

اشتقاق و اعتبارسنجی توابع انتقالی طیفی برای پیش‌بینی غلظت برخی فلزات سنگین در محدوده طیف مادون‌قرمز نزدیک و میانی

فاطمه عباس‌زاده^۱، * وحیدرضا جلالی^۲ و اعظم جعفری^۲

^۱دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان
تاریخ دریافت: ۹۵/۹/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۲

چکیده

سابقه و هدف: ارتباط مستقیم بین افزایش غلظت فلزات سنگین خاک و ابتلا به سرطان‌های مختلف برای افرادی که در معرض آلودگی این فلزات هستند، توسط پژوهشگران مختلفی گزارش شده است. بنابراین پایش سریع و دوره‌ای گسترش مکانی این فلزات، بسیار با اهمیت است. اگرچه روش‌های معمول اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین خاک که مبتنی بر روش هضم در اسیدهای غلیظ و قرائت توسط دستگاه ICP-OES و یا AAS انجام می‌گیرد از دقت کافی برخوردار است، این روش‌ها عمدتاً وقت‌گیر و پرهزینه بوده و نیاز به مواد شیمیایی و کارشناسان آموزش‌دیده دارند. توسعه روش‌های اسپکتروسکوپی در دامنه طیف‌های مرئی تا مادون‌قرمز نزدیک می‌تواند روش جایگزین مناسبی برای انجام تخمین محتوی فلزات سنگین خاک باشد. این روش جز روش‌های غیرتخریبی تقسیم‌بندی‌شده، احتیاج به حداقل آماده‌سازی نمونه پیش از انجام آزمایش داشته و نیازمند به استفاده از هیچ‌گونه مواد شیمیایی (خطرناک) نیست. همچنین قرائت‌های این روش حداکثر چند ثانیه طول کشیده و هم‌زمان می‌توان چندین ویژگی خاک را از یک قرائت تخمین زد. اطلاعات چندانی در زمینه استفاده از بازتاب‌های طیفی در تخمین فلزات سنگین آرسنیک و مولیبدن با استفاده از بازتاب‌های طیفی در محدوده مادون‌قرمز نزدیک و میانی در کشور وجود ندارد. بنابراین هدف این پژوهش بررسی قابلیت شبکه‌های عصبی مصنوعی در تخمین غلظت این عناصر بر اساس مطالعه بازتاب‌های طیفی در محدوده مادون‌قرمز نزدیک و میانی است.

مواد و روش‌ها: تعداد ۵۸ نمونه سطحی از جزیره هرمز جمع‌آوری و غلظت فلزات سنگین مولیبدن و آرسنیک با استفاده از روش هضم چهار اسید (۱۶) و توسط دستگاه ICP-OES تعیین شد. به‌منظور اندازه‌گیری داده‌های طیفی نمونه‌های خاک، از دستگاه اسپکترومتر زمینی (Field Spec 3, Analytical Spectral Device, ASD Inc) استفاده و بازتاب طیفی نمونه‌های سطحی در محدوده مادون‌قرمز نزدیک و میانی به‌دست آمد. سپس با استفاده از روش شبکه عصبی مصنوعی اقدام به استخراج توابع انتقالی طیفی و تخمین غلظت فلزات آرسنیک و مولیبدن گردید. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد که روش شبکه عصبی مصنوعی دارای قابلیت بالا در تخمین غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه با استفاده از داده‌های طیفی می‌باشد. مقادیر ضریب همبستگی (R^2) برای هر دو عنصر، مطلوب و بیش‌تر از ۰/۹ بوده است که نشان‌دهنده هم‌راستایی بالای داده‌های واقعی و پیش‌بینی‌شده توسط مدل شبکه عصبی برای

* مسئول مکاتبه: v.jalali@uk.ac.ir

پیش‌بینی فلزات سنگین مورد مطالعه بوده است، در عین‌حال نتایج حاصل از سایر شاخص‌ها نشان داد که توانایی شبکه عصبی مصنوعی برای پیش‌بینی غلظت مولیبدن بهتر از آرسنیک بوده است، به‌طوری‌که نتایج نشان داد که مقدار خطای باقی‌مانده برای این عنصر کم ($CRM=0.11$)، ضریب آکائیک منفی ($AIC=-345.8$) و کارایی مدل‌سازی برای این عنصر نزدیک به یک بوده است ($EF=0.97$).

نتیجه‌گیری: در این پژوهش از بازتابش‌های طیفی در محدوده مادون‌قرمز در تخمین محتوای مولیبدن و آرسنیک خاک استفاده شد. همچنین شبکه‌های عصبی مصنوعی به‌عنوان ابزار برقراری ارتباط بین بازتابش‌های طیفی و میزان فلزات سنگین به‌کار گرفته شد. به‌طورکلی نتایج نشان داد که روش شبکه عصبی مصنوعی می‌تواند به‌عنوان روشی کارا در اشتقاق توابع انتقالی طیفی و تخمین قابل اعتماد غلظت مولیبدن و آرسنیک در غلظت‌های بالا به‌کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: توابع انتقالی طیفی، جزیره هرمز، شبکه عصبی مصنوعی، فلزات سنگین

مقدمه

استفاده از توابع انتقالی می‌باشد که به‌طور موفقیت‌آمیزی در علوم خاک استفاده شده است (۳۳). از مهم‌ترین روش‌های به‌دست آوردن توابع انتقالی خاک که عموماً در پیش‌بینی خصوصیات رطوبتی خاک مورد مطالعه قرار می‌گیرد، استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی^۱ است (۲۶).

در توابع انتقالی خاک، روابط رگرسیونی بین متغیرهای زودیافت (متغیرهایی که اندازه‌گیری آن‌ها به راحتی انجام می‌شود) و دیریافت خاک (متغیرهایی که اندازه‌گیری آن‌ها زمانبر بوده و به سختی انجام می‌شود) اشتقاق می‌یابد. در صورتی‌که روش‌های اندازه‌گیری متغیرهای زودیافت ساده‌تر و کم‌هزینه‌تر باشد، علاوه بر افزایش بهبود کیفیت مدل، صرفه‌جویی در وقت و هزینه را نیز در بر خواهد داشت. اولین گام در اشتقاق توابع انتقالی خاک توسط بوما (۱۹۸۹) برداشته شد (۵)، اما همان‌طور که ذکر شد حتی برای اندازه‌گیری ویژگی‌های زودیافت خاک نیز، نیاز به صرف وقت و هزینه است، از این‌رو توابع انتقالی طیفی^۲ (SPTFs) گام بسیار مؤثری در تخمین ارزان قیمت خواص دیریافت خاک می‌باشد. منطق حاکم بر

فلزات سنگین، بارش اسیدی و مواد آلی مستخرج از زباله‌های شهری و صنعتی، از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست به‌شمار می‌روند. از این بین، فلزات سنگین در سالیان اخیر به‌دلیل خصوصیات آلاینده‌گی‌شان در خاک، شدیداً مورد توجه قرار گرفته‌اند (۳۸). بیش از ۸۰ درصد منشأ ورود این فلزات به محیط‌زیست از طریق فرسایش مواد پوسته‌ای و هوازدگی و یا از طریق فعالیت‌های آتشفشانی است (۱۲). فلزات سنگین آرسنیک و مولیبدن از سمی‌ترین فلزات سنگین در خاک هستند. جذب مقدار زیادی آرسنیک غیرآلی، احتمال بروز سرطان به‌ویژه سرطان پوست، ریه و غدد لنفاوی را افزایش می‌دهد، همچنین مولیبدن از فلزات بسیار زیان‌آور بوده و بر دستگاه تنفسی اثر مستقیم دارد است (۳۱).

