

ارزیابی طیف‌سنجی مرئی و مادون قرمز نزدیک در برآورد مقادیر فلزات سنگین سرب و نیکل در خاک (مطالعه موردی: اراضی شهر ری)

رامین سمیعی فرد^{۱*} و حمیدرضا متین‌فر^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۱/۱۴)

چکیده

طیف‌سنجی بازتابندگی روشی سریع و غیرمخرب برای پیش‌بینی‌های ارزان قیمت مشخصات فیزیکوشیمیایی و بیولوژی خاک می‌باشد. روش‌های سنتی تعیین خصوصیات خاک مستلزم صرف هزینه و زمان زیادی بوده به نحوی که عموماً بهره برداران تمایل چندانی به استفاده از نتایج طیف‌سنج‌های آزمایشگاهی در مدیریت آب و خاک ندارند. طیف‌سنجی انعکاسی در محدوده طیفی ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر (VNIR)، می‌تواند به‌عنوان یک روش جایگزین مناسب برای تخمین خصوصیات خاک مورد استفاده قرار گیرد. هدف از این مطالعه، ارزیابی نتایج استفاده از طیف‌سنج آزمایشگاهی در برآورد غلظت عناصر سرب (Pb) و نیکل (Ni) در خاک‌های تحت آبیاری با آب حاصل از تصفیه لجن فاضلاب در محدوده شهر ری و در نهایت مقایسه این نتایج با نتایج حاصل از طیف‌سنج‌های دستگاه جذب اتمی می‌باشد. در این مطالعه از مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی برای برآورد غلظت فلزات سنگین در ارتباط با محتوی کربن آلی خاک استفاده شد و برای ارزیابی عملکرد این مدل از روابط محاسباتی خطای جذر میانگین مربعات استفاده گردید. در این پژوهش پس از تصحیحات طیفی مربوط به حذف باندهای جذب آب و نیز حذف طیف‌های ناکارآمد در برآورد فلزات سنگین، از طریق مشتق‌گیری ریاضیاتی از مقادیر طیفی و همچنین به‌دست آوردن طیف‌های حذف پایستار، روش‌های برآورد این عناصر مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد مقادیر برآورد شده با استفاده از طیف‌های مشتق تطابق بیشتری را با نتایج حاصل از طیف‌سنج‌های دستگاه جذب اتمی دارا می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: طیف‌سنجی انعکاسی، طیف‌سنجی جذب اتمی، فلزات سنگین، رگرسیون حداقل مربعات جزئی، مادون قرمز نزدیک و مرئی

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران، تهران

۲. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، لرستان

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: ramini.samiei@ut.ac.ir

مقدمه

امروزه آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین یکی از مشکلات رو به رشد، در سراسر جهان بوده و غلظت بیش از حد فلزات سنگین در خاک، اغلب به‌وسیله فعالیت‌های بشر، از قبیل صنایع معدنی و استخراج از سنگ معدن‌های حاوی این فلزات، سوزاندن بقایای موادی که حاوی این عناصر هستند، استفاده از کودها و مواد شیمیایی کشاورزی و غیره منتج می‌شود (۱۶). به‌طور کلی عواملی که باعث آلودگی خاک‌ها و رودخانه‌ها به فلزات سنگین می‌شوند شامل:

الف- پساب‌های حاصل از فعالیت‌های وسیع صنعتی.

ب- آزادسازی این فلزات از خاک‌های آلوده و پساب‌های کشاورزی (آفت‌کش‌ها، کودهای شیمیایی).

ج- فاضلاب‌های شهری و همین‌طور زباله (شیرابه) می‌باشند. همچنین هوا، هنگام بارندگی به‌ویژه بارندگی‌های شدید مقادیر زیادی از انواع آلوده‌کننده‌ها، نظیر گازهای ناشی از فعالیت‌های صنعتی در باران حل شده و منجر به انتقال این آلودگی‌ها به خاک و آب‌های پذیرنده می‌گردد (۱۲).

مطالعات در مورد فلزات سنگین و نقش آنها در محیط زیست نیز همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. از آنجا که فلزات سنگین خاصیت تجمع‌پذیری در بافت‌های زنده مختلف و عدم تجزیه‌پذیری و نیز مقاومت در برابر تغییرات بیولوژیکی را دارا می‌باشند لذا پس از ورود به محیط، قادرند در چرخه حیات به حرکت خود ادامه داده و به تدریج در بافت‌های چربی و زنده ذخیره گردند و موجب خطرات جدی از قبیل سمیت حاد و مزمن و اثرات سوء ژنتیکی شوند، لذا شناسایی و کنترل میزان حضور آنها در آب بسیار مهم می‌باشد (۲). از سوی دیگر، آلودگی‌های مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی از جمله مسائلی هستند که رفته رفته به نوعی تهدید جهانی برای منابع آب، خاک و هوا تبدیل شده‌اند. این آلاینده‌ها به‌طور عمده شامل عناصر N, P, As, فلزات سنگین (Pb, Zn, Cu), Cd, و Ni)، کربن آلی و پاتوژن‌ها هستند که از راه‌های گوناگونی از جمله ذرات اتمسفری، کودهای شیمیایی،

کمپوست، آب آبیاری، آهک و ضایعات صنعتی به منابع آب و خاک راه می‌یابند (۲۷). رفتار زیست محیطی فلزات سنگین در خاک و پتانسیل زیان‌زایی آنها روی سلامت انسان، به شکل موجود آنها در خاک بستگی دارد. رفتار یک عنصر در ترکیب با محلول خاک تحرک آن را تحت تأثیر قرار داده و نهایتاً زیست‌فراهمی و سمیت آن برای موجودات را تعیین خواهد کرد (۷). در دهه‌های اخیر، فعالیت‌های بشر از جمله توسعه و تکامل شهرها، رشد و تکامل صنایع، فعالیت‌های معدن‌کاری، تخلیه پساب‌های صنعتی، مصرف سوخت‌های فسیلی، تخلیه فاضلاب‌های شهری، استفاده از علف‌کش‌ها و سموم سبب گردید تا مقادیر زیادی از فلزات سنگین وارد خاک شده و باعث آلودگی آن شوند. این مسئله در کشورهای در حال توسعه بیشتر دیده می‌شود، زیرا این کشورها هزینه لازم برای تصفیه فاضلاب را نداشته و از لجن فاضلاب به‌عنوان منبعی اقتصادی در تأمین عناصر غذایی مورد نیاز گیاه استفاده می‌کنند. وجود این فلزات در خاک، باعث جذب این عناصر توسط گیاه و ورود آنها به زنجیره غذای انسان و حیوانات می‌شود (۵ و ۱۶). فلزات سنگین، آلاینده‌های متداول موجود در پساب‌های صنعتی گوناگون هستند. پساب‌های صنعتی و شهری، عمدتاً حاوی یون‌های فلزی بوده و امروزه، فلزات سنگینی مانند Pb(II), Hg(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(VI) و غیره، به دلیل اثرات سمی و کشنده‌ای که دارند به‌عنوان آلاینده‌های اصلی شناخته می‌شوند (۱۵ و ۲۰). قوانین تنظیم شده مؤکد زیست محیطی برای تخلیه این عناصر از محیط، الزام آور کاربرد و توسعه فناوری‌های مختلف، جهت خروج فلزات سنگین می‌باشد. این پساب‌ها حاوی سطوح کم تا متوسط فلزات سنگین می‌باشند که اغلب ناشی از فعالیت‌های آبکاری فلزات، صنایع معدن‌کاری، کودسازی، کارخانه‌های باتری سازی، رنگ‌سازی، داروسازی، صنایع تولید وسایل الکترونیک و بسیاری دیگر می‌باشد (۲۶).

