

# Nové trendy sledování rizikových prvků v půdě pomocí XRF a NIRS

**Menšík L.<sup>1</sup>, Hlisnikovský L.<sup>2</sup>, Nerušil P.<sup>1</sup>, Kunzová E.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., Praha, VS Jevíčko, K. H. Borovského 461,  
569 43 Jevíčko, Česká republika*

<sup>2</sup>*Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., Drnovská 507/73, 161 06 Praha 6 - Ruzyně, Česká republika*

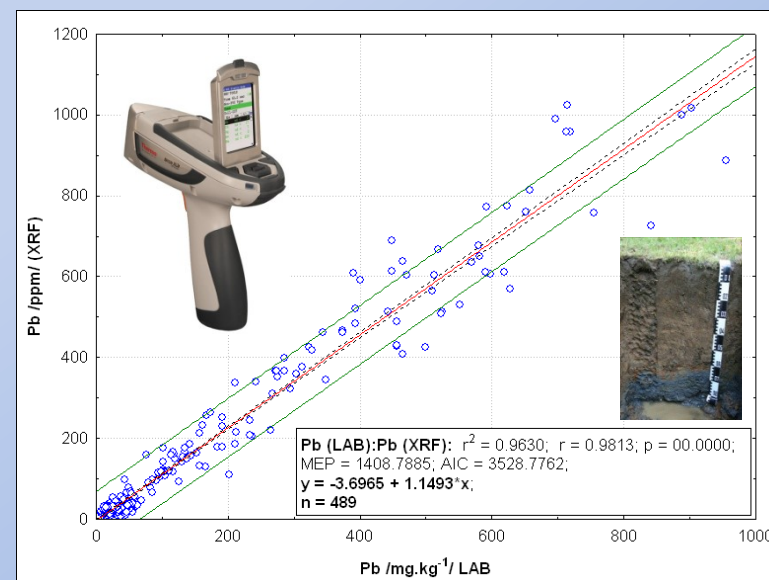




# Obsah

- Rizikové prvky v aluviálních půdách
- Rentgen-fluorescenční spektrometrie
- Blízká infračervená spektroskopie
- Cíl studie
- Materiál a metody
- Výsledky
  - *Predikce rizikových prvků*
  - *Potenciál XRF a NIRS analýzy*
- Závěr a doporučení
- Poděkování

## Grafický abstrakt



### Klíčová slova

rentgen-fluorescenčního spektroskopie; blízká infračervená spektroskopie; rizikové prvky, laboratorní kontrola



# Úvod

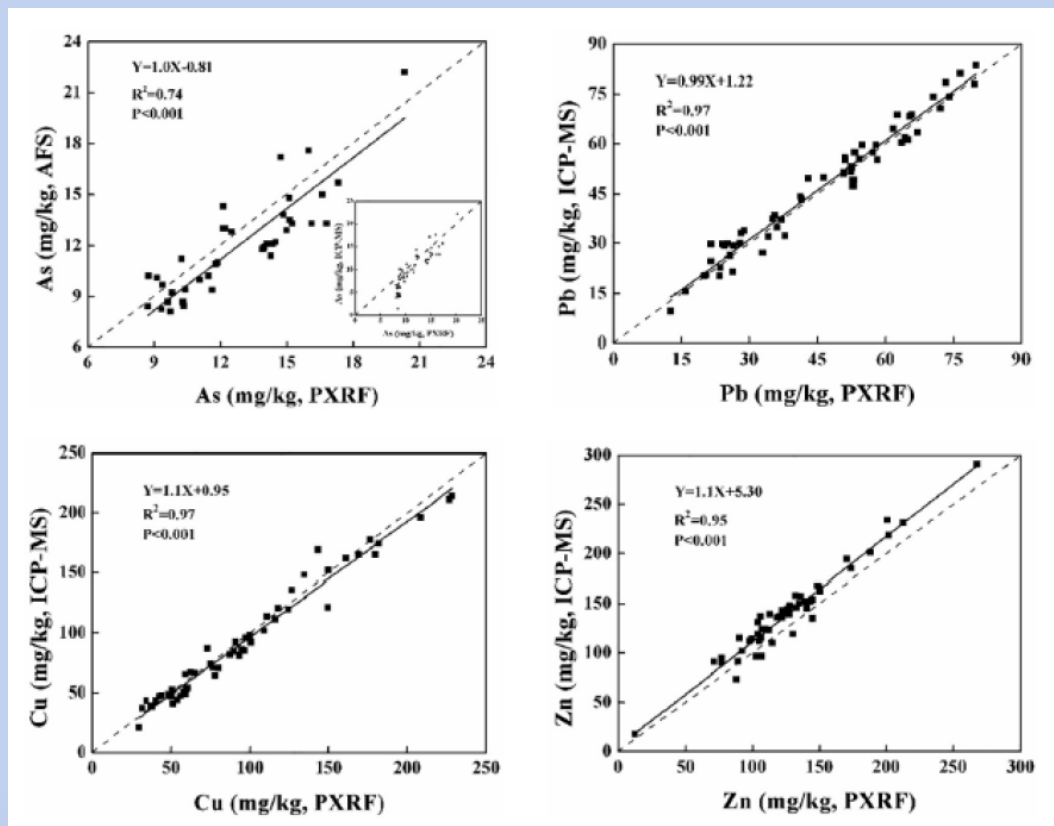
- Znečištění půdy, zejména rizikovými prvky (RP), je známý environmentální problém týkající se zejména důlních oblastí nebo opuštěných zemědělských půd.
- Fluvizemě patří k nejvíce znečištěným půdám v České republice (půdy specifické, úroveň jejich znečištění se může relativně rychle měnit v závislosti na periodicitě a rozsahu povodní).
- Stanovení RP pomocí klasických (laboratorních) metod je přesné a dostatečně reprodukovatelné, ale zároveň velmi často náročné na personál pracující ve specializované laboratoři.



- V současné době se do popředí zájmu dostávají dostatečně přesné terénní metody, mezi které patří i rentgen-fluorescenční spektrometrie (XRF) ale i blízká infračervená spektroskopie (NIRS), nabízející významné výhody oproti klasickým laboratorním metodám.



**Korelace koncentrací rizikových prvků mezi laboratorní analýzou (ICP-MS) a rychlou analýzou (mobilní /ruční/ přístroj XRF) zemědělských půd v oblasti Kunming City, provincii Yunnan, jihozápadní Čína (Wan et al. 2019).**



Wan, M., Hu, W., Qu, M., Tian, K., Zhang, H., Wang, Y., & Huang, B. (2019). Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils. *Ecological Indicators*, 101, 583–594. doi:10.1016/j.ecolind.2019.01.069



