

МИМА ТОДОРОВА

Тракийски университет, Аграрен факултет, Стара Загора

Влияние на почвения тип върху определянето на органичен въглерод чрез спектрален анализ в близката инфрачервена област

Influence of Soil Type on Determination of Soil Organic Carbon by Near Infrared Reflectance Spectroscopy

M. Todorova

Thracian University, Agricultural Faculty, Stara Zagora, Bulgaria

Abstract

The objective of this study was to investigate the influence of soil type on determination of soil organic carbon content by near infrared reflectance spectroscopy.

A total of 191 soil samples of Vertisols, Chernozems, Fluvisols and Luvisols, were taken from 0 – 20 and 40 – 60 cm layer. The organic carbon content was determined by Tyurin method. Soil's spectra were collected using NIRGun, FANTEC, Japan, spectrophotometer within the range of 600 – 1100 nm. Calibration equations for determination of soil organic C content were derived by PLS. Separated calibration equations for determination of organic carbon content were obtained for each soil units. The accuracy of NIR predictions for quantitative analysis of soil organic carbon was significantly improved by stratification of samples based on soil type and spectral similarity. For example, for set samples of both Vertisols and Fluvisols R were 0.94, RPD for validation were 3.2. The ratio of the standard variation of the reference data to the standart error of prediction using total calibration models with all soil samples was lower, RPD = 2.0.

Key words: organic carbon, near infrared spectroscopy, nondestructive method, soil type

Съществуват различни химични методи за определяне на органичен въглерод в почвата (Schumacher, 2002; Spiegel et al., 2007). Успоредно с тяхното използване се наблюдава интерес при прилагане на други физични методи, които не притежават високата прецизност на химичните, но се характеризират с други предимства като: бързина, ниска себестойност на анализа, възможност за анализ на голям брой проби за кратко време. Именно такъв метод е спектралният анализ в близката инфрачервена област (Тодорова и др., 2011; Fuentes et al., 2012; Tekin et al., 2012; Waes et al., 2012). Основното предимство на NIRS метод в сравнение с останалите спектрални методи е, че

при него могат да бъдат анализирани и свежи почвени проби без предварителна химическа обработка, което позволява директно измерване на полето (Mouazen et al., 2007). За да се състави глобален калибровъчен модел е необходимо включването на почвени проби от различни почвени типове, характеризиращи се с различен механичен състав, цвят, съдържание на органично вещество и др. (Genot et al., 2011) Но според наши (Todorova et al., 2009) и други изследвания (Mutuo et al., 2006) точността на определяне на даден почвен параметър се понижава при включването на проби от различни почвени типове. Така например Rinnan and Rinnan (2007) получават

отлични резултати със стойности на $R > 0,90$ при анализ на органичен въглерод в органични почви (Histosols), докато Islam et al. (2004), анализирайки 558 проби също от един почвен тип (Vertisols) получават ниска точност на определяне със стойности на $r = 0,70$ и $RPD = 1,8$. Ben-Dor and Banin (1995) посочват стойности на $R = 0,55$ и $SEP = 1,34\%$ при анализ на 91 проби от 12 почвени различия.

Целта на настоящето проучване беше да се определи влиянието на почвеното различие върху точността на определяне на органичен въглерод чрез спектрален анализ в близката инфрачервена област.

Материал и методи

Почвени проби

В изследването участват 191 почвени проби от следните почвени различия: Излужен Чернозем (Haplic Chernozems, WRBSR, 2006), Карбонатен Чернозем (Calcic Chernozems, WRBSR, 2006), Излужена смолница (Eutric Vertisols, WRBSR, 2006), Ливадно-канелена почва (Gleic Chromic Luvisols, WRBSR, 2006) и Делувиално-ливадна почва (Skeletal Fluvisols, WRBSR, 2006).

От всяко почвено различие са вземани проби от обработваеми и необработваеми (целилни) площи от 0 – 20 cm и 20 – 40 cm дълбочина. Почвените проби са анализирани за съдържание на органичен въглерод по метод на Тюрин.