فلزات سنگین وارد شده به محیط فقط در ارتباط با فعالیت انسان نمی‌باشند. بعضی چرخه‌های طبیعی شناخته شده حاکی از

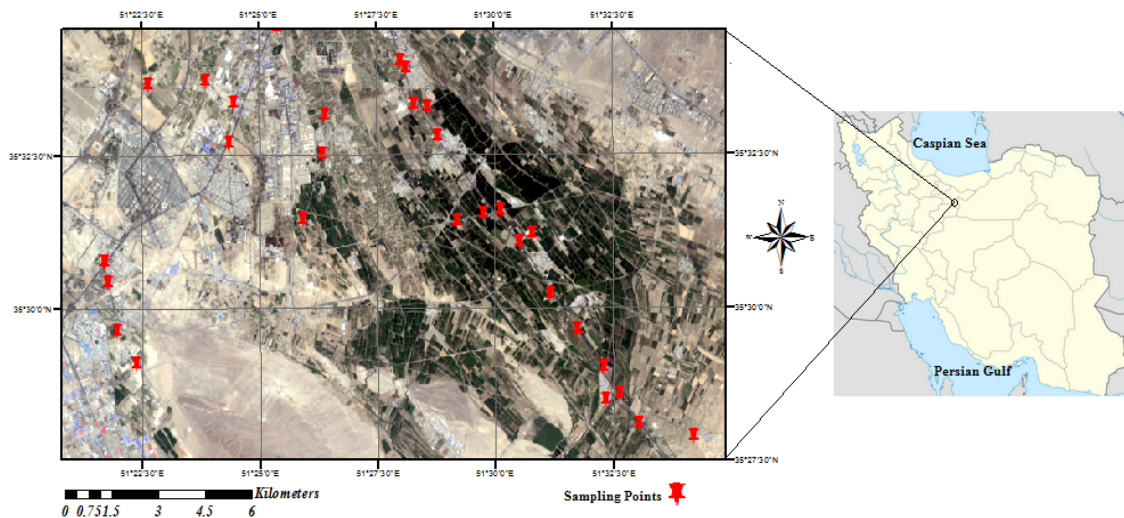
خاک‌های آلوده به این نوع آلاینده‌ها را به نهادها و سازمان‌های مربوطه ارائه کرد.

بدون شک شناسایی و مطالعه دقیق منطقه مورد مطالعه، نیازمند ارزیابی دقیق آن می‌باشد. عکس‌هایی از سطح زمین که از هواپیما و یا ماهواره اخذ گردیده‌اند، اگر با کار محدود میدانی توأم باشند، می‌توانند تصویر نسبتاً درستی از منطقه مورد مطالعه تولید کنند (۴). اساس کار سنجش از دور مبتنی بر شناخت پدیده‌های سطحی از طریق برهم‌کنش امواج الکترومغناطیسی با مواد تشکیل دهنده سطح می‌باشد. طیف‌های مرئی، مادون قرمز نزدیک و مادون قرمز با طول موج کوتاه (VNIR-SWIR)، در محدوده طیفی ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر جهت تعیین خصوصیات کیفی و بررسی ترکیبات تشکیل دهنده خاک استفاده می‌شوند (۸، ۱۹ و ۳۲). اگرچه قبلاً این باور وجود داشت که مواد غیر آلی از قبیل فلزات سنگین که در محدوده ۲۵۰۰-۴۰۰ نانومتر را نمی‌توان به صورت مستقیم در محدوده VNIR و SWIR مشخص کرد (۲۹ و ۳۲). اما برخی مطالعات اخیر، از جمله تحقیقات ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰، پیشنهاد داده‌اند که برخی فلزات سنگین از جمله سرب را می‌توان به صورت مستقیم از این طریق تشخیص داد (۳۴). مطالعات دیگر پیشنهاد داده‌اند که فلزات سنگین، تنها از روش‌های غیرمستقیم، از طریق تأثیر آنها بر ترکیبات خاک مانند مواد آلی و اکسیدهای آهن و یا کانی‌های رسی که قابلیت تشخیص در این محدوده طیفی را دارند قابل برآورد هستند (۱۰، ۲۱، ۲۴، ۲۸ و ۳۱).

هر عملیات سنجش از دور مفید و کارا، نیازمند دانش پایه‌ای و کافی از خصوصیات طیفی مواد می‌باشد. به طوری که انعکاس‌های دریافت شده، باید یکی از مشخصه‌های جذب سطحی مواد، طول موج و خصوصیات انتشار (بازتابی) این مواد باشد (۱۳ و ۲۴). تکنیک‌های سنجش از دور، تنها می‌توانند لایه نازک و رویی خاک را به کمک سنجنده‌ها نشان دهند. بنابراین، طیف‌های انعکاسی به دست آمده طی عملیات سنجش از دور، تحت تأثیر بسیاری از فاکتورهایی هستند که این فاکتورها

آن است که فلزات از سنگ‌ها به خاک و سپس به آب و تشکیل رسوبات تغییر مکان می‌دهند و در نهایت به سنگ‌ها باز می‌گردند. مقاومت و پایداری عناصر سنگین در خاک و آب نسبت به سایر آلاینده‌ها بسیار طولانی‌تر است (۱). علیرغم منابعی با وسعت زیاد، اغلب آلوده کننده‌های فلزی سرانجام به آب‌های سطحی و زیرزمینی منتهی می‌شوند. ضایعات فلزی بسیاری از فرایندهای صنعتی مایع می‌باشند که به راحتی به آب‌های طبیعی می‌رسند. علاوه بر این، مقادیر زیادی از فلزات به هوا رها شده و نهایتاً فرود می‌آیند یا به وسیله ته‌نشین شدن به سطح زمین می‌رسند. فلزاتی که به صورت ضایعات جامد می‌باشند، به وسیله صاف کردن از آب جدا می‌شوند. محلول‌های حاصل از ترکیبات فلزی سرانجام به آب‌های سطحی و زیرسطحی می‌پیوندند. بقایای کشاورزی و ضایعات معادن و فاضلاب‌های خانگی نیز در افزایش محتوای آب‌های سطحی سهم‌اند (۳). خاک‌های کشاورزی به طور مستقیم و غیرمستقیم از طریق تولید غذا بر روی سلامت عمومی تأثیر می‌گذارند، بنابراین حفاظت از این منابع و اطمینان از پایداری آنها حائز اهمیت می‌باشد. پیشرفت سریع صنعت و افزایش رهاسازی مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی به محیط زیست منجر به افزایش نگرانی‌ها در مورد پتانسیل تجمع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی شده است (۳۱). آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی ممکن است منجر به بی‌نظمی در ساختار خاک، دخالت در رشد گیاه و حتی آسیب به سلامت انسان از طریق ورود به زنجیره غذایی گردد (۱۷).

با توجه به توضیحات و موارد ذکر شده در این قسمت، اگر آلاینده‌های فلزات سنگین و نیز منابع ایجاد کننده آنها شناسایی شود، می‌توان اطلاعات جامع و کاربردی در جهت کنترل ورود و نیز تجمع این عناصر در محیط را با پیشنهاد راهکارهای مناسب برای جمع آوری منابع آلاینده (عمدتاً کارخانجات صنعتی) و احداث این کارخانه‌ها و شهرک‌های صنعتی در محل‌های مناسب‌تر، نظارت بیشتر بر روش‌های تصفیه فاضلاب و استفاده از آن در کشاورزی و در نهایت بهسازی و پالایش



شکل ۱. منطقه مورد مطالعه

تشخیص آلاینده‌های فلزات سنگین و عناصر کمیاب آلاینده در خاک می‌تواند بسیار کارآمد و مفید باشد (۱۰، ۱۴ و ۲۵). هدف از این تحقیق، برآورد میزان عناصر سنگین سرب و نیکل که در اثر فعالیت‌های صنعتی و همچنین استفاده از لجن فاضلاب شهری در خاک‌های کشاورزی تجمع پیدا کرده‌اند، با استفاده از مطالعات میدانی و اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی خصوصیات خاک، و در نهایت تلفیق با نتایج به دست آمده از دستگاه طیف‌سنج (اسپکترو رادیومتر) می‌باشد.

مواد و روش‌ها منطقه مطالعاتی

پژوهش حاضر در منطقه‌ای در جنوب کلان شهر تهران (شهر ری) به مساحت تقریبی ۱۵۱ کیلومتر مربع، با مختصات عرض شمالی (۳۹۲۴۰۱۵N - ۳۹۳۷۰۰۵N) و طول شرقی (۵۵۲۷۶۵E - ۵۳۱۴۰۵E) و با حداکثر ارتفاع ۱۴۸۰ متر از سطح دریا که شامل بافت‌های شهری، صنعتی و کشاورزی و دارای ترافیک جاده‌ای سنگین بود، انجام گرفت. میانگین بارندگی سالانه این منطقه ۱۰۰ میلی‌متر و میانگین دمای سالانه آن در حدود ۱۹ درجه سلسیوس می‌باشد. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های منطقه مورد مطالعه و همچنین

ارتباط با رطوبت، مواد آلی، ترکیبات مینرالوژیکی (کانی‌شناسی) و غلظت مواد در زمان اتخاذ داده‌ها می‌باشند (۶). طیف‌سنجی بازتابندگی یک روش سریع و غیرمخرب است که پیش‌بینی‌های ارزانی را از مشخصات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژی خاک میسر می‌سازد. این روش مبتنی بر طیف‌سنج بازتابندگی خاک در محدوده طول موج‌هایی خاص است (۱۸). از این روش‌ها برای تعیین مشخصات خاک در آزمایشگاه نیز استفاده می‌شود که ورودی مهمی برای بررسی رقومی خاک به منظور تولید نقشه‌ای خاک می‌باشد. طیف‌سنجی بازتابندگی فرصت‌های زیادی برای کشاورزان، مدیران، محققان در مدیریت کیفیت خاک مهیا می‌سازد (۲۲).