از آن‌جایی‌که اندازه‌گیری مستقیم فلزات سنگین خاک علاوه بر خطرات مرتبط با سلامتی، به‌دلیل نمونه‌برداری فراوان نیازمند صرف وقت و هزینه زیاد است، بنابراین تخمین این نوع ویژگی‌ها بر اساس راه‌حل‌های ساده، کم‌هزینه و مناسب، همواره مورد نظر پژوهشگران بوده است. یکی از روش‌های غیرمستقیم که سالیان دراز مورد توجه قرار گرفته،

1- Artificial Neural Network

2- Spectral Pedotransfer Functions

برای پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین توسط باند مادون‌قرمز نزدیک مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ضریب تبیین (R^2) مدل برای آلاینده‌های آهن، نیکل، منگنز، کادمیوم، روی و مس به ترتیب برابر ۰/۶۳، ۰/۹۱، ۰/۹۳، ۰/۸۱، ۰/۹۳ و ۰/۸۶ بود (۴۲).

کمپر و سومر (۲۰۰۲) با استفاده از بازتابش نمونه‌های خاک به‌نحو مطلوبی فلزات آرسنیک، آهن، جیوه، سرب، گوگرد و آنتیموان را در مناطقی از کشور اسپانیا تخمین زدند. نتایج آن‌ها نشان داد که می‌توان از بازتاب طیفی به‌عنوان یک روش سریع و مقرون به صرفه برای پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین در خاک‌هایی که با استفاده از باطله‌های معدنی آلوده شده‌اند استفاده کرد (۱۶). بری و همکاران (۲۰۰۹) نیز بر اساس بازتاب‌های طیفی در بخش مرئی، مادون قرمز نزدیک و مادون‌قرمز میانی مقادیر فلزات سنگین مس، روی، کادمیم و سرب را با استفاده از مدل رگرسیون لجستیک تخمین زدند (۶).

ونگ و همکاران (۲۰۱۴) طی مطالعاتی در چین به بررسی امکان پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین با استفاده از طیف‌نمایی مرئی و مادون‌قرمز پرداختند و به این نتیجه رسیدند که بررسی طیفی بازتابش‌های خاک توانایی قابل‌توجهی در پیش‌بینی غلظت کم فلزات سنگین از بازتاب‌های طیف مادون‌قرمز نزدیک دارد (۴۱).

علاوه بر موارد فوق، در دهه‌های اخیر برای تخمین سایر ویژگی‌های خاک نیز از انعکاس طیفی در محدوده مرئی-مادون‌قرمز استفاده شده است (۴). از جمله ویژگی‌هایی که با این روش تخمین زده شده‌اند می‌توان به توزیع اندازه ذرات رس و مقدار آهک (۲۰)، تعیین توابع هیدرولیکی خاک (۳)، تخمین

توابع انتقالی طیفی نیز همانند توابع انتقالی کلاسیک، از طریق ارتباط دادن خواص زود یافت (بازتابش‌های طیفی) با یک ابزار کارا (همانند روش‌های مختلف رگرسیونی، شبکه عصبی و غیره) به ویژگی‌های دیریافت آن (همانند خواص هیدرولیکی، غلظت فلزات سنگین و غیره) استوار است.

استفاده از داده‌های طیفی به‌عنوان متغیرهای زودیافتی که در آن واحد بازتابش سطح خاک را ثبت می‌نماید، کمک زیادی به انجام تخمین خواص دیریافت خاک در سال‌های اخیر نموده است (۲۰ و ۳۰). به‌عبارت دیگر استفاده از داده‌های طیفی این امکان را فراهم نموده تا با کم‌ترین هزینه و در سریع‌ترین زمان ممکن، خواص دیریافت خاک با دقت قابل‌قبولی تخمین زده شود. پژوهشگران مختلفی از داده‌های طیفی در دامنه مرئی تا مادون‌قرمز نزدیک با طول موج‌های ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر در تخمین خواصی از خاک که بازتابش‌های فعالی^۱ دارند، استفاده نموده‌اند (۷، ۲۲، ۲۹، ۳۹ و ۴۳).

اگرچه فلزات سنگین در بخش مرئی و مادون‌قرمز نزدیک، دارای جنبه‌های به‌خصوص طیفی نیستند اما طیفی از ویژگی‌های فعال خاک (مانند مواد آلی، رس و غیره) که با فلزات سنگین پیوند دارند، می‌تواند برای تشخیص غیرمستقیم و نقشه‌برداری این فلزات استفاده شود (۹، ۲۸، ۳۶ و ۳۲). ویلیامز و مالی (۱۹۹۷) از تکنیک‌های سریع و کم‌هزینه انعکاس اسپکتروفتومتری مادون‌قرمز نزدیک برای پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین در اطراف رودخانه‌ای در شمال غرب کانادا استفاده کردند. نمونه‌ها توسط باند مادون‌قرمز نزدیک در طول موج ۱۱۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل ۶۵۰۰ اسکن شدند و مدل رگرسیونی حداقل مربعات جزئی

مواد و روش‌ها

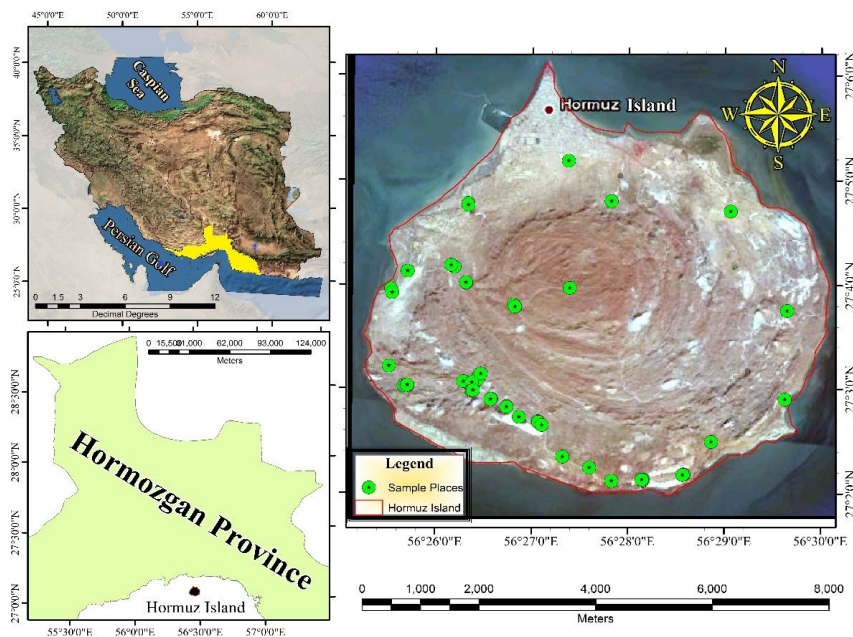
موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه: جزیره هرمز بین مختصات جغرافیایی $25^{\circ}56'$ تا $31^{\circ}56'$ طول شرقی و $27^{\circ}2'$ تا $27^{\circ}6'$ عرض شمالی قرار گرفته است (شکل ۱). وسعت این جزیره ۴۲ کیلومتر مربع بوده که از نظر تقسیمات سیاسی استان، جزء شهرستان قشم می‌باشد. به‌طور کلی آب و هوای هرمز از بندرعباس ملایم‌تر است. متوسط بارندگی سالانه جزیره ۱۰۸ میلی‌متر، میانگین دمای سالانه $27/12$ درجه سلسیوس و میانگین رطوبت نسبی سالانه جزیره نیز $70/6$ درصد است (۳۷). جزیره هرمز اصولاً یک گنبد نمکی است که در مدخل خلیج فارس واقع شده و این گنبد نمکی با تشکیلات دیگر تقریباً دارای ساختمان متحدالمرکزی است. این جزیره از داخل به خارج شامل سنگ‌های تبخیری، سنگ‌های آذرین و سنگ‌های رسوبی است که آخرین بخش این سنگ‌ها متعلق به زمان نئوژن و به‌خصوص دوره‌های میوسن و پلیوسن تا عهد حاضر می‌باشد، این مجموعه را سری هرمز نام داده‌اند. این جزیره به واسطه تنوع لایه‌ها و کانی‌های متعدد زمین‌شناسی در بستر خود که هر یک تبلور ویژه‌ای یافته و از طرفی با داشتن ۷۰ نوع طیف رنگی به بهشت زمین‌شناسان و کانی‌شناسان مشهور شده است (۲۴).

