

MARCIN CHODAK*, ANNA SZCZĘCH

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII NIR DO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI C I N W GLEBACH POPRZEMYSŁOWYCH

Streszczenie

Celem pracy było przetestowanie możliwości zastosowania spektroskopii NIR do szybkiego oznaczania zawartości C i N w zrehabilitowanych glebach pogórnich. Opracowane modele predykcyjne pozwoliły na dokładne oznaczenie zawartości tych pierwiastków w niezależnym zestawie prób użytym do walidacji co wskazuje na przydatność badanej metody do oznaczania C i N w glebach pogórnich.

Słowa kluczowe: spektroskopia w bliskiej podczerwieni, węgiel glebowy, azot glebowy, gleby przemysłowe

Wstęp

Jednym z najważniejszych zadań rekultywacji terenów zdewastowanych działalnością górnictwem jest przekształcenie zezwałowanych lub odsłoniętych gruntów w gleby. Grunty budujące zwałowiska lub wyrobiska w odróżnieniu od gleb nie zawierają materii organicznej a tym samym nie zawierają glebowego C i N [Gołda 2007]. Stąd też, oznaczenia glebowego C i N stosowane być mogą w celu określenia tempa i kierunku przemian zachodzących w zrehabilitowanych gruntach pod wpływem zastosowanych zabiegów i wprowadzonej roślinności [Gołda 2007]. Obiekty zrehabilitowane zajmują niekiedy znaczne powierzchnie i zbudowane są często z materiałów heterogenicznych pod względem składu mechanicznego, co powoduje konieczność wykonania znacznej ilości analiz laboratoryjnych w celu ich scharakteryzowania. Oznaczenia C i N w glebie mogą być wykonywane różnymi metodami – przykładowo zawartość C można oznaczać metodą Tiurina, Walkleya-Blacka lub metodą suchego spalania, którą wykorzystuje się w analizatorach automatycznych. Metody Tiurina i Walkleya-Blacka cechują się znaczną pracochłonnością, natomiast analiza z użyciem analizatorów automatycznych jest relatywnie droga i wymaga dobrze

* Katedra Górnictwa Odkrywkowego AGH Kraków

przeszkolonego personelu laboratoryjnego. W przypadku oznaczeń na potrzeby badań na dużych powierzchniach alternatywą dla wyżej wymienionych metod analitycznych mogłaby być spektroskopia w bliskiej podczerwieni (NIR, ang. – Near Infrared Spectroscopy).

Spektroskopia NIR jest niedestrukcyjną metodą analityczną cechującą się niskimi kosztami, prostotą, szybkością i dużą dokładnością oznaczeń a także możliwościami jednoczesnego oznaczania wielu składników i właściwości badanych materiałów [Chodak 2008]. Metoda ta wykorzystuje promieniowanie w zakresie 750-2500 nm, które jest absorbowane przez połączenia typu C-H, C-C, N-H, S-H itp. Często analityczny zakres spektralny rozszerzany jest o zakres światła widzialnego (400-750 nm). Spektroskopia NIR stosowana jest w przemyśle spożywczym i paszowym do oznaczania zawartości azotu, protein i szeregu innych składników produktów spożywczych i pasz [Shenk i Westershaus 1994]. W ostatnich dekadach metodę tę z powodzeniem stosuje się do oznaczania szeregu właściwości gleb [Chodak 2008].

Celem niniejszej pracy jest ocena możliwości zastosowania spektroskopii NIR do oznaczania zawartości C i N w gruntach pogórnich zrekultywowanych w kierunku leśnym.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono na obszarach zrekultywowanych przez kopalnię piasków Szczakowa. Próby gleb pobrano z warstwy mineralnej (0-5 cm) w 132 punktach zlokalizowanych w drzewostanach sosnowych, modrzewiowych, brzoźowych i olszowych, na terenach bezleśnych przygotowywanych do rekultywacji oraz w borach sosnowych sąsiadujących z obszarami zrekultywowanymi. Wiek drzewostanów wahał się od 6 lat (najmłodsze uwzględnione w badaniach nasadzenia sosnowe na terenach zrekultywowanych) do 100 lat (bór sosnowy rosnący na terenach nie objętych działalnością górniczą). W każdym punkcie pobrano próbkę ogólną złożoną z pięciu próbek pierwotnych. Próbki zostały przesiane (2 mm), wysuszone do stałej masy w temperaturze 60°C i drobno zmielone.