تغییرات طیفی حاصل از اختلاف در فعالیت‌های سطحی خاک، در نتیجه غنی شدن کاتیون‌ها در فاز کانی‌ها و به تبع آن تأثیر بر امواج الکترومغناطیسی طیفی فلزات سنگین که با دیگر کانی‌ها ترکیب شده‌اند، اتفاق می‌افتد (۲۴). به عبارت دیگر برای پیش‌بینی دقیق آلودگی خاک از طریق یک موج الکترومغناطیسی طیفی، لازم است درک صحیحی از رابطه بین فعالیت‌های طیفی که به صورت مستقیم اثرات چشمگیری بر روی بازتابش فلزات سنگین و عناصر کمیاب می‌گذارند، داشت (۱۹، ۲۳ و ۳۳). تحقیقات گذشته نشان داده‌اند که طیف مادون قرمز نزدیک برای

جدول ۱. مختصات جغرافیایی منطقه مورد مطالعه و نتایج آزمایشگاهی خاک‌های نقاط نمونه برداری

ردیف	مختصات	S ۳۹	O.C %	شن %	رس %	سیلت %	بافت	pH	نیکل (میلی گرم در لیتر)	سرب (میلی گرم در لیتر)
۱	۳۹۳۴۳۷۹	۰۵۳۹۸۶۵	۱/۱۴	۱۱	۳۴	۵۵	Si.C.L	۷/۶۵	۱/۰۳۱	۲۰/۷۶۱
۲	۳۹۲۶۸۷۰	۰۵۳۳۸۳۶	۱/۳۶	۱۷	۴۲	۴۱	Si.C	۷/۴۴	۲/۰۸۷	۱۸/۵۴۵
۳	۳۹۳۳۵۴۶	۰۵۳۶۸۰۵	۱/۸۴	۲۳	۴۱	۳۶	C	۷/۸۱	۲/۰۲۳	۱۷/۹۶۳
۴	۳۹۳۹۰۷۷	۰۵۴۱۳۳۱	۱/۷۶	۴۴	۳۱	۲۵	C.L	۷/۷۴	۲/۷۰۸	۲۴/۰۱۱
۵	۳۹۳۴۷۵۴	۰۵۳۶۹۲۶	۱/۷۵	۲۳	۳۷	۴۰	C.L	۷/۱۲	۳/۰۲۵	۲۸/۹۰۷
۶	۳۹۲۹۹۴۱	۰۵۳۲۸۱۱	۱/۵۸	۱۹	۳۹	۴۲	Si.C.L	۷/۲۳	۱/۵۳	۲۷/۰۲۵
۷	۳۹۲۵۰۶۶	۰۵۴۹۹۶۴	۱/۳۸	۱۸	۴۳	۳۹	Si.C	۷/۳۱	۱/۱۰۴	۲۶/۲۰۴
۸	۳۹۳۰۸۱۷	۰۵۴۶۵۲۸	۰/۶۷	۲۸	۱۹	۵۳	Si.L	۷/۵۶	۱/۷۳۵	۲۲/۰۰۹
۹	۳۹۲۹۰۰۱	۰۵۴۷۱۳۹	۱	۱۵	۴۶	۳۹	C	۷/۱۴	۱/۰۲۹	۲۸/۹۲۱
۱۰	۳۹۳۷۵۴۹	۰۵۴۳۵۷۶	۱/۱۱	۲۶	۳۷	۴۷	C.L	۷/۸۷	۰/۹۰۹	۱۰/۰۹۴
۱۱	۳۹۲۷۸۴۳	۰۵۳۳۲۱۴	۱/۶۶	۱۹	۳۹	۴۲	Si.C.L	۷/۵	۱/۰۱۶	۹/۰۶۵
۱۲	۳۹۲۴۷۱۶	۰۵۵۱۷۲۵	۱/۹۳	۲۵	۳۱	۴۴	C.L	۷/۴۱	۱/۰۲۸	۲۶/۶۵۹
۱۳	۳۹۲۶۷۹۰	۰۵۴۸۸۳۸	۱/۷۳	۳۶	۲۶	۳۸	L	۷/۴۸	۱/۵۴۳	۲۰/۵۰۶
۱۴	۳۹۳۷۳۳۷	۰۵۴۳۴۹۱	۱/۸۸	۲۰	۳۷	۴۳	Si.C.L	۷/۸۹	۳/۴۰۸	۲۷/۵۳۲
۱۵	۳۹۳۴۶۳۷	۰۵۴۳۱۶۷	۱/۰۱	۲۴	۳۳	۳۷	C.L	۷/۹۳	۲/۰۶۷	۱۲/۷۴۲
۱۶	۳۹۲۹۳۱۰	۰۵۳۲۹۱۴	۲/۲۹	۳۴	۳۸	۲۸	C.L	۷/۴۲	۳/۲۱۳	۳۴/۰۷۸
۱۷	۳۸۳۵۴۱۸	۰۵۳۶۰۲۹	۰/۷۱	۲۶	۴۵	۲۹	C	۷/۸۵	۱/۱۴۴	۱۵/۴۵۸
۱۸	۳۹۳۵۲۸۹	۰۵۳۴۱۸۴	۱/۷۶	۱۹	۳۷	۴۴	Si.C.L	۷/۵۲	۲/۰۰۵	۲۳/۲۲۵
۱۹	۳۹۳۴۶۹۱	۰۵۴۲۷۲۶	۰/۹۴	۱۹	۴۳	۳۸	C	۷/۴۷	۰/۷۸	۱۵/۳۲۸
۲۰	۳۹۲۵۸۰۲	۰۵۴۸۹۲۰	۰/۸۱	۲۸	۳۱	۴۱	C.L	۷/۵۱	۰/۸۷۶	۱۴/۸۷۹
۲۱	۳۹۳۷۹۸۸	۰۵۴۲۹۸۵	۱/۹۸	۳۸	۲۱	۴۱	L	۷/۴۴	۳/۹۴۱	۳۲/۳۶۴
۲۲	۳۹۳۱۵۰۸	۰۵۴۵۴۹۳	۲/۱۷	۳۳	۲۸	۳۹	C.L	۷/۶۱	۱/۷۴۸	۲۶/۰۴۶
۲۳	۳۹۳۵۷۹۰	۰۵۴۲۴۵۵	۱/۰۵	۱۳	۳۷	۵۰	Si.C.L	۷/۷۹	۲/۵۱۲	۱۶/۱۴۵
۲۴	۳۹۳۸۱۵۲	۰۵۴۲۰۶۶	۱/۵۴	۱۶	۳۶	۴۸	Si.C.L	۷/۶۴	۱/۴۲۶	۱۹/۴۵۷
۲۵	۳۹۳۱۲۱۷	۰۵۳۹۱۹۰	۱/۴۶	۱۵	۵۰	۳۵	C	۷/۸۸	۱/۰۳۲	۲۷/۸۹۷
۲۶	۳۹۲۹۹۴۱	۰۵۳۲۸۱۱	۰/۹۲	۳۵	۲۲	۴۳	L	۷/۷۶	۱/۴۴۴	۱۹/۹۰۲
۲۷	۳۹۳۸۳۶۳	۰۵۳۸۱۰۲	۲/۲	۲۴	۳۷	۳۹	C.L	۷/۸۳	۰/۸۷۱	۱۷/۰۱۹
۲۸	۳۹۴۰۹۴۲	۰۵۳۸۱۹۷	۱/۸	۱۵	۴۱	۴۴	Si.C	۷/۵۹	۲/۰۰۱	۲۲/۱۲
۲۹	۳۹۳۷۰۵۲	۰۵۳۸۳۴۶	۱/۸۲	۱۵	۳۹	۴۶	Si.C.L	۷/۹۱	۰/۹۹۸	۸/۰۱۳
۳۰	۳۹۳۳۲۰۶	۰۵۳۹۷۸۳	۱/۴۴	۳۹	۲۳	۳۸	L	۷/۶۳	۱/۰۰۸	۲۴/۴۵۶
۳۱	۳۹۳۱۲۰۰	۰۵۴۴۱۲۰	۱/۹۷	۲۱	۳۵	۴۴	C.L	۷/۸۴	۳/۰۴۵	۱۳/۶۷۴
۳۲	۳۹۳۶۰۰۹	۰۵۴۲۲۹۱	۱/۰۹	۲۲	۴۳	۳۵	C	۷/۴۹	۱/۹۵۱	۲۵/۸۷۲
۳۳	۳۹۳۱۴۱۴	۰۵۴۴۹۶۳	۲/۰۲	۲۲	۳۰	۴۸	C.L	۷/۶۶	۲/۰۷۹	۲۷/۸۹۴
۳۴	۳۹۳۰۵۶۵	۰۵۴۶۱۲۴	۱/۱۱	۱۸	۴۱	۴۱	Si.C	۷/۸۱	۱/۲۷۴	۱۸/۷۶۱
۳۵	۳۹۲۷۹۲۱	۰۵۴۷۹۸۹	۱/۱۲	۲۴	۴۲	۳۴	C	۷/۹۵	۱/۱۱۵	۱۱/۳۹۸
۳۶	۳۹۲۵۹۷۰	۰۵۴۹۳۴۷	۱/۸۸	۲۷	۳۴	۳۹	C.L	۷/۷۱	۰/۹۳۷	۲۲/۹۳۶

