

基于红外光谱构建土壤苯乙烯污染预测模型

胡天佑, 陈志莉*, 唐瑾, 王皓文, 宁甲练

桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541006

摘要 在室内条件下提取了苯乙烯在不同土壤中的光谱诊断波段及其范围,并以其作为土壤中苯乙烯识别及其含量预测的依据。采用微分处理法与光谱数据转换法对土壤光谱反射率进行处理,以增大样品之间的光谱变化差异,并采用多元线性回归(SMLR)、偏最小二乘回归(PLSR)和支持向量机(SVMR)方法建模以预测不同土壤中的苯乙烯含量。结果表明,受苯乙烯污染的不同土壤的光谱特征分别位于1800,2200,2400 nm附近;受自身理化性质及苯乙烯含量影响,土壤光谱反射率的降速先增大后减小,直至苯乙烯在土壤中饱和,反射率变化趋于稳定。PLSR模型对土壤中苯乙烯含量的预测效果最优,SMLR模型次之,SVMR模型较差。PLSR模型的决定系数为0.982~0.998,模型稳定性强,其校正标准差与预测标准差的差值为0.004~0.016,模型预测精度高。

关键词 光谱学; 红外光谱; 苯乙烯; 土壤; 特征波段; 预测模型

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0830001

Model Construction for Soil Styrene Pollution Prediction Based on Infrared Spectroscopy

Hu Tianyou, Chen Zhili*, Tang Jin, Wang Haowen, Ning Jialian

College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology,
Guilin, Guangxi 541006, China

Abstract The spectral diagnostic bands and their ranges of styrene in different soils are extracted under indoor conditions and used as the basis for the identification and content prediction of styrene in soil. The soil spectral reflectance is processed by the differential processing method and the spectral data conversion method to increase the difference in spectral change among samples. The stepwise multiple linear regression (SMLR), partial least squares regression (PLSR), and support vector machine regression (SVMR) methods are used to model and predict the styrene content in different soils. The results show that the spectral characteristics of different soils contaminated by styrene are located near 1800, 2200, and 2400 nm, respectively. Under the influence of its physical and chemical properties and styrene content, the decrease rate of the soil spectral reflectance increases first and then decreases until the styrene is saturated in soils, and the change in reflectivity tends to be stable. The PLSR model has the best prediction effect on the styrene content in soils, followed by the SMLR model, and the SVMR model has the worst effect. The determination coefficient of the PLSR model is 0.982–0.998, indicating that the model is stable, and the difference between the corrected and predicted standard deviations is 0.004–0.016, indicating that the model has high prediction accuracy.

Key words spectroscopy; infrared spectroscopy; styrene; soil; feature band; prediction model

OCIS codes 300.6340; 300.2140; 300.6300

1 引 言

苯乙烯是一种重要的化工原材料,主要用于生产合成橡胶、聚醚树脂、增塑剂和塑料等。石油化工和聚合物加工行业每年都会生产并使用大量化合物苯乙烯,但苯乙烯会严重危害水体、土壤和大气^[1],

且会对人类健康造成严重的负面影响。突发的苯乙烯泄漏事件导致大量的苯乙烯以液态和气态形式释放到环境中^[2]。因此,需要探明污染土壤的苯乙烯含量,以便开展后续处理。

近年来,国内外学者针对不同类型的土壤污染选用不同方法进行识别鉴定。通过热解 GC-MS

收稿日期: 2019-11-20; 修回日期: 2019-12-20; 录用日期: 2019-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(21377166)、桂林理工大学科研启动基金(GUTQDJJ20172017075)

* E-mail: 1012262034@qq.com

法分析土壤提取物的液相色谱,对受污染的“棕地”土壤进行快速鉴定^[3];基于热重分析法(TGA)构造了土壤通用模型(SUMM)以定量分析土壤中微塑料含量^[4];通过静态顶空气相色谱-质谱法(HS-GCMS)测定土壤中BTEXS(苯,甲苯,乙苯,二甲苯和苯乙烯)含量^[5-6];基于快速、高效的红外光谱技术监测土壤中的石油烃含量等^[7-9]。关于利用红外光谱技术监测土壤中苯乙烯含量的研究鲜有报道。

本文先通过多功能红外光谱辐射仪(VSR)红外光谱仪获得不同土壤中的苯乙烯红外光谱数据,结合包络线去除法和小波变化法进行数据初处理。再利用光谱形式变化和相关性分析找出苯乙烯在土壤中的特征波段,利用反射率特征波段数据选定预测模型自变量。最后,结合多元线性回归(SMLR)、偏最小二乘回归(PLSR)和支持向量机(SVMR)建模

方法,构建不同土壤中的苯乙烯含量反演模型,以预测不同土壤中苯乙烯含量。

2 实验材料及方法

2.1 实验材料

实验所用化学品购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,其主要成分为体积分数为99%的苯乙烯。苯乙烯试剂有高折光性,受热或暴露空气中易聚合成稠厚或透明固体。

