

文章编号: 0254 - 5357(2012)04 - 0582 - 09

## 近红外漫反射光谱在沉积物化学成分分析中的研究进展

尚文郁<sup>1,2</sup>, 孙青<sup>2\*</sup>, 凌媛<sup>2</sup>, 谢曼曼<sup>2,3</sup>, 岑况<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

**摘要:** 沉积物中有机质及相关元素含量、重金属含量等是研究环境污染和古环境的依据。利用近红外漫反射光谱测定沉积物中的化学成分,方法简便、快捷、价廉。本文概述了近红外漫反射光谱测定沉积物中化学成分的基本流程、样品制备及建模方法,介绍了如何通过选择建模样品、利用光谱预处理及回归分析等方法提高近红外光谱模型的定量能力,综述了近红外漫反射光谱分析沉积物中的有机碳、总氮、总磷、生物硅、重金属含量等方法。但是利用近红外光谱分析沉积物中的化学成分研究起步较晚,仍存在很多问题,有必要深入探讨近红外光谱分析沉积物的化学成分时产生误差的机理,进一步开展建模样品的计算机选择方法、光谱预处理方法和数学模型优化等方面的研究,提高近红外漫反射光谱分析沉积物中化学成分的精密度和准确度。

**关键词:** 近红外漫反射光谱; 沉积物; 化学成分; 定量分析

中图分类号: O657.33 文献标识码: A

## Advances in Composition Analysis of Sediments Using Near-infrared Diffuse Reflection Spectroscopy

SHANG Wen-yu<sup>1,2</sup>, SUN Qing<sup>2\*</sup>, LING Yuan<sup>2</sup>, XIE Man-man<sup>2,3</sup>, CEN Kuang<sup>1</sup>

(1. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The contents of organic matter, related elements and heavy metals in sediments are the basis for the study of paleoenvironment and ecological environment evaluation. The near-infrared (NIR) diffuse reflection spectroscopy technique is a simple, rapid, and low cost method to determine the components in sediments. In this article we overview the standard procedure for sampling, the method of sample preparation and mathematical modelling for the chemical composition analysis in sediments. Furthermore, we introduce the selection of modelling, spectrum pretreatment and regression analysis to improve the accuracy of the quantitative analysis for a near-infrared spectrum model. The NIR diffuse reflection technique has been advocated to measure the contents of total organic carbon, total nitrogen, total phosphorus, biogenic silica, heavy metals etc. However, there is still plenty of work to be done since the application in sediments is not well established. At present, further study need to be carried out for the mechanism of measuring error in sediments. Properly chosen sample collection after suitable spectrum-pretreatment with optimization of mathematical models should improve the precision and accuracy of measurements.

**Key words:** near-infrared diffuse reflection spectroscopy; sediment; chemical component; quantitative analysis

收稿日期: 2011 - 08 - 04; 接受日期: 2012 - 03 - 20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972121); 国土资源部公益性行业专项项目(200911043); 中国地质大调查项目(1212011120281)

作者简介: 尚文郁, 硕士, 研究方向为应用地球化学。E-mail: keepitreal\_shang@163.com。

通讯作者: 孙青, 研究员, 从事分析化学、地球化学研究。E-mail: sunqingemail@yahoo.com.cn。

沉积物是人类认识环境、气候变迁和生态响应的良好载体。利用沉积物中有机质及相关元素含量、重金属含量,可以反映区域古气候变化,研究当地环境污染程度及变化历史,探讨人为因素与自然因素的影响,评估当地生态系统的演化过程等。

近红外(NIR)光谱分析技术是利用化学物质在近红外光谱区(波长为780~2526 nm)的光学特性,结合化学计量学,非破坏性、快速检测样品中一种或几种化学成分含量的技术,属于间接分析。成本低,不受样品的某些物理性质(如相态、熔点、沸点及蒸气压等)的限制,前处理方法、仪器操作均较简单,分析速度快,样品用量少,易于普及,在化学、生物、食品、医药、病理学等领域研究中都有广泛的应用。在地质样品中,土壤的NIR光谱研究已有良好的应用基础<sup>[1]</sup>,但沉积物的相关研究起步较晚。本文概述了NIR漫反射光谱测定沉积物中化学成分的基本流程、样品制备及建模方法,介绍了如何通过选择建模样品、利用光谱预处理及回归分析等方法提高模型的定量能力。阐述了NIR技术在分析河流、湖泊和海洋沉积物中有机碳、氮、磷、硫、生物硅、腐植酸和重金属含量的研究现状,探讨了存在的问题,结合NIR分析土壤化学成分的研究进展,展望NIR技术在沉积物中的发展前景。

## 1 近红外漫反射光谱测定沉积物的基本流程及样品制备

### 1.1 基本流程

近红外漫反射光谱检测样品中化学组成的一般流程(图1)是:收集具有代表性的标定样品(要求其组成及其变化范围接近于待测样品),采集标定样品的NIR光谱学数据;利用标准的化学方法测定样品的化学成分;然后通过数学方法将这些样品的光谱数据和化学成分数据进行关联,建立回归模型。在分析未知样品时,首先对待测样品进行NIR光谱扫描,根据光谱学数据结合已有校正模型预测出待测样品的成分含量。

### 1.2 近红外漫反射光谱预处理方法

为了减少仪器噪声和光散射等干扰因素的影响,提高NIR光谱分析样品的精密度和准确度,应先对NIR光谱进行预处理。采用小波滤波处理后的光谱与原始光谱相比更加平滑,对光谱数据进行一阶(或二阶)导数转换后,可消除由于样品粒度效应引起的光谱偏移或旋转,降低共线性,提高光谱的

