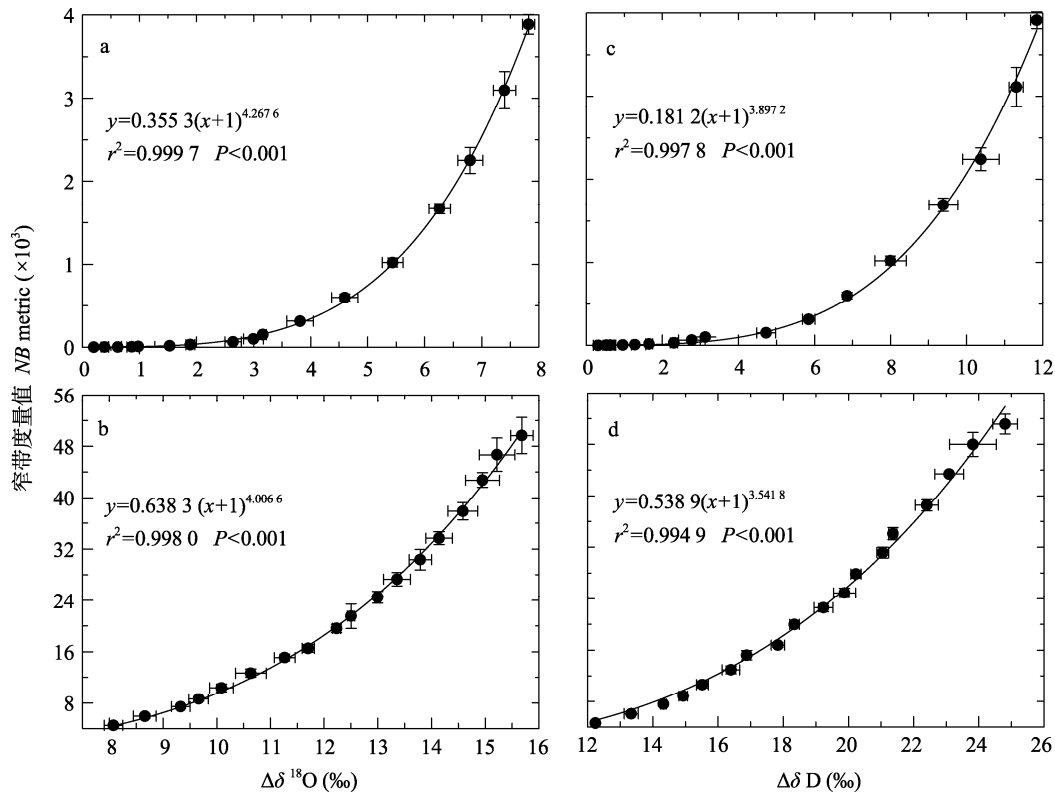


图 2 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的甲醇(NB)类物质的光谱污染校正曲线

Fig. 2 Methanol-based (NB) correction curve equations in $\delta^{18}\text{O}$ and δD

图中上下误差棒是由甲醇样品同一浓度点获得的光谱度量值的标准偏差, 左右误差棒是同位素补偿量的标准偏差。Up-down error bars indicate standard deviations of NB contamination metrics from the same amounts of methanol samples, and left-right error bars indicate standard deviations of the offsets in $\delta^{18}\text{O}$ and δD .

