

Marcin Chodak*

Zmiany widm w bliskiej podczerwieni (NIR) w poziomach organicznych pod drzewostanami bukowymi i świerkowymi

1. Wstęp

Poziomy organiczne gleb leśnych składają się z sekwencji podpoziomów różniących się cechami morfologicznymi i stopniem rozkładu materii organicznej [7]. Są one rezerwuarem składników odżywczych dla roślin [12], stanowią źródło energii dla mikroorganizmów glebowych [16], a dzięki doskonałym właściwościom buforującym zapobiegają nadmiernemu zakwaszeniu warstw mineralnych gleb [8].

Jakość zakumulowanej materii organicznej może być dobrym wskaźnikiem żyzności siedliska leśnego [13, 14]. W badaniach struktury i składu chemicznego oraz przemian materii organicznej zakumulowanej w poziomach organicznych stosowanych jest wiele metod spektralnych wykorzystujących różne zakresy promieniowania elektromagnetycznego [15]. Jedną z metod spektralnych mogących znaleźć powszechne zastosowanie w badaniach materii organicznej jest spektroskopia w bliskiej podczerwieni NIR (ang. *near infrared*). Spektroskopia NIR wykorzystuje promieniowanie w zakresie od 750 do 2500 nm, które absorbowane jest przez połączenia węgla, azotu, tlenu i siarki [17]. Widma materii organicznej w zakresie NIR wykazują pewne cechy charakterystyczne, które mogą być związane z zawartością określonych grup funkcyjnych (karboksylowych, hydroksylowych, aminowych itp.), i dlatego zmiany kształtu widm NIR mogą wskazywać na przemiany związków organicznych [1].

Celem niniejszej pracy było porównanie widm NIR materiału organicznego o różnym stopniu rozkładu pochodzącego z poziomów organicznych gleb leśnych pod drzewostanami bukowymi, świerkowymi oraz mieszanymi (bukowo-świerkowymi), a także próba powiązania obserwowanych zmian spektralnych z przemianami chemicznymi materii organicznej.

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska

2. Materiały i metody

Próbki pobrane zostały w masywie Solling (Dolna Saksonia, Niemcy), na lekko nachylonych ($2\div 4^\circ$) stokach o ekspozycji północnej, północno-wschodniej i północno-zachodniej. Miejsca poboru prób zlokalizowane były na wysokości 340÷490 m n.p.m. w strefie klimatu górskiego (opad średnioroczny 1050 mm, średnia roczna temperatura $6,5^\circ\text{C}$) i klimatu umiarkowanego (opad średnioroczny 900 mm, średnia roczna temperatura $7,5^\circ\text{C}$) [9].

Opróbowanych zostało w pięć stanowisk reprezentujących dojrzałe (wiek > 100 lat) drzewostany:

- 1) świerkowy (*Picea abies* L.; Sw),
- 2) bukowy (*Fagus sylvatica* L.; Bk),
- 3) mieszany bukowo-świerkowy (M),
- 4) świerkowy nawożony dolomitem (dawka dolomitu $2,3\text{ T ha}^{-1}$; SwD),
- 5) bukowy nawożony dolomitem ($6,3\text{ T dolomitu ha}^{-1}$; BkD).

Gleby na badanych stanowiskach, sklasyfikowane jako gleby brunatne i brunatne zbielicowane, wytworzone zostały z lessów o miąższości 20÷80 cm zalegających na podłożu ze zwietrzałych piaskowców. Próchnicę sklasyfikowano jako modernmor [11].

Z każdego stanowiska pobranych zostało pięć rdzeni próchnicy nadkładowej o miąższości $4\div 7\text{ cm}$ i średnicy 15 cm. Rdzenie zostały podzielone na warstwy o grubości 1 cm reprezentujące podpoziom surowinowy (O_i), butwinowy (O_f) i epihumusowy (O_h). Z prób usunięto korzenie i żywe rośliny, następnie zostały one przesiane (2 mm), wysuszone w 60°C i drobno zmielone.

