

کاربرد روش طیفسنجی مرئی و فرو سرخ نزدیک در تشخیص آلودگی خاک به کادمیوم و سرب با مدل سازی رگرسیونی و شبکه عصبی مصنوعی

حسنا محمدی منور^{۱*}، حسین باقرپور^۲

۱. استادیار، گروه مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا

۲. استادیار، گروه مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۹/۲۴)

چکیده

آلودگی خاک به عناصر سنگین می‌تواند به‌طور مستقیم و غیرمستقیم بر سلامتی موجودات زنده اثر بگذارد. با افزایش غلظت فلزات در خاک، احتمال ورود به گیاهان نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه تجمع آن‌ها در محصولات کشاورزی سلامتی انسان را به مخاطره خواهد انداخت. هدف از این مطالعه، تعیین توزیع کادمیوم و سرب در خاک سطحی شهرستان بهار در استان همدان و ارزیابی وضعیت آلودگی این فلزات در خاک مزارع کشت سیب‌زمینی می‌باشد. بدین منظور با استفاده از روش نمونه‌برداری سیستماتیک، نمونه‌های خاک در عمق ۴۵-۰ cm برداشت گردید. از یک روش سریع و دقیق داده‌برداری بر پایه طیفسنجی مرئی و فروسرخ نزدیک (VIS-NIR) در محدوده طیف ۳۷۰ - ۲۰۰۰ نانومتر استفاده شد. طیف بازتابی تعداد ۹۵ نمونه خاک برای تخمین تجمع کادمیوم و سرب جمع‌آوری گردید. برای کاهش عوامل متداخل از طیف نمونه‌های خاک، روش‌های پیش‌پردازش SNV، MSC و مشتق بکار رفت. نتایج نشان داد آلودگی‌ها که گاهی به علت ترکیب آب آبیاری با فاضلاب شهری صورت می‌گیرد، در خاک سطحی تجمع دارند. پیش بینی فلزات سنگین با روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی و شبکه عصبی مصنوعی انجام شد ($R^2_{PLSR}=0/90$)، نتایج نشان می‌دهد شبکه عصبی بازگشتی و طیفسنجی VIS-NIR برای پیش‌بینی میزان کادمیوم و سرب موجود در خاک سطحی مناسب می‌باشند. ($R^2_{BPNN}=0/95$)

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین خاک، رگرسیون حداقل مربعات جزئی، شبکه عصبی مصنوعی، طیفسنجی مرئی و فروسرخ نزدیک

مقدمه

آبیاری با فاضلاب عامل مهمی در ایجاد آلودگی خاک به فلزات سنگین می‌باشد. در دهه‌های پیشین، استفاده از پسماند تنها در مناطق کم آب یا خشک رواج داشت. در سال‌های اخیر، جاری شدن پسماندهای صنعتی به آب‌های زیرزمینی این مشکل را دوچندان نموده است لذا، بررسی سریع و مکرر وضعیت آلودگی خاک حیاتی است تا زمانی که میزان آلودگی به کمتر از حد آسیب برسد. آلودگی خاک به فلزات سنگین به موضوع مهم زیست‌محیطی تبدیل شده است (Tchounwou *et al.*, 2012). در میان فلزات سنگین آلوده‌کننده خاک کادمیوم (cd) و سرب (pb) بسیار خطرناک می‌باشند زیرا مقدار زیادی از آن‌ها از خاک به گیاه منتقل می‌گردد (Satarug *et al.*, 2010). افزایش میزان cd و pb در گیاه می‌تواند مانع از رشد گیاه و حتی مرگ آن گردد و با ورود به جیره غذایی سلامت انسان را به خطر اندازد (Peralta-Videa *et al.*, 2009). بنابراین اطلاع از میزان آلودگی

و توزیع آن در خاک در جلوگیری از آلودگی انسان بسیار حائز اهمیت است. روش‌های آزمایشگاهی برای تشخیص تمرکز cd و pb در خاک بسیار پیچیده است و شامل هضم اسیدی قوی و فرآیند ترکیب می‌باشد (Gholizadeh *et al.*, 2015). روش‌های شیمیایی اصولاً گران‌قیمت و زمانبر هستند و نیاز به نیروی متخصص دارند. طیفسنجی بازتابی خاک ابزاری دقیق برای تشخیص و پایش آلودگی خاک می‌باشد (Gholizadeh *et al.*, 2015). با استفاده از طیفسنج بازتابی در محدوده مرئی و فروسرخ نزدیک^۱ (400-1100 nm) و موج‌کوتاه فروسرخ (-1100 2500 nm) خواص خاک به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم قابل استخراج است. این فرآیند آنالیز بازتابی فروسرخ نزدیک^۲ (NIRR) نامیده می‌شود (Stenberg & Rossel, 2010). از این روش برای پیش‌بینی رطوبت، کربن آلی و ازت خاک استفاده شده است (Dalal & Henry, 1986). در مورد فلزات سنگین اولین بار کاربرد NIRR در سال ۱۹۹۷ گزارش شد