Спектрален анализ

Взетите почвени проби са изсушени при стайна температура, стрити и пресети през сито с диаметър на отворите 1 mm. Пробите са анализирани с FQA-NIRGun, FANTEC, Japan, сканиращ спектрофотометър, работещ в късовълновия диапазон 600 – 1100 nm. Спектърът на пробите е получен чрез измерване на дифузното отражение от смлени и хомогенизирани проби и записан като $\log(1/R)$, където R е отражението от пробата. От всяка проба са анализирани минимално по четири съда, като всяка от пробите се анализира при няколко различни положения на съда, който след всеки анализ се завърта на около 120° . Крайният спектър е резултат от осредняване на минимум четири (между шест и осем) отделни спектъра.

Математическа обработка

За обработка на спектралните данни е използван методът *Частична регресия на най-*

малките квадрати (Partial least squares regression-PLS), софтуерен пакет Unscrambler (Camo AD, Norway, ver. 9.7). Изборът на най-добро калибровъчно уравнение за определяне на даден параметър се прави на базата на статистическите параметри, получени от регресионната процедура – най-малка стандартна грешка на калибровка (SEC), най-голям коефициент на множествена корелация R , и отношение между стандартното отклонение на стойностите на определяния параметър и стандартната грешка на анализа – $RPD = SD/SEC$.

Използваната система за класификация на калибровъчните модели, свързани с точността на определяне на почвени показатели е отразена в табл. 1.

Резултати и обсъждане

Определяне на органичен въглерод чрез индивидуални калибровъчни модели

Обхватът, средните стойности и стандартно отклонение (SD) на стойностите на Органичен C , % в пробите от Смолница, Черноземи, Ливадно-канелена почва и Делувиално-ливадна почва са представени в табл. 2.

Средното съдържание на органичен въглерод в пробите от четирите почвени различия варира между 1,42% в проби от Чернозем и 1,93% в проби от Ливадно-канелена почва. От таблицата се вижда, че с най-широк диапазон и най-голямо стандартно отклонение за съдържание на органичен въглерод са почвите от Смолница, а с най-малък диапазон от стойности са пробите от Черноземи. По-големият диапазон на съдържание на органичен въгле-

Таблица 1. Класификация на калибровъчните модели въз основа на статистически параметри според Mouazen et al. (2006) и Viscarra Rossel et al. (2007)

Table 1. Classification of calibration models on the base of statistical parameters according to Mouazen et al. (2006) and Viscarra Rossel et al. (2007)

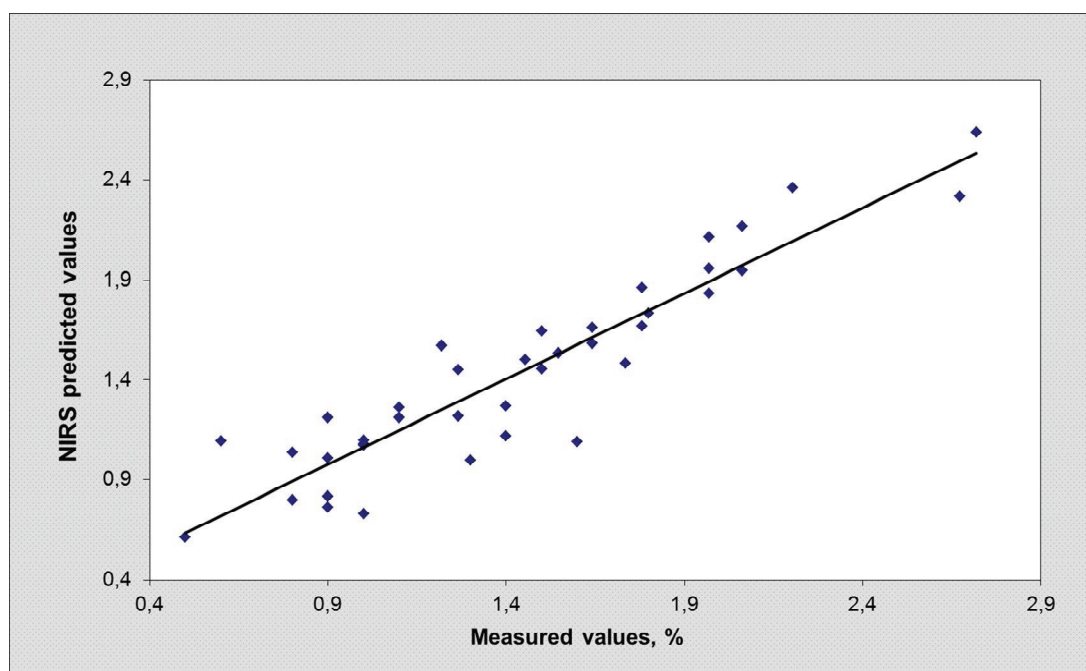
R	SD/SEC (RPD)	Оценка
> 0,91	3,0	Отлична
0,90 – 0,82	2,5 – 3,0	Много добра
0,81 – 0,66	2,5 – 2,0	Добра
0,65 – 0,50	1,5 – 2,0	Ниска
< 0,50	< 1,5	Много ниска

