محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

قابلیت روش طیف‌سنجی بازتاب مرئی-مادون قرمز نزدیک در برآورد فلزات سنگین خاک

گلایه یوسفی[۱*]، مهدی همایی[۲]، علی اکبر نوروزی[۳]

[۱] دانش‌آموخته گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

[۲] استاد گروه آبیاری و زهکشی دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

[۳] دانشیار پژوهشکده حفاظت خاک و آبخیزداری

چکیده

پایش مداوم آلودگی خاک به فلزات سنگین جهت پایداری اکوسیستم و حفظ محیط زیست امری ضروری است. روش‌های سنتی تعیین غلظت این آلاینده‌ها در خاک نیازمند صرف وقت و هزینه زیاد می‌باشد. طیف‌سنجی در منطقه مرئی-مادون قرمز نزدیک و کوتاه به عنوان روشی جدید، سریع، غیرمخرب و مقرون به صرفه بوده که با بررسی ویژگی‌های طیفی اجزای خاک می‌تواند غلظت فلزات سنگین را در خاک تخمین بزند. هدف از این مطالعه، ارزیابی روش طیف‌سنجی در برآورد غلظت عناصر مس و نیکل در خاک می‌باشد. بدین منظور تعداد ۳۲۵ نمونه خاک جمع‌آوری و منحنی‌های بازتاب طیفی آنها در دامنه ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. نتایج تست همبستگی پیرسون نشان داد مقدار ماده آلی خاک همبستگی متوسطی با غلظت مس ($r=0.496, p<0.01$) دارد. در حالیکه همبستگی نسبتاً بالایی ($r=0.576, p<0.01$) بین رس با غلظت نیکل به دست آمد. مقایسه ضرایب همبستگی دو عنصر مس و نیکل با مقادیر بازتاب طیفی نشان داد که عنصر مس همبستگی قوی‌تری با باندهای طیفی نسبت به نیکل در تمام دامنه مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه داراست. برای ارزیابی عملکرد مدل تخمینگر از سه آماره R^2، RMSE و RPD استفاده گردید. نتایج نشان داد مدل PLSR در پیش‌بینی غلظت نیکل نسبت به مس موفق‌تر عمل کرده است.

کلمات کلیدی: طیف‌سنجی، فلزات سنگین، PLSR

مقدمه

خاک به عنوان یک منبع مهم برای بقای گیاهان، حیوانات و انسان بوده و در عین حال دریافت‌کننده بسیاری از ترکیبات زائد و ناخواسته می‌باشد. با پیشرفت و توسعه فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی ، گسترش آلودگی در مناطق مختلف جهان رشد چشمگیری داشته است. معدن کاوی‌ها، استفاده از کودها و سموم شیمیایی و صنایع آهن و فولاد از مهمترین منابع انسانی هستند که منجر به ورود فلزات سنگین به خاک و آب می‌شوند (Hansen و همکاران ۲۰۰۲). بنابراین جمع‌آوری اطلاعات مکانی و ایجاد یک پایگاه داده از وضعیت خاک‌های منطقه از لحاظ غلظت عناصر سنگین به منظور پایش محیط زیست و نیل به توسعه پایدار، لازم و ضروری است.

یک روش معمول برای تعیین غلظت فلزات سنگین در خاک شامل نمونه‌برداری میدانی و آنالیزهای شیمیایی است که به دنبال آن بین نقاط میان‌یابی انجام شده و در نهایت توزیع آلاینده‌ها تعیین می‌شود (Kemper and Sommer, 2002). از آنجا که نمونه‌برداری میدانی و روش‌های آنالیز فیزیکو شیمیایی هزینه‌بر و هم وقت‌گیر هستند، به روش‌های ارزان‌تر و سریع‌تر که قابلیت اندازه‌گیری از منطقه وسیع‌تری را داشته باشند نیاز است. طیف‌سنجی بازتاب یک روش سریع، ارزان، غیرمخرب، دارای حداقل آماده‌سازی نمونه و بدون ضرر برای محیط زیست می‌باشد (Guerrero, 2010). نتایج مطالعات نشان می‌دهد که انعکاس تابش در منطقه مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه در دامنه ۲۵۰۰- ۴۰۰ نانومتر به عنوان ناحیه مفیدی است که برای پیش‌بینی خصوصیات خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد (Ben Dor, 2009).