1. Visible & Near Infrared Reflectance Spectrometer
2. NIR-Reflectance

* نویسنده مسئول : mohamadihosna@gmail.com

به دست آمده، کاربرد ANN در تخمین فلزات سنگین خاک به ندرت گزارش شده است. در طیف‌های خاک، همیشه تغییرات ناخواسته که معمولاً به دلیل پراکنش نور و تفاوت طول مسیر عبور نور می‌باشد، دیده می‌شود (Wold *et al.*, 1998). روش‌های متغیر نرمال استاندارد (SNV) و اصلاح پراکندگی افزایشنده^۱ (MSC) معمولاً برای حذف تداخل چندگانه‌ی پراکنش نور و اندازه ذرات بکار می‌رود (Buddenbaum & Steffens, 2012). همچنین انتقال مشتق طیف یکی از بهترین روش‌ها برای حذف خط پایه است. اولین مشتق فقط خط پایه را حذف می‌کند اما مشتق دوم خط پایه و روند خطی را حذف می‌کند (Rinnan *et al.*, 2009). اهداف این پژوهش هدف یافتن روش پیش‌پردازش مؤثر و کالیبراسیون بهینه برای تخمین دقیق cd و pb در خاکهای کشاورزی و توسعه‌ی توجیه‌پذیری استفاده از NIRR به عنوان روش سریع در تخمین cd و pb خاک می‌باشد.

مواد و روش‌ها

انتخاب نمونه و آماده‌سازی

تعداد ۳×۹۵ نمونه خاک از پنج مزرعه سیب زمینی واقع در شهرستان بهار استان همدان برداشت شد. ۱۹ نمونه از روی دو قطر هر مزرعه برداشت شد. نمونه‌های حواشی مزرعه به عنوان داده پرت در نظر گرفته شد. نمونه‌گیری قبل از کاشت سیب‌زمینی و پس از آماده‌سازی زمین انجام شد. مزرعه در طول جغرافیایی ۳۴°۵۱' شرقی و عرض جغرافیایی ۴۸°۱۹' شرقی واقع شده است. نمونه‌ها از سه عمق 0-15، 15-30، 30-45 سانتی‌متری سطح زمین برداشت شد و در هوای آزاد خشک گردید. سپس سنگ و خاشاک از آن حذف شد و از سرند ۲ میلی‌متری عبور داده شد.

آنالیز شیمیایی

آنالیز شیمیایی نمونه‌های خاک در آزمایشگاه خاکشناسی دانشکده کشاورزی انجام شد. میزان تجمع cd و pb به ترتیب با دستگاه جذب اتمی مدل Perkin-Elmer, AA 200 و مدل Rayleigh, WF-1E مجهز به کوره گرافیتی، بعد از هضم اسید نیتریک (HNO₃) و پر کلرید اسید (HClO₄) اندازه‌گیری شد (Sposito *et al.*, 1982). دو تکرار در هر تست انجام شد و روش کنترل کیفی با استفاده از مواد مرجع تأیید شده، بکار گرفته شد (GSS-17, GSS-19). با توجه به اینکه باید میزان وابستگی فلزات سنگین مورد مطالعه به برخی عناصر موجود در خاک

