

**ПРИЛОЖЕНИЕ НА СПЕКТРАЛНИЯ АНАЛИЗ В БЛИЗКАТА ИНФРАЧЕРВЕНА ОБЛАСТ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АЗОТ В ПОЧВАТА**

**Мима Тодорова**

*Тракийски университет, Аграрен факултет, Стара Загора,*

[mtodorova@uni-sz.bg](mailto:mtodorova@uni-sz.bg)

**APPLICATION OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR NITROGEN DETERMINATION IN SOIL**

**Mima Todorova**

*Trakia University, Faculty of Agricultural, Stara Zagora,*

[mtodorova@uni-sz.bg](mailto:mtodorova@uni-sz.bg)

**ABSTRACT**

The results of the numerous studies demonstrated the potential of near infrared spectroscopy as a promising method for a rapid and non - destructive soil total nitrogen determination. In the article are described also chemometric procedures as a tool for extraction of useful information contained in optical spectra and build the calibration model for total nitrogen prediction.

**Keywords:** *total nitrogen, near infrared spectroscopy, nondestructive method*

Поради редица предимства, спектроскопската техника в близката инфрачервена област (NIRS) се разглежда като възможна алтернатива за заменяне на класическите химически лабораторни методи за анализ на различни продукти. Напоследък много изследвания сочат, че този метод е обещаващ неструктивен метод за анализ на почвени параметри, а също и средство за по-пълното изучаване на почвата, като сложна система (Confalonieri et al., 2001; Morron and Cozzolino., 2002; Islam et al., 2003; He et al., 2005; Wetterelind et al., 2005; Cohen et al., 2006; Mouazen et al., 2006; Viscarra Rossel et al.; 2006; Viscarra Rossel et al., 2009; Kusumo et al., 2010; Todorova et al., 2011; Genot et al., 2011; Fuentes et al., 2012),

Zornoza et al. (2008) докладва отлична точност на определяне на общ азот с  $r^2 = 0.96$  and RPD = 4.88 използвайки 393 почвени проби от горски почви, взети от повърхностния слой 0-10 cm. При прилагането на NIRS метод като универсален и бърз за почвени анализи се изисква включването на все по-голям брой почвени проби от различни почвени типове, с различия в техните свойства с цел да се получи обща калибровка за определен почвен параметър. Така например Genot et al. (2011) докладват създаването на общ калибровъчен модел за определяне на общ азот с 1300 почвени проби, представителни за територията на Белгия с различен тип земеползване. Авторите посочват стойности на  $R^2_{cv}$  за общ калибровъчен модел между 0.15 and 0.58 и стойности на RPD<sub>cv</sub> между 1.09 and 1.31.

В таблица 1 са посочени статически параметри, оценяващи точността на определяне на общ и минерален азот в почвата чрез NIRS метод. Видно от таблицата всички изследователи са получили високи корелационни коефициенти и RPD над 2, показващо много добра точност на определяне на общия азот в почвата. По-ниски стойности на корелационния коефициент R посочват Mouazen et al. 2006 при спектрален анализ в дълговълновия диапазон на влажни проби, което според авторите се обяснява със загубата на важна спектрална информация за връзките N-H и C-H поради доминиращи абсорбционни линии на водата при дължини на вълната около 2200 nm и 1950 nm. Според Islam et al. (2004) при малък диапазон на съдържание на общ азот (0,1-2 g/kg) в почвени проби води до получаване на по-ниска точност на определяне на този показател. He et al. (2005) установява, че по-малка точност при определяне на общ азот се наблюдава при използване на почвени проби за

спектрален анализ с размери на частиците  $< 0,25$  mm и  $> 5$  mm, като за тези групи авторите получават корелационен коефициент  $r$  съответно 0,64 и 0,76 с грешки при калибровка – 3,71 mg/kg и 2,78 mg/kg. Според авторите грешките при определяне са много по-ниски при анализ на проби с размери на частиците между 0,5 и 2 mm. Според Dalal and Henry (1986) при анализ на почви с различен цвят, чрез сканиращ спектрофотометър Infra Alayzer 500, значително се повишава грешката при определяне на общия азот.

Малко автори са определяли показателите общ минерален азот. В калибровъчното уравнение за определяне на минералния азот Böttjesson et al. (1999) включват спектралните стойности на 1400 и 1900 nm, характерни с абсорбционните линии на водата. Без успех Viscarra Rossel et al. (2006) определят  $\text{NO}_3\text{-N}$ , с коефициент на корелация 0,02. Подобен резултат получава и Islam et al. (2004) за  $\text{NH}_4\text{-N}$  в почвата, RPD  $< 0.1$ . Авторите обясняват неуспешното определяне с липсата на спектрални данни на нитратния азот в NIR региона, а Islam et al. (2004) - със слабата връзка между минералния азот и органичните компоненти в почвата.