Zawartości C i N oznaczono metodą suchego spalania przy użyciu analizatora automatycznego VarioMax CN.

Reflektancja próbek została zmierzona w zakresie 400-2500 nm (Vis-NIR) przy użyciu spektrofotometru Foss NIRSystems. Reflektancję każdej próbki zmierzono dwukrotnie, a widmo końcowe było średnią tych dwóch pomiarów. Do obróbki widm użyto wartości absorbancji (A) obliczonej ze wzoru $A = \log(1/\text{reflektancja})$.

Spektroskopia NIR jest pośrednią metodą analityczną. Stąd też analiza przy użyciu tej metody wymaga budowy modeli matematycznych wiążących kształt

widm badanych materiałów z mierzonymi właściwościami. Zbudowane modele muszą być następnie poddane walidacji przy użyciu niezależnego zestawu próbek.

W niniejszym eksperymencie próbki zostały losowo podzielone na dwa zestawy liczące po 66 próbek każdy. Jeden z zestawów (zestaw kalibracyjny) został użyty do budowy modeli kalibracyjnych natomiast drugi (zestaw walidacyjny) został użyty do przetestowania uzyskanych modeli predykcyjnych.

Do budowy modeli kalibracyjnych zastosowano zmodyfikowaną metodę najmniejszych częściowych kwadratów (MPLS – ang. Modified Partial Least Squares), która wykorzystuje całą dostępną informację spektralną. Ponieważ nie istnieje jeden uniwersalny sposób budowy modeli kalibracyjnych [Couteaux i in. 2003] najlepszy model wybrano metodą prób i błędów testując różne sposoby matematycznego przekształcenia danych spektralnych. Przekształcenie matematyczne widm obejmowało obliczenie pochodnych pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu na fragmentach widm o różnej długości oraz wygładzenie widm na fragmentach o różnej długości. W celu wybrania optymalnego modelu kalibracyjnego zastosowano procedurę walidacji skrośnej (krzyżowej) z podziałem zestawu kalibracyjnego na sześć grup. Procedura walidacji skrośnej pozwala na uniknięcie nadmiernego dopasowania budowanych modeli umożliwiając wybór optymalnej liczby tzw. składowych głównych, które zawierają informację spektralną i które wykorzystywane są w równaniach predykcyjnych. Podstawowym kryterium wyboru optymalnego modelu kalibracyjnego była najmniejsza wartość błędu standardowego walidacji skrośnej (SECV – ang. Standard Error of Cross Validation).

Rozwinięte modele kalibracyjne przetestowano przy użyciu 66 próbek z zestawu walidacyjnego. Walidacja polegała na analizie regresji pomiędzy wartościami stężeń C i N uzyskanymi metodami referencyjnymi oraz oznaczonymi metodą spektroskopii NIR. Parametrami opisującymi jakość modeli kalibracyjnych były: współczynnik korelacji (r), współczynnik regresji (a) oraz wartość RPD obliczona jako stosunek odchylenia standardowego w danych uzyskanych metodami referencyjnymi do standardowego błędu oszacowania uzyskanego metodą NIR (SEP – ang. Standard Error of Prediction). SEP obliczono na podstawie następującego wzoru:

$$SEP = ((n-1)^{-1} \sum_{i=1 \dots n} (y_i - x_i)^2)^{0.5},$$

gdzie:

n – liczba próbek w zestawie walidacyjnym,

y_i – wartość oznaczona metodą referencyjną

x_i – wartość oznaczona metodą spektroskopii NIR

Zastosowane zostały następujące kryteria przydatności rozwiniętych modeli kalibracyjnych:

Współczynnik korelacji $r > 0,94$; współczynnik regresji $1,05 > a > 0,95$ – model bardzo dobry

