

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

Мима Тодорова

Тракийски университет, Аграрен факултет, Стара Загора,

mtodorova@uni-sz.bg

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

Mima Todorova

Trakia University, Faculty of Agricultural, Stara Zagora,

mtodorova@uni-sz.bg

ABSTRACT

Evaluation of soil fertility is now becoming a routine task for soil management and crop production. Determination of soil parameters such as organic carbon content, nitrogen, available phosphorus and potassium as well as pH is important for the assessment of soil fertility. Soil analyses of such properties by chemical methods are sufficiently accurate, but most of them require special techniques, equipment and qualified staff, which makes the estimation of soil quality expensive and time consuming. This is the main reason for reducing the number of analyzed soil samples in Bulgaria. Therefore standard methods for soil analysis are not sufficiently flexible for sustainable agriculture and monitoring of soil quality. New and cost-effective soil analysis is needed for the rapid assessment of soil fertility.

Near infrared spectroscopy (NIRS) could provide a possible alternative, because of its many advantages such as ecological, economical and rapid method. It was also found that the main soil components, such as humic acids, clay minerals - kaolinit and smectite have absorption in the near infrared spectral region. Many researchers reported that Near infrared spectroscopy could be alternative method for total and available phosphorus determination in soil with very good to relatively good accuracy of determination.

Key words: *near infrared spectra, soil, phosphorus*

УВОД

За оценка на почвеното плодородие и запасеността на почвата с основните макроелементи се използват редица химични методи насочени към определяне общи или усвоими форми на азот, фосфор и калий. Съществуват различни методи за определяне на фосфора в почвата, като всеки един метод е насочен към определяне на дадена негова фракция (Ivanov et al., 2010). Въпреки своята прецизност химичните методи, като Егнер-Рийм, Ацетатно-лактатен метод и др. изискват време, реактиви, апаратура и съответен квалифициран персонал, което прави анализа трудоемък и с висока себестойност. Изниква необходимостта от нови, алтернативни и икономични методи за определяне общи и усвоими форми на фосфор, позволяващи да се даде експресна оценка за запасеността на почвата с фосфор. През последните петнадесет години има огромен интерес към спектралния анализ в близката инфрачервена област (Near infrared reflectance spectroscopy – NIRS) за бърза оценка на почвеното плодородие (Тодорова и др, 2011; Confalonieri et al, 2001; Islam et al, 2003; He et al, 2005; Volkan Bilgili et al, 2010; Stenberg et al, 2010; Genot et al, 2011; Todorova et al, 2011; Fuentes et al, 2012; Kuand and Mouazen, 2013). Възможно ли е този метод да бъде приложен и за анализ на общи и усвоими форми на фосфор в почвата.

Успешно приложение на спектралния анализ в близката инфрачервена област за определяне на основни почвени компоненти

Причина за успешното приложение на NIRS се дължи на факта, че спектърът на почвата в близката инфрачервена област (700 – 2500 nm) съдържа информация за основни почвени компоненти. В таблица 1 са представени основни абсорбционни линии в близката инфрачервена област, свързани с органичния и минералния състав на почвата. Така например монтморилонитовите глини проявяват абсорбционни свойства при 1900 nm, свързани с Н-О-Н деформационни и валентни трептения. Хуминовите киселини проявяват абсорбционни свойства при 1700 nm, свързани с С-Н валентни трептения. Поради това, с най-висока точност на определяне чрез NIRS метод са почвените параметри, свързани с почвеното органично вещество и глинестите минерали, като общ и органичен въглерод, общ и органичен азот и глина (Vissera Rossel, 2006; 2009; Volkan Bilgili et al, 2010).

Таблица 1. Основни абсорбционни линии в близката инфрачервена област, свързани с органичния и минералния състав на почвата.