طیف‌های اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه، حاوی اطلاعات مفیدی جهت بررسی مکانیسم تخمین غلظت فلزات سنگین در خاک بوده و نیز می‌توانند به منظور استخراج خصوصیات طیفی مورد استفاده قرار گیرند(Liu, 2011). برخی از مطالعات در گذشته نشان دادند که اگر چه مواد غیرآلی از قبیل فلزات سنگین در محدوده ۲۵۰۰-۴۰۰ نانومتر فاقد خصوصیات طیفی بوده و نمی‌توانند به طور مستقیم شناسایی شوند (Winkelmann, 2005)، اما می‌توان آنها را از طریق پیوندشان با موادی مانند رس، اکسیدهای آهن و مواد آلی شناسایی نمود (Pandit, 2010).

* ایمیل نویسنده مسئول: golayeh.yousefi@gmail.com

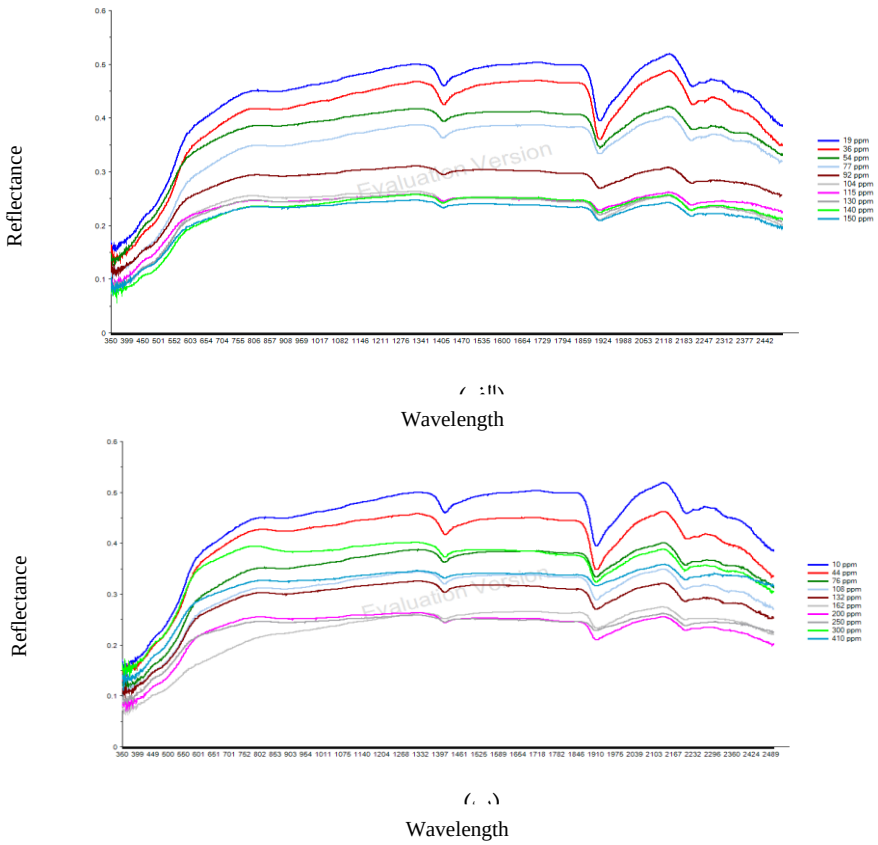
Wang و همکاران (۲۰۱۴) غلظت فلزات Cu، Pb، As و Zn را در خاک‌های کشاورزی با استفاده از طیف‌سنجی در محدوده VNIR پیش‌بینی کردند. این پژوهشگران ترکیب مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی و الگوریتم ژنتیک (GA-PLSR) را با روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی متداول (PLSR) مقایسه کردند. آنها نشان دادند که صحت اعتبارسنجی متقاطع در مدل GA-PLSR بهتر از مدل PLSR بوده و این مدل قابلیت بالاتری در پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین در خاک‌ها دارد. روش‌های مرسوم پایش زیست محیطی و شناسایی این آلاینده‌ها در خاک نیاز به جمع‌آوری تعداد زیادی نمونه خاک و به دنبال آن آنالیزهای آزمایشگاهی دارد که دربرگیرنده مراحل پیچیده‌ای است و معمولا تراکم نمونه‌برداری و تنوع تحلیل‌ها بدلیل هزینه‌های بالای آنالیز و زمان‌بر بودن، کمتر از حدکفایت است. بنابراین برای حل این مشکل ملزم به کاربرد فناوری‌های نوین هستیم. جمع‌آوری اطلاعات مکانی خاک در سطح وسیع نیاز به تکنیک‌های جدیدی داردکه بتوانند به صورت ساده، ارزان و در حداقل زمان ممکن اطلاعات چندین خصوصیت خاک را ثبت نماید. هدف از این پژوهش ارزیابی روش طیف‌سنجی بازتاب در برآورد غلظت فلزات سنگین مس و نیکل است، که در اثر فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی در خاک تجمع پیدا کرده‌اند.