Pomiary reflektancji próbek w zakresie od 400 do 2500 nm (Vis-NIR) zostały wykonane przy użyciu spektrometru Foss NIRSystems. Do matematycznej obróbki widm użyte zostały wartości absorpcji (A) wyliczonej ze wzoru

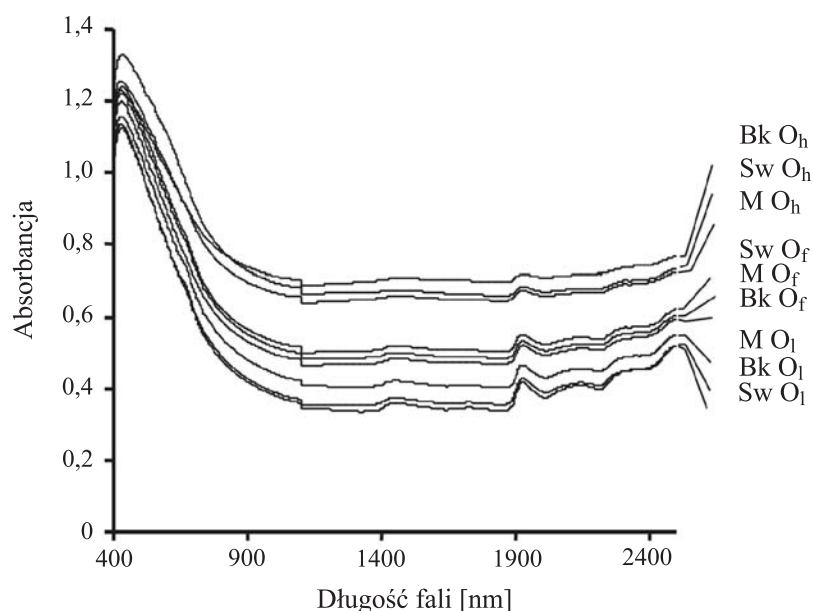
$$A = \log (1/\text{reflektancja}).$$

Do porównania właściwości spektralnych poszczególnych próbek użyto dróg pochodnych widm, przy czym do ilościowego szacowania zmian w pochodnych widm zastosowano metodę opisaną przez Haberhauera i innych [6]. Dla każdego pikę policzono absorpcję względną (w procentach) poprzez podzielenie wysokości danego pikę przez sumę wysokości wszystkich rozpatrywanych pików (1440, 1680, 1740, 1920, 2060, 2140, 2270, 2320, 2360 i 2390 nm) i pomnożenie przez 100. Piki używane do obliczeń zostały wybrane na podstawie wielkości, przy czym rozpatrywane były tylko największe piki.

Wartości absorpcji względnej przedstawione w tabelach i tekście są wartościami średnimi z pięciu powtórzeń dla danego poziomu w danym drzewostanie.

3. Wyniki i dyskusja

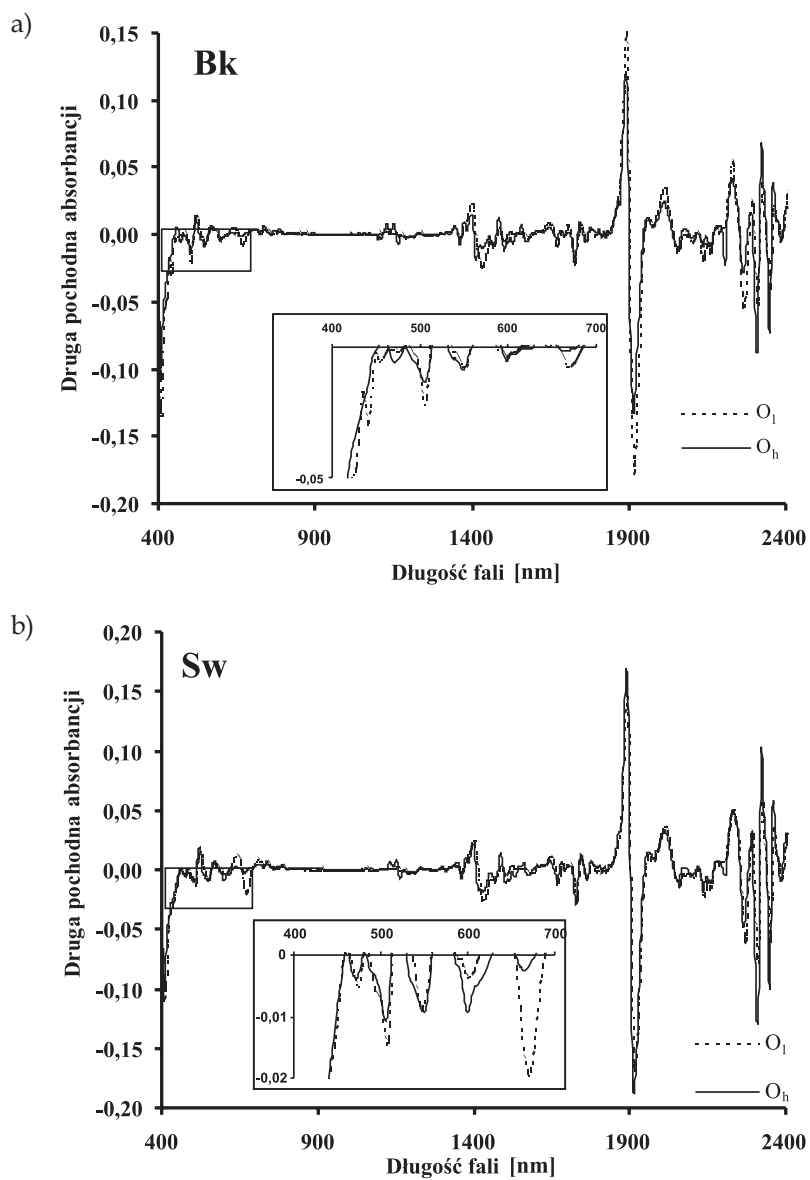
Surowe widma NIR zarejestrowane dla poziomów organicznych pod drzewostanami bukowymi, świerkowymi i mieszanymi były podobne i pozbawione wyraźnych cech spektralnych (rys. 1). Wartości absorpcji były wysokie w zakresie widzialnym i zmniejszały się w zakresie NIR. W surowych widmach w zakresie NIR łatwo wyróżnialny był tylko jeden pik (1920 nm), natomiast pozostałe były w zasadzie niewidoczne. Zarejestrowane widma były podobne do widm typowych dla materii organicznej i resztek roślinnych opisywanych przez innych autorów [5].