供试土壤样品采自中国三个不同地区的表层0~20 cm处未受污染的土壤。土壤置于室温下自然风干,除去杂质,研磨,并用2 mm土壤筛筛选备用。混合均匀后制备每种土壤样本24份,随机拿出4份用于土壤理化性质分析,其余部分为2组,一组10份作为建模样本,另一组10份作为预测验证样本。土壤的采集地点及相关理化性质如表1所示。

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

Soil type	Sampled area	pH	Organic matter content/(g·kg ⁻¹)	Soil texture	Volume fraction / %		
					Clay	Silt	Sand
Brick laterite	Haikou, Hainan	6.0	6.18	Sandy loam	17.65	25.43	56.92
Black soil	Hulunbeir, Inner Mongolia	7.2	46.55	Clay loam	20.36	38.19	41.45
Purple soil	Beibei, Chongqing	7.9	12.92	Loamy clay	33.41	43.91	22.68

以砖红土为例,利用第一组土样确定三种选用化学品污染土壤的饱和量。称取30 g的砖红土放入深1.5 cm、直径为10 cm的玻璃器皿中,移液枪逐次吸取0.5 mL苯乙烯加入土样,反复实验后确定最佳的苯乙烯注入方法。起初加入0.5 mL,之后逐次加入0.5 mL直至4 mL变化点,考虑挥发性,

之后每次加入1 mL直至土样饱和并析出苯乙烯液体。每次注入苯乙烯后迅速搅拌均匀并静置,使得苯乙烯在土样中得以均匀分布。苯乙烯在三种土壤中的饱和含量以及样本数如表2所示。考虑到苯乙烯的挥发性,实验环境维持恒温(30 ℃)恒湿,待每组样品检测完毕后,重新进行白板校正。

表2 土壤与化学品的组合样本数以及饱和时的含量

Table 2 Sample number and saturation content of soil and hydrocarbons

Soil type	Number of samples	Initial addition volume / mL	Variable node / mL	Subsequent addition volume / mL	Saturation value / mL
Brick laterite	20	0.5	4.0	1.0	6.0
Black soil	20	0.5	5.0	1.0	5.0
Purple soil	20	0.2	2.4	0.4	3.6

2.2 实验仪器

实验中使用加拿大LR tech公司生产的Versatile Spectro Radiometer光谱仪,选用远红外A通道(660~2000 cm⁻¹)MCT传感器和中红外B通道(1750~5000 cm⁻¹)InSb传感器在暗室内对土样进行检测,光谱分辨率选用8 cm⁻¹,测量视场角为25 mrad,探测器制冷方式采用电制冷。每次

连续测量10次,然后取平均值。为了方便后续数据分析,测得的光谱数据由波数转换为波长数据并作为横坐标数值。

2.3 光谱数据采集

2.3.1 光谱噪音处理

通过仪器获得的光谱数据不仅会有光谱信息,还包含由土壤属性、实验环境属性及仪器属性引起

的噪音信号。为了后续有效判断光谱特征和提取特征信息,需要对光谱曲线进行平滑去噪处理。本文采用 Savitzky-Golay 卷积滤波法(SG)对比小波变换法,发现经小波分解、重构后光谱曲线光滑性得到有效提高,但处理过程中高频系数被阈值量化,导致图像保留信息能力稍逊于 SG。故本文采用 SG 平滑处理光谱曲线,选取多项式次数为 2,平滑窗口为 21 即左右各 21 个样点。此过程借助 Matlab 软件进行处理。

2.3.2 光谱数据转换

由于测量时环境、仪器等的影响无法避免,经去噪平滑处理后数据光谱特征并不显著。为了扩大样品光谱曲线之间的区别,更好地研究浓度与光谱反射率之间的定量关系,本文采用微分处理法与光谱数据转换法对光谱数据进行综合分析。

经过低阶微分处理后的光谱不易受噪声影响,微分处理法能在一定程度上减少背景噪声的干扰,还能增强吸收峰、谷特征,有利于获得与研究组分含量相关性高的波段^[10]。

采用光谱数据转换法对光谱反射率进行转换:反射率的倒数 $1/R$ 、反射率倒数的对数 $\ln(1/R)$ 、反射率对数的倒数 $1/\ln R$ 、反射率的一阶微分 R' 、反射率倒数的一阶微分 $(1/R)'$ 、反射率倒数对数的一阶微分 $\ln(1/R)'$ 和反射率对数倒数的一阶微分 $(1/\ln R)'$ 。