محتوای رطوبت خاک (۲)، تعیین میزان مواد آلی خاک (۸ و ۱۴) و تعیین غلظت برخی از عناصر میکرو و ماکرو (۱۹) نیز اشاره کرد.

مدل‌های معمول کالیبراسیون که بازتابش‌های طیفی خاک را به‌میزان فلزات سنگین خاک مرتبط می‌سازند، غالباً شامل رگرسیون خطی چندگانه^۱ (MLR)، رگرسیون مؤلفه‌های اصلی^۲ (PCR) و رگرسیون جزئی حداقل مربعات^۳ (PLSR) می‌باشد (۲۵ و ۲۷). بر اساس پژوهش‌های صورت‌گرفته تمامی مدل‌های پارامتریک مذکور تمایل به بیش‌برآورد نمودن تخمین‌های خود دارند (۱۳ و ۳۴)، بنابراین استفاده از روش‌های هوشمندی هم‌چون شبکه عصبی مصنوعی می‌تواند گام مؤثری در بهبود تخمین‌های صورت‌گرفته باشد (۱۲ و ۳۳).

با توجه به این‌که تاکنون پژوهش مستندی در مورد استفاده از بازتابش‌های طیفی در تخمین فلزات سنگینی هم‌چون آرسنیک و مولیبدن در کشور ارائه نشده است، هدف این پژوهش، تخمین غلظت فلزات سنگین آرسنیک و مولیبدن با استفاده از توابع انتقالی طیفی خاک با کمک شبکه عصبی مصنوعی در خاک‌های جزیره هرمز تعیین گردید. از آنجایی‌که اندازه‌گیری داده‌های طیفی به مراتب دقیق‌تر، کم‌هزینه‌تر و مشتمل بر یک روش استاندارد اندازه‌گیری است، می‌توان انتظار داشت که استفاده از این طیف‌های بازتابشی به‌عنوان داده‌های زودیافت، منجر به ایجاد توابع طیفی کارایی در تخمین این عناصر آلاینده گردد.

- 1- Multiple Linear Regression (MLR)
- 2- Principle Component Regression (PCR)
- 3- Partial Least Squares Regression (PLSR)



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی جزیره هرمز و پراکنش نقاط نمونه‌برداری.

Figure 1. Location of Hormuz Island and distribution of sampling points.

داده شد و غلظت کل فلزات سنگین آرسنیک و مولیبدن با استفاده از روش چهار اسید (۱۶) هضم و غلظت‌ها با کمک دستگاه طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES) قرائت شد. کیفیت داده‌ها از طریق ارسال نمونه‌های مشابه به منظور تعیین دقت و همچنین آنالیز نمونه‌های مرجع چند عنصری برای تعیین صحت نتایج مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری بازتاب نمونه‌های خاک، از دستگاه اسپکترومتر زمینی (FieldSpec®3, ASD, FR, USA)، دانشگاه تربیت مدرس تهران استفاده شد. نمونه‌های خاک هوا خشک، از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شده و طیف آن‌ها در دامنه مادون‌قرمز نزدیک و میانی با روش‌های استاندارد و در تاریکخانه اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌های طیفی به کمک پیستول مجهز به لنز ۸ درجه که دارای میدان دیدی به قطر ۴/۲ سانتی‌متر بر روی نمونه خاک ایجاد می‌کند انجام

نمونه‌برداری و اندازه‌گیری بازتاب طیفی نمونه‌های خاک: تعداد ۵۸ نمونه سطحی (۳۰-۰ cm) از سطح جزیره هرمز جمع‌آوری شد. در این پژوهش روش نمونه‌برداری هدفمند بر روش سیستماتیک ترجیح داده شده است تا تعداد نمونه‌های برداشت‌شده در نقاطی که پراکنش خاک (از لحاظ رنگ و ترکیب ظاهری) بالاست، بیش‌تر از سایر نقاطی باشد که یکنواخت‌تر به نظر می‌رسد. برای شناخت کامل وضعیت موجود جزیره، نقشه‌برداری دقیق عوارض و کاربری‌های مختلف موجود در جزیره بر اساس مشاهدات صحرایی و تصاویر ماهواره‌ای صورت پذیرفت. نقشه کاربری اراضی منطقه مورد مطالعه در شکل ۲ آورده شده است.

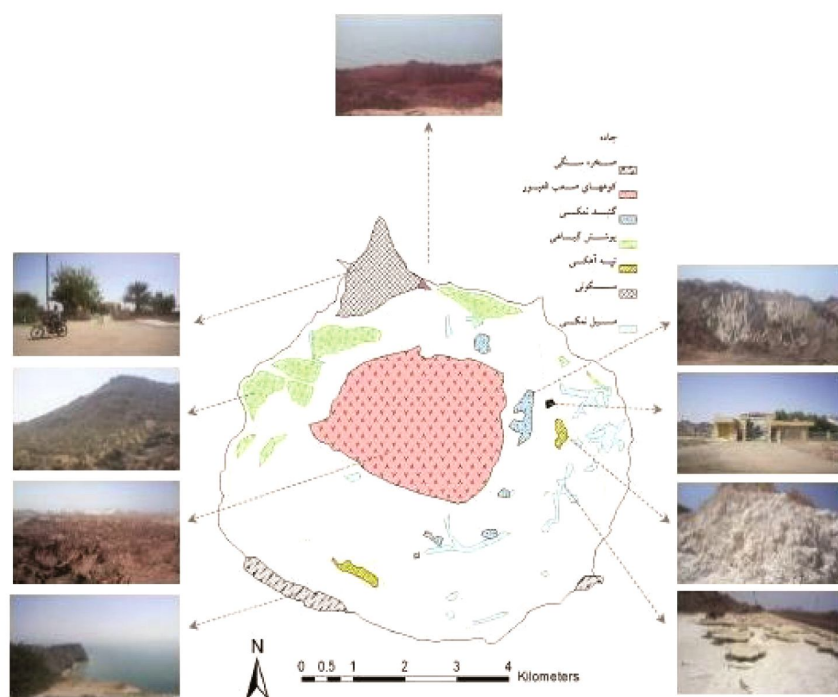
شکل ۱ موقعیت جغرافیایی و پراکنش نقاط نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. نمونه‌ها پس از انتقال و هواخشک شدن در آزمایشگاه دانشگاه شهید باهنر کرمان، از الک ۲ میلی‌متر عبور

1- Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers (ICP-OES)

که در آن، A مقدار جذب و R مقدار بازتاب را بر حسب درصد نشان می‌دهد. برای حذف و یا به حداقل رساندن عواملی مانند رطوبت خاک، زبری سطح خاک، آلودگی پروب به علت گردوغبار و تأثیرات پرتوافکنی که بر اندازه‌گیری‌های طیفی مؤثرند (۱۸) از پیش‌پردازش‌های مناسب موجود در نرم‌افزار ParLes version 3.1 استفاده و بهترین پیش‌پردازش‌های طیفی اعمال شد (۴۰).

شد. منبع نور نیز شامل یک لامپ هالوژن ۱۵۰ وات با زاویه استقرار ۴۵ درجه از محور قائم بود. میانگین طیف هر یک از نمونه‌های خاک با نرم‌افزار View Spec Pro version 6.0 محاسبه و در تجزیه و تحلیل‌ها مورد استفاده قرار گرفت (۱). سپس مقادیر بازتاب از رابطه ۱ به مقادیر جذب تبدیل می‌شوند (۱۸).

$$A = \log(1/R) \quad (1)$$



شکل ۲- وضعیت کاربری و نوع عوارض موجود در جزیره هرمز.

Figure 2. Status and type of landuse in Hormuz Island.