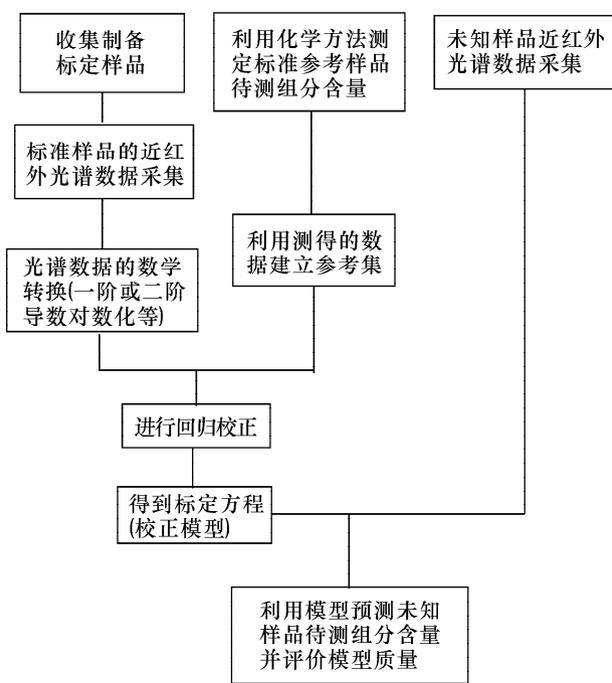


图1 近红外光谱定标及样品分析的流程

Fig. 1 Process of NIR spectroscopy analysis and calibration

分辨率<sup>[2]</sup>。数据对数化属非线性处理方法<sup>[3]</sup>,有利于后续的多重线性回归模型的建立<sup>[4]</sup>。NIR漫反射光谱一般还需要采用多元散射校正(MSC),经过散射校正后得到的光谱数据,消除了一些系统误差和常数误差<sup>[5]</sup>,可以有效地减小由样品颗粒大小、装填密度、湿度等不同引起的散射影响,从而提高光谱的信噪比<sup>[6]</sup>。利用预处理后的NIR光谱建立的模型能够更好地反映被测样本群体常态分布规律,有效提高建模精度。

### 1.3 近红外光谱建模样品选择方法

样品分布特征和充足的样本数,是建立性能稳定的NIR光谱数学模型的必要条件。如何选择建模样品关系到所建模型的稳健性、适用性和预测结果的准确性,是NIR光谱检测的关键问题之一。为保证模型的稳健性并避免过拟合,建立较窄范围模型时建模样本数一般大于50;对于较宽范围或开放样品群则需要样品数至少在150以上,且标准样品组分含量范围一定要尽量宽,这样才能保证待测样品的近红外预测值不会出现异常或比较大的偏差。如果组分含量未知,则最小浓度范围为标准方法测量误差的10倍,定标样品最好均匀覆盖整个待测组分含量的变化范围,同时也要尽量避免样品的正态分布<sup>[7]</sup>。

选择建模样品的的方法有常规选择和计算机识别两种方法。常规选择有含量梯度法,选择建立校正集的样品,这种方法需要大量的实验样品,同时可能受样品测试温度和颗粒大小等随机因素的影响。当实际样品的范围较窄或不连续时,可以适当采取混合样品的方法,保证基质的相似性和建模样品的浓度梯度。计算机识别是通过计算机来识别所采集样品的光谱间差距,确定适合 NIR 校正模型的训练样本。农产品的 NIR 光谱建模样品的优化选择方法的研究很多,例如正交设计法、遗传算法、使用主成分得分矩阵代替原光谱矩阵的遗传算法进行样品选择等<sup>[8]</sup>。孙旭东等<sup>[9]</sup>通过构建基于遗传算法的样品选择优化数学模型,得到每个样品出现的频率,当累积变异系数达到 99.99% 且交互验证均方根误差最小时,确定样品数量,优化后的代表性样品集显然能更有效地表征原样品集包含的信息。但是对沉积物样品 NIR 光谱建模样本的选择方法研究很少,未来有必要借鉴农业领域的相关研究,加强沉积物 NIR 光谱分析的模型样本集的计算机识别方法研究。由于近红外光谱对基质效应很灵敏,所以基质对模型的预测能力影响很大,建模样品与待测样品的物理性质应该相似,不同性质、不同类型的样品一般要分别建模。

## 2 质量控制指标

评价 NIR 光谱校正模型的有效性,很大程度取决于建模样本的分布是否均匀、对实际样品的可预测范围及预测准确度。对于校正模型一般通过以下几个参数进行评价:①标定样品组分的光谱测定含量和标准方法测定的含量的相关系数( $R_c^2$ ),内部验证标准方差(RMSECV)等;②对于预测模型,待测样品组分的光谱测定含量和标准方法测定含量的相关系数( $R_p^2$ ),预测标准差(SEP),它反映所建立的预测模型得到的光谱预测值与实测值之间的偏离程度;③剩余预测偏差(RPD,  $RPD = SD/SEP$ ),相对分析误差(RER,  $RER = Range/SEP$ , Range 指预测集元素浓度变化范围)。一般来说, $R^2$ 越接近 1 模型预测越准确;RMSECV 越小越好;SEP 值越小越好;RPD 一般要大于 2.5,值越大越好,表明模型预测的能力越强;RER 其值越高,说明预测模型的适应范围越广,要求最好能超过 10,以保证模型的适应范围足够得宽<sup>[2, 5, 10]</sup>。

## 3 近红外漫反射光谱分析海洋和湖泊沉积物中各种指标的研究

### 3.1 沉积物中碳和氮及相关指标的测定

沉积物是全球碳的“源”与“汇”,在碳循环中起着重要的作用。沉积物中碳可分为无机碳和有机碳。有机碳含量一般指示了湖泊古生产力和湖泊区域生物量的变化<sup>[11]</sup>,无机碳被广泛应用于海洋地层对比、初级生产力、海洋和大气碳循环等方面的研究<sup>[12]</sup>。沉积物中氮是水体中氮的“源”与“汇”,它的再生、释放与埋藏过程从一定程度上调节了水环境的生态平衡。沉积物中 C/N 是研究海洋、湖泊及其流域环境变化的常用指标<sup>[13]</sup>。