2.3.3 光谱特征提取

样品的光谱特征峰较弱,导致难以区分污染物苯乙烯。本文采用包络线去除法,将反射率归一化到 0~1,在移除吸收特征无关物质的同时,放大光谱曲线的吸收和反射特征,以便于提取和比较特征吸收波段^[11]。相较于将整个近红外光谱波段作为研究对象,选取特征吸收波段进行建模分析,可以省时省力。具体公式为

$$R_{cr}(\lambda) = R(\lambda)/R_c(\lambda), \quad (1)$$

式中: $R_{cr}(\lambda)$ 是连续统去除后的反射率; $R_c(\lambda)$ 是连续统去除前的总反射率; $R(\lambda)$ 是原始反射率; λ 为波长。此过程可通过遥感软件 ENVI,利用 Command Removed 功能完成。

2.4 模型构建与验证

线性模型和非线性模型是光谱建模分析中常用的两种模型,其中偏最小二乘回归、多元线性回归和主成分分析是线性模型的典型代表,支持向量机、神经网络和随机森林是非线性模型的代表。本文采用多元线性回归(SMLR)、偏最小二乘回归(PLSR)和支持向量机(SVMR)对不同土壤中的苯乙烯含量进

行预测并建模,比较三者预测性能的差异。此过程可通过数据分析软件 unscrambler 进行。

模型的性能一般通过稳定性和预测精度进行评价。常用决定系数(R_i^2)评价模型的稳定性, R_i^2 数值越大模型越稳定。校正标准差(RMSEC)和预测标准差(RMSEP)常用于模型预测精度评价,RMSEC 和 RMSEP 数值越小且越接近,模型的预测精度越高。

3 结果与分析

3.1 光谱曲线特征分析及特征波段获取

不同苯乙烯污染土壤的光谱曲线如图 1 所示。由图 1(a)、(b)、(c)可知,土壤加入苯乙烯后,土壤自身的吸收特征没有被掩盖,曲线的形状和轮廓与土壤的相似。随着苯乙烯含量的增加,受污染土壤的光谱反射率的降速先增大后减小,直到苯乙烯在土壤中饱和,反射率变化波动不大。但具体到不同土壤,反射率变化又存在差异。紫土光谱反射率的降速先不变后减小,饱和量为 3.2 mL;黑土光谱反射率的降速相对较大,饱和量为 5.0 mL;砖红土光谱反射率的降速相对较小,饱和量为 6.0 mL。由此推测,土壤自身理化性质导致不同的苯乙烯反射率变化速率,土壤饱和浓度越低土壤反射率的降速越大。

由图 1(d)可知:三种未受污染的土壤光谱曲线各不相同,其中黑土、紫土的曲线形状较为相似,但反射率存在显著差异。在 1700~2600 nm 范围内,存在两个相同的吸收波段,分别在 1900 nm 和 2200 nm 附近。根据前人研究成果^[12-13]可知,1900 nm 为水分吸收波段,1900 nm 附近的吸收谷是由于水分子 O—H 基团的伸缩和转角振动引起了合频跃迁;2200 nm 附近的吸收谷是由于合频引起有机质中 O—H 基团发生伸缩和转角振动。

对光谱曲线进行 SG 平滑滤波和包络线去除处理,以确定吸收特征的具体位置,并作为土壤中苯乙烯的特征识别依据,效果如图 2 所示,苯乙烯在三种土壤中的特征波段类似且具有普遍性,位于 1800、2200 和 2400 nm。结合以往学者实验结论^[14-15]可知:1759~1772 nm 波段吸收谷是由芳烃 C—H 和对称的 C—H 基团组合拉伸引起的;1798~1816 nm、1832~1838 nm 波段吸收谷是由非对称的 C—H 基团拉伸引起的;1910~1913 nm 波段吸收谷是由于水分子 O—H 基团的伸缩和转角振动引起了合频跃迁;2116~2119 nm 波段吸收谷是由对称