به‌منظور ایجاد مدل شبکه عصبی مصنوعی از نرم‌افزار MATLAB 2012 استفاده گردید. واحدهای پرسپترون (واحدهای محاسباتی شبکه) می‌توانند به چند لایه A (MLP) و یا یک لایه B (SLP) باشند (۱۷). در این پژوهش، شبکه پرسپترون MLP با دو لایه برای برآورد غلظت آرسنیک و مولیبدن استفاده گردید. الگوریتم پرسپترون از یک لایه ورودی برای

مدل شبکه عصبی مصنوعی A (ANN): در بین تکنیک‌های رایج هوش مصنوعی، شبکه‌های عصبی مصنوعی سیستم‌های محاسباتی مبتنی بر الگوریتم‌ها هستند که کارکرد این سیستم‌ها بر مبنای شبیه‌سازی از سیستم عصبی بیولوژیک بنا نهاده شده‌اند (۱۱). برتری این روش نسبت به سایر سیستم‌های هوشمند، قدرت یادگیری از محیط پیرامون و تعمیم این توانایی است.

2- Multiple Linear Perceptron (MLP)

3- Single Linear Perceptron (SLP)

1- Artificial Neural Network

که در آن‌ها، P_i مقادیر تخمینی، O_i مقادیر مشاهداتی، \bar{O} میانگین مشاهدات و N تعداد داده‌ها است. علاوه بر آماره‌های ذکر شده، از آماره آکایک^۳ (رابطه ۴) برای بررسی مدل استفاده گردید، این پارامتر پژوهشگر را در انتخاب مدل مناسب‌تر کمک می‌کند (۲۱).

$$AIC = n \ln \left[\frac{ESS}{n} \right] + 2p \quad (4)$$

که در آن، n تعداد مشاهدات، ESS مجموع مربعات خطا و p تعداد پارامترهای مورد نیاز مدل است. به‌طور کلی مقدار کم‌تر آماره آکایک نشانگر بهتر بودن مدل است. برای نشان دادن تمایل مدل برای برآورد بیش از حد و یا کم‌تر از حد در مقایسه با مقادیر اندازه‌گیری‌شده، از آماره ضریب باقی‌مانده^۴ استفاده شد که از رابطه ۵ محاسبه می‌شود:

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^n o_i - \sum_{i=1}^n p_i}{\sum_{i=1}^n o_i} \quad (5)$$

کارایی مدل^۵ نیز آماره دیگری است که برای مقایسه مقادیر پیش‌بینی‌ها با میانگین اندازه‌گیری‌ها استفاده شده است که طبق رابطه ۶ به‌دست می‌آید:

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{O})^2} \quad (6)$$

در صورت یکسان بودن داده‌های مشاهده‌ای با داده‌های برآوردشده، نتایج آماره ریشه میانگین مربعات خطا به‌صورت $RMSE=0$ خواهد بود. هر چه این معیار به صفر نزدیک‌تر باشد نشان‌دهنده دقت و توانایی مدل مورد استفاده می‌باشد. بر طبق آماره

آموزش شبکه با داده‌های بازتاب طیفی خاک و مقادیر غلظت آرسنیک و مولیبدن خاک‌ها، ۱۰ لایه پنهان با ۱۰ نرون و تابع سیگموئیدی و یک لایه خروجی با تابع عملگر خطی تشکیل شده است و قادر خواهد بود که برآوردی از غلظت آرسنیک و مولیبدن با توجه به داده‌های ورودی ارائه نماید. برای ساخت مدل در شبکه عصبی داده‌ها به دو گروه کالیبراسیون (۴۰ داده) و گروه اعتبارسنجی (۱۸ داده) تقسیم‌بندی شدند و سپس پیش‌بینی مقادیر پارامترهای موردنظر برای گروه اعتبارسنجی انجام شده و دقت مدل مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی هرچه بهتر روش‌های مختلف محاسبه غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه از اعتبارسنجی متقاطع استفاده شد. در این روش نتایج شبکه با محاسبه آماره‌های اعتبارسنجی که در زیر آمده است محاسبه گردید.

اعتبارسنجی و دقت مدل: پس از ساخت مدل، برای ارزیابی مدل ساخته شده توسط شبکه عصبی با استفاده از داده‌های طیفی، از ۱۸ داده برای ارزیابی دقت مدل استفاده شد. یکی از شاخص‌های آماری که برای ارزیابی مدل‌ها از آن استفاده می‌شود، ریشه میانگین مربعات خطا^۱ می‌باشد که با استفاده از رابطه ۲ تعریف می‌شود (۱۵).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (O_i - P_i)^2} \quad (2)$$

آماره دیگری که به‌منظور ارزیابی مدل از آن استفاده شد، مقدار ضریب تبیین^۲ بود که بر طبق رابطه ۳ محاسبه می‌شود:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{Q})^2} \quad (3)$$

3- Akaike information criterion (AIC)
4- Coefficient of Residual Mass (CRM)
5- Modeling Efficiency (EF)

1- Root Mean Square Error (RMSE)
2- Determination coefficient (R^2)

و نقشه پراکنندگی این فلزات با کمک نرم افزار ArcGIS 9.3 رسم شد. نقشه پراکنندگی فلزات سنگین مورد مطالعه با استفاده از دو سری از داده‌ها (مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده) ترسیم و مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

ویژگی‌های آماری غلظت فلزات سنگین: جدول ۱ توصیف آماری فلزات مورد مطالعه در این پژوهش را نشان می‌دهد.

آکایک مدلی که در شرایط یکسان با تعداد پارامترهای کم‌تر، عملکرد بهتری را داشته باشد مدل مناسب‌تری است. شاخص‌های ضریب باقی‌مانده و کارایی مدل‌سازی می‌توانند مقادیر منفی داشته باشند. چنانچه تمامی مقادیر پیش‌بینی و اندازه‌گیری شده با هم برابر شوند مقدار عددی شاخص CRM برابر با صفر و مقدار آماره‌های EF و R² برابر با یک خواهد بود.

پهنه‌بندی فلزات سنگین مورد مطالعه: به منظور بررسی پراکنش فلزات سنگین آرسنیک و مولیبدن در منطقه مورد مطالعه از روش کریجینگ معمولی استفاده

جدول ۱- خلاصه آماری داده‌های مربوط به غلظت آرسنیک و مولیبدن.

Table 1. Summary of statistical data on the concentrations of heavy metals arsenic and molybdenum.

متغیر Variable	واحد Dimension	حداقل Min	حداکثر Max	میانگین Mean	انحراف معیار SD	ضریب تغییرات CV	کشیدگی Kurtosis	چولگی Skewness
آرسنیک As	mg.kg ⁻¹	3	288	46.46	56.79	1.22	5.89	2.17
مولیبدن Mo	mg.kg ⁻¹	1	62	7.45	10.03	1.38	15.13	3.23