Współczynnik korelacji $r = 0,90 - 0,94$; współczynnik regresji $a = 0,90-0,95$ lub $a = 1,06 - 1,10$ – model dobry

Współczynnik korelacji $r > 0,80$; współczynnik regresji $a = 0,80-0,89$ lub $a = 1,11-1,20$ – model satysfakcjonujący

Wartości $r < 0,80$ i $a < 0,80$ lub $a > 1,20$ uznano za niesatysfakcjonujące. Dokładność modeli oszacowano używając wartości RPD przy czym za modele dokładne, przydatne do oznaczeń ilościowych uznano te o wartości RPD $> 2,0$. Modele o wartościach RPD = 1,4-2,0 uznano za nadające się do zgrubnego szacowania, natomiast te o RPD $< 1,4$ za nieprzydatne do analiz [Chang i Laird 2002].

Wyniki badań

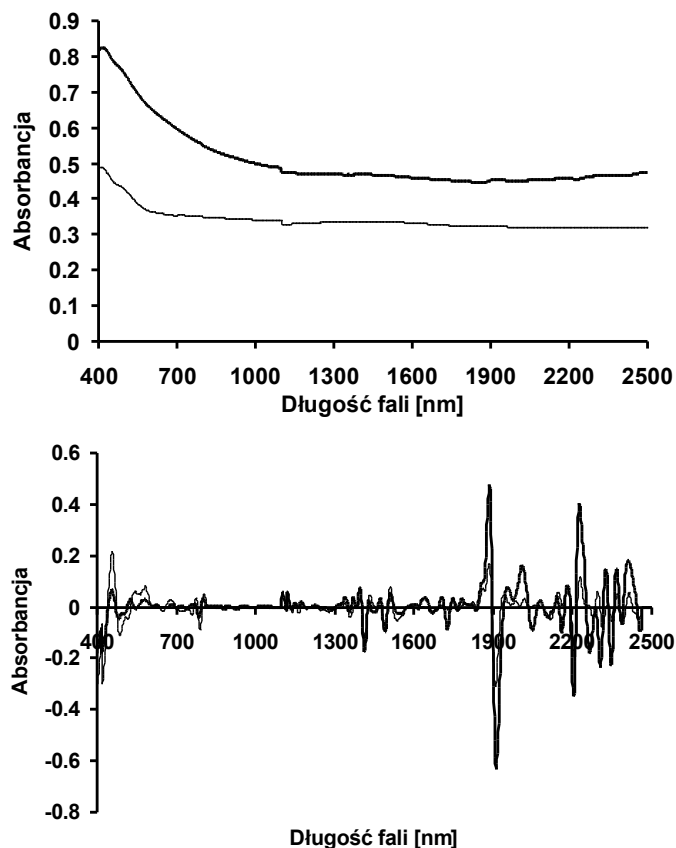
Surowe widma w zakresie NIR charakteryzowały się podobnym kształtem i brakiem łatwo wyróżnialnych pików (rys. 1). Wartości absorbancji były wyższe w zakresie widzialnym i spadały w zakresie NIR. Zauważalną cechą gleb o wyższej zawartości C były wyższe wartości absorbancji w zarówno w zakresie NIR jak i w zakresie widzialnym w porównaniu do próbek o niskiej zawartości C (rys. 1). Po matematycznym przekształceniu widm uwidocznił się szereg pików w szczególności w zakresach długości fali światła 1900-1910 nm i 2200-2500 nm.

Tab. 1. Wybrane parametry kalibracji modeli predykcyjnych dla zawartości C i N w glebach przemysłowych

Tab. 1. Selected predictive models calibration parameters for the C and N content in post-industrial soils

Pierwiastek	Rozstęp	SD	Przekształcenie	Liczba składowych głównych	SECV
C (mg g ⁻¹)	0,14 - 21,86	4,89	2, 8, 4	3	2,10
N (mg g ⁻¹)	0,01 - 1,32	0,28	2, 8, 4	4	0,11

Jednostki w pierwszej kolumnie odnoszą się do wartości rozstępu, odchylenia standardowego (SD) i błędu standardowego walidacji skrośnej (SECV). Liczby w kolumnie Przekształcenie określają kolejno: rząd pochodnej, długość odcinka spektrum na jakim pochodne obliczono oraz długość odcinka spektrum na jakim dokonano wygładzenia w nm.