موسسه تحقیقات خاک و آب کشور طبق سیستم رده‌بندی آمریکایی (USSD) عموماً از نوع آنتی‌سول‌ها و گروه بزرگ

مختصات جغرافیایی آنها در جدول (۱)، آورده شده است. رده خاک‌های مورد بررسی، با توجه به مطالعات انجام شده توسط

توری اورنت می‌باشد که در واقع آنتی‌سول‌های مناطق خشک با رژیم رطوبتی آریدیک یا توریک هستند. این خاک‌ها عمدتاً واکنش خنثی و یا قلیایی دارند و بسیاری از آنها آهکی می‌باشند.

تعیین میزان عناصر سنگین با استفاده از دستگاه جذب اتمی

از منطقه مورد مطالعه، مجموعاً از ۳۲۴ نمونه خاک، از نواحی که به علت آبیاری با آب حاصل از تصفیه فاضلاب شهری که این آب‌ها حاوی غلظت‌های بالایی از فلزات سنگین می‌باشند و بیشترین احتمال آلودگی به این عناصر وجود داشت، از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متر (متوسط ۱۰ سانتی‌متر سطحی)، تهیه و پس از انتقال به آزمایشگاه و آماده‌سازی‌های اولیه، بافت و ماده آلی موجود در آنها طیف‌سنج و تعیین شد. نمونه برداری‌های مربوطه به روش اختلاط دستی انجام پذیرفت. به این گونه که مناطق با ابعاد 30×30 متر انتخاب و به ۹ منطقه با ابعاد 10×10 متر تقسیم شدند و از هر کدام از این مناطق ۹ گانه یک نمونه برداشته شد و پس از مخلوط کردن کامل نمونه‌های برداشته شده به روش دستی، در منطقه 10×10 متر مرکزی این مناطق ۹ گانه، مختصات مربوطه با دستگاه GPS یادداشت و سپس نمونه نهایی برای انجام آزمایشات مربوطه آماده گردید که با این روش جمعاً ۳۶ نمونه به آزمایشگاه منتقل شد. پس از این مرحله نمونه‌های خاک برای طیف‌سنج غلظت عناصر سنگین سرب (Pb) و نیکل (Ni) به روش جذب اتمی به آزمایشگاه شیمی خاک دانشگاه تهران منتقل شدند. پس از آسیاب کردن، نمونه‌های خاک در اسید نیتریک ۴ نرمال تیمار شدند (۹)، و با عبور دادن این سوسپانسیون‌ها از کاغذ صافی، به درون ظرف‌های پلی اتیلنی که قبلاً استفاده نشده بود، ریخته شدند تا با انجام رقیق‌سازی‌های لازم، قابل قرائت برای دستگاه جذب اتمی باشند. نتایج آزمایشات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های مذکور در جدول (۱)، نشان داده شده است. بدین علت غلظت فلزات سنگین موجود در نمونه خاک‌های مورد آزمایش با استفاده از دستگاه جذب اتمی طیف‌سنج شد تا بتوان داده‌های

مربوط به این روش را با نتایج برآوردهای حاصل از طیف‌سنجی به‌عنوان مرجع مقایسه به کار گرفت. لازم به ذکر است که دقت و صحت قرائت‌های جذب اتمی در آزمایشگاه مربوطه با استفاده از محلول‌های استاندارد هر کدام از عناصر سنگین مورد مطالعه با خطای بسیار کم و دقت بالا بررسی و نهایتاً غلظت‌های حاصله از دستگاه جذب اتمی به‌عنوان پایه مطالعات انتخاب گردید.

طیف‌سنجی‌های آزمایشگاهی

پس از انجام تجزیه و تحلیل‌های یاد شده، نمونه‌های باقیمانده جهت تجزیه و تحلیل‌های طیف‌سنجی به دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی منتقل شدند و در آنجا، طیف‌های هر کدام از نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن با استفاده از دستگاه طیف‌سنج، در فواصل 10 نانومتر و از طول موج‌های 349 تا 2510 نانومتری برداشت شدند. نحوه برداشت طیف خاک‌های مورد مطالعه به این گونه بود که منبع نوری طیف‌سنج در فاصله 50 سانتی‌متری، با زاویه 90 درجه و با چهار بار تکرار طیف‌سنجی برای افزایش دقت انجام کار از هر کدام از نمونه‌ها با فاصله 4 تا 10 میلی‌متری قرائت شد. پس از انجام این قسمت از پژوهش، برای هر نمونه خاک، ۴ طیف به دست آمد که برای ادامه انجام پژوهش، می‌بایست از آنها میانگین‌گیری صورت گیرد تا طیف‌های نهایی که در تجزیه و تحلیل‌ها به کار گرفته می‌شوند، بیشترین دقت را داشته باشد. با انجام این بخش از تجزیه و تحلیل‌ها، طیف‌های میانگین گرفته شده به نرم‌افزار ENVI 4.8 معرفی شدند تا طیف‌های حذف پایستار نمونه‌ها برای انجام مراحل بعدی آزمایش به دست آید. پس از انجام این کار با استفاده از گراف‌های حاصل از طیف‌های حذف پایستار باندهای جذبی آب را که شامل فواصل $1000-950$ ، $1440-1350$ و $2100-1850$ نانومتر می‌شد، حذف شد تا طیف‌های نهایی برای انجام تجزیه و تحلیل‌های محتوی خاک مورد بررسی قرار گیرند. به موازات معرفی طیف‌ها، به نرم‌افزار ENVI 4.8، از طیف‌های میانگین‌گیری

اعتبارسنجی داده‌ها

در این مطالعه برای ارزیابی عملکرد مدل از روابط محاسباتی خطای جذر میانگین مربعات (RMSE) استفاده شد. معیار این روش بر پایه مقایسه بین مقادیر پیش‌بینی شده و مشاهده شده متغیرهای وابسته استوار است. رابطه متداول جهت انجام این نوع اعتبارسنجی به صورت معادله (۴) تعریف می‌شود.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y^{(pre)} - Y^{(obs)})^2}{n}} \quad (4)$$

در این رابطه n برابر تعداد نمونه‌ها و مقادیر $Y^{(obs)}$ و $Y^{(pre)}$ به ترتیب مقادیر پیش‌بینی شده و طیف‌سنج شده (مشاهده شده) متغیرهای وابسته هستند. از طرف دیگر R^2 بهترین ارتباط بین مقادیر پیش‌بینی شده و طیف‌سنج شده از طریق معادله (۵) نشان می‌دهد.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (5)$$

$$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (Y^{(pre)} - Y^{(obs)})^2$$

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (Y^{(obs)} - \bar{Y})^2$$

که در آن SS_{res} و SS_{tot} به ترتیب مجموع خطای کل و مجموع خطای رگرسیون و \bar{Y} میانگین مقادیر مشاهده شده می‌باشد (۱۱). همچنین در این پژوهش، برای برآورد و تجزیه و تحلیل نتایج آزمایش از نرم‌افزاری آماری (MATLAB) استفاده می‌شود.

نتایج و بحث

همان‌طور که گفته شد هدف از این مطالعه، ارزیابی نتایج استفاده از طیف‌های آزمایشگاهی جهت برآورد عناصر سنگین سرب (Pb) و نیکل (Ni) موجود در خاک می‌باشد. جهت انجام این برآوردها، از آنالیز ضریب همبستگی جزئی و ضریب همبستگی پیرسون استفاده شده است. در بخش اول آنالیز اولیه ضریب همبستگی پیرسون به منظور انتخاب باندهای مناسب در محیط SPSS صورت پذیرفت. باتوجه به تعداد ۳۶ نمونه و تعداد زیاد باندهای طیف آزمایشگاهی، استفاده از مدل PLSR امکان‌پذیر بوده و مدل‌های رگرسیون خطی به دلیل عملکرد یک

شده که باندهای جذب آب آنها حذف شده بود، مشتق گرفته شد تا مشخص شود طیف به دست آمده از طیف‌های منحنی حذف پایستار دقت بیشتری در برآورد فلزات مورد مطالعه دارد یا طیف‌های حاصل از مشتق مرتبه اول مقادیر طیفی اولیه. در نتیجه برآوردهای مستقیم و غیرمستقیم صورت گرفته، یک بار با استفاده از طیف‌های منحنی حذف پایستار و یک بار نیز با استفاده از طیف‌های مشتق گرفته شده انجام شد که نتایج مربوط به هر کدام از این تجزیه و تحلیل‌ها در ادامه آورده شده است.