Rys. 1. Średnie ($n = 5$) widma NIR (400÷2500 nm) podpoziomów O_1 , O_f i O_h pod drzewostanem bukowym (Bk), świerkowym (Sw) i mieszanym (M)

Zastosowanie drugich pochodnych widm pozwala na wzmocnienie cech spektralnych, które mogą być ukryte w widmach surowych, ale powoduje również, że lokalne maksima przekształcone zostają w lokalne minima [4]. Rysunek 2 przedstawia przykłady drugich pochodnych widm próbek poziomów O_1 i O_h pobranych w drzewostanach bukowych i świerkowych. Widma pod oboma drzewostanami wykazały podobny układ pików. W zakresie widzialnym pojawiło się szereg pików (510, 610 i 680 nm), których intensywność była różna w poziomach O_1 i O_h . Piki w zakresie widzialnym wskazują, że zakres ten zawiera informacje, które potencjalnie mogą być przydatne do analizy przemian pewnych składników materii organicz-

nej gleb. Przykładowo, Curran i inni [3] przypisali zmiany absorpcji w zakresie widzialnym do zmian zawartości barwników (m.in. chlorofilu) w liściach *Amaranthus tricolor* [3].



Rys. 2. Przykłady drugich pochodnych widm NIR dla próbek reprezentujących poziomy O₁ i O_h pod drzewostanem: a) bukowym (Bk); b) świerkowym (Sw)

W zakresie NIR w analizowanych widm stwierdzono obecność dużej liczby pików o zróżnicowanej wielkości. Do analizy wybrano 11 największych pików przy następujących długościach fal: 1440, 1680, 1740, 1920, 2060, 2140, 2170, 2270, 2320, 2360 i 2390 nm. W tabeli 1 przedstawiono grupy funkcyjne, do jakich wyżej wymienione piki mogą zostać przypisane.