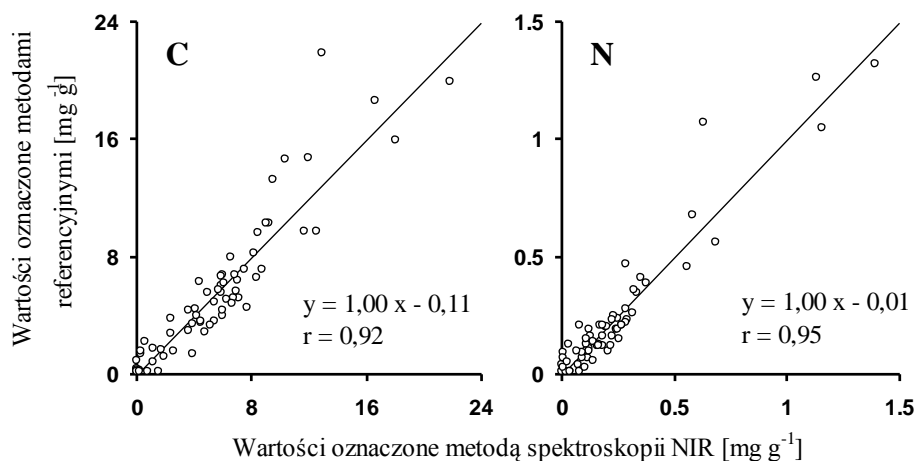
Rys. 1. Widma surowe oraz przekształcone (druga pochodna obliczona na odcinku o długości 8 nm przy wygładzeniu na odcinku o długości 4 nm) próbek o wysokiej (gruba linia) i niskiej (cienka linia) zawartości C

Fig. 1 Raw and transformed spectra (second derivative calculated from a distance of 8 nm at smoothing across a distance of 4 nm) of samples with high (thick line) and low (thin line) C content

Zawartość C w próbkach wahała się od 0,14 do 21,86 mg g⁻¹, a zawartość N od 0,01 do 1,32 mg g⁻¹, przy czym rozstęp wartości obu rozpatrywanych pierwiastków był nieco mniejszy w zestawie walidacyjnym.

Dla obu pierwiastków udało się rozwinąć potencjalnie przydatne modele kalibracyjne w oparciu o podobnie przekształcone widma (druga pochodna obliczona na odcinku o długości 8 nm przy wygładzeniu widma na odcinku o długości 4 nm). Wartości SECV wyniosły odpowiednio 2,10 i 0,11 mg g⁻¹ dla C i N (tab. 1). Rozwinięte modele predykcyjne pozwoliły na dokładne oszacowanie zawartości C i N w próbkach użytych do kalibracji (rys. 2). Wartości współczynnika korelacji pomiędzy wartościami referencyjnym a wartościami osza-

cowanymi metodą spektroskopii NIR wyniosły 0,92 i 0,95 odpowiednio dla C i N. Wartość współczynnika regresji dla modeli dla obu pierwiastków wyniosła 1,00.



Rys. 2. Kalibracja modeli predykcyjnych do oznaczania zawartości C i N w glebach pogórnich. Linia ciągła wskazuje wartości 1:1

Fig. 2. Calibration of predictive models for the C and N content determination in post-mining soils. Solid line indicates the value of 1:1

Test opracowanych modeli na niezależnym zestawie próbek walidacyjnych potwierdził ich przydatność do oznaczania C i N w glebach pogórnich. Wartości współczynników regresji wyniosły 0,96 i 0,91 (rys. 3), a współczynników korelacji (r) 0,90 i 0,92 odpowiednio dla C i N. Wartości standardowego błędu oszacowania (SEP) były niewielkie i wyniosły $1,89 \text{ mg g}^{-1}$ dla C i $0,09 \text{ mg g}^{-1}$ dla N a wartości RPD wyniosły odpowiednio 2,2 dla C i 2,6 dla N.