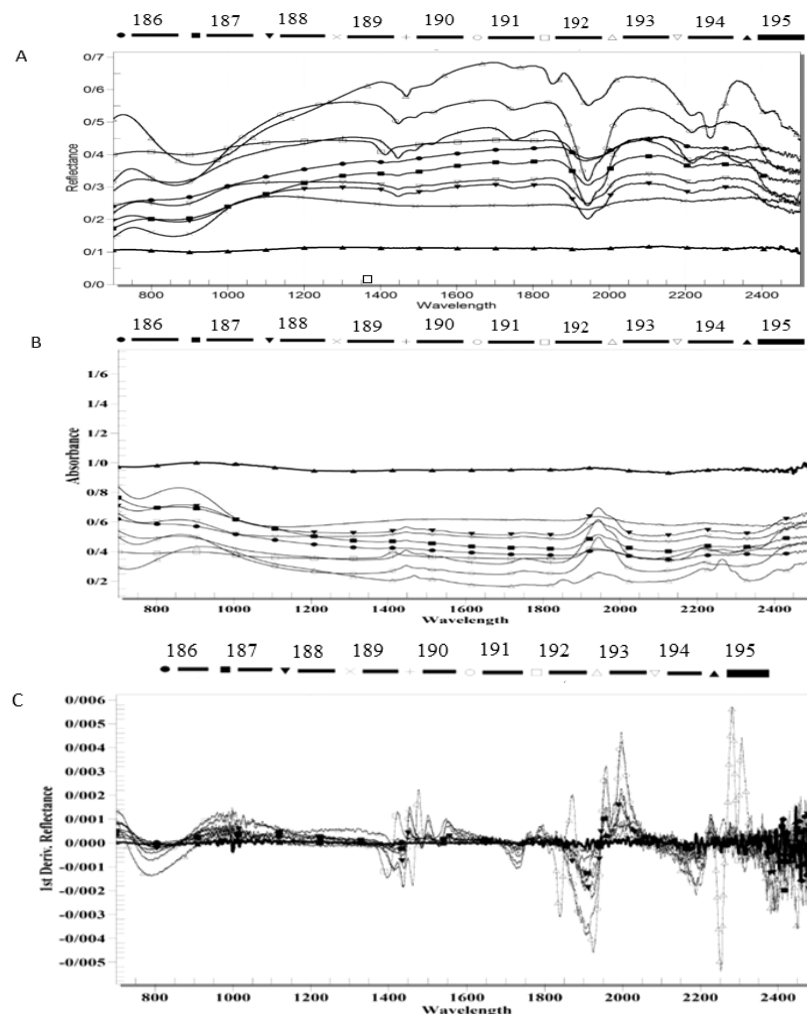
ویژگی‌های طیف‌های خاک: شکل ۳ طیف بازتابی محدوده مادون قرمز نزدیک و میانی که از ده نمونه خاک به دست آمده است را نشان می‌دهد. از آنجایی که شکل کلی همه طیف‌ها در تمامی نمونه‌های خاک تقریباً مشابه بود، تنها طیف ده نمونه خاک به عنوان نمونه آورده شده است، به طوری که در تمامی طیف‌ها ویژگی‌های جذبی رس و آب‌دیده می‌شود که در میزان بازتاب با یکدیگر یکسان نیستند. در طول موج‌های ۱۴۱۴، ۱۹۰۰ و محدوده ۲۲۰۰ تا ۲۲۵۰ نانومتر مشخصه‌های جذبی مهمی مشاهده می‌شود. این مشخصه‌های جذبی مربوط به پیوند فلزات آهن، آلومینیوم و منیزیم موجود در شبکه کانی‌ها با گروه‌های عاملی هیدروکسیل (۲۲۵۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر)، گروه‌های هیدروکسیلی که در شبکه

بر اساس جدول فوق، میانگین غلظت آرسنیک و مولیبدن به ترتیب ۴۶/۴۶، ۷/۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. با توجه به این که غلظت کنترل استاندارد برای این فلزات به ترتیب برابر با ۱۷ و ۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (۳۵)، بنابراین غلظت متوسط این فلزات بالاتر از حد بحرانی آلودگی خاک می‌باشد. از آنجا که در منطقه مورد مطالعه آلودگی صنعتی وجود ندارد بنابراین این امر عمدتاً می‌تواند ناشی از فرآیندهای طبیعی مانند جنس مواد مادری متفاوت و سازندهای غالب جزیره باشد. مقادیر چولگی و کشیدگی غلظت آرسنیک و مولیبدن، نشان از غیرنرمال بودن توزیع داده‌های این فلزات دارد. بنابراین داده‌های مربوط به غلظت این فلزات با استفاده از روش باکس-کوکس نرمال شدند تا تمامی داده‌ها اثر یکسانی بر خروجی داشته باشند.

داده شده است. یکی از روش‌های پیش‌پردازش معمول که در این پژوهش از آن استفاده شده است روش مشتق اول به همراه فیلتر موجک است. نمودار طیف‌های مادون‌قرمز نزدیک و میانی در ده نمونه خاک پس از انجام پیش‌پردازش طیفی (مشتق اول + فیلتر موجک) در شکل ۳ (ج) نشان داده شده است.

کانی‌های رس قرار دارند (۱۹۰۰ نانومتر) و در نهایت به دلیل وجود آب هیگروسکوپیک و آزاد، این مشخصه‌های جذبی در طول موج ۱۴۱۴ نانومتر مشاهده می‌شوند (۱۰).

در شکل ۳ (ب) نمودارهای جذب طیف مادون‌قرمز نزدیک و میانی برای ده نمونه خاک نشان



شکل ۳- مقادیر بازتاب (الف)، جذب (ب) و مشتق اول (ج) طیف‌های محدوده مادون‌قرمز نزدیک و میانی در ده نمونه خاک.

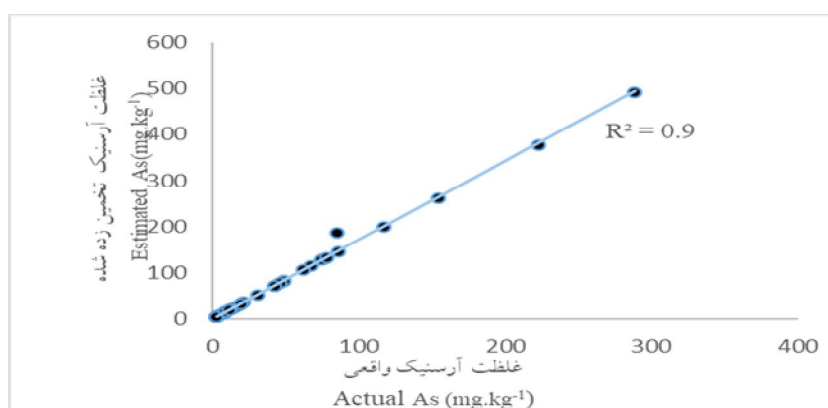
Figure 3. The values of reflectance (a), absorption (b) and the first derivative (c) of near and mid-infrared spectra in ten soil samples.

شدند. داده‌های طیفی به‌عنوان متغیرهای ورودی در تخمین غلظت فلزات سنگین آرسنیک و مولیبدن استفاده شد. بهترین ترکیب تخمین‌گر برای ۵۸ نمونه

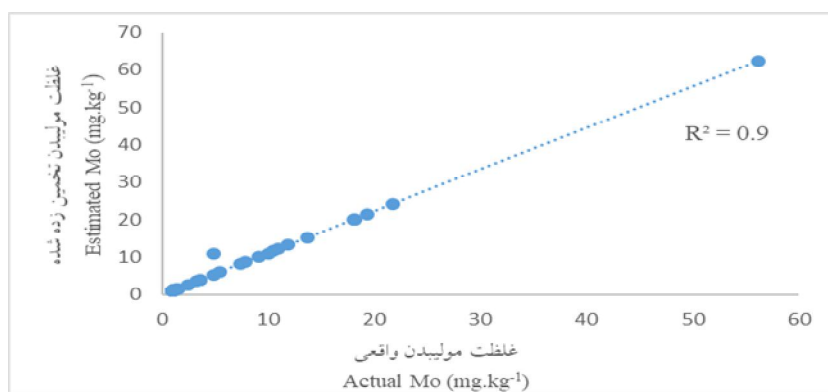
مدل‌سازی و پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه: پس از تعیین ترکیب داده‌های تست و آموزش، داده‌های ورودی به شبکه، استانداردسازی

در شکل ۴ نمودار پراکنش مقادیر غلظت پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده فلزات سنگین آرسنیک (شکل ۴ الف) و مولیبدن (شکل ۴ ب)، برای مدل شبکه عصبی مصنوعی آورده شده است. با توجه به این شکل‌ها ملاحظه می‌شود بهترین خط برازش داده شده دارای زاویه‌ای نزدیک ۴۵ درجه می‌باشد که نشان از دقت بالایی برآورد توسط مدل شبکه عصبی مصنوعی در پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین آرسنیک و مولیبدن دارد.

سطحی، لایه پنهان با الگوریتم آموزشی لورنبرگ-مارکواردت^۱ انتخاب گردید که این الگوریتم آموزشی به صورت ۵ لایه پنهان، ۵ نرون، تابع آستانه Logsig برای لایه پنهان و Tansig برای لایه خروجی اعمال گردید. ساختار بهینه شبکه به روش سعی و خطا با استفاده از معیارهای ضریب همبستگی، RMSE، AIC، EF و CRM تعیین گردید.