#### 3.1.1 沉积物中与碳相关的指标

与碳相关的常用指标包括总碳、有机碳和无机碳等,总碳和有机碳含量一般利用元素分析仪测定,利用总碳含量减去有机碳的含量可获得无机碳含量。

20 世纪 90 年代就有学者成功地将 NIR 光谱技术应用于沉积物中总碳、有机碳和无机碳的分析。Malley 利用最小二乘回归法(PLS)建立了加拿大南部 Lake Winnipeg 等几个湖泊岩芯沉积物中总碳、碳酸盐、有机碳的 NIR 漫反射光谱预测模型, $R^2$ 均在 0.98 以上,且总碳、有机碳含量的光谱预测值与化学测定值随深度变化的趋势一致<sup>[14]</sup>。Reuss 等<sup>[15]</sup>利用主成分分析法(PCA)建立了 Seukokjaure 湖全新世时期沉积物中有机碳的 NIR 光谱模型,结合  $\delta^{13}C$ 、溶解有机碳、色素、硅藻等其他指标,成功地研究了水生生态系统与气候变化、树线移动间的关系。Balsam 等<sup>[16]</sup>研究了大西洋及东太平洋等海洋沉积物的光谱,利用多重线性回归法(MLR)建立了近紫外-可见-近红外光谱的有机碳模型,ODP 847 钻孔深部沉积物的有机碳含量预测值与测定值随深度变化趋势一致,但是不同深度沉积物样品的拟合度受样品中碳酸盐、蛋白石含量的影响。Leach 等<sup>[17]</sup>成功预测了靠近大西洋的第四纪深海沉积物中低含量有机碳(0.05% ~ 0.5%)、白垩纪黑色页岩中的高含量有机碳(1% ~ 15%)。由于 NIR 光谱信噪比低、波动性大、背景复杂、谱峰重叠,以及样品不均匀、光散射等特点,使得光谱数据处理方法的选择对所建模型的有效性、适应性和稳定性具有重要的意义<sup>[18]</sup>。一般当参与建模样本量较少时,需要进行正交检验,运用正交验证可将每个变量都纳入建模过程,保证最终得到的变量是待测组分最相关的信息<sup>[19]</sup>。Malley 利用 NIR 光谱分析富营养湖泊岩芯

沉积物的总碳和无机碳含量时,发现正交检验能有效地减小 SEP,提高模型的精度。除了正交检验,还有以一阶(二阶)导数、小波滤噪、小波压缩等一系列光谱预处理方法。咎逢宇等<sup>[20]</sup>将一阶导数、正交信号校正、小波滤噪和小波压缩等光谱预处理方法相结合,建立了太湖湖泊沉积物柱芯样品中总碳和有机碳的 NIR 漫反射光谱校正 PLS 模型,其中小波压缩加正交校正的光谱预处理方法提高了总碳建模能力,但是一阶导数加正交校正模型对不同层的沉积物总碳的预测效果最好;一阶导数加正交校正、小波压缩加正交校正光谱等提高了 TOC 的建模能力,但对有机碳的预测效果较差,不能达到预期分析要求。Chang 等<sup>[21]</sup>研究海洋沉积样品也发现,基于 PLS 法的 NIR 漫反射光谱多元散射校正模型对总碳的预测精确度较好,而对有机碳的预测效果较差。

总之,无论是湖泊生态系统还是海洋生态系统, NIR 漫反射光谱对沉积物中无机碳、有机碳均响应灵敏,利用 NIR 建模方法可以对不同时代、不同氧化还原环境的沉积物样品进行预测,且对于碳含量变化范围很大的沉积物,均可获得较好的预测结果。但由于沉积物样品组成的复杂性,其他组分的 NIR 信号会对待测组分造成干扰,可以在一定程度上通过一系列光谱预处理手段消除。校正后光谱模型预测效果不佳的原因可能是参与建模的样品中待测组分含量很低,范围较窄,或含量分布不均匀等。

利用 NIR 光谱不仅可以有效预测沉积物中有机碳、无机碳的含量,而且可以预测上覆水体中有机碳的含量,建立湖泊水质参数的模型,重建湖泊水质历史,为研究湖泊环境变化提供了有效信息。Nilsson 等对瑞典北部 25 个不同营养类型的湖泊表层沉积物进行近红外光谱的研究,利用 25 个湖泊的样品建立 PLS 回归模型测定湖泊水中 TOC 的含量,光谱预测值与实际测定值的  $R^2 = 0.68$ ,  $R_p^2 = 0.40$ ,  $SEP = 4.5$ ,为研究湖泊水化学演化提供了一种新思路。Rosén 对瑞典北部的 Sjuodjijjaure 湖泊约 10000 a 的沉积物进行近红外光谱的研究, NIRS 信号与烧失量随时间变化趋势一致<sup>[22]</sup>,随后继续在瑞典北部选取 8 个湖泊,多数分布在高山树线之上,一部分分布于松林或白桦林的植被环境,利用经多元散射校正的光谱数据建立了水体中 TOC 基于主成分回归法的 PLS 模型,利用模型预测了 8 个湖泊 3000 a 来湖水 TOC 的含量变化,探讨了 TOC 与气候变化、树线移动间的关系<sup>[23]</sup>。当湖泊水体有机碳含量覆盖范围变大,湖泊数量增加到 100 个,湖泊模型质量有了一定的提高<sup>[24]</sup>。进一步扩

大建模样品的水体 TOC 的浓度范围和湖泊数量,预测模型变得更加稳健和适用范围更广,但由于模型中高浓度 TOC 的湖泊较少,模型对水体中高 TOC 预测能力较弱<sup>[25]</sup>。