Dyskusja wyników

Widma badanych próbek w zakresie Vis-NIR charakteryzowały się podobnym kształtem i brakiem widocznych pików. Kształt widm badanych gleb przemysłowych był podobny do kształtu widm gleb naturalnych opisywanych przez innych autorów [Couteaux i inni 2003]. Wyższe wartości absorpcji w glebach o wyższej zawartości materii organicznej wynikały z większego udziału spektralnie aktywnej substancji (związków organicznych) w tych próbkach.

Zastosowanie drugich pochodnych widm pozwoliło na usunięcie szumów i wydobywanie informacji spektralnej, która mogła być użyta do budowy modeli kalibracyjnych. Wartości SECV uzyskane na etapie kalibracji były niskie

w porównaniu do wartości odchylenia standardowego mierzonych właściwości uzyskanych metodami referencyjnymi, co wskazywało na potencjalną przydatność modeli do analiz ilościowych.

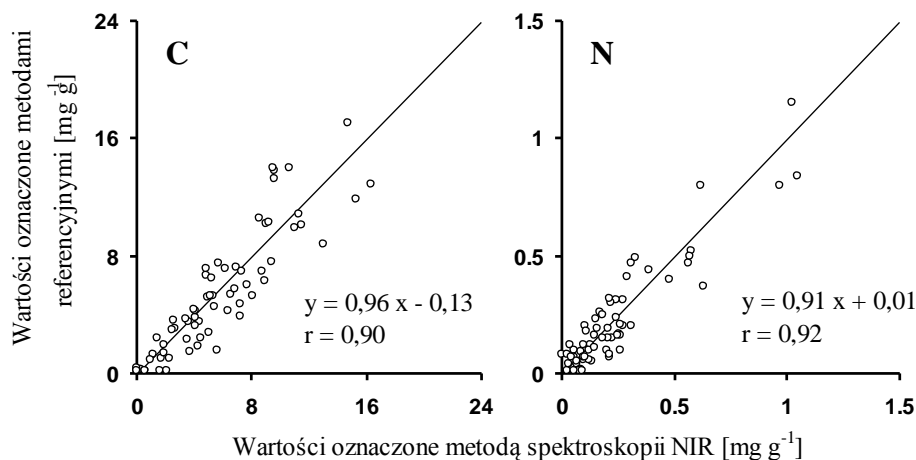
Tab. 2. Wybrane parametry walidacji modeli predykcyjnych dla zawartości C i N w glebach przemysłowych (mg g^{-1}).

Tab. 2. The chosen parameters of predictive models validation for the C and N content in post-industrial soils (mg g^{-1}).

Pierwiastek	Rozstęp	SD	SEP	RPD
C	0,14-17,06	4,17	1,89	2,2
N	0,01-1,15	0,23	0,09	2,6

Jednostki w pierwszej kolumnie odnoszą się do wartości rozstępu, odchylenia standardowego (SD) i błędu standardowego oszacowania (SEP). RPD określa stosunek SD do wartości SEP.

Walidacja z użyciem niezależnych próbek wykazała dobrą jakość modeli predykcyjnych i ich przydatność do oznaczeń ilościowych. Wartości RPD modeli predykcyjnych dla obu pierwiastków były wyższe niż 2, co wskazuje na przydatność modeli do oznaczeń ilościowych [Chang i inni 2001]. Spektroskopia NIR była stosowana do oznaczania zarówno C jak i N w naturalnych glebach leśnych i rolnych [Chang i inni 2001; Chang i Laird 2002; Fystro 2002; Couteaux i inni 2003; Cozzolino i Moron 2006] a uzyskiwane wyniki wskazują na przydatność tej metody do analizy gleb. Wartości r w cytowanych pracach wahały się od 0,89 do 1,00 dla C i od 0,89 do 0,99 dla N, natomiast zakres wartości RPD wynosił od 2,1 do 9,7. Wartości RPD dla modeli predykcyjnych dla C i N uzyskane w niniejszym eksperymencie mieszczą się w zakresie uzyskiwanym przez innych autorów dla gleb leśnych i uprawnych, co wskazuje, że spektroskopia NIR może być z powodzeniem zastosowana do oznaczania zawartości tych pierwiastków w zrekultywowanych glebach przemysłowych. Nieco niższe wartości współczynnika korelacji ($r = 0,91$ dla C i $r = 0,95$ dla N), które pozwoliły sklasyfikowanie uzyskanych modeli jedynie jako dobrych, a nie bardzo dobrych wynikają prawdopodobnie z mniejszej liczby prób użytej do kalibracji. Przykładowo w pracy Couteaux i innych [2003] do kalibracji użyto 153 próbek a w badaniach Changa i Lairda [2002] 72 próbek. Przypuszczalnie użycie większej liczby próbek do kalibracji pozwoliłoby na uzyskanie nieco dokładniejszych modeli predykcyjnych.