## Korelace koncentrací rizikových prvků v půdě mezi laboratorní analýzou a rychlou analýzou VIS-NIR (Liu et al. 2020).

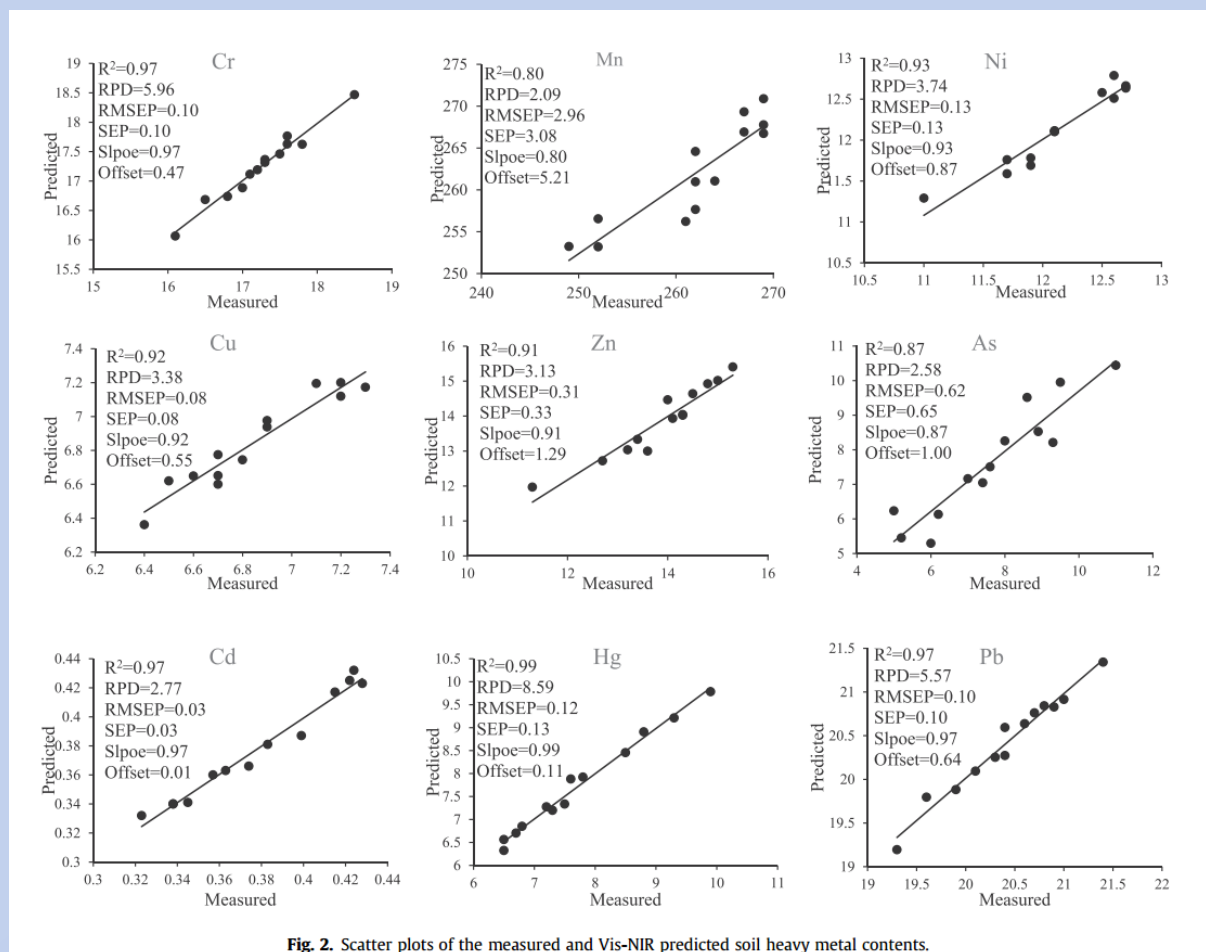


Fig. 2. Scatter plots of the measured and Vis-NIR predicted soil heavy metal contents.

Liu, J., Han, J., Xie, J., Wang, H., Tong, W., & Ba, Y. (2020). Assessing heavy metal concentrations in earth-cumulic-orthic-anthrosols soils using Vis-NIR spectroscopy transform coupled with chemometrics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 226, 117639. doi:10.1016/j.saa.2019.117639



# Cíl studie

Cílem studie je představit progresivní postupy stanovení vybraných rizikových prvků (**olovo, zinek, arsen, mangan, měď**) pomocí:

(1) rentgen-fluorescenčního analyzátoru (mobilního XRF přístroje) v čerstvých resp. suchých vzorcích přímo v terénu (zákopek, půdní sonda) resp. laboratoři;

(2) blízké infračervené spektroskopie (NIRS) v suchých vzorcích v laboratorních podmínkách.

Ověřit výsledky přesnosti predikce rizikových prvků na nezávislém kalibračním souboru stanovaných klasickými laboratorními metodami (extrakce v lučavce královské).



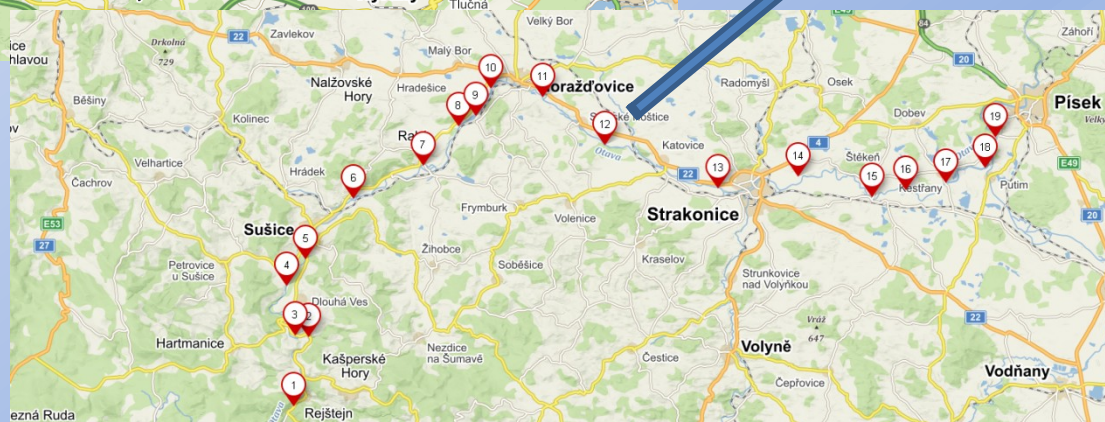
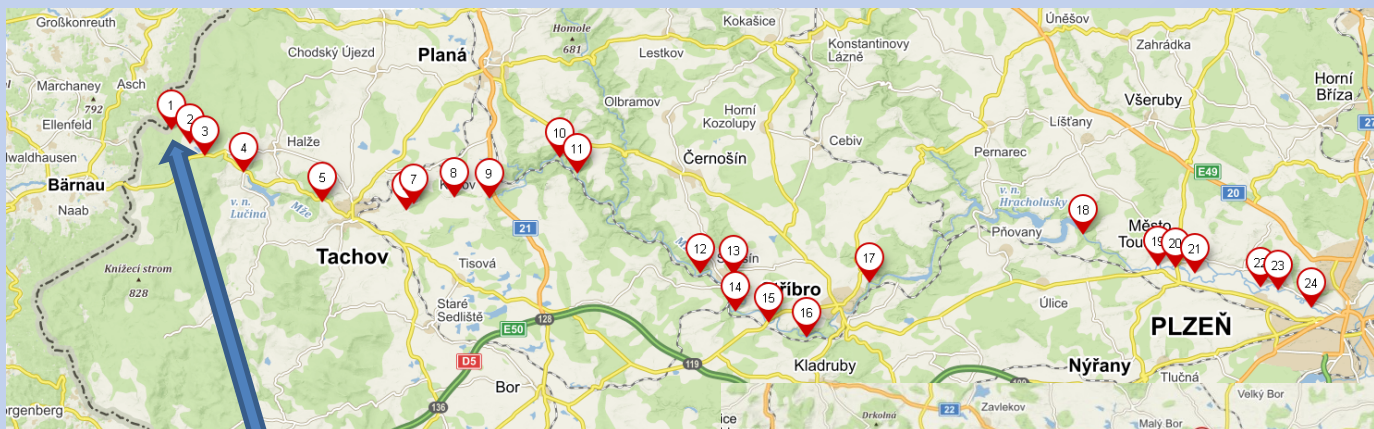
# Povodí řek Mže a Otavy





# Zájmové území

- 43 odběrových míst v okolí řek Mže a Otavy (106 půdních zákopků, 36 půdních sond)
- 502 půdních vzorků z hloubek 0–30, 30–60 a 60–90 cm a to převážně v záplavovém území (půdní typ fluvizem) s hranicí N-letých průtoků =  $Q_{100}$  ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )







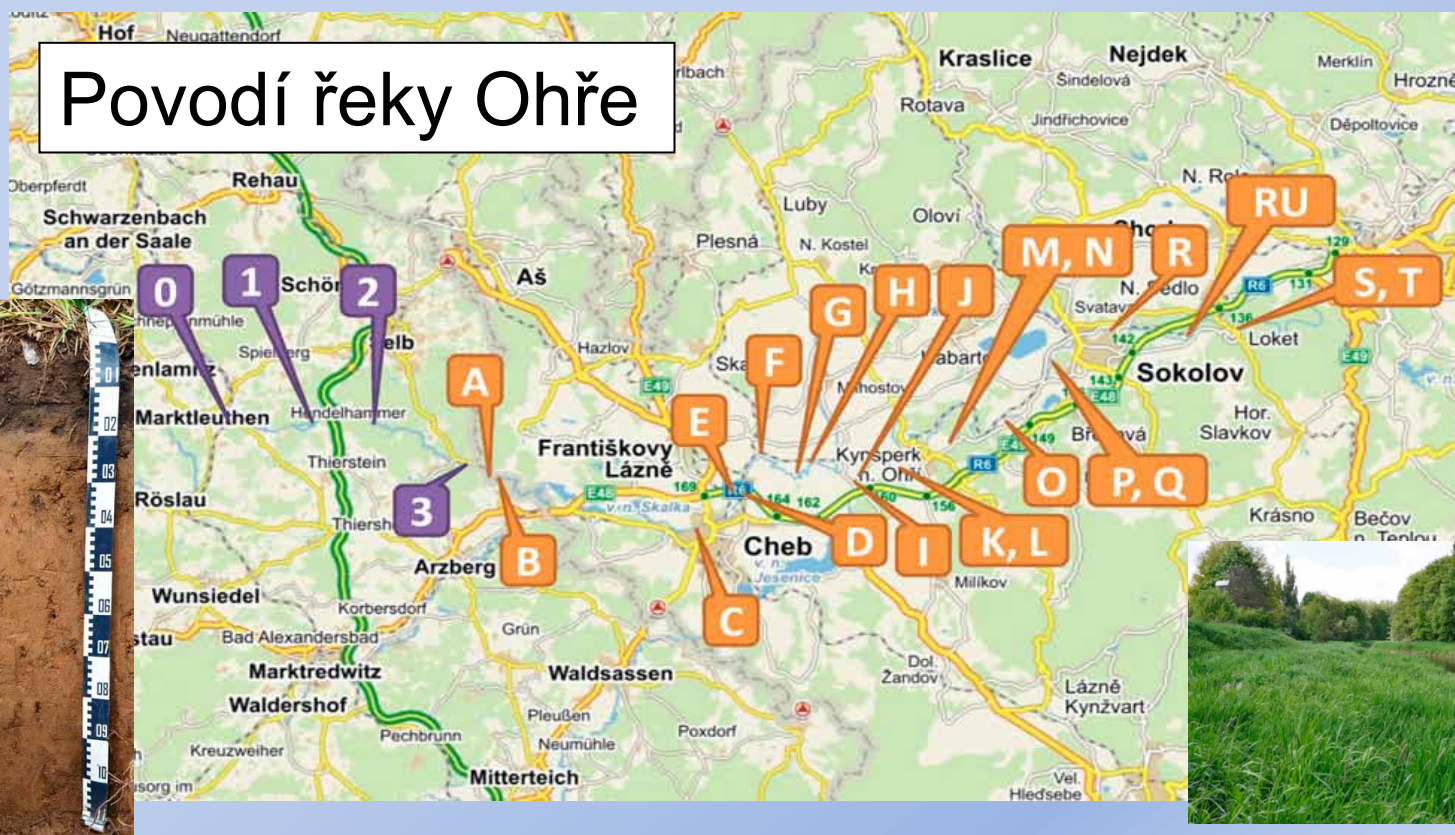
# Povodí řeky Ohře





# Zájmové území

- V letech 2014–2015 byly odebrány v povodí řeky Ohře vzorky půdy (25 půdních sond, **201 vzorků**) z hloubek 0–30, 30–60 a 60–90 cm a to převážně v záplavovém území (půdní typ fluvizem) s hranicí N-letých průtoků =  $Q_{100}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )





# Měřené charakteristiky a metody stanovení

- rizikové prvky - *As, Cu, Ni, Mn, Pb, Zn*
- mobilní XRF přístroj NITONTM XL3t GOLDD+ (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA)
- disperzní spektrometr FOSS NIRSystems 6500 instrument (Company NIRSystems, Inc., Silver Spring, USA) - VS Jevíčko.
- laboratorní analýzy - extrakt lučavky královské (směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné) dle Zbíral et al. (2011); spektrofotometr iCAP 7000 Series ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Inc., Cambridge, UK). *Metoda stanovuje tzv. pseudototální obsah prvků v půdě, kdežto XRF totální.*
- statistické analýzy:
  - Statistica 13 (TIBCO Software Inc.); QC Expert 3.3 Pro (TriloByte Statistical Software)
  - NCSS 12 Statistical Software (NCSS, LLC.); OriginPro 2018b (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA)
  - průzkumová analýza jednorozměrných dat, lineární regrese - výstavba regresního modelu regresním tripletem (Meloun, Militký 2012)
  - WinISI II (Infrasoft International, Inc., USA), verze 1.50, metoda částečných nejmenších čtverců PLS (angl. Partial Least Squares) a dále modifikovaná PLS

