



ISSN 2411–6602 (Online)

ISSN 1607–2855 (Print)

Том 13 • № 1 • 2017 С. 5 – 10

УДК 502+504+543.4

## Спектрографический метод оценивания влияния солей тяжелых металлов на развитие растений

О.В. Семенив<sup>1\*</sup>, В.П. Лапчук<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт космических исследований НАН Украины и ГКА Украины, 03680, г. Киев, пр. Академика Глушкова, 40<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 03127, г. Киев, пр. Академика Глушкова, 4

Статья посвящена изучению влияния солей тяжелых металлов на спектральные характеристики растений и обоснованию алгоритма дистанционного детектирования загрязнения среды на основе пассивного зондирования. Исследования состояли из двух независимых экспериментов: первый направлен на изучение влияния разных солей тяжелых металлов на спектральные характеристики растения каланхоэ; второй — на изучение влияния разных концентраций данных солей на спектральные свойства кушера темно-зеленого. Подготовка растворов проводилась с использованием следующих химических реагентов: 1)  $\text{FeSO}_4$  (2,7 моля); 2)  $\text{CsCl}$  (4 моля); 3)  $\text{ZnSO}_4$  (3 моля); 4)  $\text{MnCl}_2$  (4 моля); 5)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (3 моля); 6) контрольный образец. Для проведения спектральных измерений использовался программно-аппаратный блок, состоящий из лампы накаливания и портативной системы сбора спектральных данных на основе спектрометра ASP-100. На основе спектров отражения листов пораженных растений обнаружено, что уже после 24 часов проявляются достаточные изменения в форме спектральной кривой. Данный признак позволяет осуществлять детектирование поражения дистанционными методами. Подобные реакции происходили также при разных концентрациях солей. Для оценивания физиологического стресса относительно нормального состояния (контрольного образца) использовался показатель контраста. С учетом неравномерного расположения исследуемых растений в пробирках более информативным и надежным показателем влияния разных концентраций и солей оказались интенсивности отраженного света в ближнем инфракрасном диапазоне (от 500 нм до 750 нм). Анализ значений показателей контраста продемонстрировал, что наиболее чувствительными областями спектра растения к гранично допустимой концентрации являются диапазоны в области 530 нм и 670 нм. Наблюдалась линейная статистическая зависимость между физиологическим стрессом растения (выражается пигментным содержанием) и спектральными показателями, характеризующими способность пропускания и отражения света растениями. Из результатов экспериментальных наблюдений следует, что изменения биологических и спектральных показателей растения в значительной мере зависят от продолжительности влияния стресса, концентрации вредного реагента и типа фактора влияния.

**Ключевые слова:** ДЗЗ; оценивание; стан растительности; вредные реагенты.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время многие районы мира испытывают экологические проблемы в связи с увеличением транспортного потока, интенсивной застройкой, повышенным использованием водных ресурсов в промышленных целях, постройкой объектов энергоснабжения и т.п. [1–5, 8, 9]. В таких условиях острым вопросом выступает эффективное использование ресурсов питьевой воды, а также стратегическая безопасность производства продуктов питания [1–3, 8, 9]. В этой связи возникает необходимость создания и использование экспрессных методов оценки экологического состояния различных территорий, особенно зон повышенной антропогенной нагрузки. Одними из наиболее распространенных и высокотоксичным загрязнителей окружающей среды, в том числе растений, являются тяжелые металлы. Загрязнения тяжелыми металлами возникают вследствие деятельности человека и оказывают непоправимое воздействие на биосферу. Их наличие приводит к накоплению в растениях, что вызывает стресс. Это проявляется в задержке роста, уменьшении биомассы и концентрации пигментов и воды в листьях растений, изменении спектральных характеристик растений. Это позволяет использовать растения в качестве индикаторов загрязнения. Для анализа состояния растений с целью определения степени загрязнения среды используется целый ряд средств и методов экологического контроля [1–5, 8, 9].