### **Необходимост от хеометрични процедури при използване на спектралният анализ в близката инфрачервена област**

За определяне на даден почвен показател чрез NIRS метод са необходими следните условия:

- Спектрални данни на изследваните почвени проби
- Калибровъчен модел

В тази статия ще се обърне повече внимание на използваните хеометрични процедури за създаване на калибровъчен модел. Наблюдаваният спектър на почва в близката инфрачервена област се състои от няколко широки абсорбционни максимума, получени при наслагване на много близките абсорбционни линии на отделните компоненти в пробите. Поради това спектърът е неспецифичен и връзката между спектралните данни и концентрацията на компонентите в пробите или някакъв друг техен качествен параметър се търси статистически. Това може да се направи чрез измерване на спектралните данни за представителна група проби с известен състав и свойства. Тези данни се използват за оценка на неизвестните параметри на зависимостта между състава и спектралните данни чрез някакъв тип регресионен анализ или за класификация на пробите. Поради взаимодействието между компонентите в пробите, нелинейностите и случайния шум, търсеният модел трябва да бъде и многопараметричен. Този тип калибровка, наречена индиректна позволява по-скоро математически, отколкото физически да се отстранят взаимодействията между компонентите, влиянието на разсейването на лъчението и други фактори. Чрез нея е възможно да се използва бърз, точен, но неспецифичен анализ за получаване на информация, обикновено получавана с по-бавни, по-скъпи или неточни, но по-специфични анализи. След калибровка, по-бавните сравнителни аналитични методи могат да се използват само за проверка. Най-общо хеометриката “chemometrics“ е химична дисциплина която използва различни математически и статистически методи, както и методите на формалната логика за максимално извличане на пълноценна информация при анализа на химичните данни. В нея се включват методи за моделиране, количествен анализ, класификация и техники за установяване на базата, на която става съответния анализ.

Основна хипотеза в хеометриката е: ако два химични обекта са еднакви или близки по отношение на някакво тяхно свойство (характеристика), то от техните други свойства (характеристики) може да се съставят образи, които са близки в пространството на образите. Ето защо почти винаги целта на хеометричните методи е да предскажат едно или повече химични свойства въз основата на набор от други характеристики (Massart et al., 2003).

При общите методи, използвани за калибровка, като регресори не се използват директно спектралните данни, а нови регресионни фактори. Те се получават от спектралните

данни и по определен начин концентрират информацията от целия спектър. Към тези методи спадат Фурие регресията, регресия на главните компоненти PCR (Principal Component Regression) и частична регресия на най-малките квадрати PLSR (Partial Least Squares Regression). Тези методи са двуетапни и могат да се опишат по следния модел:

Спектрални данни = f (регресионни фактори) + грешки

и

Химични данни = g (регресионни фактори) + грешки

Първи етап: Калибровъчният модел осъществява връзката между спектралните данни за пробата и съдържанието на общ азот.

Втори етап: Чрез калибровъчния модел, на базата на спектралните данни се предсказва съдържанието на търсения параметър на новите почвени проби.

Трети етап включва избор на калибровъчен модел.

Критерий за най-добро калибровъчно уравнение:

- Най - ниска стандартна грешка при калибровка, SEC
- Най – ниска стандартна грешка при проверка, SEP
- Най – висок коефициент на корелация r или детерминация R<sup>2</sup>
- Най-високи стойности на RPD = SD/SEC

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Определянето на общ азот в почви чрез спектрален анализ в близката инфрачервена област е с много висока точност. В по-голямата част от проучванията стойностите на r са по-високи от 0,90, а грешката на определяне - SEP е сравнително ниска.

Според изследванията на различните автори върху точността на определяне на общи и усвоими форми на фосфора с NIRS оказват влияние различни фактори:

- Концентрацията в почвата на анализирания компонент и обхвата от стойности;

Неуспешно е определянето на минерален азот чрез спектрален анализ в близката инфрачервена област поради слабата връзка между амониевия и нитратния азот с органичните компоненти в почвата.