مواد و روش‌ها

استان خوزستان واقع در جنوب غربی ایران، به عنوان منطقه آزمایشی مورد مطالعه انتخاب شد (شکل ۱). این استان با وسعت ۶۴۰۵۷ کیلومتر مربع بین ′۵۸ °۲۹ تا ′۵۸°۳۲ عرض شمالی و ′۴۷ °۴۲ تا ′۳۹ °۵۰ طول شرقی واقع شده است. نمونه‌برداری از خاک در ماه‌های اسفند، فروردین و اردیبهشت انجام گرفت. ابتدا موقعیت نقاط نمونه‌برداری به روش تصادفی تعیین شدند سپس، ۳۲۵ نمونه خاک دست‌خورده از عمق ۲۰ – ۰ سانتی‌متر برداشت شد. نمونه‌های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه ابتدا هواخشک شده و سپس سنگریزه‌ها و بقایای گیاهی جدا شدند و آنگاه از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند تا برای طیف‌سنجی و آنالیزهای شیمیایی آماده شوند. برای تعیین غلظت مس و نیکل از روش هضم اسیدی استفاده شد (Sposito و همکاران ۱۹۸۲). بازتاب طیفی نمونه‌های خاک در اتاق تاریک توسط دستگاه اسپکترورادیومتر قابل حمل (FieldSpec®3, ASD, FR, USA) اندازه‌گیری شد. هر نمونه در یک پتری دیش به قطر ۱۰ سانتی متر و ارتفاع ۲ سانتی متر ریخته شد و سپس منحنی‌های طیفی آنها با روش‌های استاندارد در دامنه نور مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه اندازه‌گیری شد (Viscarra Rossel, 2008). در ابتدا پس از تأیید صحت بازتاب‌های طیفی اولیه در نرم افزار ViewSpecPro داده‌ها به فرمت ASCIII در آمده و جهت اعمال روش‌های مختلف پیش‌پردازش و استخراج مدل رگرسیونی به نرم افزار Unscrambler 10.4 منتقل شدند. به دلیل وجود نویزهای زیاد باندهای طیفی ۳۹۹-۳۵۰ و ۲۵۰۰-۲۴۵۱ نانومتر از بازتاب‌های طیفی همه نمونه‌ها حذف شدند تا نسبت سیگنال به نویز بهبود یابد. در این مطالعه از مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی برای برآورد غلظت فلزات سنگین استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی‌های بازتاب ۱۰ نمونه خاک با غلظت‌های مختلف نیکل و مس را نشان می‌دهد. با یک نگاه کلی می‌توان متوجه شد که تفاوت معنی‌داری بین بازتاب طیفی خاک‌ها در غلظت‌های کم و زیاد فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه وجود دارد. به طوری که با افزایش غلظت هر کدام از فلزات مذکور بازتاب کلی کاهش می‌یابد و منحنی‌های بازتاب به ویژه در طول موج‌های بلندتر صاف‌تر شده و تسطیح می‌شوند. علاوه بر این همگام با افزایش غلظت فلزات سنگین برخی خصوصیات جذبی نیز تغییر کرده به گونه‌ای که خصوصیات جذبی بین ۶۰۰ تا ۱۴۰۰ نانومتر پهن شده و عمق نواحی جذب در ۱۴۰۰، ۱۹۰۰ و ۲۲۰۰ نانومتر به شدت کاهش یافته است. این نتایج با نتایج بدست آمده توسط Kemper and Sommer (۲۰۰۲) منطبق است.