В последнее время проводятся активные исследования в направлении разработки универсальных методов диагностики состояния растений в условиях стресса. Так, получены зависимости спектральных показателей на определенных длинах волн от концентрации элементов тяжелых металлов в листьях растений [1–2, 12]. Широкое применение находит дистанционная диагностика и при решении задач сельского хозяйства, к примеру, определения водного баланса растений, выявления зон эрозии грунтов, нахождения участков заражения растений грибами, паразитами и т.д. [4, 5, 9, 12–15]. В ряде работ [12, 15] разработаны алгоритмы и методы выявления загрязнений углеводородами на основе анализа спектров отражения. Однако в большинстве из упомянутых результатов используются либо активные

\* Семенив Олег Владимирович; ✉ oleg.semeniv@gmail.com

методы измерений, либо привязки к показателям на определенных длинах волн, которые в значительной степени зависят от условий измерений.

Эта работа посвящена изучению влияния солей тяжелых металлов на спектральные характеристики растений и обоснованию алгоритма дистанционного детектирования загрязнителей среды на основе пассивного зондирования.

## 2. МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования состояли из двух независимых экспериментов: первый направлен на изучение влияния различных солей тяжелых металлов на спектральные характеристики растения каланхоэ; второй — на изучение влияния разных концентраций на спектральные свойства роголистника темно-зеленого. Для проведения первой части исследований ветки растений каланхоэ помещали в чашки Петри (по тридцать растений в каждую). В пять чашек были добавлены растворы солей тяжелых металлов. Контролем служил образец с отстоянной водопроводной водой. Экспозиция растений составляла трое суток. Первые измерения проведены после размещения растений в чашки Петри. Второй набор измерений проведен через 24 часа после экспозиции опытных образцов в растворах солей. Третий — на третий день. Повторяемость опытов была пятикратной. Подготовка растворов проводилась с использованием следующих химических реагентов [6, 7, 10, 11, 16]:

- 1) опытный образец 1 —  $\text{FeSO}_4$  (содержание в растворе — 2,7 моля сульфата железа (II) — соль сернистой кислоты и двухвалентного железа);
- 2) опытный образец 2 —  $\text{CsCl}$  (содержание в растворе — 4 моля хлорида цезия);
- 3) опытный образец 3 —  $\text{ZnSO}_4$  (содержание в растворе — 3 моля сульфата цинка);
- 4) опытный образец 4 —  $\text{MnCl}_2$  (содержание в растворе — 4 моля хлорида марганца);
- 5) опытный образец 5 —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (содержание в растворе — 3 моля дихромат калия);
- 6) опытный образец 6 — контрольный образец.

Для проведения второй части сформировано пять проб по три экземпляра:

- 1) контрольный образец с водой;
- 2) образец (0,01) с концентрацией  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , что соответствует 0,01 предельно допустимой концентрации (ПДК) содержания хрома в жидкости;
- 3) образец (0,1) с концентрацией  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , что соответствует 0,1 ПДК;
- 4) образец (1) с концентрацией  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , что соответствует 1 ПДК;
- 5) образец (10) с концентрацией  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , что соответствует 10 ПДК.

Каждое растение роголистника находилось в отдельной пробирке, заполненной соответствующим раствором. Для каждой пробы проводилась серия из трех измерений. Первый набор спектральных характеристик наблюдали через 24 часа после внесения растворов с примесями в водную среду обитания растения. Следующие измерения проводили на третий и седьмой день эксперимента. Так получено 135 спектров отражения роголистника темно-зеленого. Для проведения измерений использовалась установка, которая состоит из лампы накаливания и портативной системы сбора спектральных данных на основе спектрометра ASP-100 [17].

## 3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений записывались в отдельные файлы в две колонки: длина волны  $\lambda$  и интенсивность потока света  $I$ . Для дальнейших количественных расчетов измеряли интенсивность света лампы  $I_w$ . В лабораторных условиях измерены собственные шумы прибора  $I_d$  для его дальнейшего вычитания из полезного сигнала:  $I = I - I_d$  и  $I_w = I_w - I_d$ . Перед получением относительного спектра  $S$  проводилась процедура усреднения интенсивности полученного отраженного света от исследуемых образцов:

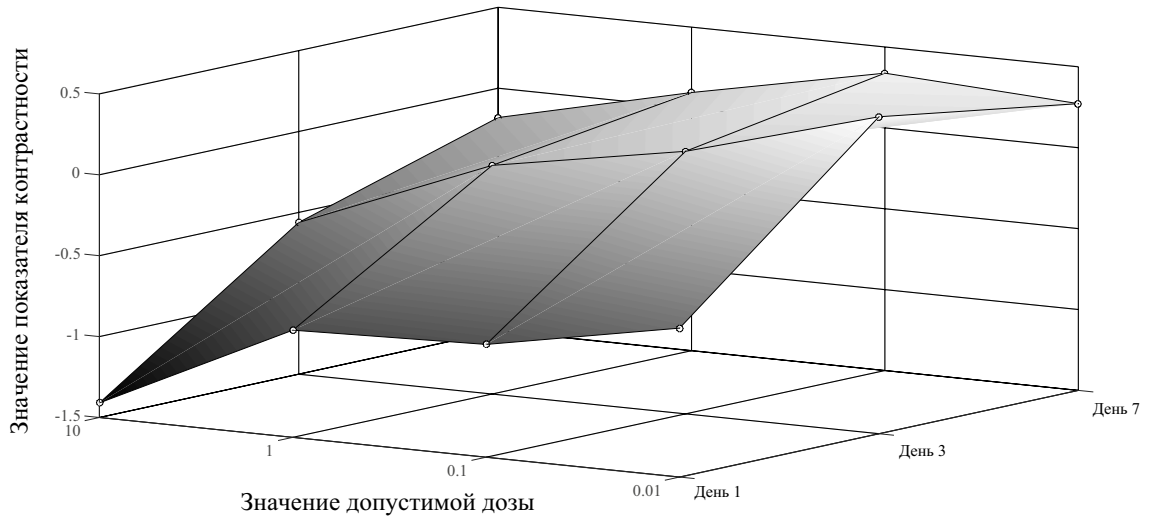
$I^* = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n$ . Для дополнительной компенсации искажений фотоприемника и неточностей, связанных с

одноканальным типом прибора, проводилась нормировка полученного результата на его максимальное значение  $I = \frac{I^*}{\max(I^*)}$ , соответственно нормировался сигнал, полученный при измерении интенсивности потока света лампы  $I_w = \frac{I_w}{\max(I_w)}$ . После проведения упомянутых процедур рассчитывали спектр  $S(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_w(\lambda)}$ .

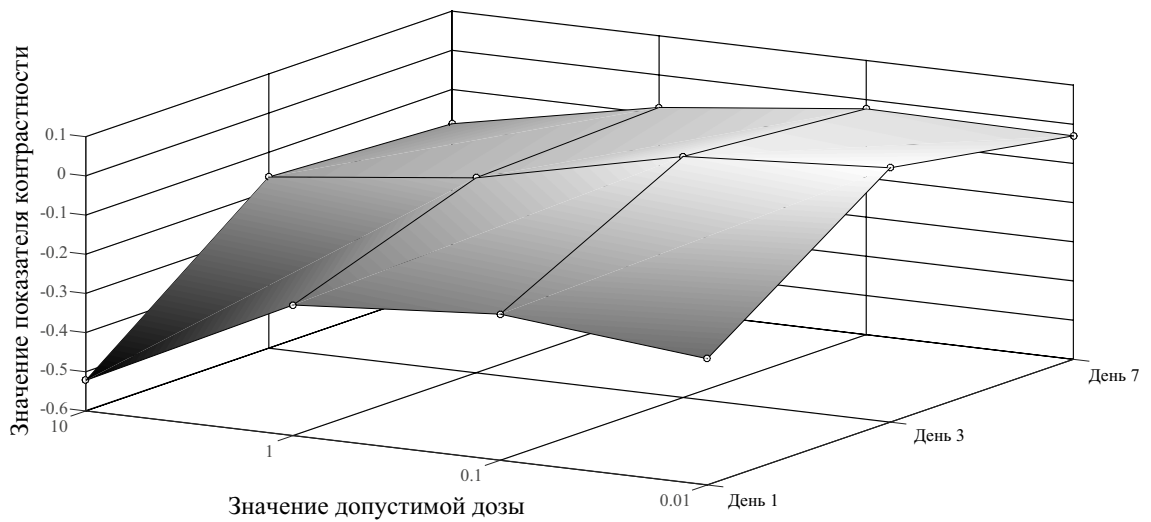
Спектры отражения листьев растений после воздействия разных солей тяжелых металлов продемонстрировали, что уже после 24 часов воздействия проявляются достаточные изменения в форме спектральной кривой, что позволяет их идентифицировать дистанционными методами. Очевидно, что подобные реакции происходят также при разных концентрациях. В работе [2] предложен показатель контрастности для оценивания физиологического стресса относительно контрольных измерений