Таблица 2. Обхват, средни стойности и стандартно отклонение (SD) за съдържание на органичен въглерод, % в проби от Смолница, Черноземи, Ливадно-канелена почва и Делувиално-ливадна почва
 Table 2. The range, mean and standard deviation (SD) of organic carbon content, % in soil samples from Vertisols, Chernozems, Luvisols and Fluvisols

Почвени единици	Органичен С, %				
	n	min	max	средно	SD
Смолница <i>Vertisols</i>	43	0,42	4,50	1,58	0,90
Чернозем <i>Chernozems</i>	40	0,52	2,70	1,42	0,53
Ливадно-канелена почва <i>Luvisols</i>	47	0,72	3,12	1,93	0,56
Делувиално-ливадна почва <i>Fluvisols</i>	61	0,85	3,07	1,52	0,45

Таблица 3. Статистически параметри, характеризиращи индивидуалните калибровъчни модели за определяне съдържанието на органичен въглерод, %
 Table 3. Statistical parameters for individual calibration models for organic carbon content determination, %

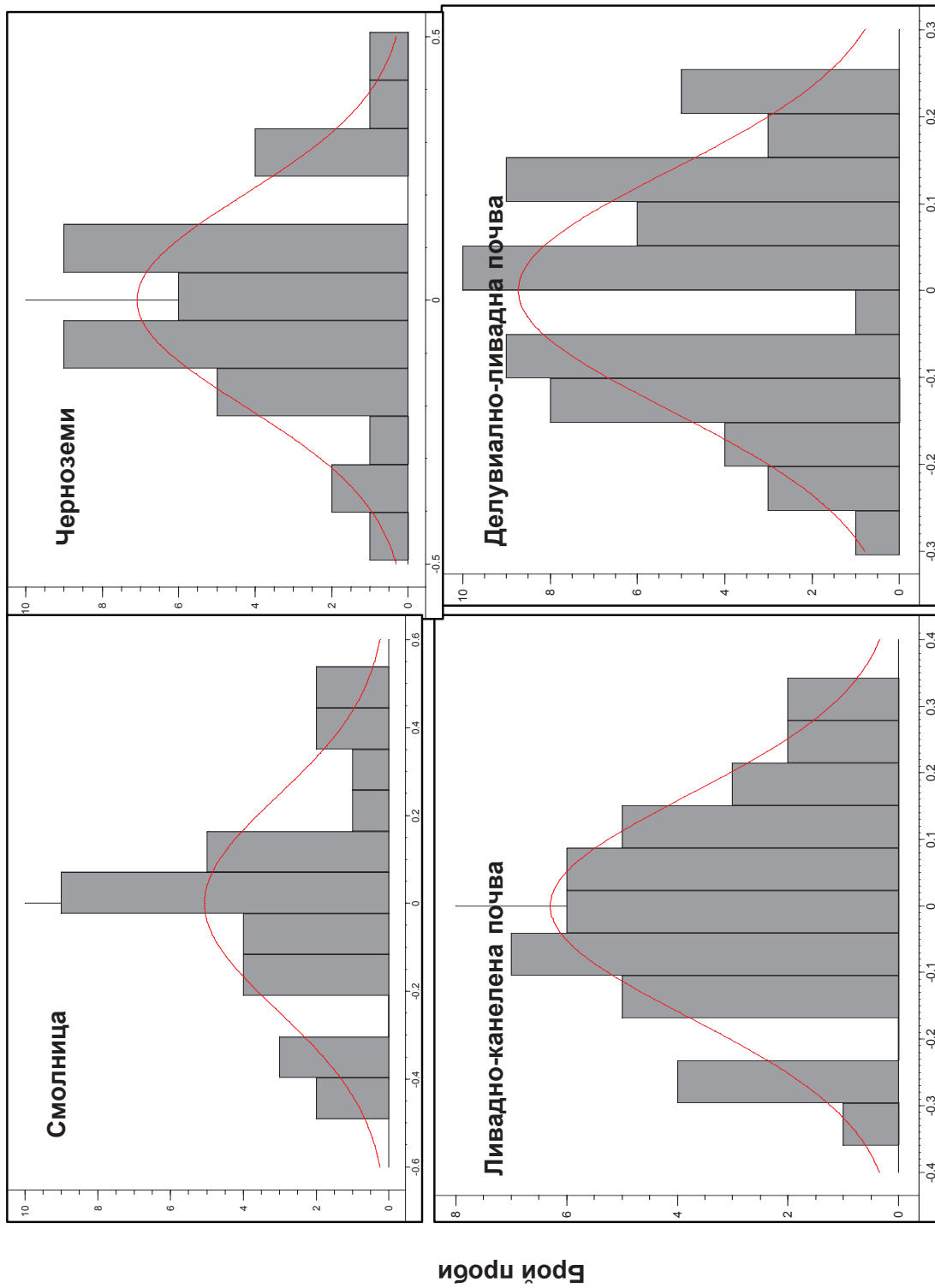
Почвени единици	FQA-NIRGun PLS		
	SEC	R	RPD
Смолница <i>Vertisols</i>	0,28	0,94	3,2
Черноземи <i>Chernozems</i>	0,19	0,93	2,8
Ливадно-канелена почва <i>Luvisols</i>	0,20	0,90	2,8
Делувиално-ливадна <i>Fluvisols</i>	0,14	0,94	3,2