Tabela 1. Wybrane piki w zakresie NIR i struktury chemiczne absorbujące promieniowanie NIR o podanych długościach fali

Długość fali [nm]	Połączenia absorbujące	Źródło
1440	Grupy OH, CH, CH ₂	[2, 10]
1680	C-H w strukturach aromatycznych	[2]
1740	C-H, S-H w strukturach alifatycznych	[2]
1920	OH, C=O	[2]
2060	NH w grupach amidowych	[2, 10]
2140	C=C w strukturach aromatycznych	[2]
2170	C=C w strukturach aromatycznych	[2]
2270	OH	[2, 10]
2320	Połączenia C-H, CH ₂	[2, 10]
2360	Połączenia C-H	[2]
2390	COO-, CH ₃	[2]

Pikiem dominującym w zakresie NIR we wszystkich poziomach i pod wszystkimi drzewostanami był pik przy 1920 nm. Absorbancja względna tego pików w poziomie O₁ różniła się w zależności od drzewostanu i pod Sw wynosiła 34%, pod Bk 40%, a pod M - 37%. Pod BkD absorbancja względna przy 1920 nm w poziomie O₁ wzrosła do 43%, a pod SwD do 37% (tab. 2 na wklejce). Absorbancja względna pików przy 1440 nm i 2270 nm była podobna pod wszystkimi drzewostanami i zmniejszała się wraz z głębokością (pik 1440 nm: od 5÷6% w poziomie O₁ do 2÷3% w poziomie O_h; pik 2270 nm: od 12÷14% w poziomie O₁ do 6÷10% w poziomie O_h; tab. 2). Piki przy 1440, 1920 i 2270 nm mogą być związane z absorpcją promieniowania przez grupy OH występujące w wodzie i cząstkach organicznych oraz deformacjami wiązań C=O w grupach ketonowych i karboksylowych bądź wiązań C-C lub C-H.

Ponieważ analizowane próbki zostały wysuszone, bardziej prawdopodobne wydaje się, że wyżej wymienione piki odzwierciedlały raczej przemiany chemiczne związków organicznych podczas procesów rozkładu niż różnice w zawartości wody.

Podobnie, Ben-Dor i inni [2] stwierdzili, że zmiany w intensywności pików przy 1450 nm podczas kompostowania gnojowicy i odpadów przemysłu winiarskiego wynikały raczej ze zmiany liczby grup OH i CH₂ w celulozie i ligninie niż z różnic w uwilgotnieniu próbek.

Absorbancja względna pików przy długości fali 2320 i 2360 nm w poziomie O_l była wyższa pod Sw (odpowiednio 17% i 13%) niż pod Bk (odpowiednio 13% i 10%). Wartości absorbancji względnej tych pików w próbkach z drzewostanów nawożonych dolomitami były nieco niższe niż w drzewostanach nienawożonych. Dla pików 2320 nm wartości absorbancji względnej wyniosły 11% i 15%, a dla pików 2360 nm – 10% i 11% odpowiednio pod BkD i SwD. Wartość absorbancji względnej dla tych pików wyraźnie wzrastała wraz z głębokością i pod nienawożonymi drzewostanami bukowymi i świekowymi osiągnęła 25% i 20%, odpowiednio dla pików 2320 i 2360 nm.

W drzewostanach dolomitowanych wzrost absorbancji względnej był mniejszy: dla pików 2320 nm absorbancja względna wzrosła do 17÷23%, a pików 2360 nm do 15÷19%. Piki przy 2320 nm, 2360 nm oraz pik 1740 nm (którego względna absorbancja w profilu się nie zmieniała) można przypisać deformacjom struktur alifatycznych [2]. Tak więc całkowita absorbancja względna przypisywana strukturom alifatycznym wzrosła od wartości 24% (BkD) ÷ 35% (Sw) w poziomach O_l do 45% (BkD) ÷ 50% (Bk) w poziomach O_h. Wzrost absorbancji względnej przy tych długościach fali wskazuje na wzrost liczby struktur alifatycznych w próchnicy nadkładowej wraz z głębokością. Podobny wzrost liczby struktur alifatycznych wraz z głębokością stwierdzili Kögel-Knaber i inni (1988), którzy analizowali zmiany struktury chemicznej związków organicznych w profilach humusu typu mull, mor i moder przy użyciu spektroskopii CPMAS 13C NMR. Zróżnicowanie absorbancji względnej pików 2320 i 2360 nm w poziomie O_l gleb dolomitowanych wskazuje na wpływ tego zabiegu na charakterystykę spektralną tego poziomu i może sugerować pewne zmiany chemiczne ściółki wynikające z nawożenia dolomitami.

Niewielkie piki przy 1680, 2140 i 2170 nm mogą być przypisane deformacjom struktur aromatycznych [2]. Wartości absorbancji względnej dla tych pików były niewielkie i pod wszystkimi drzewostanami zmniejszały się od 8÷13% w poziomie O_l do 5÷8% w poziomie O_h. Wskazywać to może na spadek liczby struktur aromatycznych w poziomach organicznych wraz z głębokością.