$$\eta(\lambda) = \frac{S_p(\lambda) - S_c(\lambda)}{S_p(\lambda) + S_c(\lambda)}, \quad (1)$$

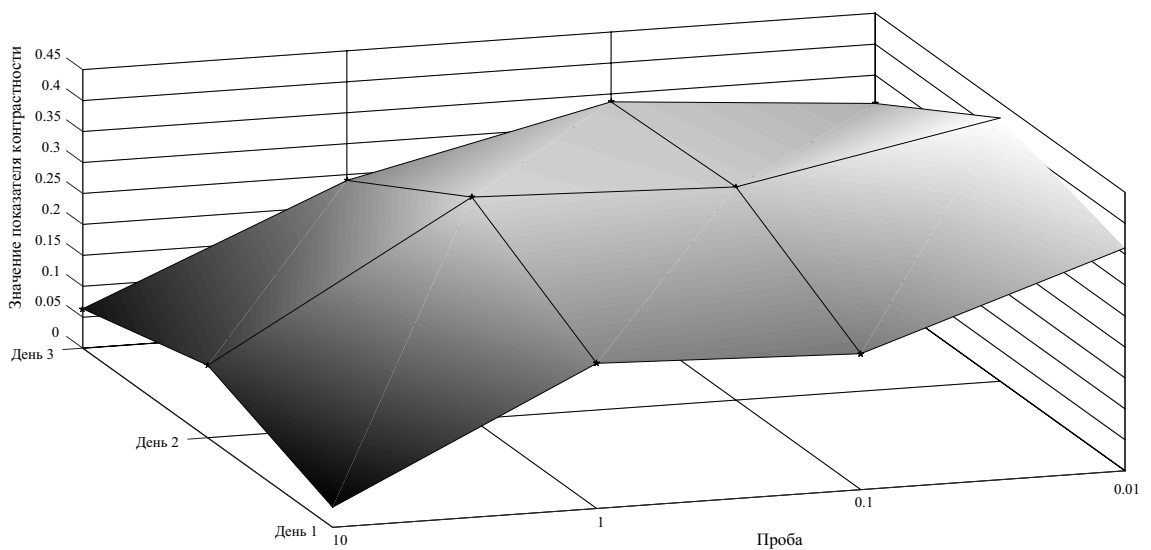
где  $S_p(\lambda)$  — спектр растения, которое подвергалось стрессу;  $S_c(\lambda)$  — спектр контрольного образца. Используя уравнение (1), рассчитывался показатель контрастности для измерений, полученных в пер-



**Рис. 1.** Зависимость показателя контрастности в районе 530 нм от ПДК и дня проведения эксперимента (роголистник)



**Рис. 2.** Зависимость показателя контрастности в районе 670 нм от ПДК и дня проведения эксперимента (роголистник)



**Рис. 3.** Зависимость значения параметра состояния растения от ПДК и дня проведения эксперимента (роголистник)

вый и седьмой день. Учитывая неравномерное расположение исследованных растений в пробирках, более информативным и надежным показателем воздействия разных концентрации и солей оказался в ближнем инфракрасном диапазоне (от 500 нм до 750 нм). Анализ значений показателей контрастности (1) демонстрирует, что наиболее чувствительными областями спектра растения к ПДК являются диапазоны в области 530 нм и 670 нм. Для более наглядного изучения зависимости показателя контрастности рассчитана среднеинтегральная оценка показателя контрастности

$$\eta(530) = \frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^{N_1} \eta(\lambda_i^*), \quad 539 < \lambda_i^* < 531, \quad i = 1, \dots, N_1, \quad (2)$$

$$\eta(670) = \frac{1}{N_2} \sum_{j=1}^{N_2} \eta(\lambda_j^*), \quad 669 < \lambda_j^* < 671, \quad j = 1, \dots, N_2, \quad (3)$$