Фиг. 1. Съотношение между измереното и определеното чрез NIRGun и PLS калибровка съдържание на органичен въглерод в почвени проби от Чернозем
 Fig. 1. The relationship between measured and NIRS predicted values of organic carbon content in Chernozems samples

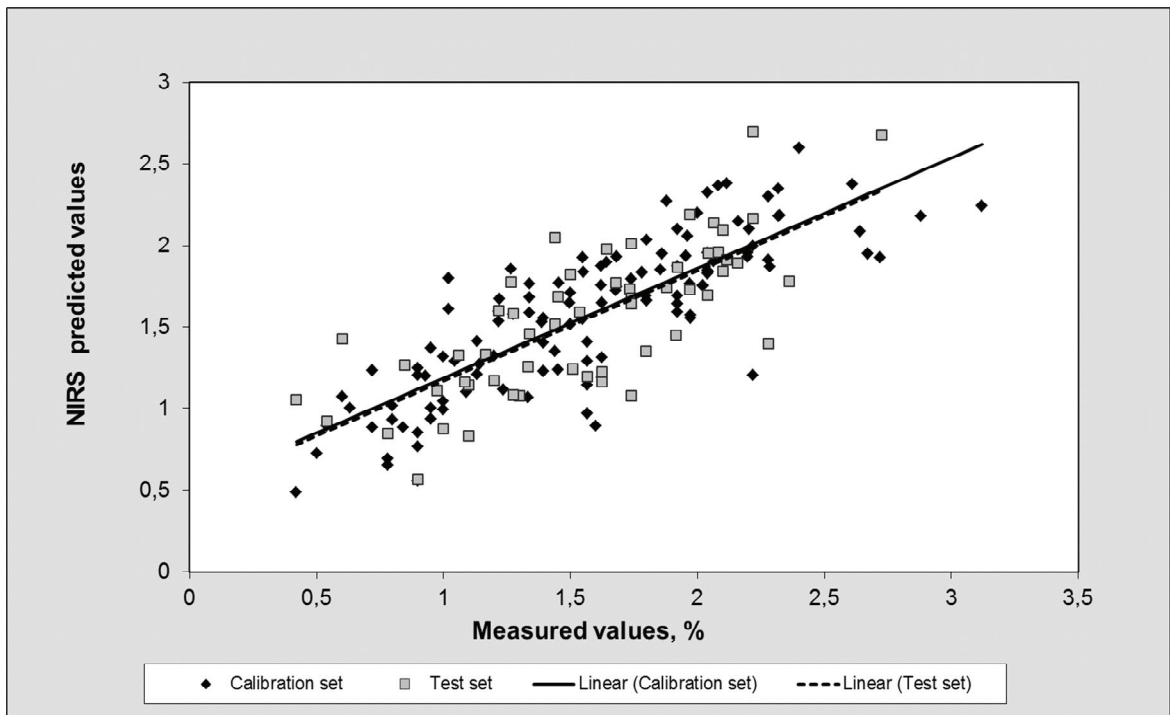
род в калибровъчната група на Смолница е важен фактор за получаване на калибровъчно уравнение, което при доказана висока точност на определяне на този показател с успех