### 3.1.2 沉积物中氮的测定

总氮含量一般通过元素分析仪测定<sup>[26]</sup>。咎逢宇利用近红外光谱建立的太湖沉积物柱芯样品总氮含量的一阶导加正交校正的 PLS 模型,  $R^2_{(TN)} = 0.99$ ,光谱预测结果精度符合分析要求,  $R^2_{(TN)} = 0.87$ ,预测误差  $RMSEP_{(TN)} = 0.008$ 。Moros 研究了 Ria de Arousa 三角洲的海洋沉积物中氮元素的正交 PLS 模型,  $RMSE = 0.3$ ,  $R^2 = 0.97$ <sup>[27]</sup>。加拿大 Yaya Lake 等湖泊沉积物中总氮的一阶导数校正多元线性回归模型的预测能力符合分析要求,光谱预测值与化学方法测定值的相关性为  $R^2 = 0.97$ ,  $SEP = 0.1$ 。

### 3.1.3 沉积物中碳/氮比值的测定

C/N 一般用元素分析仪或红外光谱仪测得的碳、氮含量相比获得,也可将近红外光谱直接与 C/N 相关联。Vávřová 等<sup>[28]</sup>利用二阶导数校正 + 正交检验的光谱预处理方法及 PLS 建模法对沉积物中 C/N 比值进行了预测研究,校正模型  $R_c^2 = 0.94$ ,预测模型  $R_p^2 = 0.89$ ,  $RMSEP = 28.38$ ,造成偏差值较大的原因可能是研究区域内植被种类繁多,不同类型的生物碎屑混杂使预测 C/N 误差很大。

利用 NIR 技术预测海洋、湖泊沉积物中总碳、无机碳、TOC,预测模型的  $R^2$  一般可达到 0.8 以上,沉积物中 TOC 含量测定范围为 0.05% ~ 15%;预测水体中的 TOC,预测模型的  $R^2$  可达到 0.6,水体中 TOC 含量测定范围为 0.7 ~ 24.7 mg/L;对于总氮的预测模型的研究较少,利用 NIR 光谱校正模型测定的总氮含量与标准方法测定值的相关系数均在 0.86 以上,测定范围为 0.6 ~ 3.1 mg/g。

近年来 NIR 光谱分析技术测定沉积物中碳、氮及其他指标的模型建立与相关指标列于表 1。

## 3.2 沉积物中总磷的测定

沉积物中的磷主要以矿物磷、动物粪便及化石等形式存在<sup>[32]</sup>,是沉积物化学分析的常规测量指标,湖泊沉积物及近海沉积底泥中往往含有大量的磷,含量一般能反映水体的富营养程度。人类活动对当地环境中磷的积累影响很大,在生活居住区或农业生产区附近的废水及农业用肥的排放,往往造成磷的富集<sup>[33]</sup>。Liu 等<sup>[34]</sup>对南极企鹅粪土沉积物的 NIR 光谱建立 PCA 模型分析表明,粪土沉积物在 NIR 光谱区有较高的反射强度,光谱变化与样品中

表1 近年来近红外相关光谱范围测定沉积物中组分

Table 1 Sediment components analyzed using NIR spectro in recent years

待测组分	光谱范围	样本数	数学建模方法	测定范围 <sup>①</sup>	RPD	SEP	R <sup>2</sup> <sup>③</sup>	作者
TOC	650 ~ 2500	99	PLS		1.2		0.34	Chang C W (2005)
	400 ~ 2500	-	MSC, PCA, PLS		11.0		0.61	Rosén (2005)
	400 ~ 2500	-	MSC, PCA, PLS	0.7 ~ 14.9			0.64	Rosén (2006)
	400 ~ 2500	25	PLS	> 1.6		4.5	0.68/0.4	Nilsson (1996)
	400 ~ 2500	69	PLS				0.71	Xia X Q (2007) <sup>[29]</sup>
	250 ~ 850	98	1D, MLR	> 1.8			0.95	Balsam (1999)
	875 ~ 2500	65	PLS	3 ~ 15			0.95	Leach (2008)
	780 ~ 2500	77	MLR	7 ~ 31	7.54	0.98	0.982/0.982	Malley D F (2000)
500 ~ 2500	60	CV, WC, PLS		0.03		0.999/0.146	咎逢宇 (2010)	
IC	1100 ~ 2498	11	MLR, PLS, CV	> 2.7	2.3	4.0	0.80	Malley (1999)
	650 ~ 2500	98	PLS		3.7		0.93	Chang C W (2005)
	650 ~ 2500	100	PLS				0.959	Poulenard (2008) <sup>[30]</sup>
	780 ~ 2500	77	MLR	2 ~ 26	7.61	0.84	0.982/0.986	Malley D F (2000)
	250 ~ 850	356	1D, MLR				0.99	Balsam (1999)
TC	1100 ~ 2498	11	MLR, PLS, CV	> 6.6	2.5	11.1	0.83	Malley (1999)
	833 ~ 2976	81	PLS				0.85	Moros (2008)
	650 ~ 2500	97	PLS		4.0		0.94	Chang C W (2005)
	780 ~ 2500	77	MLR	12 ~ 55	12.88	0.92	0.994/0.994	Malley D F (2000)
	500 ~ 2500	60	CV, WC, PLS		0.86		0.998/0.509	咎逢宇 (2010)
TN	1100 ~ 2498	11	MLR, PLS, CV	> 1.8	2.3	1.3	0.78	Malley (1999)
	833 ~ 2976	81	PLS				0.97	Moros (2008)
	780 ~ 2500	77	MLR	0.6 ~ 3.1	6.01	0.10	0.972/0.966	Malley D F (2000)
	500 ~ 2500	60	CV, WC, PLS		0.17		0.993/0.213	咎逢宇 (2010)
悬浮 P <sup>②</sup>	780 ~ 2500	50/113	Mod PLS		5.25/0.26	0.049/32	0.963/0.298	Hood (2006)
TP	780 ~ 2500	77	MLR	0.22 ~ 2.1	1.78	0.12	0.529/0.347	Malley (2000)
	400 ~ 2500	33	PLS	0.007 ~ 0.098		15.5	0.83/0.78	Nilsson (1996)
	200 ~ 2600	106	MLR		3.681		0.98	孙静 (2007)
	1100 ~ 2498	11	MLR, PLS, CV	0.72	8.3	0.16	0.99	Malley (1999)
	500 ~ 2500	60	CV, WC, PLS		0.05		0.999/0.720	咎逢宇 (2010)
TS	200 ~ 2600	106	MLR				0.95	孙静 (2007)
叶绿素	400 ~ 900	50	LR, 1D			0.02	0.79	Das B (2007)
LOI	400 ~ 2500	165	PCA				0.53	Korsman (1999) <sup>[31]</sup>
LOI <sub>550°C</sub>	200 ~ 2600	106	MLR		5.521		0.92	孙静 (2007)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400 ~ 2500	69	PLS				0.73	Xie Q X (2007)
Fe	400 ~ 2500	69	PLS				0.64	Xie Q X (2007)
	1100 ~ 2500	169	MLR, PLS	2.8 ~ 15.7	2.64	1.28	0.861	Malley (1997)
Cd	400 ~ 2500	69	PLS				0.49	Xie Q X (2007)
	1100 ~ 2500	169	MLR, PLS	0.01 ~ 2.49	1.74	0.32	0.629	Malley (1997)
	1256 ~ 2620	81	PLS			0.15	0.988	Moros (2008)
Pb	1100 ~ 2500	169	MLR, PLS		2.45	3.83	0.814	Malley (1997)
	995 ~ 2696	81	PLS			9	0.93	Moros (2008)
Zn	1100 ~ 2500	169	MLR, PLS		3.8	4.6	0.927	Malley (1997)
	200 ~ 2600	106	MLR		4.026		0.96	孙静 (2007)
Ni	1100 ~ 2500	169	MLR, PLS		2.96	2.29	0.876	
Cu	1100 ~ 2500	169	MLR, PLS		3.35	3.77	0.906	Malley (1997)
Mn	1100 ~ 2500	169	MLR, PLS	42 ~ 1279	3.66	9.32	0.922	
Sn	1247 ~ 2677	81	PLS			3	0.99	
As	995 ~ 2245	81	PLS			5	0.43	
Sb	1363 ~ 2627	81	PLS			0.6	0.99	
总 Cr	1080 ~ 2253	81	PLS			45	0.83	Moros (2008)
酸溶	840 ~ 2677	81	PLS			0.11	0.71	
还原 Cr	894 ~ 2696	81	PLS			20	0.96	
氧化 Cr	1370 ~ 2031	81	PLS			0.3	0.89	