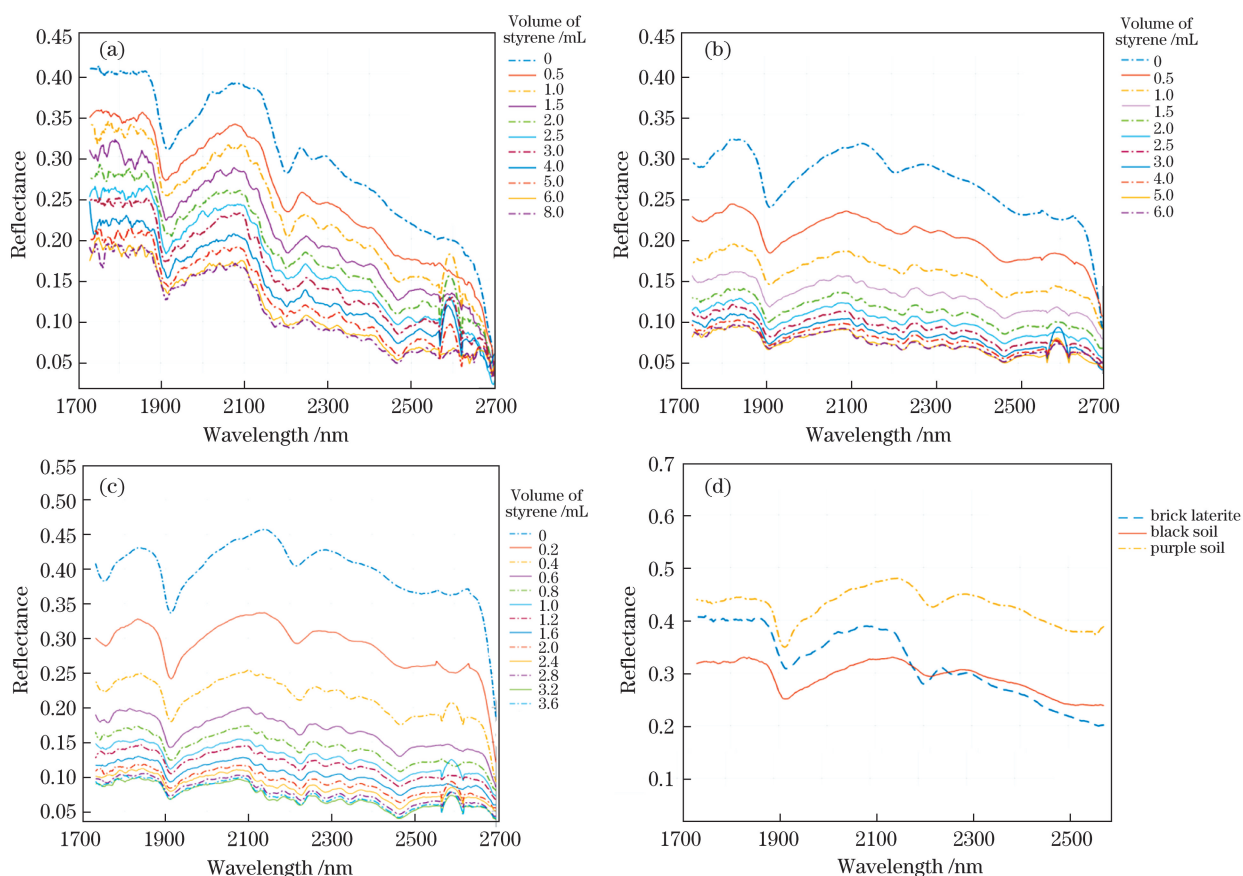


图 1 不同苯乙烯污染土壤的光谱曲线。(a)砖红土;(b)黑土;(c)紫土;(d) 未污染的土壤
Fig. 1 Spectral curves of different styrene contaminated soils. (a) Brick laterite; (b) black soil;
(c) purple soil; (d) uncontaminated soil

的—CH₂—基团和羧基 C—O 拉伸引起的;2200~2225 nm 波段吸收谷是由于有机质中 O—H 基团合频引起了伸缩和转角振动;2278~2286 nm、2346~2348 nm 波段吸收谷是由甲基(—CH₃)、亚甲基(—CH₂—)和芳烃(—CH)分子基团的倍频与合频引起的;2464~2469 nm 波段吸收谷是由芳烃 C—H 基团组合频引起的。

3.2 特征波段相关性分析

为扩大样本间光谱特征的差异,针对不同土壤的特征波段,对光谱数据进行形式转换和相关性分析,变非线性关系为线性关系,以寻找与苯乙烯含量相关性高的光谱变量。基于上文得出的特征波段,以其作为研究对象,对平滑后的光谱反射率进行 7 种转换,以比较不同的变换形式对相关性的影响。计算公式为

$$\gamma = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sqrt{D(X)}\sqrt{D(Y)}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (2)$$

式中: cov(·)为协方差值; X 为特征波段处的光谱变量值; Y 为土壤样品的苯乙烯含量; D(·)为方差值; γ 为相关系数; n 为样本个数; x_i 为第 i 个土壤样本在某诊断特征波段处的光谱变量的值; \bar{x} 为 n 个土壤样本在某诊断波段处光谱变量的平均值; y_i 为第 i 个土壤样中苯乙烯的含量; \bar{y} 为 n 个土壤样本中苯乙烯含量的平均值。γ 的绝对值越接近于 1,表明土壤中石油烃含量与诊断波段处光谱变量的相关性越显著。以砖红土-苯乙烯数据为例,如表 3 所示。

由表 3 可知,砖红土壤中的苯乙烯含量与 7 种形式的光谱反射率的相关性在多数波段都较好,反射率倒数 1/R 在 7 种变换形式中的相关性最优。经过一阶微分变换的光谱变量与苯乙烯含量的相关性并没有得到提高,可能是微分变换丢失了相关信息的同时,扩大了原来微弱的无关信息,从而导致相关性的降低。合理的光谱数据变换有利于提高与苯乙烯含量的相关性,进而提高建模预测的精度。黑土、紫土数据处理结果与砖红土数据接近,因此基于