表 2 不同 Los Gatos 公司液态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分析仪的光谱污染校正曲线的比较

Table 2 Comparison in correction curve equations of spectral contamination created by different liquid water $\delta^{18}\text{O}$ and δD analyzers, Los Gatos Inc.

| | LGR1 | LGR2 | LGR3 ^[17] |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| BB (y)~ $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (x) | $y=-0.152x+0.987$ a $r^2=0.9860, P<0.001$ | $y=-0.093x+0.999$ b $r^2=0.9650, P<0.001$ | $y=-0.1653x+0.9749$ a $r^2=0.85$ |
| $NB_{<4000}(y)$ ~ $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (x) | $y=0.3553(1+x)^{4.2676}$ a $r^2=0.9997, P<0.001$ | $y=0.184(1+x)^{3.8165}$ b $r^2=0.9948, P<0.001$ | $y=15.67 \times e^{0.716x} - 15.67$ a $r^2=0.99$ |
| $NB_{\geq 4000}(y)$ ~ $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (x) | $y=0.6383(1+x)^{4.0066}$ a $r^2=0.9980, P<0.001$ | $y=0.082(1+x)^{4.1047}$ b $r^2=0.9956, P<0.001$ | $y=645.6 \times e^{0.2612x} - 645.6$ c $r^2=0.98$ |
| BB (y)~ $\Delta\delta\text{D}$ (x) | — | — | — |
| $NB_{<4000}(y)$ ~ $\Delta\delta\text{D}$ (x) | $y=0.1812(1+x)^{3.8972}$ a $r^2=0.9978, P<0.001$ | $y=0.008(1+x)^{4.4760}$ b $r^2=0.9869, P<0.001$ | $y=27.3 \times e^{0.3541x} - 27.3$ c $r^2=0.92$ |
| $NB_{\geq 4000}(y)$ ~ $\Delta\delta\text{D}$ (x) | $y=0.539(1+x)^{3.5418}$ a $r^2=0.9949, P<0.001$ | $y=0.167(1+x)^{3.5454}$ b $r^2=0.9975, P<0.001$ | $y=528.9 \times e^{0.1699x} - 528.9$ c $r^2=0.98$ |

LGR1: DLT-100, Los Gatos Research Inc., 系列号 08-0048; LGR2: DLT-100, Los Gatos Research Inc., 北京理加联合科技有限公司提供; LGR3: 文献[17]的测定结果。LGR1: DLT-100, Los Gatos Research Inc., serial number 08-0048; LGR2: DLT-100, Los Gatos Research Inc., provided by LICA United Technology Limited in Beijing. LGR3: used in reference [17].

叶片水和 75%的植物茎秆水样品均被诊断为受到不同程度的污染(BB: 1.003~1.11, NB: 2.8~3 507.7), 利用 IRIS 方法测定植物叶片和茎秆水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 很可能存在较大误差并超过仪器精度, 需要进行校正。

图 3a 和图 3b 展示了红外光谱法(IRIS)校正前后的植物叶片和茎秆水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与稳定同位素质谱法(IRMS)的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的对比结果。IRIS 方法直

接测定的植物叶片和茎秆水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的植物叶片和茎秆 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 差异显著 ($P<0.01$), 相差分别为 $(2.64 \pm 0.43)\%$ 和 $(3.6 \pm 0.8)\%$, 均超出了仪器精度。IRIS 方法校正后的植物叶片和茎秆 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的植物叶片和茎秆 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 接近 ($P>0.01$), 相差仅为 $(-0.11 \pm 0.12)\%$ 和 $(-0.7 \pm 0.4)\%$ 。其中, 叶片水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 测量误差

($\delta_{IRIS}-\delta_{IRMS}$) 分别由校正前的 $(3.14\pm 0.43)\%$ 和 $(4.3\pm 0.8)\%$ 分别减小至 $(-0.02\pm 0.14)\%$ 和 $(-0.6\pm 0.5)\%$, 而茎秆水 $\delta^{18}O$ 和 δD 测量误差分别由校正前的 $(0.46\pm 0.53)\%$ 和 $(1.6\pm 1.2)\%$ 分别减小至 $(-0.18\pm 0.11)\%$ 和 $(-0.9\pm 0.7)\%$ 。可见, IRIS 校正后的叶片水和茎秆水 $\delta^{18}O$ 和 δD 的测量误差均在仪器精度以内, 植物叶片和茎秆水 $\delta^{18}O$ 和 δD 的光谱污染可以被有效校正。