*Foto: L. Menšík, 10.4.2017*

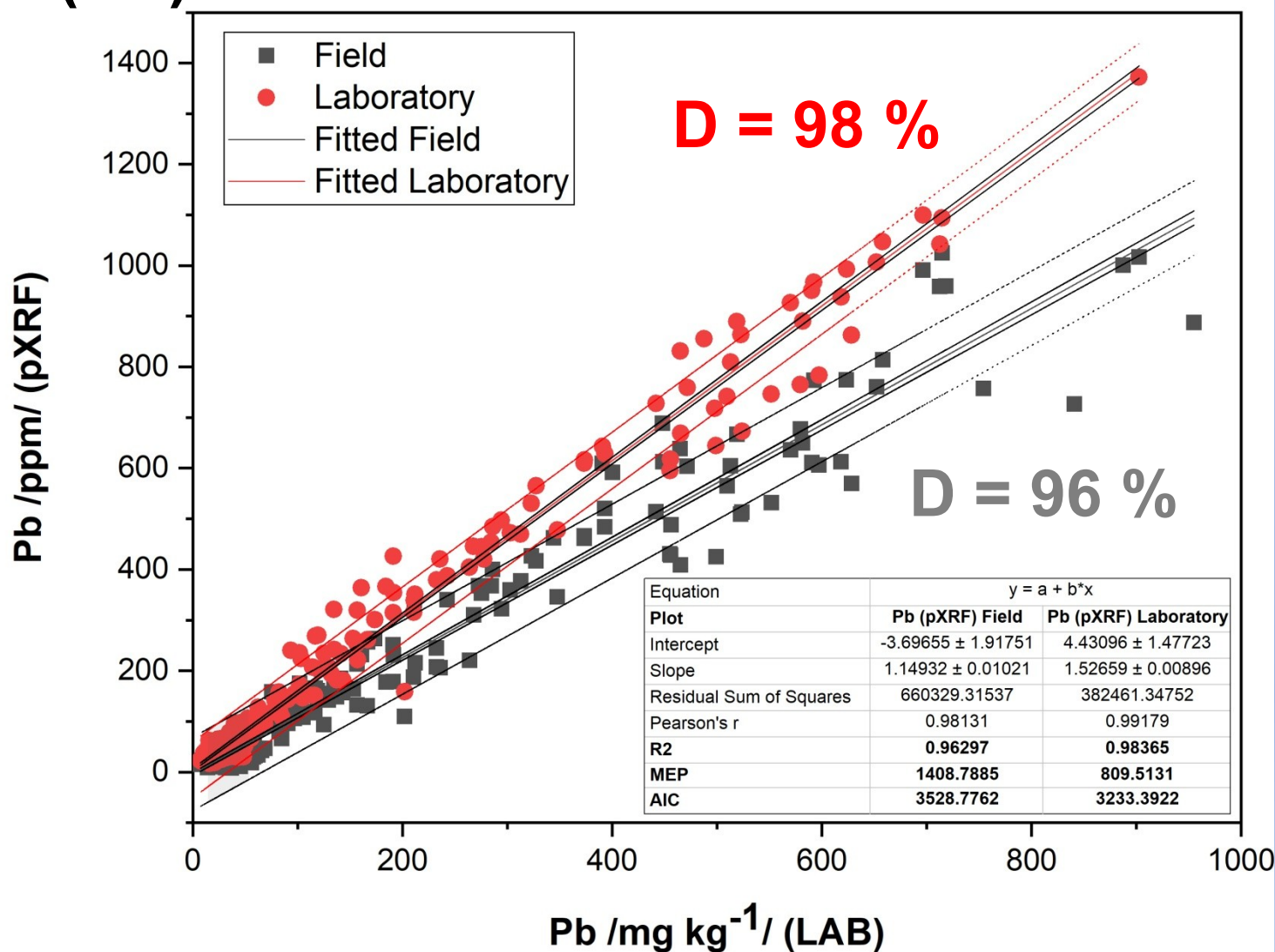


# Výsledky

## Predikce rizikových prvků XRF

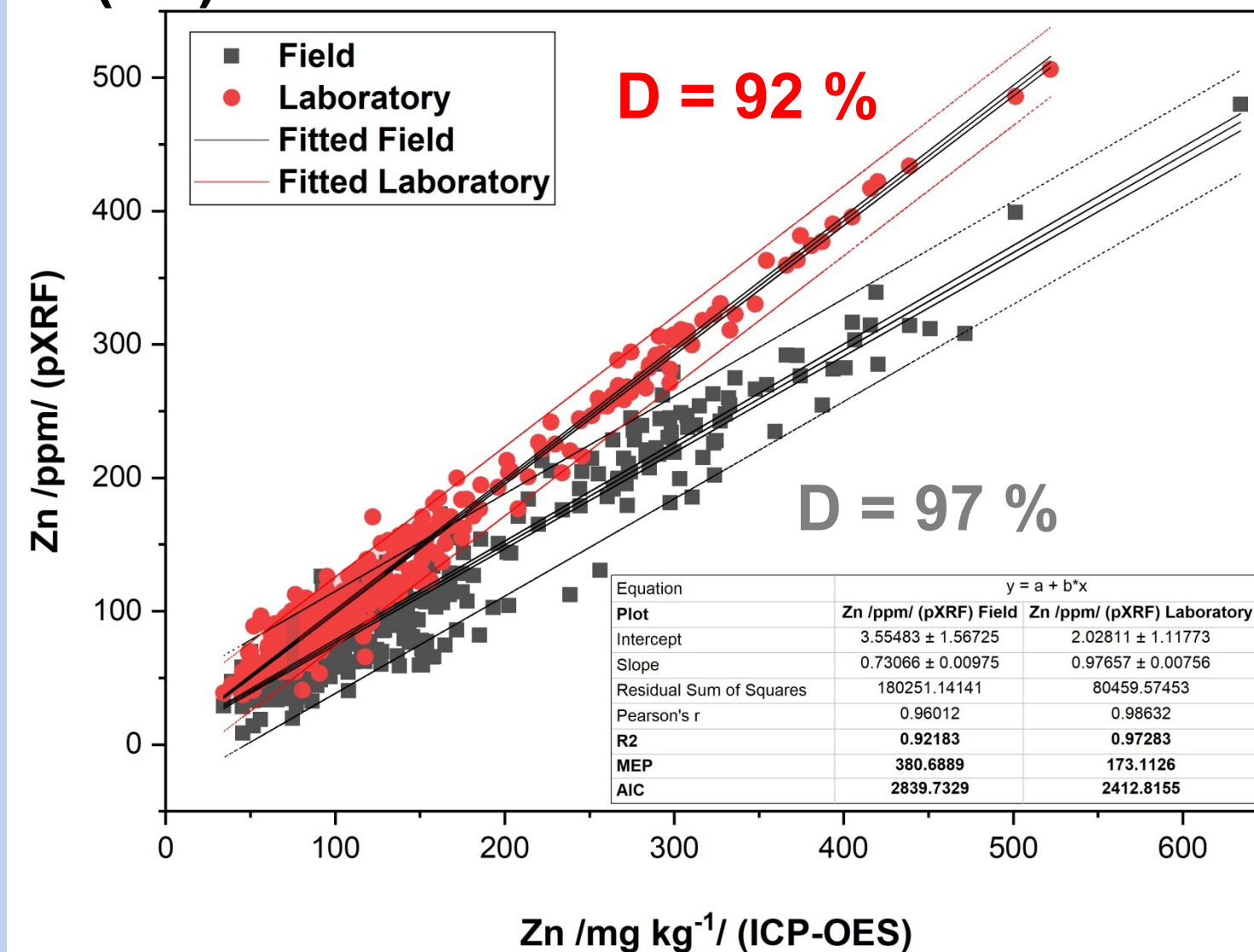


