

Растворенное органическое вещество (РОВ) криолитозоны - важный источник лабильного углерода в современном биогеохимическом цикле арктических экосистем. Конечные продукты биотрансформации РОВ в цикле углерода: CO₂ и CH₄ - парниковые газы, атмосферная эмиссия которых в настоящем определяет климат ближайшего будущего. РОВ неоднородно по составу и биохимической лабильности компонентов. 3D матричная флуориметрия - один из немногих методов, позволяющих с высокой чувствительностью определить молекулярные фракции РОВ. Для достоверной качественной и количественной идентификации флуорофоров в матричных спектрах флуоресценции наиболее предпочтителен метод параллельного факторного анализа (Parafac), основанный на тензорном разложении трехмерных массивов данных.

Перед статистической обработкой спектральные данные подвергались коррекции: удаление пиков рассеяния Рэля и Рамана, устранение эффекта внутреннего фильтра, нормализация величины эмиссии к площади пика Рамана.

144 образца расплавов грунтовых льдов и талых потоков использованы для спектральных измерений РОВ.

Перед инструментальным анализом расплавы грунтовых льдов фильтровали при помощи гидрофильных мембран (0.45 μm, Sartorius).

Спектрофлуориметрию производили на Shimadzu RF5301PC в диапазоне длин волн 220-600 нм.