表 3 列出了 IRIS 方法校正前后植物叶片和茎秆水的 $\delta^{18}O$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的 $\delta^{18}O$ 和 δD 的线性方程的对比结果。可见, IRIS 校正后的叶片和茎秆水 $\delta^{18}O$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的 $\delta^{18}O$ 和 δD 的线性方程比 IRIS 校正前的叶片和茎秆水 $\delta^{18}O$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的 $\delta^{18}O$ 和 δD 的线性方程更接近 1:1 线。说明 IRIS 校正后的植物叶片和茎秆水 $\delta^{18}O$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的 $\delta^{18}O$ 和 δD 相当, 校正后的 $\delta^{18}O$ 和 δD 比校正前的 $\delta^{18}O$ 和 δD 得到了显著改善。

本研究 IRIS 方法校正后的植物水 $\delta^{18}O$ 的测量误差 [$\delta^{18}O_{IRIS}-\delta^{18}O_{IRMS}$: $(-0.11\pm 0.12)\%$] 与 Schultz 等^[17] 利用 IRIS 方法校正后的植物水 $\delta^{18}O$ 的测量误差 ($\delta^{18}O_{IRIS}-\delta^{18}O_{IRMS}$: -0.18%) 均在仪器精度以内。但是, 值得注意的是, Schultz 等^[17] 报道的 IRIS 校正后植物水 δD 的测量误差 ($\delta D_{IRIS}-\delta D_{IRMS}$: 3.4%) 超出了仪器精度, 而本研究 IRIS 校正后植物水 δD 的测量误差 [$\delta D_{IRIS}-\delta D_{IRMS}$: $(-0.7\pm 0.4)\%$] 在仪器精度以内。这可能是由于 Schultz 等^[17] 利用 IRIS 方法校正前的植物水 δD 的测量误差 (9.0%) 较大, 而本研究 IRIS 方法校正前植物水 δD 的测量误差 [$3.6\pm 0.8\%$] 相对较小且建立了 $BB<1.2$ 的校正曲线, 更易准确地校正。对于光谱污染严重的特殊植物水样, IRIS 方法直接测定的 $\delta^{18}O$ 和 δD 可能存在极大地富集或贫化^[14-16], 建议对于每种新植被类型的植物和土壤水都随机抽取少量样品进行 IRIS 校正值与 IRMS 测量值的交叉验证。