شکل ۱. منحنی‌های بازتاب طیفی ۱۰ نمونه خاک با غلظت‌های مختلف نیکل (الف) و مس (ب)

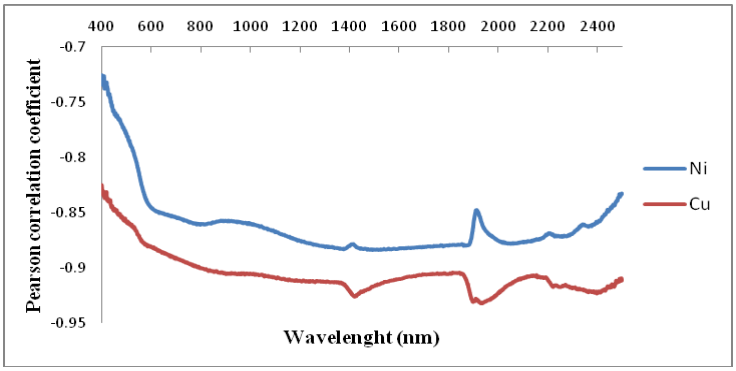
جدول ۱ ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت فلزات سنگین و سایر پارامترهای اندازه‌گیری شده در خاک را نشان می‌دهد. نتایج تست همبستگی نشان داد که مقدار ماده آلی خاک همبستگی مثبت کم تا متوسطی با غلظت نیکل ($r=0.284, p<0.05$) و مس ($r=0.496, p<0.01$) دارد. این نتایج شبیه به نتایج به‌دست آمده از مطالعه Kooistra (2001) می‌باشد. آنها نیز همبستگی مثبت و معنی‌داری را بین غلظت Zn و Cd با ماده آلی خاک یافتند. همچنین همبستگی بین مقدار رس و غلظت مس و نیکل مثبت و معنی‌دار شد. همانطور که مشاهده می‌شود ضریب همبستگی نسبتاً بالایی ($r=0.576, p<0.01$) بین رس و نیکل به‌دست آمد. مواد آلی و رس‌ها از اجزای مهم فعال طیفی در خاک هستند که هر دو آنها می‌توانند فلزات سنگین را جذب کنند. نهایتاً با ملاحظه مطالعات پیشین مبنی بر مکانیسم شناسایی فلزات سنگین در خاک بر مبنای پیوند آنها با اجزای فعال طیفی و بر اساس نتایج آنالیز همبستگی، می‌توان نتیجه گرفت که همبستگی مس با ماده آلی و همبستگی نیکل با رس در خاک به ترتیب مکانیسم‌های اصلی شناسایی مس و نیکل می‌باشند.

جدول ۱. ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت فلزات سنگین و مقدار رس و ماده آلی خاک

ویژگی خاک	Ni	Cu	O.M	Clay
Ni	۱	–	–	–
Cu	۰/۴۴۳*	۱	–	–
O.M	۰/۲۸۴*	۰/۴۹۶**	۱	–
Clay	۰/۵۷۶**	۰/۴۲۳*	۰/۴۲۴**	۱