Рис.1. Образцы, использованные в работе

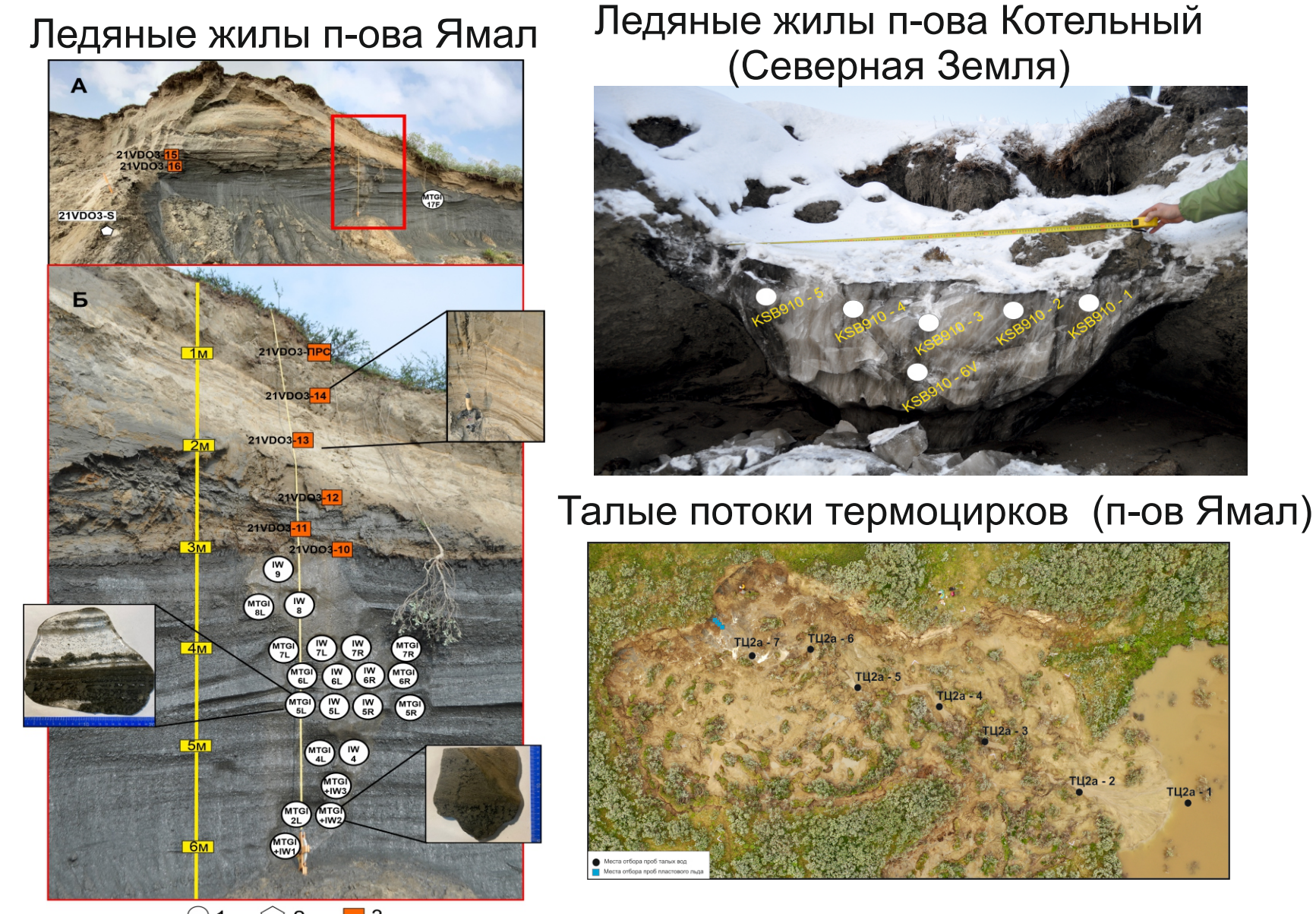


Рис. 2. Обработка 3D спектров флуоресценции на примере образца KSB912-3, п-ов Котельный

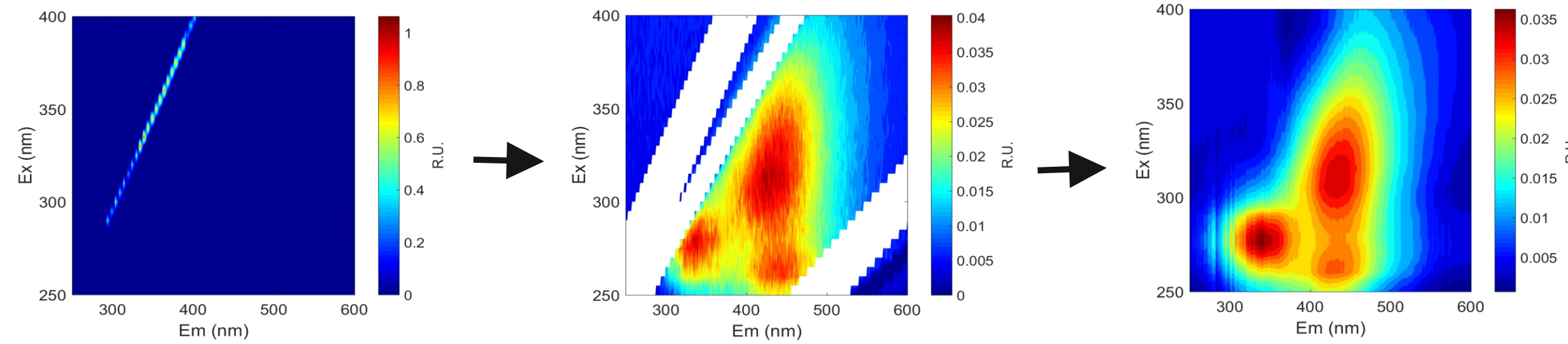


Рис.4. Выявленные факторы (компоненты) валидированной Parafac модели, характеризующие фракционный состав РОВ