где  $N_1$  — количество зафиксированных значений в районе 530 нм, а  $N_2$  — количество зафиксированных значений в районе 670 нм. В значительной мере показатели контрастности  $\eta(530)$  и  $\eta(670)$  линейно зависят от ПДК и от дня проведения эксперимента (рис. 1, 2).

Учитывая небольшую статистическую выборку, сложно более детально провести оценку этих зависимостей, однако, опираясь на предварительные результаты, введем некий параметр состояния растения

$$\gamma_k = \frac{\left( \frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^{N_1} S_k(\lambda_i) \right) - \left( \frac{1}{N_2} \sum_{j=1}^{N_2} S_k(\lambda_j) \right)}{\left( \frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^{N_1} S_k(\lambda_i) \right) + \left( \frac{1}{N_2} \sum_{j=1}^{N_2} S_k(\lambda_j) \right)}, \quad (4)$$

где  $k$  — значение ПДК (при  $k=0$  — контрольный образец). Как видно из рис. 3, этот показатель имеет квадратично-линейную зависимость от ПДК и дня измерений.

Использование характерных отличий в ближнем инфракрасном диапазоне спектра, а также значения показателей контрастности (2), (3) и параметра состояния растения (4) позволяет разработать алгоритм идентификации заражения растительности химическими реагентами. Процедуру поиска загрязненных районов растительности можно представить в виде алгоритма сравнения измеренного спектра отражения с опорным набором спектров, соответствующих нормальному состоянию растений (расчета показателей контрастности). При экстремальных несистемных отклонениях исследуемый район маркируется (регистраются координаты) с пометкой на дополнительный анализ (расчет параметра состояния растения (4)). Таким образом, алгоритм поиска будет состоять из двух составляющих: первая — фильтрация, а вторая — определение типа загрязнения (источника стресса). Однако для адекватной работы алгоритма и надежности нужна репрезентативная выборка спектральных данных, что предусматривает проведение дополнительных экспериментальных измерений. На это и будет направлена дальнейшая работа.

#### 4. ВЫВОДЫ

Результаты показывают, что коэффициент отражения может быть эффективно использован для обнаружения стресса у растений, спровоцированного загрязнением солями тяжелых металлов. Наблюдаются линейные статистические зависимости между физиологическим стрессом растения, которое выражается пигментным содержанием, и спектральными показателями, характеризующими способность пропускания и отражения света растениями. Из результатов экспериментальных наблюдений следует, что изменения биологических и спектральных показателей растения в значительной степени зависят от длительности влияния стресса, концентрации воздействующего элемента и фактора воздействия. Полученные результаты позволяют утверждать, что на основе обработки дистанционных измерений можно идентифицировать физиологические стрессы. Тесная взаимосвязь между концентрацией пигментов и характеристиками отражения показывает, что коэффициент отражения имеет значительный потенциал для дистанционной диагностики стресса растений. Спектральные свойства также можно использовать для идентификации источника стресса (определения загрязняющих веществ), поскольку каждый из них имеет различные способы воздействия на растение. Важнейшим результатом изучения влияния стресс-факторов (солей тяжелых металлов) на спектральные свойства растений является возможность ранней диагностики стресса, еще до проявления видимых признаков. Последующие исследования будут направлены на более глубокое изучение зависимости спектральных характеристик в разных диапазонах от фактора стресса, построение математических моделей определения типа стресса и концентрации химических реагентов.