注: ① 测定范围单位: TOC、IC、OC、N、P 等营养组分单位均为 mg/g (除水中单位为 mg/L), 重金属单位除 Fe 为 μg/mL, Fe 为 g/L。

② 文献中分别列出了 4 个湖泊的测定结果, 结果最好的 R<sup>2</sup> 达到 0.963, 最差的为 0.298。③ 分别表示为 R<sub>c</sub><sup>2</sup>/R<sub>p</sub><sup>2</sup>。

$P_2O_5$ 水平有关,随着  $P_2O_5$  浓度增加,光谱反射率增强。校正模型  $R = 0.99$ ,  $RMSE = 0.52$ ,同一深度剖面上的光谱预测总磷含量与实际测定值比较,变化趋势非常一致,表明 NIR 技术可以用于南极粪土沉积物中总磷的快速、高效分析。Malley 等<sup>[35]</sup>利用加拿大安大略西北部寡营养的前寒武纪地盾湖的沉积物红外光谱,分别采用多重线性回归法和主成分回归法测定其中悬浮有机磷含量,研究表明结合多重线性回归法的 PLS 模型效果略优于后者,  $R^2 = 0.918$ ,  $SEP = 0.15$ ,  $RPD = 3.46$ 。为了进一步完善建模方法,又采集德国东北部 Arendsee 湖泊沉积物样品,建立了最小二乘回归-正交验证的 NIR 光谱模型,  $R^2 = 0.99$ ,  $SEP = 0.16$ ,  $RPD = 8.3$ ,正交检验后的模型  $R^2$  虽然略有下降但准确度提高,预测值随深度的变化与实际测定值趋势完全一致。咎逢宇等建立的太湖沉积物样品的 NIR 光谱预测模型研究也表明,正交信号光谱校正模型对总磷的预测效果较好,预测相关系数为 0.81,预测误差为 0.012%。但是 Malley 等研究加拿大 4 个相对富营养的湖泊沉积物的 NIR 光谱,发现预测效果低于可以接受的范围; Hood 等研究美国北部的五大湖流域沉积物的 NIR 光谱,采用修正 PLS 建模法预测悬浮磷的含量,  $R^2$  范围从最低的 0.298 到最高的 0.963。

近红外光谱预测磷的结果不理想的原因可能是因为磷赋存形式的多样性,近红外光谱在测定复杂体系时存在局限性<sup>[36]</sup>。此外 NIR 光谱预测总磷含量需要足够高的信噪比和准确稳定的信号强度,这也为建立应用范围广的总磷测定模型增加了难度。考虑到利用 NIR 技术研究土壤中磷含量的预测模型效果并不好,虽然沉积物中近红外光谱测定总磷有一些取得较好的效果, NIR 光谱技术能否广泛应用于总磷的测定仍待更多的研究证实。

### 3.3 沉积物中生物硅的测定

生物硅是一种无定形的二氧化硅,主要由硅藻、硅鞭藻、放射虫和少量的海绵骨针等组成。沉积物中生物硅的积累记录着水体中溶解硅的历史变化,可反映硅藻生产力在时间和空间上的变化,是古气候研究的重要指标。Vogel 等<sup>[37]</sup>利用近红外光谱研究了阿尔巴尼亚边境的 Ohrid 湖和西伯利亚东北部寡营养的 El' gygytyn 湖泊岩心沉积物,建立了 NIR 光谱对蛋白石的 PLS 预测模型,光谱响应与蛋白石测定值的相关性很好,蛋白石预测值随深度(0 ~ 1000 cm)的变化与测定值变化趋势一致,表明在湖泊系统中, NIR 光谱预测生物硅的效果并不受有机