مدل حداقل مربعات جزئی (PLSR)

مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی، یک روش ساده برای تحلیل حداقل مربعات جزئی در علوم مختلف می‌باشد. این روش برای برقراری ارتباط بین ماتریس داده‌های X و Y با استفاده از یک مدل چند متغیره خطی استفاده می‌شود. همچنین این روش بهتر از مدل‌های رگرسیونی دیگر عمل می‌نماید. مزیت مدل PLSR توانایی آن در تجزیه و تحلیل داده‌های پیچیده و حتی متغیرهای ناقص ماتریس‌های X و Y می‌باشد. یکی دیگر از مزایای قابل توصیف روش PLSR بهبود دقت پارامترهای حاصل از برآوردهای این مدل با افزایش تعداد متغیرهای وابسته می‌باشد.

$$Y = X \cdot b + E \quad (1)$$

که در آن Y: متغیر برآورد شده (در رگرسیون PLSR) در شکل ماتریس با ابعاد (متغیر $1 \times Y$)، X: متغیر مستقل پیش‌گویی کننده با ابعاد طول موج \times بازتابندگی می‌باشد. ضمناً b ماتریسی شامل ضرایب رگرسیون و E ماتریسی از خطاهای باقی‌مانده است.

$$X_{nk} = \sum_{\alpha=1}^f t_{n\alpha} \cdot p_{\alpha k} + E_{nk} \quad (2)$$

$$Y_{mk} = \sum_{\alpha=1}^f u_{m\alpha} \cdot q_{\alpha k} + F_{mk} \quad (3)$$

که در آن t و u بردارهای امتیاز، p و q بردارهای اختیاری (کمکی) و E و F ماتریکس‌های باقیمانده و f تعداد فاکتورهاست (۳۰).

جدول ۲. همبستگی بین کربن آلی و عناصر سنگین مورد مطالعه

Pb	Ni	O.C	
۰/۳۶۸*	۰/۴۰۷*	۱	Pearson Correlation
۰/۰۲۷	۰/۰۱۴	-	Sig. (۲-tailed)
۳۶	۳۶	۳۶	N

*معنی داری در سطح ۵ درصد

پژوهش از طیف‌های مربوط به کربن آلی خاک در برآورد فلزات سنگین مورد مطالعه استفاده گردید.

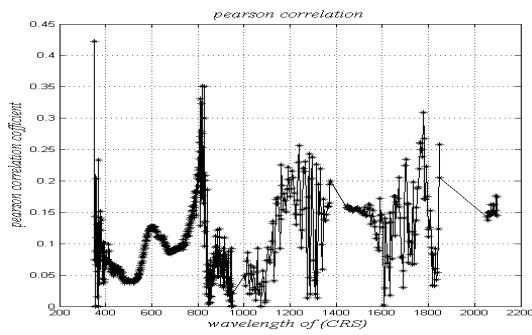
به یک معادلات کمترین مربعات و زمان بالای پیاده‌سازی، مدل‌های غیرخطی استفاده نمی‌شوند.

بررسی پتانسیل باندهای طیف آزمایشگاهی با وابستگی بالا در برآورد کربن آلی خاک

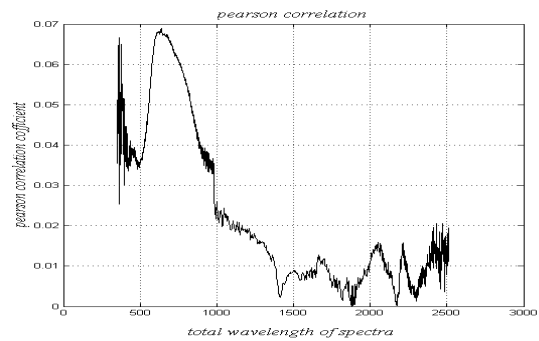
با توجه به جذب شدید پدیده آب در منحنی طیفی و به‌منظور افزایش دقت برآوردها، مناطق جذبی آب، از منحنی‌های طیفی مشتق و حذف پایستار حذف شده است. ژانگ و همکاران پیشنهاد دادند محدوده‌های طیفی ۹۰۰-۸۴۰ و نیز ۲۵۰۰-۲۳۰۰ نانومتر به دلیل موج‌های ضعیف ارزش کمی در برآورد محتوی کربن آلی خاک دارند (۳۴). از طرفی پانددیت و همکاران در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۰ انجام برای به‌دست آوردن روش تعیین محتوی سرب خاک با استفاده از داده‌های ابرطیفی انجام دادند، محدوده‌های طیفی با مرکزیت ۱۴۰۰ و ۱۹۰۰ نانومتر به‌عنوان باندهای جذب آب، حذف نمودند (۲۱). به‌عنوان آنالیز اولیه، ضریب همبستگی پیرسون بین طیف‌های آزمایشگاهی و مقدار کربن آلی موجود در نمونه‌های خاک تعیین شد به این صورت که ابتدا این ضرایب همبستگی بین طیف‌های منحنی حذف پایستار و مقدار کربن آلی ۳۶ نمونه خاک تعیین شد که نتایج آن نشان داده شده است (شکل ۲-ب). سپس در مرحله بعد، ضرایب همبستگی بین طیف‌های مشتق گرفته شده و کربن آلی خاک مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در (شکل ۲-ج) آورده شده است. مقدار ضریب همبستگی برای هر دو نوع طیف نشان می‌دهد که طیف‌های مشتق گرفته شده همبستگی بیشتری با کربن آلی خاک دارند و انتظار می‌رود که طیف مشتق کارایی بیشتری در برآورد غلظت فلزات سنگین داشته باشد.

برآورد عناصر سنگین با استفاده از تجزیه و تحلیل‌های طیفی و کربن آلی خاک

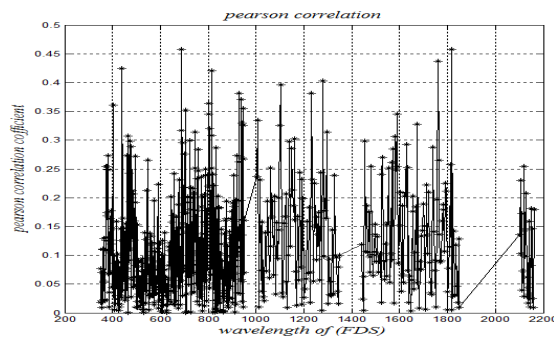
در جدول (۲) همبستگی بین کربن آلی خاک با عناصر فلزی سرب (Pb) و نیکل (Ni) نشان داده شده است. لینوسوآرز و همکاران در سال ۲۰۰۸ پی بردند که میزان مواد آلی خاک همبستگی خطی بین انعکاس طیفی و ترکیب شیمیایی خاک به خصوص در محدوده ۲۲۰۰-۱۰۰۰ نانومتر را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در حالی که لی و همکاران دریافتند که شاخص انعکاس خاک به طرز قابل توجهی تحت تأثیر دانه‌بندی خاک قرار دارد. گلیسون و همکاران در سال ۲۰۰۶ با مطالعه بر روی مناطق کشاورزی در شرق آلمان با استفاده از داده‌های فراطیفی سنجنده HYMAP دو متغیر بافت خاک و میزان مواد آلی خاک که از متغیرهای اصلی برای کاربری کشاورزی است را به‌طور همزمان مورد تحلیل قرار دادند و توانستند نقشه نسبتاً دقیقی از میزان مواد آلی خاک به‌دست آورند (۱۳). اکثر مطالعات قبلی نشان داده‌اند که طیف‌سنجی انعکاسی در محدوده‌های مادون قرمز و مرئی برای تشخیص مقادیر فلزات سنگین مفید هستند (۱۴). اگرچه ارزیابی کمی اجزای خاک از این طریق مشکلات زیادی داشته و همیشه مورد بحث بوده، با این حال برخی دانشمندان روش‌های ترکیب طیفی اجزای خاک را در تعیین و تشخیص غلظت فلزات سنگین پیشنهاد داده‌اند به این صورت که مثلاً در تشخیص غلظت فلزات سنگین از طیف‌های کربن آلی خاک استفاده شود و پژوهش‌های ایشان در این زمینه نتایج قابل قبولی را ارائه داده‌اند (۶ و ۱۴). به همین خاطر در این