# Olovo (Pb)



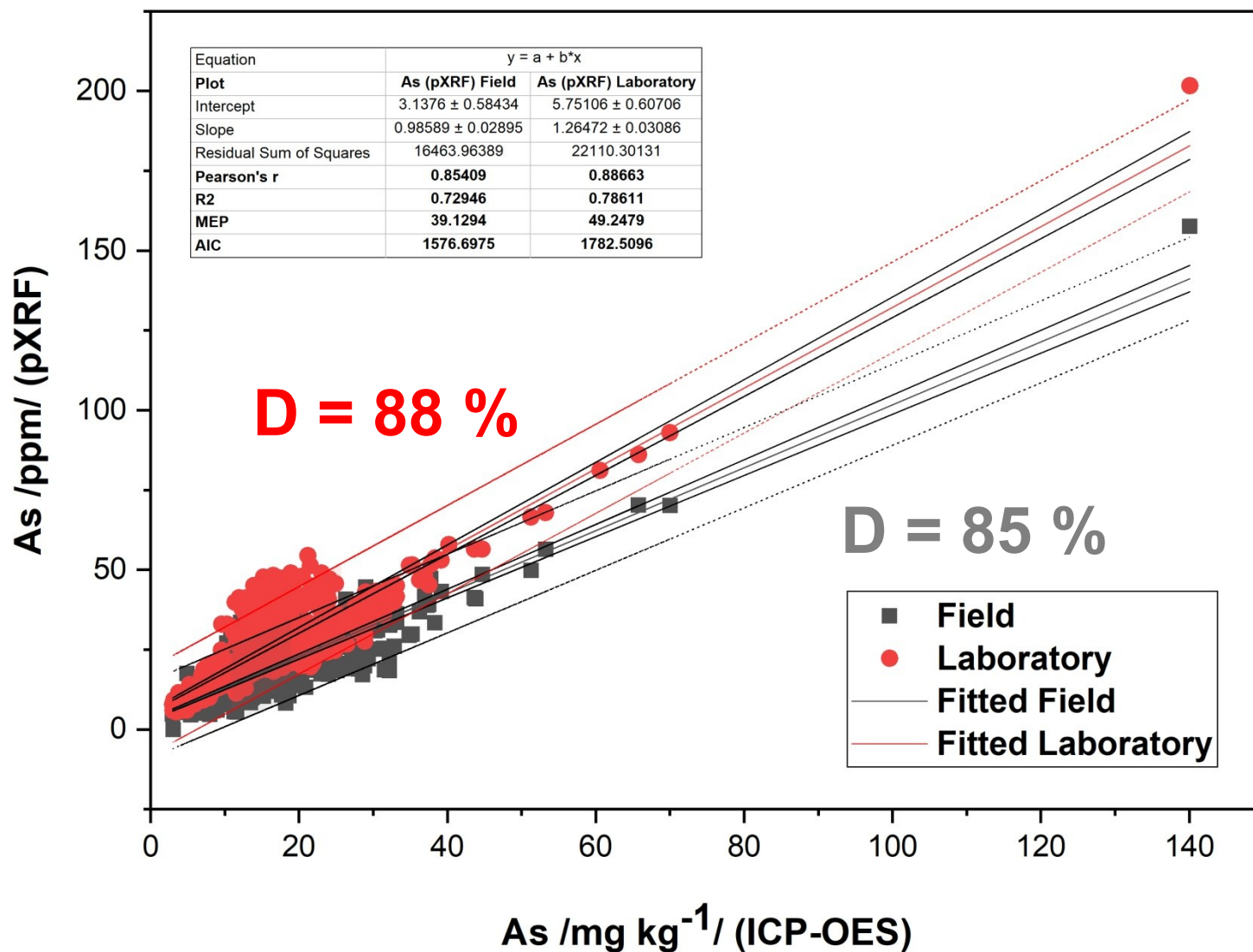


# Zinek (Zn)



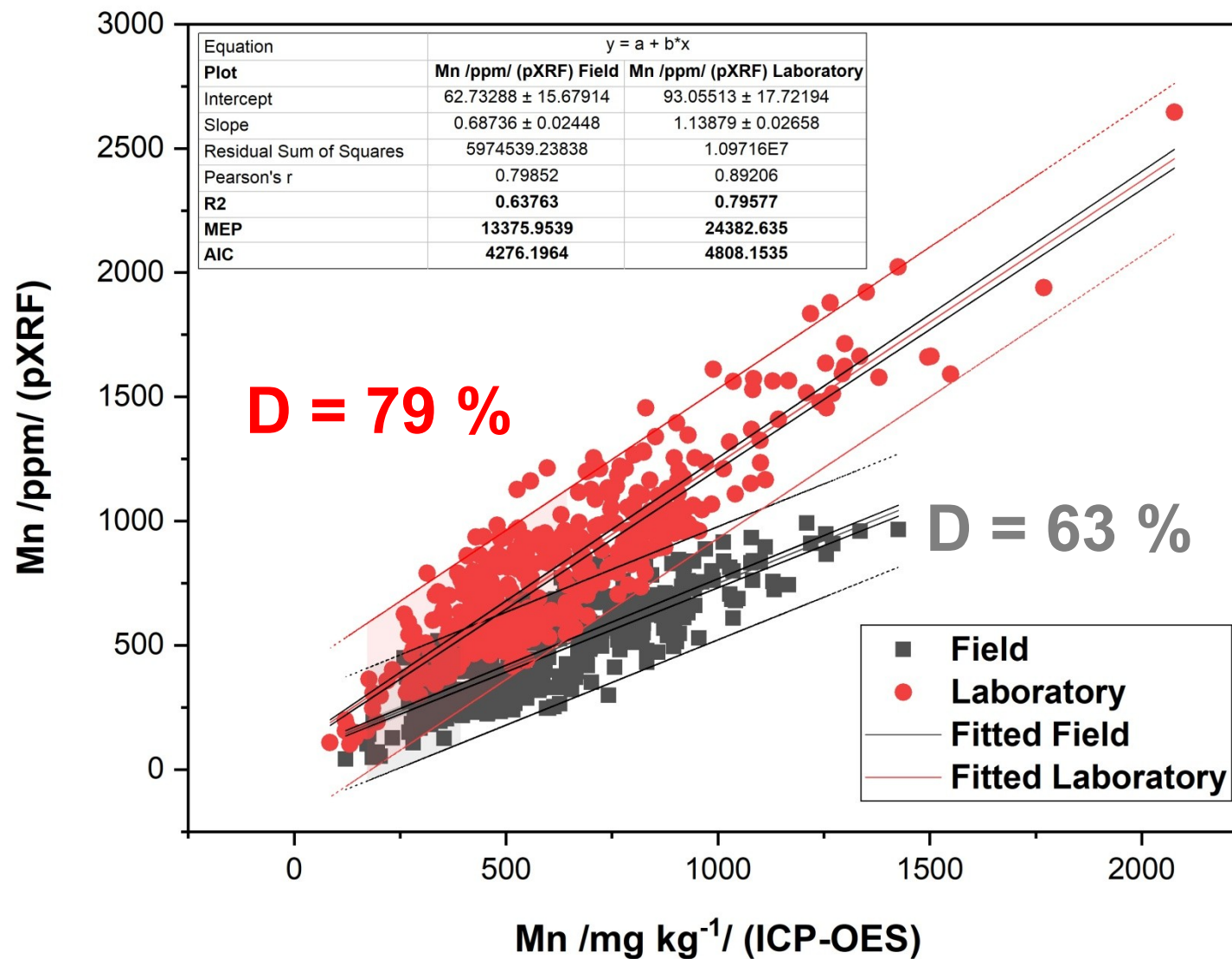


# Arsen (As)





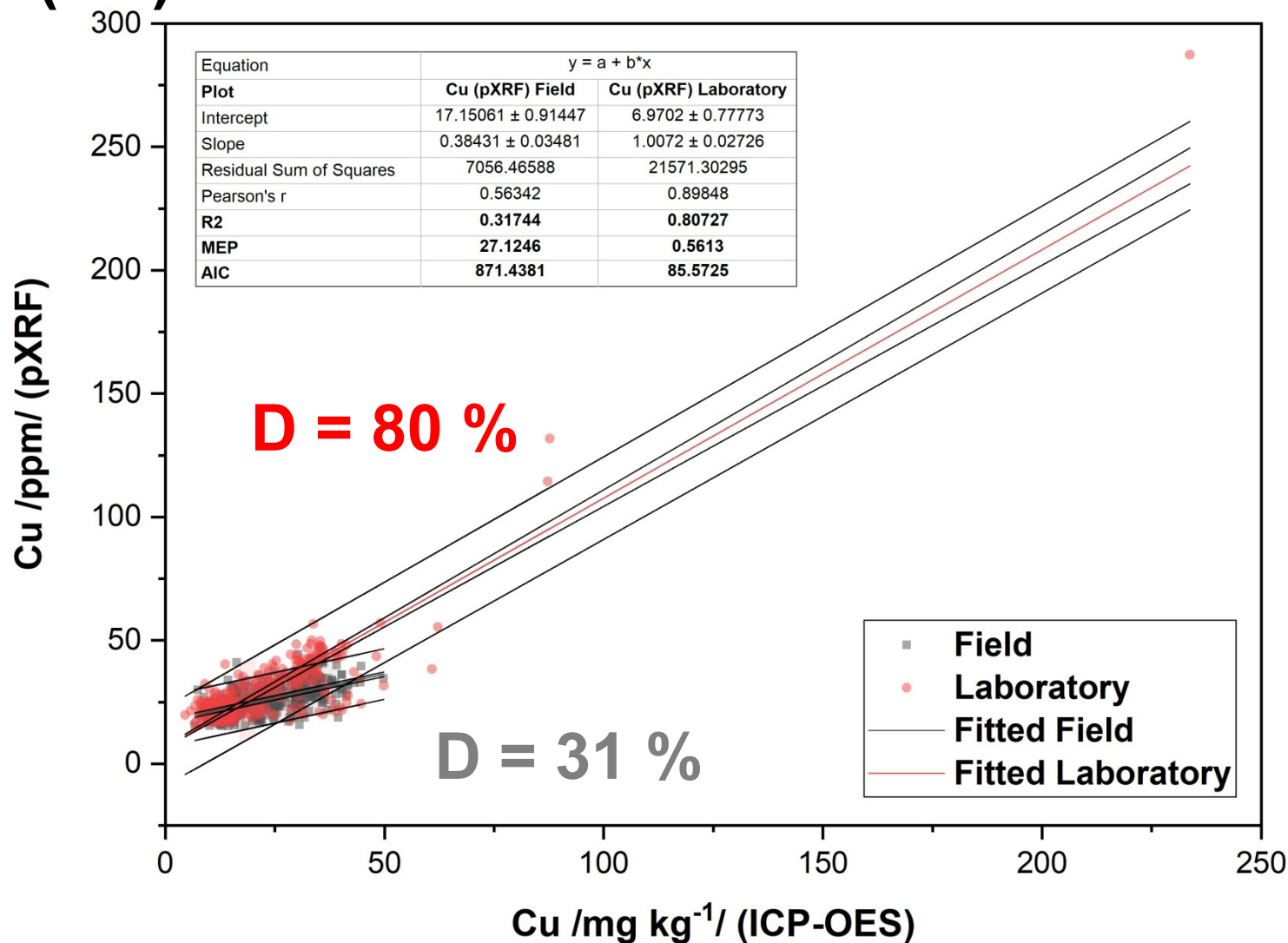
# Mangan (Mn)