Дължина на вълната, nm	Химична връзка	Почвен компонент	Автори:
450-900	Fe ³⁺	Гьотит –Fe(OH)	V. Rossel, 2009
700	Mg-ОН деформационни трептения О-Н валентни трептения	Хлорит и лимонит	V. Rossel, 2006
892		Хематит	V. Rossel, 2009
960		Гьотит	V. Rossel, 2009
900-1000	Mg-ОН деформационни и О-Н валентни трептения	Хлоритови минерали, лимонит	V. Rossel, 2006
1350-1400	О-Н групи (ОН ⁻ , ОН в структурата на минерали)	Пиритна руда, съдържаща Минералит албит, кварц и пирит	Gaydon, 2009 V. Rossel, 2009
1360-1400	ОН ⁻	Каолинит	Growley, 1988
1400	О-Н валентни и деформационни трептения,	Свободна вода	V. Rossel, 2006
1400	О-Н валентни трептения, I ^{ви} обертона	Каолинит, мусковит	V. Rossel, 2006
1500-1800	H ₂ O в сулфидни минерали	Халкопирит, Борнит	Gaydon, 2009
1700	С-Н валентни трептения, I ^{ви} оберт	Хуминови киселини	V. Rossel, 2006
1850	ОН трептения	Хуминови киселини	Chang and Laird, 2002
1850-1870	CO ₃ ⁻	CaCO ₃	V. Rossel, 2006, Chang and Laird, 2002
1900	О-Н	Илит, бентонит	V. Rossel, 2006
1900	Н-О-Н деформационни + О-Н валентни трептения	Монтморилонит	V. Rossel, 2006
	С-Н валентни, 3 ^{-ти} обертон	CH ₂ група в хуминови киселини	Borjesson, 1999
1950	О-Н валентни и деформационни трептения	Свободна вода	V. Rossel, 2006
2000	CO ₃ ⁻	CaCO ₃	Chang and Laird, 2002
2170-2230	Al- (ОН)	Албит	Gaydon, 2009
2200	О-Н валентни и деформационни трептения	В структурата глинестите минерали,	V. Rossel, 2006
2206		Смектитови минерали	V. Rossel, 2009

За определяне съдържанието на фосфор чрез спектрален анализ в близката инфрачервена област са необходими:

- въздушно сухо почвена проба, стрита и пресята с размери на частиците 2 mm;
- спектрален апарат работещ в диапазон от 700 до 2500 nm; (Фигури 1, 2 и 3)
- калибровъчен модел за определяне на общи форми и/или усвоими форми на фосфор.



Фиг.1 FQA-NIRGun, FANTEC, Япон, сканиращ спектрофотометър, работещ в късовълновия диапазон 600 -1100 nm.

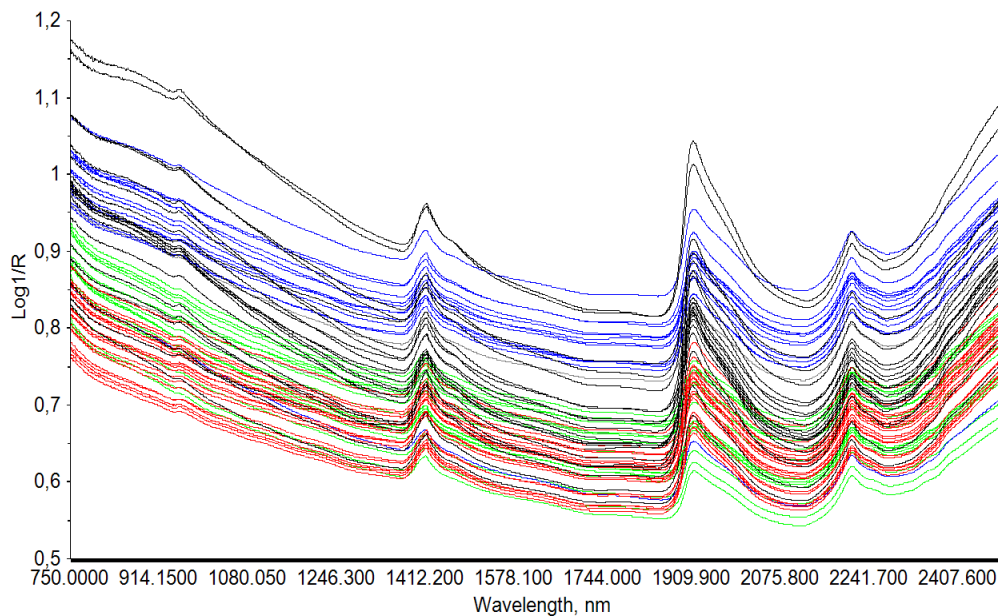


Фиг. 2 NIRQuest 512, работещ в диапазон от 900 до 1700 nm. Портативен модулен спектрофотометър с пробник с оптични влакна.



Фиг. 3 Лабораторен спектрофотометър Perkin Elmer Spectrum One NTS, FT-NIR Spectrometer, работещ в диапазона от 700 до 2500 nm.