(Malley & William). سپس این روش گسترش یافت و با توجه به اینکه فلزات سنگین مورد مطالعه نیز متفاوت بودند، مطالعات دیگری بر روی خاک‌های محلی هر منطقه انجام گردید (Siebielec *et al.*, 2004; Moros *et al.*, 2009). در سال‌های اخیر بر روی فلزات سنگین موجود در خاک‌های کشاورزی تمرکز شده است که رابطه نزدیکی با سلامت غذایی دارد (Ren *et al.*, 2009). در این میان، محققان دریافتند که استخراج این اطلاعات از سیگنال ضعیف به دست آمده از خاک، به دلیل طول موج‌های مختلف و تفاوت در اندازه ذرات خاک آسان نیست. طیف بازتابی مجموعه‌ای از اثرات پراکنش ناخواسته است که بر روی طیف اصلی تأثیر می‌گذارد (Rinnan *et al.*, 2009). با کاربرد روش‌های پیش‌پردازش این اثرات تا مقدار زیادی محدود می‌شوند. تاکنون روش‌های لگاریتم بازتابی و متغیر نرمال استاندارد^۱ (SNV) (Stenberg & Rossel, 2010) و مشتق اول (Hively *et al.*, 2011; Stenberg & Rossel, 2010) به عنوان دقیق‌ترین روش‌ها در مطالعه آلودگی خاک معرفی شده‌اند. در حالت کلی روش‌های پیش‌پردازش به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند: تصحیح پراکندگی افزایشنده و مشتق طیفی (Buddenbaum & Steffens, 2012). به علاوه استفاده از روش مناسب کالیبراسیون می‌تواند در رسیدن به مدل پیش‌بینی قابل اعتماد کمک فراوان نماید. در حال حاضر مطالعات زیادی روی رگرسیون خطی چند متغیره^۲ (MLR) (Kemper & Sommer, 2002) یا رگرسیون اجزاء اصلی^۳ (PCR) (Wu *et al.*, 2005) یا رگرسیون حداقل مربعات^۴ (PLSR) (Kooistra *et al.*, 2001) برای تخمین تجمع فلزات سنگین در خاک انجام شده که در آن PLSR از سایر روش‌های کالیبراسیونی متداول‌تر است، اما به عنوان روش کالیبراسیون خطی، برخی محدودیت‌ها در مدل‌های غیرخطی دارد. شبکه‌ی عصبی مصنوعی^۵ (ANN) بر این مشکل فائق آمده است، به طوری که می‌تواند تمامی روابط خطی و غیرخطی بین متغیرهای ورودی و خروجی را پوشش دهد (Ben-Dor *et al.*, 1997) برای مثال توانایی ANN در تخمین مواد مغذی ماکروی خاک تأیید شده است (Daniel *et al.*, 2003). روش ANN همچنین برای تخمین شوری خاک (Farifteh *et al.*, 2007)، چگالی حجمی (Al-Asadi & Mouazen, 2014) و نرخ نفوذ آب (Goldshleger *et al.*, 2012) به کار رفته است. اگرچه مطابق اطلاعات

1. Standard Normal Variate
2. Multi Linear Regression
3. Principal Component Regression
4. Partial Least Square Regression
5. Artificial Neural Network

روش سیترا-بی کربنات-دی تیونات اندازه گیری شد (Mehra & Jackson, 1960).

دسته‌بندی نمونه‌ها، آنالیز مؤلفه اصلی (PCA) بر روی داده‌های شیمیایی و طیفی پیاده‌سازی شد. برای حذف زیر منحنی بازتابی ابتدا Smooth با روش شبه گوسی (pseudo-gaussian) و ابتدا و انتهای محدوده‌ی طیفی حذف شد نتایج PLSR بدون پردازش به‌عنوان مرجع روش‌های پیش‌پردازشی می‌باشد. در این پژوهش، مشتق اول و دوم مطابق الگوریتم ساویستکی گولای محاسبه شد. برای یافتن مشتق در نقطه مرکزی یک‌چند جمله‌ای به‌صورت متقارن بر روی داده‌های خام برازش شد. در روش مشتق اول و دوم ساویستکی گولای، چندجمله‌ای درجه‌ی یک و دو به ترتیب بر روی پنجره طیف با ۷ داده برازش گردید. همه‌ی روش‌های پیش‌پردازش در نرم‌افزار Unscrambler 10x انجام شد.

شبکه‌ی بازگشتی فرآیند یادگیری بر پایه‌ی مجموعه‌ای از وزن‌ها بین گره‌های شبکه می‌باشد که هدف آن کاهش نهایی خطا بین متغیر پیش‌بینی‌شده و اندازه‌گیری شده می‌باشد (Liu & Liu, 2013). اجرای BPNN بسیار حساس به تنظیم بهینه‌ی پارامترهای شبکه می‌باشد مانند نرخ یادگیری، تعداد نورون‌های لایه‌ی پنهان و تابع انتقال. تعداد زیاد نورون‌ها در لایه پنهان نه تنها زمان محاسبات را می‌افزاید بلکه سبب بیش‌برازش^۵ هم می‌گردد. اگر نرخ یادگیری بسیار بالا باشد الگوریتم نوسان خواهد داشت و پایدار نمی‌شود (Liu & Liu, 2013)؛ بنابراین انتخاب یک شبکه‌ی منطقی بسیار مهم است. در این پژوهش، لایه‌ی ورودی شبکه مربوط به بازتاب خاک است و خروجی شبکه تمرکز و تجمع cd و pb در خاک را نشان می‌دهد. تابع انتقال tan-sigmoid در لایه‌ی پنهان بکار رفت که تا حدودی روابط غیرخطی را بین لایه‌ی ورودی و خروجی پوشش دهد. همچنین تعداد نورون‌ها توسط روش سعی و خطا^{۱۴} عدد انتخاب شد.