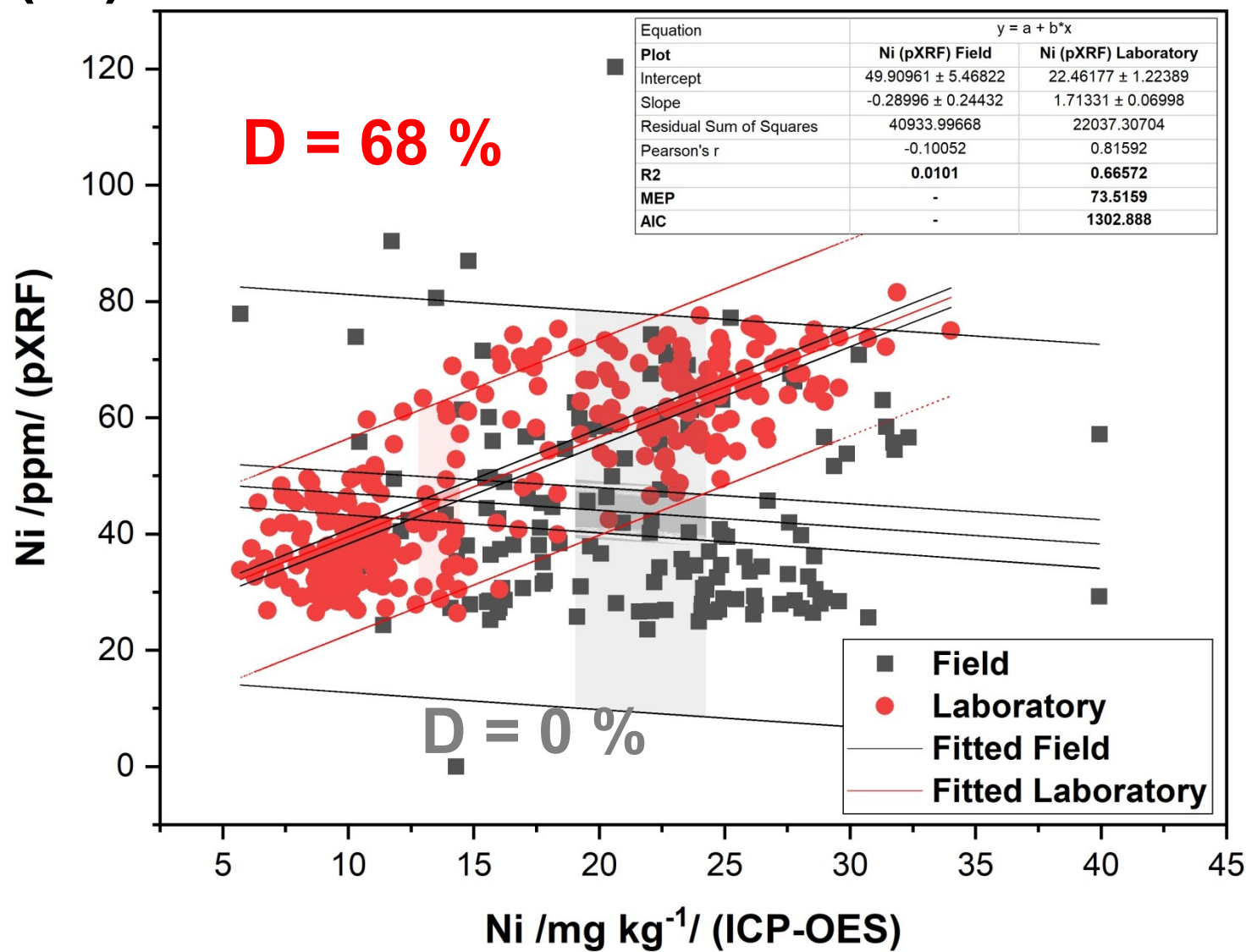


# Měď (Cu)





# Nikl (Ni)





# Výsledky

## Predikce rizikových prvků NIRS

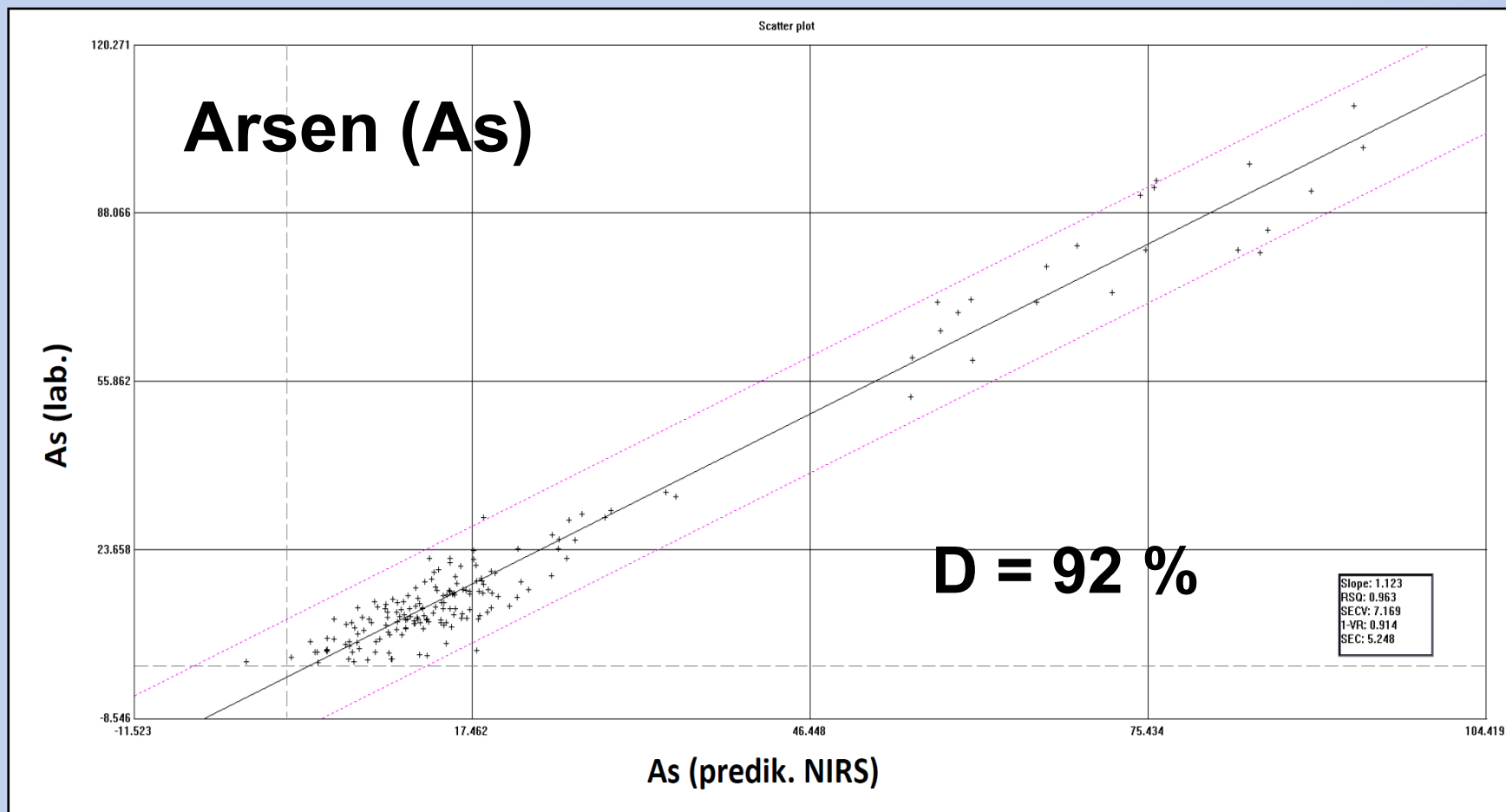
Foto: L. Menšík, 15.6.2019

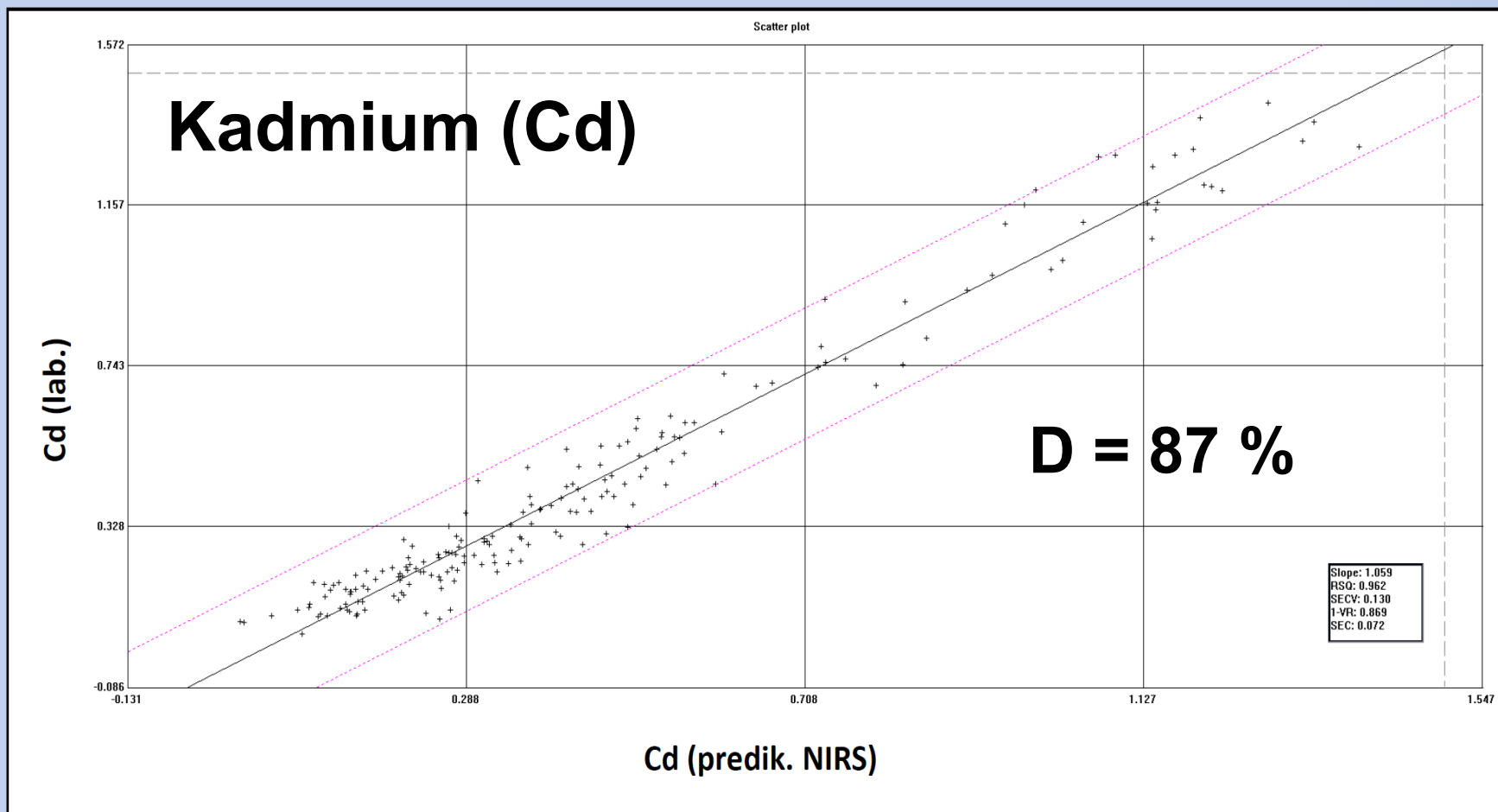


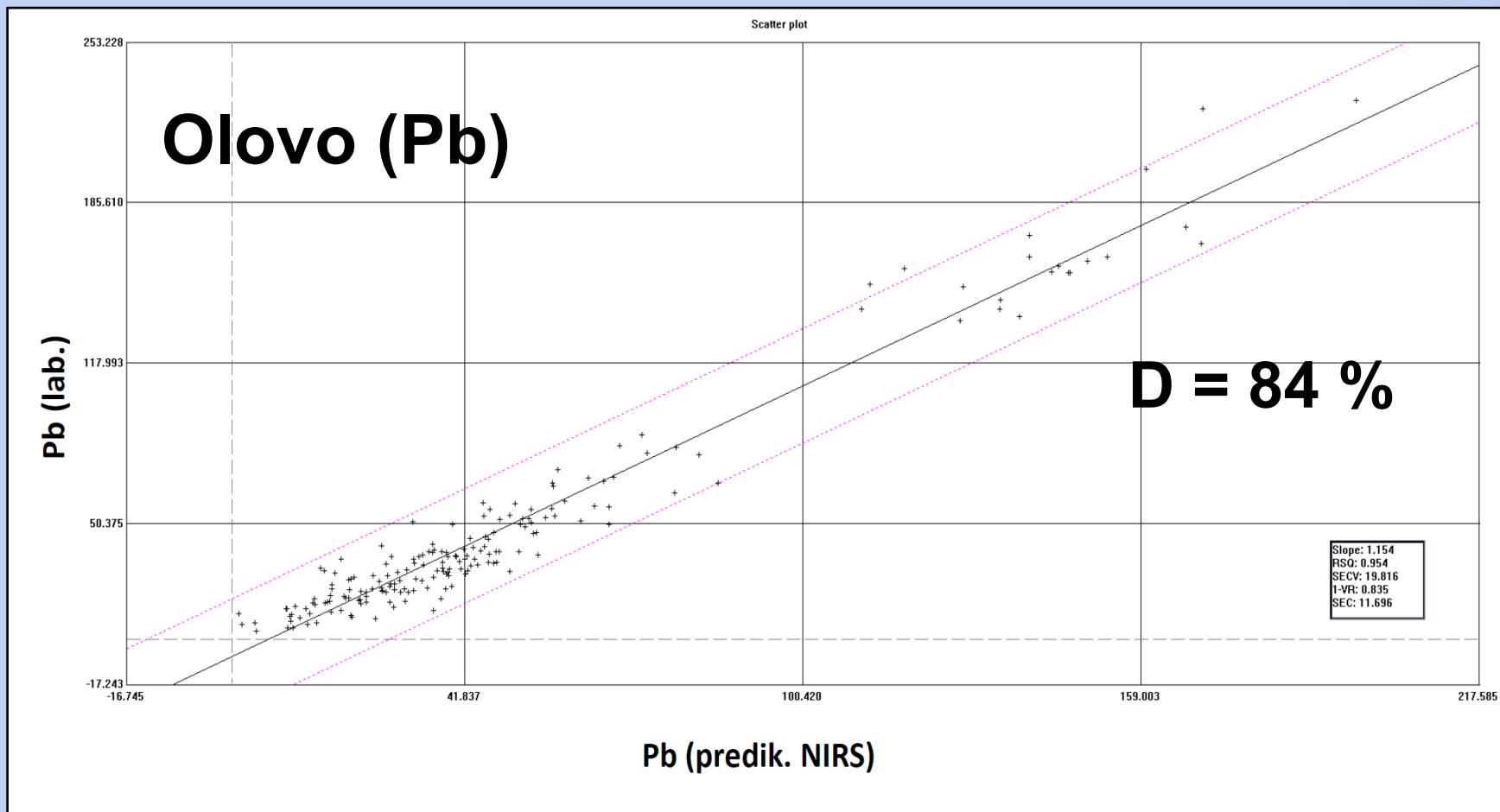
## ***Validace obsahu rizikových prvků pomocí techniky NIRS***

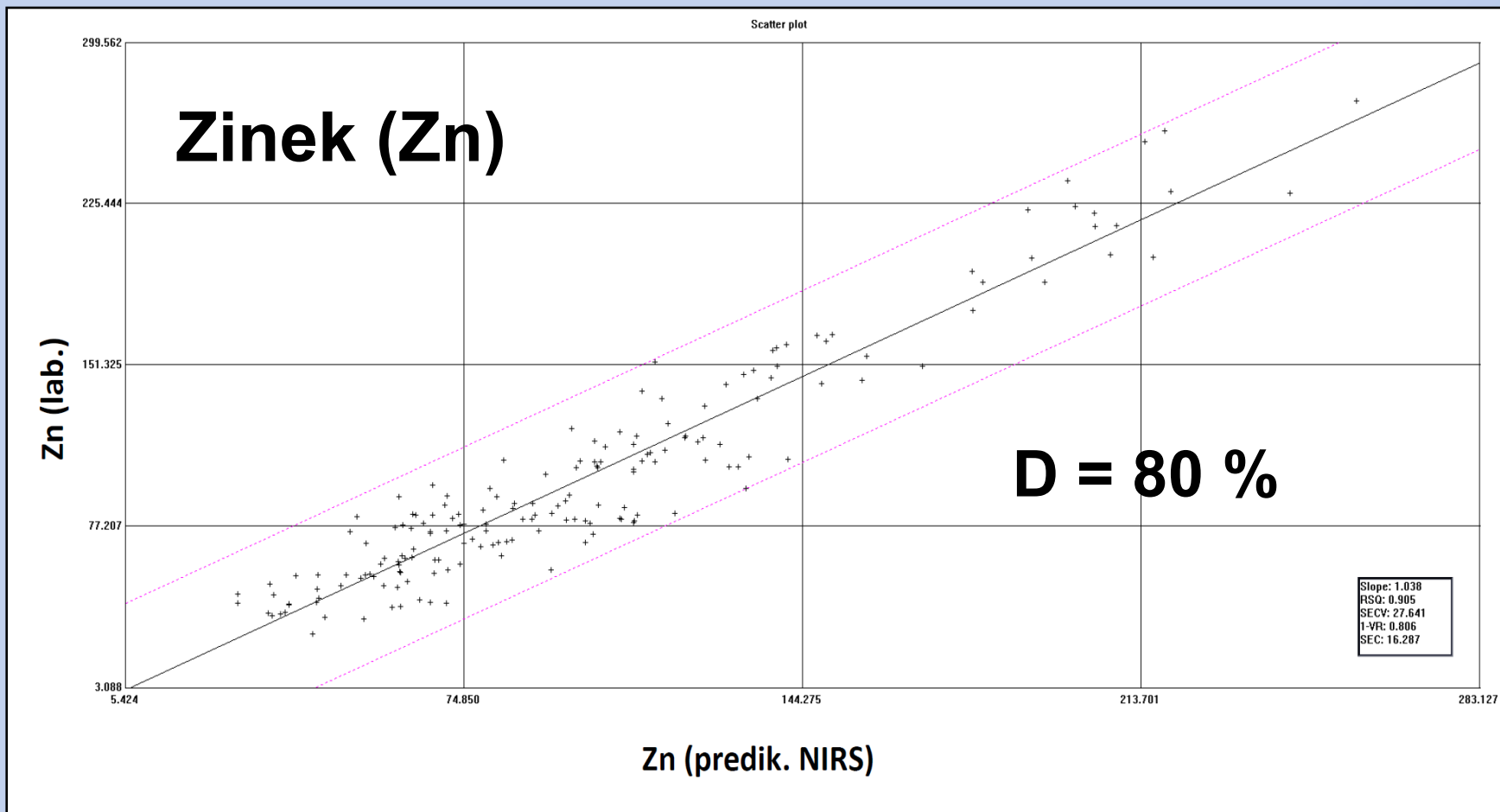
Parametr	Validace					
	n	SEP	SEP (C)	BIAS	SLOPE	R <sup>2</sup>
As	22	10,145	10,364	0,783	1,123	0,910
Cd		0,102	0,105	0,000	1,066	0,930
Pb		12,482	12,667	-1,724	0,970	0,928
Zn		24,539	24,574	-5,335	1,007	0,837

***Pozn.: n - počet vzorků validace, SEP - směrodatná odchylka predikce, SEP (C) - směrodatná odchylka predikce korigovaná konstantou kalibrační křivky (BIAS), BIAS - konstanta kalibrační křivky, SLOPE - směrnice kalibrační křivky, R<sup>2</sup> - koeficient determinace, As - arsen, Cd - kadmium, Pb - olovo, Zn - zinek***













# Potenciál XRF analýzy

- Úroveň technické vyspělosti a cenové dostupnosti (potenciální využitelnost přístrojů jak oblasti výzkumu, tak i v podmínkách zemědělské praxe)
- Větší praktické využití rentgen-fluorescenční spektrometrie (ručních přenosných přístrojů XRF) začalo v laboratořích před téměř dvaceti lety, v současné době stále představuje perspektivní trend v hodnocení půdy, zemědělských produktů apod. Metoda XRF a má všechny předpoklady významně se dále profilovat (*Wan et al. 2019*).