** همبستگی در سطح معنی‌داری ۱ درصد؛ * همبستگی در سطح معنی‌داری ۵ درصد

در شکل ۲ ضریب همبستگی پیرسون بین مقادیر بازتاب طیفی خاک در هر طول موج از دامنه ۲۴۵۰-۴۰۰ نانومتر با مقادیر غلظت هر کدام از فلزات مس و نیکل نشان داده شده است. الگوی همبستگی غلظت مس و نیکل در طول موج‌های مختلف شبیه به هم بود. همانطور که مشاهده می‌شود همبستگی بالا، منفی و معنی‌داری بین سطوح مختلف مس و نیکل در تمام دامنه VNIR وجود دارد. مقایسه ضرایب همبستگی دو عنصر مس و نیکل با مقادیر بازتاب طیفی نشان می‌دهد که عنصر مس همبستگی قوی‌تری با باندهای طیفی نسبت به نیکل در تمام گستره مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه داراست. بالاترین ضریب همبستگی منفی برای نیکل (۰/۸۸-) در ۱۳۹۳ نانومتر (نزدیک به باند جذبی آب) واقع در NIR به‌دست آمد. همچنین سطوح مختلف غلظت مس بیشترین همبستگی را با بازتاب طیفی به ازای طول موج‌های ۱۹۵۵-۱۸۹۸ نانومتر نشان دادند. حداکثر همبستگی معنی‌دار غلظت مس با بازتاب طیفی در طول موج ۱۹۲۵ نانومتر (نزدیک به باند جذبی آب) و برابر با ۰/۹۳- به‌دست آمد. همانطور که دیده می‌شود بیشترین همبستگی معنی‌دار بین غلظت هر کدام از فلزات مس و نیکل با بازتاب‌های طیفی به ترتیب در طول موج‌های ۱۹۲۵ و ۱۳۹۳ نانومتر هستند که در حقیقت طول موج‌های نزدیک به مشخصه‌های جذبی آب می‌باشند.



شکل ۲. ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت فلزات مس و نیکل با مقادیر بازتاب طیفی خاک در طول موج‌های مختلف

ساخت و ارزیابی مدل

جدول ۳ مقادیر R^2 و RMSE و RPD حاصل از مدل‌سازی توسط رگرسیون حداقل مربعات جزئی را برای غلظت دو فلز مس و نیکل در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد. مقدار ضرایب تبیین برای مس و نیکل به ترتیب ۰/۸۲ و ۰/۹۰ و مقادیر ریشه حداقل مربعات خطا نیز به ترتیب۰/۴۶٪ و ۰/۱۲٪ می‌باشد. علاوه بر دو آماره فوق، دقت مدل تخمینگر توسط شاخص RPD نیز که اصولاً در مطالعات طیف‌سنجی استفاده می‌شود، مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نظر محققین مقادیر RPD کمتر از ۱/۴ نشان‌دهنده تخمین ضعیف، مقادیر بین ۲-۱/۴ پیش‌بینی قابل قبول و بیشتر از ۲ بیانگر توانایی بالای مدل تخمینگر می‌باشد (Chang و همکاران ۲۰۰۱). در مطالعه حاضر مقدار RPD مدل پیش‌بینی کننده PLSR برای دو عنصر مس و نیکل به ترتیب ۲/۰۴ و ۲/۸۰ محاسبه شد. مقایسه سه آماره R^2، RMSE و RPD نشان می‌دهد که مدل PLSR در پیش‌بینی غلظت نیکل نسبت به مس موفق‌تر عمل کرده است.

جدول۳. مقادیر R^2 و RMSE و RPD حاصل از مدل PLSR برای دو عنصر Cu و Ni

عنصر آلاینده	R^2	RMSE	RPD
Cu	۰/۰۰۴۶۷	۰/۸۲۵	۲/۰۴
Ni	۰/۰۰۱۲۳	۰/۹۰۵	۲/۸۰

نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان‌سنجی استفاده از طیف‌های آزمایشگاهی در دامنه مرئی، مادون قرمز نزدیک و مادون قرمز میانی در برآورد غلظت مس و نیکل در خاک‌های منطقه خوزستان که دارای کاربری‌های مختلف صنعتی، کشاورزی، نفتی و ... بودند، مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی میزان ارتباط بین مقادیر بازتاب طیفی با سطوح مختلف فلزات از ضریب همبستگی پیرسون استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داد که روش طیف‌سنجی بازتاب در دامنه VNIR دارای پتانسیل بالایی در پیش‌بینی و تخمین غلظت فلزات سنگین در خاک می‌باشد. همچنین می‌توان از این روش به همراه اطلاعات حاصل از عکس‌های هوایی برای پهنه‌بندی مقادیر مس و نیکل استفاده کرده و اقدام به ایجاد نقشه آلودگی منطقه نمود.