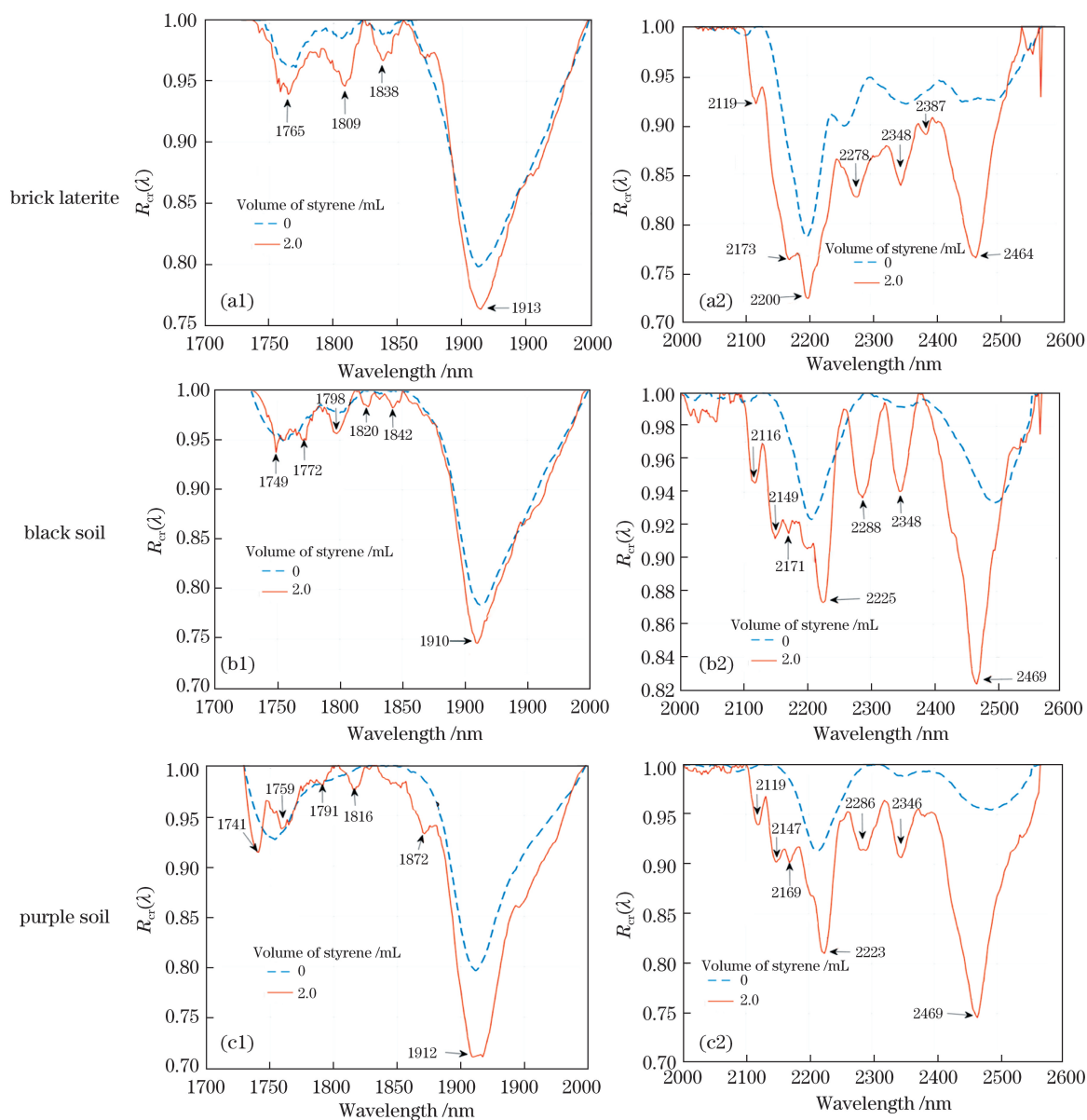


图 2 经包络线去除法处理后不同苯乙烯污染土壤的光谱曲线。(a1)(b1)(c1)特征波段位于 1800 nm 处；
(a2)(b2)(c2)特征波段位于 2200 nm 和 2400 nm 处

Fig. 2 Spectral curves of different styrene contaminated soils after continuum removal processing.