Таблица 1. Резултати, получени при определяне на общ, минерален и нитратен азот в почви по метода NIRS.

| Автори                          | Показател                             | Метод за калибровка | $R_{cal}/R_{val}$<br>$R^2/r^2$ | SEC/ SEP                  | RPD                     |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Dalal and Henry, 1986           | Общ N, %                              | MLR                 | 0.92-0.93                      |                           |                         |
| Borjesson, T et al, 1999        | NO <sub>3</sub> -N mg/kg              |                     | 0.69-0.85                      | 17.3-15.1                 |                         |
| Reeves and Mc Carty, 1990       | Общ N, %                              | PLSR                | 0.90                           | 0.922                     |                         |
| Morra, M et al, 1991            | Общ N g.kg <sup>-1</sup>              | Mstep-wise LR       | 0.89-0.94                      | 0.4-0.6                   |                         |
| Reeves et al, 1999              | Общ N mg.kg                           | PLSR                | 0.95                           |                           |                         |
| Reeves III and McCarty, 2001    | Общ N<br>N активен                    | PLSR                | 0,95<br>0,88                   |                           |                         |
| Confalonieri, et al, 2001       | Общ N, %                              | step-up, MPLS       | 0.77-0.87/0.76-0.85            | 0.007-0.01/<br>0.008-0.01 | 2                       |
| Chang and Laird, 2002           | Общ N g.kg <sup>-1</sup>              | PLSR                | 0.97/0.86                      | 0.16/0.36                 | 2.6/2.8                 |
| Hartmann, H.P. et al, 2002      | Общ N, %<br>мин. N g.kg <sup>-1</sup> | PCR/PLSR            | 0,89/0,87<br>0,79/0,68         |                           |                         |
| Moron, A and Cozzolino, D, 2002 | Общ N, g.kg <sup>-1</sup>             | MPLS                | 0.91/0.73                      | 0.19/0.4                  |                         |
| Chodak et al, 2003              | Общ N, mg.g <sup>-1</sup>             | PLSR                | 0.97/0.94                      | 0.3/0.4                   | 2.8                     |
| Moron, A and Cozzolino, D, 2004 | мин. N mg.kg <sup>-1</sup>            | MPLS                | >0.80                          |                           | 2                       |
| Song, H and He, A.Y, 2005       | Общ N mg/kg                           | PLSR                | 0.92                           |                           |                         |
| He et al, 2005                  | Общ N mg/kg                           | PLSR                | 0,64-0.75-0.81-0.82            | 2.27-2.43                 |                         |
| He et al, 2005                  | Общ N mg/kg                           | PLSR                | 0,97/0,94                      | 2,05/3,28                 |                         |
| He and Haiyan Song, 2006        | Общ Nmg/kg                            | PLSR                | 0,97/0,94                      | 2,05-2,83                 |                         |
| Mouazen et al, 2006             | Общ N, %                              | MLR,PLSR<br>PCR     | 0.56-0.63<br>0.69-0.75         |                           | 1.51-1.65/<br>1.79-2.42 |
| Mutou, P. et al, 2006           | Общ N, мгг <sup>-1</sup>              | PLSR                | 0.87/0.91                      |                           |                         |
| Viscarra Rossel et al, 2006     | N-NO <sub>3</sub> , mg/kg             | PLSR                | 0.02                           | 3.72                      |                         |