(الف)



(ب)

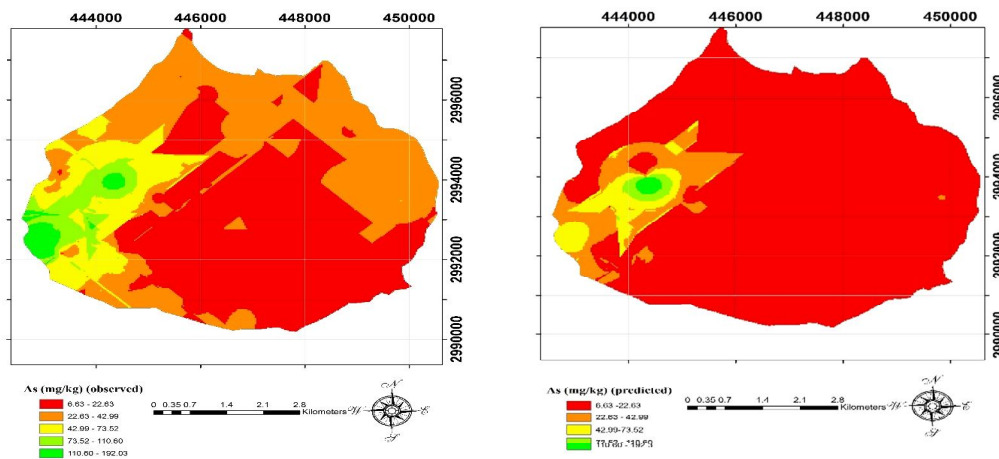
شکل ۴- نمودار پراکنش برای مقادیر مشاهده‌ای و پیش‌بینی شده برای دو فلز سنگین آرسنیک (الف) و مولیبدن (ب) با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی.

Figure 4. Observed and predicted values scatter plot for arsenic (a) and molybdenum (b) heavy metals using artificial neural network.

1- Levenberg Marquardt

فلز مشاهده شده است، که بر طبق زمین‌شناسی منطقه این مناطق پوشیده از آلوویوم و رسوبات نهشته شده می‌باشد که می‌تواند عاملی برای افزایش این عنصر در غرب جزیره باشد. نقشه تخمین زده شده توسط شبکه عصبی این نتایج را تأیید می‌کند.

پهنه‌بندی فلزات سنگین مورد مطالعه: شکل ۵ نقشه پراکندگی مقادیر غلظت فلز سنگین آرسنیک در دو حالت غلظت مشاهده شده^۱ و تخمینی^۲ را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل برمی‌آید مقادیر غلظت واقعی این عنصر در قسمت‌های غرب جزیره حداکثر و در قسمت‌های شرق منطقه غلظت کم‌تری از این



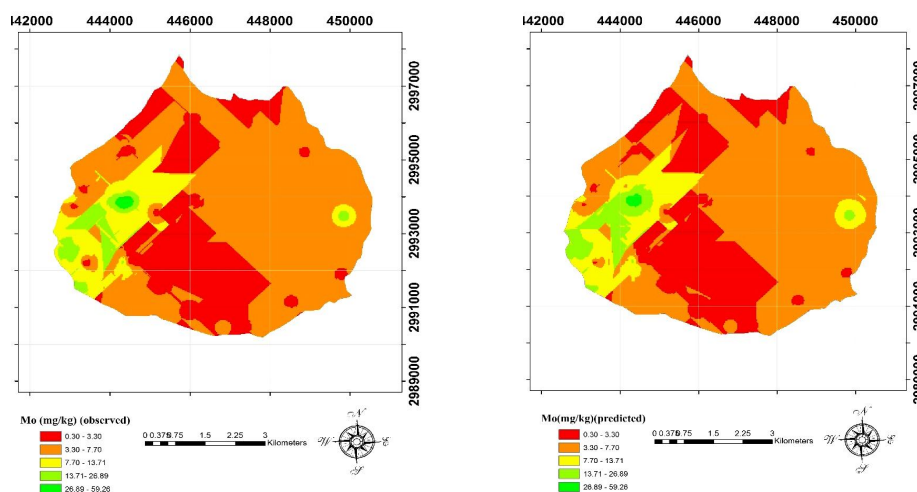
شکل ۵- نقشه پراکندگی فلز سنگین آرسنیک در دو حالت استفاده از داده‌های غلظت واقعی و استفاده از داده‌های تخمین زده شده توسط شبکه عصبی مصنوعی.

Figure 5. Distribution map of Arsenic heavy metal concentrations in both using actual and estimated data by ANN.

حداکثری مولیبدن پوشیده از سازندهای میشن، رسوبات نهشته شده، و رس می‌باشد که این نتایج نیز به‌طور کامل در نقشه پیش‌بینی غلظت این فلز انعکاس یافته و مقادیر واقعی و تخمین زده شده تا حد زیادی با هم مطابقت دارند.

شکل ۶ نقشه پراکندگی مقادیر غلظت مولیبدن در دو حالت غلظت مشاهده شده و تخمینی را نشان می‌دهد. نقشه پراکندگی فلز در مقادیر واقعی، غلظت فلز را در قسمت‌های غرب و تاحدودی در قسمت‌های شرق جزیره را حداکثر نشان می‌دهد، بر طبق زمین‌شناسی منطقه، مناطق دارای غلظت‌های

1- Observed value
2- Predicted



شکل ۶- نقشه پراکندگی فلز سنگین مولیبدن در دو حالت استفاده از داده‌های غلظت واقعی و استفاده از داده‌های تخمین زده شده توسط شبکه عصبی مصنوعی.

Figure 6. Distribution map of Molybdenum heavy metal concentrations in both using actual and estimated data by ANN.

مصنوعی در برآورد این عنصر نسبت به آرسنیک بوده است. نتایج این پژوهش با نتایج مهاجر و همکاران (۲۰۰۹) که گزارش نمودند تکنیک شبکه عصبی در مقایسه با مدل‌های رگرسیون، مدل‌هایی با ضریب همبستگی بیشتر و ریشه میانگین مجذور خطا کم‌تر تولید می‌کند، همخوانی داشت (۲۳).

مقدار ضریب آکایک برای مولیبدن و آرسنیک به ترتیب $-۳۴۵/۷۸$ و $۴۲/۷۹$ به دست آمد. همان‌طور که مقدار ضریب آکایک نشان می‌دهد دقت مدل برای برآورد غلظت مولیبدن بیشتر از فلز آرسنیک بوده است.

ارزیابی مدل: جدول ۲ مقادیر آماره‌های ضریب همبستگی، میانگین مجذور مربعات خطا، ضریب آکایک، ضریب باقی‌مانده و کارایی مدل‌سازی را برای فلزات سنگین مورد مطالعه نشان می‌دهد. مقادیر ضریب همبستگی برای هر دو فلز، مطلوب و بیشتر از $۰/۹$ بوده است که نشان‌دهنده همراستایی بالای داده‌های واقعی و پیش‌بینی‌شده توسط مدل شبکه عصبی برای پیش‌بینی فلزات سنگین مورد مطالعه بوده است ولی از آنجایی که مقدار ریشه میانگین مجذور خطا برای فلز سنگین مولیبدن کم‌تر بوده است بنابراین نشان‌دهنده دقت بیشتر روش شبکه عصبی

جدول ۲- شاخص‌های آماری در ارزیابی دقت شبکه عصبی مصنوعی در تخمین غلظت فلزات سنگین مختلف.

Table 2. The obtained statistics to assess ANN performances in predicting different heavy metals.