شاخص‌های ارزیابی مدل‌ها

کل داده‌ها به دو دسته‌ی آموزش (۶۴ نمونه) و آزمون (۳۱ نمونه) تقسیم شدند. نمونه‌های کالیبراسیونی برای تخمین مدل و نمونه‌های اعتبار سنجی برای پیش‌بینی استفاده شدند (Pandit *et al.*, 2010). سه شاخص که برای ارزیابی دقت پیش‌بینی به‌کار رفتند، عبارتند از: ۱- ضریب تبیین R^2 -۲ ریشه میانگین

مشخص گردد، کربن آلی به روش بهینه شده بلک و واکلی (McCleod, 1973) تعیین گردید و همچنین آهن آزاد طبق

آنالیز طیفی

دو دستگاه طیف‌سنج مدل (AvaSpec-ULS 2048-UV-VIS) و (FT-NIR100N) برای اندازه‌گیری باندهای طیفی به کار رفت. این طیف‌سنج‌ها مجهز به آرایه CCD (Ocean 4000, USB, USA) و فتودیود ایندیم-گالیم-آرسناید (In-Ga-As) می‌باشند (Avante Co. Netherland & Perkin Elmer, USA) و در محدوده ۲۲۰-۲۲۰۰ نانومتر طیف‌گیری می‌کنند. علاوه بر منبع نوری هالوژن تنگستن دارای فیبر نوری برای اندازه‌گیری در مود عبوری نیز می‌باشند. قبل از شروع طیف‌سنجی، دستگاه با صفحه سفید و تیره کالیبره شد. نمونه‌های خاک با ۱۰ اسکن طیف‌سنجی شدند و میانگین اسکن‌ها در نرم‌افزار Unscrambler (Camo, Oslo, Norway) محاسبه شد. طیف جذبی با لگاریتم‌گیری از معکوس طیف بازتابی به دست آمد. به‌منظور

روش‌های کالیبراسیون

مدلسازی رگرسیونی (PLSR)

روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) زمانی بکار می‌رود که مدل پیش‌بینی با متغیرهای بسیار موجود است که همبستگی خطی دارند (Viscarra Rossel *et al.*, 2006). این روش بر پایه‌ی تجزیه متغیرهای پنهانی دو سری متغیر، ماتریس پیش‌گویی x (طیف) و ماتریس پاسخ y (خواص خاک) می‌باشد (Kooistra *et al.*, 2001). با برازش یک مدل PLSR، تعداد کمی فاکتورهای جدید که متغیرهای پنهانی^۱ (LVs) خوانده می‌شوند، استخراج می‌گردند. معمولاً ماتریس LV ابعاد کمتری از ماتریس x دارد. انتخاب تعداد متغیرهای LV برای پرهیز از کم‌برازش^۲ بسیار مهم است (Volkan Bilgili *et al.*, 2010). اعتبار سنجی متقاطع یگانه برای تعیین تعداد متغیرهای پنهانی بکار می‌رود. برای انتخاب بهترین مدل، ریشه‌ی مربع میانگین خطا^۳ (RMSE) مجموعه پیش‌بینی، محاسبه می‌شود و مدلی که کمترین RMSE را دارد انتخاب می‌گردد.

مدلسازی شبکه عصبی مصنوعی (ANN)

شبکه‌ی عصبی مصنوعی (ANN) را می‌توان مدلی کلی برای تخمین متغیرهای غیرخطی یافت (Shi *et al.*, 2014). متداول‌ترین نوع شبکه ANN، بازگشتی^۴ (BPNN) می‌باشد. در

1. Latent Variables
2. Under-Fitting
3. Root Mean Square Error
4. Back Propagation Neural Network

نتایج آماری

غلظت cd و pb در مزارع سیب زمینی مورد مطالعه در جدول (۱) آمده است. cd و pb خاک توزیع کاهشی در عمق را نشان می‌دهند که به ترتیب دارای تجمع $2/56 \text{ mg.kg}^{-1}$ و $4/75$ در سطح خاک می‌باشند. استانداردهای مجاز جهانی برای آلودگی سرب ۲۲-۴۴ و کادمیوم $0/3-0/7$ ذکر شده است (Azimzadeh & Khademi, 2013). بر اساس استاندارد کیفیت خاک ژاپن و چین به ترتیب، ۴۰٪ و ۴۵٪ حداکثر آلودگی مجاز به کادمیوم و ۱۹٪ و ۲۶٪ حداکثر آلودگی مجاز به سرب می‌باشند (Agricultural Chemistry Committee of Japan, 1991 and) (China, 1983).