4. Podsumowanie i wnioski

1. Intensywności pików przypisywanych określonym strukturom odzwierciedlają zmiany liczby tych struktur w poszczególnych poziomach próchnicy nadkładowej oraz wskazują na różnice pomiędzy poszczególnymi drzewostanami wynikające prawdopodobnie z odmiennego składu chemicznego ściółki. Ponieważ jednak w pracy wykorzystane zostały drugie pochodne widm NIR, przedstawione wartości procentowe przypisywane strukturom alifatycznym bądź aromatycznym nie mogą być traktowane jako rzeczywiste udziały tych struktur w materii organicznej badanych poziomów organicznych.
2. Zastosowanie spektroskopii NIR do ilościowego badania przemian struktur chemicznych materii organicznej w procesie humifikacji wymaga wykalibrowania widm NIR przy użyciu standardowych metod analitycznych (tj. powiązania kształtu widma NIR z zawartością określonych substancji lub struktur oznaczoną za pomocą innych metod).
3. Przedstawione wyniki wykazały, że za pomocą spektroskopii NIR można rozróżnić materię organiczną o różnym stopniu humifikacji. Wskazuje to na potencjalną użyteczność tej metody do badania jakości próchnicy, jednakże praktyczne zastosowanie spektroskopii NIR do oceny jakości próchnicy wymaga dalszych prac badawczych.

Literatura

- [1] Ben-Dor E., Banin A.: *Near infrared analysis (NIR) as a method to simultaneously evaluate spectral featureless constituents in soils*. *Soil Science*, 159, 1995, 259–270
- [2] Ben-Dor E., Inbar Y., Chen Y.: *The reflectance of organic matter in the visible near-infrared and short wave infrared region (400–2500 nm) during a controlled decomposition process*. *Remote Sensing of Environment*, 61, 1997, 1–15
- [3] Curran P.J., Dungan J.L., Macler B.A., Plummer S.E., Peterson D.L.: *Reflectance spectroscopy of fresh whole leaves for the estimation of chemical concentration*. *Remote Sensing of Environment*, 39, 1992, 153–166
- [4] Davis A.M.C.: *Derivative? What do you mean "Derivative"?* *NIR News*, 4, 1993, 10–11
- [5] Gillon D., Houssard C., Joffre R.: *Using near-infrared reflectance spectroscopy to predict carbon, nitrogen and phosphorus content in heterogeneous plant material*. *Oecologia*, 118, 1999, 173–182
- [6] Haberhauer G., Rafferty B., Strebl F., Gerzabek M.H.: *Comparison of forest litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy*. *Geoderma*, 83, 1998, 331–342

-
- [7] Kögel-Knaber I., Zech W., Hatcher P.G.: *Chemical composition of the organic matter in forest soils: The humus layer*. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 151, 1988, 331–340
- [8] Nätscher L., Schwertmann U.: *Proton buffering in organic horizons of acid forest soils*. Geoderma, 48, 1991, 93–106
- [9] NMELF (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten): *Waldentwicklung Solling*. Fachgutachten, 1996
- [10] Osborne B.G., Fearn T.: *Near infrared spectroscopy in food analysis*. Essex, Longman Scientific and Technical 1986
- [11] *Systematyka gleb Polski*. Roczniki Gleboznawcze, 40, 1989
- [12] Rode M.W.: *The interaction between organic layer and forest growth and forest development on former heathland*. Forest Ecology and Management, 114, 1999, 117–127
- [13] Seybold C.A., Mausbach M.J., Karlen D.L., Rogers, H.H.: *Quantification of soil quality*. [w:] Lal R., Kimble J.M, Follett R.F. Stewart B.A. (red.), Soil Processes and the Carbon Cycle, Boca Raton, CRC Press 1997, 387–404
- [14] Sikora L.J., Yakowchenko V., Cambardella C.A., Doran J.W.: *Assessing soil quality by testing organic matter*. [w:] Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation, SSSA Special Publications 46, 1996, 41–50
- [15] Stevenson F.J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York, John Wiley & Sons 1982
- [16] Tate R.L.: *Soil Microbiology*. 2nd edition. New York, John Wileys & Sons 2000
- [17] Workman J. Jr.: *A brief review of the near infrared measurement technique*. NIR News, 4, 1993, 8–16