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۲. همبستگی کربن آلی تمامی طیف‌ها: (الف) محور Xها نشان‌دهنده تمامی طول موج‌های بین ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر قرائت شده با استفاده با دستگاه طیف سنج و محور Yها ضریب همبستگی بین غلظت عناصر مورد مطالعه و طیف‌های قرائت شده می‌باشد، (ب) طیف منحنی حذف پایستار پس از حذف باندهای جذب آب و (ج) طیف‌های مشتق پس از حذف باندهای جذب آب

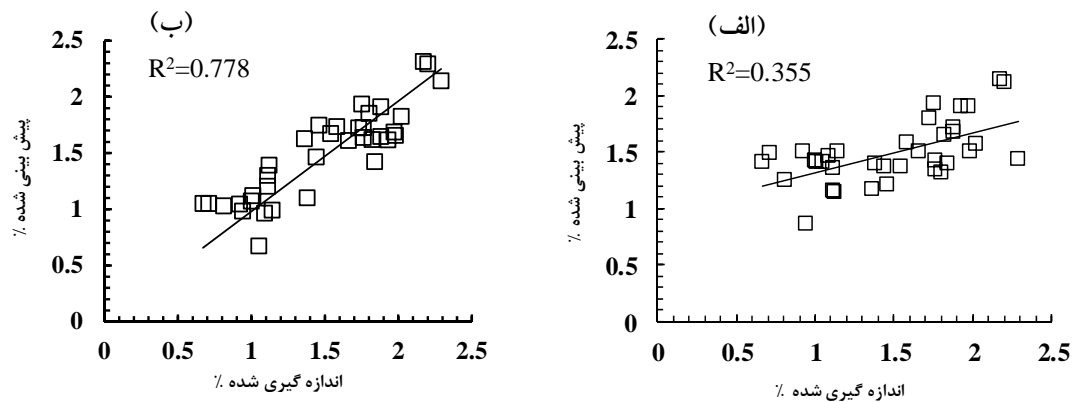
جدول ۳. مقایسه کارایی طیف‌های منحنی حذف پایستار و طیف‌های مشتق گرفته شده در برآورد کربن

طیف	تعداد باند مؤثر	فاکتور بهینه	R ²	RMSE (میلی‌گرم در لیتر)
Continuum removal	۱۲	۸	۰/۳۵	۰/۳۶
DIFF	۲۶	۱۸	۰/۸۷	۰/۱۶

*طیف DIFF طیف‌های مشتق گرفته شده از کل طیف‌های آزمایشگاهی پس از حذف باندهای جذب آب می‌باشد

چرا که این طیف‌ها باندهای مؤثر و به دنبال آن باندهای بهینه بیشتری را برای برآورد کربن آلی در اختیار ما قرار می‌دهند و نتایج مربوط به R² و همچنین RMSE حاصل از آن در جدول (۳)، به روشنی این ادعا را اثبات می‌کنند. یکی از مشکلات عمده استفاده از مدل کمترین مربعات جزیی، انتخاب تعداد فاکتور مناسب می‌باشد. فاکتورهای این مدل براساس آنالیز مولفه‌های اصلی تعیین شده بنابراین فاکتورهای ابتدایی دارای بیشترین اطلاعات می‌باشند. یکی از معیارهای انتخاب تعداد

فاکتور مناسب میزان تغییرات کم RMSE داده‌های آنالیز شده می‌باشد. در این بخش تعداد فاکتور با تغییرات خطا ناچیز، به‌عنوان فاکتور بهینه انتخاب می‌شود (شکل ۲ و جدول ۳). همچنین تعداد فاکتور بهینه از آنالیز باقیمانده‌ها تعیین می‌گردد. در صورتی که نمودار پراکنندگی خطای نمونه‌ها نسبت به احتمال فراوانی تجمعی، تشکیل یک خط مستقیم بدهد نشان می‌دهد خطاها از تابع توزیع نرمال که فرض اساسی حل مدل‌ها است، تبعیت می‌کنند. همان‌طور که در شکل (۲)، نشان داده



شکل ۳. مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده کربن آلی خاک (توسط الف) طیف منحنی حذف پایستار و (ب) طیف مشتق با مقادیر واقعی کربن آلی

جدول ۴. معرفی رابطه ریاضی برای پیش‌بینی عناصر سنگین با استفاده از کربن آلی و طیف‌های مشتق

طیف مشتق		رابطه ریاضی	طیف منحنی پایستار	
R ²	RMSE (میلی‌گرم در لیتر)		RMSE (میلی‌گرم در لیتر)	R ²
۰/۸۴	۰/۱۲	$Ni = (0.698 * (O.C)) + 0.646$	۰/۲۳	۰/۸۳
۰/۹۲	۱/۰۶	$Pb = (5.367 * (O.C)) + 13.02$	۱/۰۹	۰/۹۲

داده‌ها. نحوه پراکنش کربن آلی برآورد شده در مقایسه با مقادیر طیف‌سنج شده این مواد در شکل (۳) (الف و ب) نشان داده شده است. از سوی دیگر یکی از اهداف این پژوهش معرفی یک رابطه بهینه شده با دقت بالا جهت برآورد عناصر فلزی سنگین از طریق کربن آلی خاک بود که نتایج آن در جدول (۳)، برای برآورد عناصر مورد مطالعه، با استفاده از مشتق طیف‌های آزمایشگاهی و طیف‌های منحنی حذف پایستار آورده شده است. با توجه به آنالیز اولیه ضریب همبستگی پیرسون برای باندهای طیف آزمایشگاهی، باندهای حاصل از طیف‌های مشتق گرفته شده نتایج قابل قبولی را برای برآورد کربن آلی موجود در خاک از خود نشان دادند. همچنین مدل PLSR جهت برآورد مقدار کربن آلی خاک به واسطه طیف آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده از نمونه‌ها موفق عمل نمود (شکل ۳).

حال با در دست داشتن روابط موجود در جدول (۴)، و نیز مقادیر واقعی کربن آلی خاک‌های مورد آزمایش که در آزمایشگاه طیف‌سنج شده است، می‌توان غلظت هر کدام از عناصر سنگین را برآورد نمود. این برآوردها برای هر کدام از

شده است، ضریب همبستگی پیرسون بین طیف‌های آزمایشگاهی و کربن آلی نتایج خوبی را ارائه نداده‌اند، اما زمانی که از این طیف‌های آزمایشگاهی مشتق گرفته شده و یا وارد محیط حذف پایستار شده‌اند ضریب همبستگی خوبی را جهت برآورد کربن آلی خاک‌های مورد مطالعه نشان داده‌اند. نتایج حاصل از این تجزیه و تحلیل‌ها در جدول (۳) ارائه شده که نشان‌دهنده مقدار خطای کمتر و R² بیشتر برای برآورد کربن آلی با استفاده از مشتق حاصل از طیف‌های آزمایشگاهی پس از حذف باندهای جذبی آب، در مقایسه با طیف‌های حاصل از منحنی حذف پایستار می‌باشد.

کربن آلی پیش‌بینی شده با استفاده از مدل حداقل مربعات جزعی PLSR

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مشتق طیف‌های آزمایشگاهی در مقایسه با طیف‌های منحنی حذف پایستار، همبستگی و دقت بیشتری در برآورد کربن آلی خاک را از خود نشان دادند و در برآورد با مقادیر واقعی طیف‌سنج شده در آزمایشگاه شباهت بیشتری را از خود بروز

جدول ۵. مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده نیکل (Ni)