مربع خطای اعتبار سنجی RMSE ۳- انحراف پیشگویی باقیمانده^۱ RPD. به صورت کلی، یک مدل قوی باید R^2 و RPD بالا و RMSE کمی داشته باشد. RPD و R^2 معمولاً برای مقایسه و ارزیابی دقت پیش‌بینی به کار می‌روند. پیش‌بینی بهینه در سه دسته مدل سنجیده می‌شود (Change et al., 2001):
 ۱- مدل کم‌ارزش ($R^2 \leq 0/5$ یا $RPD \leq 1/4$)
 ۲- مدل باکیفیت متوسط ($0/5 < R^2 \leq 0/8$ یا $1/4 < RPD \leq 2/0$)
 ۳- مدل عالی ($PRD > 2$ و $R^2 > 0/8$).

نتایج و بحث

1. Residual Predictive Deviation

جدول ۱. غلظت سرب و کادمیوم در مزارع سیب زمینی مورد مطالعه

فاکتورهای خاک ($\frac{mg}{kg}$)	۱۵-۰ سانتیمتر			۳۰-۱۵ سانتیمتر			۴۵-۳۰ سانتیمتر		
	انحراف معیار	متوسط	مینیمم	انحراف معیار	متوسط	مینیمم	انحراف معیار	متوسط	مینیمم
کادمیوم	۰/۳۷	۵/۷۲	۲/۵۶	۰/۹۱	۱/۵۳	۳/۹۲	۰/۹۱	۲/۲۸	۰/۹۵
سرب	۲/۱۵	۷/۹۲	۴/۷۵	۱/۴۴	۲/۹۱	۴/۱۵	۰/۵۱	۲/۷۲	۱/۸۷

پدیده در تحقیقات پیشین هم دیده می‌شود (Gholizadeh, 2015) که نتایج مشابهی از مدل PLSR برای زباله‌های درون زغال‌سنگ به دست آمد ($R^2=0/57$, $RPD=1/68$). پس به دست آوردن مدل و پیش‌بینی cd با داده‌های خام مشکل است. برای تخمین بهتر لازم است روش‌های پیش‌پردازش روی طیف اعمال گردد، که طبق نتایج، روش‌های SNV و MSC بهترین دقت را ارائه می‌دهند. نتایج جدول (۳) برای عنصر pb هم مشابه می‌باشد.

تخمین دقت بر اساس روش‌های پیش‌پردازش

جدول (۲) و (۳) نتایج مدل‌سازی PLSR به ترتیب برای cd و pb خاک را روی داده‌های خام و پس از پردازش نشان می‌دهد. از جدول (۲) می‌توان دید که دقت تخمین cd خاک در داده‌های خام خیلی کم است ($R^2=0/52$, $RMSEP=0/96$). بر اساس معیار ارزیابی ارائه‌شده توسط Change et al., (2001) پیش‌بینی خوبی از تجمع cd در این حالت وجود ندارد. این

جدول ۲. مقایسه دقت مدل‌های رگرسیونی حداقل مربعات جزئی (cd)

انواع داده‌ها	تعداد لایه‌های پنهان (LV)	داده‌های مدلسازی (۷۰٪)		داده‌های اعتبارسنجی (۳۰٪)	
		R^2	RMSEc	R^2	RMSEp
قبل از پیش‌پردازش	۴	۰/۵۷	۱/۵۸	۰/۵۲	۰/۹۶
داده‌های پردازش شده با:					
مشتق اول	۶	۰/۸۶	۱/۴۱	۰/۷۲	۰/۶۹
مشتق دوم	۹	۰/۸۳	۱/۱۹	۰/۶۹	۰/۷۸
SNV	۵	۰/۹۰	۰/۵۶	۰/۸۴	۰/۸۹
MSC	۸	۰/۸۸	۰/۹۱	۰/۷۴	۱/۴۲

جدول ۳. مقایسه دقت مدل های رگرسیونی حداقل مربعات جزئی (pb)

داده‌های اعتبارسنجی (۳۰٪)		داده‌های مدل‌سازی (۷۰٪)		تعداد لایه‌های پنهان (LV)	انواع داده‌ها
RMSEp	R ²	RMSEc	R ²		
۱/۱۷	۰/۵۶	۰/۹۹	۰/۶۲	۴	قبل از پیش پردازش
داده‌های پردازش شده با:					
۰/۸۶	۰/۷۸	۱/۲۹	۰/۷۹	۶	مشق اول
۱/۲۵	۰/۶۴	۰/۸۹	۰/۸۰	۹	مشق دوم
۰/۹۳	۰/۷۷	۱/۰۳	۰/۸۷	۵	SNV
۰/۹۷	۰/۸۶	۱/۴۴	۰/۹۱	۸	MSC

بکار می‌رود. عملکرد پیش‌گویی BPNN با ۲۰ نمونه مستقل اعتبارسنجی شد. نتایج در جدول (۵) نشان داده شده است. از آنجا که نتایج دو روش SNV و MSC بسیار نزدیک هم به دست آمد (جدول ۲ و ۳) تنها از روش SNV در مقایسه دو روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی و شبکه عصبی استفاده گردید.