Спектърът на пробите се получава чрез измерване на дифузното отражение от смлени и хомогенизирани проби и записан като $\log(1/R)$, където R е отражението от пробата. След спектралния анализ на почвените проби се получават характерните за почвите спектрални данни в диапазон от 700 до 2500 nm (фиг.4)



Фигура 4. Спектри на почвени проби в диапазон от 750 до 2500 nm.

Положението на най-интензивните абсорбционни максимуми на изследваните почви са около 1400, 1900 и 2200 nm. Според Viscarra Rossel, 2006 абсорбционните линии близо около 1400 и 1900 nm са свързани с абсорбцията на О-Н група (първи обертои около 1400 nm и комбинационни честоти от О-Н валентни и деформационни трептения около 1900 nm), съответно в състава на свободната вода, абсорбираната вода и О-Н функционални групи, включени в кристалната структура на силикатни, алумосиликатни и глинести минерали в почвата, като албит, мусковит, микроклин, каолонит, илит и бентонит. Абсорбционните линии при 2200 nm са свързани с наличието на О-Н валентни и деформационни трептения в структурата на глинестите минерали, така и с наличие на Al-(OH) деформационни трептения, пряко свързани с кристалния строеж на глинестите минерали.

Принципите на спектралния анализ в близката инфрачервена област и нуждата от калибровъчен модел са описани подробно от Тодорова и др. (2011).

Съществуват редица научни изследвания, свързани с определянето на фосфор в почвата чрез NIRS метод, резултатите от които са посочени в таблица 2.

Видно от посочените статистически параметри в таблица 2 точността на определяне може да бъде разделена на две категории: от много добра до добра със стойности на r между 0,90 и 0,80 и ниска със стойности на $r < 0,5$.

Song and He (2005) откриват много слаба корелация между стойностите на усвоимия фосфор, определен чрез NIRS и стойностите, определени чрез лабораторни анализи, $R=0,48$. Подобни резултати получават Moron and Cozzolino, 2007, с $R=0,50$. Успешните резултати, които получават в своите изследвания при анализ на усвоим фосфор Vogrecki and Lee (2004) – корелационни коефициенти $R = 0,92$ и $R = 0,97$ обясняват с използването на почвени проби с еднороден механичен състав. Според Maleki et al. (2006) при използване на късовълновия диапазон от 300-1700 nm, по-добър калибровъчен модел за определяне на усвоим фосфор се

получава при анализ на свежи почвени проби. Авторите посочват стойности на $R^2 = 0.75$ и $RPD = 2$ при свежи проби, докато при анализ на сухи проби са получени $R^2 = 0.68$ и $RPD = 1,25$. В калибровъчното уравнение авторите използват спектралните данни на дължината 1396 nm, която се свързва с абсорбция на вода (втори обертон на О-Н). Авторите са на мнение, че съществува индиректна връзка между усвоимия фосфор и почвените спектри, повлияни от абсорбцията на водата. Според наши изследвания *Todoşova et al. (2009)* при съставяне на калибровъчни модели с проби от един и същ почвен тип точността на определяне на усвоими форми на фосфор е по-висока в сравнение с калибровъчен модел, включващ проби от различни почвени типове. Така например стойности на $r = 0,80$ и $RPD=1,8$ са получени с общ калибровъчен модел с проби от Смолници, Черноземи, Ливадно-канелена почва и Делувиални почви. А при съставяне на индивидуални калибровъчни модели с проби от всеки почвен тип, стойностите на R се повишават от 0,83 до 0,96 и стойностите на RPD са между 1,9 и 3,9.

Morrón and Cozolino (2007) при създаване на калибровъчен модел за определяне на фосфор използват спектрални данни на 1400 nm, свързани с първи обертон при абсорбция на водата, 1700 nm, свързани с абсорбция на CH_2 група на естери и липиди от микроорганизми, 1900 nm - ОН комбинационни честоти и 2200 nm - алифатни С-Н и О-Н групи от фенолни съединения.

Таблица 2 . Резултати, получени при определяне стойности на формите на общ и усвоим фосфор в почвата по метода NIRS .