1. Андреева А., Бузников А., Скрябин С. и др. Исследование характера изменения оптических характеристик растительности под воздействием тяжелых металлов для разработки метода дистанционной диагностики загрязнения // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. — 2007. — Т. 4, № 2. — С.175–182.
2. Канчева Р., Илиев И., Борисова Д., Горгиев Г. Раннее обнаружение физиологического стресса растительности по многоспектральным данным // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. — 2011. — Т. 8, № 4. — С.319–326.
3. Albayrak S. Use of reflectance measurements for the detection of N, P, K, ADF and NDF Contents in sainfoin pasture // Sensors. — 2008. — Vol. 8. — P.7275–7286.
4. Delalieux S., Auwerkerken A., Verstraeten W., et al. Hyperspectral reflectance and fluorescence imaging to detect scab induced stress in apple leaves // Remote sensing. — 2009. — Vol. 1. — P.858–874.
5. Eunyoung C., Freek van der Meer, Frank van Ruitenbeek, et al. Mapping of heavy metal pollution in stream sediments using combined geochemistry, field spectroscopy, and hyperspectral remote sensing: A case study of the Rodalquilar mining area, SE Spain // Remote Sensing of Environment. — 2008. — Vol. 112. — P.3222–3233.
6. Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements (2nd ed.) — Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1997. — 1600 p.
7. Kogel J., Trivedi N., Barker J. Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses (7th ed.). — Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. — 1430 p.
8. Lelong C.C.D., Roger J.M., Brégrand S., et al. Evaluation of oil-palm fungal disease infestation with canopy hyperspectral reflectance data // Sensors. — 2010. — Vol. 10. — P.734–747.
9. Podgorodetskaya L.V., Prutsko Y.V., Semeniv O.V. Farmland state estimation based on agrophytocoenoses classification and remote sensing satellite data // Journal of Automation and Information Sciences. — 2016. — Vol. 48(5). — P.55–63.
10. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. — Wiley-VCH, Weinheim, 2005. — 537 p.
11. Roto P., Sainio H., Reunala T., Laippala P. Addition of ferrous sulfate to cement and risk of chromium dermatitis among construction workers. // Contact Dermatitis. — 1996. — Vol. 34(1). — P.43–50.
12. Rosso P., Pushnik J., Mui L., Ustin S. Reflectance properties and physiological responses of *Salicornia virginica* to heavy metal and petroleum contamination // Environmental Pollution. — 2005. — Vol. 137. — P.241–252.
13. Semeniv O.V. Vegetation state estimation based on the Fourier analysis of remote sensing data // Astronomical School's Reports. — 2015. — Vol. 11. — С.56–60.
14. Smith K., Steven M., Colls J. Use of hyperspectral derivative ratios in the red-edge region to identify plant stress responses to gas leaks // Remote Sensing of Environment. — 2004. — Vol. 92. — P.207–217.
15. Zarco-Tejada P.J., Berni J.A.J., Suárez L., et al. Imaging chlorophyll fluorescence with an airborne narrow-band multispectral camera for vegetation stress detection // Remote Sensing of Environment. — 2009. — Vol. 113. — P.1262–1275.
16. Zumdahl S.S. Chemical Principles (6th Ed.) — Houghton Mifflin Company, 2009. — 450 p.
17. Zyelyk Y., Yatsenko V., Nabivach V., Semeniv O., Pidgorodetska L. Creation of a Calibration Test Site of Subsatellite Support // Journal of Automation and Information Sciences. — 2013. — Vol. 45 (12). — P.48–65.

### Спектрографічний метод оцінювання впливу солей важких металів на розвиток рослин

Семенив О.В.<sup>1</sup>, Ланчук В.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут космічних досліджень НАН України і ДКА України, 03680, м. Київ, пр. Академіка Глушкова, 40

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03127, м. Київ, пр. Академіка Глушкова, 4