(a1)(b1)(c1) Feature band is located at 1800 nm; (a2)(b2)(c2) feature band is located at 2200 nm and 2400 nm

1/R 变换形式对苯乙烯浓度进行建模反演。

3.3 模型构建与模型评估

3.3.1 选取反射率特征波段建模

由表 3 可知,苯乙烯-砖红土光谱曲线在 1913, 2200, 2464 nm 三个波段处的特征最为明显,在 1809, 2119, 2173, 2278, 2348, 2387 nm 波段处的特征较为明显,但经分析发现,1913 nm、2200 nm 处为水分子吸收峰和有机质基团吸收峰,存在过多干

扰因素,故波段不予以考虑;2278 nm 与 2348 nm 是由同类化学基团引起的,吸收深度和吸收面积高度相似,故只选其中一个作为特征波段;2387 nm 处特征只在苯乙烯-砖红土中出现,是苯乙烯与砖红土中原有其他物质反应生成的,故不考虑该波段。综上,选取 1809, 2119, 2173, 2348, 2464 nm 波段处的反射率倒数值为自变量,实测值为因变量进行模型构建。

表 3 在砖红土光谱反射率不同变换形式下苯乙烯在各特征波段的相关系数
Table 3 Correlation coefficients of styrene in each characteristic band under different transformation forms of spectral reflectance of brick laterite

Characteristic band /nm	R	1/R	ln(1/R)	1/ln(R)	R'	(1/R)'	ln(1/R)'	(1/ln R)'
1766	-0.9557	0.9960	0.9816	0.9414	0.0607	0.6514	-0.2103	0.3356
1809	-0.9555	0.9967	0.9823	0.9367	0.6241	-0.4953	-0.6673	-0.5506
1884	-0.9598	0.9955	0.9825	0.9459	-0.6861	-0.7487	0.7847	-0.1121
1913	-0.9462	0.9966	0.9793	0.9353	0.1873	-0.6094	-0.1122	-0.4585
2119	-0.9363	0.9961	0.9758	0.9160	0.2428	0.7118	-0.4364	0.3616
2173	-0.9345	0.9978	0.9791	0.9239	-0.9121	0.7536	0.8734	0.9760
2200	-0.9393	0.9992	0.9815	0.9332	-0.5970	0.1536	0.6146	0.4241
2278	-0.9317	0.9987	0.9785	0.9232	0.6191	-0.8906	-0.6205	-0.8189
2348	-0.9333	0.9988	0.9799	0.9290	-0.3957	-0.6741	0.4209	-0.3047
2387	-0.9402	0.9993	0.9833	0.9369	-0.4601	-0.2115	0.4763	0.0882
2464	-0.9091	0.9986	0.9738	0.9141	-0.2321	-0.7170	0.1297	-0.5027

$$\text{SMLR: } Y = -4.2226 + 1.8126X_{1809} - 1.7651X_{2119} - 0.2997X_{2173} + 1.6702X_{2348} - 0.2659X_{2464}, \quad (3)$$

$$\text{PLSR: } Y = -2.4145 + 0.0489X_{1809} + 0.0730X_{2119} + 0.1143X_{2173} + 0.1414X_{2348} + 0.2392X_{2464}, \quad (4)$$

式中:Y 为苯乙烯含量预测值;X₁₈₀₉、X₂₁₁₉、X₂₁₇₃、X₂₃₄₈、X₂₄₆₄ 分别为 1809,2119,2173,2348,2464 nm 波段处反射率的倒数。

按相同分析方法处理苯乙烯-黑土光谱曲线特征波段数据,选取 1798,2116,2171,2348,2469 nm 波段处的反射率倒数值为自变量,实测值为因变量进行模型构建。

$$\text{SMLR: } Y = -0.5523 - 1.5115X_{1798} - 0.0066X_{2116} + 1.2392X_{2171} + 0.6520X_{2348} - 0.2306X_{2469}, \quad (5)$$

$$\text{PLSR: } Y = -1.6966 + 0.0575X_{1798} + 0.0676X_{2116} + 0.0777X_{2171} + 0.0872X_{2348} + 0.1232X_{2469}, \quad (6)$$

式中: X₁₇₉₈、X₂₁₁₆、X₂₁₇₁、X₂₄₆₉ 分别为 1798,2116,2171,2469 nm 波段处反射率的倒数。

按相同分析方法处理苯乙烯-紫土光谱曲线特征波段数据,选取 1816,2119,2169,2346,2469 nm 波段处的反射率倒数值为自变量,实测值为因变量进行模型构建。

$$\text{SMLR: } Y = -0.3341 + 0.2428X_{1816} - 0.3313X_{2119} + 0.0186X_{2169} - 0.1107X_{2346} + 0.2670X_{2469}, \quad (7)$$

$$\text{PLSR: } Y = -0.6039 + 0.0235X_{1816} + 0.0316X_{2119} + 0.0380X_{2169} + 0.0426X_{2346} + 0.0660X_{2469}, \quad (8)$$