منابع

Hansen, E., Lassen, C., Stuer-Lauridsen, F., Kjølholt, J. 2002. Heavy Metals in Waste.

Kemper, T., Sommer, S. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. Environmental Science and Technology. 36 (12): 2742-2747.

Guerrero, C., Zornoza, R., Gomez, I., Mataix-Beneyto, J. 2010. Spiking of NIR regionalmodels using samples from targe sites: effect of model size on prediction accuracy. Geoderma, 158: 66-77.

Ben-Dor, E., Chabrillat, S., Demattê, J., Taylor, G., Hill, J., Whiting, M., Sommer, S. 2009. Using imaging spectroscopy to study soil properties. Remote Sensing of Environment, 113: S38-S55.

Winkelmann, K.H. 2005. On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil. Unpublished PhD Thesis. Brandenburg University of Technology.

Pandit, C.M., Filippelli, G.M. Li, L. 2010. Estimation of heavy-metal contamination in soil using reflectance spectroscopy and partial least-squares regression. International Journal of Remote Sensing. 31(15): 4111-4123.

Wang, J., Cui, L., Gao, W. Shi, T., Chen, Y., Gao. Y. 2014. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy. Geoderma. 216: 1-9.

Sposito, G., Lund, L.J., Chang. A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone fields soil amended with sewage sludge. 1. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal. 46: 260-264.

Viscarra Rossel, R.A. 2008. ParLeS: Software for chemometric analysis of spectroscopic data. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 90: 72-83.

Kooistra, L., Wehrens, R., Leuven, R.S.E.W., Buydens, L.M.C. 2001. Possibilities of visiblenear- infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. Analytica Chimica Acta. 446 (1-2): 97-105.

Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Hurburgh, C.R. 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. Soil Science Society of America Journal. 65: 480-490.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The capability of visible and near-infrared reflectance spectroscopy to estimate soil heavy metals concentration

Yousefi[*1], G., Homaee[2], M., Noroozi, A.A.[3]

[1] Former Ph.D Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Iran
[2] Professor., Department of Irrigation and Drainage, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Iran
[3] Associate Prof., Soil Conservation and Watershed Management Research Institute, Tehran, Iran

Abstract

Ongoing monitoring of soil contamination by heavy metals is critical for ecosystem stability and environment protection and food security. The conventional methods of determining of these soil contaminants are time-consuming and costly. Spectroscopy in the VNIR-SWIR region is a new, rapid, non-destructive, noninvasive and cost-effective method for assessment of soil heavy metals concentration by studying the spectral properties of soil constituents. The aim of this study is to assessment of spectroscopy method in estimation of Cu and Ni soil. For this purpose, 325 soil samples were collected and their spectral reflectance curves were evaluated at a range of 350-2500 nm. The results of Pearson correlation test showed that the percentage of OM had a moderate correlation with Cu concentration ($r = 0.496$, $p < 0.01$). While a relatively high correlation ($r = 0.576$, $p < 0.01$) between clay and Ni concentration was obtained. Comparison of correlation coefficients of Cu and Ni elements and spectral reflectance values indicated that Cu had a stronger correlation with spectral bands compared to Ni across the entire visible and near-infrared ranges. Three R^2, RMSE and RPD statistics were used to evaluate the performance of predictive model. The results showed that the PLSR model was more successful in predicting Ni concentrations than Cu.

Keywords: spectroscopy, heavy metals, PLSR

[*] Corresponding author, Email: golayeh.yousefi@gmail.com