جدول ۴. ماتریس همبستگی فاکتورهای خاک

pb	cd	آهن آزاد	کربن آلی	خواص خاک
			۱/۰۰	کربن آلی
		۱/۰۰	۰/۴۸	آهن آزاد
	۱/۰۰	۰/۲۹	۰/۳۴	cd
۱/۰۰	-	۰/۳۱	۰/۴۷	pb

دقت پیش‌بینی به دست آمده توسط BPNN بسیار بیشتر از مدل‌های PLSR بود، چه وقتی طیف خام بکار رفته یا طیف پردازش شده با SNV. بالاترین R² و RPD در مدل BPNN با استفاده از پردازش SNV و کمترین R² و RPD توسط مدل PLSR بر روی داده‌های خام به دست آمد. با مقایسه RPD مدل‌ها، دقت پیش‌گویی به ترتیب زیر است:

BPNN-SNV > BPNN-original > PLSR-SNV > PLSR-original که میزان R² کم کم افزایش یافته است. در مقایسه با روش PLSR شبکه عصبی تخمین بهتری ارائه می‌دهد. می‌تواند دلیل آن رابطه غیرخطی عناصر مورد مطالعه با طیف خاک باشد که در BPNN به آسانی تحلیل می‌گردد.

مکانیزم تخمین

مطالعات زیادی بر روی مکانیزم‌هایی برای تخمین فلزات سنگین خاک به روش VNIRS و بر پایه‌ی روابط داخلی بین فلزات سنگین و خواص فعال طیفی، مانند آهن آزاد^۱ (Fe) خاک، مواد آلی (OC) و شنی بودن انجام شده است (Kooistra et al. 2001, Wu et al. 2005). در این مناطق، یک آنالیز همبستگی بین cd و pb خاک با مواد آلی و اکسید آهن (Fe₂O₃) صورت گرفت و نتایج در جدول (۴) آمده است. در این پژوهش، pb و cd خاک همبستگی مثبتی با مواد آلی (α=0/01, α=0/05, r_{pb}=0/31*, r_{cd}=0/34** (r_{cd}=0/29* نشان داد. در نتیجه نمی‌توان این دو خاصیت خاک را در نظر نگرفت. با وجود ادعای قطع آبیاری فاضلابی، هنوز cd و pb در خاک کشاورزی این مناطق دیده شد. به خاطر توانایی زیاد جذب سطحی، بیراه نیست اگر نتیجه بگیریم همبستگی نزدیک این عناصر با مواد آلی اصلی‌ترین مکانیزم پیش‌بینی در این پژوهش می‌باشد.

دقت تخمین بر پایه‌ی روش‌های مدل‌سازی متفاوت

مقادیر طیفی خاک و تجمع cd و pb در مجموعه کالیبراسیون به ترتیب به‌عنوان ورودی و خروجی برای ساخت مدل BPNN

1. Free Iron

جدول ۵. نتایج مدل‌سازی با روش‌های PLSR و BPNN

اعتبارسنجی		کالیبراسیون			مدل‌های پیش‌بینی	فلزات سنگین
RPD	RMSEp	R ²	RMSEc	R ²		
۱/۴۲	۰/۹۶	۰/۵۲	۱/۵۸	۰/۵۷	PLSR-raw data	کادمیوم
۱/۷۱	۰/۸۹	۰/۸۴	۰/۹۶	۰/۹۰	PLSR-SNV	
۲/۰۵	۰/۴۷	۰/۸۵	۰/۶۲	۰/۹۱	BPNN-raw data	
۲/۱۸	۰/۳۶	۰/۸۹	۰/۵۱	۰/۹۵	BPNN-SNV	
۱/۴۹	۱/۱۷	۰/۵۶	۰/۹۹	۰/۶۲	PLSR-raw data	سرب
۱/۶۳	۰/۹۳	۰/۷۷	۱/۰۳	۰/۸۷	PLSR-SNV	
۲/۱۱	۰/۶۷	۰/۸۱	۰/۹۴	۰/۸۹	BPNN-raw data	
۲/۴۵	۰/۴۱	۰/۹۰	۰/۶۲	۰/۹۵	BPNN-SNV	

نزدیک حاوی اطلاعاتی مفید می باشد. تحلیل این سیگنال ها با آنالیز رگرسیونی حداقل مربعات و روش غیر خطی شبکه عصبی بازگشتی نتایج قابل قبولی نشان داد. از این روش ها برای تشخیص آلودگی خاک برخی مزارع سیب زمینی شهرستان بهار همدان، استفاده گردید. از میان روش های پیش پردازش بررسی شده، روش های SNV و MSC با دقت بیشتری نویز را حذف نمودند. تجمع کادمیوم و سرب در خاک سطحی بیشتر مشاهده شد که علت آن تجمع فاضلاب شهری و صنعتی در لایه های سطحی خاک می باشد.