CRM	EF	AIC	RMSE	R ²	فلز سنگین heavy metal
-0.72	0.46	42.79	26.76	0.9	آرسنیک AS
0.11	0.97	-345.78	0.022	0.99	مولیبدن Mo

با استفاده از یکسری خصوصیات زودیافت خاک مطلوب می‌باشد. از آنجایی که اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های زودیافت مانند بافت خاک، ماده آلی، آهک و غیره نیز مستلزم وقت و هزینه می‌باشد، بنابراین استفاده از ویژگی‌های زودیافتی که این معایب را برطرف کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پژوهش حاضر با هدف مرتفع نمودن این مشکل انجام شد. بر طبق نتایج به‌دست آمده استفاده از داده‌های طیفی خاک به‌عنوان خصوصیات زودیافت این امر را امکان‌پذیر می‌سازد. در این پژوهش به کمک شبکه عصبی مصنوعی از داده‌های طیفی به‌عنوان داده‌های ورودی برای مدل‌سازی و تخمین غلظت آرسنیک و مولیبدن استفاده شد. بر طبق آماره‌های ارزیابی مقدار ضریب تبیین برای هر دو فلز سنگین نسبتاً بالا بوده ولی از آنجایی که برای مولیبدن مقدار ضریب باقی‌مانده پایین، مقدار ضریب آکایک منفی، و مقدار کارایی مدل‌سازی بالا بود، این نشان‌دهنده برتری مدل ساخته شده توسط شبکه عصبی برای تخمین دقیق‌تر این فلز نسبت به آرسنیک بود. هر چند که تخمین مقدار آرسنیک نیز توسط شبکه عصبی به‌نحو مطلوبی انجام شده است. در مجموع می‌توان نتیجه‌گیری نمود که استفاده از داده‌های طیفی به‌عنوان یک تخمینگر ارزان، سریع و قابل اعتماد، توانایی بالقوه‌ای در تخمین فلزات سنگینی هم‌چون مولیبدن و آرسنیک دارد.

همان‌طور که جدول ۲ نشان می‌دهد مقادیر این شاخص‌ها برای مولیبدن نسبت به آرسنیک دارای دقت بالاتری است. شاخص ضریب باقی‌مانده نیز همچنین تمایل مدل برای برآورد بیش از حد و یا کم‌تر از حد در مقایسه با اندازه‌گیری‌ها را نشان می‌دهد. بر طبق نتایج حاصل از محاسبه ضریب باقی‌مانده برای آرسنیک مشخص شد که مدل، متمایل به بیش‌برآورد نمودن مقادیر پیش‌بینی‌شده نسبت به داده‌های مشاهده‌ای می‌باشد. مقادیر منفی شاخص کارایی مدل‌سازی نشان‌دهنده این امر است که میانگین مقادیر اندازه‌گیری‌شده، برآوردی بهتر از مقادیر پیش‌بینی شده دارد. بر طبق نتایج به‌دست آمده برای هیچ کدام از فلزات سنگین مورد مطالعه این شاخص مقدار منفی به‌دست نیامد و بالا بودن مقدار این شاخص برای مولیبدن ($EF=98\%$) نشان از کارایی بالای روش شبکه عصبی در برآورد این فلز سنگین از روی داده‌های طیفی دارد.

نتیجه‌گیری کلی

از آنجایی که افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک باعث آلودگی خاک شده و اثرات زیان‌بار زیادی بر سلامت انسان از طریق زنجیره غذایی دارد، بنابراین تعیین سریع، ارزان و دوره‌ای مقدار این فلزات در خاک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از طرفی با توجه به این‌که اندازه‌گیری غلظت این فلزات امری دشوار، وقت‌گیر و هزینه‌بر است بنابراین، تخمین آن‌ها

منابع

1. Babaeian, E., and Jalali, V.R. 2016. Estimating Soil Organic Carbon Using Hyperspectral Data in Visible, Near-infrared and Shortwave-infrared (VIS-NIR-SWIR) Range. J. Soil Manage. Sust. Prod. 6: 2. 65-82. (In Persian)
2. Babaeian, E., Homae, M., Montzka, C., Vereecken, H., Norouzi, A.A., and van Genuchten, M.Th. 2016. Soil moisture prediction of bare soil profiles using diffuse spectral reflectance information and vadose zone flow modeling. Remote Sensing of Environment. 187: 218-229.
3. Babaeian, E., Homae, M., Montzka, C., Vereecken, H., and Norouzi, A.A. 2015. Towards retrieving soil hydraulic properties by hyperspectral remote sensing. Vadose zone J. 14: 3. 1-17.

4. Babaeian, E., Homaei, M., and Norouzi, A.A. 2014. Deriving and validating parametric spectrotransfer functions for estimating soil hydraulic properties in VIS-NIR-SWIR range. *J. Water Soil Resour. Cons.* 3: 3. 21-36. (In Persian)
5. Bouma, J. 1989. Using soil survey data for quantitative land evaluation. *Advanced Soil Science.* 9: 177-213.
6. Bray, J.G.P., Viscarra Rossel, R.A., and McBratney, A.B. 2009. Diagnostic scree using diffuse reflectance spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.* 47: 433-442.
7. Cambou, A., Cardinael, R., Kouakoua, E., Villeneuve, M., Durand, C., and Barthès, B.G. 2016. Prediction of soil organic carbon stock using visible and near infrared reflectance spectroscopy (VNIRS) in the field. *Geoderma.* 261: 151-159.
8. Cécile, C., Viscarra Rossel, R.A., and McBratney, A.B. 2008. Soil organic carbon prediction by hyperspectral remote sensing and field Vis-NIR spectroscopy: An Australian case study. *Geoderma.* 146: 3-4. 40-41.
9. Choe, E., Kim, K.W., Bang, S., Yoon, I.H., and Lee, K.Y. 2008. Qualitative analysis and mapping of heavy metals in an abandoned Au-Ag mine area using NIR spectroscopy. *Environ. Geol.* 58: 477-482.
10. Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G.A., and Vergo, N. 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Geophysic. Res. J.* 95: 12653-12680.
11. DuBose, P., and Klimasauskas, C. 1989. Introduction to Neural Networks with Examples and Applications. NeuralWare Inc., Pittsburgh, 317p.
12. Esmaelnejad, L., Ramezani, H., Seyedmohammadi, J., and Shabanpour, M. 2015. Selection of a suitable model for the prediction of soil water content in north of Iran. *Spanish J. Agric. Res.* 13: 1. 12-20.
13. Garavand, M., Ghasemi, H., and Hafezi Moghddas, N. 2013. Geochemical and Environmental Assessment of the Heavy Metals in the Soils Derived from the Gorgan Schists. *Sci. Quar. J. Geosci.* 22: 86. 35-46. (In Persian)
14. Gholizadeh, A., Boruvka, L., Saberioon, M.M., and Vasat, R. 2013. Visible, near-infrared, and mid-infrared spectroscopy applications for soil assessment with emphasis on soil organic matter content and quality: State-of-the-art and key issues. *Appl Spectrosc.* 67: 1349-1362.
15. Gomez, C., Lagacherie, P., and Coulouma, G. 2008. Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements. *Geoderma.* 148: 2. 141-148.
16. Hseu, Z.Y. 2004. Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource Technology.* 95: 53-59.
17. Jalali, V., Asadi Kapourchal, S., and Homaei, M. 2017. Evaluating performance of macroscopic water uptake models at productive growth stages of durum wheat under saline conditions. *Agric. Water Manage. J.* 180: 13-21.
18. Kemper, T., and Sommer, S. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2742-2747.
19. Khashei Siuki, A., Jalali Moakhar, V.R., Nofereesti, A.M., and Ramazani, Y. 2015. Comparing nonparametric k-nearest neighbor technique with ANN model for predicting soil saturated hydraulic conductivity. *Soil management and sustainable production.* 5: 3. 81-95. (In Persian)
20. Khayamim, F., Khademi, H., Stenberg, B., and Wetterlind, J. 2015. Capability of Vis-NIR Spectroscopy to Predict Selected Chemical Soil Properties in Isfahan Province. *J. Water Soil Sci.* 19: 72. 81-92. (In Persian)
21. Kodaira, M., and Shibusawa, S. 2013. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. *Geoderma.* 199: 64-79.
22. Lagacherie, P., Baret, F., Feret, J.B., Netto, J.M., and Robbez-Masson, J.M. 2008. Estimation of soil clay and calcium carbonate using laboratory, field and airborne hyperspectral measurements. *Rem. Sens. Environ. J.* 112: 3. 825-835.