式中: X₁₈₁₆、X₂₁₁₉、X₂₁₆₉、X₂₃₄₆ 分别为 1816,2119,2169,2346 nm 波段处反射率的倒数值。

3.3.2 模型评估分析

针对不同土壤苯乙烯含量,对苯乙烯特征波段数据进行建模与验证,模型评价指标数据如表 4 所示,模型含量预测值与参考值如图 3 所示。可以看出,三种模型均可用于预测土壤中苯乙烯的含量,PLSR 模型效果最优,SMLR 模型效果其次,SVMR 模型效果相对较差。PLSR 模型的 R₁² 值保持在 0.99 附近,证明模型稳定性高;RMSEP 指标与 RMSEC 指标的差值较小,处于 0.004~0.016,证明模型预测精度较高,但预测低浓度时效果较差。SMLR 模型 R₁² 值处于 0.992~0.998,RMSEC 数值较小并趋于 0.10,能较好地拟合建模数据;但模型 RMSEP 数值存在突增,表现为苯乙烯反演含量的偏差值随苯乙烯含量上升逐渐增大,预测效果稍逊于 PLSR 模型;但在预测低含量苯乙烯时效果较好。SVMR 模型 R₁² 值保持在 0.98 附近,模型稳定性良好;RMSEC 数值变化较大,处于 0.12~0.23,模型预测精度较差,在土壤苯乙烯含量接近饱和时模型预测值存在较大偏差。从方法使用便捷性角度分析,PLSR、SMLR 建模速度都快于 SVMR,适用于简单模型的快速构建,并能确保良好的反演精度;SVMR 在建模过程中需消耗大量时间进行参数优化,模型经优化后精度获得大幅提升,适用于多维复

表 4 不同模型精度对比与预测验证

Table 4 Accuracy comparison and prediction verification among different models

Soil type	Model type	Model building		Model prediction	
		R_1^2	RMSEC	R_1^2	RMSEP
Brick laterite	SMLR	0.9986	0.10906	0.9966	0.11188
	PLSR	0.9977	0.08871	0.9986	0.07520
	SVMR	0.9844	0.23338		
Black soil	SMLR	0.9979	0.10842	0.9946	0.11257
	PLSR	0.9823	0.20247	0.9793	0.21859
	SVMR	0.9644	0.28913		
Purple soil	SMLR	0.9986	0.05347	0.9957	0.08226
	PLSR	0.9921	0.08928	0.9928	0.08583
	SVMR	0.9860	0.12311		

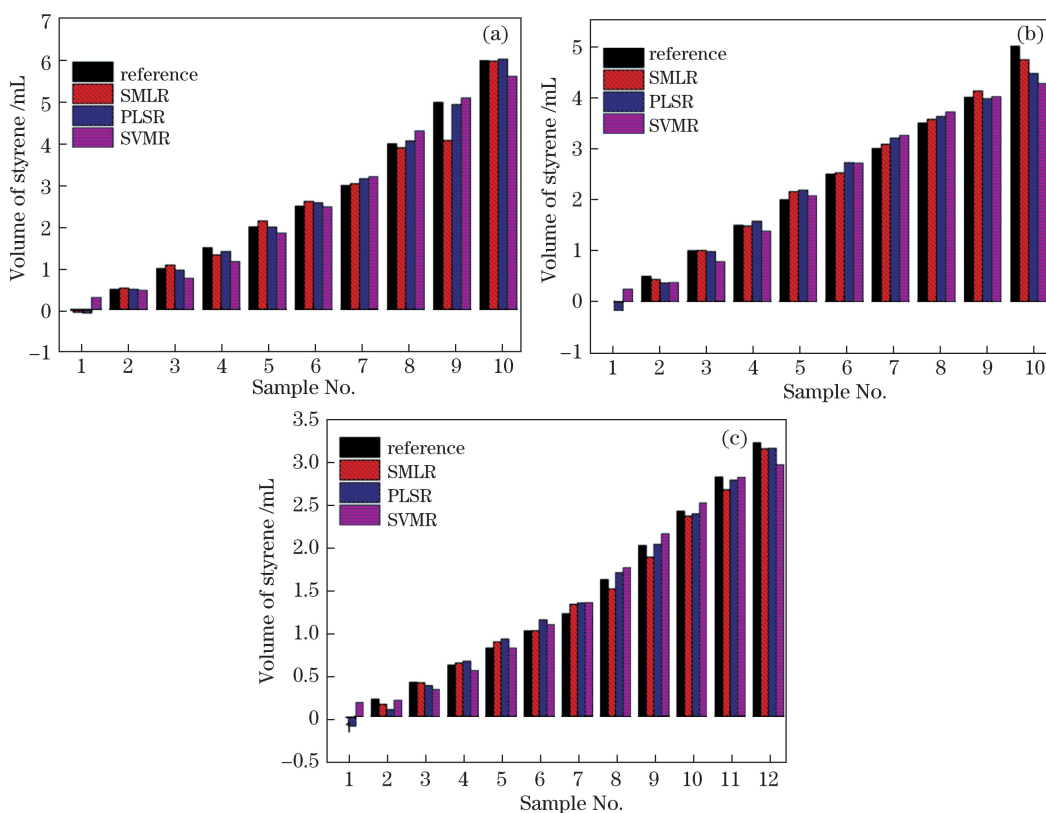


图 3 三种土壤中不同模型对苯乙烯含量预测效果。(a) 苯乙烯-砖红土;(b) 苯乙烯-黑土;(c) 苯乙烯-紫土

Fig. 3 Styrene contents in three soils predicted by different models. (a) Styrene-brick laterite; (b) styrene-black soil; (c) styrene-purple soil