质含量高低的影响。利用 NIR 光谱不仅可以预测沉积物中生物硅的含量,还可以在一定程度上区分硅藻的种类。Malley 研究了德国北部的 Arendsee 湖中总硅藻及冠盘藻、小环藻及脆杆藻的数量,利用 PLS 模型,得到的总硅藻以及冠盘藻、小环藻、脆杆藻预测模型  $R^2$  均在 0.54 以上<sup>[38]</sup>。

沉积物中生物硅的预测可能受到生物硅的来源、碳酸盐含量的影响。Balsam 研究大洋钻孔岩芯(ODP 847)沉积物的 UV-VIS-NIR 光谱时,试图建立预测生物硅含量的校正模型,但由于近海沉积物物源复杂,样品中不仅含有自生的放射虫和硅藻等生物硅组分,还含有陆生等来源的植硅石等生物硅组分,不同来源的生物硅可能由于结构不同,光谱响应特征不同,为预测模型的建立造成了一定的障碍,光谱预测值与实际测定值的相关系数较低;此外,对于沉积物中生物硅含量低、碳酸盐含量高的样品,光谱预测生物硅含量往往高于测定含量, Balsam 等<sup>[16]</sup>认为无机碳含量可能影响生物硅的预测。

### 3.4 沉积物中重金属的测定

随着经济的发展和人口日益增加,各种环境问题日益凸显。与其他污染物不同,重金属在地表环境中不能被微生物降解,具有累积效应。生物体往往通过食物链对重金属进行富集,并且把重金属转化成毒性更大的化合物,从而影响人类健康。重金属污染因其具有这种隐蔽性、长期性和不可逆性的特点,而引起环境科学工作者的广泛关注<sup>[39]</sup>。重金属元素常用 X 射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体光谱/质谱(ICP-AES/MS)、原子吸收光谱(AAS)等仪器测定,利用 NIR 光谱快速测定沉积物中重金属污染元素含量逐渐引起学者关注。

孙静等利用 UV-VIS-NIR 光谱仪测定得到 106 个 200 ~ 2600 nm 波段的粪土沉积物反射光谱数据,采用逐步多元线性回归和主成分回归两种数学运算方法,建立了南极阿德雷岛粪土沉积物反射光谱与多种企鹅粪标型元素浓度之间的 PCA 模型,发现粪土沉积物样品反射光谱与 Cu、Ba、Zn、Sr、Se 等几种企鹅粪标型元素含量间存在良好的相关性,预测值与实测值间的相关系数  $R$  均达到 0.9 以上,得到的结果和实测值随深度变化趋势非常一致<sup>[34]</sup>。研究发现利用主成分回归法相对于多重逐步线性回归法运算精度有所提高,利用 UV-VIS-NIR 光谱对粪土沉积物中生物元素含量变化进行预测是可能的。Malley 利用 NIR 光谱技术研究取自加拿大西北安大略前寒武纪地盾湖的高有机含量滨海粉砂质沉积

物,建立 PLS 模型,成功预测了 Cu、Zn、Pb、Ni、Mn、Fe 含量,但 Cd 预测效果不好,Malley 将其原因归结于 Cd 在湖泊沉积系统中的地球化学性质不同于其他金属元素,趋向于结合无机配体,导致 NIR 信号响应不灵敏。Moros 利用 833 ~ 2976 nm 红外光谱建立 PLS 模型预测河口沉积物中 Sn、Pb、Cd、As、Sb 及 Cr 的含量,总 Cr、酸可提取态 Cr、可氧化态 Cr 和可还原态 Cr 的  $R^2$  均高于 0.7,Sn、Pb、As 和 Sb 的预测误差在可接受的水平,约为 20%。但是在对 400 ng/mL 浓度水平的 Cd 和 100  $\mu\text{g/mL}$  浓度水平的总 Cr 预测时,均方根误差为 40%<sup>[27]</sup>。

近红外光谱模型预测重金属含量成功案例与沉积物中高含量的有机质、黏土矿物、硫化物、碳酸盐、高含氧量有关,金属元素与蛋白质、纤维素、酯类、无机铁锰水合物和腐植质形成金属配体,这些金属配体对 NIR 光谱响应灵敏是利用 NIR 光谱预测金属元素成功的基础。Cd 和 Cr 等重金属元素预测不成功的原因可能是样品中有机质含量较低,待测无机元素含量较高,或以其他原因未能与有机质结合形成配体,而以无机形式存在,造成重金属元素浓度的高低变化对红外光谱变化影响较小。当以无机形式赋存的比例很高时,近红外光谱模型预测重金属含量偏低或预测结果不能达到要求。金属元素与 NIR 光谱之间的关系模型实际上是替代校正<sup>[40]</sup>,属于间接分析,这为分析地质样品中的重金属造成了一定的难度,利用近红外光谱模型能否更可靠地预测沉积物中金属元素含量还有待进一步研究。

## 4 结语及展望

近红外光谱技术作为一种快速无损的检测方法,具有其他分析仪器和常规化学分析方法所不具备的优势,但由于沉积物中化学成分的分析方面起步较晚,进展相对较慢,目前主要分析指标有总碳、碳酸盐、有机碳、总氮,总磷,生物硅,重金属元素等。