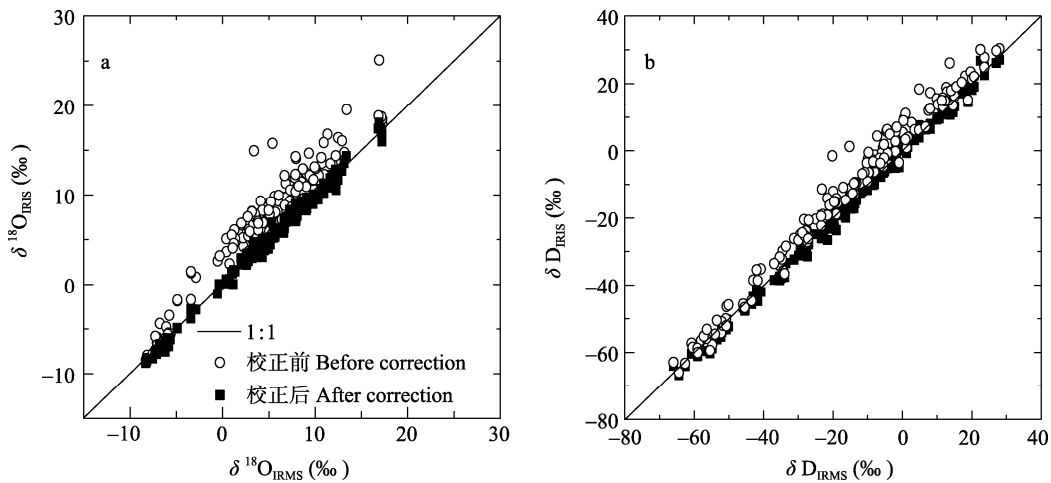


图 3 红外光谱法(IRIS)校正前后植物叶片和茎秆水的 $\delta^{18}O$ 和 δD 与稳定同位素质谱法(IRMS)的 $\delta^{18}O$ 和 δD 的对比
 Fig. 3 Discrepancies between IRIS uncorrected or IRIS corrected and IRMS for $\delta^{18}O$ and δD of leaf and xylem water
 由合并后的光谱污染校正曲线进行校正, 详细计算过程见文献^[17]。Use merged correction curves, and more details about calculation refer to Schultz et al^[17].

表 3 IRIS 方法校正前后植物叶片和茎秆水的 $\delta^{18}O$ 和 δD 与 IRMS 方法测定的 $\delta^{18}O$ 和 δD 的线性关系比较
 Table 3 Comparison in linear equations between IRIS uncorrected or IRIS corrected and IRMS in $\delta^{18}O$ and δD of leaf and xylem water

| 叶片水(δ_L) Leaf water | $\delta_{L, IRIS}(y) \sim \delta_{L, IRMS}(x)$ | 茎秆水(δ_X) Xylem water | $\delta_{X, IRIS}(y) \sim \delta_{X, IRMS}(x)$ |
|------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|
| $\delta^{18}O_{IRIS}$ BC | $y=0.92x+3.65^*$ $r^2=0.84, P<0.001$ | $\delta^{18}O_{IRIS}$ BC | $y=1.38x+2.91^*$ $r^2=0.72, P<0.001$ |
| $\delta^{18}O_{IRIS}$ AC | $y=0.98x+0.10$ ns $r^2=0.98, P<0.001$ | $\delta^{18}O_{IRIS}$ AC | $y=1.00x-0.53$ ns $r^2=0.91, P<0.001$ |
| δD_{IRIS} BC | $y=1.00x+4.30^*$ $r^2=0.97, P<0.001$ | δD_{IRIS} BC | $y=0.99x+4.61^*$ $r^2=0.88, P<0.001$ |
| δD_{IRIS} AC | $y=1.03x-0.31$ ns $r^2=0.99, P<0.001$ | δD_{IRIS} AC | $y=1.04x-0.83$ ns $r^2=0.93, P<0.001$ |

叶片水 $n=132$, 茎秆水 $n=30$, BC 表示校正前, AC 表示校正后。*代表 $\delta_{IRIS}(y) \sim \delta_{IRMS}(x)$ 的线性方程与 1:1 线($y=x$)之间差异显著($P<0.01$), ns 代表 $\delta_{IRIS}(y) \sim \delta_{IRMS}(x)$ 的线性方程与 1:1 线($y=x$)之间差异不显著($P>0.01$)。Leaf water samples $n=132$, and xylem water samples $n=30$. "BC" represents before correction, and "AC" represents after correction. * indicates the linear equation between $\delta_{IRIS}(y)$ and $\delta_{IRMS}(x)$ is significantly different from 1:1 equation ($y=x$) at $P < 0.01$, and ns indicates the difference is no significant.

3 结论

本研究表明利用低温真空蒸馏抽提技术获得的华北平原冬小麦和夏玉米叶片和茎秆水中含有甲醇和乙醇类有机污染物造成 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的 IRIS 测量值偏离 IRMS 测量值分别为 $(2.64 \pm 0.43)\%$ 和 $(3.6 \pm 0.8)\%$, 超过了仪器精度。通过利用纯水混入不同浓度的色谱纯甲醇或乙醇, 结合 Los Gatos 公司的光谱分析软件确定甲醇(NB)和乙醇(BB)类物质污染程度的光谱度量值, 可以建立 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的光谱污染校正方法; 同一台分析仪建立的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的校正曲线无明显的时间漂移, 只需建立一次校正曲线即可有效地校正 IRIS 的测量误差; 不同分析仪建立的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 校正曲线差异显著, 校正曲线不具有仪器之间的通用性, 每台分析仪需要单独建立校正曲线; 华北平原冬小麦和夏玉米叶片和茎秆水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 可以被准确地校正, 与 IRMS 的差值分别为 $(-0.11 \pm 0.12)\%$ 和 $(-0.7 \pm 0.4)\%$ 。