Автори	Показател	Метод за калибровка	R_{cal}/r_{val} R^2/r^2	SEC/ SEP	RPD
Malley, D et al, 1999	P		>0.9		
Confalonieri et al, 2001	Усв.Р, ppm	PLSR	0.83	4.89-6.92	1.3
Daniel et al, 2003	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	NN	0.81		
Bogrecki I and Lee, W.S, 2004	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	MLR, PLS	0.92		
Bogrecki I and Lee, W.S, 2004	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	PLS	0.97	62	
Bogrecki I and Lee, W.S, 2005	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	PLS	0.87-0.93		
Bogrecki I and Lee, W.S, 2005	Общ Р, $mg.kg^{-1}$	PLSR	0,87		
He et al, 2005	Усв.Р $mg.kg^{-1}$	PLSR	0.65/0.47	26.6/33.70	
Mercer, G et al, 2005	Усвоим Р $µg.g^{-1}$			3.5-5.2-9.0	
Song H and He, Y, 2005	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	PLSR	0.48		
He and Song, H, 2006	Общ Р, $mg.kg^{-1}$	PLSR	0.65-0.54	26.6/29.5	
Mouazen et al, 2006	Усв.Р, $mg.100g^{-1}$	MLR, PLSR PCR	0.50-0.69 0.50-0.65		1.41-1.81 1.40-1.70
Maleki et al, 2006	Усв.Р, $mg.100g^{-1}$	PLSR	0,68/0,75	0.85/1.23	2/1.25
Bogrecki I and Lee, W.S, 2007	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$ Общ Р, $mg.kg^{-1}$	PLSR	0.76 0.93		
Moron, A and Cozzolino, D, 2007	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	PLS, PCA	0.58	2.0-3.91	1.66-2.3
Li, W et al, 2007	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	PLS, ANN	0.87-0.94	13.4-16.65	
Therhoven Urselmans, T et al, 2008	Усв.Р, $mg.kg^{-1}$	MPLS	0,81	7,80	2,26

PLSR – частична регресия на най-малките квадрати; - PCR – регресия на главните компоненти; MLR – множествена линейна регресия; NN – невронни мрежи; SEC – стандартна грешка при калибровка; SEP – стандартна грешка при проверка, R_{cal} – корелационен коефициент при калибровка; r_{val} - корелационен коефициент при проверка; R^2 –коефициент на детерминация; r^2 – коефициент на детерминация при проверка; RPD – отношение на стандартната грешка на анализа към стандартното отклонение на изследвания параметър за групите проби.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резултатите показват, че точността на определяне на общи и усвими форми на фосфор може да бъде разделена на две категории: много добра до добра със стойности на r между 0,90 и 0,80 и ниска със стойности на r^2 между 0,5 и 0,65.

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

- Типа на земеползване;
- Концентрацията в почвата на анализирания компонент и обхвата от стойности;
- Механичния състав на почвата;
- Използвания спектрален диапазон и типа на спектралния инструмент – сканиращ, филтърен, пробник с оптични влакна и т.н.;
- Типа на почвата и включването на почви от различни типове;
- Състоянието на почвата при анализа - дали се анализират влажни или сухи проби.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тодорова, М, Атанасова, Ст., Илиева, Р. 2011. Спектралният анализ в близката инфрачервена област – неструктивен и бърз метод за определяне на органичния въглерод в почвата. Почвознание, агрохимия и екология. № 1-4, стр. 23-27
2. `Confalonieri, M., Fornasier, F., Ursino, A., Voccardi, 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.
3. `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
4. `He, Y., Song, H., Pereira, A., & Gomez, A. 2005. A new approach to predict N, P, K and OM content in a loamy mixed soil by using near infrared reflectance spectroscopy. *International Conference on Intelligent Computing, part I, LNCS*, 3644, p.859-867.
5. Bogrecki, I and W.S.Lee.2007. Comparison of ultraviolet, visible, and near infrared sensing for soil phosphorus. *Biosystems engineering* 96, 2 p. 293-299
6. Bogrecki, I and Lee, W. S. 2004. Determining phosphorus concentration using spectral reflectance of grass and soil samples in the Lake Okeechobee basins in UV, VIS, and NIR regions. *Proceedings of the 7th International Conference on Precision Agriculture and Other Precision Resources Management, Hyatt Regency, Minneapolis, MN, USA, 25-28 July, 2004* p. 1552-1560
7. Bogrecki, I and Lee, W. S. 2005. Improving phosphorus sensing by eliminating soil particle size effect in spectral measurement. *Transactions of the ASAE* 48 (5) p.1971-1978.
8. Bogrecki, I. and Lee, W. S. 2005. Spectral measurement of common soil phosphates. *Transactions of the ASAE* 48 (6) p.2371-2378.
9. 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
10. 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.