شماره نمونه	درصد O.C	(الف)	(ب)	(ج)	شماره نمونه	درصد O.C	(الف)	(ب)	(ج)
۱	۱/۱۴	۱/۰۳	۲/۸۴	۱/۳۳	۱۹	۰/۹۴	۰/۷۸	۲/۲۱	۱/۳۳
۲	۱/۳۶	۲/۰۸	۲/۵۱	۱/۷۸	۲۰	۰/۸۱	۰/۸۷	۲/۵۹	۱/۳۶
۳	۱/۸۴	۲/۰۲	۲/۷۴	۱/۶۴	۲۱	۱/۹۸	۳/۱۵	۲/۸۵	۱/۸۰
۴	۱/۷۶	۲/۷۰	۲/۶۹	۱/۷۸	۲۲	۲/۱۷	۱/۷۵	۳/۴۹	۲/۲۶
۵	۱/۷۵	۳/۰۲	۳/۲۷	۱/۹۹	۲۳	۱/۰۵	۲/۵۱	۲/۷۵	۱/۱۱
۶	۱/۵۸	۱/۵۳	۲/۹۲	۱/۸۵	۲۴	۱/۵۴	۱/۴۲۶	۲/۷۲	۱/۸۱
۷	۱/۳۸	۱/۱۰	۲/۷۴	۱/۴۱	۲۵	۱/۴۶	۱/۰۳	۲/۵۵	۱/۸۷
۸	۰/۶۷	۱/۷۳	۲/۷۵	۱/۳۸	۲۶	۰/۹۲	۱/۴۴	۲/۸۵	۱/۳۷
۹	۱	۱/۰۲	۲/۷۷	۱/۳۹	۲۷	۲/۲	۰/۸۷	۳/۴۶	۲/۲۴
۱۰	۱/۱۱	۰/۹۰	۲/۵۰	۱/۵۵	۲۸	۱/۸	۲/۰۰	۲/۶۶	۱/۹۴
۱۱	۱/۶۶	۱/۰۱	۲/۸۴	۱/۷۷	۲۹	۱/۸۲	۰/۹۹	۲/۹۹	۱/۷۷
۱۲	۱/۹۳	۱/۰۲	۳/۲۵	۱/۷۷	۳۰	۱/۴۴	۲/۰۱	۲/۷۲	۱/۶۶
۱۳	۱/۷۳	۱/۵۴	۳/۱۳	۱/۸۵	۳۱	۱/۹۷	۳/۰۴	۳/۲۴	۱/۸۲
۱۴	۱/۸۸	۳/۴۰	۳/۰۲	۱/۸۰	۳۲	۱/۰۹	۱/۹۵	۲/۸۱	۱/۳۲
۱۵	۱/۰۱	۲/۰۶	۲/۷۵	۱/۴۳	۳۳	۲/۰۲	۲/۰۸	۲/۹۱	۱/۹۲
۱۶	۲/۲۹	۳/۲۱	۲/۷۷	۲/۱۴	۳۴	۱/۱۱	۱/۲۷	۲/۷۰	۱/۴۸
۱۷	۰/۷۱	۱/۱۴	۲/۸۳	۱/۳۸	۳۵	۱/۱۲	۱/۱۱	۲/۴۸	۱/۶۱
۱۸	۱/۷۶	۲/۰۰	۲/۷۷	۱/۸۵	۳۶	۱/۸۸	۰/۹۴	۳/۰۶	۱/۹۸

(الف) مقدار اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم در لیتر)، (ب) مقدار برآورد شده با استفاده از طیف منحنی پایستار

(میلی‌گرم در لیتر)، (ج) مقدار برآورد شده با استفاده از طیف مشتق (میلی‌گرم در لیتر)

جدول ۶. مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده نیکل (Pb)

شماره نمونه	درصد O.C	(الف)	(ب)	(ج)	شماره نمونه	درصد O.C	(الف)	(ب)	(ج)
۱	۱/۱۴	۲۰/۷۶	۲۱/۰۸	۱۸/۳۵	۱۹	۰/۹۴	۱۵/۳۳	۱۷/۶۹	۱۸/۳۰
۲	۱/۳۶	۱۸/۵۵	۱۹/۲۸	۲۱/۷۶	۲۰	۰/۸۱	۱۴/۹۰	۱۹/۷۱	۱۸/۵۴
۳	۱/۸۴	۱۷/۹۶	۲۰/۵۵	۲۰/۶۶	۲۱	۱/۹۸	۳۲/۳۶	۲۱/۰۸	۲۱/۹۱
۴	۱/۷۶	۲۴/۰۱	۲۰/۲۶	۲۱/۸۱	۲۲	۲/۱۷	۲۶/۰۵	۲۴/۵۵	۲۵/۴۴
۵	۱/۷۵	۲۸/۹۱	۲۳/۳۷	۲۳/۴۱	۲۳	۱/۰۵	۱۶/۱۵	۲۰/۵۷	۱۶/۶۳
۶	۱/۵۸	۲۷/۰۳	۲۱/۵۰	۲۲/۳۲	۲۴	۱/۵۴	۱۹/۴۶	۲۰/۳۹	۲۲/۰۱
۷	۱/۳۸	۲۶/۲۰	۲۰/۵۱	۱۸/۹۴	۲۵	۱/۴۶	۲۷/۹۰	۱۹/۵۳	۲۲/۴۰
۸	۰/۶۷	۲۲/۰۱	۲۰/۶۱	۱۸/۶۶	۲۶	۰/۹۲	۱۹/۹۰	۲۱/۱۰	۱۸/۶۳
۹	۱	۲۸/۹۲	۲۰/۶۹	۱۸/۷۸	۲۷	۲/۲	۱۷/۰۲	۲۴/۳۸	۲۵/۳۳
۱۰	۱/۱۱	۱۰/۰۹	۱۹/۲۴	۱۹/۹۹	۲۸	۱/۸	۲۲/۱۲	۲۰/۰۷	۲۲/۹۷
۱۱	۱/۶۶	۹/۰۶۵	۲۱/۰۷	۲۱/۶۶	۲۹	۱/۸۲	۸/۰۱۳	۲۱/۸۷	۲۱/۷۱
۱۲	۱/۹۳	۲۶/۶۶	۲۳/۲۷	۲۱/۷۰	۳۰	۱/۴۴	۲۴/۴۶	۲۰/۳۹	۲۰/۸۸
۱۳	۱/۷۳	۲۰/۵۱	۲۲/۶۴	۲۲/۲۷	۳۱	۱/۹۷	۱۳/۶۷	۲۳/۲۳	۲۲/۰۷
۱۴	۱/۸۸	۲۷/۵۳	۲۲/۰۶	۲۱/۸۶	۳۲	۱/۰۹	۲۵/۸۷	۲۰/۹۱	۱۸/۲۰
۱۵	۱/۰۱	۱۲/۷۴	۲۰/۶۱	۱۹/۰۳	۳۳	۲/۰۲	۲۷/۸۹	۲۱/۴۳	۲۲/۸۲
۱۶	۲/۲۹	۳۴/۰۸	۲۰/۷۲	۲۴/۵۱	۳۴	۱/۱۱	۱۸/۷۶	۲۰/۳۰	۱۹/۴۸
۱۷	۰/۷۱	۱۵/۴۶	۲۱/۰۱	۱۸/۶۶	۳۵	۱/۱۲	۱۱/۳۹	۱۹/۱۴	۲۰/۴۹
۱۸	۱/۷۶	۲۳/۲۳	۲۰/۶۸	۲۲/۲۹	۳۶	۱/۸۸	۲۲/۹۴	۲۲/۲۴	۲۳/۲۸

(الف) مقدار اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم در لیتر)، (ب) مقدار برآورد شده با استفاده از طیف منحنی پایستار (میلی‌گرم در

لیتر)، (ج) مقدار برآورد شده با استفاده از طیف مشتق (میلی‌گرم در لیتر)

می‌توانند جهت تعیین غلظت فلزات سنگین، از طریق ایجاد همبستگی معنی‌دار بین این اجزا و غلظت‌های فلزات سنگین در محدوده‌های طیفی مادون قرمز نزدیک و کوتاه، نتایج بسیار خوبی را به ارمغان بیاورند. البته باید خاطر نشان نمود که در همه مطالعات انجام شده از جمله پژوهش حاضر، از همه طول موج‌های انعکاسی گفته شده نباید در برآوردها استفاده کرد. چرا که محدوده‌های طیفی جذب آب و همچنین محدوده‌های با امواج ناکارآمد نتایج صحیحی را در تشخیص و تعیین فلزات سنگین به دست نمی‌دهند. یافته‌های پژوهش حاضر با یافته‌های بسیاری از دانشمندان از جمله نتایج پژوهش المالکی و همکاران که در سال ۲۰۱۲ برای تعیین مقدار سرب در ارتباط با ماده آلی خاک با استفاده از داده‌های طیف‌سنجی در محدوده‌های مادون قرمز نزدیک و مادون قرمز کوتاه انجام شد، و همچنین با یافته‌های مطالعات کمپر و سامر (۲۰۰۳)، که در ارتباط با برآورد غلظت و آلودگی فلزات سنگین انجام پذیرفت، همخوانی بسیاری دارد.