参考文献

- [1] Moreira M, Sternberg L, Martinelli L, et al. Contribution of transpiration to forest ambient vapour based on isotopic measurements[J]. *Global Change Biology*, 1997, 3(5): 439–450
- [2] Wang X F, Yakir D. Using stable isotopes of water in evapotranspiration studies[J]. *Hydrological Processes*, 2000, 14(8): 1407–1421
- [3] Zhang S C, Wen X F, Wang J L, et al. The use of stable isotopes to partition evapotranspiration fluxes into evaporation and transpiration[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(4): 201–209
- [4] Lee X, Kim K, Smith R. Temporal variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ signal of the whole-canopy transpiration in a temperate forest[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21: GB3013, doi: 10.1029/2006GB002871
- [5] 温学发, 张世春, 孙晓敏, 等. 叶片水 H_2^{18}O 富集的研究进展[J]. *植物生态学报*, 2008, 32(4): 961–966
- [6] Xiao W, Lee X, Wen X F, et al. Modeling biophysical controls on canopy foliage water ^{18}O enrichment in wheat and corn[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18(5): 1769–1780
- [7] Yepez E A, Williams D G, Scott R L, et al. Partitioning overstory and understory evapotranspiration in a semiarid savanna woodland from the isotopic composition of water vapor[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2003, 119(1/2): 53–68
- [8] Wen X F, Lee X, Sun X M, et al. Dew water isotopic ratios and their relationships to ecosystem water pools and fluxes in a cropland and a grassland in China[J]. *Oecologia*, 2012a, 168(2): 549–561
- [9] Lee X, Sargent S, Smith R, et al. In situ measurement of the water vapor $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio for atmospheric and ecological applications[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2005, 22(5): 555–565
- [10] Wen X F, Sun X M, Zhang S C, et al. Continuous measurement of water vapor D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in the atmosphere[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 349(3/4): 489–500
- [11] Wen X F, Lee X, Sun X M, et al. Intercomparison of four commercial analyzers for water vapor isotope measurement[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2012b, 29(2): 235–247
- [12] Lis G, Wassenaar L I, Hendry M J. High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(1): 287–293
- [13] Brand W A, Geilmann H, Crosson E R, et al. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of pure water samples and alcohol/water mixtures[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23(12): 1879–1884
- [14] West A G, Goldsmith G R, Brooks P D, et al. Discrepancies between isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24(14): 1948–1954
- [15] West A G, Goldsmith G R, Matimati I, et al. Spectral analysis software improves confidence in plant and soil water stable isotope analyses performed by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS)[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(16): 2268–2274
- [16] Zhao L J, Xiao H L, Zhou J, et al. Detailed assessment of isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(20): 3071–3082
- [17] Schultz N M, Griffis T J, Lee X H, et al. Identification and correction of spectral contamination in $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measured in leaf, stem, and soil water[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(21): 3360–3368
- [18] Brand W A. Comments on “Discrepancies between isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters”[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24(17): 2687–2688
- [19] 张玉翠, 蔡颖哲, Parkes S, 等. 灌溉农田水汽氢氧同位素组成特征研究初探[J]. *中国生态农业学报*, 2011, 19(5): 1060–1066
- [20] West A G, Patrickson S J, Ehleringer J R. Water extraction times for plant and soil materials used in stable isotope analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20(8): 1317–1321