11. Confalonieri, M., F. Fornasier., A. Ursino, F. Boccardi, B. Pintus and M. Odoardi. 2001. The potential of near infrared reflectance spectroscopy as a tool for the chemical characterization of agricultural soils. *J. Near Infrared Spectrosc*, 9, 123-131.
12. Daniel, K., N. Tripathi., K. Honda. 2003. Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri (Thailand). *Australian Journal of Soil Research* 41, p. 47-59.
13. Gaydon, J.W., H.J.Glass and R, Pascoe.2009. Method for near infrared sensor-based sorting of a copper ore. *Journal of near infrared spectroscopy*. 17 p. 177-194
14. 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
15. Growley, J and N,Vergo.,1988. Near-infrared reflectance spectra of mixture of kaolin-group minerals: use in clay mineral studies. *Clays and clay minerals*. № 4, p.310-316
16. He, Y., Song, H.Y., Pereira, A.G. Gfimez, A.H. 2005. Study on spectral feature characterizing and soil nitrogen content prediction. *International Conference on Machine Learning and Cybernetics, ICMLC*. p. 5424-5428
17. He, Y., Song,H., Garcia, A., Hernandez, A. 2006. Prediction of soil macronutrients content using near infrared spectroscopy. *Proceeding of SPIE*, vol.6031, art. № 603117
18. Islam, K., Singh, B. & 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.
19. 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.
20. Ivanov, K., .P. Zaprjanova, V.Angelova, G. Bekjarov and L. Dospatliev. ICP determination of phosphorous in soils and plants, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia, 71-74, 2010.
21. Kuang, B., & Mouazen, A.M. 2013. Effect of spiking strategy and ratio on calibration of on-line visible and near infrared soil sensor for measurement in European farms. *Soil & Tillage research*, 128, 125-136
22. Li, W., Zhang, S., Zhang,Q., Dong,C.,. Zhang,S. 2007. Rapid prediction of available N,P and K content in soil using near-infrared reflectance spectroscopy. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*. vol.23 p. 55-59
23. Maleki, M.R., L.Van Holm., H.Ramon, R.Merckx., J.De Baerdemaeker and A.M. Mouazen. 2006. Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy. *Biosystems Engineering*, 95 (3), p. 425-436
24. Malley, D.F., Yesmin,L., Wray, D, Edwards, S.1999. Application of near-infrared spectroscopy in analysis of soil mineral nutrients. *Communications in Soil Science and plant analysis*. Vol.30. Iss. 7-8. p. 999-1012.
25. Mercer, G., Rajendram,G., Hansen, p., Burling-Claride, g., Taukiri, K. 2005. Measurement of plant nutrients in New Zeland field moist soils using visible-near infrared spectroscopy. *NIRS, Proceeding of the 12th international conference*, Aukland, New Zealand, p. 458-462
26. Moron, A and Cozzolino, D.2007. Measurement of Phosphorus in Soils by Near Infrared Reflectance Spectroscopy: Effect of Reference Method on Calibration. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 38. p. 1965-1974.
27. 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.

28. 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.
29. Stenberg, B., Viscarra Rossel, R., Mouazen, A. M., & Wetterlind, J.2010. Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil science. Advances in Agronomy, 107, Burlington. Academic Press, 163-215
30. Terhoeven-Urselmans, T., Schmidt, H., Georg Joergensen, R., Ludwig, B. 2008. Usefulness of near-infrared spectroscopy to determine biological and chemical soil properties: Importance of sample pre-treatment. Soil Biology and Biochemistry, 40. p.1178-1188
31. Todorova, M., Atanassova, St., Santo R., Tsenkova R., Ilieva R. 2009. Rapid prediction of available P content in soil using near-infrared spectroscopy. Proceedings of the Union of scientists, Rouse, EE&AE'2009 - International Scientific Conference. 01-03.2009. Rouse, ISSN 1311, p. 204-210
32. 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
33. 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
34. 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
35. Volkan Bilgili.A., H.M. van Es., F. Akbas., A.Durak and W.D.Hively. 2010. Visible-near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey. Journal of Arid Environments. 74, p. 229-238.