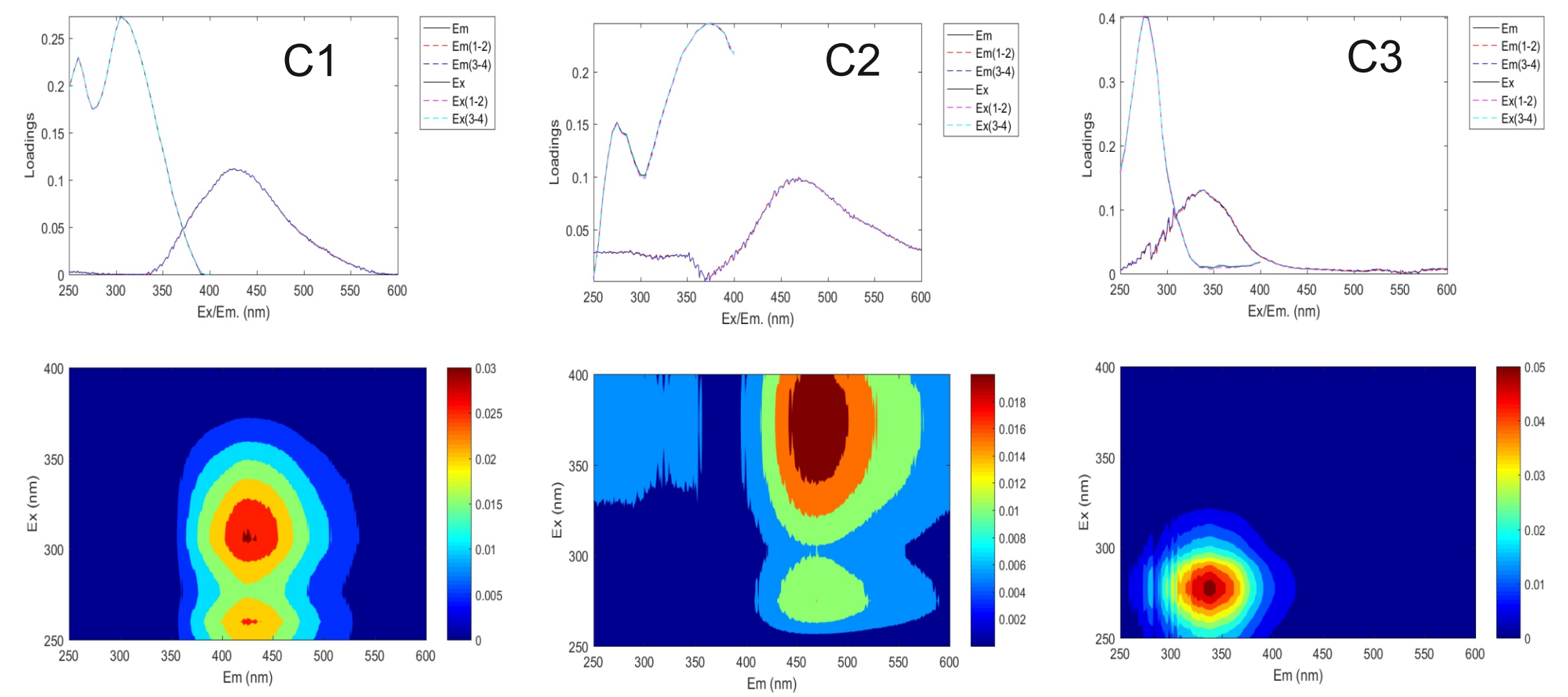


Рис.3. Валидация Parafac для компонентов (1-7)