利用 NIR 技术测定总硫也有一些尝试性研究,如 Sun 等对南极企鹅粪便沉积物中总硫含量进行近红外光谱预测, $R = 0.984$ ,光谱预测值和化学测定值在深度剖面上具有非常一致的变化趋势,但对硫含量较低的沉积物样品,NIR 法准确测定硫的含量具有较大的难度<sup>[10,16]</sup>。Moros 等<sup>[41]</sup>采用二阶导-偏最小二乘法建立了腐植酸的近红外光谱模型,预测模型  $R = 0.9$ ,说明近红外光谱对腐植酸响应灵敏。还有学者对木质素、全纤维素、叶绿素、海藻类脂及  $U_{37}^k$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、LOI 等与古环境联系紧密的指

标进行了近红外光谱的尝试研究,结果表明这些指标与 NIR 光谱强度有着一定的相关性<sup>[42-44]</sup>。不同组分在特定区域有特征谱,特定官能团有特征峰,关于中红外光谱已有学者利用局部谱及特征峰分析组分含量与光谱强度间的相关性,做到定性定量相结合。Alaoui 等<sup>[45]</sup>利用一阶导处理后的中红外光谱能实现对有机质中胡敏素的表征,并成功地利用 PCA 模型对固定在矿物晶格中的胡敏素进行了模型预测。这些研究为 NIR 技术分析沉积物中成分及其应用提供了新方向。目前来看,信息齐全的全谱分析总体上要优于部分谱分析结果,同时结合可见、紫外、中红外区域的更广范围的光谱扫描在一定程度上提高了分析精度。

NIR 光谱技术在沉积物中各组分含量分析中的应用,将为古气候、古环境及相关研究中快速预测不同时间、空间尺度化学成分测试分析开辟一个新的方向。NIR 技术快速无损的特点将会提高分析速度,提升分析效率,在待测样品量大时此方法优势更加明显。但是不能忽视使用近红外技术遇到的问题,其对于不同时空尺度沉积物中复杂成分的分析适用性和准确度还有待提高,特别是精确的化学分析方法、光谱预处理方法方面和数学模型算法优化的深入研究将对提高近红外技术分析准确度和稳定性有很大帮助。

## 5 参考文献

- [1] Nocita M, Kooistra L, Bachmann M, Muller A, Powell M, Weel S. Predictions of soil surface and topsoil organic carbon content through the use of laboratory and field spectroscopy in the Albany Tincket Biome of Estern Cape Province of South Africa[J]. *Geoderma*, 2011, 167 - 168: 296 - 302.
- [2] 李勇,魏益民,王锋. 影响近红外光谱分析结果准确性的因素[J]. *核农学报*, 2005, 19(3): 326 - 240.
- [3] 龙梅,裴世桥. 近红外反射光谱学在岩石矿物研究中的应用 II. 快速测定地质样品中有机质[J]. *岩矿测试*, 2004, 23(1): 6 - 10.
- [4] Jin L, Ji J F, Balsam W, Chen Y, Chen J, Lu H Y. Determining magnetic susceptibility in loess-paleosol sections by near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(10): 27 - 30.
- [5] 李伟,肖爱平,冷鹏. 近红外光谱技术及其在农作物中的应用[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(3): 56 - 59.
- [6] 申艳,张晓平,梁爱珍. 多元散射校正和逐步回归法建立黑土有机碳近红外光谱定量模型[J]. *农业系统科学与综合研究*, 2010, 26(2): 174 - 180.

- [7] 王丽杰,郭建英,徐可欣. 近红外光谱分析中建模样品优选方法的研究[J]. 红外研究,2005,27(1): 75-78.
- [8] 祝诗平. 基于PCA与GA的近红外光谱建模样品选择方法[J]. 农业工程学报,2008(24): 126-130.
- [9] 孙旭东,张海亮,欧阳爱国,刘燕德. 基于遗传算法的近红外光谱建模样品集优化研究[J]. 华东交通大学学报,2009(8): 74-77.
- [10] 孙静,刘晓东,孙立广. 反射光谱技术: 研究南极企鹅古生态演化的一种新方法[J]. 极地研究,2007,19(3): 203-212.
- [11] 蔡颖,钟巍. 干旱区湖泊沉积物腐植化度的古气候指示意义——以新疆巴里坤湖为例[J]. 湖泊科学,2009,21(1): 69-76.
- [12] 葛云,刘连文,William Balsam. DRIFTS快速测定北大西洋沉积物方解石含量及气候指示意义——以U1308站位为例[J]. 高校地质学报,2009(15): 184-191.
- [13] 高学鲁,陈绍勇. 南沙群岛西部海域两柱状沉积物中碳和氮的分布和来源特征及埋藏通量估算[J]. 热带海洋学报,2008(27): 40-43.
- [14] Malley D F, Lockhart L, Wilkinson P. Determination of carbon, carbonate, nitrogen, and phosphorus in freshwater sediments by near-infrared reflectance spectroscopy: Rapid analysis and a check on conventional analytical methods [J]. *Journal of Paleolimnology*,2000,24: 415-425.
- [15] Reuss N S, Hammarlund D, Rundgren M. Lake ecosystem responses to Holocene climate change at the subarctic tree-line in Northern Sweden[J]. *Ecosystems*, 2010,13: 393-409.
- [16] Balsam W L, Deaton B C. Determining the composition of late Quaternary marine sediments from NUV, VIS, and NIR diffuse reflectance spectra [J]. *Marine Geology*,1996,134: 31-55.
- [17] Leach C J, Wagner T, Jones M, Juggins S, Stevenson A C. Rapid determination of total organic carbon concentration in marine sediments using Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIRS) [J]. *Organic Geochemistry*, 2008(39): 910-914.
- [18] 刘洁,李小昱,李培武,王为,刘鹏,张荣荣. 基于近红外光谱分析的数据处理方法研究进展[C]//中国农业工程学会年会论文摘要集. 北京:中国农业工程学会,2007.
- [19] 吴功煌,史新元,吴志生. 后向变量选择最小二乘法用于近红外光谱定量校正模型的建立[J]. 数理医药学杂志,2010(3): 257-260.
- [20] 管逢宇,霍守亮. 近红外光谱(NIRS)技术快速测定湖泊沉积物营养组分研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(10): 2624-2627.
- [21] Chang C W, You C F. Rapid determination of chemical and physical properties in marine sediments using a near-infrared reflectance spectroscopic technique [J]. *Applied Geochemistry*, 2005,20: 1637-1647.
- [22] Rosén P, Segerström U, Eriksson L, Renberg I. Holocene climatic change reconstructed from diatoms, chironomids, pollen and near-infrared spectroscopy at an alpine lake (Sjuodjijaure) in Northern Sweden [J]. *The Holocene*, 2001,11(5): 551-562.
- [23] Rosén P. Total organic carbon (TOC) of lake water during the Holocene inferred from lake sediments and near-infrared spectroscopy (NIRS) in eight lakes from Northern Sweden [J]. *Biogeochemistry*,2005,76: 503-516.
- [24] Rosén P, Persson P. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTNIRS), a new method to infer past changes in tree-line position and TOC using lake sediment [J]. *Journal of Paleolimnology*,2006,35: 913-923.
- [25] Cunningham L, Bishop K, Mettöäinen E, Rosén P. Paleocological evidence of major declines in total organic carbon concentrations since the nineteenth century in four nemoboreal lakes [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2008,45(4): 507-518.
- [26] 张成飏. NIRS-ANN无损定量分析水质监测中总氮的研究[J]. 科技信息,2008(26): 379-380.
- [27] Moros J, Barciela - Alonso M C, Pazos - Capeáns P, Bermejo-Barrera P, Peña-Vázquez E, Garrigues S, de la Guardia M. Characterization of estuarine sediments by near infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008,624: 113-127.
- [28] Vávřová P, Stenberg B, Karsisto M, Kitunen V, Tapanila T, Laiho R. Near Infrared Reflectance Spectroscopy for Characterization of Plant Litter Quality: Towards a Simpler Way of Predicting Carbon Turnover in Peatlands [M] // Chapter 7: Wastewater Treatment Plant Dynamics and Management in Constructed and Natural Wetlands. Springer Press, 2008: 65-87.
- [29] Xia X Q, Mao Y Q. Reflectance spectroscopy study of Cd contamination in the sediments of the Changjing River, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41: 3449-3454.
- [30] Poulénard J, Perrette Y, Fanget B. Infrared spectroscopy tracing of sediment sources in a small rural watershed (French Alps) [J]. *Science of the Total Environment*, 2009,407: 2808-2819.
- [31] Korsman T, Nilsson M B, Landgren K, Renberg I. Spatial variability in surface sediment composition characterized by near-infrared (NIR) reflectance