سپاسگزاری

این پروژه با حمایت دانشگاه بوعلی سینا همدان انجام شده است. همچنین آزمایش های مربوطه در گروه خاکشناسی دانشگاه بوعلی سینا و دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران انجام گردید.

REFERENCES

- Agricultural Chemistry Committee of China, (1983). Conventional methods of soil and agricultural chemistry analysis. Science Press, Beijing.
- Agricultural Chemistry Committee of Japan, (1991). Environmental Quality Standards (EQS) for soil pollution were issued in August 1991. Ministry of the Environment, Japan.
- Al-Asadi, R. A. & Mouazen, A. M. (2014). Combining frequency domain reflectometry and visible and near infrared spectroscopy for assessment of soil bulk density. *Journal of Soil Tillage Research*, 135, 60-70.
- Amini, M. Afyuni, M. Khademi, H. Abbaspour, K.C. & Schulin, R. (2005). Mapping risk of cadmium and lead contamination to human health in soils of central Iran. *Journal of Science of the Total Environment*, 347(1-3), 64-77.
- Azimzadeh, B. & Khademi, H. (2013). Estimation of background concentration of selected heavy metals for pollution assessment of surface soils of Mazandaran province, Iran. *Journal of Water and Soil*, 27(3), 548-559.
- Ben-Dor, E. Inbar, Y. & Chen, Y. (1997). The reflectance spectra of organic matter in the visible near-infrared and short wave infrared region (400-2500 nm) during a controlled decomposition process. *Journal of Remote Sensing of Environment*, 61, 1-15.
- Buddenbaum, H. & Steffens, M. (2012). The effects of spectral pretreatments on chemometric analyses of soil profiles using laboratory imaging spectroscopy. *Journal of Applied and Environmental Soil Science*, 12, 12-20.
- 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 American Journal*, 65, 480-490.
- Dalal, R. C. & Henry, R. J. (1986). Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by near infrared reflectance spectrophotometry. *Soil Science Society American Journal*, 50, 120-123.
- Daniel, K. W. Tripathi, N. K. & Honda, K. (2003). Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri (Thailand). *Journal of Soil Science*. 41, 47-59.
- Farifteh, J. Van der Meer, F. Atzberger, C. & Carranza, E. J. M. (2007). Quantitative analysis of salt-affected soil reflectance spectra: a comparison of two adaptive methods (PLSR and ANN). *Journal of Applied and Environmental Soil Science*, 110, 59-78.
- Fu, J. Zhou, Q. Liu, J. Liu, W. Wang, T. & Zhang, Q. (2008). High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health. *Journal of Chemosphere*, 71(7), 1269-1275.
- Gholizadeh, A. Bor_uvka, L. Va_s_at, R. Saberioon, M. Klement, A. Kratina, J. Tejnecký, V. & Abek, O. (2015). Estimation of potentially toxic elements contamination in anthropogenic soils on a brown coal mining dumpsite by reflectance spectroscopy: a case study. *Journal of PLoS One*, 10, 1147-1157.
- Goldshleger, N. Chudnovsky, A. & Ben-Dor, E. (2012). Using reflectance spectroscopy and artificial neural network to assess water infiltration rate into the soil profile. *Journal of Applied and Environmental Soil Science*, 9.
- Hively, W. D. McCarty, G. W. Reeves, J. B. Lang, M.

با توجه به نتایج به دست آمده میزان آلودگی مزارع سیب زمینی مورد مطالعه، با روش ساده و کم هزینه طیف سنجی و آنالیز داده شبکه عصبی قابل تشخیص می باشد. از طرف دیگر با توجه به اینکه میزان آلودگی در خاک سطحی بسیار بیشتر مشاهده شد، لذا تحلیل ها در طول مقاله تنها بر روی خاک به دست آمده از عمق 15cm انجام شد. علت آن را می توان در جذب سطحی آب آلوده به فاضلاب شهری دانست. اثرات cd و Pb بر روی محصولاتی مانند برنج (Fu *et al.*, 2008) و کاهو، چغندر و پیاز (Mohajer *et al.*, 2014) نیز گزارش شده است که وجود آلودگی بیشتر در خاک سطحی را به علت وجود فاضلاب های شهری یا صنعتی (Amini *et al.*, 2005) تایید می کند.