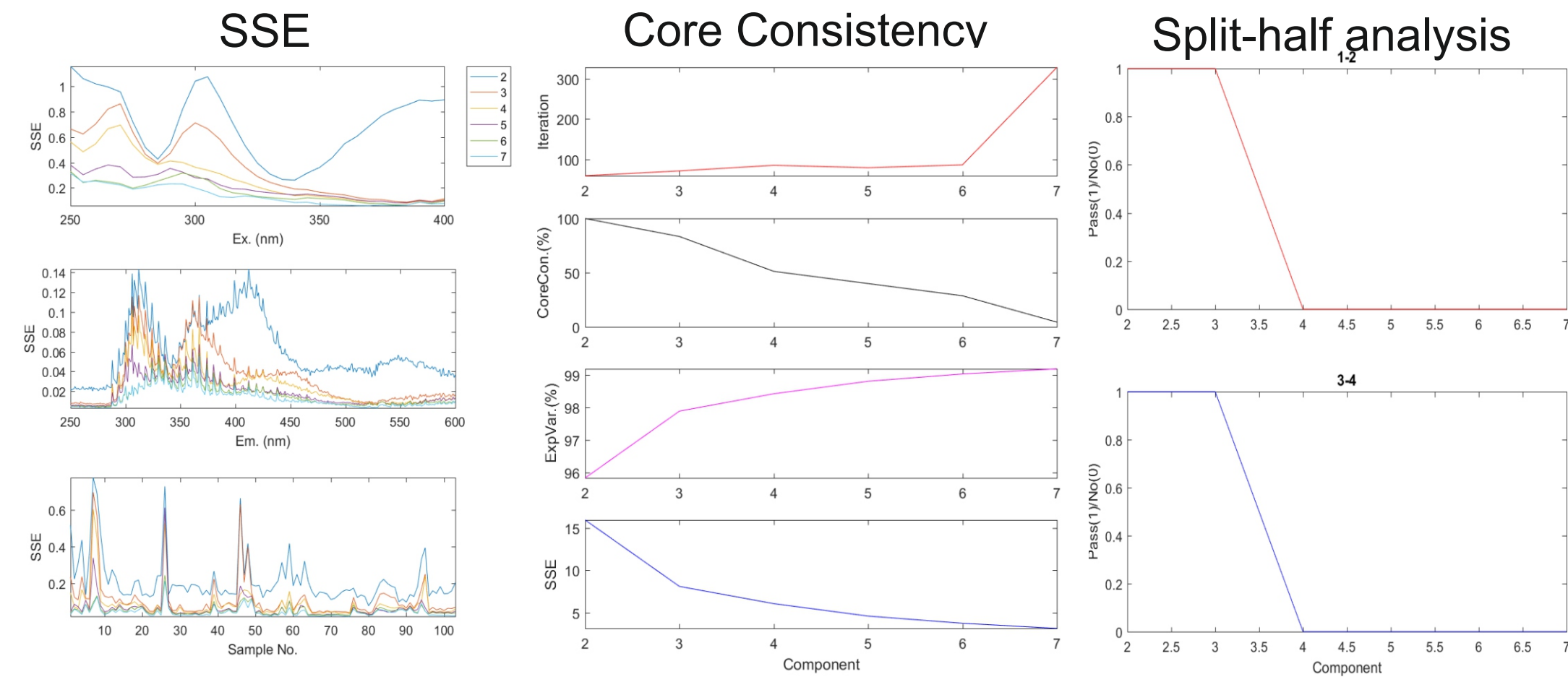


Рис.6. Корреляционный анализ данных FRI и Parafac

	Parafac components			Fraction Regional integration				
	C1	C2	C3	B	T	A	M	C
C1	1	0,42	-0,68	-0,63	-0,61	0,93	0,86	0,83
C2	0,42	1	-0,67	-0,64	-0,64	0,33	0,47	0,81
C3	-0,68	-0,67	1	0,93	0,98	-0,46	-0,54	-0,79
B	-0,63	-0,64	0,93	1	0,90	-0,44	-0,57	-0,76
T	-0,61	-0,64	0,98	0,90	1	-0,37	-0,49	-0,74
A	0,93	0,33	-0,46	-0,44	-0,37	1	0,78	0,72
M	0,86	0,47	-0,54	-0,57	-0,49	0,78	1	0,80
C	0,83	0,81	-0,79	-0,76	-0,74	0,72	0,80	1