- spectroscopy[J]. *Journal of Paleolimnology*, 1999, 21: 61-71.
- [32] 胡胜华, 叶艳婷, 郭伟杰, 贺峰, 周巧红, 吴振斌. 武汉东湖近代沉积物中总氮、总磷与生物硅沉积与营养演化的动态过程[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(8-9): 1278-1288.
- [33] Das S K, Routh J, Roychoudhury A N, Klump J V. Major and trace element geochemistry in Zeekoevlei, South Africa: A lacustrine record of present and past processes [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23: 2496-2511.
- [34] Liu X D, Sun J, Sun L G, Liu W Q, Wang Y H. Reflectance spectroscopy: A new approach for reconstructing penguin population size from Antarctic ornithogenic sediments [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2011, 45: 213-222.
- [35] Malley D F, Williams P C, Stainton M P. Rapid measurement of suspended C, N, and P from Precambrian shield lakes using near-infrared reflectance spectroscopy [J]. *Water Research*, 30(6): 1325-1332.
- [36] Hood J M, Brovold S, Sterner R W, Villar-Argaiz M, Zimmer K D. Near-infrared spectroscopy (NIRS) for the analysis of seston carbon, nitrogen, and phosphorus from diverse sources [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2006, 4: 96-104.
- [37] Vogel H, Rosén P, Wagner B, Melles M, Persson P. Fourier transform infrared spectroscopy, a new cost-effective tool for quantitative analysis of biogeochemical properties in long sediment records [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2008, 40: 689-702.
- [38] Mally D F, Rönicke H, Findlay D L, Zippel B. Feasibility of using near-infrared reflectance spectroscopy for the analysis of C, N, P, and diatoms in lake sediments [J]. *Journal of Paleolimnology*, 1999, 21: 295-306.
- [39] 王静雅, 李泽琴. 湖相沉积物中重金属环境污染研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2004(19): 434-438.
- [40] Wu C Y, Jacobson A R, Laba M, Kim B, Beveye P C. Surrogate correlations and near-infrared diffuse reflectance sensing of trace metal content in soils [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2010, 209: 377-390.
- [41] Moros J, Herbello-Hermelo P. Screening of humic and fulvic acids in estuarine sediments by near-infrared spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 392: 541-549.
- [42] Das B. Reconstruction of historical productivity using visible-near-infrared (VNIR) reflectance properties from boreal and saline lake sediments [J]. *Aquatic Ecology*, 2007(41): 209-220.
- [43] Lieve M L L, Edward J W. Feasibility of spectroscopic characterization of algal lipids: Chemometric correlation of NIR and FTIR spectra with exogenous lipids in algal biomass [J]. *Bioenergy Research*, 2010, 4(1): 22-35.
- [44] Das B, Vinebrooke R D, Sanchez-Azofeifa A, Rivard B, Wolfe A P. Inferring lake sediment chlorophyll concentrations with reflectance spectroscopy: A novel approach to reconstructing trophic status changes in alpine lakes [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic*, 2005, 62: 1067-1078.
- [45] Alaoui G, Léger M N, Gagn J P, Trmblay L. Assessment of estuarine sediment and sedimentary organic matter properties by infrared reflectance spectroscopy [J]. *Chemical Geology*, 2011, 286(3-4): 290-300.