- Ačkoliv byla metoda rentgen-fluorescenční spektrometrie ověřena jen na vzorcích půdy v povodí dvou významných vodních toků v oblasti Západočeského kraje, lze se s ohledem na příznivou spektrální informaci a pozitivní shodu kalibračního modelu s výsledky referenčních metod většiny rizikových prvků (Pb, Zn, As, Mn, Ni apod.) domnívat, že po rozšíření kalibračních rovnic o data z povodí řek dalších regionů bude prakticky využitelná na většině území České republiky.



# Potenciál NIRS analýzy

- Potenciál a budoucnost techniky NIRS spočívá v rukách výrobců přístrojů, akademické obce výzkumníků, které by měly pomoci mnoha lidem, včetně zemědělské praxe.
- Přednosti této metody včetně šetrného vztahu k životním prostředím (ve srovnání s chemickými rozbory) její nevýhody daleko převyšují.
- Ačkoliv větší praktické využití začalo v laboratořích před téměř šedesáti lety, stále představuje perspektivní trend v hodnocení půd, zemědělských produktů apod. a má všechny předpoklady významně se dále v budoucnu dále profilovat.
- Jedná se o **metodu na výrazném vzestupu**, která má reálné předpoklady se prosadit v **současném precizním zemědělství** zejména s ohledem na rychlost stanovení, přesnost, ekologickou nezávadnost a nízkou cenou rozboru.