عناصر نیکل (Ni) و سرب (Pb) در جداول (۵) و (۶) آورده شده و با مقادیر واقعی حاصل از طیف‌سنج با استفاده از دستگاه جذب اتمی مقایسه شده‌اند. همان‌طور که نتایج موجود در جدول (۴) نیز نشان می‌دهند، مشتق طیف‌های به دست آمده، دقت و کارایی بیشتری را در تشخیص عناصر سنگین مورد آزمایش داشته‌اند.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که انعکاس‌های طیفی مادون قرمز نزدیک و مادون قرمز کوتاه در محدوده ۲۵۰۰-۴۰۰ نانومتر، می‌تواند اطلاعات ارزشمندی را در ارتباط با محتوی فلزات سنگین سرب و نیکل فراهم آورد. بنابراین طیف‌سنجی انعکاسی، توانایی بالایی در ارائه یک روش سریع و کم هزینه در استخراج نقشه آلودگی خاک دارد. اگرچه بعضی مطالعات نشان داده‌اند که طیف‌های انعکاسی بین فلزات سنگین و اجزای خاک از قبیل ماده آلی، اکسیدهای آهن و کانی‌های رسی

منابع مورد استفاده

- انصاری، م. ۱۳۸۵. بررسی وضعیت آلودگی رسوبات رودخانه کارون با عناصر سنگین آلاینده حذفاصل بند قیر تا جنوب اهواز. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات منطقه ۶ اهواز.
- بذرافشان، ا.، ب. امین نژاد، ح. حاجی پور فرد. ۱۳۸۵. بررسی فلزات سنگین در آب. بانک مقالات اشراق. ۲: ۳۸-۳۴.
- عرفان منش، م. و افیونی، م. ۱۳۸۵. آلودگی محیط زیست (آب، خاک و هوا) نشر ارکان، اصفهان، ص ۳۱۸.
- مخدوم، مجید. ۱۳۸۱. شالوده آمایش سرزمین، تهران، انتشارات دانشگاه تهران.
- Adriano, D. C. 2001. Trace elements in terrestrial environments, biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. PP: 78-79. second edition. Springer, New York.
- Al Malikia, A., G. Owensa. and D. Bruce. 2012. Capabilities of remote sensing hyper spectral images for the detection of lead contamination: A review. ISPRS Ann. Ph, RS & Spat. Info. Sci. I-7: 55-60.
- Bacon, J. R. and C. M. Davidson. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst. 133: 25-46.
- Ben-Dor, E., D. Chabrillat, H. Taylor and S. Whiting. 2009. Using imaging spectroscopy to study soil properties. Remote Sens. Environ. 113: S38-S55.
- Carter, M. R. and E. G. Gregorich. 2007. Soil sampling and methods of analysis. pp: 102. Taylor & Francis Group.
- Choe, M., S. D. W. Ruitenbeek. and K-W. Kim. 2008. Mapping of heavy metal pollution in stream sediments using combined geochemistry, field spectroscopy, and hyperspectral remote sensing: A case study of the Rodalquilar mining area, SE Spain. Remote Sens. Environ. 112: 3222-3233.
- Farifteh, J., F. Van der Meer, C. Atzberger and E. J. M. Carranza. 2007. Quantitative analysis of salt-affected soil reflectance spectra: A comparison of two adaptive methods (PLSR and ANN). Remote Sens. Environ. 110: 59-78.
- Gagnon, C., M. Arnac and J. R. Brindley. 1992. Sorption interactions between trace metals (Cd and Ni) and phenolic substances on suspended clay minerals. Water Res. 26: 1067-1072.
- Gleeson, D. R., S. Pappalardo, M. Grasby, B. B. Anderson, S. A. R. Castaño, T. D. Chien, M. Lukas and L. H. Kiri.

2006. Spectral mapping tools from the earth sciences applied to spectral microscopy data. *Int. Soci. Analyt. Cyt.* 69: 872–879.
14. Kemper, T. and S. Sommer. 2003. Mapping and monitoring of residual heavy metal contamination and acidification risk after the Aznalcóllar mining accident (Andalusia, Spain) using field and airborne hyperspectral data. In: the 3rd EARSeL Workshop on Imaging Spectroscopy, Hersching.
 15. Kesraoui-Ouki, S., C. Cheeseman and R. Perry. 1994. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 59: 121-126.
 16. Lado, L. R., T. Hengl and H. I. Reuter. 2008. metals in European soils: a geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma* 148: 189–199.
 17. Lee, L. X. and W. Shi. 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Sci. Total Environ.* 356(1–3): 45–61.
 18. Lênio Soares, G., F. Antônio Roberto and C. Eduardo Guimarães. 2008. Relationships between the mineralogical and chemical composition of tropical soils and topography from hyperspectral remote sensing data. *ISPRS J. Photogramm Remote Sens.* 63: 259 – 271.
 19. Minasny, T. and B. McBratney. 2009. Regional transferability of mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic prediction for soil chemical properties. *Geoderma* 153: 155-162.
 20. Orhan, Y. and H. Büyükgüngör. 1993. The Removal of Heavy Metals by Using Agricultural Wastes. *Water Sci. Technol.* 28(2): 247–255.
 21. Pandit, F. and L. Li. 2010. Estimation of heavy-metal contamination in soil using reflectance spectroscopy and partial least-squares regression. *Int. J. Remote Sens.* 31(15): 4111-4123.
 22. Philippe, L., F. Baret, J. B. Feret, J. Maderia Netto and J. M. Robbez-Masson. 2008. Estimation of soil clay calcium carbonate using laboratory, field, airborne hyperspectral measurements. *Remote Sens. Environ.* 112: 825-835.
 23. Rossel, R. A., D. J. J. Walvoort, B. McBratney, L. J. Janik and J. Skjemstad. 2006. mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* 131: 59-75.
 24. Schwartz, E. and E. Ben-Dor. 2012. Reflectance Spectroscopy as a Rapid Tool for Monitoring Contaminated Soil. PhD thesis. Porter School of environmental studies, Tel Aviv University.
 25. Song, J. J., Y. X. Yuan and Z. Yang. 2010. Diffuse reflectance spectroscopy study of heavy metals in agricultural soils of the Changjiang River Delta, China. In: 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, Brisbane, Australia.
 26. Sprynskyy, M., B. Buszewski, A. P. Terzyk and J. Namiesnik. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 304: 21–28.
 27. Unal, H. I. and B. Erdogan. 1998. The use of sepiolite for decolorization of sugar juice. *Appl. Clay Sci.* 12: 419–429.
 28. Vohland, B. F. 2009. A spectroscopic approach to assess trace-heavy metal contents in contaminated floodplain soils via spectrally active soil components. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 172(2): 201-209.
 29. 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. PhD thesis. Faculty of Environmental Sciences and Process Engineering, Brandenburg University of Technology.
 30. Wold, S., M. Sjostrom. L. Eriksson. 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 58: 109–130.
 31. Wong, S. C., X. D. Li, G. Zhang, S. H. Qi and Y. S. Min. 2002. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environ. Pollut.* 119: 33-44.
 32. Wu, Y. C., Q. Tian and X. Wu. 2005. Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination. *Environ. Sci. Technol.* 39(3): 873-878.
 33. Yalcin, M. G., R. Battaloglu, and S. Ilhan. 2007. Heavy metal sources in Sultan Marsh and its neighborhood, Kayseri, Turkey. *Environ. Geol.* 53: 399-415.
 34. Zhang, Z., J. Wen and D. Zhao. 2010. Band selection method for retrieving soil lead content with hyperspectral remote sensing data. *Soci. Photo-Optical Inst. Engin. (SPIE).* 7831.

Assessment of Visible and Near-Infrared Spectroscopy in Estimation of Lead and Nickel Heavy Metals content in Soil (Case study: Rey Lands)

R. Samiei Fard*¹ and H. Matinfar²

(Received: Jan. 12-2016 ; Accepted: April 03-2017)

Abstract

Reflectance spectroscopy is a fast and safe method to predict soil physicochemical and biological properties in low cost ways. Traditional methods to determine soil properties require spending a lot of time and money so that farmers are generally reluctant to use the results of laboratory measurements in soil and water management. Reflectance spectroscopy in the spectral range of 400-2500 nm (VNIR) is an alternative method for estimating the soil properties. The aim of this study was to evaluate the results of laboratory spectrometer to estimate the concentration of Lead (Pb) and Nickel (Ni) in soils irrigated with water from treatment of urban sewage sludge of Rey city and finally to compare these results with the results of measurements of atomic absorption spectrometry. In this study, the Partial Linear Square Regression (PLSR) model was used to estimate the concentration of heavy metals and Residual Mean Square Error (RMSE) was used to evaluate the performance of this model. In this research, after spectral corrections related to elimination of the water absorption bands as well as elimination of the inefficient spectrum from heavy metals estimations, the methods of estimating these elements were studied through mathematical derivation of spectral values and also the acquisition of the continuum removal spectra. The results show that the estimated values from first derivate spectra are more consistent with the results of atomic absorption spectrometers.

Keywords: Reflectance Spectroscopy, Atomic Adsorption Spectroscopy, Heavy Metals, PLSR, Visible and Near Infrared.

1. Dept. of Soil Sci. Eng., Faculty of Agric., Tehran Univ., Tehran. Iran.

2. Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Lorestan Univ., Lorestan. Iran.

*: Corresponding Author, Email: ramin.samiei@ut.ac.ir