23. Leonard, T., and Hsu, J.S.J. 2001. Bayesian Methods: an analysis for statisticians and interdisciplinary. Cambridge University Press, Cambridge, 333p.
24. Meysami, A. 2011. Look at the position of geology and mineral deposits of the island of Hormuz in the Persian Gulf. The second congress. Islamic Azad University, Ashtiyan Unit. http://www.civilica.com/Paper-GEOSYMAIAU02-GEOSYMAIAU02_262.html. (In Persian)
25. Miranda Salazar, D., Martinez Reyesa, H.L., Martinez-Rosasa, M.E., Miranda Velasco, M.M., and Arroyo Ortega, E. 2012. Visible-near infrared spectroscopy to assess soil contaminated with cobalt. *Proc. Engin. J.* 35: 245-253.
26. Mohajer, R., Salehi, M.H., and Beigi Herchegani, H. 2009. Estimating Soil Cation Exchange Capacity (in View of Pedotransfer Functions) Using Regression and Artificial Neural Networks and the Effect of Data Partitioning on Accuracy and Precision of Functions. *Water and Soil Science.* 13: 49. 99-110. (In Persian)
27. Mohammadi Moghaddam, T., Razavi, S.M.A., Taghizadeh, M., Sazgarnia, A., and Pradhan, B. 2015. Vis-NIR hyperspectral imaging and multivariate analysis for prediction of the moisture content and hardness of Pistachio kernels roasted in different conditions. *J. Agric. Machin.* 5: 2. 281-291. (In Persian)
28. Moros, J., de Vallejuelo, S.F.O., Gredilla, A., de Diego, A., and Madariaga, J.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). *Environ Sci. Technol. J.* 43: 93. 14-9320.
29. Patil, N.G., and Singh, S.K. 2016. Pedotransfer Functions for Estimating Soil Hydraulic Properties: A Review. *Pedosphere.* 26: 4. 417-430.
30. Pirie, A., Singh, B., and Islam, K. 2005. Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties. *Aust. J. Soil Res.* 43: 713-721.
31. Sá, I., Semedo, M., and Cunha, M.E. 2016. Kidney cancer. Heavy metals as a risk factor. *Porto Biomed. J.* 1: 1. 25-28.
32. Santra, P., Sahoo, R.N., Das, B.S., Samal, R.N., Pattanaik, A.K., and Gupta, V.K. 2009. Estimation of soil hydraulic properties using proximal spectral reflectance in visible, near-infrared, and short wave-infrared (VIS-NIR-SWIR) region. *Geoderma.* 152: 338-349.
33. Seyedmohammadi, J., Esmaelnejad, L., and Shabanpour, M. 2016. Derivation the suitable pedotransfer functions for prediction of some difficult available soil properties. *J. Water Soil Cons.* 23: 4. 204-217. (In Persian)
34. Shamsadin, H., Jalali, V., and Jafari, A. 2015. Application of multivariate statistical methods and environmental pollution indices in evaluation of distribution of heavy metals. *J. Water Soil Resour. Cons.* 4: 3. 65-76. (In Persian)
35. Soil resources quality standards and its guidelines. 2012. Deputy of the human environment, soil and water office Press, 166p. (In Persian)
36. Song, Y., Li, F., Yang, Z., Ayoko, G.A., and Frost, R.L. 2012. Diffuse reflectance spectroscopy for monitoring potentially toxic elements in the agricultural soils of Changjiang River Delta, China. *Appl. Clay Sci. J.* 64: 75-83.
37. Statistical Yearbook of Hormozgan Province. 2013. <http://www.mpohr.gov.ir/index.aspx?fkeyid=&siteid=1&pageid=130&newsview=1>.
38. Vapnik, V. 1995. *The Nature of Statistical Learning Theory*. Springer-Verlag, New York, 330p.
39. Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., and Skjemstad, J.O. 2006. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma.* 131: 59-75.
40. Viscarra Rossel, R.A.V. 2008. ParLeS: Software for chemometric analysis of spectroscopic data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 90: 72-83.

41. Wang, J., Cui, L., Gao, W., Shi, T., Chen, Y., and Gao, Y. 2014. Prediction of low heavy metal concentration in agriculture soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy. *Geoderma*. 216: 1-9.
42. Williams, P.C., and Malley, D.F. 1997. Use of Near-Infrared reflectance spectroscopy in prediction of heavy metal in freshwater sediments by their association with organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31: 3461-3467.
43. Xie, X., Pan, X.Z., and Sun, B. 2012. Visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for prediction of soil properties near a Copper smelter. *Pedosphere*. 22: 351-366.



Deriving and validating spectral pedotransfer functions for estimating some soil heavy metal in Vis-NIR range

F. Abbaszadeh¹, *V.R. Jalali² and A. Jafari²

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Shahid Bahonar University of Kerman,

²Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Shahid Bahonar University of Kerman

Received: 12/01/2016; Accepted: 09/24/2017

Abstract

Background and Objectives: Direct relationships between the incidences of cancer in people who are exposed to heavy metals, have been investigated and proved in various studies. So rapid and periodic monitoring of heavy metals in the areas vulnerable to pollution is important. Although conventional methods of soil metals content determination are sufficiently accurate, they are mostly based on wet digestion of soil samples in hot concentrated acids followed by atomic absorption spectrometry (AAS) or inductively coupled plasma (ICP) spectrometry, these methods are time consuming, expensive and require chemical agents and qualified staff (1). Development of visible-near infrared (Vis-NIR) diffuse reflectance spectroscopy provides an alternative to these conventional monitoring methods of the soil heavy metal contamination. Because there are many advantages with using the technique. It is non-destructive, requires a minimum of sample preparation and does not involve any (hazardous) chemicals. The measurements only take a few seconds and several soil properties can be estimated from a single scan. Moreover, the technique allows for flexible measurement configurations and in situ as well as laboratory-based measurements. Limited work has been done to predict soil heavy metal content with Vis-NIR through different models or data mining methods in Iran. The aim of this study was to explore the feasibility of ANN in estimating the heavy metal concentration using diffuse spectral reflectance data in the Vis-NIR range.

Materials and Methods: A total of 57 soil samples were collected from the topsoil of Hormuz Island. The total concentrations of Mo and As elements were measured using inductively coupled plasma (ICP-OES) apparatus. Then reflectance spectra of the collected soil samples were measured using a portable spectroradiometer apparatus (Field Spec 3, Analytical Spectral Device, ASD Inc.) in the Vis-NIR (350-2500 nm) range. Artificial Neural Networks (ANN) method WAS used to predict heavy metal concentration from soil samples reflectance spectra.

Results: The results showed that ANN has high capability in estimating the concentration of studied heavy metals using spectral data. Coefficient of determination (R^2) for both elements, were desirable and more than 0.9 that represents the correspondence of the observed and predicted data by the neural network model in predicting the Mo and As heavy metals. However, results from other index also indicated that the ability of artificial neural network to predict the concentration of molybdenum was better than arsenic heavy metal, So that the results showed that the coefficient of residual mass was low for this element (CRM = 0.11), the coefficient of Akaike was negative (AIC = -345.8) and modeling efficiency for this element has been close to a 1 (EF = 0.97).

Conclusions: In this paper we used hyperspectral reflectance data in visible and near infrared regions (350-2500 nm) to predict concentration of Mo and As heavy Using ANN as calibration model. Overall, results showed that artificial neural networks can be effectively used in deriving spectral-pedotransfer functions and bridging soil spectral reflectance to accurate estimates of molybdenum and arsenic heavy metals in high concentrations.

Keywords: ANN, Heavy metals, Hormuz Island, Spectral pedotransfer functions (STFs)

* Corresponding Author; Email: v.jalali@uk.ac.ir