نتیجه گیری کلی

در مقایسه با روش های زمانبر و پر هزینه آزمایشگاهی، سیگنال ناشی از روش دقیق و کم هزینه طیف سنجی مرئی و فروسرخ

- W. Oesterling, R. A. & Delwiche, S. R. (2011). Use of airborne hyperspectral imagery to map soil properties in tilled agricultural fields. *Journal of Applied and Environmental Soil Science*, 13.
- Kemper, T. & Sommer, S. (2002). Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Journal of Environmental Science and Technology*, 36, 2742-2747.
- Kooistra, L. Wehrens, R. Leuven, R. S. E. W. & Buydens, L. M. C. (2001). Possibilities of visible near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. *Journal of Analytical Chimica Acta*, 446, 97-105.
- Liu, X. & Liu, J. (2013). Using short wave visible-near infrared reflectance spectroscopy to predict soil properties and content. *Journal of Spectroscopy Letters*, 47, 729-739.
- Malley, D. F. & Williams, P. C. (1997). Use of near-infrared reflectance spectroscopy in prediction of heavy metals in freshwater sediment by their association with organic matter. *Journal of Environmental Science and Technology*, 31, 3461-3467.
- McCleod, S. (1973). Studies on wet oxidation procedures for the determination of organic carbon in soil. In 'Notes on soil techniques'. pp. 73-79. (CSIRO Division of Soils: Melbourne)
- Mehra, O. P. & Jackson, M. L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Journal of Clays and Clay Minerals*, 7, 317-327.
- Mohajer, R. Salehi, M. H. & Mohammadi, J. (2014). Lead and Cadmium Concentration in Agricultural Crops (Lettuce, Cabbage, Beetroot, and Onion) of Isfahan Province, Iran. *Journal of Health & Environment*, 7(1), 1-10. (In Farsi).
- Moros, J. Vallejuelo, S. F. O. Gredilla, A. Diego, A. Madariaga, J. M. Garrigues, S. & Guardia, M. (2009). Use of reflectance infrared spectroscopy for monitoring the metal content of the estuarine sediments of the Nerbioi-Ibaizabal River (Metropolitan Bilbao, Bay of Biscay, Basque Country). *Journal of Environmental Science and Technology*, 43, 9314-9320.
- 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, 4111-4123.
- Peralta-Videa, J. R. Lopez, M. L. Narayan, M. Saupe, G. & Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. *International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 41, 1665-1677.
- Ren, H. Y. Zhuang, D. F. Singh, A. N. Pan, J. J. Qiu, D. S. & Shi, R. H. (2009). Estimation of As and Cu contamination in agricultural soils around a mining area by reflectance spectroscopy: a case study. *Journal of Pedosphere* 19, 719-726.
- Rinnan, Å. Berg, F.V.D. Engelsen, S. B. (2009). Review of the most common preprocessing techniques for near-infrared spectra. *Journal of TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28, 1201-1222.
- Satarug, S. Garrett, S. H. Sens, M. A. & Sens, D. A. (2010). Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Journal of Environmental Health Perspective*, 118, 182-190.
- Shi, T. Chen, Y. Liu, Y. & Wu, G. (2014). Visible and near-infrared reflectance spectroscopy-An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 265, 166-176.
- Siebielec, G. McCarty, G. W. Stuczynski, T. I. & Reeves, J. B. (2004). Near- and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. *Journal of Environmental Quality* 33, 2056e2069.
- Sposito, G. Lund, L. J. & Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 260-264.
- Stenberg, B. & Rossel, R. A. V. (2010). Diffuse reflectance spectroscopy for higher resolution soil sensing. In: Viscarra Rossel, R. A. McBratney, A. B. Minasny, B. (Eds.), *Proximal Soil Sensing*. Springer, Netherlands, pp. 29-47.
- Tchounwou, P. Yedjou, C. Patlolla, A. & Sutton, D. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In: Luch, A. (Ed.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. Springer Basel, pp. 133-164.
- Viscarra Rossel, R. A. Walvoort, D. J. J. McBratney, A. B. Janik, L. J. Skjemstad, J. O. (2006). Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Journal of Geoderma*, 131, 59-75.
- Volkan Bilgili, A. Van Es, H. M. Akbas, F. Durak, A. & Hively, W. D. (2010). Visible-near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semiarid area of Turkey. *Journal of Arid Environments*, 74, 229-238.
- Wold, S. Antti, H. Lindgren, F. & Ohman, J. (1998). Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. *Journal of Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 44, 175-185.
- Wu, Y. Z. Chen, J. Ji, J. F. Tian, Q. J. & Wu, X. M. (2005). Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination. *Journal of Environmental Science and Technology*, 39, 873-878.