би могло да се прилага при определяне на органичен въглерод на нови почвени проби, характеризиращи се с широк диапазон на стойности за съдържание на органичен въглерод –



Фиг. 2. Хистограма за разпределение на грешките при определяне на органичен въглерод в пробите от четирите почвени различия, получени чрез четирите индивидуални калибровъчни модела

Fig. 2. Histogram of error's distribution for organic carbon prediction using the four individual calibration models



Фиг. 3. Връзка между действителните и определените стойности за съдържание на органичен въглерод на проби в групата за калибровка и групата за проверка

Fig. 3. The relationship between measured and NIRS predicted values of organic carbon content in calibration and test set

от много слабо до много високо (в случая от 0,42% до 4,50%).

Със съставените четири калибровъчни групи – Смолница, Чернозем, Ливадно-канелена почва и Делувиално-ливадна почва са получени четири индивидуални калибровъчни уравнения в късовълновия диапазон. Статистическите параметри, характеризиращи калибровъчните уравнения за определяне съдържанието на органичен въглерод (%) са представени в табл. 3.

Полученият коефициент на множествена корелация в калибровъчните уравнения е между 0,90 и 0,94, откъдето се заключава, че е налице силна връзка между спектралните данни за пробите и съдържанието на органичен въглерод. Стойностите на RPD (отношение между стандартното отклонение SD и стандартна грешка при калибровка SEC) са също високи – между 2,8 и 3,2. Тези стойности класифицират получените модели като модели с много висока, от много добра до отлична точност на определяне съдържание на органичен въглерод. Получените резултати за индивидуалните калибровъчни модели в късовълновия диапазон чрез FQA-NIRGun с проби от Черноземи са

представени графично на фиг. 1, като на абсцисата са стойностите на органичен въглерод, получени по метода на Тюрин, а на ординатата са стойностите на органичния въглерод, получен чрез NIRS метода.

От фигурата се вижда, че няма проби в калибровъчната групи от Чернозем, разпръснати силно спрямо регресионната линия, и пробите с ниски и високи стойности на съдържание на органичен въглерод се определят много добре.

Изчислена е разликата между стойността на органичен въглерод (%), получен по Тюрин метода и стойността на органичен въглерод (%), получен чрез NIRS метода за всяка почвена проба. За по-пълна и ясна представа на разпределение на грешките при определяне на органичен въглерод за изследваните почвени проби от четирите калибровъчни групи са изготвени хистограми. На фиг. 2 са представени хистограми за разпределение на грешките при определяне на органичен въглерод във всички проби от четирите почвени различия, получени чрез четирите калибровъчни модела.

На абсцисата на хистограмата е посочен диапазонът на грешките при определяне на органичен въглерод, а на ординатата – брой проби,

определени с близки грешки в даден диапазон; линията описва средното разпределение на грешките.

От хистограмата се вижда, че грешките на определянето в пробите от четирите калибровъчни групи са нормално разпределени. Броят на пробите, при които разликата между лабораторната стойност и определената чрез моделите на базата на NIR спектрални стойности е $\pm 0,2\%$ единици е 22 за пробите от Смолница, 29 от пробите от Чернозем, 34 от пробите от Ливадно-канелена и за 50 проби от Делувиално-ливадна почва, които предст-авляват съответно 51,16%, 72,5%, 72,34% и 81,97% от анализиранияте проби.

При пробите от Делувиално-ливадна почва няма проби, определени с грешка, по-голяма от 0,3% единици, а при пробите от Ливадно-канелена почва само една е определена с грешка 0,4% единици.

При Черноземи и Смолници най-големите разлики между действителните и NIRS определените са 0,5% единици, като това се е получило само за 2 проби от двете почвени различия.