Rys. 3. Walidacja modeli predykcyjnych do oznaczania zawartości C i N w glebach pogórnicych. Linia ciągła wskazuje wartości 1:1

Fig. 3. Validation of predictive models for the determination of C and N content in post-mining soils. Solid line indicates the value of 1:1

Wnioski

- Widma gleb przemysłowych w zakresie Vis-NIR charakteryzowały się podobnym kształtem pozbawionym wyraźnie widocznych pików.
- Matematyczne przekształcenie widm pozwoliło na usunięcie szumów, wydobycie ukrytej informacji spektralnej i uzyskanie modeli predykcyjnych pozwalających na dokładne oznaczenie zawartości C i N w glebach przemysłowych.
- Z uwagi na niskie koszty analizy, niewielką pracochłonność oraz odpowiednią dokładność oznaczeń, spektroskopia w bliskiej podczerwieni może być metodą użyteczną do oznaczania zawartości C i N w glebach przemysłowych w przypadku gdy konieczne jest wykonanie dużej liczby oznaczeń.

Literatura

1. CHANG C.W., LAIRD D.A.: *Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N*. Soil Sci. 167, 110-116, 2002
2. CHANG C.W., LAIRD D.A., MAUSBACH M.J., HURBURGH C.R.: *Near infrared reflectance spectroscopy – principal components regression analyses of soil properties*. Soil Sci. Soc. Am. J. 65, 480-490, 2001

3. CHODAK M.: *Application of near infrared spectroscopy for analysis of soils, litter and plant materials*. Polish J. of Environ.Stud. 17, 631-642, 2008
4. COUTEAUX M.M., BERG B., ROVIRA P.: *Near infrared reflectance spectroscopy for determination of organic matter fractions including microbial biomass in coniferous forest soils*. Soil Biol. Biochem. 35, 1587-1600, 2003.
5. COZZOLINO D., MORON A.: *Potential of near-infrared reflectance spectroscopy and chemometrics to predict soil organic carbon fractions*. Soil Till. Res. 85, 78-85, 2006
6. FYSTRO G.: *The prediction of C and N content and their potential mineralisation in heterogenous soil samples using Vis-NIR spectroscopy and comparative methods*. Plant Soil 246, 139-149, 2002
7. GOŁDA T.: *Inicjalne procesy glebotwórcze zachodzące w szlamach poflotacyjnych w wyniku upraw rekultywacyjnych i wieloletniego użytkowania rolnego*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, 2007
8. SHENK J.S., WESTERHAUS M.O.: *The application of near infrared spectroscopy (NIRS) to forage analysis*. National conference on forage quality evaluation and utilization. Am. Soc. Agron., Madison, 406-449, 1994

APPLICATION OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR ASSESSMENT OF C AND N CONTENTS IN TECHNOSOLS

S u m m a r y

Objective of the work was to assess usefulness of NIR spectroscopy for rapid estimation of C and N contents in reclaimed mine soils. The developed calibration models enabled precise estimation of these two elements in an independent sample set. This indicates usefulness of NIR spectroscopy for C and N assessment in mine soils.

Key words: near infrared spectroscopy, soil C, soil N, technosols