Рис.5. Сравнение выявленных компонентов/флуорофоров с данными библиотеки EEM

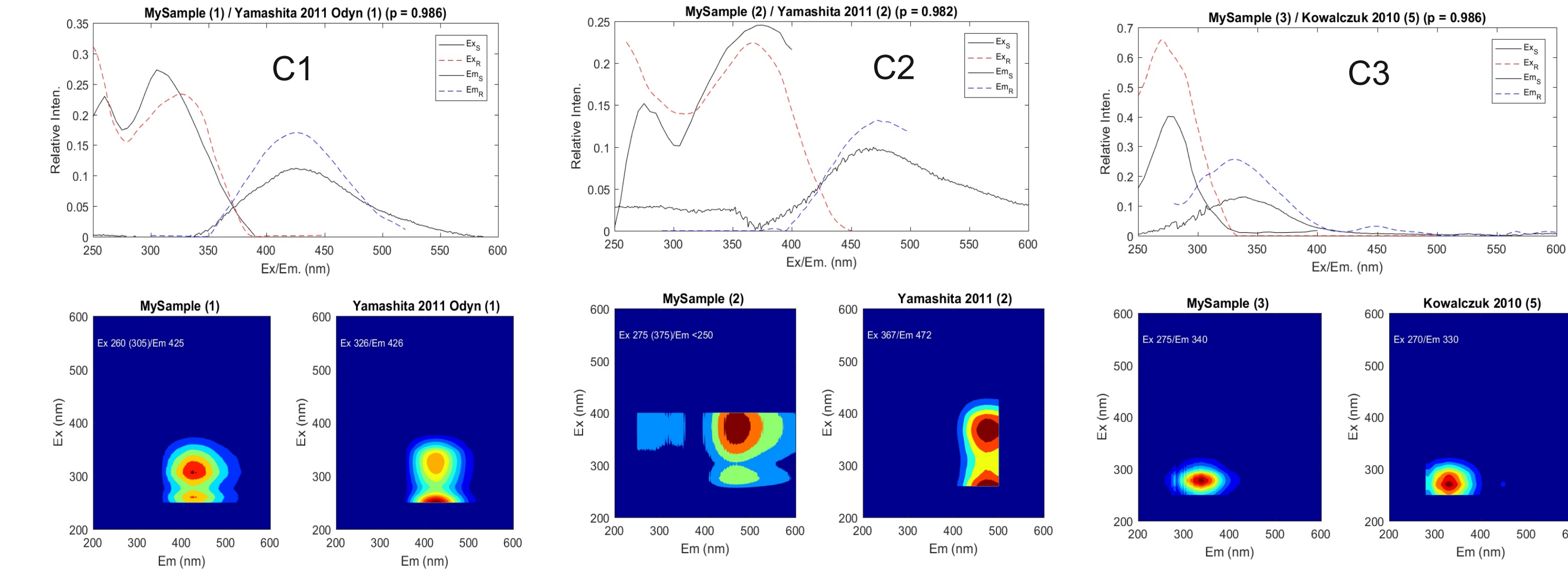
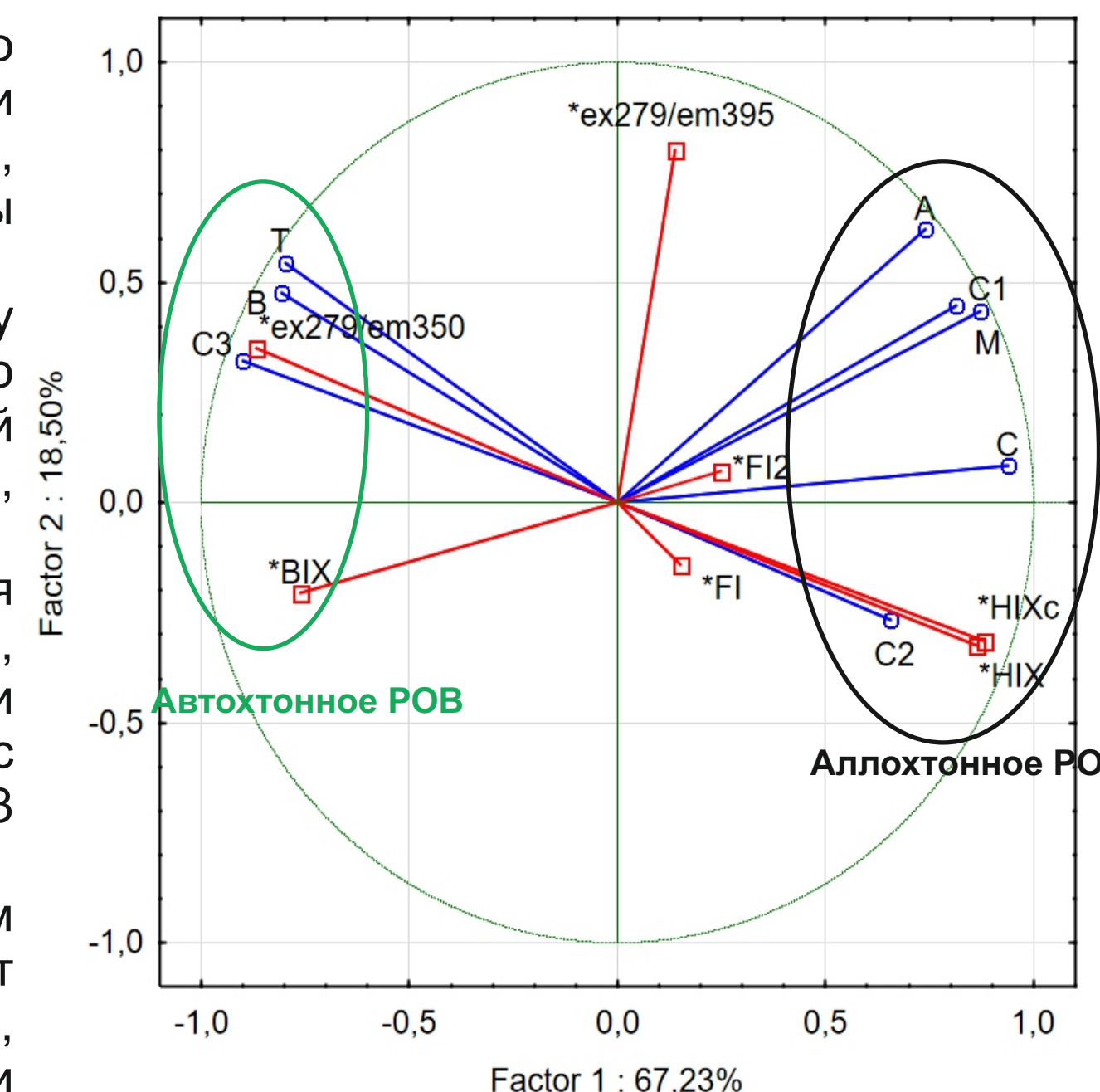