杂数据集的模型构建。实际运用中需根据具体问题选取合适的方法。

4 结 论

在室内条件下开展了苯乙烯污染土壤的红外光谱特征实验,提取了苯乙烯在土壤中的光谱诊断特征波段,并筛选出与苯乙烯含量最敏感的光谱变量,最后采用不同模型进行建模预测并验证。苯乙烯在

三种土壤中的特征波段类似且具有普遍性,位于 1800,2200,2400 nm 附近,可作为土壤中苯乙烯识别及其含量预测的依据。其中,苯乙烯-砖红土的诊断波段为 1809,2119,2173,2348,2464 nm;苯乙烯-黑土的诊断波段为 1798,2116,2171,2348,2469 nm;苯乙烯-紫土的诊断波段为 1816,2119,2169,2346,2469 nm。随苯乙烯含量的增加,受污染土壤光谱反射率的降速先增大后减小,直到苯乙烯在土壤中

饱和,反射率变化波动不大;土壤自身理化性质导致不同的苯乙烯反射率变化速率,土壤饱和含量越低,土壤反射率的降速越大。三种模型皆可预测苯乙烯污染土壤的含量,PLSR 模型总体效果最优,SMLR 模型效果次之,SVMR 模型效果相对较差。

参 考 文 献

- [1] Kwon B G, Moon K R. Physicochemical properties of styrene oligomers in the environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 683: 216-220.
- [2] Mooney A, Ward P G, O'Connor K E. Microbial degradation of styrene: biochemistry, molecular genetics, and perspectives for biotechnological applications[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 72(1): 1-10.
- [3] Lara-Gonzalo A, Krüge M A, Lores I, et al. Pyrolysis GC-MS for the rapid environmental forensic screening of contaminated brownfield soil[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 87: 9-20.
- [4] David J, Weissmannová H D, Steinmetz Z, et al. Introducing a soil universal model method (SUMM) and its application for qualitative and quantitative determination of poly(ethylene), poly(styrene), poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate) microplastics in a model soil [J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 810-819.
- [5] Lu B W, Han C M, Zhou Y Y, et al. Determination of benzene and its analogues in soil with headspace GC-MS[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 812-816.
鲁炳闻, 韩春媚, 周友亚, 等. 土壤中苯系物的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(4): 812-816.
- [6] Xu C Y, Lin X M, Yin S S, et al. Spatio-vertical characterization of the BTEXS group of VOCs in Chinese agricultural soils[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 694: 133631.
- [7] Yin W Q, Chen Z L, Jiao Y W, et al. Research on visible-near infrared spectral characterization of purplish soil contaminated with petroleum hydrocarbon and estimation of pollutant content [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(12): 3924-3931.
- [8] Douglas R K, Nawar S, Alamar M C, et al. Almost 25 years of chromatographic and spectroscopic analytical method development for petroleum hydrocarbons analysis in soil and sediment: state-of-the-art, progress and trends[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(16): 1497-1527.
- [9] Ng W, Malone B P, Minasny B. Rapid assessment of petroleum-contaminated soils with infrared spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2017, 289: 150-160.
- [10] Cloutis E A. Review Article Hyperspectral geological remote sensing: evaluation of analytical techniques [J]. *International Journal of Remote Sensing*, 1996, 17(12): 2215-2242.
- [11] Roger N C, Ted L R. Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1984, 89(B7): 6329-6340.
- [12] Demattê J A M, Sousa A A, Alves M C, et al. Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing[J]. *Geoderma*, 2006, 135: 179-195.
- [13] Wang J, Viscarra R R A, Zhang S. Accounting for the effects of water and the environment on proximally sensed vis-NIR soil spectra and their calibrations [J]. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66(3): 555-565.
- [14] Cloutis E A. Spectral reflectance properties of hydrocarbons: remote-sensing implications[J]. *Science*, 1989, 245(4914): 165-168.
- [15] Klavarioti M, Kostarelos K, Pourjabbar A, et al. *In situ* sensing of subsurface contamination: part I: near-infrared spectral characterization of alkanes, aromatics, and chlorinated hydrocarbons[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(9): 5849-5860.