Определяне на органичен въглерод чрез общ калибровъчен модел

Всички 191 почвени проби, участващи в изследването са разделени в две групи – група за калибровка (calibration set) с 126 броя проби и група за проверка (test set) с 65 броя проби. Във всяка група участват съответен брой почвени проби от четирите почвени различия. При съставяне на общо калибровъчно уравнение със спектралните данни от различни почвени единици, точността на определяне на органичен въглерод се понижава. Стойностите на R/r са 0,81 и 0,77, а стойностите RPD са 2,3 и 2,0 в групата за калибровка и групата за проверка (фиг. 3).

Тези стойности класифицират получения модел като добър. По-високата точност на определяне на изследваните параметри в индивидуалните калибровъчни уравнения по всяка вероятност се дължи на максимално значимата спектрална информация, свързана със специфики в типа на хумусообразуването, с разлики в количеството и съотношението на различните глинести минерали, както и на различната сорбционна способност на ППК при различните почвени единици.

Заклучение

Най-висока точност при определяне на органичен въглерод чрез NIRS метод е получена при използване на индивидуални калибровъчни модели за всеки почвен тип. Калибровъчните модели се класифицират с висока – от отлична до много добра точност на определяне.

При използване на общ калибровъчен модел за определяне на изследвания параметър точността на определяне се понижава, като полученият модел е с добра точност на определяне.

Литература

Тодорова, М., Ст. Атанасова, Р. Илиева. 2011. Спектралният анализ в близката инфрачервена област – неструктивен и бърз метод за определяне на органичния въглерод в почвата. *Почвознание агрохимия и екология*, Приложение № 1-4, 23-27

Ben-Dor, E., A. Banin. 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Science Society Journal*, № 59, 364-372

Fuentes, M., Hidalgo, C., González-Martín, I., Hernández-Hierro, J. M., Govaerts, B., Sayre, K. D. et al. 2012. NIR Spectroscopy: An Alternative for Soil Analysis. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, № 43 (1-2), 346-356

Genot, V., Colinet, G., Bock, L., Vanyve, D., Reusen, Y., Dardenne, P. 2011. Near infrared

reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, № 19, 117-138

Islam, K. B., Singh, G., Schwenke, Alex., McBratney, A. 2004. Evaluation of Vertisols soil fertility using ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. Super soil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference, University of Sidney, Australia. Published on CDROM. Website www.regional.org.au/au/asssi/

Mouazen, A. M., J. de Baerdemaeker, Ramon, H. 2006. Effect of wavelength range on the measurement accuracy of some selected soil constituents using visual-near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, № 1, 189-199

- Mouazen, A. M., Maleki, M. R., De Baerde-maeker, J., Ramon, H.** 2007. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. *Soil & Tillage Research*, № 93, 13-27
- Mutuo, P. K., Sheperd, K. D., Albrecht, A., Cadisch, G.** 2006. Prediction of carbon mineralization rates from different soil physical fractions using diffuse reflectance spectroscopy. *Soil Biology & Biochemistry*, № 38, 1658-1664
- Rinnan, R., Rinnan, A.** 2007. Application of near-infrared reflectance (NIR) and fluorescence spectroscopy to analysis of microbiological and chemical properties of arctic soil. *Soil Biology & Biochemistry*, № 39, 1664-1673.
- Schumacher, B.** 2002. Methods for the determination of total organic carbon in soils and sediments. NCEA-C-1282, EMASC- 001, 1-25
- Spiegel, H., E. Filcheva, P. Hegymegi, A. Gal, F. Verhejen.** 2007. Review and Comparison of methods used for soil organic carbon determination. Part 1. Review of the methods. *Soil Science Agrochemistry and Ecology*, № 4, 3-15 (BG)
- Tekin, Y., Tumsavas, Z., Mouazen, A.** 2012. Effect of moisture content on prediction of organic carbon and pH using visible and near infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, № 76 (1), 188-198
- Todorova, M., Atanassova, St., Ilieva, R.** 2009. Determination of soil organic carbon using near-infrared spectroscopy. *Agricultural Science and Technology*, № 1 (2), 45-50
- Viscarra Rossel, R. A.** 2007. Robust modelling of soil diffuse reflectance spectra by "bagging-partial least squares regression". *Journal Near Infrared Spectroscopy*, № 15, 39-47
- Waes, C. Van., Mestdagh, I., Iantcheva, A., Carlier, L.** 2003. Possibilities of NIRS for the prediction of organic carbon in soils. Buletinul Universitatii de Stiinte Agricole si Medicina Veterinara Cluj-Napoca. Seria Agricultura, № 59, 104-108