PLSR – частична регресия на най-малките квадрати; - PCR – регресия на главните компоненти; MLR – множествена линейна регресия, SEP – стандартна грешка при проверка, Rcal – корелационен коефициент при калибровка; Rval - корелационен коефициент при проверка; RPD – отношение на стандартната грешка на анализа към стандартното отклонение на изследвания параметър за групите проби.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Borjesson, Thomas., Bo Stenberg, B. Linden and A. Jonsson. 1999. NIR spectroscopy, mineral nitrogen analysis and soil incubations for the prediction of crop uptake of nitrogen during the growing season. *Plant and Soil*. 214, p. 75-83
2. Chang Cheng - Wen and David A. Laird. 2002. Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. *Soil science*. Vol.167, 2. p. 110-116.
3. Chodak Marcin., Partap Khanna., Friedrich Beese. 2003 Hot water extractable C and N in relation to microbiological properties of soils under beech forests. *Biol Fertil. Soils*. 39. p. 123-130.
4. Cohen, M., Dabral, S., Graham, W., Penger, j., Debusk, W. 2006. Evaluating ecological condition using soil biogeochemical parameters and near infrared reflectance spectra. *Environmental monitoring and assessment*, vol.116, №1-3, p. 427-457.
5. Confalonieri, M., Fornasier, F., Ursino, A., Boccardi, F., Pintus, B., & Odoardi, M. 2001. The potential of near infrared reflectance spectroscopy as a tool for the chemical characterization of agricultural soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* , 9, 123-131.
6. Dalal, R.C. and R.J Henry. 1986. Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by Near infrared reflectance spectroscopy. *Soil Sci. Am. J.*, vol. 50. p.120-123
7. 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
8. 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
9. Hartmann, P. 2002. Дисертація. Hannover university, Erlangung.
10. He Yong, H. Song., A. Pereira., and Antius Hernandez Gomez, 2005. A new approach to predict N, P, K and OM content in a loamy mixed soil by using near infrared reflectance spectroscopy. *ICIC, part I, LNCS 3644*, p.859-867
11. He, Y., Song, H.Y., Pereira, A.G. Gomez, A.H. 2005. Study on spectral feature characterizing and soil nitrogen content prediction. *International Conference on Machine Learning and Cybernetics, ICMLC*. p. 5424-5428
12. He, Yong., Hai-yan Song, Annia Garcia Pereira and Antius Hernandez Gomez. 2005. Measurement and analysis of soil nitrogen and organic matter content using near-infrared spectroscopy techniques. *Journal of Zhejiang University Science* 6, p. 1081-1086.
13. Islam, K., Balwant Singh; McBratney, A. 2003. Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. *Australian Journal of Soil Research* 41 (6) : 1101-1114.
14. Islam, K., Balwant Singh; Graeme Schwenke and Alex. McBratney, A. 2004. Evaluation of Vertisols soil fertility using ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. *Super soil 2004: 3<sup>rd</sup> Australian New Zealand Soils Conference*, University of Sidney, Australia. Published on CDROM. Website [www.regional.org.au/au/asssi/](http://www.regional.org.au/au/asssi/)
15. Kusumo, B., M. Hedley., C. Hedley and M. Tuohy. 2010. Measuring carbon dynamics in field soils using soil spectral reflectance: prediction of maize root density soil organic carbon and nitrogen content. *Plant soil*. DOI 10.1007/s 11104-010-0501-4. Springer.
16. Massart, D.L., M. Vandeginste., S.M. Deming., Y. Michotte, L. Kaufmann, *Chemometrics: a textbook*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
17. Moron, A. and Cozzolino, D. 2002 Application of near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of organic C, total N and pH in soils of Uruguay. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 10 (3) p. 215-221.
18. Morra, M.J., M.H. Hall and L. L. Freeborn. 1991. Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near-infrared reflectance spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* vol.55 p.288-291

19. Mouazen, A.M., J. de Baerdemaeker and H. Ramon, 2006. Effect of wavelength range on the measurement accuracy of some selected soil constituents using visual-near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectroscopy*.14. p. 189-199.
20. Mutuo Patrick Kiiti., Keith D. Sheperd., Alain Albrecht., Georg Cadisch. 2006. Prediction of carbon mineralization rates from different soil physical fractions using diffuse reflectance spectroscopy. *Soil biology & biochemistry*, 38 p. 1658-1664.
21. Reeves III, J., McCarty, G.W., Meisinger, J.1999. Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 7, p. 179-193
22. Reeves IIIa J.B. and G.W. McCarty. 2001. Quantitative analysis of agricultural soils using near infrared reflectance spectroscopy and a fibre-optic probe.. *J. Near Infrared Spectrosc.* 9, p. 25-34
23. Reeves J.B. IIIa and G.McCarty. 1990. The potential of Near infrared reflectance spectroscopy as a tool for spatial mapping of soil composition for use in precision agriculture. *NIRS conference*, p. 587-561.
24. Song, Haiyan and He, A.Y. 2005. A new approach to detect soil nutrient content based on NIR Spectroscopy technique. *Engineering in medicine and biology society. IEEE-EMBS.2005.* p. 3149-3152.
25. Todorova, M., Atanassova, St., Lange, H., & Pavlov, D. 2011. Estimation of total N, total P, pH and electrical conductivity in soil using near-infrared reflectance spectroscopy. *Agricultural science and technology*, 3, 50-53
26. Viscarra Rossel, R. A.; Walvoort, D. J. J.; McBratney, A. B.; Janik, L. J.; Skjemstad, J. O. 2006. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* 131 (1/2) :p. 59-75
27. Viscarra Rossel., S.R.Catte., A.Ortega., Y.Fouad. 2009. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 150 p. 253-266
28. Wetterlind, J., Stenberg, B., Soderstrom, M. and Stenberg, M. 2005. New strategy for farm-soil mapping using near infrared spectroscopy to increase sample point density. *NIRS, Proceeding of the 12<sup>th</sup> international conference, Auckland, New Zealand*, p. 458-462
29. Zornoza, R., C. Guerrero., J. Mataix-Solera, K.M. Scow., V. Arcenegui, J. Mataix-Beneyto. 2008. Near-infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology&Biochemistry* 40, p. 1923-1930