# Závěr

- XRF: Přesnost stanovení, vyjádřená hodnotou koeficientu determinace ( $R^2$ ) kalibračního souboru pro rizikové prvky stanovené v terénu se pohybuje v rozmezí hodnot **0,31–0,96** a v laboratoři **0,81–0,98** (**0,80–0,90** **použitelné pro běžnou zemědělskou praxi; 0,90 a více excelentní**).
- NIRS: Přesnost stanovení, vyjádřená hodnotou koeficientu determinace ( $R^2$ ) kalibračního souboru pro rizikové prvky (arsen, kadmium, olovo, zinek) se pohybuje v rozmezí hodnot **0,80–0,92** (**0,80–0,90** **použitelné pro běžnou zemědělskou praxi; 0,90 a více excelentní**).
- Měření (stanovení) je dostatečně přesné, pracovní bezpečné a nemá negativní vliv na životní prostředí.
- Přínosem je podstatné zvýšení efektivity a rychlosti prováděných exaktních rozborů ve smyslu naplnění praktických potřeb široké obce potenciálních uživatelů.



## Článek v časopise

Menšík L., Hlisenikovsky L., Nerušil P., Kunzová E. 2021. [Comparison of the Concentration of Risk Elements in Alluvial Soils Determined by pXRF In Situ, in the Laboratory, and by ICP-OES](#). *Agronomy*, 11: 938.



**agronomy**

Submit to this Journal

Review for this Journal

Edit a Special Issue

**Article Menu**

**Article Overview**

- Abstract
- Open Access and Permissions
- Share and Cite
- Article Metrics
- Related Articles
- Order Article Reprints

Article Versions

Related Info Links





More by Authors Links

**Abstract Views** 214

**Full-Text Views** 76

Open Access Article

### Comparison of the Concentration of Risk Elements in Alluvial Soils Determined by pXRF In Situ, in the Laboratory, and by ICP-OES

by Ladislav Menšík \* , Lukáš Hlisenikový , Pavel Nerušil  and Eva Kunzová 

Division of Crop Management Systems, Crop Research Institute, Drnovská 507/73, Ruzyně, 161 06 Praha, Czech Republic

\* Author to whom correspondence should be addressed.

Academic Editor: Radim Vácha

*Agronomy* 2021, 11(5), 938; <https://doi.org/10.3390/agronomy11050938>

Received: 15 April 2021 / Revised: 3 May 2021 / Accepted: 5 May 2021 / Published: 10 May 2021

(This article belongs to the Special Issue Heavy Metal Pollution and Its Effects on Agriculture)







View Full-Text Download PDF Browse Figures Citation Export

**Abstract**

The aim of the study was to compare the concentrations of risk elements (As, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) in alluvial soil, which were measured by a portable X-ray fluorescence analyser (pXRF) in situ (FIELD) and in the laboratory (LABORATORY). Subsequently, regression equations were developed for individual elements through the method of construction of the regression model, which compare the results of pXRF with classical laboratory analysis (ICP-OES). The accuracy of the measurement, expressed by the coefficient of determination ( $R^2$ ), was as follows in the case of FIELD–ICP-OES: Pb (0.96), Zn (0.92), As (0.72), Mn (0.63), Cu (0.31) and Ni (0.01). In the case of LABORATORY–ICP-OES, the coefficients had values: Pb (0.99), Zn (0.98), Cu and Mn (0.89), As (0.88), Ni (0.81). A higher dependence of the relationship was recorded between LABORATORY–ICP-OES than between FIELD–ICP-OES. An excellent relationship was recorded for the elements Pb and Zn, both for FIELD and LABORATORY ( $R^2$  higher than 0.90). The elements Cu, Mn and As have a worse tightness in the relationship, however, the results of the model have shown its applicability for common use, e.g., in agricultural practice or in monitoring the quality of the environment. Based on our results, we can say that pXRF instruments can provide highly accurate results for the concentration of risk elements in the soil in real time for some elements and meet the principle of precision agriculture: an efficient, accurate and fast method of analysis. View Full-Text

**Keywords:** soil; alluvial soils; hazardous elements; X-ray fluorescence; the Czech Republic

Show Figures



## Certifikovaná metodika pro praxi




Menšík, L., Kunzová, E., Hlisnikovský, L., Nerušil, P., Holík, L. & Sářka, M. 2019. Vývoj kalibračních rovnic pro stanovení rizikových prvků v aluviálních půdách řek Mže a Otavy prostřednictvím mobilního XRF přístroje, Praha, Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., 25 pp.



## Ověřená technologie

Menšík, L., Kunzová, E., Nerušil, P., Hlisnikovský, L. 2020. Vývoj kalibračních rovnic k predikci obsahu uhlíku, dusíku a rizikových prvků v půdě na půdním typu fluvizem v povodí řeky Ohře pomocí blízké infračervené spektroskopie (NIRS). Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., 16 s.

Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.  
Odbor systémů hospodaření na půdě



**Ověřená technologie**

Vývoj kalibračních rovnic k predikci obsahu uhlíku, dusíku a rizikových prvků v půdě na půdním typu fluvizem v povodí řeky Ohře pomocí blízké infračervené spektroskopie (NIRS)

Ing. Ladislav Menšík, Ph.D.  
Ing. Eva Kunzová, CSc.  
Ing. Pavel Nerušil, Ph.D.  
Ing. Lukáš Hlisnikovský, Ph.D.

Jevíčko, Praha  
Listopad 2020

Vývoj kalibračních rovnic k predikci obsahu uhlíku, dusíku a rizikových prvků v půdě na půdním typu fluvizem v povodí řeky Ohře pomocí blízké infračervené spektroskopie (NIRS)

Předložena ověřená technologie podává základní informace o půdní organické látce v agroekosystémech. Technologie přináší progresivní postupy stanovení obsahu celkového uhlíku (C<sub>tot</sub>), celkového dusíku (N<sub>tot</sub>) a vybraných rizikových prvků (As, Cd, Pb a Zn) v namočených a přesušených vzorcích půd (fluvizem) pomocí blízké infračervené spektroskopie (NIRS). Hodnoty koeficientů determinace (R<sup>2</sup>) kalibračního souboru se pohybují od 0,90 do 0,97. Hodnoty koeficientů determinace validačního souboru se pohybují od 0,84 do 0,93. Přínosem je podstatné zvýšení efektivity a rychlosti prováděných analýz a rovněž ve výhledu naplnění praktických potřeb široké obce uživatelů. Měření (stanovení) je pracovně bezpečné a nemá negativní vliv na životní prostředí. Technologie je velmi uživatelská v zemědělském výzkumu (včetně vysokých škol), ve státních institucích a především v zemědělském provozu.

**Keřová slova:** agroekosystémy, uhlík, dusík, rizikové prvky, blízká infračervená spektroskopie

**Development of calibration equations for the prediction of carbon, nitrogen and risk elements in soil on soil type fluvisol in the Ohře river basin using near infrared spectroscopy (NIRS)**

Presented proven technology provides basic information about soil organic matter in agroecosystems. The technology determines progressive procedures for the determination of total carbon (C<sub>tot</sub>), total nitrogen (N<sub>tot</sub>) and selected heavy metals (As, Cd, Pb a Zn) in dried and screened soil samples (fluvisol) using near infrared spectroscopy (NIRS). Values of the coefficient of determination calibration file range from 0.90 to 0.97. Values of the coefficient of determination of the validation set are from 0.84 to 0.93. The benefit of the methodology is a significant increase in the rate of exact analysis for a wide range of customers. The analysis is very safe and environmentally friendly. The methodology is dedicated to all who works in agricultural research (including universities), and for government institutions and especially for farmers.

**Keywords:** agro-ecosystems, carbon, nitrogen, risk elements, soil, near infrared spectroscopy

Technologie vznikla za finanční podpory výzkumného projektu MMR č. 146 „Výskyt rizikových prvků a látek v úrodných půdách na historických územích těžby rudy ve východním Bavorsku a v České republice“ a za podpory MZe ČR na rozvoj výzkumné organizace č. RO-0418.

**Autorský kolektiv:**  
Ing. Ladislav Menšík, Ph.D., Ing. Eva Kunzová, CSc., Ing. Pavel Nerušil, Ph.D., Ing. Lukáš Hlisnikovský, Ph.D.

Publikace neprošla jazykovou úpravou.

© Ladislav Menšík, Eva Kunzová, Pavel Nerušil, Lukáš Hlisnikovský, 2020  
© Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., Praha - Ruzyně, 2020

2



# Poděkování

Příspěvek byl zpracován s podporou projektu:

**MZe ČR - Dlouhodobá koncepce rozvoje výzkumné organizace VÚRV, v.v.i.  
(RO0418),**

**MMR č. 146 „Výskyt rizikových prvků a látek v nivních půdách na  
historických územích těžby rud ve východním Bavorsku a v České  
republice“,**

**MMR č. 322 „Rychlé a přesné stanovení obsahu uhlíku, dusíku a rizikových  
prvků v půdě pomocí techniky NIRS“.**



**Europäische Union  
Evropská unie**  
Europäischer Fonds für  
regionale Entwicklung  
Evropský fond pro  
regionální rozvoj



**Ziel ETZ | Cíl EÚS**  
Freistaat Bayern –  
Tschechische Republik  
Česká republika –  
Svobodný stát Bavorsko  
2014 – 2020 (INTERREG V)



**Děkuji Vám za pozornost**