Стаття присвячена вивченню впливу солей важких металів на спектральні характеристики рослин та обґрунтування алгоритму дистанційного детектування забруднення середовища на основі пасивного зондування. Дослідження склалися з двох незалежних експериментів: перший спрямований на вивчення впливу різних солей важких металів на спектральні характеристики рослини каланхое; другий — на вивчення впливу різних концентрацій даних солей на спектральні властивості куширу темно-зеленого. Підготовка розчинів проводилася з використанням наступних хімічних реагентів: 1) FeSO<sub>4</sub> (2,7 моля); 2) CsCl (4 моля); 3) ZnSO<sub>4</sub> (3 моля); 4) MnCl<sub>2</sub> (4 моля); 5) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3 моля); 6) контрольний зразок. Для проведення спектральних вимірювань використовувався програмно-апаратний блок, який складається з лампи розжарювання та портативної системи збору спектральних даних на основі спектрометра ASP-100. На основі спектрів відбиття листків уражених рослин виявлено, що вже після 24 годин проявляються достатні зміни в формі спектральної кривої. Дана ознака дозволяє здійснювати детектування ураження дистанційними методами. Подібні реакції відбувалися також при різних концентраціях солей. Для оцінювання фізіологічного стресу відносно нормального стану (контрольного зрізця) використовувався показник контрасту. З огляду на нерівномірне розташування досліджуваних рослин в пробірках більш інформативним та надійним показником впливу різних концентрацій і солей виявилися інтенсивності відбитого світла в ближньому інфрачервоному діапазоні (від 500 нм до 750 нм). Аналіз значень показників контрасту продемонстрував, що найбільш чутливими областями спектру рослини до гранично допустимої концентрації є діапазони в області 530 нм і 670 нм. Спостерігалася лінійна статистична залежність між фізіологічним стресом рослини (виражається пігментним вмістом) та спектральними показниками, що характеризують здатність пропускання і відбиття світла рослинами. З результатів експериментальних спостережень випливає, що зміни біологічних та спектральних показників рослини в значній мірі залежать від тривалості впливу стресу, концентрації шкідливого реагенту та типу чинника впливу.

**Ключові слова:** ДЗЗ; оцінювання; стан рослинності; шкідливі реагенти.

## Spectrographic method for estimation of the heavy metal salts influence on the plants growth

*Semeniv O.V.<sup>1</sup>, Lapchuk V.P.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Space Research Institute NASU & SSAU, Hlushkova Avenue 40, 03680 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Hlushkova Avenue 4, 03127 Kyiv, Ukraine

The paper is devoted to the problem of the heavy metal salts influence on the plants spectral characteristics. Also in the article is described the procedure of remote passive sensing of vegetation state that can be used for developing environmental pollution detection algorithm. The investigation was consisted from two independent experiments: the first was aimed to study how various heavy metal salts are affecting the spectral characteristics of the Kalanchoe; the second — to study how different concentrations of harmful agents influence on the spectral properties of the dark green *Ceratophyllum demersum*. For mixes creation was used the following chemical agents: 1)  $\text{FeSO}_4$  (2.7 mol); 2)  $\text{CsCl}$  (4 mol); 3)  $\text{ZnSO}_4$  (3 mol); 4)  $\text{MnCl}_2$  (4 mol); 5)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (3 mol); 6) control sample. The spectral measurements were carried out with experimental box that consists of the led lamp and the portable spectral system based on the ASP-100 spectrometer. The leaves reflectance spectra after exposure to different heavy metals salts demonstrated sufficient changes in the form of a spectral curve after 24 hours. This effect allows to use reflectance spectra as identifier by remote methods. Also, the similar reactions occurred at different concentrations. To simplify the measurement procedure of harmful agents affects as physiological stress a contrast ratio was used. More informative and reliable indicator of the different concentrations and salts effect was found in the near infrared range (from 500 nm to 750 nm). This happens as the plants are not uniformly located in test tubes. Contrast ratio analysis showed that the most sensitive spectral bounds that maximally sense the harmful agent presence at environment are the ranges in 530 nm and 670 nm. A linear statistical relationship was observed between the plants physiological stress expressed by the pigment content and spectral parameters, that characterizing the leaves ability of light transmission and reflection. From the results of experimental observations followed that changes in the biological and spectral characteristics of a plant depend from a stress duration, a harmful agent concentration and the type of the agent.

**Keywords:** remote sensing; estimation; vegetation state; harmful agents.

Надійшла до редакції / Received	24.07.2017
Виправлена авторами / Revised	13.09.2017
Прийнята до друку / Accepted	27.09.2017