Рис.7. График факторных нагрузок проанализированных параметров флуоресцирующего РОВ (МГК)



Обработка 3D спектров и статистический анализ осуществлялись при помощи кода comParafac, запускаемого приложением MATLAB Compiler (Stedmon and Bro, 2008; He and Hur, 2015). Результаты основных этапов обработки спектральных данных (удаление пиков рассеяния Рэля и Рамана, спектральная коррекция, вычитание бланка, Раман-нормализация) показаны на Рис.2. Parafac модель с тремя компонентами (C1-C3) прошла все этапы валидации (SSE, core consistency, split-half validation, random initialization) (Рис.3).

Согласно сопоставлению полученных данных (Parafac) с данными библиотеки спектров, загруженной в базу приложения EFC (<https://www.nomresearch.cn/efc/indexEN.html>), C1 - аллохтонное РОВ, представленное смесью гуминовых и фульвокислот (Рис.5); C2 - аллохтонное высокомолекулярное биорефрактерное РОВ гуминовой природы; C3 - биолабильное автохтонное РОВ белковой/аминокислотной природы (Yamashita, 2011; Kowalczyk et al, 2010) (Рис.4).

Количественные данные для последующего статистического анализа включают нормализованные значения площадей пиков флуоресцентной эмиссии (Fraction regional integration, FRI): B, T, A, M, C (Coble et al., 1996), нормализованные нагрузки компонентов C1, C2, C3, выявленных Parafac, а также общепринятыми индексами флуоресценции: FI, HIX, BIX, ex279/em350, ex279/em390. Парный корреляционный анализ данных FRI и Parafac (Рис.6) по Пирсону продемонстрировал, что C1 «ближе всего» к пику А (K=0,93; p< 0,05); C2 - к пику С (K=0,81), а C3 коррелирует с пиками тирозинового и триптофанового РОВ: Т (K=0,98) и В (K=0,93; p< 0,05), соответственно.

Статистический анализ полученных данных 3D флуориметрии (FRI, Parafac, спектральные индексы) методом главных компонент (МГК) показал, что ГК-1, объясняющий 67,23% общей дисперсии (Рис.7), разделяет биорефрактерное аллохтонное РОВ (C1,C2,A,M,C,HIX) и биолабильное автохтонное РОВ (C3,B,T, BIX). ГК-2, 18,25% общей дисперсии, дискриминирует высокомолекулярное «высокоароматичное» гуминовое РОВ (C2,HIX) и менее высокомолекулярную (более лабильную) фракцию РОВ (C1,A,M).